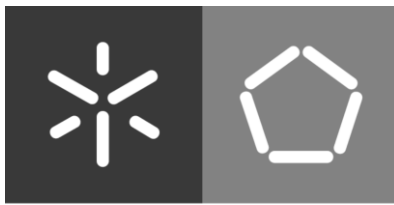




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Guillaume de Oliveira Machado

**Materiais ativados alcalinamente com base
em cinza volante**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Guillaume de Oliveira Machado

**Materiais ativados alcalinamente com base
em cinza volante**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Civil

Trabalho realizado sob a orientação do
Professor José Luís Barroso de Aguiar

Março de 2021

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

Gostaria de expressar os meus agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para este trabalho, em particular:

Ao meu orientador Professor José Luís Barroso Aguiar pela disponibilidade e apoio sempre que foi necessário;

Ao técnico de laboratório Engenheiro Carlos Jesus, que esteve sempre presente do início ao fim do projeto. O seu apoio e conhecimentos partilhados, assim como a sua competência e experiência foram fundamentais para ultrapassar os obstáculos que foram surgindo no decorrer deste trabalho;

Aos meus colegas que partilharam o mesmo espaço de trabalho no decorrer do projeto, que estiveram sempre disponíveis para ajudar;

E, claro, à minha família, em particular aos meus pais, pelo apoio incansável e compreensão.

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.

Materiais ativados alcalinamente com base em cinza volante

RESUMO

É sabido que o setor da construção civil é fundamental para a economia europeia, no entanto, é um setor que também se destaca, pela negativa, no que diz respeito a impactes ambientais, pois consome imensas matérias-primas e é responsável pela emissão de quantidades significativas de gases de efeito estufa. A produção de cimento assume um papel de grande importância nas emissões de CO₂, pois trata-se de um processo bastante poluente e, devido a isso, as buscas por materiais alternativos ao cimento têm-se intensificado nos últimos anos, sendo os materiais ativados alcalinamente (MAA) vistos como uma opção bastante viável.

O objetivo deste projeto foi desenvolver betões ativados alcalinamente que apresentassem comportamento mecânico e físico similar aos betões convencionais. Para isso, foram utilizados hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores e cinzas volantes como precursor.

O dimensionamento das composições foi feito com base nas razões molares do precursor e dos ativadores e na razão A/L admitida. A razão A/L admitida foi 0,4 e todos os MAA fabricados foram curados a temperatura ambiente.

As pastas foram dimensionadas com o auxílio do software Minitab, que forneceu um conjunto de misturas, enquanto que as argamassas e betões desenvolvidos foram baseados na pasta que apresentou melhor comportamento mecânico à compressão.

Palavras-chave:

Ativação alcalina, ativadores, cinzas volantes, razão A/L, temperatura de cura ambiente.

Alkaline activated materials based on fly ash

ABSTRACT

It is known that the civil construction sector is fundamental to the European economy, however, it is a sector that also stands out, in the negative, with regard to environmental impacts, because it consumes immense raw materials and is responsible for the emission of significant amounts of greenhouse gases. Cement production plays a very important role in CO₂ emissions, as it is a very polluting process and, due to this, the search for alternative materials to cement has intensified in recent years, with alkaline activated materials (AAM) seen as a very viable option.

The objective of this project was to develop alkaline activated concrete that presented mechanical and physical behaviour similar to conventional concrete. For this, sodium hydroxide and sodium silicate were used as activators and fly ash as a precursor.

The design of the compositions was done based on the molar ratios of the precursor and the activators and the admitted W/C ratio. The admitted W/C ratio was 0.4 and all AAM made were cured at ambient temperature.

The pastes were sized with the aid of the Minitab software, which provided a set of mixtures, while the developed mortars and concretes were based on the paste that presented the best mechanical compression behavior.

Keywords:

Alkaline activation, activators, fly ashes, W/C ratio, ambient cure temperature.

INDÍCE

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento	1
1.2.	Objetivos	2
1.3.	Organização da dissertação	2
2.	Revisão bibliográfica	4
2.1.	Ativação alcalina.....	4
2.1.1.	Ativadores alcalinos.....	5
2.1.2.	Sistemas com baixo teor de Ca	9
2.1.3.	Sistemas com alto teor de Ca.....	16
2.1.4.	Sistemas híbridos.....	22
2.2.	Fatores que impulsionaram o interesse na ativação alcalina.....	27
2.2.1.	Ambientais.....	27
2.2.2.	Resistências mecânicas	30
2.2.3.	Durabilidade	30
2.3.	Problemática dos MAA	33
2.3.1.	Problemática dos ativadores.....	34
2.3.2.	Tempo de presa	36
2.3.3.	Retração	36
3.	Materiais utilizados e dimensionamento das misturas	37
3.1.	Materiais.....	37
3.1.1.	Cinzas volantes	37
3.1.2.	Agregado fino.....	38
3.1.3.	Agregado grosso	38
3.1.4.	Cimento.....	39
3.1.5.	Hidróxido de sódio	40

3.1.6. Silicato de sódio	41
3.2. Dimensionamento das misturas.....	41
3.2.1. Introdução	41
3.2.2. Dimensionamento	42
3.2.3. <i>Software</i> Minitab	45
3.3. Procedimento de realização da mistura	47
3.3.1. Pastas	47
3.3.2. Argamassas	49
3.3.3. Betões	50
4. Explicação dos ensaios realizados.....	52
4.1. FRX.....	52
4.2. EDS	52
4.3. Características mecânicas	52
4.3.1. Resistência à compressão	52
4.3.2. Resistência à flexão.....	53
4.3.3. Estabilidade à água	54
4.3.4. Resistência à tração por compressão diametral	55
4.4. Caracterização física	56
4.4.1. Absorção por imersão	56
4.4.2. Absorção por capilaridade	57
4.4.3. Resistividade.....	59
4.4.4. Ultrassons	61
4.4.5. Migração de cloretos em regime não estacionário – CTH.....	62
5. Análise de resultados	66
5.1. Pastas.....	66
5.1.1. Metodologia de superfície de resposta do <i>software</i> Minitab	68

5.2. Argamassas	70
5.2.1. Consistência das argamassas.....	70
5.2.2. Determinação do melhor aditivo a utilizar	71
5.2.3. Argamassas híbridas	74
5.3. Betões	77
5.3.1. Determinação da percentagem ótima de agregado fino e grosso (%F/G).....	77
5.3.2. Determinação da percentagem de pasta ativada a utilizar	78
5.3.3. Resistência à compressão	80
5.3.4. Estabilidade à água à flexão	81
5.3.5. Resistência à tração por compressão diametral	82
5.3.6. Absorção por imersão	85
5.3.7. Absorção por capilaridade	86
5.3.8. Resistividade.....	88
5.3.9. Ultrassons	89
5.3.10. Migração de cloretos por migração em regime não estacionário – CTH.....	90
5.3.11. Ensaio de abaixamento (Slump test).....	91
6. Conclusão e trabalhos futuros a desenvolver.....	94
6.1. Resumo do estudo e conclusões.....	94
6.2. Trabalhos futuros a desenvolver	96
7. Referências bibliográficas	98

LISTA DE ABREVIATURAS

CO₂ - Dióxido de carbono;

MAA - Materiais ativados alcalinamente;

NaOH - Hidróxido de sódio;

Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

CV - Cinza volante;

CaO – Óxido de cálcio;

Na₂SO₄ – Sulfato de sódio;

CaSO₄.2H₂O – Sulfato de cálcio;

Na₂CO₃ – Carbonato de sódio;

Na₂O·nSiO₂ – Silicato de sódio;

LiOH – Hidróxido de lítio;

KOH – Hidróxido de potássio;

MK - Metacaulino;

SiO₂ - Dióxido de silício;

Na₂O - Óxido de sódio;

Al₂O₃ - Óxido de alumínio;

Fe₂O₃ – Óxido férrico;

K₂O – Óxido de potássio;

TiO₂ – Dióxido de titânio;

MgO – Óxido de magnésio;

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

BFS – Escória de alto-forno (*Blast Furnace Slag* na língua Inglesa).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura tridimensional do gel N-A-S-H [8]	12
Figura 2 - Modelo proposto para definir a estabilidade do gel N-A-S-H em termos de pH e teor de cálcio [8]	24
Figura 3 - Efeito do Na ₂ SO ₄ no desenvolvimento da força em sistemas CV + OPC [105]	25
Figura 4 - Efeito do NaOH no tempo presa de sistemas OPC + BFS [15].....	26
Figura 5 - Cinzas volantes tipo F	37
Figura 6 - Análise granulométrica da areia utilizada	38
Figura 7 - Agregado grosso utilizado no fabrico de betões	39
Figura 8 - Cimento utilizado no fabrico das misturas híbridas.....	39
Figura 9 - Análise granulométrica do cimento CEM I 42,5 R	40
Figura 10 - Hidróxido de sódio em flocos.....	41
Figura 11 - Misturas apresentadas pelo Minitab.....	46
Figura 12 - Misturadora utilizada no fabrico das pastas	48
Figura 13 - Moldes utilizados para o fabrico das pastas	48
Figura 14 - Provetes de uma mistura com dimensões 20x20x20mm ³	49
Figura 15 - Moldagem da argamassa	50
Figura 16 - Processo de mistura do BAA na betoneira	51
Figura 17 - Moldagem dos BAA em moldes com dimensões 100x100x100mm ³	51
Figura 18 - Ensaio à compressão de um provete de betão com dimensões 100x100x100mm ³ 53	
Figura 19 - Ensaio à flexão de um provete de betão.....	54
Figura 20 - Metade dos provetes fabricados submersos em água para o ensaio de estabilidade à água.....	55
Figura 21 - Compressão diametral dos provetes, a) provete a ser ensaiado, b) provetes após o ensaio	56
Figura 22 - Pesagem do provete saturado dentro de água	57
Figura 23 - Ensaio de absorção por capilaridade dos provetes, a) dentro do recipiente, b) fora do recipiente antes do efetramento da pesagem.....	59
Figura 24 - Pesagem de um provete de betão no ensaio de capilaridade.....	59

Figura 25 - Mecanismo da medição da resistividade.....	60
Figura 26 - Medição da resistividade de um provete de betão	61
Figura 27 - Ensaio de ultrassons a um provete de betão.....	62
Figura 28 - Ensaio de migração de cloretos, a) provetes envolvidos da manga de borracha no recipiente catódico, b) metades de um provete após o ensaio	65
Figura 29 - Representação gráfica das tensões de rotura à compressão das pastas aos 14 e 28 dias.....	68
Figura 30 - Superfície de resposta das pastas aos 14 dias.....	68
Figura 31 - Superfície de resposta das pastas aos 28 dias.....	69
Figura 32 - Relações molares ótimas aos 28 dias determinadas pelo Minitab	70
Figura 33 - Determinação da consistencia das argamassas, a) mesa de compactação, b) espalhamento da argamassa	71
Figura 34 - Representação gráfica da tensão de rotura à compressão das argamassas	73
Figura 35 - Representação gráfica da tensão de rotura à flexão das argamassas.....	74
Figura 36 - Representação gráfica da resistência à compressão das argamassas híbridas.....	75
Figura 37 - Resistência à flexão das argamassas	76
Figura 38 - Meio molde preenchido com agregado na mesa vibratória	77
Figura 39 - Escolha da mistura 6, com 50%F/50%G, para desenvolver os BAA	79
Figura 40 - Resistência à compressão dos betões desenvolvidos com diferentes percentagens de pasta.....	80
Figura 41 - Resistência à compressão dos betões.....	81
Figura 42 - Representação gráfica das tensões de rotura à flexão dos provetes saturados e não saturados	82
Figura 43 - Representação gráfica da resistência à compressão diametral dos betões.....	83
Figura 44 - Força de rotura nos provetes do betão de referência em função do deslocamento..	84
Figura 45 - Força de rotura nos provetes híbridos em função do deslocamento.....	84
Figura 46 - Força de rotura nos provetes 100%CV em função do deslocamento	84
Figura 47 - Representação gráfica da absorção média dos betões	85
Figura 48 - Equações da reta e respetivos coeficientes de absorção por capilaridade	86
Figura 49 - Representação gráfica dos coeficientes de absorção	87

Figura 50 - Absorção de água por capilaridade das misturas em função do tempo.....	87
Figura 51 - Absorção média por imersão e por capilaridade em função da resistência à compressão	88
Figura 52 - Representação gráfica das resistividades dos betões.....	89
Figura 53 - Representação gráfica da velocidade de propagação de ultrassons nos betões	90
Figura 54 - Representação gráfica dos coeficientes de difusão de cloretos	91
Figura 55 - Medição do abaixamento [152]	91
Figura 56 - Abaixamento do BAA 100%	92
Figura 57 - Abaixamento do BAA 90%CV10%CEM	92
Figura 58 - Abaixamento do betão de referência	93
Figura 59 - Exemplo da forma de abaixamento verdadeiro [152]	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Emissões estimadas no processo de produção de NaOH [7]	34
Tabela 2 - Emissões estimadas devido à energia consumida durante a produção do silicato de sódio [136].....	35
Tabela 3 - Composição química das cinzas volantes utilizadas.....	37
Tabela 4 - Composição química do cimento CEM I Classe 42,5 R.....	40
Tabela 5 - Percentagem de acumulados do cimento CEM I 42,5 R	40
Tabela 6 - Composição química do silicato de sódio	41
Tabela 7 - Constituição das misturas fornecidas pelo Minitab	46
Tabela 8 - Misturas fornecidas pelo Minitab e respetivas composições.....	66
Tabela 9 - Tensão de rotura à compressão das pastas aos 14 e 28 dias.....	67
Tabela 10 - Tensão de rotura à compressão, tempo de presa e espalhamento de argamassas geopoliméricas com diferentes percentagens de diferentes aditivos	72
Tabela 11 - Tensão de rotura à flexão de argamassas geopoliméricas com diferentes percentagens de diferentes aditivos.....	72
Tabela 12 - Tensão de rotura à compressão, tempo de presa e espalhamento das argamassas híbridas.....	75
Tabela 13 - Tensão de rotura à flexão das argamassas híbridas.....	76
Tabela 14 - Massa volúmica das diferentes percentagens de agregado	78
Tabela 15 - Tensão de rotura à compressão dos betões com diferentes percentagens de pastas	79
Tabela 16 - Tensão de rotura média à compressão dos betões de referência, 100%CV e 90%CV e 10%CEM.....	80
Tabela 17 - Tensões de rotura média à flexão dos provetes saturados e não saturados	82
Tabela 18 - Tensões de rotura à tração por compressão de provetes dos betões em estudo.....	83
Tabela 19 - Absorção média por imersão dos betões desenvolvidos.....	85
Tabela 20 - Coeficiente de absorção por capilaridade dos betões em estudo.....	86
Tabela 21 - Valores médios das resistividades nos betões ensaiados	88
Tabela 22 - Velocidade de propagação dos ultrassons nos betões.....	89
Tabela 23 - Coeficiente de difusão de cloretos das misturas ensaiadas	90

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A construção civil, desde a antiguidade que procura atender às necessidades básicas do ser humano, sem a preocupação com as técnicas adotadas e seus respetivos impactes no meio ambiente [1]. No entanto, com as crescentes preocupações em torno das questões ambientais, tem-se investigado nos últimos anos, métodos e materiais que tornem a construção mais sustentável a longo prazo, pois, se por um lado, este setor é fundamental para a economia, é também importante realçar o seu peso no que diz respeito a impactes ambientais - é o setor que mais consome matérias-primas (aproximadamente 3000 Mt/ano, quase 50% em massa) a nível mundial, sendo também responsável por cerca de 30% das emissões de carbono [2].

Segundo alguns investigadores, a forma mais eficiente para a indústria da construção se tornar uma atividade sustentável passa por incorporar resíduos de outras indústrias em materiais de construção, nomeadamente o betão. O cimento Portland - ligante mais utilizado no fabrico de betões - devido à elevada quantidade de cal e à sua fraca aderência aos agregados, é facilmente suscetível de ataque químico, possuindo níveis de permeabilidade relativamente elevados, facilitando assim, o ingresso de água, gases e substâncias agressivas, que provocam fenómenos de carbonatação e de corrosão das armaduras, reduzindo significativamente a durabilidade dos betões [3]. Outra grande problemática relacionada ao cimento Portland, reside na sua produção, sendo esta responsável por cerca de 5% das emissões mundiais de CO₂ [4][5]. Estima-se que, para cada tonelada de clínquer, devido à descarbonização do calcário, (principal constituinte do cimento) liberta-se para a atmosfera 579kg de CO₂, faltando ainda somar aproximadamente 390kg de CO₂ referentes à utilização de combustíveis fósseis consumidos durante a sua produção [6]. Assim sendo, a utilização de ligantes alternativos ao cimento Portland com menores taxas de emissão de CO₂ e maior durabilidade é essencial no sentido de tornar a indústria da construção mais sustentável.

Os materiais ativados alcalinamente (MAA) têm sido vistos como uma alternativa bastante viável ao cimento Portland. Estes materiais são provenientes da ativação alcalina de aluminossilicatos, como produtos naturais (argilas) ou subprodutos industriais, como escórias de alto forno e/ou cinzas volantes, onde após a ativação dos mesmos com soluções alcalinas são obtidos diferentes aglutinantes.

O silicato de sódio é o ativador que oferece melhor desempenho mecânico e durável, no entanto, existe um problema relevante na produção deste, pois é um material sintético obtido através de processos caros e muito poluentes [7].

Portanto, a contribuição desses materiais para reduzir as emissões globais de CO₂, melhorando assim as mudanças climáticas, não é de todo clara. Porém, há esperança de que, nos próximos tempos, investigadores nessa área possam encontrar ativadores alcalinos de baixas emissões de CO₂ que possam permitir esse objetivo [8].

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consiste na formulação de materiais ativados alcalinamente com baixo (geopolímeros) e intermédio (híbridos) teor de cálcio (com uma razão A/L=0,4), para, posteriormente, desenvolver betões ativados alcalinamente com propriedades físicas e mecânicas (resistência à compressão a rondar os 45MPa) semelhantes aos betões convencionais. Para atingir esse objetivo, será necessário realizar um conjunto de tarefas, tais como:

- Desenvolver pastas geopoliméricas e avaliar as suas propriedades mecânicas;
- Uma vez obtida a pasta ótima, formular, com base na mesma, argamassas geopoliméricas e híbridas e avaliar as suas propriedades mecânicas;
- Desenvolver betões geopoliméricos e híbridos semelhantes às argamassas com melhores propriedades mecânicas realizadas na tarefa anterior e avaliar as suas propriedades mecânicas e físicas;
- Dimensionar um betão convencional equivalente aos betões ativados alcalinamente desenvolvidos anteriormente e avaliar as suas propriedades físicas e mecânicas;

Após a execução das tarefas mencionadas, será possível avaliar e comparar o comportamento dos betões AA com os tradicionais.

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos, nos quais serão abordados os conteúdos que se seguem:

- Capítulo 1 – Introdução. Neste capítulo é feito um breve enquadramento do tema e os objetivos desta dissertação;
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica. Estudo da literatura existente em relação ao tema em questão;

- Capítulo 3 – Materiais utilizados e dimensionamento da mistura. Aqui serão abordados os materiais utilizados, o processo de dimensionamento e a metodologia utilizada no fabrico dos materiais ativados alcalinamente;
- Capítulo 4 – Explicação dos Ensaios. Neste capítulo, os ensaios realizados nas pastas, argamassas e betões serão explicados;
- Capítulo 5 – Análise de resultados. Os resultados obtidos nos ensaios realizados nos MAA serão apresentados e analisados neste capítulo;
- Capítulo 6 – Conclusão e trabalhos futuros a desenvolver. Considerações finais sobre o estudo realizado e sugestões sobre futuros trabalhos a desenvolver sobre este tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ativação alcalina

A reação de uma fonte alcalina com um precursor sólido contendo alumina e sílica com o objetivo de formar um material sólido comparável ao cimento Portland endurecido foi patenteada pelo alemão Kühl em 1908 [9]. Posteriormente, a base científica para esses aglutinantes foi desenvolvida mais detalhadamente por Purdon em 1940, quando testou mais de 30 diferentes escórias de alto-forno ativadas por soluções de NaOH bem como por combinações de Ca(OH)_2 e diferentes sais de sódio, obtendo como resultado, taxas de desenvolvimento de resistência à compressão finais comparáveis às dos cimentos Portland [10].

Após o trabalho de Purdon, as pesquisas na área, no mundo ocidental, ficaram bastante limitadas até à década de 1980 [11]. No início dos anos 80, Davidovits patenteou inúmeras formulações à base de aluminossilicato para aplicações de nicho [12] e aplicou o nome "geopolímero" a esses materiais [13]. Mais tarde, em 1985, o Exército dos Estados Unidos publicou um relatório discutindo o valor potencial de materiais ativados alcalinamente em situações militares, particularmente como material de reparação para pavimentos danificados [14].

Desde a década de 1990, as investigações cresceram drasticamente a nível mundial, com mais de 100 centros de pesquisa ativos (acadêmicos e comerciais) atualmente em operação em todos os continentes [7].

Em relação à nomenclatura destes materiais, é comum a confusão entre os termos “materiais ativados alcalinamente” e “geopolímeros” (entre outros), muitas vezes pensando-se que significam o mesmo. No entanto, um material ativado alcalinamente (MAA), ou cimento alcalino, é a classificação mais ampla, abrangendo essencialmente qualquer sistema de ligantes derivados da reação de uma fonte de metal alcalino com um pó de silicato sólido [15]. Este sólido pode ser um silicato de cálcio como na ativação de clínquer mais convencional, ou um precursor mais rico em aluminossilicato, como uma escória metalúrgica, cinzas volantes entre outros. As fontes alcalinas utilizadas podem incluir hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos alcalinos - essencialmente qualquer substância solúvel que possa fornecer cátions de metais alcalinos, aumentar o pH da mistura de reação e acelerar a dissolução do precursor sólido [10].

Os geopolímeros, por sua vez, são apenas um subconjunto dos MAA. Os MAA podem ser agrupados em três categorias [16]:

- Sistemas com alto teor de cálcio;
- Sistemas com baixo teor de cálcio (geopolímeros);
- Sistemas híbridos.

Estas 3 categorias serão explicadas neste capítulo.

2.1.1. Ativadores alcalinos

Os ativadores alcalinos são o segundo componente mais importante no desenvolvimento de cimentos ativados alcalinamente. Geralmente, os ativadores usados em materiais à base de aluminossilicato (cinzas volantes) são hidróxidos ou silicatos alcalinos ou uma mistura dos dois, de modo a se obter alta alcalinidade. No entanto, para o fabrico de cimentos alcalinos com alto teor de CaO (escórias), é necessária uma alcalinidade mais moderada, usando-se, portanto, sais ácidos fracos, como por exemplo R_2CO_3 , R_2S ou RF ($R =$ íões alcalinos ou alcalinoterrosos como Na, K, Li ou Ca) ou sais ácidos fortes como Na_2SO_4 ou $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [8].

Glukhovskiy et al. classificaram os ativadores em seis grupos de acordo com sua composição química [7]:

1. Hidróxidos alcalinos: MOH
2. Sais ácidos fracos: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF , etc.
3. Silicatos: $M_2O \cdot nH_2O$
4. Carbonatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$
5. Aluminossilicatos: $M_2O \cdot Al_2O_3(2-6) SiO_2$
6. Sais ácidos fortes: M_2SO_4

Apesar de existir uma vasta gama de ativadores, os mais usados, devido à sua ampla disponibilidade são $NaOH$, Na_2CO_3 , $Na_2O \cdot nSiO_2$ e Na_2SO_4 [7], sendo o $NaOH$ o preferido, por apresentar baixa viscosidade e custo [8]. Alguns compostos de potássio têm sido utilizados em estudos de laboratório, visto que apresentam propriedades muito semelhantes aos compostos de sódio, no entanto, suas possíveis aplicações serão muito limitadas devido à sua disponibilidade e custo [7].

Nesta secção, grande parte do conteúdo será referente aos hidróxidos alcalinos e aos silicatos, com especial foco no hidróxido e silicato de sódio, visto que foram os ativadores utilizados neste projeto.

2.1.1.1 Hidróxidos alcalinos

Os hidróxidos alcalinos mais utilizados como ativadores no fabrico de MAA são o de sódio e/ou potássio, existindo algumas publicações que abordam o uso de pequenas proporções misturadas com um ou ambos com outros ativadores [7]. Os hidróxidos de lítio, rubídio e cézio são de aplicação limitada em larga escala devido ao seu custo e escassez, bem como à solubilidade relativamente baixa de LiOH na água [17].

O hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica, é um dos compostos mais importantes da indústria química, juntamente com o carbonato de sódio e o ácido sulfúrico, visto que dificilmente existe um único produto químico que não exija a presença de um desses produtos químicos básicos para sua produção [15].

O hidróxido de sódio é o hidróxido mais utilizado no desenvolvimento de materiais ativados alcalinamente e como acelerador no processo de hidratação do cimento, devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e baixa viscosidade. No entanto, a ativação com silicato de sódio ainda é preferida devido à natureza altamente corrosiva do NaOH concentrado ou de qualquer outro hidróxido de metal alcalino, pois seria necessário um equipamento de processamento muito especializado para produzir grandes volumes de cimentos ativados com hidróxido [7].

A eflorescência (particularmente devido à formação de cristais brancos de carbonato ou bicarbonato) também é um problema conhecido em ligantes ativados com uma concentração muito alta de soluções de hidróxido, onde o excesso de álcali reage com o CO₂ atmosférico. É um problema do ponto de vista estético, mas nem sempre prejudicial à integridade estrutural do material. A eflorescência é geralmente mais acentuada na presença de Na do que K nos ligantes ativados por hidróxido [10].

É sabido que o uso de ativadores de hidróxido de sódio em geopolímeros leva à formação de estruturas zeolíticas observáveis [18], em particular após períodos prolongados de cura em condições húmidas ou mesmo após um curto período a alta temperatura. Ainda não se sabe 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 (conjunto de aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos) e a diminuição da resistência.

O desempenho do sistema na ativação alcalina de aluminossilicato é ideal quando o pH é semelhante ao valor gerado por uma solução de hidróxido de sódio de 8M [19][20][21].

Na ativação com hidróxido de potássio, também há a formação de zeólitos, semelhante ao que acontece na ativação por NaOH. No entanto, a cristalização é mais lenta nos geopolímeros KOH/MK em comparação com o sistema NaOH/MK [22] e significativamente inferior em sistemas KOH/CV em comparação com NaOH/CV. A carbonatação de geopolímeros ativados por KOH também é um problema em potencial [23], no entanto ainda não há muitas informações sobre esse tema.

Quanto ao hidróxido de cério, este tem sido usado na geopolimerização em alguns casos, mas predominantemente em silicatos, em vez de sistemas ativados por hidróxido. No entanto, a sua pouca disponibilidade é um problema, sendo pouco provável que algum dia aconteça o seu uso em larga escala na produção de geopolímeros, exceto em aplicações de nicho tipo cerâmica, onde a maior resistência térmica e a expansão térmica muito baixa de aluminossilicatos contendo cátions alcalinos maiores seria desejável.

O hidróxido de rubídio não foi estudado em detalhes na geopolimerização, devido principalmente ao seu custo e escassez relativa. Por sua vez, o hidróxido de lítio, também carece de informações, mas já é sabido que a sua baixa solubilidade na água é um problema [24].

2.1.1.2 Silicatos alcalinos

Assim como nos hidróxidos, os silicatos de sódio e potássio são os de maior relevância na ativação alcalina [24]. O silicato de lítio é insuficientemente solúvel para uso na maioria dos sistemas de aglutinantes ativados, e os altos custos e a produção limitada de silicatos de rubídio e cério restringem seu uso em larga escala [10].

A fórmula geral para esses silicatos solúveis é: $x\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$ ou Li ; x =razão molar) [8]. Geralmente, os silicatos de sódio líquidos são 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 [7].

A disponibilidade de sílica solúvel é de fundamental importância nesses sistemas, pois afeta a trabalhabilidade, a fixação e o desenvolvimento da resistência mecânica e modifica a composição do gel e a microestrutura do material formado. As soluções de silicato podem ser modificadas por diluição em água desionizada ou pela adição de álcalis extras para alterar a proporção molar. Dois fatores muito importantes devem ser levados em consideração quando a sílica solúvel é adicionada: a concentração de sílica e a razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$. Uma solução com uma baixa razão molar (1/1) consiste principalmente em monômeros (SiO_4^{4-}) e dímeros ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$), enquanto uma solução com uma alta razão

molar (3,3/1) apresenta uma proporção maior de espécies poliméricas. O pH da solução depende da razão molar de $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$. Em valores de pH inferiores a 10, a solução começa a gelificar. O método mais comumente usado para controlar a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e aumentar o pH da solução é adicionar NaOH [8].

Na ativação de aluminossilicatos com silicato de sódio, a sílica solúvel induz o desenvolvimento de uma microestrutura que se assemelha a muitos tipos de vidro, isto é, ausência de poros e uma microestrutura uniforme e compacta. Além disso, o maior teor de sílica solúvel no sistema induz um aumento no teor de silício na estrutura desses cimentos [25]. Da mesma forma, em sistemas com maior teor de sílica, a formação de espécies semelhantes a zeólitos parece ser mais lenta [19][26][27]. No entanto, uma concentração muito alta de sílica na solução ativadora diminui o pH e aumenta a viscosidade da solução [20].

Yang et al. [28] mostraram que as viscosidades das soluções de silicato de sódio diminuem acentuadamente com o aumento da temperatura, no entanto, a solubilidade de algumas fases do metassilicato de sódio começa a diminuir a temperatura elevada, o que significa que o aquecimento não garante, necessariamente, uma melhor preparação de soluções ativadoras de metassilicatos sólidos [10].

Em relação aos silicatos de potássio, estes apresentam uma viscosidade muito menor quando comparados com os de sódio de composição semelhante, além de serem menos pegajosos. Quanto ao silicato de lítio, como já foi referido anteriormente, a sua baixa solubilidade é um problema, visto que dificulta a sua preparação, especialmente a temperaturas elevadas. Por sua vez, as soluções de rubídio e céσιο não têm essa condicionante, no entanto, Vail (1952); Weldes e Lange (1969) comentam que as soluções de rubídio e silicato de céσιο “foram feitas, mas não estudadas extensivamente e atualmente não têm importância comercial”, situação que parece não ter mudado [24].

2.1.1.3 Outros ativadores

Carbonatos alcalinos

O carbonato de sódio (Na_2CO_3) é um pó granulado anidro branco que contém uma riqueza em carbonato de sódio acima de 99% [15]. Como já foi referido, este ativador é usado, principalmente, em sistemas com alto teor de cálcio, visto que a reatividade mais baixa das cinzas volantes do tipo F em relação às escórias faz com que seja necessário um nível mais alto de alcalinidade do que o fornecido por uma solução de carbonato [24]. Em 2006, Fernández-Jiménez et al. [23], relataram que o uso de soluções ativadoras de carbonato e hidróxido misturadas fornece um produto poroso e mal reagido. As soluções de Na_2CO_3 , devido ao pH mais baixo (11,6), diminuem a velocidade de dissolução da escória, prolongando

o tempo de presa, em alguns casos até 3 dias. Eles também desenvolvem menor resistência em idades mais precoces do que quando a escória é ativada com hidróxido ou silicato de sódio, no entanto, a retração por secagem é menor do que com silicato [7]. Carbonatos de potássio, ou carbonatos de outros metais alcalinos, não costumam ser utilizados na preparação de ligantes alcalinizados [10].

Sulfatos alcalinos

Tal como os carbonatos, estes ativadores são usados principalmente na ativação de escória. O desempenho dos produtos aglutinantes é a principal questão em torno do uso de sulfato de sódio na ativação da maioria das combinações de materiais de aluminossilicato sem clínquer, visto que a adição de clínquer é geralmente necessária para gerar força suficiente. Os sulfatos de potássio, ou os sulfatos de outros metais alcalinos, não costumam ser utilizados na preparação de aglutinantes ativados por álcalis [10].

2.1.2. Sistemas com baixo teor de Ca

No século XX, nas décadas de 50 e 60, V.D. Glukhovsky identificou que alguns materiais ativados alcalinamente poderiam ser conseguidos pela ativação alcalina de vários materiais de aluminossilicato, principalmente minerais argilosos, como caulinita e metacaulino, sendo este último, o preferido. Glukhovsky denominou esses tipos de ligantes de "cimento do solo"[7]. Davidovits, no entanto, propôs o nome "geopolímero" visto que eles possuíam uma estrutura polimérica [12][29]. Posteriormente, Krivenko (1997) chamou-os de "geocimentos", uma vez que a formação e as características de seus produtos de hidratação são semelhantes às de alguns minerais naturais.

Minerais sintéticos de aluminossilicato, como por exemplo, as cinzas volantes das centrais termoelétricas, também podem ser utilizadas como matéria-prima para polimerização. Recentemente, inúmeras pesquisas e desenvolvimentos concentraram-se nas cinzas volantes, devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade [29], ao contrário do metacaulino, que tem um alto custo que restringe o seu uso para esta finalidade [8].

No entanto, as cinzas volantes de carvão não são as únicas que podem ser utilizadas para esse fim. Algumas cinzas volantes de carvão castanho com baixo teor de Ca [30], cinzas de combustão de carvão de leito fluidizado [31], bem como as cinzas ricas em sílica resultantes da combustão da casca de arroz [32], mostraram potencial nessa área.

Estes materiais, com baixo teor de Ca, foram inicialmente considerados como um substituto, para a resistência ao fogo, dos materiais poliméricos orgânicos, com identificação de possíveis aplicações como um possível ligante para a produção de betão após um período relativamente curto [13].

Em suma, neste sistema com baixo teor de Ca, como, por exemplo, a ativação das cinzas volantes tipo F (com baixo teor de Ca), são necessárias condições de trabalho mais agressivas para iniciar as reações, como meios altamente alcalinos e temperaturas de cura de 60–200°C. O principal produto de reação formado é um polímero alcalino inorgânico tridimensional, um gel N-A-S-H (geopolímero) que pode ser considerado um precursor de zeólito [13][10][21][24][33][34][35].

Neste sistema de ativação, a natureza das cinzas volantes, bem como suas composições químicas e mineralógicas, assim como o tipo de ativador usado influenciarão o comportamento final dos geopolímeros obtidos [7].

2.1.2.1 Principais precursores

Cinza Volante

A cinza volante é um subproduto industrial das centrais termoelétricas. Para reter as cinzas volantes do fluxo de gases que saem da câmara de combustão e impedir que sejam emitidas para a atmosfera, são utilizados vários sistemas de retenção: filtros especiais de tecidos, coletores mecânicos, lavadores húmidos e precipitadores eletrostáticos, sendo este último, o que possui mais eficiência, geralmente superior a 99,5%. As cinzas volantes que são coletadas nos precipitadores eletrostáticos, são transportadas para os locais de armazenamento. O armazenamento é normalmente a seco pois, deste modo, as propriedades físico-químicas das cinzas permanecem inalteradas [7].

A morfologia das cinzas volantes é caracterizada por esferas ocas que podem ou não abrigar outras esferas menores. Consiste essencialmente em fases vítreas e algumas fases cristalinas minoritárias (5-50%), como quartzo (5 a 13%), mulita (8 a 14%) e magnetita (3 a 10%), além de melilita, gelenita, sulfato de cálcio, sulfatos alcalinos [7][8][36].

A composição das cinzas volantes depende do carvão usado e também das várias substâncias injetadas na corrente do mesmo para reduzir poluentes gasosos ou melhorar a eficiência dos coletores de partículas.

Segundo a norma ASTM C 618 (2003) [37], existem dois tipos de cinzas volantes: cinzas volantes do tipo F, cujas composições são $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$; e cinzas volantes do tipo C com composições

de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ compreendidas entre 50-70%. Ambos os tipos de cinzas consistem principalmente em partículas esféricas com tamanho e forma muito semelhantes [7].

A maioria das partículas de cinzas volantes são esferas sólidas e algumas são cenosferas ocas. A presença de vazios internos nas partículas vítreas das cinzas causa grandes variações na densidade das partículas. A variação na composição, especialmente os teores de ferro e carbono, também causa diferenças na densidade. A densidade média de cinzas volantes não moídas varia entre 1900 e 2800 kg/m³ [15].

Fernández-Jiménez e Palomo, após estudarem um grande número de tipos de cinzas, concluíram que, para uma cinza volante do tipo F ser adequada para o desenvolvimento de cimentos alcalinos, deve atender aos seguintes requisitos [36][38]:

- teor de inqueimados < 5%
- $[\text{Fe}_2\text{O}_3] \leq 10\%$;
- $[\text{CaO}] \leq 10\%$;
- reativo $[\text{SiO}_2] > 40\%$;
- 80-90% de partículas < 45 μm
- conteúdo da fase vítrea > 50%
- uma razão $[\text{SiO}_2]_{\text{reativo}} / [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{reativo}} > 1,5$.

Como já foi referido anteriormente, o principal produto da reação gerado na ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina é um hidrato de aluminossilicato alcalino amorfo ($\text{M}_n \cdot (\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$) conhecido como gel N-A-S-H [8].

Metacaulino

O metacaulino é um material pozolânico proveniente da calcinação da argila caulinita a temperaturas compreendidas entre 650 e 850°C, dependendo da pureza e cristalinidade das argilas precursoras [24][39][40][41][42][43]. O caulino pode ser extraído diretamente de depósitos naturais ou adquirido como componente de rejeitos de minas ou resíduos da indústria de papel. Essas diferentes formas de obter esse minério levarão a diferenças no tamanho das partículas, pureza e cristalinidade, que são conhecidas por influenciar a reatividade sob condições de ativação alcalina [10][44].

Pesquisas indicaram que o MK produzido sob temperatura de aquecimento entre 600 e 900°C mostra maior reatividade pozolânica. Caso seja aquecido a temperaturas acima de 900 ° C, formará muita cristalina $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ou espinélio MgAl_2O_4 e sílica amorfa, e a reatividade do metacaulino diminui [15].

A utilidade do MK como fonte de aluminossilicatos na ativação alcalina depende muito do tamanho das partículas, pureza e cristalinidade da caulinita inicial. Por norma, as partículas de MK devem ser inferiores a 5 μm , com um tamanho de grão de argila intrínseco na ordem de 20nm [43].

Este material pozolânico foi identificado como um componente-chave de várias misturas precursoras úteis, incluindo combinações com cinzas volantes e várias escórias, como um meio de fornecer Al adicional ao processo de reação [45], de forma a adaptar taxas de reação e propriedades térmicas [46][47]. É também sabido que a substituição parcial do cimento Portland por MK pode aumentar o desenvolvimento de resistência, reduzir a permeabilidade e melhorar a durabilidade do betão [15].

2.1.2.1.1 Gel N-A-S-H

O principal produto da reação gerado na ativação alcalina da cinza volante ou do metacaulino é um hidrato de aluminossilicato alcalino amorfo, conhecido como gel N-A-S-H [8], que contém tetraedros de silício e alumínio distribuídos aleatoriamente ao longo de cadeias poliméricas que se cruzam formando uma estrutura tridimensional [21][36]. Este produto também recebe o nome de AIP, polímero inorgânico alcalino [24][35][38][48].

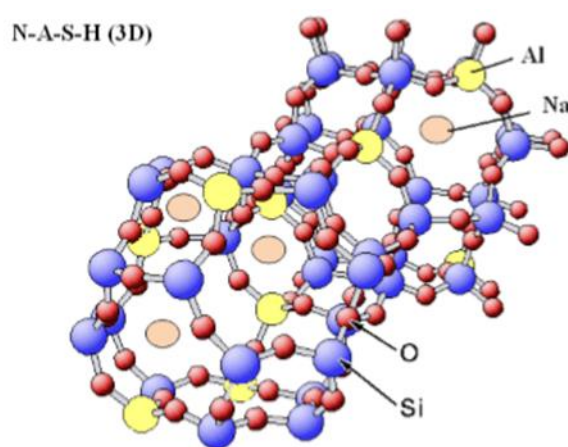


Figura 1 – Estrutura tridimensional do gel N-A-S-H [8]

Os produtos de reação secundários neste tipo de sistemas são zeólitos, como hidroxisodalita, zeólita P, Na-chabazita, zeólita Y e faujasita [21][34][36][38].

Como já foi referido anteriormente, a natureza e a composição química das cinzas influenciarão o resultado final do gel formado. Fernández-Jiménez e outros investigadores [38][49][50] estudaram cinzas volantes com conteúdo de sílica reativa semelhante, mas com uma disponibilidade diferente de alumina, e demonstraram a importância do alumínio reativo na formação de gel e consequente desempenho

mecânico. Se uma cinza possuir um teor de alumina reativa inicialmente alto, grandes quantidades de alumínio são libertadas na solução. Todavia, uma cinza com uma baixa percentagem de alumina reativa e/ou onde toda a alumina disponível é consumida nas fases iniciais da reação, exibirá provavelmente, um fraco desempenho.

A matéria-prima não é a única origem nem a razão da formação do gel N-A-S-H como principal produto da reação. O ativador alcalino utilizado também desempenha um papel importante. Por exemplo, a sílica no silicato de sódio normalmente usado como ativador alcalino é altamente solúvel e, conseqüentemente, rapidamente absorvida no gel N-A-S-H. O grau de polimerização deste silicato de sódio, que depende diretamente de sua proporção $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, determina a estrutura dos géis que precipitam nas várias etapas da formação do gel N-A-S-H [7]. Criado et al., [27] estudaram o efeito de diferentes graus de polimerização do ativador (em proporções de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,17, 0,60$ e $1,90$) nos produtos intermediários da reação gerados durante a ativação da cinza volante. Eles observaram que esse parâmetro foi fundamental na cinética, estrutura e composição do gel inicial formado.

A estrutura do gel formada através da aplicação de um ativador de silicato a um material com baixo teor de Ca é bastante semelhante à estrutura formada pela ativação de hidróxido do mesmo precursor. As principais diferenças observadas estão nas razões Si/Al dos respectivos produtos de gel, e também na tendência geralmente mais baixa para a cristalização de zeólito/feldspatoide com maior teor de Si. Os ligantes ativados por silicato tendem a ser mais homogêneos [20][51], mais resistentes, menos porosos [20][26][52][53][54] e apresentar um módulo (razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, em que M é um cátion alcalino) entre 1 e 2, dependendo do precursor. A ativação por silicato nestes sistemas é geralmente alcançada de forma mais eficaz pela adição de silicatos dissolvidos ao precursor sólido. Fontes de silicato sólido foram testadas em ligantes à base de cinzas volantes [55], mas tendem a proporcionar um desenvolvimento de resistência lento.

Quanto à ativação por hidróxido de sódio de precursores com baixo teor de Ca, estes são geralmente combinados com uma fonte de aluminossilicato na forma de uma solução aquosa, devido, principalmente, ao alto grau de libertação de calor associado à dissolução de hidróxidos alcalinos sólidos na água. Os ligantes formados nestes sistemas são dominados por um gel de aluminossilicato alcalino com átomos de alumínio e silício tetraédricos formando uma estrutura altamente reticulada e cátions de metais alcalinos [24]. A cura térmica é importante nestes materiais ativados através de hidróxido, pois o desenvolvimento de resistência é lento à temperatura ambiente [35].

Para o desenvolvimento de ligantes ativados alcalinamente com baixo teor de Ca também podem ser utilizados outros ativadores, como por exemplo, soluções concentradas de aluminato de sódio, carbonatos e sulfatos alcalinos. As soluções de aluminato de sódio estão disponíveis como subprodutos da indústria de processamento de alumínio [56] e mostraram potencial para o desenvolvimento de ligantes, com resistências superiores a 40MPa [57][58] e uma estrutura de gel de aluminossilicato rico em alumina. Quanto aos materiais ativados por carbonatos, estes tendem a proporcionar um desenvolvimento de resistência muito lento nestes sistemas devido à sua baixa alcalinidade. Sendo assim, é usual a adição de NaOH para fornecer desenvolvimento de força, fazendo com que o produto final seja parecido aos ligantes ativados por hidróxido [19]. A ativação através de sulfato também é lenta nestes sistemas. A adição de uma fonte de cálcio como CaO [59] ou clínquer de cimento parece necessária para o desenvolvimento satisfatório da resistência.

Estudos realizados por vários autores mostraram também que a temperatura de cura afeta a cinética da reação, aumentando o grau de reação. A natureza dos produtos desenvolvidos (precipitados em gel de N-A-S-H e zeólito) na ativação do aluminossilicato também varia com o tempo e a temperatura de cura. Tempos de cura prolongados dão origem à formação de produtos ricos em sílica, favorecendo o desenvolvimento de resistência mecânica no material e o grau de reação aumenta com temperaturas mais elevadas [8].

2.1.2.2 Outros precursores

Outras argilas

A caulinita não é o único material que já foi utilizado, como fonte de argila, com sucesso na ativação alcalina. A possibilidade da ativação alcalina de argilas comuns ou aluminossilicatos naturais já foi abordada por diversos investigadores [60][61][62][63]. Xu e Van Deventer [60], estudaram o possível uso de 16 minerais naturais de aluminossilicato com diferentes estruturas e composições (ilite, silimanita, andaluzita e outras) como potenciais fontes de silício e alumínio na ativação alcalina e concluíram que todos se dissolveram em um meio básico. Após curar a 35°C por 72 horas, desenvolveram resistência mecânica com valores compreendidos entre 2,5 e 19MPa, dependendo de fatores como a composição e estrutura do mineral, sua solubilidade em meio básico e o catião alcalino no ativador.

Buchwald et al. [62] realizaram vários estudos sobre a suscetibilidade de argilas do tipo esmectite e esmectite/ilite à ativação alcalina. Concluíram que esses materiais, após a ativação térmica adequada,

se dissolvem parcialmente em meio básico, produzindo um material capaz de endurecer após aquecimento moderado (60°C). A reatividade (quantidade de sílica e alumina dissolvida) dessas argilas em um meio básico e as propriedades finais do material obtido parecem ser afetadas pelo tratamento térmico anterior aplicado. O alto teor de Si destas argilas, favorece o uso de uma solução de ativação alcalina de baixo teor de sílica.

Em 2013, Ruiz Santa-Quitéria et al. [63] avaliaram a reatividade de várias argilas desidroxiladas, tendo em vista o seu possível uso para o fabrico de materiais ativados alcalinamente. Seus resultados mostraram que argilas desidroxiladas ativadas ou misturas de argilas desidroxiladas e cinzas volantes ativadas, atingiram resistências à compressão de até 15MPa (25MPa nas misturas com cinzas).

O desempenho mecânico de cimentos alcalinos obtidos com argila comum é geralmente menor quando comparado com cimentos alcalinos feitos com base em cinzas volantes ou metacaulino.

Outros materiais de aluminossilicato

Os feldspatos e os zeólitos naturais são minerais que têm sido objeto de estudo nesta área, visto que contêm metais alcalinos, alumínio e silício em proporções apropriadas para uso na ativação alcalina, além de serem os principais componentes da crosta terrestre. No entanto, a mistura ou modificação química é quase sempre necessária, visto que estes materiais apresentam uma natureza cristalina e quimicamente estável. Ligantes ativados alcalinamente gerados a partir de combinações de albita, caulinita (calcinada ou não calcinada) e silicato de sódio, com ou sem a adição de cinzas volantes [61][64], mostraram desenvolvimento de resistência mecânica aceitável. Feng et al. [65] calcinaram em conjunto as fontes de albita e álcalis (NaOH ou Na₂CO₃), e o vidro proveniente desse processo foi moído e combinado diretamente com água, atingindo resistências mecânicas de 15MPa em um dia e acima de 40MPa em 28 dias.

Outro precursor que pode ser usado na ativação alcalina são as cinzas vulcânicas. Esta cinza consiste em pequenas partículas de rocha e vidro vulcânicos pulverizados. Como resultado do rápido resfriamento pós-erupção, as cinzas vulcânicas exibem alta reatividade química. Isso, juntamente com sua grande proporção de fase vítrea e alto teor de sílica e alumina, faz dela uma matéria-prima promissora para a ativação alcalina [10][66][67]. A composição química destas cinzas é caracterizada por grandes quantidades de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO, associadas a pequenas quantidades de MgO, Na₂O, K₂O e TiO₂ e quantidades vestigiais de muitos outros elementos. As boas propriedades mecânicas e porosidade

relativamente baixa de materiais resultantes da ativação da cinza vulcânica indicam que esses materiais parecem adequados para aplicações na construção [10].

Pozolanas naturais provaram até hoje ser uma matéria-prima com alto potencial de ativação alcalina [68][69][70]. Em pozolanas naturais com baixo teor de cal e pozolanas com zeólitos ricos em sódio e alto teor de sílica solúvel, a proporção molar ideal de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é baixa, mas mais alta do que nas pozolanas ricas em CaO ou pré-calcinadas [70]. Observou-se também, que a cura a temperaturas elevadas destes materiais, melhora as suas propriedades mecânicas e diminui o risco de eflorescência [71] e a adição de fontes suplementares de Al, como cimentos de metacaulino ou aluminato de cálcio, também mostrou ser benéfica a esse respeito [70][71].

2.1.3. Sistemas com alto teor de Ca

Existem inúmeros estudos realizados por diversos autores [72][73] que mostraram que escórias de diferentes origens e natureza podem ser ativadas alcalinamente para formar produtos de hidratação de natureza adesiva. As escórias de aço, de fosforo e outras escórias metalúrgicas são exemplo disso, no entanto, são as escórias de alto-forno que geralmente são usadas para esse fim [7]. Sendo assim, por mais de um século, os materiais cimentícios ricos em cálcio, como as escórias de alto forno, têm sido estudadas e avaliadas [74].

No entanto, um aumento no interesse no entendimento da microestrutura dos ligantes ativados alcalinamente ocorreu nas últimas décadas. Isso foi motivado pela necessidade de métodos científicos com a finalidade de otimizar as condições de ativação que proporcionam um ligante forte e estável a partir de uma determinada matéria-prima e, conseqüentemente, um betão ativado alcalinamente de alto desempenho, ao mesmo tempo em que alcançam trabalhabilidade aceitável e baixas emissões de CO_2 [10].

Resumidamente, neste sistema de ativação alcalina com alta concentração de Ca, materiais ricos em cálcio e silício ($\text{SiO}_2+\text{CaO}>70\%$) são ativados em condições alcalinas relativamente moderadas [15][75]. Nesse caso, o principal produto da reação é um gel C-A-S-H (hidrato de silicato de cálcio), semelhante ao gel obtido durante a hidratação do cimento Portland, que absorve o Al em sua estrutura [8].

A estrutura dos géis de ligação formados através da ativação do BFS é fortemente dependente de vários fatores químicos que controlam o mecanismo de reação e, conseqüentemente, também do desenvolvimento de resistência mecânica e desempenho de durabilidade. Esses fatores podem ser

amplamente classificados em duas categorias: os diretamente relacionados ao ativador utilizado e os associados às características das matérias-primas [10].

2.1.3.1 Principal precursor – Escória de alto forno

A escória de alto forno é um produto vítreo formado através da combinação de óxidos ácidos e óxidos básicos, fundido a temperaturas muito elevadas (1600°C) e posteriormente esfriado abruptamente a temperaturas de cerca de 800°C [15][16][75].

Estas consistem num subproduto da indústria siderúrgica caracterizado pela mistura de substâncias ricas em CaO, SiO₂ e Al₂O₃, resultantes da fusão de minério de ferro, com recurso à queima de um combustível fóssil (carvão), e de um fundente (substância que facilita a fusão da matéria-prima), geralmente o calcário, originando dois fluidos de diferentes densidades: o ferro fundido, e um material mais leve denominado por escória. Este último, ainda no estado fluido, é arrefecido bruscamente por injeção de água fria e posteriormente passado por uma roda dentada que o projeta sob a forma de pequenas partículas, designando-se o processo por peletização. Através deste procedimento evita-se a formação de uma estrutura cristalina, consequência da organização rápida e súbita da rede química, condição esta necessária para a constituição de um material amorfo, reativo e com propriedades hidráulicas, [76] ao contrário do processo de resfriamento forçado com ar, que origina escórias muito cristalinas e sem propriedades hidráulicas [7].

As escórias são constituídas, principalmente, por [24] CaO (35-40%), SiO₂ (25-35%), MgO (5-10%) e Al₂O₃ (5-15%), sendo o S, Fe₂O₃, MnO e K₂O os seus constituintes minoritários, com percentagens inferiores a 1%. Em média, 90-95% da escória é vítreo (um silicato de cálcio despolimerizado) e o restante é uma solução sólida de fases cristalinas minoritárias: gehlenita (2CaO.Al₂O₃. SiO₂) e aquermanita (2CaO.MgO.2SiO₂), rede tetragonal, cristais da família de melilita [15][75].

Em 1993, Puertas [72] estudou a variação na composição química das escórias, e determinou que esta dependia do processo siderúrgico aplicado e do tipo de aço refundido. No entanto, para o mesmo aço, as composições químicas das escórias são bastante semelhantes.

Vários autores identificaram que a reatividade da escória nos processos de ativação alcalina depende maioritariamente [77] do conteúdo da fase vítrea, para a qual valores acima de 90% são recomendados. Todavia, Pal et al., em 2003, observou que a escória com baixo conteúdo da fase vítrea (30-65%) também pode fornecer bons resultados [8].

De acordo com muitos estudos realizados até então, as principais propriedades requeridas para que a escória seja adequada para uso de MAA são as seguintes [15][24][75]:

- Deve ser granulada e ter um teor de fase vítrea > 85-95%.
- Deve apresentar desordem estrutural; quanto menor o grau de polimerização no vidro, maior é a sua atividade hidráulica.
- Deve ser básico em pH, ou seja, ter uma relação $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 > 1$. A escória básica tem um maior potencial hidráulico, pois o teor de cal na escória controla sua ativação. No entanto, a escória ácida também pode ser ativada alcalinamente.
- Deve ser moída em uma superfície específica de 400 a 600 m^2/kg . A superfície específica desempenha um papel importante na taxa e intensidade da reação de ativação.

A ativação alcalina da escória faz parte de um processo complexo que ocorre por etapas, em que a destruição da escória é seguida pela policondensação dos produtos da reação [43]. O principal produto de hidratação é, como já foi referido anteriormente, um hidrato de silicato de cálcio com alumínio em sua composição (gel C-A-S-H).

2.1.3.1.1 Gel C-A-S-H

O desenvolvimento estrutural de sistemas ativados alcalinamente baseados em escórias de alto forno é um processo de reação muito heterogêneo, dirigido principalmente por quatro mecanismos: dissolução das partículas vítreas precursoras, nucleação e crescimento das fases sólidas iniciais, interações e ligações mecânicas dentro dos limites das fases formadas, e reações contínuas através do equilíbrio químico e difusão de espécies reativas através de produtos de reação formados em tempos de cura avançados [47][78].

O principal produto gerado na ativação de escórias de alto forno é um gel de aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), semelhante ao gel gerado na hidratação de um cimento Portland normal, mas com proporções mais baixas C/S, que geralmente variam de 0,9 a 1,2 [79][80][81]. O gel gerado na hidratação do cimento Portland tem, geralmente, uma relação C/S entre 1,5 e 2,0 [82].

O principal produto de reação formado na hidratação do cimento Portland é um gel do tipo C-S-H, sendo este, o maior responsável pelas propriedades mecânicas do cimento. Os produtos secundários incluem portlandita, etringita e monossulfoaluminato de cálcio. Nos cimentos alcalinos, o produto de reação também é acompanhado pela formação de produtos secundários como a hidrotalcita ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (identificada em sistemas de escória alcalina ativada com alto conteúdo de MgO)

[7] e zeólitos como a gismondina (formada em sistemas com escórias de alto forno com alto teor de Al_2O_3 e baixo teor de MgO (<5%) [47][83]. Portanto, o tipo de produto secundário desenvolvido depende da composição do precursor, tipo e concentração do ativador, condições de cura e pH, entre outros [8][73].

A estrutura e composição do gel C-A-S-H formado após a ativação da escória é altamente dependente da natureza do ativador utilizado [43]. As possíveis soluções de ativação incluem hidróxidos alcalinos (ROH , $Ca(OH)_2$), sais fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF), sais ácidos fortes (Na_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e sais alcalinos de silicato $R_2O \cdot rSiO_2$.

A reação das escórias com a água levará, por um período muito prolongado, à formação de um ligante endurecido. Sendo assim, pode-se dizer que a principal função do ativador é acelerar essa reação para a mesma ocorrer dentro de um prazo razoável para a produção de um material de engenharia, e isso é mais facilmente alcançado em meios com pH elevado. Portanto, a eficiência do ativador é fortemente influenciada pelo valor do pH, pois controla a dissolução inicial do precursor e as consequentes reações de condensação [10]. Em valores de pH entre 3-11, a solubilidade da escória é baixa, mas aumenta consideravelmente em pH muito ácido ($pH < 3$) e muito básico ($pH > 11$)[73]. Sendo assim, os silicatos e hidróxidos alcalinos geram o pH mais alto entre esses ativadores comuns, enquanto os carbonatos e sulfatos geram condições moderadamente alcalinas [10].

O produto formado após o uso de $NaOH$ como ativador tem uma relação Ca/Si mais alta e uma estrutura mais ordenada do que o tipo de gel C-A-S-H formado quando os ativadores utilizados são silicatos [84] e tendem, também, a ter um grau relativamente baixo de reticulação [48][85].

No entanto, embora as soluções ativadas com $NaOH$ tenham um pH mais alto que as soluções provenientes de silicato de sódio com concentração alcalina semelhante, quantidades parecidas de BFS reagem na presença de cada um dos tipos de ativador, e os ligantes ativados por silicato, por norma, desenvolvem uma resistência mecânica mais elevada em comparação com os ativados por $NaOH$ [10].

Segundo Purdon [3], a ativação do silicato tem sido o método mais estudado para a produção de MAA baseados em escória, devido à versatilidade do método e ao desempenho geralmente alto dos ligantes produzidos. O ativador é, normalmente, incluído na mistura como uma solução, no entanto, também pode ser incorporado no estado sólido, misturado ou intercalado com a escória [10]. Todavia, a adição do ativador como sólido pode resultar em resistência inicial mais baixa e mais variável, como consequência da disponibilidade mais lenta de alcalinidade durante o progresso da reação [55][86].

Palacios e Puertas identificaram que o tempo de mistura também assume papel importante no desenvolvimento da resistência mecânica dos ligantes de escória ativados por silicato, sendo que tempos de misturas longos, por volta dos 30 minutos, podem conduzir ao aprimoramento da resistência até 11%, além da redução da permeabilidade do sistema, associada à redução do volume de pequenos poros [10].

Em relação à ativação das escórias de alto forno com sulfato de sódio, este método atraiu menos atenção do que os sistemas ativados por NaOH e $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ devido, principalmente, ao baixo desenvolvimento de resistência mecânica observado nos primeiros tempos de cura. No entanto, o pH relativamente baixo da solução porosa alcançada nesses sistemas, juntamente com a formação de grandes quantidades de etringite, fornece propriedades aceitáveis para aplicações como a imobilização de resíduos nucleares [87][88].

Também foi demonstrado que a ativação de sulfato fornece resultados promissores na produção de ligantes usando uma pequena quantidade de cal ou clínquer de cimento Portland, com uma quantidade maior de uma fonte de aluminossilicato, como argila calcinada ou pozolana natural [10].

Por sua vez, a ativação de escória com recurso ao carbonato de sódio promove o desenvolvimento de um pH mais baixo em comparação com muitos sistemas ativados alcalinamente, o que é potencialmente benéfico em termos de considerações de saúde e segurança ocupacional. Sendo assim, beneficiando da reduzida suscetibilidade a processos corrosivos, estes materiais podem ser usados na imobilização de metais reativos, que são importantes no descarte de resíduos nucleares [88].

No entanto, o entendimento do desenvolvimento estrutural dos sistemas ativados com carbonato é muito limitado, pois os ligantes resultantes destes atraíram menos atenção da academia e da indústria do que outros sistemas de BFS ativados, por causa do endurecimento e desenvolvimento de resistência geralmente tardios [89].

A incorporação de calcário finamente moído em ligantes ativados por Na_2CO_3 também pode oferecer alguns benefícios em termos de desempenho e custo [90], onde foram desenvolvidos ligantes com redução de 97% nas emissões de estufa em comparação ao cimento Portland, com resistência de três dias superior a 40MPa.

2.1.3.2 Outros precursores

Como já foi referido anteriormente, as escórias de alto forno são as mais usadas no desenvolvimento de ligantes ativados alcalinamente, no entanto, existem outras que podem ser empregues para esse fim, nomeadamente as escórias de aço e de fósforo.

Escórias de aço

A escória de aço é um subproduto da conversão de ferro em aço em um forno de oxigénio básico ou do derretimento de sucata para fazer aço em um forno de arco eléctrico. A composição química da mesma é altamente variável, dependendo das matérias-primas, tipo de aço fabricado, condições do forno, etc.[15].

Vários estudos confirmaram que o uso de um ativador alcalino adequado pode aumentar a resistência inicial e outras propriedades de um cimento de escória de aço. Geralmente, alguns outros materiais, como BFS ou cinzas volantes, são usados em conjunto com a escória de aço para eliminar problemas relacionados à estabilidade dimensional [10]. O cimento de escória de alto-forno com escória de aço ativado alcalinamente pode apresentar alta resistência mecânica e à corrosão [15].

Escória de fósforo

A produção de fósforo elementar a partir de minérios de fosfato também resulta na geração de uma escória rica em silicato de cálcio, conhecida como escória de fósforo, que é produzida em todo o mundo em quantidades [91]. O fósforo elementar é produzido fundindo uma mistura de rocha fosfática, sílica e coque em um forno eléctrico. A escória de fósforo é composta principalmente de SiO_2 e CaO e os componentes secundários da mesma são de 2,5 a 5% de Al_2O_3 , 0,2 a 2,5% de Fe_2O_3 , 0,5 a 3% de MgO , 1 a 5% de P_2O_5 e 0 a 2,5% F [15].

Shi iniciou os primeiros estudos académicos sobre a preparação de ligantes ativados alcalinamente provenientes da escória de fósforo nos anos 80. Foi relatado que o aumento do módulo ou dosagem de uma solução ativadora de silicato de sódio levou ao encurtamento do tempo de endurecimento e que o fósforo solúvel contido na escória não teve influência significativa no endurecimento do ligante [10]. Nos sistemas de escória de fósforo ativada, o uso de NaOH como ativador promove o desenvolvimento de resistências iniciais mais altas, enquanto os ativadores à base de silicato promovem o desenvolvimento de resistência superior em tempos avançados de cura [91].

Fang et al. também desenvolveu ligantes ativados alcalinamente baseados em misturas de escória de fósforo e cinzas volantes utilizando ativadores de silicato, atingindo aos 28 dias uma resistência à compressão em argamassas de até 98MPa e maior resistência química e ao degelo quando comparados ao cimento Portland [10].

2.1.4. Sistemas híbridos

Nas secções anteriores, foram abordados os sistemas de ligantes ativados alcalinamente com alto e baixo teor de cálcio, no entanto, existe ainda um terceiro sistema que será abordado nesta secção, sistema esse que é derivado de precursores com teor intermédio de cálcio e mistura de precursores. Neste terceiro modelo de ativação, que é uma combinação dos dois anteriores, o produto é um novo tipo de ligante conhecido como cimento alcalino híbrido, formado como resultado da ativação alcalina de materiais com conteúdo de CaO , SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$ [92][93][94][95][96].

Esses materiais podem ser divididos em dois grupos. O Grupo A inclui materiais com baixo teor de clínquer de cimento Portland e alta proporção (mais de 70%) de adições minerais. Exemplos são cimento + escória, cimento + cinza volante, cimento + escória + cinza volante [92][93][94][95][96]. O Grupo B compreende misturas que não contêm cimento Portland: escória de alto forno + cinzas volantes, escória de fósforo + escória de alto forno + cinzas volantes e similares [97][98][99][100].

Os produtos da reação que precipitam como resultado da hidratação destes cimentos são muito complexos, compreendendo uma mistura de géis, incluindo géis C-A-S-H (contendo sódio) e (N,C)-A-S-H (géis de N-A-S-H com alto teor de cálcio) [92][93][94][95][96]. O tipo de produto formado depende muito das condições da reação, incluindo a composição química dos precursores, tipo e concentração de ativador alcalino e temperatura de cura. Nos ligantes híbridos com clínquer de cimento Portland na sua constituição (clínquer + escórias de alto-forno, clínquer + cinzas volantes, clínquer + escória + cinzas volantes), o gel C-S-H normalmente prevalece como o principal produto da reação em meios ligeiramente alcalinos (2M NaOH), no entanto, o gel N-A-S-H prevalece em ambientes altamente básicos (10-M NaOH) [92].

Os sistemas híbridos com maior foco para os investigadores na área têm sido os seguintes [8]:

- Cimento Portland + escória de alto forno
- Cimento Portland + escória de fósforo
- Cimento Portland + cinzas volantes
- Cimento Portland + cinzas volantes + escória de alto forno

- Multi-constituintes.

Portanto, visto que este trabalho e a maior parte dos estudos realizados por diversos autores são referentes aos sistemas híbridos do Grupo A (com percentagens minoritárias de cimento Portland), o foco deste subcapítulo também será sobre esse mesmo grupo, mais concretamente, misturas de cimento Portland com cinzas volantes ou com escórias de alto forno, que são os principais precursores dos sistemas ativados com baixo e alto teor de cálcio, respetivamente.

2.1.4.1 Cinza volante + Cimento Portland

A compatibilidade entre os principais géis (N-A-S-H e C-S-H), formados durante a ativação alcalina de misturas de cimento e cinzas, que precipitam nos dois sistemas são alvo de muitos estudos atualmente [101][102][103][104]. Alguns investigadores [92][93][94] mostraram que a co precipitação desses dois géis em cimentos híbridos é possível, no entanto, posteriormente, [104] revelaram que os dois produtos não se desenvolvem isoladamente como dois géis separados. Eles interagem entre si, sofrendo mudanças estruturais e composicionais no processo.

Esses estudos foram conduzidos com géis sintéticos para determinar o efeito de cada constituinte no outro. Concluiu-se então, que valores elevados de pH e a presença de alumínio na fase aquosa tiveram um efeito significativo na estrutura e composição do gel C-S-H [101][102]. A presença de cálcio na solução, por sua vez, modificou os géis do tipo N-A-S-H, nos quais o sódio foi parcialmente substituído pelo cálcio para formar géis do tipo (N,C)-A-S-H [103]. Para analisar a compatibilidade dos géis C-S-H/N-A-S-H mais detalhadamente, Garcia-Lodeiro et al. realizaram estudos em amostras sintéticas e mostraram que a estabilidade da estrutura N-A-S-H na presença de cálcio depende muito do pH do meio [104]. Na presença de valores suficientes de cálcio e pH acima de 12, o gel C-A-S-H é favorecido sobre a formação de gel N-A-S-H, como se pode ver na figura 2.

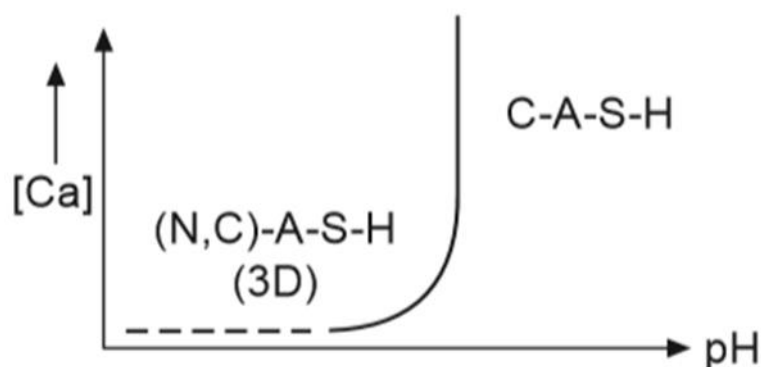


Figura 2 - Modelo proposto para definir a estabilidade do gel N-A-S-H em termos de pH e teor de cálcio [8]

Em 2007, Palomo et al. [94] estudaram o comportamento mecânico e os produtos de reação gerados em sistemas híbridos contendo 30 % de clínquer de cimento Portland e 70% de cinzas volantes, misturados com água desionizada e duas soluções alcalinas (hidróxido e silicato de sódio) e curado à temperatura ambiente. O desenvolvimento mecânico alcançado pelos sistemas variou bastante com os líquidos de hidratação utilizados. As pastas feitas com água e NaOH exibiram valores semelhantes aos 28 dias, entre 24 e 28MPa. Por sua vez, o material ativado com silicato de sódio alcançou valores de 37MPa aos 28 dias.

Esses resultados confirmaram que a hidratação do cimento Portland é afetada pelo teor alcalino (concentração de OH-) e pela presença de sílica solúvel. Além disso, a ativação das cinzas volantes à temperatura ambiente foi acelerada pela presença de clínquer de cimento Portland. Esse efeito benéfico pode ser explicado pelo calor libertado durante a hidratação do cimento, cuja energia favoreceria as reações químicas que induzem a dissolução, fixação e endurecimento da cinza.

Nestes sistemas híbridos de cinza volante e cimento Portland, foi observado que a co precipitação dos dois géis (C-S-H + N-A-S-H) acontece apenas em idades precoces, 28 dias no máximo [92][93][94]. Garcia-Lodeiro et al., [95] em 2013, analisaram esses mesmos sistemas (misturas ativadas com 70% de cinzas volantes e 30% de OPC) durante longos tempos de reação (1 ano), e identificaram a presença, principalmente, de diferentes géis do tipo C-A-S-H. Esses autores também observaram que os géis (N,C)-A-S-H evoluíram para composições com maior teor de cálcio e menor teor de alumínio. Essas descobertas, parecem apoiar a hipótese de que a formação de géis do tipo CASH é favorecida ao longo do tempo [104].

Quanto à cinética das reações, Garcia-Lodeiro et al. [96] usaram a calorimetria de condução isotérmica para estudar as mesmas em idade precoce (72 horas) em um cimento híbrido composto por 30% OPC

e 70% CV, usando duas soluções ativadoras: Na_2CO_3 e uma mistura de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$. Chegaram à conclusão de que a cinética de hidratação foi substancialmente modificada pelo tipo de ativador alcalino, principalmente nas fases secundárias geradas, no entanto, os principais produtos de reação (mistura de C-A-S-H e (N,C)-A-S-H) não foram afetados.

Neste tipo de sistemas, os sulfatos alcalinos são ativadores muito eficazes quando o teor de cimento Portland é superior a 20%. Qian et al., [105] em 2001, analisaram sistemas híbridos com 30 e 70% de CV e concluíram que nos cimentos compostos com 30%CV, a adição de 3% de Na_2SO_4 aumentou a resistência em aproximadamente 40% de 3 a 28 dias. Por sua vez, nos cimentos com 70%CV, a adição de 3% de Na_2SO_4 aumentou a resistência em aproximadamente 80% no mesmo intervalo de tempo, como se pode ver na figura 3.

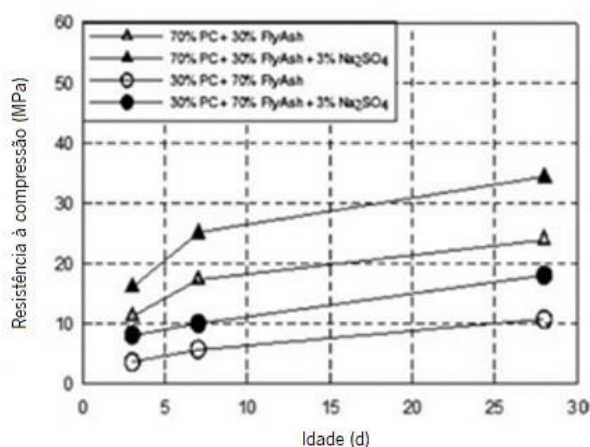


Figura 3 - Efeito do Na_2SO_4 no desenvolvimento da força em sistemas CV + OPC [105]

Krivenko et al. também descobriram que a ativação por silicato de sódio, desenvolveu materiais que mostraram bom desempenho na imobilização de resíduos perigosos (Pb), que foi significativamente superior ao desempenho do cimento Portland sozinho, e observaram que a cura a vapor desses ligantes era particularmente benéfica para o desenvolvimento de resistência mecânica [10].

2.1.4.2 Escórias de alto forno + Cimento Portland

A incorporação de escórias de alto forno na produção de cimentos e betões é uma técnica usada já há algum tempo. É sabido que a substituição de cimento Portland por escórias aumenta o tempo de presa e diminui as resistências iniciais nos materiais fabricados. O uso de ativadores alcalinos na produção deste tipo de cimentos híbridos, mostrou-se benéfica nesse sentido [15], além de aprimorar a resistência ao gelo [10].

A substituição do cimento Portland por materiais cimentícios suplementares ou a adição de ativador alcalino altera as propriedades reológicas das pastas de cimento. Em 1997, Jiang, mostrou que para uma determinada relação água/ligante, a viscosidade aparente e a tensão de escoamento diminuem à medida que o teor de escória aumenta, no entanto, com a adição de NaOH, a viscosidade aparente e a tensão de escoamento aumentam significativamente, além de diminuir o tempo de presa inicial e final em cimentos compostos com 50% de escórias, conforme mostrado na figura 4.

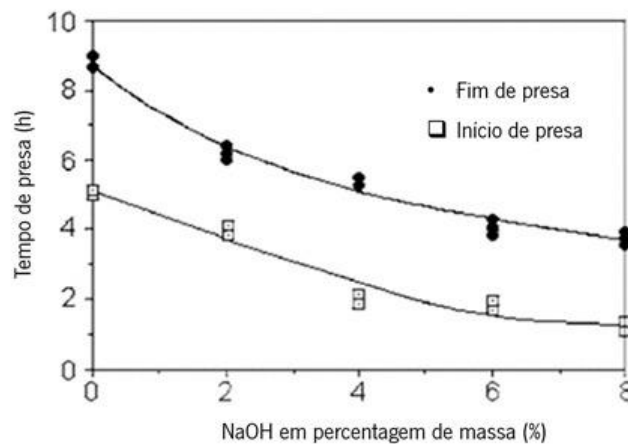


Figura 4 - Efeito do NaOH no tempo presa de sistemas OPC + BFS [15]

A resistência inicial destes sistemas híbridos também pode aumentar significativamente com o uso de ativadores, sendo que esse aumento de resistência dependerá sempre da natureza e dosagem do ativador, assim como das características da escória. Jiang, estudou o efeito de diferentes ativadores na resistência à compressão aos 14 dias em cimentos contendo 50% de escórias de alto forno de diferentes tipos. Ele usou Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaOH e Na_2SO_4 como ativadores e chegou à conclusão de que o Na_2SiO_3 é o mais eficaz, atingindo uma resistência de aproximadamente 50MPa. Por sua vez, Na_2SO_4 foi o ativador menos eficaz, alcançando uma resistência de aproximadamente 10MPa.

Zivica, em 1993, constatou que a substituição de cimento por escória de 70% ou 90% diminuiu significativamente a resistência do cimento de 1 a 90 dias. No entanto, com a adição de silicato de sódio em argamassas contendo 70% de escória aumentou muito significativamente a resistência, que foi maior em 1 dia, mas menor aos 28 e 90 dias do que as argamassas de cimento Portland. As argamassas contendo 90% de escórias apresentaram resistência superior às argamassas de cimento Portland aos 1 e 28 dias, e apresentaram resistência semelhante aos 90 dias. Ele também observou que a resistência das argamassas com alto volume escória ativadas com silicato não mostrou um aumento observável na

resistência de 28 para 90 dias, enquanto a das argamassas de cimento de Portland continuou a aumentar de 28 para 90 dias [15].

2.2. Fatores que impulsionaram o interesse na ativação alcalina

Nas últimas três décadas, os cimentos e betões alcalinos despertaram grande interesse entre a comunidade científica e o setor de construção devido aos seguintes fatores [63]:

- As emissões de dióxido de carbono e o gasto de energia no processo de produção desses cimentos alcalinos são significativamente inferiores aos exigidos na fabricação de cimento Portland [106][107].
- A fabricação deste tipo de cimento oferece a possibilidade de utilizar resíduos industriais como "matéria-prima", como cinzas volantes da combustão de carvão em centrais termoelétricas [36][74][108] ou escórias de alto forno [15][73][109][110], que se acumulariam nos aterros correspondentes, contribuindo para a poluição ambiental.
- Bom desempenho mecânico desde idades muito jovens. Após as primeiras 20 horas de cura, esses materiais podem desenvolver resistências mecânicas comparáveis às desenvolvidas pelo betão de cimento Portland após 28 dias de cura [21].
- Esses materiais oferecem, na maioria dos casos, comportamentos duráveis semelhantes ou até melhores do que os oferecidos pelos cimentos Portland tradicionais, como sua boa resistência ao ataque de sulfato [111], melhor resistência a ataques ácidos etc.[112]. Estudos recentes também mostraram que esses materiais mantêm suas boas propriedades em altas temperaturas [113][114][115] e podem atuar como imobilizadores de certos resíduos tóxicos e/ou perigosos e até resíduos nucleares [111][116].

2.2.1. Ambientais

O betão é a segunda mercadoria mais usada no mundo, atrás apenas da água [117] e a demanda por cimento não pára de aumentar em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento [118]. Isso significa que a produção de cimento também aumenta de ano para ano, o que acarreta consequências ambientais, visto que a produção de cimento contribui com pelo menos 5-8% das emissões globais de dióxido de carbono [119]. Portanto há uma necessidade urgente de estudar ligantes alternativos para atender às necessidades de habitação e infraestrutura de bilhões de pessoas sem comprometer ainda mais os níveis de CO₂ atmosférico da Terra.

As principais emissões de CO₂ na produção de cimento provêm diretamente da combustão de combustíveis fósseis e da calcinação do calcário. Uma quantidade indireta de CO₂ é proveniente do consumo de eletricidade devido à combustão de combustíveis fósseis. Aproximadamente metade das emissões de CO₂ são originárias de combustíveis e a outra metade é proveniente da calcinação do calcário [120][121]. Damtoft et al. [122], indicaram que cerca de 0.53t CO₂ é libertado por tonelada de clínquer juntamente com uma média de 0.34t CO₂ por tonelada de cimento associado ao consumo de energia.

Os combustíveis utilizados são queimados com a finalidade de produzir calor, que por sua vez é utilizado para a produção de clínquer. Através de um processo, elimina-se a água da matéria-prima e o calcário é calcinado a temperaturas entre 900 e 1000°C. A quantidade de dióxido de carbono emitida durante esse processo é influenciada pelo tipo de combustível usado.

Quanto à calcinação, como foi referido anteriormente, é responsável por cerca de metade das emissões de CO₂ na produção de cimento. A quantidade de CO₂ produzido pela calcinação pode ser expressa matematicamente como [7]:



O clínquer de cimento Portland é geralmente composto por 67% de óxido de cálcio (CaO), 22% de óxido de silício (SiO₂), 5% de óxido de alumínio (Al₂O₃) e 3% de óxido férrico (Fe₂O₃), aproximadamente. Os 3% restantes são compostos por outros óxidos. A maioria dos óxidos do clínquer está na forma de quatro principais fases mineralógicas: Alita (C₃S: 50-70%); belita (C₂S: 15-30%); fase de aluminato (C₃A: 5-10%) e uma solução sólida de aluminatos de ferrita de cálcio (C₄AF: 3-10%) [123].

As emissões de CO₂ também 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 ignição. Portanto, pode-se afirmar que a emissão total de CO₂ durante o processo de produção de cimento depende principalmente do tipo de processo de produção, do combustível usado e da relação clínquer/cimento [7].

Alguns estudos de ciclo de vida apontam para uma redução nas emissões de CO₂, comparando MAA ao cimento Portland, que variam de 80% [10] a 30% [124], com outros estudos a fornecer valores intermediários [24][125][126].

O fabrico deste tipo de cimentos, como foi referido anteriormente, também oferece a possibilidade de utilizar resíduos industriais como "matéria-prima", como cinzas volantes [36][74][108] ou escórias de alto forno [15][73][109][110] que se acumulariam nos aterros correspondentes, contribuindo para a poluição ambiental.

Outro problema ambiental significativo na fabricação de cimento é a emissão de substâncias perigosas na atmosfera provenientes dos fornos de cimento. Grandes avanços foram feitos na capacidade de capturar e reciclar poeira dos fornos e outras potenciais emissões nas últimas décadas, no entanto, mesmo assim, pode haver emissões não negligenciáveis de componentes perigosos nos fluxos de gás de combustão, particularmente onde tipos de fornos mais antigos com capacidade limitada de lavagem/limpeza de gás estão em operação [10].

É importante ressaltar que a produção de ativadores como silicato ou hidróxido de sódio também emite gases não-estufa (SO_x , NO_x , fosfato e outros) nos cálculos do ciclo de vida [107], no entanto, é provável que as emissões de metais pesados sejam mais baixas para os MAA do que para o cimento Portland devido à remoção de uma etapa de processamento em forno. Em alguns casos, pode-se argumentar que a ativação alcalina de materiais residuais que seriam depositados em aterros está a reduzir a emissão líquida de metais pesados para o meio ambiente, solidificando esses metais dentro da matriz ativada alcalinamente.

A ativação alcalina também oferece a oportunidade de utilizar fluxos de resíduos que podem ser não benéficos quando aplicados juntamente com cimento Portland. Por exemplo, os trabalhos em escórias de ferro com magnésia [127], escórias de ferro-níquel [128] e resíduos de minas de tungstênio [129], mostraram que esses materiais podem ser valiosos quando ativados, enquanto apresentam poucos ou nenhuns benefícios como adições minerais ao cimento Portland. Estes materiais podem ser utilizados em aplicações de nicho menores, fornecendo assim, outros possíveis destinos para esses resíduos, que podem ser problemáticos nas regiões onde estão disponíveis.

Embora, atualmente, os fatores ambientais possam não ser suficientes para induzir a ampla adoção de MAA, aumentos previstos no custo financeiro da emissão de CO_2 ou regimes de "imposto sobre o carbono" e/ou aumentos no custo da água potável, tornariam esses fatores em fatores comerciais, o que pode ter algum significado na indústria de produtos de construção.

O desempenho ambiental (incluindo consumo de energia) é agora muito importante na seleção de materiais para construção no mundo desenvolvido. O foco recente no aquecimento global e a preferência

do público e do consumidor por produtos "verdes", tornam os MAA, pela primeira vez, uma proposta viável em larga escala na indústria da construção. No entanto, nos países em desenvolvimento, será mais complicado induzir a ampla utilização destes materiais, pois o cimento é relativamente barato e a relação custo-benefício é fundamental. Porém, um fator que pode interessar a esses países, é a possibilidade de utilizar matérias-primas locais naturais, como solos e argilas pozolânicas, para o desenvolvimento de MAA, com o principal desafio sendo o fornecimento de ativadores apropriados [10].

2.2.2. Resistências mecânicas

Betões ativados alcalinamente de escórias de alto forno ou cinza volante apresentam bom desempenho mecânico. Em 2009, Fernández-Jiménez e Palomo [130] demonstraram que os betões baseados em cinzas volantes ativadas desenvolveram elevadas resistências à compressão em idades iniciais muito precoces quando comparado a um betão convencional de cimento Portland. Em apenas um dia atingiram os 45MPa, valores muito difíceis de obter em idades tão precoces em betões de cimento Portland, sendo que essas resistências continuam a aumentar em função do tempo, embora de maneira mais gradual. O uso de silicato de sódio como ativador é o que apresenta melhor desenvolvimento de resistências.

2.2.3. Durabilidade

Uma das propriedades fundamentais do betão é a durabilidade. Apesar do betão convencional ser durável, este é suscetível a ataques em várias exposições diferentes caso algumas precauções não sejam tomadas. Os betões ativados alcalinamente, em geral, apresentam melhor durabilidade contra agentes ácidos, melhor resistência a altas temperaturas, melhor resistência à corrosão etc. No entanto, estes materiais também possuem algumas desvantagens em relação aos betões baseados em cimento Portland como, por exemplo, maior retração e formação de microfissuras ou maior formação de eflorescência.

Até aos dias de hoje, os testes de durabilidade realizados em MAA de escórias e cinzas volantes foram realizados através dos padrões e protocolos de teste disponíveis para o cimento Portland. Muitos dos ensaios aplicados aos MAA tiveram melhores resultados quando comparado com os de cimento Portland, no entanto, também é verdade que muitos desses padrões não são adequados a esses materiais, principalmente devido à diferente composição química entre os sistemas de cimento Portland e os sistemas ativados.

Atualmente, existe um grupo pertencente ao RILEM ("Teste de durabilidade de materiais ativados alcalinamente - Comitê Técnico 247-DTA") liderado pelo Prof. John L. Provis, onde um estudo se destina nos diferentes testes de durabilidade aos quais esses materiais ativados podem ser submetidos, a fim de estabelecer padrões específicos para esses materiais [7].

2.2.3.1 Sulfatos e meios ácidos

Reações por ataques de sulfato podem deteriorar a estrutura do betão. Os íões sulfato presentes nas águas subterrâneas ou nos solos ao redor da estrutura podem representar uma ameaça à durabilidade do material a longo prazo [7].

Sistemas com baixo teor de cálcio (cinzas volantes) apresentam bom comportamento contra o ataque de sulfato, principalmente o ataque da dissolução de Na_2SO_4 . Em 2005, Škvara et al., [131] investigaram a resistência ao ataque de sulfato em pastas e argamassas baseadas em cinzas volantes, que foram imersas em soluções de Na_2SO_4 (44 g/L) e MgSO_4 (5 g / L) por um período de até 720 dias. A resistência à compressão dos materiais aumentou durante todo o período de teste e não foram observadas mudanças significativas na massa e dimensões das amostras. Também não foram detetadas novas fases cristalinas na estrutura dos materiais.

Mais tarde, em 2007, Fernández-Jiménez et al. [111], num teste à resistência ao ataque de sulfatos em amostras de argamassa de cinzas volantes, observaram uma pequena variação das resistências mecânicas nas idades iniciais seguido de um aumento das resistências nas idades posteriores e nenhuma alteração significativa na estrutura foi encontrada.

Ainda em sistemas de cinzas volantes ativadas alcalinamente, Fernández-Jiménez et al. [111][130], em amostras de argamassa, estudaram seu comportamento contra o ataque de HCl. Foi observada uma queda entre 23 e 25% nas resistências mecânicas, enquanto que as argamassas preparadas com cimento Portland sofreram uma queda de 47%. Além disso, eles observaram que após 90 dias imersos na solução de HCl, apresentaram uma boa aparência física e quase nenhuma perda de peso. Por microscopia foi também observado que após o ataque ácido as amostras apresentaram uma matriz compacta formada pelo gel N-A-S-H, independentemente de a ativação ter sido efetuada com NaOH ou silicato. No entanto, a diferença encontrada entre as amostras submetidas ao ataque e as que não foram foi a composição química do gel e dos zeólitos, resultando em uma diminuição do alumínio. Outros autores também encontraram resultados muito semelhantes [108][112].

Em suma, os sistemas ativados alcalinamente geralmente dão 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.

O ataque ácido em um material cimentado ocorre através da degradação do ligante devido a reações de troca iônica. 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 [130].

2.2.3.2 Carbonatação

A carbonatação é um dos processos de degradação mais prejudiciais à durabilidade a longo prazo de materiais cimentícios. A carbonatação é a reação química entre um material à base de cimento e dióxido de carbono (CO_2). Um material sustentável deve ser durável e, portanto, na última década, os esforços concentraram-se para entender as mudanças induzidas por carbono na microestrutura de MAA, bem como seus consequentes efeitos na permeabilidade e nas forças mecânicas [132].

O mecanismo de carbonatação ainda não está totalmente esclarecido em MAA. No entanto, foi demonstrado que é fundamentalmente um mecanismo quimicamente controlado que ocorre em duas etapas:

1. Carbonatação da solução porosa e consequente redução no pH e eventual precipitação de carbonatos ricos em sódio;
2. Descalcificação das fases ricas em cálcio e carbonatação dos produtos de reação secundários [133][134].

Estes materiais geralmente funcionam mal quando testados sob condições de carbonatação acelerada em comparação com os produtos de cimento Portland. Todavia, foram identificadas taxas de carbonatação baixas (1mm) [15]. Portanto, pode-se dizer que os métodos de teste acelerado de carbonatação não replicam exatamente o que ocorre em condições naturais de carbonatação, sendo, por isso, necessárias novas tecnologias para esse estudo.

2.2.3.3 Resistência a altas temperaturas

Krivenko e Guziy, estudaram o desempenho ao fogo de materiais ativados com baixo teor de cálcio e obtiveram resultados satisfatórios. Segundo as normas da República Checa, considera-se um material com bom comportamento antifogo quando o mesmo, na face oposta à ação do fogo, não ultrapassa a

temperatura de 120°C. Essa temperatura, nos ensaios, foi apenas atingida ao fim de aproximadamente duas horas, comprovando assim, o bom desempenho deste material [135].

Em 2009, Fernández Jiménez e Palomo [130], estudaram o comportamento contra altas temperaturas em materiais a base de cinza volante e obtiveram resultados em que as resistências à flexão das pastas de cinza foram mantidas constantes após o tratamento térmico até 400°C. A temperaturas mais altas, a resistência à flexão residual caiu para um terço da inicial. Em iguais condições de teste, um cimento Portland convencional obteve resultados muito inferiores. Quanto aos valores de compressão, observaram que as resistências eram praticamente constantes, com um ligeiro aumento entre 800-1000°C.

2.3. Problemática dos MAA

A história comercial recente no mundo desenvolvido mostrou que duas das principais barreiras à introdução de um novo material na indústria da construção são [10]:

1. a necessidade de padrões em cada jurisdição governamental, no entanto, o desenvolvimento e a introdução de tais documentos são na melhor das hipóteses, um processo gradual e;
2. as dúvidas relacionadas à durabilidade do betão, visto que se exige que os betões estruturais durem, pelo menos, várias décadas. No entanto, dados sobre tais escalas de tempo ainda não estão disponíveis para um material recém-desenvolvido.

No entanto, existem ainda outras razões pelas quais estes materiais não receberam a mesma atenção no mercado que o cimento Portland. Uma das principais razões reside no facto de o calcário estar disponível em todos os lugares, para que o cimento Portland possa ser produzido próximo dos mercados, ao contrário do que acontece com os precursores para MAA como cinzas volantes e escórias. Outra razão muito importante são os grandes avanços obtidos através da incorporação de polímeros no betão baseado em cimento Portland, que melhorou bastante as propriedades húmidas e curadas do mesmo, sendo difícil para os MAA competirem contra os anteriores, visto que ainda não estão disponíveis aditivos avançados para estes, além de que o betão baseado em cimento Portland ter um extenso histórico de mais de 150 anos, enquanto a tecnologia MAA tem destaque apenas em aplicações limitadas [10].

Existem ainda outros fatores que contribuem para que os MAA não sejam utilizados em grande escala e vistos como alternativa “verde” ao cimento Portland. Problemáticas relacionadas à produção dos

ativadores e algumas propriedades como o tempo de presa desregulado e alta retração são os principais fatores.

2.3.1. Problemática dos ativadores

2.3.1.1 Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio é produzido predominantemente através do processo cloro-álcali. Esse processo de produção acarreta importantes implicações ambientais, tanto em termos de emissões de gases de efeito estufa, através do consumo de eletricidade, assim como em termos de emissões de outros componentes, como o mercúrio, que às vezes é usado neste processo. O principal gasto energético no processo de produção ocorre na célula eletrolítica, que possui alta demanda de energia elétrica [7].

A tabela 1 mostra uma estimativa das emissões de CO₂ na produção de hidróxido.

Tabela 1 - Emissões estimadas no processo de produção de NaOH [7]

	Emissão	Unidade
Eletricidade usada na célula por tonelada de NaOH	1,285	kW/h
Emissões da célula	1,581	kg CO ₂
Proporção de eletricidade da célula utilizada no processo	115,8	%
Emissões totais devido à eletricidade	1,83	kg CO ₂
Porcentagem da eletricidade da célula usada como combustível	25,3	%
Energia utilizada em combustível	0,325	kW/h
Emissões totais devido ao combustível	0,085	kg CO ₂
Emissões totais	1,915	kg CO ₂

Portanto, estima-se que cerca de 1.915 kg CO₂ é emitido por kg de hidróxido de sódio produzido, valor bastante superior aos 0.9 kg CO₂ emitidos por cada kg de cimento Portland produzido.

2.3.1.2 Silicato de sódio

O silicato de sódio é um composto químico inorgânico produzido a partir da combinação de areias de sílica de alta pureza (SiO₂) e carbonato de sódio (Na₂CO₃). A fusão destes materiais é feita a temperaturas que excedem os 1000°C, resultando assim em silicato de sódio em pedra na forma de um cristal amorfo que é, posteriormente, dissolvido em água. Os silicatos podem ser produzidos através do processo seco, no qual carbonato de sódio e óxido de silício são as matérias-primas utilizadas, ou através do processo húmido, usando soda cáustica e sílica como matéria-prima.

Não importa o processo utilizado, este será sempre altamente poluente devido às emissões de gases de efeito estufa aquando do processo de produção, a partir da energia consumida bem como transporte. Na tabela 2 está uma estimativa de emissões de CO₂ na produção de silicato [7]. Observando a tabela, pode-se verificar que se estima que cerca de 1.514 kg CO₂ é libertado por cada kg de silicato de sódio produzido. No entanto, é importante observar que este estudo não inclui a energia gasta durante a extração de matérias-primas (dragagem de areia, lavagem, secagem e triagem). Sendo assim, é provável que as emissões reais de CO₂ sejam superiores à estimativa de 1.514 kg de CO₂ [7].

Tabela 2 - Emissões estimadas devido à energia consumida durante a produção do silicato de sódio [136]

Emissões provocadas devido à energia necessária na produção de silicato de sódio		
	Fluxo de Energia (MJ/1000kg)	Emissões (kg CO ₂ /kg)
Eletricidade	3118	1,065
Carvão	296	0,027
Petróleo	9	0,001
Petróleo refinado	456	0,033
Diesel	144	0,011
Gás	1270	0,076
Outros	78	0,009
Total	5371	1,222
Emissões provocadas pelo transporte		
	Emissões de ar	Emissões (kg CO ₂ /kg)
Dióxido de carbono (CO ₂)	288,7	0,289
Metano (CH ₄)	0,128	0,003
	Total	0,292
Total Global (kg CO ₂ /kg)		1,514

Portanto, estima-se que cerca de 1.514 kg CO₂ é libertado por cada kg de silicato de sódio produzido. No entanto, é importante observar que este estudo não inclui a energia gasta durante a extração de matérias-primas (dragagem de areia, lavagem, secagem e triagem). Sendo assim, é provável que as emissões reais de CO₂ sejam superiores à estimativa de 1.514 kg de CO₂ [7].

2.3.2. Tempo de presa

De acordo com alguns investigadores [137], fatores como o tamanho da partícula, grau de vitrificação, entre outros, afetam as propriedades frescas e endurecidas dos materiais ativados alcalinamente. Os tempos de presa em sistemas baseados em cinzas volantes parecem ser acelerados com o aumento do teor de CaO [137][138].

Portanto, nos materiais ativados com base em cinzas do tipo C, os tempos de presa costumam ser curtos, pois estas cinzas possuem maior teor de CaO, enquanto que os tempos de presa são prolongados em materiais baseado em cinzas do tipo F [10].

Todavia, os tempos de presa também dependem do tipo de ativador utilizado. Os materiais ativados com silicato de sódio com módulos $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entre 1,0 e 1,5 são aqueles que apresentam melhor desempenho mecânico, no entanto, estes podem começar a endurecer em 15 minutos após a hidratação, sendo este, um dos principais problemas destes materiais [79].

Os tempos de presa podem ser ajustados misturando-se o precursor com outras pozolanas ou através do uso de aceleradores e retardadores. Lee e Deventer [139], em 2002, examinaram os tempos de presa de pastas de cinzas volantes de classe F ativadas por KOH/silicato de sódio após a incorporação de sal inorgânico e concluíram que o mesmo foi acelerado pelos sais de Ca e Mg. Também descobriram que os sais de potássio atrasavam o tempo de presa somente quando a solução inicial ativada era baixa em silicato solúvel.

2.3.3. Retração

Sabe-se que a retração nos ligantes ativados de escórias é problemático em alguns casos, principalmente quando a cura é inadequada antes da exposição às condições de secagem. Os ligantes à base de metacaulino retraem muito significativamente e os materiais de cinzas volantes podem apresentar retração muito elevada ou muito baixa, dependendo do dimensionamento da mistura. Geralmente, a adição de excesso de água no desenvolvimento de MAA, ou a exposição a condições de secagem em idades precoces, podem garantir problemas em termos de retração e microfissuras, devido ao baixo grau de ligação química da água com a estrutura do gel quando comparado com materiais à base de cimento Portland [10].

3. MATERIAIS UTILIZADOS E DIMENSIONAMENTO DAS MISTURAS

3.1. Materiais

3.1.1. Cinzas volantes

O único precursor utilizado nesta dissertação para a síntese de MAA foi a cinza volante. As cinzas em questão foram extraídas na Central Termoelétrica do Pego, em Abrantes, e são pertencentes à classe F, apresentando, portanto, um baixo teor de cálcio (Fig. 5).



Figura 5 - Cinzas volantes tipo F

Com o objetivo de determinar a composição química das cinzas, estas foram submetidas a um ensaio de fluorescência de raios X (FRX) realizado no Laboratório de Materiais no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, obtendo-se os resultados apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Composição química das cinzas volantes utilizadas

Elemento Químico Composto	(%)
CaO	1,26
Fe ₂ O ₃	12,80
K ₂ O	3,48
MgO	1,56
Na ₂ O	1,53
SO ₃	0,79
SiO ₂	54,11
TiO ₂	1,60
Al ₂ O ₃	22,87

Portanto, os elementos químicos em maior abundância na composição das CV são o SiO_2 (54,11%), Al_2O_3 (22,87%) e o Fe_2O_3 (12,80%). Por sua vez o SO_3 (0,79%) é o menos abundante seguido do CaO com 1,26%.

3.1.2. Agregado fino

Para desenvolver as argamassas ativadas alcalinamente foi utilizada uma areia natural siliciosa com uma dimensão de grãos na ordem de 0/4 mm. Na figura 6, na qual está a análise granulométrica da areia, pode-se observar que aproximadamente da totalidade das partículas estão no intervalo de 0 a 4mm. A análise granulométrica foi feita através do ensaio de peneiração por via seca, de acordo com a norma NP EN 933-1 (2014) [140].

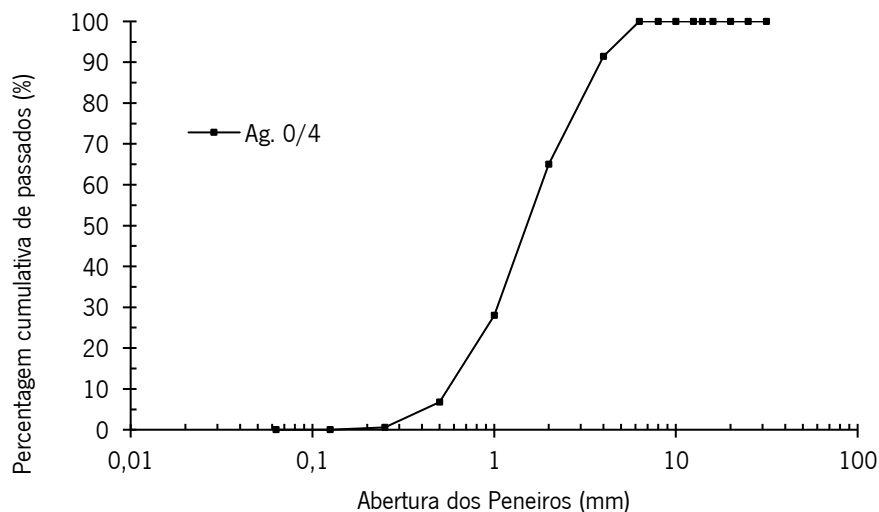


Figura 6 - Análise granulométrica da areia utilizada

3.1.3. Agregado grosso

Para o desenvolvimento dos betões, foi utilizado um agregado 4/8 com uma massa volúmica $2,66\text{g}/\text{cm}^3$. A brita apresenta uma superfície áspera e os seus principais constituintes são o quartzo e feldspatos (Fig. 7).



Figura 7 - Agregado grosso utilizado no fabrico de betões

3.1.4. Cimento



Figura 8 - Cimento utilizado no fabrico das misturas híbridas

Para a realização das argamassas e dos betões híbridos foi utilizado um cimento Portland CEM I Classe 42,5 R (Fig. 8). Na tabela 4 pode-se observar a composição química do mesmo sendo o CaO o elemento químico mais abundante (67,70%) seguido do SiO₂ com 14,90%. Na figura 9 está representada a análise granulométrica do cimento em questão e na tabela 5 pode-se verificar a percentagem de acumulados com um valor de 24,16 µm para 90%.

Tabela 4 - Composição química do cimento 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

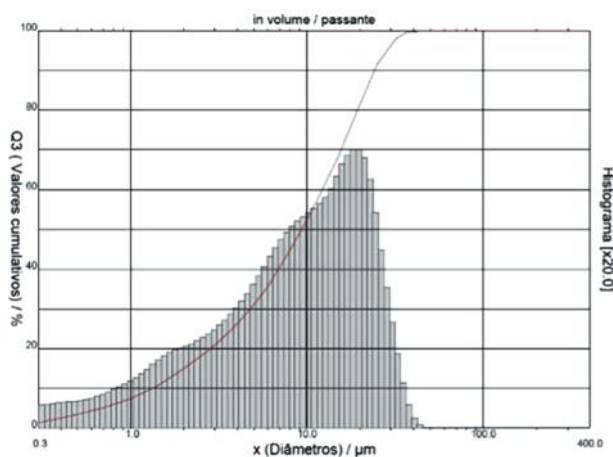


Figura 9 - Análise granulométrica do cimento CEM I 42,5 R

Tabela 5 - Percentagem de acumulados do cimento CEM I 42,5 R

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

3.1.5. Hidróxido de sódio

Um dos ativadores utilizados neste projeto foi o hidróxido de sódio, em estado sólido e em forma de flocos brancos. Este apresenta-se inodoro e tem uma densidade de 2,13 g/cm³ (Fig. 10).



Figura 10 - Hidróxido de sódio em flocos

3.1.6. Silicato de sódio

O silicato de sódio foi também, juntamente com o hidróxido de sódio, utilizado no fabrico de MAA. Este apresentava-se em forma de solução aquosa, com 54,79% de água em sua composição e 45,21% de silicato. Na tabela 6 está representada a composição química deste material, destacando-se a sílica (SiO_2) com 66,99 % seguida do óxido de sódio ($\text{Na}_2\text{O}=32,23$ %).

Tabela 6 - Composição química do silicato de sódio

Elemento Químico Composto	(%)
Al_2O_3	0,39
CuO	0,04
Fe_2O_3	0,07
K_2O	0,22
Na_2O	32,23
SiO_2	66,99
TiO_2	0,05
ZrO_2	0,01

3.2. Dimensionamento das misturas

3.2.1. Introdução

O primeiro passo para o dimensionamento das misturas ativadas alcalinamente é realizar o ensaio FRX nos precursores e ativadores de forma a saber a composição química dos mesmos. Uma vez obtida a

composição química desses materiais, procede-se ao cálculo molar dos elementos químicos do precursor para que, posteriormente, se possa obter os módulos da mistura.

Com os módulos já definidos, esses mesmo módulos serão ampliados num determinado intervalo. O ponto inicial desses intervalos será superior aos módulos previamente determinados, sendo o valor médio desses intervalos, denominado de módulo central.

Através do *software* Minitab, será feita uma leitura das misturas compreendidas entre os intervalos, leitura essa que fornecerá um total de 9 misturas com diferentes composições. Nas secções que se seguem, será explicado de forma mais detalhada como foi realizado todo este processo.

3.2.2. Dimensionamento

Nesta dissertação, o dimensionamento das misturas foi efetuado com base nas três razões molares que se seguem:

$$\left(\frac{\text{Mol SiO}_2}{\text{Mol Al}_2\text{O}_3} \right) \quad \text{Equação 2}$$

$$\left(\frac{\text{Mol Na}_2\text{O}}{\text{Mol SiO}_2} \right) \quad \text{Equação 3}$$

$$\left(\frac{L}{S} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Com as composições químicas dos materiais já determinadas, foi necessário admitir uma razão de líquidos/sólidos (0,4) para que fosse possível fazer o cálculo das razões molares. Todo o processo de dimensionamento baseia-se na ativação de 100 gramas de precursor. Por sua vez, as quantidades a usar dos ativadores estão diretamente relacionadas com as razões molares do precursor.

Portanto, sabendo que as cinzas volantes utilizadas neste projeto têm 54,11% de SiO₂, 22,87% de Al₂O₃ e 1,53% de Na₂O em sua constituição, é possível efetuar o cálculo molar dos precursores.

1. Cálculo molar dos precursores (CV).

$$\text{Massa molar SiO}_2 = \left(\frac{\% \text{SiO}_2}{\text{Massa molar } \%} \right) = 0,894 \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{Massa Molar Al}_2\text{O}_3(\text{Mol}) = \left(\frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Massa molar } \%} \right) = 0,223 \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{Massa molar Na}_2\text{O}(\text{Mol}) = \left(\frac{\% \text{Na}_2\text{O}}{\text{Massa molar } \%} \right) = 0,025 \quad \text{Equação 7}$$

Uma vez definidas as razões molares, é agora possível determinar os módulos da mistura:

2. Determinação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

$$\left(\frac{\text{Mol SiO}_2}{\text{Mol Al}_2\text{O}_3}\right) = 4,01 \quad \text{Equação 8}$$

3. Determinação da razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

$$\left(\frac{\text{Mol Na}_2\text{O}}{\text{Mol SiO}_2}\right) = 0,027 \quad \text{Equação 9}$$

Tal como foi referido na secção 3.2.1, os módulos da mistura acima definidos, serão ampliados num determinado intervalo, sendo o ponto inicial do mesmo superior às razões determinadas. Sendo assim, admitiu-se um intervalo para a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,3 a 6,8 e para a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,1 a 0,3, sendo os pontos médios desses dois intervalos 5,55 e 0,2 respetivamente. Esses pontos médios são, então, os módulos centrais da mistura. É importante ressaltar que esses módulos admitidos são apenas para efetuar o pré-dimensionamento das misturas, podendo sofrer alterações numa fase mais avançada.

O próximo passo do dimensionamento passa por equilibrar a quantidade de silicato de sódio e água extra a utilizar de forma a ativar o precursor e respeitar a razão líquidos/sólidos admitida. Sabe-se que mais de metade da constituição do silicato de sódio é água e, sendo assim, é necessário verificar se a quantidade a usar deste ativador é suficiente para cumprir a razão L/S imposta. Caso não seja, é necessário a adição de água extra.

Portanto, visto que se sabe a composição química do silicato de sódio (Na_2SiO_3), procede-se ao cálculo molar dos principais constituintes do mesmo: H_2O (54,79%); SiO_2 (30,29%); Na_2O (14,57%).

$$\text{Massa molar SiO}_2(\text{Mol}) = \left(\frac{\% \text{SiO}_2}{\text{Massa molar \%}}\right) = 0,504 \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{Massa molar Na}_2\text{O}(\text{Mol}) = \left(\frac{\% \text{Na}_2\text{O}}{\text{Massa molar \%}}\right) = 0,235 \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{Massa molar H}_2\text{O}(\text{Mol}) = \left(\frac{\% \text{H}_2\text{O}}{\text{Massa molar \%}}\right) = 3,041 \quad \text{Equação 12}$$

Para determinar as quantidades de silicato a utilizar serão usadas como referência as razões molares do precursor determinadas previamente e, com a aplicação de uma regra de três simples, determinar-se-ão as moles em falta (ou em excesso), em 100 gramas de silicato de sódio.

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

Sabe-se que o módulo central, previamente determinado, da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é 5,55 e o cálculo molar do Al_2O_3 no precursor já foi efetuado, portanto já é possível resolver a equação e determinar as moles totais de SiO_2 (=1,238).

Sendo assim, já é possível determinar as moles de SiO_2 em falta através da seguinte equação:

$$M\text{SiO}_2_{\text{totais}} - \text{SiO}_2_{\text{CV}} = \text{SiO}_2 \text{ em falta} \quad \text{Equação 13}$$

Com as moles de SiO_2 em falta calculadas, pode-se determinar a quantidade de silicato a utilizar através da aplicação de uma regra de três simples. Para 100 gramas de SS, temos a sua respetiva massa molar (0,504), e a quantidade de SS a utilizar está para as moles de SiO_2 em falta (0,344). Sendo assim, a quantidade de Na_2SiO_3 será 68,18 gramas.

5. Cálculo das moles de Na_2O para ativar o precursor

No ponto anterior já foram determinadas as moles totais de SiO_2 para ativar o precursor (1,238) e também sabemos que o módulo central da razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ é 0,2. Sendo assim, através de uma regra de três simples é possível determinar a incógnita da equação ($\text{Na}_2\text{O}=0,248$). Uma vez determinada as moles totais de Na_2O para ativar o precursor, é agora necessário determinar as moles de Na_2O fornecidas pelo silicato de sódio e subtrair à quantidade total necessária. Dessa forma, obter-se-ão as moles de Na_2O em falta para ativar o precursor.

Portanto, para determinar as moles de Na_2O fornecidas pelo silicato, aplicar-se-á novamente uma regra de três simples na qual, para 100 gramas de silicato está a massa molar de Na_2O correspondente (0,235), e a quantidade de silicato a utilizar determinada no ponto anterior (68,18) está para a nossa incógnita. Uma vez feita a equação, a incógnita assume o valor de 0,16, ou seja, as 68,18 gramas de silicato a utilizar fornecem 0,16 moles de Na_2O . Agora, através da equação a seguir, será possível determinar as moles de Na_2O em falta, subtraindo as moles totais de Na_2O para ativar o precursor às moles de Na_2O fornecidas pelo silicato.

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{totais}} - \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O em falta} = 0,088 \quad \text{Equação 14}$$

Uma vez determinado o Na_2O em falta, é agora possível determinar a quantidade de hidróxido de sódio a utilizar que irá fornecer essas moles em falta.

$$\text{mole em falta Na}_2\text{O} \times \text{mole Na}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ moles NaOH}}{\text{mole Na}_2\text{O}} = \text{massa de Na}_2\text{O (g)} = 7,04 \quad \text{Equação 15}$$

6. Determinação do SS anidro

O silicato de sódio tem na sua constituição 54,79% de água. Através de uma regra de três simples, determina-se a quantidade de água existente nas 68,18 gramas de silicato a utilizar. Uma vez obtido esse valor (37,356g), é possível determinar o silicato de sódio anidro através da subtração da quantidade de silicato (68,18g) a esse mesmo valor.

Após a realização destes cálculos, é possível determinar a quantidade de água extra a utilizar através da equação a seguir:

$$\frac{L}{S} = \frac{H_2O \text{ do ativador}(g) + H_2O \text{ extra}}{SS \text{ Anidro}(g) + \text{Precursor sólido}(g) + NaOH(g)} \quad \text{Equação 16}$$

$$0,4 = \frac{37,356(g) + H_2O \text{ extra}}{30,82(g) + 100(g) + 7,04(g)}$$

Sendo assim, a incógnita assume o valor de 17,788, que corresponde às gramas de água extra.

3.2.3. *Software* Minitab

O Minitab, *software* de cálculo estatístico, foi a principal ferramenta de auxílio usada para dimensionar as misturas. Após a determinação dos módulos da mistura e, posteriormente, definir os intervalos dos mesmos e consequentes módulos centrais, pode-se agora introduzir esses dados no *software* para que o mesmo faça uma leitura entre esses intervalos e como resultado disso, nos forneça um conjunto de misturas.

Numa primeira fase, ao introduzir os dados determinados da secção anterior, o *software* forneceu as habituais 9 misturas, no entanto, algumas delas apresentavam erros na sua constituição como, por exemplo, quantidades negativas de ativadores ou de água extra a utilizar. De forma a contornar esse problema, os valores dos intervalos dos módulos foram sendo alterados até que o *software* nos fornecesse misturas com composições não negativas. Portanto, ao fim de umas poucas tentativas, com o intervalo da relação molar SiO_2/Al_2O_3 entre 4.4 e 5.9 e o intervalo da relação molar Na_2O/SiO_2 compreendido entre 0.12 e 0.27, o *software* finalmente apresentou misturas que não continham qualquer irregularidade e partiu-se, então, para a realização das mesmas.

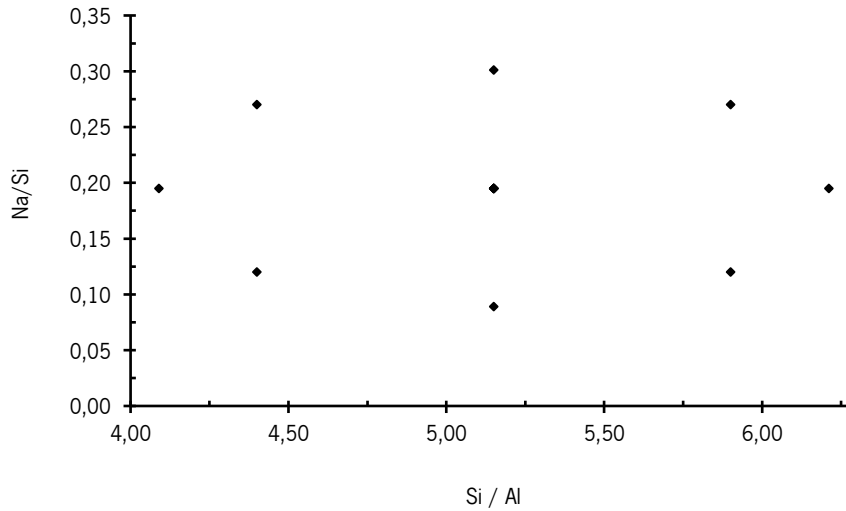


Figura 11 - Misturas apresentadas pelo Minitab

Como se pode observar na figura 11, o *software* apresenta 9 misturas diferentes, todas elas com diferentes razões molares, no entanto, compreendidas no intervalo definido anteriormente. A que se encontra no centro é denominada de mistura central, pois foi dimensionada com base nos módulos centrais. Essas misturas, fruto de terem diferentes composições no que diz respeito aos ativadores e água extra, podem apresentar propriedades muito distintas entre elas, como por exemplo, resistência mecânica, cura, reologia, tempo de presa etc.

Tabela 7 - Constituição das misturas fornecidas pelo Minitab

Data										
Módulo SiO ₂ / Al ₂ O ₃	(4,4 5,9)	Módulo Central SiO ₂ / Al ₂ O ₃		5,15		SiO ₂		0,894		
Módulo Na ₂ O / SiO ₂	(0,12 0,27)	Módulo Central Na ₂ O / SiO ₂		0,20		Al ₂ O ₃		0,223		
L/S	0,400						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)
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	
5,15	0,20	49,68	11,97	2	5,30	0,12	0,71	82,48	2,794	4,94
				12	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				10	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				7	5,15	0,09	0,46	49,68	2,246	19,11
				9	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				11	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				8	5,15	0,30	1,55	49,68	21,703	26,89
				5	4,09	0,20	0,80	3,28	13,812	44,09
				13	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				4	5,30	0,27	1,59	82,48	18,556	11,24
				1	4,40	0,12	0,53	16,87	7,397	35,56
				6	6,21	0,20	1,21	96,07	10,137	1,92
				3	4,40	0,27	1,19	16,87	19,152	40,26

O papel deste *software* nesta dissertação, no entanto, não fica por aqui. Após a realização das pastas, estas serão submetidas a um ensaio à compressão aos 14 e 28 dias. Os resultados obtidos desses ensaios são, então, introduzidos no Minitab, que através da metodologia de superfície de resposta (RSM), analisa estatisticamente as resistências mecânicas e otimiza as misturas, indicando as relações molares ótimas.

3.3. Procedimento de realização da mistura

3.3.1. Pastas

Na realização das pastas ativadas alcalinamente, utilizou-se hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores e cinza volante (100%) como precursor. As pastas desenvolvidas foram todas com base na ativação de 100g de CV.

Em primeiro lugar, antes da realização das pastas, é aconselhável uma rápida limpeza de todos os utensílios a utilizar e secá-los devidamente, para que, posteriormente, não haja erros nas pesagens dos materiais. Ainda antes da preparação das pastas, o recipiente onde se encontrava o silicato de sódio era sempre colocado na mesa vibratória durante alguns segundos, com o objetivo de uniformizar a solução.

Após a realização dessas rápidas tarefas, pode-se então passar para a formulação das pastas. Convém referir que o método de preparação das pastas não foi sempre o mesmo, variando conforme as composições da mistura ou das propriedades apresentadas no endurecimento das mesmas.

O hidróxido de sódio quando entra em contacto com a água, ocorre uma reação exotérmica e uma consequente evaporação da água em questão, retirando assim água ao sistema. Sendo assim, nas misturas que apresentavam pouca água em sua constituição, optou-se por misturar primeiramente o hidróxido com o silicato para que a reação se desenvolvesse mais lentamente, resultando assim em menores perdas de água no sistema, e também para que o hidróxido se dissolvesse totalmente. Por sua vez, as misturas que continham elevadas ou moderadas quantidades de água em sua constituição, optou-se por dissolver primeiramente o hidróxido com a água desmineralizada.

Após o hidróxido estar totalmente dissolvido, seja em água ou silicato, a solução era colocada em banho maria de forma a arrefecer a mesma, sendo retirada apenas quando apresentava temperatura ambiente. Quando arrefecida, adicionava-se a água ou o silicato em falta, originando assim outra reação exotérmica, sendo assim necessário colocar a solução novamente em banho maria até arrefecer.

Com os ativadores já misturados com a água e a temperatura ambiente, procedeu-se à mistura da solução com a cinza volante. Para isso, foi utilizada uma misturadora normalizada de acordo com o descrito na NP EN 196-1 (Fig. 12). Através de um motor elétrico com velocidade regulável, a pá da misturadora é acionada, apresentando assim um movimento de rotação sobre si mesma, acompanhado de um movimento planetário em torno do eixo do recipiente.



Figura 12 - Misturadora utilizada no fabrico das pastas

De maneira geral, os materiais foram misturados durante aproximadamente 5 minutos em velocidade lenta (140 ± 5 rpm) e 1 minuto em velocidade rápida (285 ± 10 rpm). No entanto, algumas misturas, fruto de terem um tempo de presa muito reduzido, foram submetidas a um tempo de mistura inferior com pequenas adições de água desmineralizada durante o processo.

Uma vez concluída a mistura, a pasta é então vertida para um molde de silicone com dimensões $20 \times 20 \times 20 \text{mm}^3$ e posteriormente esse molde é colocado na mesa vibratória, de forma a retirar o ar em excesso no interior das amostras.



Figura 13 - Moldes utilizados para o fabrico das pastas

A desmoldagem das amostras foi feita quando as mesmas se apresentavam consistentes, de forma a não danificar o provete no ato da desmoldagem. Algumas misturas foram desmoldadas em menos de 24h, enquanto outras, ao fim de mais de 7 dias ainda não apresentavam qualquer cura. Todas as amostras foram curadas a temperatura ambiente e foram ensaiadas à compressão aos 14 e 28 dias.



Figura 14 - Provete de uma mistura com dimensões 20x20x20mm³

3.3.2. Argamassas

As argamassas realizadas neste trabalho foram baseadas na pasta que apresentou melhor resistência mecânica nos ensaios à compressão. Foram fabricadas argamassas geopoliméricas com 100%CV e híbridas com 5, 10, 20, 30 e 50% de cimento Portland. A quantidade de agregado utilizado foi de acordo com o traço convencional da argamassa de cimento 1:3, ou seja, para uma determinada quantidade de pasta (em volume) utilizou-se o triplo de agregado.

O processo de fabrico das argamassas foi parecido com o das pastas, no entanto, desta vez optou-se por misturar sempre, em primeiro lugar, o hidróxido com o silicato, sendo a água adicionada aos poucos aquando da mistura da pasta com a areia. Isto foi feito com o objetivo de aumentar o tempo de presa no processo de mistura da pasta com a areia. Uma vez misturados os ativadores, arrefeceu-se a solução.

Em seguida, colocou-se a solução na misturadora e foram adicionadas as cinzas volantes, misturando-se durante 2 minutos na velocidade lenta (140 ± 5 rpm) e 1 minuto em velocidade rápida (285 ± 10 rpm). Com as cinzas bem mescladas com a solução, foi-se adicionando, com a misturadora em velocidade lenta, a areia e a água progressivamente até a pasta envolver todo o agregado utilizado e depois misturou-se durante mais 1 minuto em velocidade rápida. Numa fase inicial, não foi possível seguir esta metodologia, pois a argamassa ganhava presa no meio do processo de preparação. Sendo assim, de forma a contornar isso, incorporou-se um aditivo (glicerol) na preparação da pasta.

Com todos os componentes misturados, procedeu-se ao ensaio de espalhamento e depois à moldagem, realizada em moldes com dimensões de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ (Fig. 15). O molde foi então preenchido até meia secção e foi colocado na mesa vibratória durante 1 minuto. De seguida, preencheu-se o resto do molde e colocou-se novamente na mesa a vibrar durante mais 1 minuto.



Figura 15 - Moldagem da argamassa

Para a realização das pastas híbridas, as percentagens de cinzas volantes e cimento a utilizar foram colocadas na folha de cálculo de forma a determinar os rácios molares das pastas. Uma vez determinados os rácios, o processo de fabrico destas pastas e argamassas foi igual às geopoliméricas.

3.3.3. Betões

Foram desenvolvidos 3 betões diferentes: 1 BAA 100%CV baseado na argamassa geopolimérica que apresentou melhor comportamento mecânico; 1 BAA híbrido (90%CV e 10%CEM) baseado na argamassa híbrida com melhores resultados; e um betão de referência com cimento Portland. A percentagem %F/%G e a percentagem de pasta utilizadas serão explicadas no capítulo 5.3.

A preparação destas pastas foi feita de igual forma em relação às das argamassas. Com a pasta em banho maria, procedeu-se à introdução dos agregados na betoneira e misturaram-se os mesmos durante 3 minutos. De seguida, adicionou-se a cinza volante, com a betoneira em funcionamento, até os agregados e as cinzas ficarem bem misturados entre si. Com as cinzas bem misturadas com o agregado, verteu-se a pasta, progressivamente, para a betoneira e misturou-se durante 5 minutos, sendo a água adicionada durante esse intervalo de tempo (Fig. 16).



Figura 16 - Processo de mistura do BAA na betoneira

A moldagem foi realizada de forma idêntica às argamassas, preenchendo-se metade do molde e colocando o mesmo na mesa vibratória durante 1 minuto e repetindo o processo para a outra metade do molde. Foram moldados 8 cubos ($100 \times 100 \times 100 \text{mm}^3$), 4 vigas ($50 \times 50 \times 200 \text{mm}^3$) e 2 cilindros $\text{Ø}100 \times \text{H}200 \text{mm}^3$ de cada mistura desenvolvida (Fig. 17).



Figura 17 - Moldagem dos BAA em moldes com dimensões $100 \times 100 \times 100 \text{mm}^3$

4. EXPLICAÇÃO DOS ENSAIOS REALIZADOS

4.1. FRX

O ensaio FRX (espectrometria de fluorescência de raios-X) consiste na irradiação de raios de alta gama de energia sobre um determinado material com o objetivo de caracterizar quimicamente o mesmo.

Esta tem sido uma técnica bastante utilizada nas últimas décadas, pois permite identificar a composição química de um material de maneira não destrutiva, assim como o estudo de sua proveniência e tecnologia de fabricação.

4.2. EDS

O ensaio de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS na literatura inglesa) é uma técnica que se baseia numa análise realizada por um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varrimento (MEV) que permite fazer uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa de amostras.

É uma técnica que permite determinar de maneira rápida e eficaz a composição química de amostras com tamanhos bastante reduzidos.

4.3. Características mecânicas

4.3.1. Resistência à compressão

A resistência à compressão das pastas e argamassas foi determinada de acordo com a norma EN 1015-11 (1999)[141]. Os ensaios foram realizados em provetes de pastas ($20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$), aos 14 e 28 dias e argamassas ($40 \times 40 \times 80 \text{ mm}^3$, que corresponde a metade do provete utilizado no ensaio à flexão) aos 28 dias. Este ensaio consiste em colocar o provete a ensaiar numa superfície com 1600 mm^2 de área e submetê-lo, através de uma superfície de igual área, a uma força gradualmente crescente até à rotura do mesmo. A carga aplicada foi aumentada continuamente a uma velocidade constante entre os 50 N/s e os 500 N/s .

Em relação aos betões, a resistência mecânica foi determinada em concordância com a norma NP EN 12390-3 (2003) [142]. Este ensaio foi realizado, aos 28 dias, em provetes cúbicos com uma aresta de 100 mm . A carga foi aplicada a uma velocidade constante dentro do intervalo de $0,2 \text{ MPa/s}$ a 1 MPa/s e aumentada de forma contínua, até à rotura do provete (Fig. 18).

A resistência à compressão é determinada através da seguinte equação:

$$R_c = \left(\frac{F}{A}\right) \quad \text{Equação 17}$$

Sendo:

- R_c – Resistência à compressão [N/mm²];
- F – Valor da carga máxima aplicada à amostra [N];
- A – Área de aplicação da carga [mm²].



Figura 18 - Ensaio à compressão de um provete de betão com dimensões 100x100x100mm³

4.3.2. Resistência à flexão

A resistência à flexão das argamassas foi determinada de acordo com a norma EN 1015-11 (1999)[141] e o objetivo deste ensaio é determinar a tensão de rotura de provetes à flexão. Foram submetidos a este ensaio provetes de argamassas geopoliméricas e híbridas com dimensões 40x40x160mm³ aos 28 dias. Este ensaio consiste em apoiar o provete a ensaiar em dois apoios e submetê-lo, a meio vão, a uma força gradualmente crescente até à rotura do mesmo. A carga foi aplicada a uma velocidade constante entre 10N/s e 50N/s.

A resistência à flexão dos betões, por sua vez, foi determinada de acordo com a norma NP EN 12390-5 (2003) [143] e foram ensaiados provetes de betões geopoliméricos, híbridos e convencionais com dimensões 50x50x200mm³ aos 56 dias. Os provetes foram submetidos a uma carga gradualmente crescente a uma velocidade constante dentro do intervalo de 0,04MPa/s a 0,06MPa/s (Fig. 19).

A tensão de rotura é determinada através da equação a seguir:

$$Rf = \left(\frac{1,5xFfxL}{BxD^2} \right)$$

Equação 18

Onde,

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



Figura 19 - Ensaio à flexão de um provete de betão

4.3.3. Estabilidade à água

O ensaio de estabilidade à água é um ensaio não normativo que permite determinar a variação da resistência à compressão e à flexão em provetes, através da comparação entre as resistências de provetes secos com provetes totalmente submersos em água. Foram submetidos a este ensaio (flexão) provetes de betão com dimensões 50x50x200mm³ aos 56 dias de idade.

Para a realização deste ensaio, metade dos provetes (dispostos na vertical) de cada mistura foram submersos em água durante 56 dias (Fig. 20) e a outra metade submetida a cura a temperatura ambiente no mesmo intervalo de tempo. Aos 56 dias todos os provetes foram ensaiados à flexão. Através dos resultados desses ensaios, foi possível determinar a percentagem de perda (ou ganho) de resistência mecânica que os provetes submersos em água sofreram.



Figura 20 - Metade dos provetes fabricados submersos em água para o ensaio de estabilidade à água

4.3.4. Resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de compressão diametral foi realizado de acordo com a norma NP EN 12390-6 (2003) [144]. Foram ensaiados provetes cilíndricos com dimensões $\text{Ø}100 \times \text{H}50 \text{mm}^3$ aos 90 dias de idade com o objetivo de determinar a resistência à tração por compressão de provetes cilíndricos, através de uma força de compressão aplicada numa zona estreita ao longo do comprimento dos mesmos.

Dada a ausência de posicionador, foi necessário marcar duas linhas (opostas uma à outra no plano axial) ao longo das quais a carga foi aplicada, de modo a definir claramente o plano de carregamento (Fig. 21).

Antes de começar o ensaio, é preciso assegurar que o provete permanece centrado quando a carga é inicialmente aplicada e selecionar uma velocidade constante de aplicação da carga compreendidas entre 0,04 e 0,06MPa/s. Assim, pode-se dar início ao ensaio, através da aplicação de uma força gradualmente crescente no provete até à rotura do mesmo.

A resistência à tração por compressão diametral é dada pela seguinte fórmula:

$$f_{cf} = \frac{2xF}{\pi xLxd} \quad \text{Equação 19}$$

Sendo:

- f_{cf} – Resistência à tração por compressão, em MPa;
- F – Carga máxima, em N;
- L – Comprimento da linha de contato do provete, em mm;
- d – Dimensão da secção transversal designada, em mm.

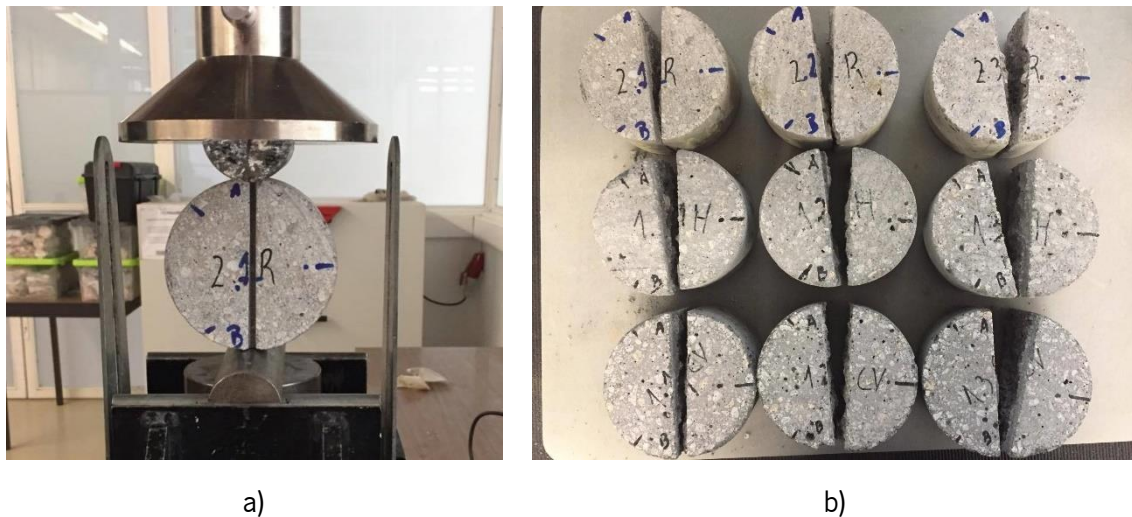


Figura 21 - Compressão diametral dos provetes, a) provete a ser ensaiado, b) provetes após o ensaio

4.4. Caracterização física

4.4.1. Absorção por imersão

O ensaio de absorção por imersão consiste em determinar a diferença entre a massa do provete totalmente imerso em água e a massa do mesmo provete seco, de forma a determinar a absorção por imersão. Foram ensaiados 6 provetes cúbicos de betão (2 BAA 100%CV, 2 BAA 90%CV 10%CEM, 2 betões de referência) aos 28 dias de idade. A massa dos provetes foi determinada de acordo com a norma NP EN 12390-7 (2003) [145] e a absorção de água por imersão através da norma LNEC E 394 (1993) [146].

Procedimento do ensaio

1. Submeter os provetes a ensaiar a um processo de secagem, colocando-os na estufa a uma temperatura de aproximadamente $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até que a variação de massa seja inferior a 0,2% ao fim de 24h;
2. Após a realização da tarefa anterior, pesam-se todos os provetes;
3. Após o registo de todas as pesagens dos provetes secos, coloca-se então os provetes num recipiente cheio de água. Os provetes devem estar totalmente imersos;
4. Passadas 24h, faz-se a pesagem de todos os provetes e repete-se o processo até os provetes apresentarem massa constante (erro $\leq 1\%$);
5. Quando os provetes estiverem saturados, regista-se o peso dentro e fora de água.

Assim, determina-se a absorção, em percentagem, através da seguinte fórmula:

$$A_i = \left(\frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \right) * 100$$

Equação 20

Onde:

- m_1 – Massa do provete saturado no ar, em g;
- m_2 – Massa do provete saturado dentro de água, em g;
- m_3 – Massa do provete seco, em g;



Figura 22 - Pesagem do provete saturado dentro de água

4.4.2. Absorção por capilaridade

A absorção de água por capilaridade determinou-se de acordo com a norma LNEC E 393 (1993) [147], permitindo assim determinar um indicador de durabilidade dos provetes a ensaiar. O ensaio realizou-se em provetes cúbicos de betão aos 28 dias de idade.

Foram submetidos a este ensaio 6 provetes de betão com dimensões 100x100x100mm³: 2 provetes de um betão convencional de referência, 2 de um betão geopolimérico com 100% CV e, por fim, 2 provetes de um betão híbrido com 90%CV na sua constituição e 10% de cimento Portland CEM I 42.5R.

O ensaio consiste em colocar os provetes dentro de uma caixa fechada, com as partes inferiores de cada provete submersas em água até a uma altura a rondar os 5 mm.

Explicação do ensaio

A realização deste ensaio é um processo simples assente nos seguintes pontos:

1. A primeira etapa deste ensaio passa por secar os provetes em estufa colocando-os na estufa a uma temperatura a rondar os $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ até atingirem uma massa constante (erro $\leq 0,2\%$);
2. Após a secagem dos provetes, estes são colocados num recipiente com altura superior aos mesmos. No entanto, os provetes não devem estar em contacto direto com o recipiente, sendo necessário um suporte (que permita o contacto da água com as faces inferiores dos provetes) a colocar no fundo do mesmo;
3. Adicionar cautelosamente a água no recipiente até que a face dos provetes em contacto com o suporte esteja submersa em água até a uma altura de aproximadamente 5mm (Fig. 23);
4. Imediatamente após a realização da tarefa anterior, inicia-se a contagem de tempo e cobre-se o recipiente para evitar a evaporação de água;
5. Efetuar pesagens em todos os provetes aos 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 1440, 1620 e 1800 minutos e, entre as pesagens, adicionar água para compensar a água absorvida pelos provetes, se necessário (Fig. 24);
6. O ensaio fica completo quando os provetes atingem uma massa constante, isto é, quando se registam diferenças de 1% entre pesagens consecutivas espaçadas de 1 dia.

Através da equação a seguir representada, determina-se a absorção de água por capilaridade (kg/m^2):

$$Ac = \left(\frac{Mi - M0}{A} \right) \times 1000 \quad \text{Equação 21}$$

Sendo,

- 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).



Figura 23 - Ensaio de absorção por capilaridade dos provetes, a) dentro do recipiente, b) fora do recipiente antes do efetuação da pesagem

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



Figura 24 - Pesagem de um provete de betão no ensaio de capilaridade

4.4.3. Resistividade

A resistência de um determinado material a um fluxo de corrente elétrica é denominada de resistividade, ou seja, quanto mais alta for a resistividade de um material, maior será a sua resistência à passagem de uma corrente elétrica pelo mesmo. Este ensaio foi determinado de acordo com a norma LMC-PE-002 (2005) [148]. O tipo e dosagem de ligante e a razão água/ligante são alguns dos fatores que têm influência na resistividade de um determinado material. A resistividade é expressa em ohm-metro ($\Omega \cdot \text{m}$) e pode ser determinada da seguinte forma:

$$\rho = \frac{2\pi aV}{I}$$

Equação 22

Em que:

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

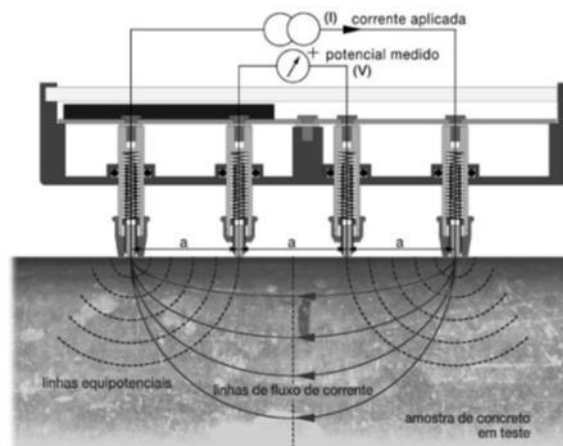


Figura 25 - Mecanismo da medição da resistividade

Este ensaio consiste na medição da resistividade de uma amostra com o auxílio de um equipamento, que através da aplicação de uma corrente entre os dois elétrodos extremos e a medição da diferença de potencial entre os dois elétrodos internos, fornece-nos a resistividade do provete ensaiado (Fig. 25).

Foram submetidos a este ensaio 6 provetes de betão com dimensões $50 \times 50 \times 200 \text{ mm}^3$, com composições idênticas aos betões utilizados nos ensaios de absorção.

Trata-se de um ensaio simples e rápido:

1. Em primeiro lugar, os provetes são colocados em água para que os mesmos fiquem com as faces molhadas e limpas;
2. O segundo passo é calibrar o equipamento e, posteriormente, colocar as pontas de leitura do mesmo submersas em água, de forma a mantê-las sempre molhadas e assim minimizar os possíveis erros de leitura;
3. Proceda-se então à realização das leituras, pressionando os elétrodos contra o provete e registando o valor da resistividade do mesmo (Fig. 26);

4. Após a leitura, coloca-se novamente as pontas de leitura em água e repete-se o processo para outra face do provete;



Figura 26 - Medição da resistividade de um provete de betão

4.4.4. Ultrassons

Este ensaio foi realizado de acordo com a NP EN 12504 – 4 (2007) [149] em provetes com dimensões de 50x50x200mm³ aos 90 dias de idade.

Trata-se de um ensaio não destrutivo que consiste em determinar a velocidade de propagação das ondas longitudinais ultrassónicas no betão. Através de um transdutor electrostático, que está em contato com a superfície do provete, vai ser produzida uma onda longitudinal. Essa onda irá percorrer a distância do provete e será convertida em sinal elétrico por um segundo transdutor, sendo então medido, com um relógio eletrónico, o tempo de percurso do impulso vibratório. Este ensaio permite inferir a porosidade de uma amostra, visto que, quanto maior for a velocidade de propagação de ultrassons através da mesma, menor será a sua porosidade.

Os transdutores foram colocados em faces opostas (transmissão direta), conforme se pode ver na figura 27.

Este ensaio foi realizado da seguinte forma:

1. Limpeza das faces do provete onde se colocaram os transdutores com o objetivo de retirar todos os resíduos presentes;
2. Calibração do aparelho na barra de calibração com um desvio limite de $\pm 2\%$;
3. Aplicação de gel lubrificador na parte de contato dos transdutores;

4. Colocação dos transdutores nas faces opostas do provete, pressionando-os contra o provete a ensaiar;
5. Registo do tempo de propagação da onda apresentado no aparelho.

Uma vez determinado o tempo de propagação da onda no provete, é possível determinar a velocidade de propagação dos ultrassons através da seguinte fórmula:

$$V = \frac{L}{T}$$

Equação 23

Sendo:

- V – Velocidade de propagação dos ultrassons (m/s)
- L – Comprimento de percurso (m)
- T – Tempo que os ultrassons levam a atravessar o comprimento de percurso (μ s)



Figura 27 - Ensaio de ultrassons a um provete de betão

4.4.5. Migração de cloretos em regime não estacionário – CTH

O ensaio em questão permite determinar o coeficiente de difusão de cloretos no betão. Foram ensaiados, aos 90 dias, 1 provete de betão de cada mistura com dimensões $\text{Ø}100 \times \text{H}200 \text{mm}^3$, sendo que cada provete foi cortado em 3 partes com uma altura de $50 \pm 2 \text{mm}$.

De acordo com a especificação do LNEC E 463 (2004) [150], este ensaio foi realizado de acordo com a seguinte metodologia:

1. Serragem dos provetes cilíndricos $\varnothing 100 \times H 200 \text{mm}^3$, de forma a obter 3 provetes $\varnothing 100 \times H 50 \text{mm}^3$. Uma vez obtidos, escovam-se e lavam-se as rebarbas da superfície do provete e limpa-se o excesso de água;
2. Introdução dos provetes na câmara de vácuo e redução da pressão da câmara a uma gama de pressões de 10 – 50mbar em poucos minutos. Mantém-se os provetes a vácuo durante 3 horas;
3. Com a bomba de vácuo em funcionamento, enche-se a câmara de vácuo com solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até os provetes ficarem totalmente submersos e mantém-se a vácuo durante mais 1 hora;
4. Deixa-se entrar o ar entrar na câmara e mantém-se os provetes na solução durante 18 ± 2 horas;
5. Enche-se o reservatório catódico com cerca de 12l da solução catódica (solução a 10% em massa de NaCl em água da torneira);
6. Coloca-se a manga de borracha em cada amostra e aperta-se com duas braçadeiras de inox e, em seguida, coloca-se no reservatório catódico;
7. Entorna-se 300ml de solução anódica (NaOH 0,3N em água, aproximadamente 12g NaOH em 1l de água) na manga sobre o provete;
8. Imerge-se o ânodo na solução anódica e, em seguida, liga-se o cátodo ao polo negativo da fonte de alimentação e o ânodo ao polo positivo;
9. Liga-se a fonte de alimentação, com uma voltagem pré-estabelecida de 30V, e regista-se a intensidade da corrente inicial que passa pelos provetes;
10. Se necessário, ajusta-se a voltagem, e anota-se novamente a corrente inicial e a temperatura inicial em cada solução anódica;
11. Escolhe-se a duração do ensaio apropriada para cada mistura e regista-se a intensidade da corrente e a temperatura finais antes de terminar o ensaio;
12. Desmonta-se e lava-se o provete com água da torneira e, posteriormente, limpa-se o excesso de água da superfície do provete;
13. Parte-se os provetes por compressão diametral em duas partes e escolhe-se a parte que tenha a secção de separação o mais perpendicular possível relativamente aos topos para efetuar a medição de profundidade de penetração (Fig. 28);
14. Pulveriza-se a secção com uma solução de AgNO_3 0,1M;
15. Passados ± 15 minutos, quando o precipitado branco do cloreto de prata for claramente visível, mede-se a profundidade de penetração (com um paquímetro digital) desde o centro até ambos

os bordos, até obter 7 profundidades. O espaçamento entre cada uma dessas profundidades deve ser de 10mm;

16. Calcula-se o coeficiente de difusão em regime não estacionário a partir da seguinte fórmula:

$$D = \frac{RT}{zFE} * \frac{x_d - \alpha\sqrt{x_d}}{t} \quad \text{Equação 24}$$

Em que:

$$E = \frac{U - 2}{L}$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} * \text{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_o} \right)$$

D – Coeficiente de difusão em regime não estacionário m²/s;

z – Valor absoluto da valência do ião, para os cloretos, z = 1;

F – Constante de Faraday: F = 9,648x10⁴ J/(V.mol);

U – Valor absoluto da voltagem aplicada, V;

R – Constante dos gases perfeitos; R = 8,314 J/(K.mol)

T – Valor médio das temperaturas inicial e final no anólito (graus Kelvin);

L – Espessura do provete, m;

x_d = Valor médio da profundidade de penetração, m;

t – Duração do ensaio, s;

erf⁻¹ – Inverso da função erro;

c_d = Concentração de cloretos para a qual ocorre mudança de cor, c_d ≈ 0,07N para betão com cimento CEM I;

c_o = Concentração de cloretos no católito, c_o ≈ 2N;

Visto que erf⁻¹ (1 - $\frac{2x_{0,07}}{2}$) = 1,28, pode-se usar a seguinte equação:

$$D = \frac{0,0239(273+T)L}{(U-2)t} \left(x_d - \frac{0,0238\sqrt{(273+T)Lx_d}}{U-2} \right) \text{ onde:}$$

D – Coeficiente de difusão no estado não estacionário, x10⁻¹² m²/s;

U – Valor absoluto da voltagem aplicada, V;

T – Valor médio das temperaturas inicial e final no anólito, °C;

L – Espessura do provete, mm;

t – Duração do ensaio, h;



a)



b)

Figura 28 - Ensaio de migração de cloretos, a) provetes envoltos da manga de borracha no recipiente catódico, b) metades de um provete após o ensaio

5. ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1. Pastas

Todas as pastas fabricadas nesta dissertação foram baseadas em cinza volante (100%) e curadas a temperatura ambiente.

Tabela 8 - Misturas fornecidas pelo Minitab e respectivas composições

Data							SiO ₂	0,894
Módulo SiO ₂ / Al ₂ O ₃	(4,4	5,9)	Módulo Central SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5,15	Al ₂ O ₃	0,223
Módulo Na ₂ O / SiO ₂	(0,12	0,27)	Módulo Central Na ₂ O / SiO ₂	0,20	Quantidade de Precursor (g)	100,000
L/S	0,400							

Mistura Central				Dimensionamento de Misturas Estatísticas						
Módulo SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Módulo Na ₂ O / SiO ₂	Massa dos Ativadores (g)		Número de Misturas	Módulos Molares			Massa dos Ativadores (g)		Água da Mistura (g)
		NaOH	Na ₂ SiO ₃		Si/Al	Na/Si	Na/Al	Na ₂ SiO ₃	NaOH	
5,15	0,20	49,68	11,97	2	5,90	0,12	0,71	82,48	2,794	4,94
				12	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				10	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				7	5,15	0,09	0,46	49,68	2,246	19,11
				9	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				11	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				8	5,15	0,30	1,55	49,68	21,703	26,89
				5	4,09	0,20	0,80	3,28	13,812	44,09
				13	5,15	0,20	1,00	49,68	11,975	23,00
				4	5,90	0,27	1,59	82,48	18,556	11,24
				1	4,40	0,12	0,53	16,87	7,397	35,56
				6	6,21	0,20	1,21	96,07	10,137	1,92
				3	4,40	0,27	1,19	16,87	19,152	40,26

Na tabela 8, estão representadas as 9 diferentes misturas fornecidas pelo *software* Minitab, sendo possível verificar os rácios molares de cada mistura, assim como a quantidade de ativador e água a utilizar no fabrico das mesmas. Inicialmente, o objetivo era ensaiar à compressão as pastas aos 7 e 28 dias, no entanto, devido ao não endurecimento de algumas misturas ao fim de 7 dias de cura, optou-se por ensaiar os provetes aos 14 e 28 dias. Por outro lado, é importante salientar que também houve pastas que, fruto de uma reação exotérmica muito forte durante a realização das mesmas, ganhavam presa muito rápido, sendo, algumas vezes, impossível moldar.

Na tabela 9, estão representados os valores da tensão de rotura de todas as pastas fabricadas, aos 14 e 28 dias. A mistura 7, aos 14 dias, foi a que apresentou maior resistência (21.56MPa), enquanto que a 4, foi a que registou piores resultados (3.40MPa) com os mesmos dias de cura. Quanto aos 28 dias,

a mistura central (C) foi a que apresentou melhor comportamento (26.45MPa), ao contrário da mistura 5 (9.78MPa).

Tabela 9 - Tensão de rotura à compressão das pastas aos 14 e 28 dias

Mc - 4.4 - 5.9; 0.12-0.27; 0.2				
Mistura	Tempo de Cura (d)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
1	14	12,60	1,87	14,87%
2		15,82	1,58	9,96%
3		6,42	0,90	14,04%
4		3,40	0,32	9,47%
5		19,88	1,05	5,28%
6		3,76	0,69	18,44%
7		21,56	2,05	9,50%
8		7,18	0,69	9,59%
C		14,07	3,72	26,43%
1	28	21,36	2,59	12,13%
2		18,97	1,96	10,36%
3		11,92	1,63	13,67%
4		22,85	2,62	11,48%
5		9,78	1,12	11,43%
6		18,43	0,83	4,50%
7		21,31	2,50	11,75%
8		15,34	2,23	14,54%
C		26,45	3,01	11,38%

Na figura 29, onde estão representadas as tensões de rotura aos 14 e 28 dias de todas as misturas, é notório que a mistura que apresentou maior aumento de resistência foi a 4, passando de uma tensão de rotura de 3MPa aos 14 dias para 23MPa aos 28 dias. As misturas 3, 6 e 8 também apresentaram aumentos de resistência de 100% ou mais. Isso deve-se à presença de quantidades significativas de NaOH no sistema, visto que o desenvolvimento de força, a temperatura ambiente, é lento na ativação com hidróxido. Por sua vez, as misturas 5 e 7 (no caso da mistura 7 a diferença é residual, ao contrário da mistura 5) sofreram reduções na resistência à compressão aos 28 dias. A retração observada nessas misturas, principalmente a 5, explica essa descida.

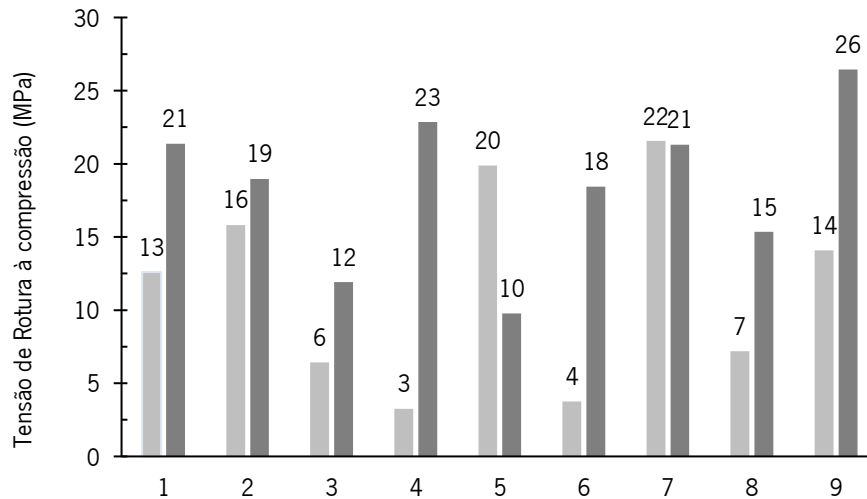


Figura 29 - Representação gráfica das tensões de ruptura à compressão das pastas aos 14 e 28 dias

5.1.1. Metodologia de superfície de resposta do *software* Minitab

Uma vez ensaiadas as misturas aos 14 e 28 dias, é agora possível determinar as relações molares ótimas através da metodologia de superfície de resposta.

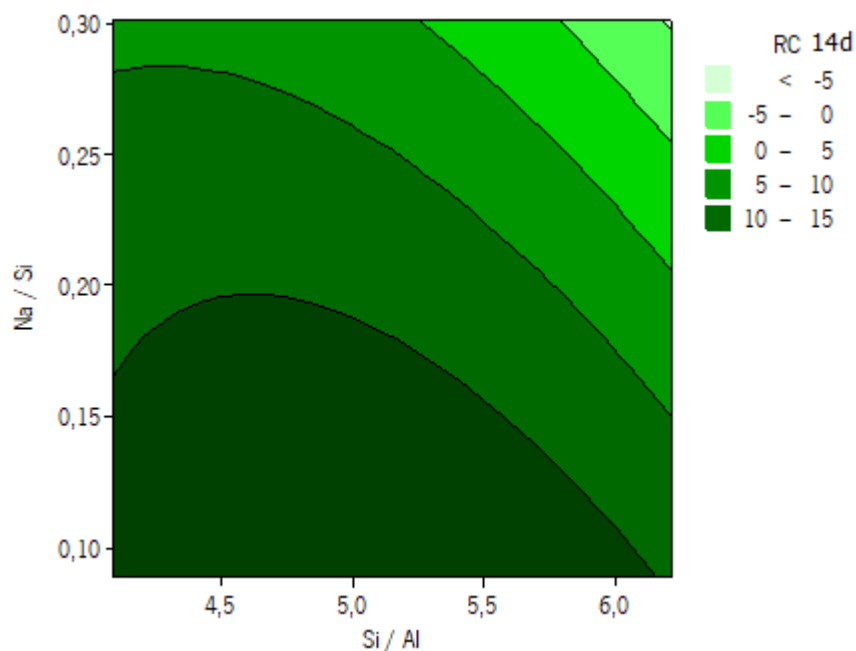


Figura 30 - Superfície de resposta das pastas aos 14 dias

Na figura 30, que representa a superfície de resposta das pastas aos 14 dias, é possível verificar que as misturas que irão apresentar melhor resistência à compressão aos 14 dias (acima de 15MPa) são aquelas que estão inseridas na zona verde mais escura, entre os intervalos de, aproximadamente, 4 e

6,2 para a razão Si/Al e 0,09 e 0,17 para a razão Na/Si. A mistura 7, que possui relações molares compreendidas entre esses intervalos ($5,15=Si/Al$ e $0,09=Na/Si$), foi a que apresentou melhor comportamento mecânico aos 14 dias, com uma tensão de rotura de 21,56MPa.

Quanto à superfície de resposta aos 28 dias, a mesma está representada na figura 31.

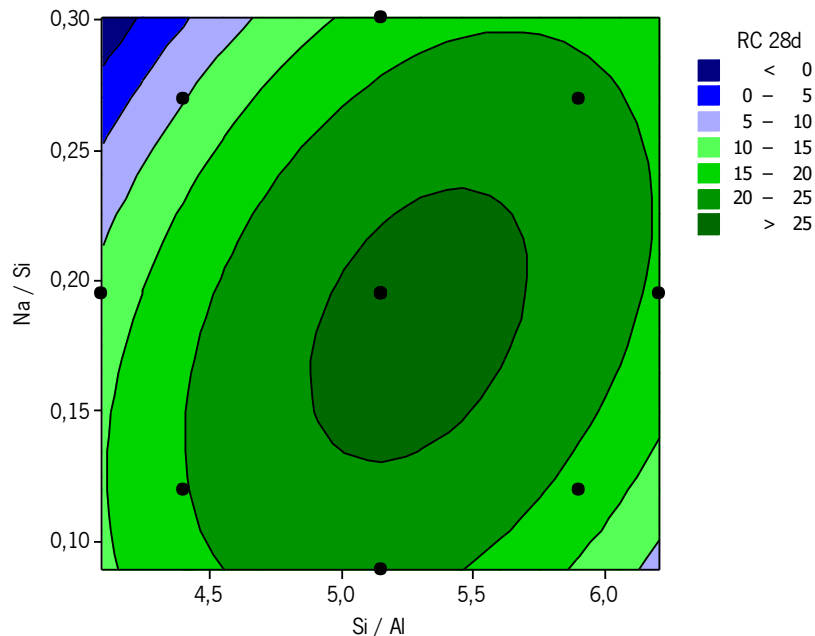


Figura 31 - Superfície de resposta das pastas aos 28 dias

Observando a figura 31, é possível verificar que a única mistura realizada inserida na zona mais escura (resistências acima de 25MPa) é a central, que atingiu uma tensão de rotura média de 26,45MPa. Portanto, tudo indica que esta mistura terá relações molares muito próximas às ótimas, que servirão de base para o fabrico das argamassas.

Na figura 32, pode-se observar que o máximo das parábolas (que representa a resistência máxima) é atingido com as razões molares 5,2893 e 0,1832, para a razão Si/Al e Na/Si respetivamente, sendo estas, então, as razões molares ótimas. É possível verificar também, que estima-se que essas razões ótimas atinjam uma resistência máxima à compressão (y) de 26,3766MPa, aos 28 dias, valor ligeiramente inferior à tensão de rotura média da mistura central. Devido a isso e às relações molares ótimas não diferirem muito das da mistura central, optou-se então, por fabricar as argamassas com base na última.

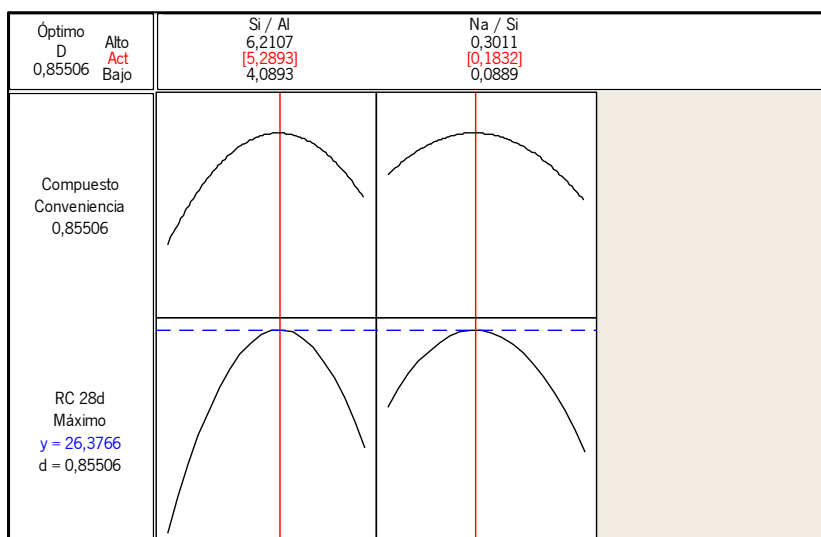


Figura 32 - Relações molares ótimas aos 28 dias determinadas pelo Minitab

É importante ressaltar que, a mistura central, apesar de ser a mais resistente, apresentava um tempo de ganho de presa demasiado curto, sendo necessário adição de água extra para completar o procedimento de mistura, visto que começava a ganhar presa no recipiente da mistura, situação que se agravou aquando do fabrico das argamassas.

5.2. Argamassas

O dimensionamento das argamassas foi feito de acordo com o traço tradicional 1:3. A quantidade de agregado utilizado foi o triplo, em volume, da quantidade de pasta. Conforme foi dito no subcapítulo anterior, a mistura central apresentava um tempo de presa reduzido, o que se agravou ainda mais na formulação das argamassas, devido ao procedimento de mistura das argamassas ser mais alargado que o das pastas e também pelo uso de agregado previamente humedecido, que fez acelerar a reação exotérmica.

Sendo assim, procedeu-se à incorporação de um aditivo (explicado no subcapítulo 5.2.2) na preparação da pasta, de forma a retardar a presa. Foi, então, feito um estudo com 3 diferentes aditivos com o objetivo de determinar qual o mais eficaz através da avaliação da resistência mecânica, tempo de presa e espalhamento das misturas realizadas.

5.2.1. Consistência das argamassas

O ensaio de consistência foi realizado de acordo com a norma EN 1015-3 (2004) [151]. Este ensaio consiste em encher metade do molde com a argamassa a ensaiar e compactar a mesma aplicando 10

pancadas com o auxílio do pilão. Em seguida enche-se o resto do molde e repete-se o procedimento. Uma vez compactada, retira-se o molde e bate-se a mesa 15 vezes em 15 segundos e, por fim, mede-se o espalhamento da argamassa na perpendicular (Fig. 33).



Figura 33 - Determinação da consistência das argamassas, a) mesa de compactação, b) espalhamento da argamassa

5.2.2. Determinação do melhor aditivo a utilizar

O principal problema enfrentado durante o desenvolvimento das argamassas foi o tempo muito reduzido de presa. De forma a contornar isso, 3 aditivos retardadores foram estudados: a sacarose, o glicerol e o plastificante. Imediatamente após o fabrico das argamassas, determinou-se o espalhamento das mesmas e cronometrou-se o tempo de presa (Tabela 10). Aos 28 dias, os provetes foram ensaiados à compressão e flexão.

Tabela 10 - Tensão de rotura à compressão, tempo de presa e espalhamento de argamassas geopoliméricas com diferentes percentagens de diferentes aditivos

Mistura	Tempo de cura (d)	Tensão de rotura (MPa)	Tempo de presa (min.)	Espalhamento (mm)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
M _{c(5,15)(0,20)-0,40}		26,75	6	-	1,10	4,10
M _{c_15% S}	28	30,91	20	170	0,76	2,47
M _{c_20% S}		24,19	30	220	1,23	5,07
M _{c_10% G}		27,61	21	179	1,03	3,73
M _{c_15% G}		31,18	27	178	2,10	6,74
M _{c_15% P}		17,14	13	240	0,52	3,05

Mc - Mistura central AAM
 S - Sacarose
 G - Glicerol
 P – Plastificante

Conforme se pode ver na tabela 10, foram realizadas 6 misturas centrais diferentes: sem aditivo, 15 e 20% de sacarose, 10 e 15% de glicerol e 15% de plastificante, sendo que estas percentagens são referentes à quantidade total de silicato de sódio utilizado na mistura. Na mistura sem aditivo não foi possível realizar o ensaio de consistência, visto que começou a ganhar presa durante o ensaio.

Tabela 11 - Tensão de rotura à flexão de argamassas geopoliméricas com diferentes percentagens de diferentes aditivos

Mistura	Tempo de cura (d)	Tensão de Rotura Flexão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
M _{c(5,15)(0,20)-0,40}		7,51	0,19	2,48
M _{c_15% S}	28	4,59	0,36	7,84
M _{c_20% S}		5,99	0,41	6,80
M _{c_10% G}		8,10	0,14	1,79
M _{c_15% G}		8,77	0,37	4,25
M _{c_15% P}		6,27	0,24	3,82

Com base na análise das tabelas 10 e 11, é possível verificar que a mistura com 15% de sacarose, apresentou resultados satisfatórios, com um tempo de presa de 20 minutos e um diâmetro de espalhamento de 170mm, no entanto, a argamassa com 20% do mesmo aditivo, apesar de ter um tempo

de presa mais alargado, apresentou-se bastante fluida, com pouca viscosidade, como se pode ver pelo diâmetro de espalhamento determinado (220mm). Em relação à resistência mecânica, verifica-se que com o aumento da percentagem deste aditivo, a tensão de rotura à compressão diminuiu, ao contrário do que aconteceu à flexão.

As misturas com glicerol, também apresentaram bons resultados e é possível observar que com o aumento da quantidade deste aditivo, verifica-se também um aumento na resistência mecânica e do tempo presa e uma redução, apesar de ser residual, do diâmetro de espalhamento.

Por fim, a mistura com 15% de plastificante foi a que apresentou piores resultados. Verifica-se que é a que incrementou menos tempo de presa em relação à mistura sem aditivo, além de ter um diâmetro de espalhamento muito alto e apresentar baixa resistência à compressão em comparação com as outras misturas.

Sendo assim, optou-se por utilizar o glicerol, com uma percentagem de 15%, visto que é o que apresenta melhores resultados mecânicos, além de apresentar valores bastante satisfatórios, tanto para o tempo de presa, como para o diâmetro de espalhamento. Esta argamassa com 15% de glicerol servirá de base para a formulação do BAA 100%CV.

Nas figuras 34 e 35 apresenta-se a representação gráfica da resistência média de rotura à compressão e flexão, respetivamente.

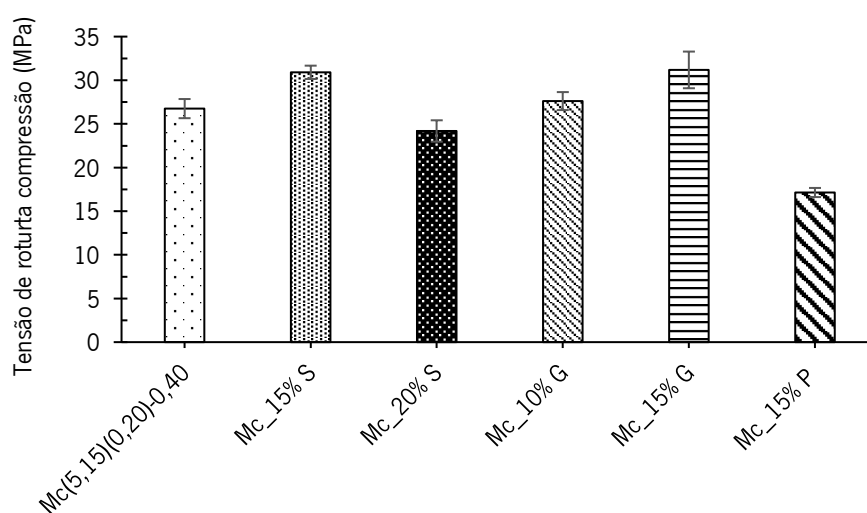


Figura 34 - Representação gráfica da tensão de rotura à compressão das argamassas

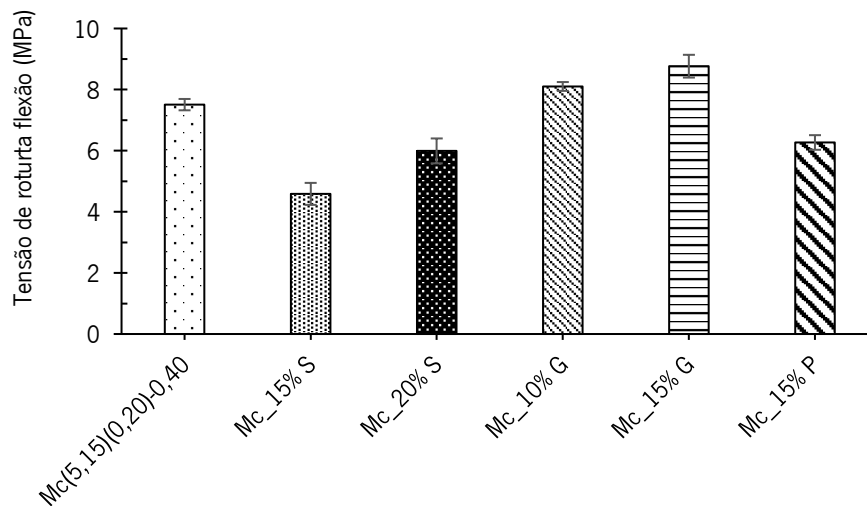


Figura 35 - Representação gráfica da tensão de rotura à flexão das argamassas

5.2.3. Argamassas híbridas

Uma vez definido o aditivo mais eficaz e a sua percentagem a utilizar, procedeu-se ao fabrico das argamassas híbridas. Realizaram-se 5 misturas com percentagens de 5, 10, 20, 30 e 50% de cimento Portland. Os provetes foram curados a temperatura ambiente e ensaiados à compressão e flexão aos 28 dias. A mistura que obteve os melhores resultados mecânicos, serviu de base para a formulação do betão híbrido.

Na tabela 12 apresentam-se os resultados obtidos no ensaio à compressão das argamassas híbridas desenvolvidas e, conforme se pode ver, a argamassa que apresentou melhores resultados à compressão foi a com 90%CV e 10%CEM com uma tensão de rotura de 35.51MPa. Esta argamassa também apresentou um tempo de presa de 68 minutos, apenas abaixo da mistura com 20%CEM (75 minutos). O diâmetro de espalhamento é praticamente constante em todas as misturas, alterando muito pouco independentemente da quantidade de cimento utilizada.

Tabela 12 - Tensão de rotura à compressão, tempo de presa e espalhamento das argamassas híbridas

Mistura	Aditivo (%)	Tempo de cura (d)	Tensão de rotura (MPa)	Tempo de presa (min.)	Espalhamento (mm)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
M _{c_0%} CEM			31,18	27	178	1,82	5,81
M _{c_5%} CEM			31,64	27	178	1,54	4,88
M _{c_10%} CEM			35,51	68	177	1,20	3,39
M _{c_20%} CEM	15 G	28	26,62	75	176	1,86	7,00
M _{c_30%} CEM			24,79	48	177	0,87	3,50
M _{c_50%} CEM			31,18	21	175	1,74	5,58

Na figura 36 está a representação gráfica da resistência média à compressão.

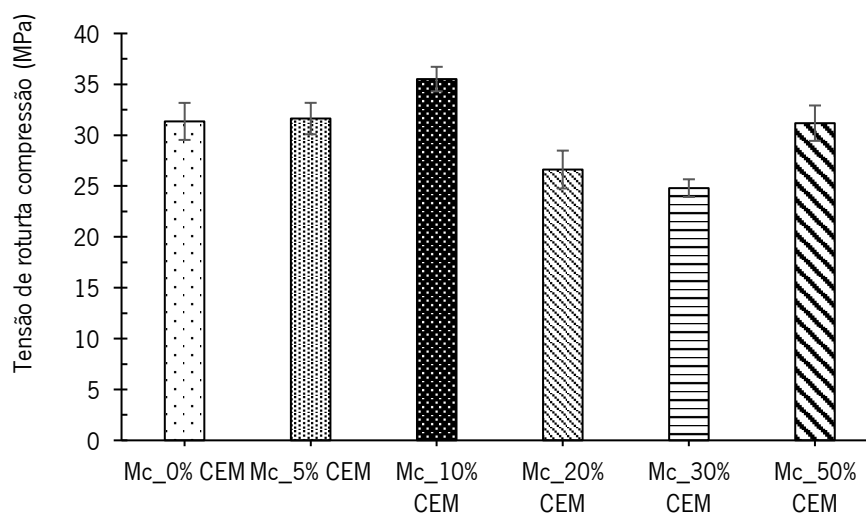


Figura 36 - Representação gráfica da resistência à compressão das argamassas híbridas

Na figura 36 é possível verificar que a argamassa que apresentou os resultados mais baixos à compressão foi a com 30%CEM seguida da de com 20%CEM, enquanto que as misturas com 0, 5 e 50%CEM apresentaram resultados muito semelhantes.

Na tabela 13 estão representados os valores médios da resistência à flexão das argamassas híbridas.

Tabela 13 - Tensão de rotura à flexão das argamassas híbridas

Mistura	Tempo de cura (d)	Tensão de Rotura Flexão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)
M _{c_0% CEM}	28	8,10	0,37	4,25
M _{c_5% CEM}		7,74	0,38	4,91
M _{c_10% CEM}		7,45	0,00	0,00
M _{c_20% CEM}		3,77	0,04	1,06
M _{c_30% CEM}		2,96	0,07	2,45
M _{c_50% CEM}		2,84	0,17	6,00

Analisando a tabela 13, pode-se verificar que a argamassa híbrida com maior resistência à flexão é a mistura com 5%CEM, com 7.74MPa, seguida da de 10%CEM, com uma tensão de rotura de 7.45MPa.

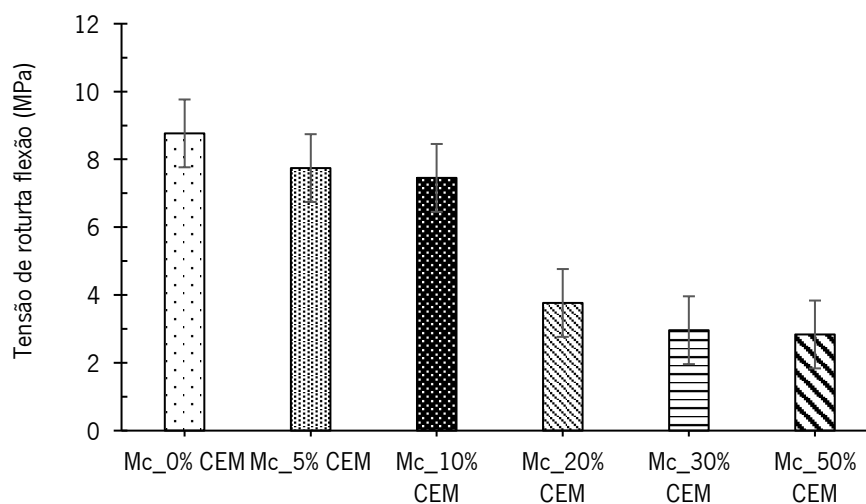


Figura 37 - Resistência à flexão das argamassas

Na figura 37, apresenta-se a representação gráfica dos valores médios da resistência à flexão e é possível observar que quanto maior for a concentração de cimento na mistura, menor será a sua resistência à flexão, registrando-se uma queda significativa de resistência entre as misturas com 10%CEM e 20%CEM.

Portanto, após a análise dos resultados à compressão e flexão, conclui-se que a argamassa híbrida mais apropriada para o fabrico de betões híbridos é a 90%CV e 10%CEM, pois é a que apresenta maior resistência à compressão, além de apresentar uma boa consistência e um tempo de presa alargado.

5.3. Betões

A primeira etapa para o desenvolvimento dos betões ativados alcalinamente passou pela determinação da percentagem ótima de grossos e finos a utilizar como agregado e, numa segunda etapa, pela realização de um estudo com o objetivo de determinar a percentagem de pasta ativada a utilizar para o fabrico dos BAA.

Após a realização destas duas etapas, procedeu-se ao fabrico de 3 betões: um betão 100%CV, um betão híbrido 90%CV e 10%CEM e, por fim, um betão de referência.

5.3.1. Determinação da percentagem ótima de agregado fino e grosso (%F/G)

Este procedimento consiste em determinar a massa volúmica de um agregado com determinada %F/G. Portanto, numa primeira fase, preencheu-se meio recipiente com agregado com uma determinada %F/G, aplicou-se 15 pancadas com um pilão e, em seguida, colocou-se o recipiente na mesa vibratória durante 1 minuto (Fig. 38). Numa segunda fase, preencheu-se o resto do recipiente e repetiu-se o processo. A realização destas tarefas permitiu compactar o agregado dentro do recipiente, reduzindo assim, os vazios na amostra em estudo.



Figura 38 - Meio molde preenchido com agregado na mesa vibratória

Em seguida, com o recipiente completamente preenchido, determinou-se a massa do agregado e dividiu-se essa massa pelo volume do recipiente, determinando-se assim, a massa volúmica. Esse procedimento foi repetido 4 vezes por cada %F/G.

Tabela 14 - Massa volúmica das diferentes percentagens de agregado

Misturas	Número	Massa Volúmica (g/cm ³)	Desvio Padrão(g/cm ³)	Coefficiente de Variação (%)
M0%F100%G	1	1,55	0,01	0,79
M10%F90%G	2	1,69	0,01	0,49
M20%F80%G	3	1,73	0,00	0,21
M30%F70%G	4	1,76	0,02	1,03
M40%F60%G	5	1,82	0,01	0,42
M50%F50%G	6	1,80	0,01	0,59
M60%F40%G	7	1,77	0,01	0,68
M70%F30%G	8	1,81	0,01	0,72
M80%F20%G	9	1,75	0,00	1,06
M90%F10%G	10	1,77	0,00	0,22
M100%F0%G	11	1,61	0,02	1,24

Na tabela 14 está representado a massa volúmica média para cada mistura estudada. Verifica-se que aquela que obteve maior massa volúmica foi a número 5, com o agregado composto por 40%F/60%G, com um valor de 1.82g/cm³.

5.3.2. Determinação da percentagem de pasta ativada a utilizar

Uma vez determinada a percentagem de finos e grossos, procedeu-se à determinação da percentagem de pasta. Foram realizadas misturas com diferentes percentagens de pasta e escolheu-se aquela que apresentou melhor comportamento.

O ponto de partida foi a realização de uma mistura com uma percentagem de pasta de 15%, em volume. O betão proveniente dessa mistura apresentou-se bastante seco (quantidade de pasta insuficiente para envolver todo o agregado) e com elevada percentagem de grossos. De maneira a contornar isso, desenvolveu-se um betão com uma percentagem de pasta de 30%, no entanto, os resultados obtidos não foram animadores, visto que o betão se apresentou novamente com elevada percentagem de grossos e, contrariamente ao anterior, bastante fluido e os fenómenos de segregação e exsudação eram visíveis. Sendo assim, realizou-se um betão com 25% e outro com 27.5% de pasta e decidiu-se alterar a %F/G para 50/50, conforme se pode ver na figura 39. Estes últimos não apresentaram os problemas observados nos betões desenvolvidos anteriormente, no entanto, tinham um tempo de presa muito reduzido, sendo necessário adicionar água extra de forma a retardar o mesmo.

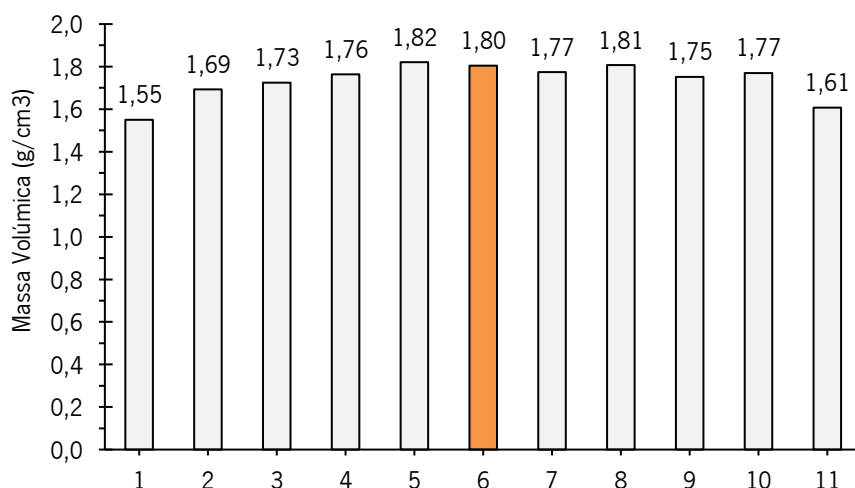


Figura 39 - Escolha da mistura 6, com 50%F/50%G, para desenvolver os BAA

Os betões foram então ensaiados à compressão aos 28 dias e apresentaram os resultados representados na tabela 15:

Tabela 15 - Tensão de rotura à compressão dos betões com diferentes percentagens de pastas

Mistura	Aditivo retardador (%)	A/L	Tempo de Cura (d)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
BAA 15%P 60G/40F				Fresco	-	-
BAA 30%P 60G/40F				Fresco	-	-
BAA 25%P 50G/50F	15	0,4	28	8,51	0,51	6,0%
BAA 27.5%P 50G/50F				24,05	0,91	3,8%

Conforme se pode ver na tabela 15, os betões com 15 e 30% de pasta e 40%F/60%G ainda não tinham curado aos 28 dias, apresentando-se frescos com fraca resistência de desmoldagem. O betão com 27.5% de pasta foi o que obteve melhores resultados, com uma tensão de rotura de 24.05MPa, valor bem acima do atingido pelo betão com 25% de pasta (8.51MPa).

A figura 40 ilustra graficamente a tabela 15.

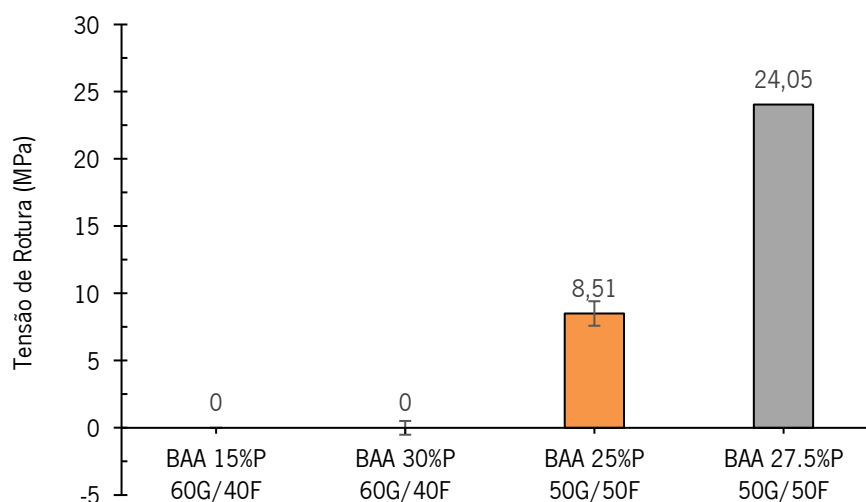


Figura 40 - Resistência à compressão dos betões desenvolvidos com diferentes percentagens de pasta

Na figura 40 é bem visível a diferença de resistências à compressão entre as duas misturas. O betão com 27.5% de pasta apresenta uma tensão de ruptura quase 3 vezes superior ao betão com 25% de pasta e isto deve-se, principalmente, ao facto de que o último possui muito mais água extra que o betão com 27.5%, devido ao tempo de presa ser mais curto.

5.3.3. Resistência à compressão

O betão geopolimérico que apresentou melhores resultados foi o com 27.5% de pasta e 50%F/50%G, portanto foram fabricados betões híbridos e de referência equivalentes. Para cada mistura, foram ensaiados 4 provetes com dimensões 100x100x100 mm³. A tabela 16 representa os valores médios de resistência à compressão dos 3 betões realizados.

Tabela 16 - Tensão de ruptura média à compressão dos betões de referência, 100%CV e 90%CV e 10%CEM

Mistura	Aditivos retardador (%)	A/L	Tempo de Cura (d)	Tensão de Ruptura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)
REF	-			54,81	1,05	1,9%
CV	15	0,4	28	24,05	0,91	3,8%
HB				6,78	0,20	2,9%

Legenda:

REF - Betão Referência

CV - BAA 27.7%P 50G/50F

100%CV

HB - 90% BAA + 10% CEM

42.5

Como se pode ver na tabela 16, a mistura que apresentou melhor comportamento foi o betão de referência, com uma tensão de rotura de 54.81MPa, valor bem superior aos atingidos pelos betões ativados alcalinamente. Na figura 41 é possível verificar também que a mistura híbrida apresentou um valor bastante baixo quando comparado com as outras duas. Essa baixa resistência deve-se, principalmente, ao tempo de ganho de presa curto, visto que o mesmo é acelerado com o aumento de CaO, que é o principal constituinte do cimento Portland. Como se sabe, os BAA 100%CV desenvolvidos já possuíam tempos de presa reduzidos e, devido ao maior teor de CaO, a mistura híbrida fabricada apresentou um tempo de presa ainda mais reduzido, sendo necessário a adição de bastante água extra de forma a contornar esse obstáculo.

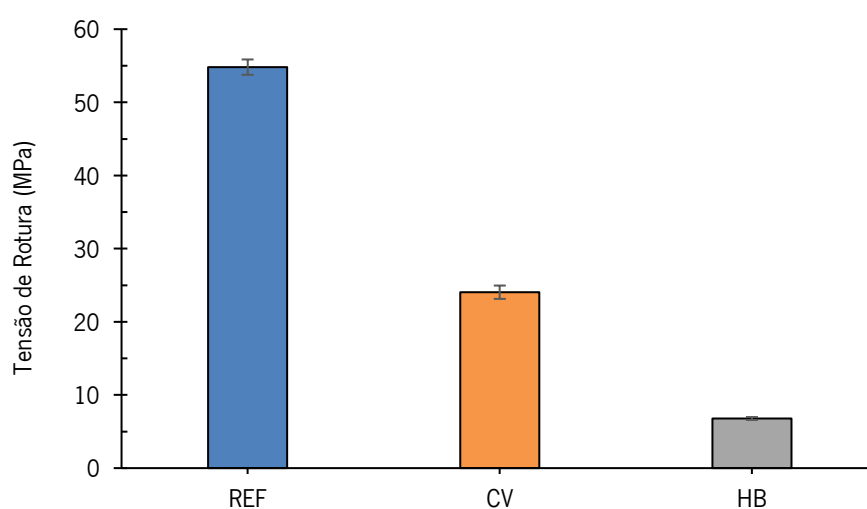


Figura 41 - Resistência à compressão dos betões

5.3.4. Estabilidade à água à flexão

Foram submetidos a este ensaio 2 provetes de cada mistura com dimensões 50x50x200mm³. Estes provetes foram submersos em água durante 56 dias após a desmoldagem e foram então ensaiados à flexão.

Na tabela 17 estão representadas as tensões de rotura média à flexão dos provetes ensaiados, onde é possível ver as resistências à flexão dos provetes que estiveram submersos em água, assim como os que não estiveram.

Tabela 17 - Tensões de rotura média à flexão dos provetes saturados e não saturados

Mistura	Tensão de Rotura Média à Flexão (MPa)	Desvio Padrão(N)	Coefficiente de Variação (%)
REF _{NSat}	6,62	0,03	0,49%
REF _{Sat}	7,70	0,92	11,92%
CV _{NSat}	2,67	0,14	5,34%
CV _{Sat}	2,86	0,39	13,51%
HB _{NSat}	1,45	0,07	5,05%
HB _{Sat}	0,45	0,07	14,73%

Na figura 42, está representado graficamente as resistências à flexão dos betões e pode-se verificar que o betão de referência e o 100%CV, quando curados dentro de água, apresentaram melhor resistência. Isso significa que estes betões curaram melhor dentro de água, pois desta forma, evitou-se a evaporação da água utilizada no fabrico das misturas, mantendo assim, a quantidade de água necessária para a hidratação da pasta.

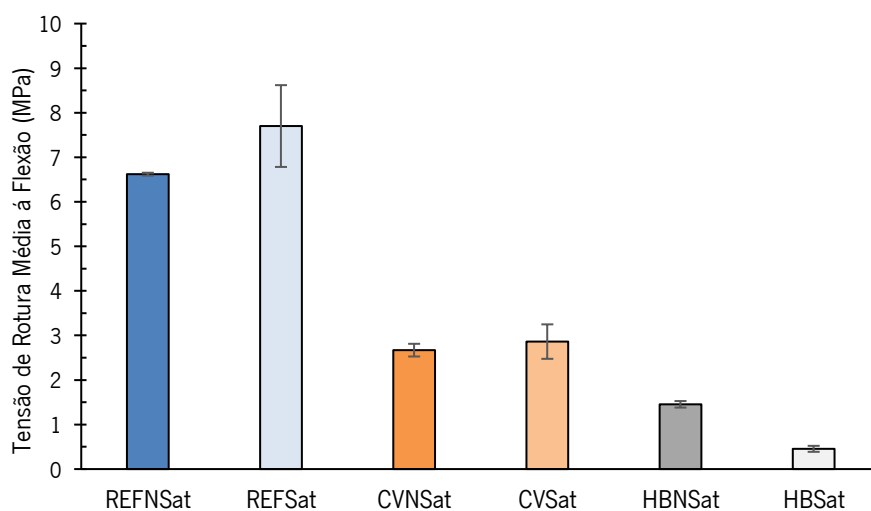


Figura 42 - Representação gráfica das tensões de rotura à flexão dos provetes saturados e não saturados

5.3.5. Resistência à tração por compressão diametral

Foram submetidos a este ensaio 3 provetes cilíndricos de cada mistura, com um diâmetro de 100mm e uma altura a rondar os 50mm. A tensão média de rotura dos betões ensaiados está representada na tabela 18 e é possível verificar que as misturas com maior densidade aparente apresentam também uma maior tensão de rotura.

Tabela 18 - Tensões de rotura à tração por compressão diametral dos betões em estudo

Misturas	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura (d)	Densidade Aparente (kg/m ³)	Tensão de Rotura (MPa)	Desvio Padrão(MPa)	Coefficiente de Variação (%)
REF	Ambiente	90	2281,81	6,50	0,37	5,73%
CV			2115,51	1,86	0,16	8,70%
HB			2084,20	0,65	0,16	25,38%

Na figura 43, representa-se graficamente os valores médios da resistência à tração por compressão diametral. Através da análise do gráfico, percebe-se que este ensaio segue a tendência dos outros ensaios mecânicos realizados, com o betão híbrido a apresentar o pior comportamento, seguido do betão 100%CV.

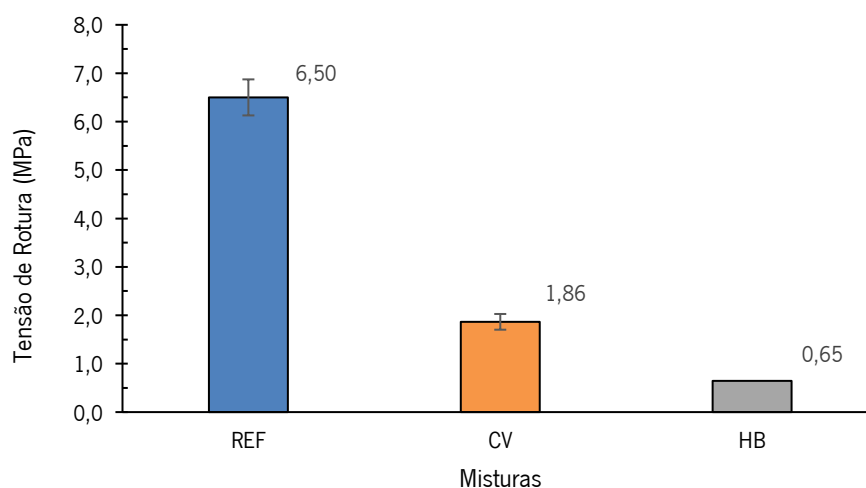


Figura 43 - Representação gráfica da resistência à compressão diametral dos betões

As figuras 44 a 46 representam graficamente a força de rotura, em N, em função do deslocamento da máquina de ensaio, em mm, dos 3 provetes de cada mistura.

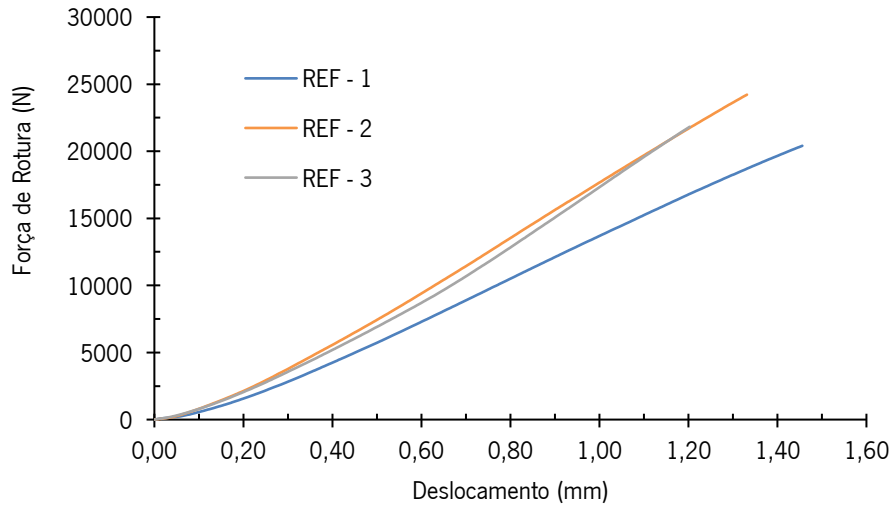


Figura 44 - Força de rotura nos provetes do betão de referência em função do deslocamento

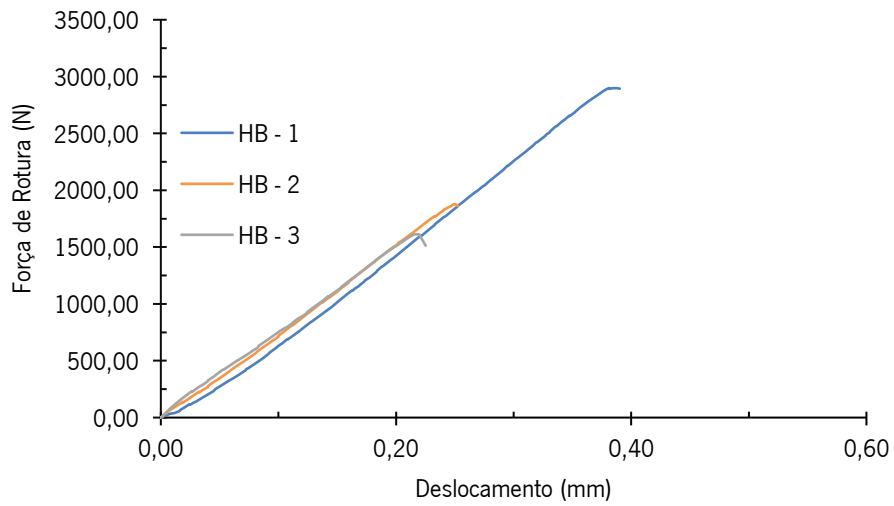


Figura 45 - Força de rotura nos provetes híbridos em função do deslocamento

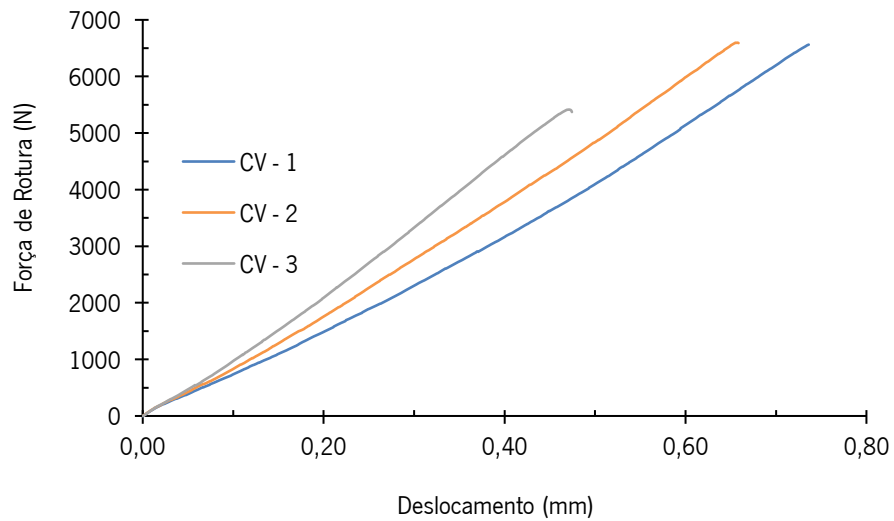


Figura 46 - Força de rotura nos provetes 100%CV em função do deslocamento

5.3.6. Absorção por imersão

Foram submetidos a este ensaio dois provetes 100x100x100mm³ de cada betão desenvolvido. O objetivo do ensaio da absorção por imersão é determinar qual das misturas absorve mais água, que está diretamente relacionado com a porosidade das mesmas. Na tabela 19 é possível verificar a absorção média dos 3 betões ensaiados.

Tabela 19 - Absorção média por imersão dos betões desenvolvidos

Absorção de Água por Imersão			
Mistura	Absorção média (%)	Desvio Padrão (%)	Coefficiente de Variação (%)
REF	12,29%	0,11%	0,88%
CV	11,98%	0,28%	2,37%
HB	17,02%	0,27%	1,59%

Conforme se pode ver, tanto na tabela 19 como na representação gráfica da figura 47, o betão híbrido foi o que apresentou maior absorção média, com um valor de 17.02%. Isto significa que é a mistura mais permeável entre as que foram ensaiadas, com uma elevada porosidade, o que ajuda a explicar o fraco desempenho mecânico desta mistura quando comparado com as outras. Por sua vez, o betão 100%CV é o que tem menor taxa de absorção, com um valor de 11.98%.

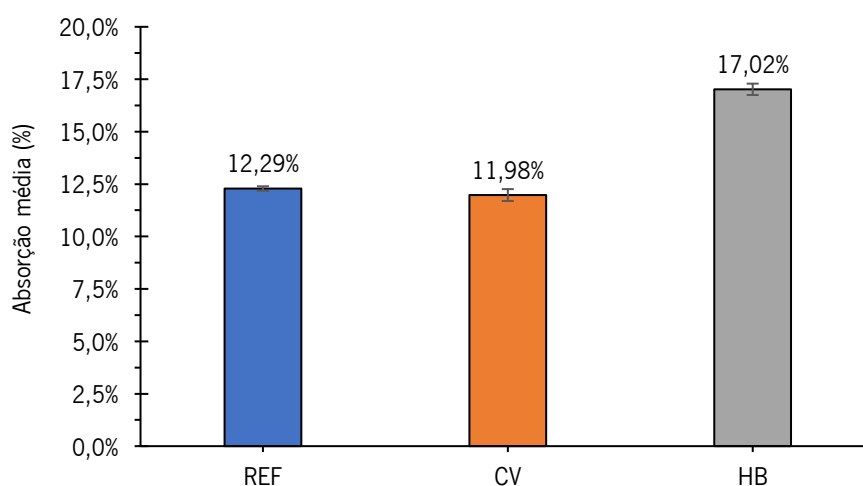


Figura 47 - Representação gráfica da absorção média dos betões

5.3.7. Absorção por capilaridade

Para a determinação do coeficiente de absorção por capilaridade recorreu-se à especificação LNEC E393. Estes coeficientes são determinados graficamente através da obtenção da curva de absorção capilar, sendo esta curva obtida, nos primeiros instantes do ensaio, através do traçado da quantidade de água absorvida por unidade de área do provete (kg/m^2) em função da raiz quadrada do tempo (\sqrt{t}).

A equação da reta de aproximação das leituras feitas durante o ensaio fornece-nos o coeficiente de absorção por capilaridade, como se pode ver na figura 48.

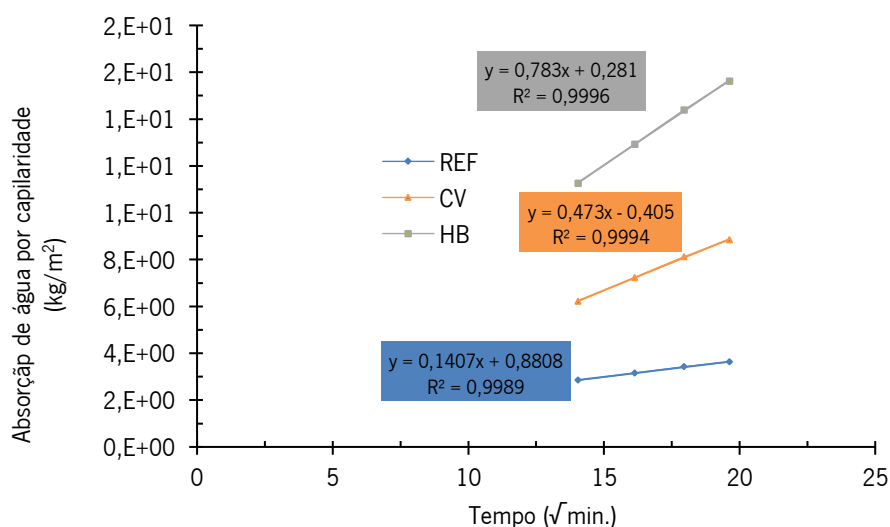


Figura 48 - Equações da reta e respetivos coeficientes de absorção por capilaridade

Na tabela 20, onde estão apresentados os coeficientes de capilaridade, é possível verificar que a mistura híbrida é aquela que possui o coeficiente mais elevado. Este facto deve-se, principalmente, conforme foi visto na secção anterior, à elevada porosidade desta mistura e também à absorção de água por parte do cimento para a hidratação.

Tabela 20 - Coeficiente de absorção por capilaridade dos betões em estudo

Misturas	Coef. de absorção por capilaridade - kg / ($\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$)
REF	1,41E-01
CV	4,73E-01
HB	7,83E-01

A figura 49 representa graficamente a tabela 20, e é possível observar que o betão de referência é o que apresenta menor coeficiente de absorção por capilaridade, com um valor consideravelmente inferior em

relação aos outros betões. O betão geopolimérico apresentou um coeficiente superior ao triplo do betão de referência. Por sua vez, a mistura híbrida apresentou um valor que supera 5 vezes o coeficiente da mistura de referência.

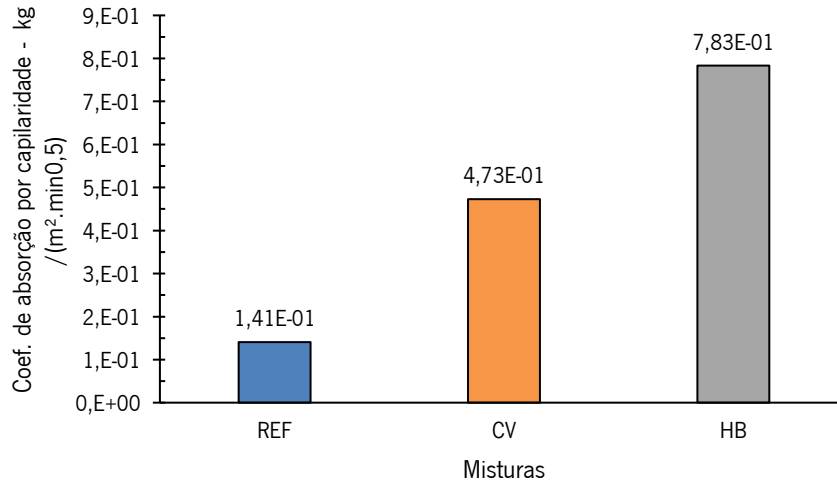


Figura 49 - Representação gráfica dos coeficientes de absorção

Na figura 50 está representado o gráfico resultante do ensaio.

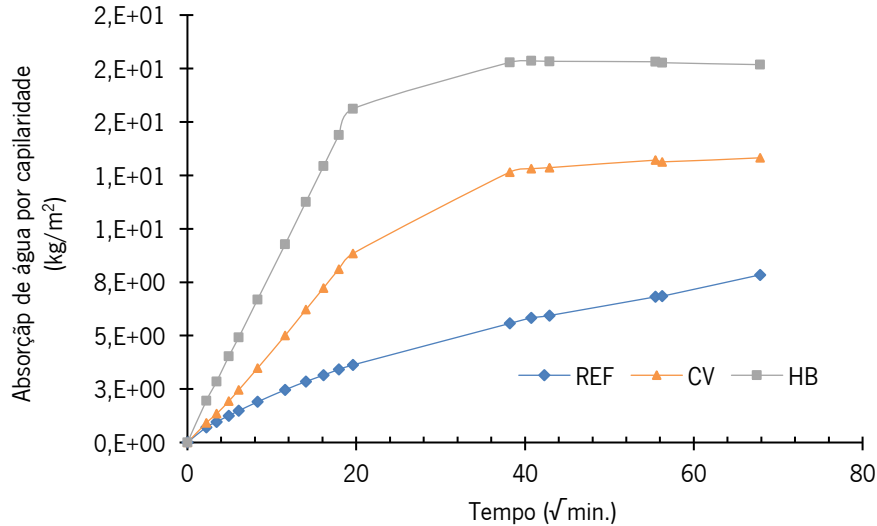


Figura 50 - Absorção de água por capilaridade das misturas em função do tempo

No gráfico da figura 51 está representado a absorção média por imersão e o coeficiente de capilaridade em função da resistência média à compressão das misturas. É possível observar que o betão híbrido possui valores significativamente superiores no que diz respeito à absorção média e coeficiente de capilaridade quando comparado com os outros dois. Isto significa que é uma mistura com alta porosidade, e as baixas tensões de rotura atingidas pela mistura em questão são reflexo disso mesmo.

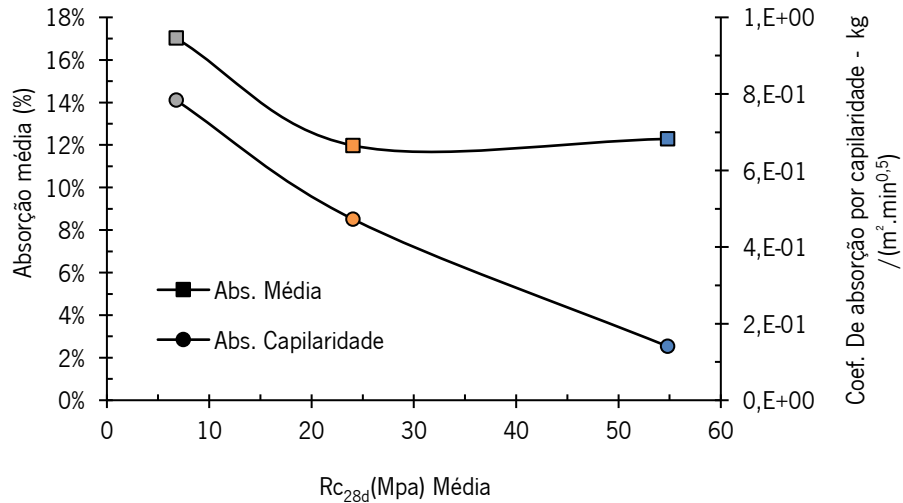


Figura 51 - Absorção média por imersão e por capilaridade em função da resistência à compressão

5.3.8. Resistividade

Os valores médios de resistividade das misturas em estudo estão representados na tabela 21, sendo possível verificar que a mistura de referência é aquela que, por larga margem, apresenta maior resistividade, com um valor de 26,55 K Ω .cm.

Tabela 21 - Valores médios das resistividades nos betões ensaiados

Misturas	Resistividade (K Ω .cm)		Coeficiente de Variação (%)
	Valores Médios	Desvio Padrão(K Ω /cm)	
REF	26,55	1,17	4,39%
CV	6,93	0,17	2,47%
HB	5,49	0,12	2,12%

Conforme se pode ver no gráfico da figura 52, o betão híbrido foi o que apresentou menor resistividade seguido do betão 100%CV. Estes valores baixos, comparados com o betão de referência, devem-se à maior porosidade destas misturas, assim como à maior relação A/L, visto que foi necessário adicionar água extra no fabrico dos BAA para contornar o curto tempo de presa que estes apresentavam.

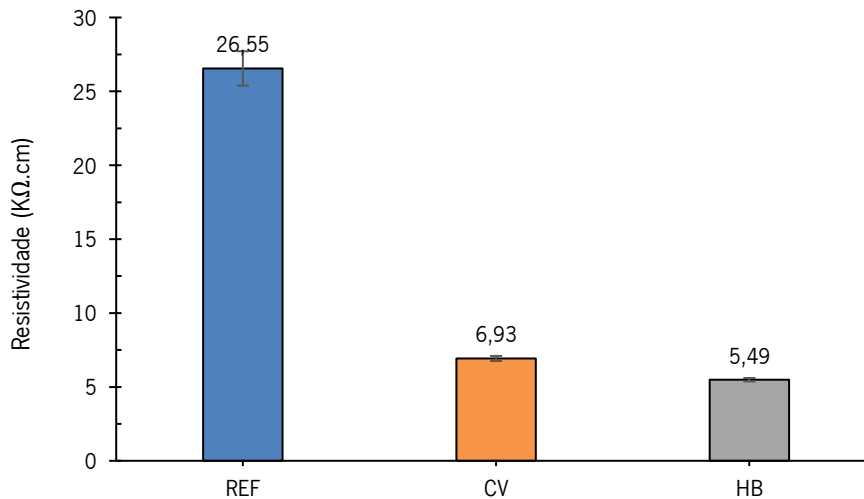


Figura 52 - Representação gráfica das resistividades dos betões

5.3.9. Ultrassons

Este ensaio foi realizado em vigas 50x50x200mm³, com os transdutores posicionados nas faces opostas mais distantes. Foram ensaiados dois provetes de cada mistura e realizaram-se 4 leituras por cada provete. A tabela 22 apresenta a velocidade de propagação dos ultrassons nos provetes ensaiados.

Tabela 22 - Velocidade de propagação dos ultrassons nos betões

Mistura	V _{média} (m/s)	Desvio Padrão(m/s)	Coefficiente de Variação (%)
REF	3704	27	0,74%
CV	2734	17	0,62%
HB	2230	58	2,62%

Conforme se pode ver na tabela 22, o betão de referência foi aquele que apresentou maior velocidade média de propagação dos ultrassons, seguido do betão 100%CV.

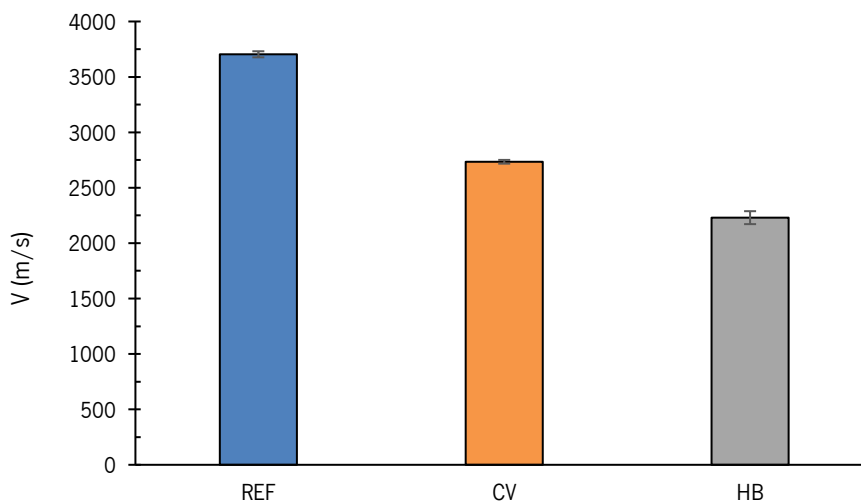


Figura 53 - Representação gráfica da velocidade de propagação de ultrassons nos betões

Na figura 53 está a representação gráfica da tabela 22, na qual é possível verificar que o betão híbrido foi o que apresentou menor velocidade média de propagação de ultrassons. Isto comprova, mais uma vez, a alta porosidade destas misturas, visto que quanto menor for a velocidade de propagação dos ultrassons no provete, maior será a sua porosidade.

5.3.10. Migração de cloretos por migração em regime não estacionário – CTH

Foram submetidos a este ensaio 3 provetes cilíndricos ($\emptyset 100 \times H 50 \text{mm}^3$) de cada betão. Na tabela 23 estão apresentados os valores do coeficiente de difusão de cloretos.

Tabela 23 - Coeficiente de difusão de cloretos das misturas ensaiadas

Misturas	D_{NSM} (m^2/s)	Desvio padrão (m^2/s)	Coefficiente de variação (%)
REF	11,89	2,79	23,47%
CV	18,81	1,64	8,74%
HB	16,91	1,20	7,12%

Analisando a figura 54, é possível verificar que a mistura que apresentou menor coeficiente de difusão foi o betão de referência, com um valor consideravelmente inferior aos restantes. Por sua vez, os BAA apresentaram um coeficiente mais elevado, comprovando que estes materiais são mais suscetíveis à penetração de cloretos.

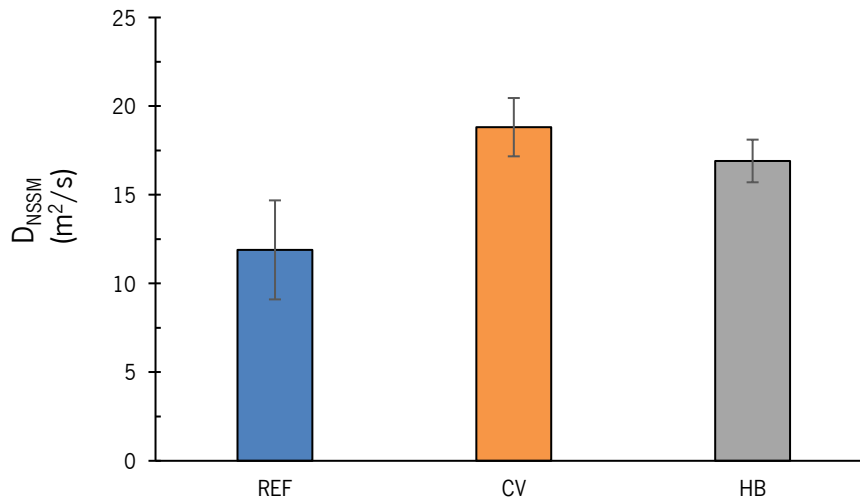


Figura 54 - Representação gráfica dos coeficientes de difusão de cloretos

5.3.11. Ensaio de abaixamento (Slump test)

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma NP EN 12350-2 (2002) [152] e tem como objetivo determinar a consistência do betão fresco. O ensaio de abaixamento consiste em encher o molde tronco-cónico em 3 camadas do betão a ensaiar, sendo que essas camadas têm de corresponder a aproximadamente 1/3 da altura do molde. Cada camada é compactada com 25 pancadas, distribuídas uniformemente sobre a secção transversal de cada camada, através do varão de compactação. Em seguida, executa-se a desmoldagem num intervalo de 5 a 10s através de um movimento firme para cima sem transmitir movimentos laterais ou torsionais ao betão e, por fim, mede-se e regista-se o abaixamento, que é a diferença entre a altura do molde e o ponto mais alto da amostra ensaiada (Fig. 55).

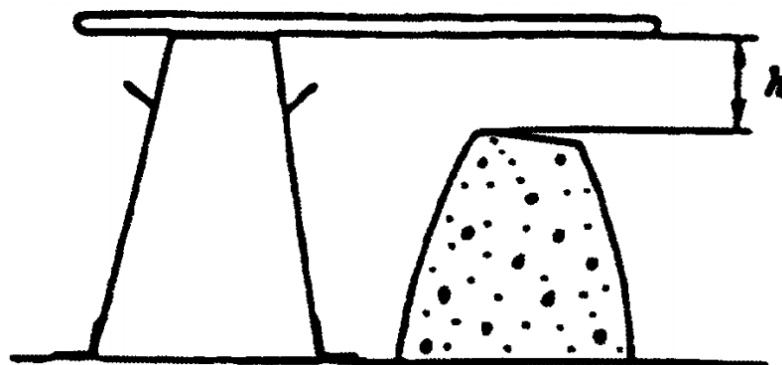


Figura 55 - Medição do abaixamento [152]

BAA 100%CV

O betão geopolimérico fabricado apresentou um abaixamento de 50mm, pertencendo assim à classe de abaixamento S2, segundo a norma NP EN 206-1 (2007) [153]. É importante ressaltar que no momento do ensaio, o betão começou a ganhar presa.



Figura 56 - Abaixamento do BAA 100%

BAA 90%CV10%CEM

O betão híbrido exibiu um abaixamento de 60mm, abaixamento esse que o coloca também na classe S2. Tal como no ensaio de abaixamento do betão geopolimérico, neste betão também se verificou ganho de presa no decorrer do ensaio.



Figura 57 - Abaixamento do BAA 90%CV10%CEM

Betão de referência

O betão de referência desenvolvido apresentou um abaixamento de 110mm, pertencendo assim à classe S3.



Figura 58 - Abaixamento do betão de referência

Este ensaio só é válido no caso de se verificar um abaixamento verdadeiro (ver figura 59), no qual o betão permaneça substancialmente intacto e simétrico, tal como se verificou nos betões ensaiados.

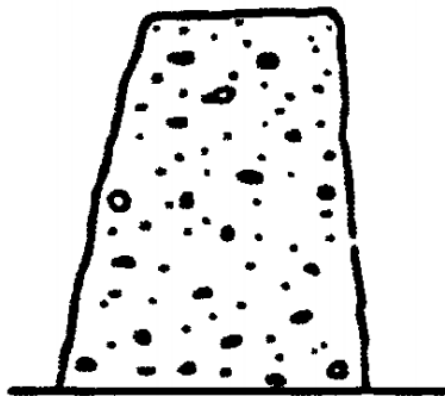


Figura 59 - Exemplo da forma de abaixamento verdadeiro [152]

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS A DESENVOLVER

6.1. Resumo do estudo e conclusões

O objetivo desta dissertação foi desenvolver betões ativados alcalinamente ($A/L=0,4$) com propriedades mecânicas semelhantes aos betões convencionais, ou seja, com resistências à compressão a rondar os 45MPa. Para isso, numa primeira fase fabricaram-se 9 diferentes pastas 100%CV e através da metodologia da superfície de resposta, realizada no software Minitab, determinou-se a mistura ótima. Numa segunda fase, formularam-se argamassas 100%CV (com base na pasta ótima determinada) e híbridas com diferentes percentagens de cimento. Por fim, após a avaliação do comportamento mecânico das argamassas híbridas, desenvolveram-se um betão 100%CV, um híbrido (com base na argamassa híbrida que apresentou melhor comportamento mecânico) e um convencional e avaliou-se o comportamento físico e mecânico dos mesmos. Todos os materiais fabricados foram curados a temperatura ambiente.

Das 9 pastas realizadas, a que apresentou melhor desempenho mecânico foi a mistura central, com uma resistência à compressão média a rondar os 26,5MPa, ligeiramente superior à estimada pelo *software* Minitab para a mistura ótima.

Observou-se, no desenvolvimento dos trabalhos, que as pastas com maior razão $Na_2SiO_3/NaOH$ apresentavam um desenvolvimento de resistência rápido em idades iniciais, com boas resistências aos 14 dias, no entanto, em idades mais avançadas, o desenvolvimento de resistência desacelerava, com aumentos pouco significativos de resistência dos 14 para os 28 dias. O contrário se passou em pastas com quantidades significativas de NaOH, que registaram aumentos de resistência na ordem dos 100% dos 14 para os 28 dias.

O tempo de presa destes materiais requer estudo, pois estes apresentaram-se desregulados, com algumas misturas a exibirem tempos de presa muito curtos e outras muito alargados. A mistura ótima (central), apresentou um tempo de presa muito reduzido, o que se agravou ainda mais no fabrico das argamassas.

Em relação às argamassas, antes do fabrico das mesmas, foi feito um estudo com 3 diferentes tipos de aditivos com o objetivo de retardar o tempo de presa. Nesse estudo avaliou-se o tempo de presa, o espalhamento e a tensão de rotura à compressão, sendo a argamassa com 15% de glicerol a que melhor conciliou esses 3 parâmetros, alargando o tempo de ganho de presa de 6 para 27 minutos e atingindo

uma resistência à compressão na ordem dos 31MPa aos 28 dias de idade. Esta percentagem de aditivo foi utilizada para todas as argamassas e betões desenvolvidos.

Quanto às argamassas híbridas, a mistura 90%CV10%CEM foi a que apresentou melhor comportamento mecânico, com uma tensão de rotura média à compressão de 35,5MPa.

Os betões foram desenvolvidos com uma percentagem de pasta de 27,5%, em volume, e com uma %F/G de 50/50. O desempenho de resistência à compressão dos betões demonstrou que os BAA têm uma resistência significativamente mais baixa quando comparado com o betão de referência, atingindo uma tensão de rotura, aos 28 dias, na ordem dos 25MPa para BAA 100%CV e 7MPa para o híbrido 90%CV10%CEM, valores muito distantes dos 55MPa atingidos pelo betão de referência.

No ensaio de estabilidade à água à flexão, o BAA 100%CV registou um aumento de 7%, aos 56 dias, de resistência à flexão, ao contrário do híbrido, que registou uma queda de resistência na ordem dos 70%. Por sua vez, o betão de referência apresentou um aumento de resistência na ordem dos 16% quando curado dentro de água.

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral demonstrou novamente que os BAA são menos resistentes quando comparados com o betão de referência, que apresentou uma tensão de rotura média de 6,5MPa, valor 3,5 vezes superior ao apresentado pelo BAA 100%CV e 10 vezes superior ao híbrido.

O betão 100%CV foi o que registou menor taxa de absorção por imersão, apresentando uma absorção média de 11,98%, seguido do betão de referência com 12,29%. O betão híbrido, por sua vez, registou a maior taxa de absorção por imersão, com uma absorção média de 17,02%, valor bastante elevado e que indica que esta mistura exibe alta porosidade.

No ensaio de absorção por capilaridade, o betão que apresentou maior coeficiente de absorção capilar foi novamente o híbrido, com um coeficiente de $7,83E-01 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$ seguido do BAA 100%CV que registou um coeficiente de $4,73E-01 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$. O betão de referência foi o que exibiu menor coeficiente, com um valor 5,5 vezes inferior ao híbrido.

O ensaio da resistividade demonstrou que os betões ativados alcalinamente fabricados possuem uma resistividade bastante inferior à do betão de referência. A mistura híbrida foi aquela que obteve piores resultados, com uma resistividade média a rondar os 5,5 k Ω .cm. A mistura 100%CV registou uma resistividade na ordem dos 7 k Ω .cm enquanto que o betão de referência obteve 26,5 k Ω .cm.

No ensaio de ultrassons foi possível verificar que o betão de referência foi aquele que exibiu maior velocidade média de propagação de ultrassons, apresentando uma velocidade média de 3704 m/s seguido do betão 100%CV, com uma velocidade média 2734 m/s. O betão híbrido, por sua vez, registou a menor velocidade média de propagação de ultrassons, com 2230 m/s. Isto comprova, mais uma vez, tal como nos resultados obtidos dos ensaios de absorção por imersão e capilaridade, a alta porosidade desta mistura, justificando assim, em parte, o seu fraco desempenho mecânico.

O betão de referência foi o que obteve menor coeficiente de difusão de cloretos no ensaio de migração de cloretos por migração em regime não estacionário, com o valor a rondar os 12 m²/s, enquanto que o BAA 100%CV foi o que apresentou o maior coeficiente, com um valor médio de 18,81 m²/s, demonstrando assim, que este tipo de materiais é mais propenso à penetração de cloretos.

Após a análise de resultados dos ensaios efetuados, é possível afirmar que os betões ativados alcalinamente exibiram piores comportamentos, tanto mecânico quanto físicos, comparado com o betão de referência.

O objetivo do estudo, que era o fabrico de um BAA com resistências à compressão na ordem dos 45MPa não foi possível, no entanto conseguiu-se desenvolver betões ativados alcalinamente com resistências inferiores. O não cumprimento do objetivo deve-se ao facto de que estes materiais, com baixo teor de Ca, necessitam de condições de trabalho mais agressivas para iniciar as reações, como temperaturas de cura de 60 a 200°C, o que não se verificou nesta dissertação, visto que todos os materiais fabricados foram curados a temperatura ambiente. Outro fator que teve influência nos maus resultados obtidos nos BAA foi o tempo de ganho de presa demasiado curto, o que levou à alteração da razão A/L para valores mais elevados, devido à necessidade de adicionar água extra nas misturas de forma a retardar o mesmo, principalmente na mistura híbrida. Para aumentar a resistência neste tipo de betões, há necessidade de se realizar um novo estudo mais aprofundado.

6.2. Trabalhos futuros a desenvolver

No desenvolvimento desta dissertação foram surgindo alguns imprevistos que não puderam ser aprofundados ao pormenor e que deveriam ser estudados em trabalhos futuros, tais como:

- Fatores que influenciam o tempo de ganho de presa em MAA;
- Estudo aprofundado sobre aditivos retardadores para MAA, tendo em vista a descoberta de um aditivo mais eficiente;

- Influência da percentagem de pasta, %F/G e teor de humidade dos agregados no tempo de presa e comportamento mecânico dos BAA;
- Estudo da retração das PAA.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. R. Corrêa, “Sustentabilidade na Construção Civil,” pp. 1–70, 2009.
- [2] F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, “Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 29, pp. 512–519, 2012.
- [3] F. P. Torgal and S. Jalali, “Construção Sustentável . O Caso Dos Materiais Deconstrução,” *Congr. Construção 2007 - 3o. Congr. Nac.*, pp. 1–10, 2007.
- [4] B. Tanaka, N., Stigson, “Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050, pp. 1e36.,” 2009.
- [5] J. G. Nazari, A., Sanjayan, *Handbook of Low Carbon Concrete. Elsevier Science, Cambridge, USA.* 2016.
- [6] S. Torgal, F.; Jalali, “Considerações sobre a Sustentabilidade dos Materiais de Construção,” *C. Mater.*, p. 2010, 2010.
- [7] M. T. Carrasco and F. Puertas, “Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cemenos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad,” 2015.
- [8] J. A. L. F. Pacheco-Torgal, A. P. and C. Leonelli, and P. Chindaprasirt, *Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes.* 2015.
- [9] H. Kühl, “Slag cement and process of making the same,” *U.S. Pat.*, pp. 900–939, 1908.
- [10] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, *Alkali-Activated Materials, State-of-the-Art Report*, vol. 13. 2014.
- [11] Roy D M, “Alkali activated cements, opportunities and challenges,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 249–254, 1999.
- [12] J. Davidovits, “Mineral polymers and methods od making them,” pp. 1–6, 1982.
- [13] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*, no. October 2017. 2008.
- [14] T. Kirkpatrick, N. V Pyrament, P. G. Malone, and J. Charlie A. Randall, “Potential applications of alkali-activated alumino-silicate binders in military operations,” 1985.
- [15] C. Shi, P. V. Krivenko, and D. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concretes.* 2006.
- [16] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, and A. Fernández-Jiménez, “A review on alkaline activation: New analytical perspectives,” *Mater. Constr.*, vol. 64, no. 315, 2014.
- [17] C. Monnin and M. Dubois, “Thermodynamics of the LiOH + H2O system,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1109–1113, 2005.
- [18] 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.

- [19] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1984–1992, 2005.
- [20] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. Van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1–3, pp. 47–58, 2005.
- [21] 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.
- [22] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 292, no. 1, pp. 8–20, 2007.
- [23] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos," *Mater. Constr.*, vol. 56, no. 281, pp. 51–65, 2006.
- [24] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, *Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications*. 2009.
- [25] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and M. Criado, "'Geopolimeros': una única base química y diferentes microestructuras," *Mater. Construcción*, pp. 77–91, 2004.
- [26] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, and A. Palomo, "An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 5, pp. 671–679, 2007.
- [27] 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.
- [28] X. Yang, W. Zhu, and Q. Yang, "The viscosity properties of sodium silicate solutions," *J. Solution Chem.*, vol. 37, no. 1, pp. 73–83, 2008.
- [29] J. Davidovits, "Geopolymers - Inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [30] F. Škvára, L. Kopecký, V. Šmilauer, and Z. Bittnar, "Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 711–720, 2009.
- [31] H. Xu, Q. Li, L. Shen, M. Zhang, and J. Zhai, "Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 1, pp. 57–62, 2010.
- [32] S. Songpiriyakij, T. Kubprasit, C. Jaturapitakkul, and P. Chindaprasit, "Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 236–240, 2010.

- [33] J. Davidovits, "Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process - US Patent. 4, 472," 1981.
- [34] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, 1999.
- [35] A. Palomo, S. Alonso, and A. Fernández-Jiménez, "Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products," *J. ...*, pp. 1141–1145, 2004.
- [36] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements," *Fuel*, vol. 82, no. 18, pp. 2259–2265, 2003.
- [37] ASTM International, "ASTM C618-03, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete," 2003.
- [38] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 91, no. 1–3, pp. 111–119, 2006.
- [39] M. . Granizo and M. T. Blanco, "Alkaline Activation of Metakaolin," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 52, pp. 957–965, 1998.
- [40] M. L. Granizo, S. Alonso, M. T. Blanco-Varela, and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 1, pp. 225–231, 2002.
- [41] M. L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, and S. Martínez-Ramírez, "Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2934–2943, 2007.
- [42] B. Sabir, S. Wild, and J. Bai, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 23, no. 6, pp. 441–454, 2001.
- [43] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1341–1349, 2010.
- [44] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J. B. d. E. de Lacaillerie, and H. Van Damme, "Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 453–458, 2009.
- [45] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, and G. C. Lukey, "A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash based geopolymers containing immobilized metals," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 191, no. 4, pp. 531–549, 2004.
- [46] S. A. Bernal, E. D. Rodriguez, R. Mejía De Gutiérrez, M. Gordillo, and J. L. Provis, "Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 16, pp. 5477–5486, 2011.
- [47] S. A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, and R. Mejía De Gutierrez, "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 1, pp. 46–54, 2011.

- [48] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, and J. Sanz, "Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 8, pp. 1389–1394, 2003.
- [49] A. Fernández-Jimenez, A. G. De La Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. M. Alonso, and M. A. G. Aranda, "Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity," *Fuel*, vol. 85, no. 5–6, pp. 625–634, 2006.
- [50] A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. M. Alonso, and M. A. G. Aranda, "Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction," *Fuel*, vol. 85, no. 14–15, pp. 1960–1969, 2006.
- [51] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1204–1209, 2005.
- [52] M. Steveson and K. Sagoe-Crentsil, "Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers : PPPPart I Metakaolin-derived inorganic polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 8, pp. 2023–2036, 2005.
- [53] M. Steveson and K. Sagoe-Crentsil, "Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers : PPPPart 2 Fly ash-derived inorganic polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 16, pp. 4247–4259, 2005.
- [54] R. R. Lloyd, J. L. Provis, K. J. Smeaton, and J. S. J. van Deventer, "Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 126, no. 1–2, pp. 32–39, 2009.
- [55] K. H. Yang, J. K. Song, A. F. Ashour, and E. T. Lee, "Properties of cementless mortars activated by sodium silicate," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 1981–1989, 2008.
- [56] A. Van Riessen, E. Jamieson, C. S. Kealley, R. D. Hart, and R. P. Williams, "Bayer-geopolymers: An exploration of synergy between the alumina and geopolymer industries," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 41, pp. 29–33, 2013.
- [57] J. W. Phair and J. S. J. Van Deventer, "Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 17, pp. 4242–4251, 2002.
- [58] H. W. Nugteren, M. B. Ogundiran, G. Witkamp, and M. T. Kreutzer, "Coal fly ash activated by waste sodium aluminate solutions as an immobilizer for hazardous waste," *2011 World Coal Ash Conf.*, pp. 1–10, 2011.
- [59] C. Shi and R. L. Day, "Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 1, pp. 15–21, 1995.
- [60] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, 2000.
- [61] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 216, no. 1–3, pp. 27–44, 2003.

- [62] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, and E. Brendler, "The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders," *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 300–304, 2009.
- [63] C. Gómez and S.-Q. Ruiz, "Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina de vidrios silicoaluminosos," *Tese Doutorado em Química Inorgânica*, pp. 1–372, 2013.
- [64] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "Effect of source materials on geopolymerization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1698–1706, 2003.
- [65] D. Feng, J. L. Provis, and J. S. J. Van Deventer, "Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 2, pp. 565–572, 2012.
- [66] C. Leonelli *et al.*, "Volcanic ash as alternative raw materials for traditional vitrified ceramic products," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 106, no. 3, pp. 135–141, 2007.
- [67] E. Kamseu, C. Leonelli, D. S. Perera, U. C. Melo, and P. N. Lemougna, "Investigation of volcanic ash based geopolymers as potential building materials," *InterCeram Int. Ceram. Rev.*, vol. 58, no. 2–3, pp. 136–140, 2009.
- [68] A. Allahverdi, K. Mehrpour, and E. Najafikani, "Investigating the possibility of utilizing pumice-type natural pozzolan in production of geopolymer cement," *Ceram. - Silikaty*, vol. 52, no. 1, pp. 16–23, 2008.
- [69] E. N. Kani and A. Allahverdi, "Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 12, pp. 3088–3097, 2009.
- [70] D. Bondar, C. J. Lynsdale, N. B. Milestone, N. Hassani, and A. A. Ramezani-pour, "Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 2, pp. 251–260, 2011.
- [71] E. Najafi Kani, A. Allahverdi, and J. L. Provis, "Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 1, pp. 25–33, 2012.
- [72] F. Puertas, "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico," *Mater. Construcción*, vol. 43, no. 229, pp. 37–48, 1993.
- [73] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro," vol. 45, no. c, pp. 53–64, 1995.
- [74] 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.
- [75] A. Fernández-Jiménez, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Influencia de las variables y modelización del proceso," 2000.
- [76] V. A. M. Henriques, "Impacte Ambiental de Estruturas de Edifícios - A Produção de CO₂," pp. 1–114, 2011.

- [77] N. Y. Mostafa, S. A. S. El-Hemaly, E. I. Al-Wakeel, S. A. El-Korashy, and P. W. Brown, "Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 6, pp. 899–904, 2001.
- [78] A. Fernández-Jiménez and F. Puertas, "Determination of Kinetic Equations of Alkaline Activation of Blast Furnace Slag by Means of Calorimetric Data," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 52, no. 3, pp. 945–955, 1998.
- [79] S. D. Wang and K. L. Scrivener, "Hydration products of alkali activated slag cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 3, pp. 561–571, 1995.
- [80] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, pp. 2043–2056, 2011.
- [81] R. J. Myers, S. A. Bernal, R. San Nicolas, and J. L. Provis, "Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: The cross-linked substituted tobermorite model," *Langmuir*, vol. 29, no. 17, pp. 5294–5306, 2013.
- [82] I. G. Richardson, "Nature of C-S-H in hardened cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1131–1147, 1999.
- [83] S. A. Bernal, R. M. de Gutierrez, J. L. Provis, and V. Rose, "Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 898–907, 2010.
- [84] J. I. Escalante-García, A. F. Fuentes, A. Gorokhovskiy, P. E. Fraire-Luna, and G. Mendoza-Suarez, "Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 12, pp. 2148–2153, 2003.
- [85] J. Schneider, M. A. Cincotto, and H. Panepucci, "²⁹Si and ²⁷Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 7, pp. 993–1001, 2001.
- [86] K. H. Yang, J. K. Song, A. F. Ashour, and E. T. Lee, "Flow and Compressive Strength of Alkali-Activated Mortars," *ACI Mater. J.*, pp. 50–58, 2009.
- [87] N. B. Milestone, "Reactions in cement encapsulated nuclear wastes: Need for toolbox of different cement types," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 105, no. 1, pp. 13–20, 2006.
- [88] Y. Bai, N. C. Collier, N. B. Milestone, and C. H. Yang, "The potential for using slags activated with near neutral salts as immobilisation matrices for nuclear wastes containing reactive metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 413, no. 3, pp. 183–192, 2011.
- [89] A. Fernandez-Jimenez and F. Puertas, "Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature," *Adv. Cem. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 115–121, 2001.
- [90] A. R. Sakulich, S. Miller, and M. W. Barsoum, "Chemical and microstructural characterization of 20-month-old alkali-activated slag cements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 6, pp. 1741–1748, 2010.

- [91] C. Shi and J. Qian, "High performance cementing materials from industrial slags - A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 29, no. 3, pp. 195–207, 2000.
- [92] S. Alonso and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio," *Mater. Lett.*, vol. 47, no. 1–2, pp. 55–62, 2001.
- [93] C. K. Yip, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 1688–1697, 2005.
- [94] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, and M. C. Naranjo, "Opc-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2958–2966, 2007.
- [95] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends," *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 112–122, 2013.
- [96] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, and A. Palomo, "Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 39, pp. 82–92, 2013.
- [97] F. Puertas and A. Fernández-Jiménez, "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes," *Environ. - MDPI*, pp. 287–292, 2003.
- [98] I. Higuera, C. Varga, J. G. Palomo, A. Gil-Maroto, T. Vázquez, and F. Puertas, "Comportamiento mecánico de mezclas de escoria vítrea de horno alto y metacaolín activadas alcalinamente. Estudio estadístico," *Mater. Constr.*, vol. 62, no. 306, pp. 163–181, 2012.
- [99] S. A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, F. Ruiz, H. Quiñones, and J. L. Provis, "Desempeño a temperaturas altas de morteros y hormigones basados en mezclas de escoria/metacaolín activadas alcalinamente," *Mater. Constr.*, vol. 62, no. 308, pp. 471–488, 2012.
- [100] J. M. Mejía, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, "Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente," *Mater. Constr.*, vol. 63, no. 311, pp. 361–375, 2013.
- [101] I. García Lodeiro, D. E. Macphee, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 147–153, 2009.
- [102] I. García Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, and D. E. Macphee, "Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 27–32, 2010.
- [103] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and D. E. MacPhee, "Effect of calcium additions on N-A-S-H cementitious gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 7, pp. 1934–1940, 2010.
- [104] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. MacPhee, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O,"

- Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, 2011.
- [105] J. Qian, C. Shi, and Z. Wang, “Activation of blended cements containing fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 8, pp. 1121–1127, 2001.
- [106] 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.
- [107] G. Habert, J. B. D’Espinose De Lacaillerie, and N. Roussel, “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, 2011.
- [108] 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 - Isothermal conduction calorimetry study,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 997–1004, 1999.
- [109] F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, and T. Vázquez, “Alkali-activated fly ash/slag cements. Strength behaviour and hydration products,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 10, pp. 1625–1632, 2000.
- [110] E. Rodríguez, S. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez, and F. Puertas, “Alternative concrete based on alkali-activated slag,” *Mater. Constr.*, vol. 58, no. 291, pp. 53–67, 2008.
- [111] 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.
- [112] T. Bakharev, “Resistance of geopolymer materials to acid attack,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 4, pp. 658–670, 2005.
- [113] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, J. Y. Pastor, and A. Martín, “New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 10, pp. 3308–3314, 2008.
- [114] A. Fernández-Jiménez, J. Y. Pastor, A. Martín, and A. Palomo, “High-temperature resistance in alkali-activated cement,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3411–3417, 2010.
- [115] D. L. Y. Kong, J. G. Sanjayan, and K. Sagoe-Crentsil, “Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 1583–1589, 2007.
- [116] J. Deja, “Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 12, pp. 1971–1979, 2002.
- [117] P. C. Aïtcin, “Cements of yesterday and today - concrete of tomorrow,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 9, pp. 1349–1359, 2000.
- [118] M. Taylor, C. Tam, and D. Gielen, “Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement,” no. January 2006, pp. 4–5, 2006.
- [119] K. L. Scrivener and R. J. Kirkpatrick, “Innovation in use and research on cementitious material,”

- Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 128–136, 2008.
- [120] S. Anand, P. Vrat, and R. P. Dahiya, “Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO₂ emissions from the cement industry,” *J. Environ. Manage.*, vol. 79, no. 4, pp. 383–398, 2006.
- [121] H. Klee, “The cement sustainability initiative: Recycling Concrete,” *World Bus. Counc. Sustain. Dev.*, pp. 9–11, 2009.
- [122] J. S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, and E. M. Gartner, “Sustainable development and climate change initiatives,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 115–127, 2008.
- [123] H.F.W.Taylor, “Cement Chemistry 2nd edition,” *Chem. Eng.*, pp. 93–95, 1997.
- [124] B. Tempest, O. Sanusi, J. Gergely, V. Ogunro, and D. Weggel, “Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete,” *3rd World Coal Ash, WOCA Conf. - Proc.*, pp. 1–17, 2009.
- [125] M. Weil, U. Jeske, K. Dombrowski, and A. Buchwald, “Sustainable design of geopolymers - Evaluation of raw materials by the integration of economic and environmental aspects in the early phases of material development,” *Adv. Life Cycle Eng. Sustain. Manuf. Businesses - Proc. 14th CIRP Conf. Life Cycle Eng.*, pp. 279–283, 2007.
- [126] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. Van Riessen, and G. D. Corder, “Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 9–10, pp. 1080–1090, 2011.
- [127] A. P. Zosin, T. I. Priimak, and K. B. Avsaragov, “Geopolymer Materials based on Magnesia-Iron Slags for Normalization and storage of Radioactive wastes,” vol. 85, no. 1, pp. 78–82, 1998.
- [128] K. Komnitsas, D. Zaharaki, and V. Perdikatsis, “Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3073–3082, 2007.
- [129] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, “Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 6, pp. 933–941, 2007.
- [130] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Properties and uses of alkali cements,” *Rev. Ing. Constr.*, vol. 24, no. 3, pp. 213–232, 2009.
- [131] F. Škvára, T. Jílek, and L. Kopecký, “Geopolymer materials based on fly ash,” *Ceram. - Silikaty*, vol. 49, no. 3, pp. 195–204, 2005.
- [132] S. A. Bernal and J. L. Provis, “Durability of alkali-activated materials: Progress and perspectives,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 4, pp. 997–1008, 2014.
- [133] 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.
- [134] S. A. Bernal *et al.*, “Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and

- effects of accelerated carbonation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, pp. 127–144, 2013.
- [135] F. Pacheco Torgal and S. Jalali, "Ligantes obtidos por activação alcalina. Parte 2 - Durabilidade," *Eng. Civ.*, no. 37, pp. 53–62, 2010.
- [136] L. K. Turner and F. G. Collins, "Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, pp. 125–130, 2013.
- [137] E. I. Diaz, E. N. Allouche, and S. Eklund, "Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers," *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 992–996, 2010.
- [138] J. Temuujin, A. van Riessen, and R. Williams, "Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 82–88, 2009.
- [139] W. K. W. Lee and J. S. J. Van Deventer, "The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 577–584, 2002.
- [140] "NP EN 933-1:2014-pt - Ensaio das propriedades geométricas dos agregados; Parte 1: Análise granulométrica; Método da peneiração,;" 2014.
- [141] B. Standard, "Methods of test for mortar for masonry Đ Part 11 : Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar," 1999.
- [142] "NP-EN-12390-3 - Ensaio do betão endurecido, Parte 3: Resistência à compressão dos provetes de ensaio." 2003.
- [143] "NP-EN-12390-5 - Ensaio do betão endurecido, Parte 5: Resistência à flexão de provetes." 2003.
- [144] "NP EN 12390-6 - Ensaio do betão endurecido, Parte 6: Resistência à tracção por compressão de provetes." 2003.
- [145] "NP-EN-12390-7 - Ensaio do betão endurecido, Parte 7: Massa volúmica do betão endurecido." 2003.
- [146] "LNEC E-394 - Betões: Determinação da absorção de água por imersão," 1993.
- [147] "LNEC E-393 - Betões: Determinação da absorção de água por capilaridade," 1993.
- [148] "LMC-PE - 002 - (Betão) Resistividade eléctrica - Medição da resistividade eléctrica de uma superfície de um elemento de betão," 2005.
- [149] "NP EN 12504-4 - Ensaio do betão nas estruturas, Parte 4: Determinação da velocidade de propagação dos ultra-sons," 2007.
- [150] "LNEC E 463 - Betão: Determinação do coeficiente de difusão dos cloretos por migração em regime não estacionário." 2004.
- [151] E. Standard, "E. Standard EN 1015-3 - Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)," no. February 1999, 2004.
- [152] "NP EN-12350-2 - Ensaio do betão fresco, Parte 2: Ensaio de abaixamento," 2002.

[153] NP EN 206-1, "NP EN 206-1 - Betão, Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade," *Concrete*, 2007.