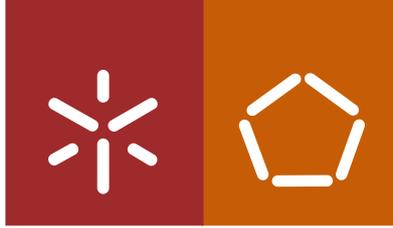


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Nuno Amadeu Antunes Dias

**Geopolímeros: Contributos para a
redução das efluentes**



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Nuno Amadeu Antunes Dias

Geopolímeros: Contributos para a redução das eflorescências

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor José Barroso Aguiar

Coorientador
Doutor Fernando Pacheco Torgal

Outubro de 2012

DECLARAÇÃO

Nuno Amadeu Antunes Dias

Endereço eletrónico: nunodias189@hotmail.com

Tlm.: 967572219

Número do Bilhete de Identidade: 13352823

Título da dissertação:

Geopolímeros: Contributos para a redução das eflorescências

Ano de conclusão: 2010

Orientador:

Professor Doutor José Barroso Aguiar

Coorientador:

Doutor Fernando Pacheco Torgal

Designação do Mestrado:

Mestrado Integrado em Engenharia Civil

Escola de Engenharia

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, ___ / ___ / _____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor José Barroso Aguiar, pelo apoio, incentivo e interesse manifestado pelo presente trabalho, bem como pela disponibilidade demonstrada e por todos os ensinamentos transmitidos.

Ao Doutor Fernando Pacheco Torgal, pelo material de estudo disponibilizado, aconselhamento e por toda a cooperação no decurso do presente trabalho, assim como pelas revisões críticas que enriquecem esta dissertação.

Aos Técnicos do Laboratório de Materiais de Construção da Escola de Engenharia Civil da Universidade do Minho por todo o auxílio prestado na realização dos ensaios efetuados.

Aos meus colegas de curso, especialmente, o Mário Oliveira e o João Melo pela sempre boa disposição e companheirismo.

Aos meus pais, Albina Antunes e João Dias, ao meu irmão, João Dias, e à minha avó, Maria Rosa, o meu imenso agradecimento por tudo durante todo o meu percurso académico e pelos conselhos que me dão durante a vida. É a eles que dedico esta dissertação.

Um especial obrigado à Sandra, pelo amor, carinho, dedicação e incentivos demonstrados nas mais diversas situações.

RESUMO

O cimento Portland constitui, desde há várias décadas, um dos principais materiais utilizados em estruturas de betão (sector da construção). Embora produzindo resultados interessantes, nomeadamente ao nível da resistência mecânica, possui grandes desvantagens a nível ambiental. A principal desvantagem é a libertação de dióxido de carbono por via da calcinação dos materiais calcários utilizados no seu fabrico. Tal deve-se aos custos associados à extração da matéria-prima necessária mas também ao grande consumo energético que se verifica no seu fabrico. Tornou-se portanto imperioso arranjar materiais alternativos a este tipo de material.

Surgem então os ligantes geopoliméricos, também designados por ligantes obtidos por ativação alcalina, que constituem a solução da comunidade científica na busca por materiais ligantes alternativos ao cimento Portland, os quais sejam mais duráveis e que possuam um melhor desempenho ambiental. No entanto, estes ligantes não estão totalmente isentos de desvantagens, estando por vezes associados à formação de eflorescências.

Com o objetivo de reduzir ou até mesmo extinguir eflorescências nos geopolímeros, procedeu-se à cura das diversas argamassas a várias temperaturas durante 24 horas após a desmoldagem e, por outro lado, aumentou-se a percentagem de alumina na argamassa através da adição de cimento aluminoso.

Os resultados mostram que o uso de cura com elevação de temperatura reduz as eflorescências. Além disso aumenta a resistência à compressão. Tendo-se registado o valor da resistência mais elevado para uma temperatura de 60°C durante 24 horas. E, ao contrário do que se esperava, a adição de teores de cimento aluminoso não contribuem para a redução de eflorescências, mas sim o contrário.

Palavras-chave: Geopolímero; Ativação alcalina; Eflorescências; Cinzas volantes.

ABSTRACT

In the last decades Portland cement was and still is the most used binder for the execution of concrete structures. Being associated with a high mechanical resistance it is however responsible for a significant environmental impact which includes extraction of non-renewable resources and high energy consumption. Its main environmental disadvantage relates to the emission of carbon dioxide when limestone is subject to calcination. Therefore, investigation on alternative greener binders is needed.

Geopolymers also known as alkali-activated binders represent alternative binders for Portland cement replacement having a high durability and a low environmental impact. However, they are not without some drawbacks one being efflorescences.

The present Dissertation try to investigate two different ways to reduce efflorescences in geopolymeric binders based on fly ash. For one hand the use of thermal treatment and for another the use of a mixture of fly ash and cement with high aluminum content.

The results show that the use of a thermal treatment can reduce the efflorescences. The thermal treatment also increases the compressive strength. The best mechanical results occurred at a curing temperature of 60 °C during 24h. However, the geopolymers based on a mixture of fly ash and cement with high aluminum content didn't show a reduction on efflorescences.

Keywords: Geopolymer; Alkali activation; Efflorescences; Fly ash.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivos e Metodologia.....	1
1.3 Organização da dissertação.....	3
2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE	4
2.1 Cimento Portland - Sustentabilidade	4
2.2 Geopolímeros.....	7
2.2.1 Enquadramento.....	7
2.2.2 Ativadores alcalinos	9
2.2.3 Química	10
2.2.4 Propriedades	12
2.2.5 Mistura dos componentes	14
2.2.6 Cura	14
2.2.7 Interação com o ambiente.....	15
2.2.8 Durabilidade	17
2.2.9 Aplicações	19
2.3 Ligantes geopoliméricos versus cimento Portland	21
2.4 Eflorescência nos geopolímeros	22
3. MATERIAIS, PROCEDIMENTOS E ENSAIOS	26

3.1	Breve Introdução.....	26
3.2	Materiais Utilizados	26
3.2.1	Agregados	27
3.2.2	Ligantes	29
3.2.3	Ativadores.....	32
3.3	Composições das Argamassas e Condições de Cura	34
3.4	Produção e Preparação dos Provetes.....	36
3.4.1	Amassadura	36
3.4.2	Condições ambientais de cura de provetes	37
3.5	Descrição dos Ensaios.....	38
3.5.1	Ensaio de Consistência	39
3.5.2	Ensaio de Resistência à Flexão.....	40
3.5.3	Ensaio de Resistência à Compressão.....	42
3.5.4	Análise Visual de Eflorescências	44
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	45
4.1	Análise da consistência em função de teores de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso.....	45
4.2	Análise da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio e diferentes temperaturas de cura 24h após a desmoldagem	47
4.3	Análise da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de cimento aluminoso	51
4.4	Análise da resistência à compressão em função de teores de hidróxido de cálcio e temperatura de cura 24h após a desmoldagem	52
4.5	Análise da resistência à compressão em função de teores de cimento aluminoso.....	53
4.6	Análise das eflorescências	54
4.6.1	Aspetto de provetes que têm na sua constituição hidróxido de cálcio, curados à temperatura ambiente	54

4.6.2	Aspeto de provetes que têm na sua constituição hidróxido de cálcio, curados em estufa durante 24 horas.....	55
4.6.3	Aspeto de provetes que têm na sua constituição cimento aluminoso, curados à temperatura ambiente	56
4.6.4	Aspeto dos provetes curados a seco durante duas semanas e estiveram submersos 1 dia em água.....	58
5.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	59
5.1	Conclusões	59
5.2	Trabalhos futuros	60
6.	BIBLIOGRAFIA	62
	ANEXO.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Desagregação do consumo de energia na produção de betão pronto (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).....	4
Figura 2.2: Previsão do consumo de cimento Portland (Taylor et al., 2006; Pacheco-Torgal & Jalali, 2009)	5
Figura 2.3: Tipos de poli(sialatos) (Davidovits, 2005)	10
Figura 2.4: Aspetos Estruturais e Nomenclatura (Pinto, 2004).....	12
Figura 2.5: Percentagem de redução de emissões de CO ₂ em ligantes obtidos por ativação alcalina comparativamente às emissões do CPN (Duxon et al., 2007)	16
Figura 2.6: Evolução da concentração na atmosfera de gases responsável pelo efeito de estufa nos últimos 1000 anos (Watson, 2001).	17
Figura 2.7: Aplicações bem-sucedidas de geopolímeros pelo Instituto Geopolymer (Pinto, 2004).....	20
Figura 2.8: Amostras de argamassas de resíduos de minas alcali-ativadas: a) Argamassas à base de barro puro de resíduos de mina calcinados a 950°C por 2 horas; b) Argamassas à base de resíduos de mina calcinados com carbonato de sódio (Torgal & Jalali, 2009).	23
Figura 2.9: Micrografia dos cristais de efluorescência e espectro de raios-X associada	25
Figura 3.1: Materiais utilizados na execução das argamassas geopoliméricas	27
Figura 3.2: Curva granulométrica da areia	28
Figura 3.3: Aspeto da areia	29
Figura 3.4: Aspeto das cinzas volantes	30
Figura 3.5: Reação química entre óxido de cálcio e água	31
Figura 3.6: Composição do cimento Aluminoso e do cimento Portland	32
Figura 3.7: Aspeto do hidróxido de sódio	34
Figura 3.8: Pesagem prévia de cada um dos constituintes da argamassa.....	36
Figura 3.9: Equipamento utilizado na preparação de argamassas.....	37
Figura 3.10: Equipamento utilizado para a cura térmica dos provetes	38
Figura 3.11: Equipamento e metodologia do ensaio de espalhamento	40
Figura 3.12: Equipamento de ensaio para determinar resistência dos provetes à flexão	42
Figura 3.13: Rotura à flexão do provete.....	42
Figura 3.14: Equipamento de ensaio para determinar resistência dos provetes à compressão.....	43
Figura 3.15: Rotura de um provete por compressão	43
Figura 4.1: Consistência versus teores de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso.....	45

Figura 4.2: Variação da consistência com as percentagens de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso.....	46
Figura 4.3: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura ambiente após a desmoldagem.....	48
Figura 4.4: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura de 60°C durante 24h após a desmoldagem.....	48
Figura 4.5: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura de 80°C durante 24h após a desmoldagem.....	49
Figura 4.6: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura de 100°C durante 24h após a desmoldagem.....	49
Figura 4.7: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de cimento aluminoso.....	52
Figura 4.8: Variação da resistência à compressão em função de teores de hidróxido de cálcio e temperatura de cura 24h após a desmoldagem	53
Figura 4.9: Variação da resistência à compressão em função de teores de cimento aluminoso	54
Figura 4.10: Aspeto de provetes, 15 dias após a desmoldagem, curados à temperatura ambiente compostos por hidróxido de cálcio: a) Argamassa constituída por 0% hidróxido de cálcio – MTT1; b) Argamassa constituída por 10% hidróxido de cálcio – MTT3	55
Figura 4.11: Aspeto de provetes, 15 dias após a desmoldagem, curados em estufa durante 24h a 60, 80 e 100°C: a) Argamassa MTT3; b) Argamassa MTT4; c) Argamassa MTT5; d) Argamassa MTT6; e) Argamassa MTT7; f) Argamassa MTT8; g) Argamassa MTT9; h) Argamassa MTT10; i) Argamassa MTT11	56
Figura 4.12: Aspeto de provetes, 15 dias após a desmoldagem, curados à temperatura ambiente compostos por cimento aluminoso: a) Argamassa constituída por 5% de cimento aluminoso – MCA1; b) Argamassa constituída por 15% de cimento aluminoso – MCA3.....	57
Figura 4.13: Provetes submersos, cerca de 40mm em água, durante 1 dia, respeitantes, respetivamente da esquerda para a direita, às argamassas MCA1, MCA3, MTT3 e MTT1	58

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 2.1: Emissões de CO ₂ na produção de uma tonelada de cimento ativado alcalinamente (Davidovits, 1999; Pacheco-Torgal & Jalali, 2010)	15
Tabela 3.1: Análise granulométrica da areia	28
Tabela 3.2: Elementos das composições de argamassas relativa à fase de tratamento térmico	35
Tabela 3.3: Elementos das composições de argamassas relativa à fase de cimento aluminoso	36

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

As investigações sobre ligantes alternativos ao cimento Portland responsáveis por menores emissões de dióxido de carbono (CO_2), merecem desde há alguns anos, uma particular atenção por parte da comunidade científica. Como se sabe, a produção de clínquer de cimento está associada a um elevado nível de emissões através da descarbonização do calcário. Simplificadamente, pode afirmar-se que durante a produção de uma tonelada de clínquer de cimento produz-se quase uma tonelada de CO_2 .

Como forma de minimização deste problema, várias investigações sobre o desenvolvimento de ligantes alternativos ao cimento Portland, apontam para o facto dos ligantes geopoliméricos estarem associados a baixas emissões de CO_2 .

Aspetos relacionados com a durabilidade, resistências mecânicas e trabalhabilidade destes ligantes já foram alvo de estudos. Contudo estes ligantes padecem de um problema relacionado com a presença de eflorescências, o qual motiva esta dissertação.

Com isto pretende-se que os ligantes geopoliméricos sejam cada vez mais uma alternativa ao cimento Portland.

Os geopolímeros foram produzidos à base de cinzas volantes e para ativadores usou-se uma mistura de silicato e hidróxido de sódio.

1.2 Objetivos e Metodologia

A dissertação tem como principal objetivo alcançar soluções no intuito de reduzir ou até mesmo extinguir sinais de eflorescência nos geopolímeros.

Para isso, e através de estudos já realizados, foi possível concluir que a adição de certos compostos nas composições de ligantes geopoliméricos altera as suas propriedades.

Com a adição de compostos nas composições dos ligantes geopoliméricos pretende-se que

estes possuam em primeiro lugar, menos eflorescências, e depois uma elevada resistência à compressão.

Com isto, recorreu-se a consulta bibliográfica existente e a ensaios laboratoriais de modo a obter composições que contribuíssem mais fortemente para a redução das eflorescências nos geopolímeros.

Outro aspeto que interfere nas propriedades dos geopolímeros é a temperatura da sua cura (temperatura ambiente ou outra). De salientar que é difícil executar a cura em obra, a temperaturas que não sejam a do ambiente, mas por outro lado, estudos já realizados apontam para o aparecimento de eflorescências neste tipo de cura. Perante isso efetuou-se a cura a diferentes temperaturas.

Com a execução dos ensaios laboratoriais pretende-se obter um geopolímero com elevadas resistências e durabilidade, visto que são as principais características que definem um betão. E, principalmente, fundamentar de que maneira os aspetos mencionados anteriormente interferem com o fenómeno de eflorescência.

A elaboração desta dissertação, como trata um tema ainda em desenvolvimento, vai ser efetuada, em primeiro lugar, recorrendo a pesquisa de estudos anteriores e em segundo, à execução de ensaios laboratoriais, realizados no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade do Minho, com o intuito de provar a redução do fenómeno em causa. Pretende-se, assim, obter tanto uma análise visual como também uma análise das propriedades mecânicas.

Quanto aos ensaios a realizar, serão os seguintes:

- No betão fresco:

Trabalhabilidade:

- Determinação da consistência (EN 1015-3).

- No betão endurecido:

Mecânicos:

- Flexão (EN 1015-11);
- Compressão (EN 1015-11).

Visuais:

- Análise visual das eflorescências.

1.3 Organização da dissertação

A dissertação está organizada em cinco capítulos e um anexo.

Capítulo 1: o primeiro e presente capítulo é um capítulo introdutório do qual fazem parte um enquadramento geral sobre ligantes geopoliméricos e a possibilidade deste ser uma alternativa ao cimento Portland. Também refere os objetivos e a estrutura do trabalho.

Capítulo 2: neste capítulo, apresenta-se o estado da arte, com descrição da sustentabilidade do cimento Portland e as principais características de ligantes geopoliméricos.

Capítulo 3: diz respeito à campanha experimental onde são apresentados e caracterizados os materiais utilizados bem como cada um dos ensaios realizados.

Capítulo 4: apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios efetuados e no fim da apresentação de cada característica mecânica é feita uma análise aos resultados obtidos.

Capítulo 5: resumem-se as principais conclusões obtidas no trabalho, confrontam-se os objetivos propostos e os resultados alcançados e indicam-se possíveis desenvolvimentos futuros.

Anexo: apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de caracterização das argamassas ensaiadas.

2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

2.1 Cimento Portland - Sustentabilidade

No âmbito da indústria da construção tradicional, os agregados, ligantes e betões representam a parte mais fundamental referente ao consumo de materiais e, conseqüentemente, dos elevados impactos ambientais que lhe estão associados, quer por via da extração de recursos não renováveis, do consumo de energia e ainda de emissões de gases responsáveis por efeito de estufa (GEE) (Bleischwitz & Bahn-Walkowiak, 2006; Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Através de uma análise relativa à desagregação do consumo de energia no fabrico de betão verifica-se que o grande responsável pelo baixo desempenho ambiental do betão é o cimento Portland (Figura 2.1) (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

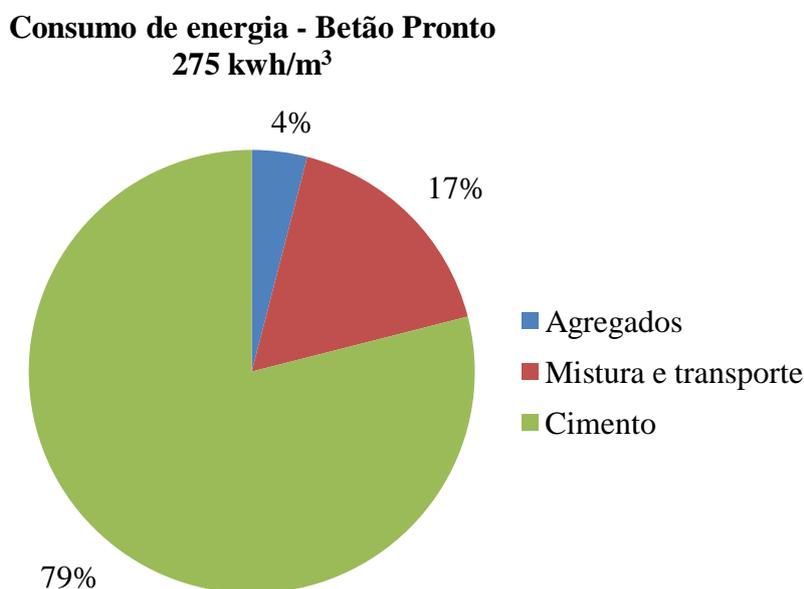


Figura 2.1: Desagregação do consumo de energia na produção de betão pronto (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010)

Os cimentos modernos do tipo Portland são constituídos pela combinação de óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro, provenientes do calcário, da argila e do gesso. Em termos percentuais a composição do cimento é a seguinte (Coutinho, 1973):

- Cal (CaO) 60 a 67%
- Sílica (SiO₂) 17 a 25%
- Alumina (Al₂O₃) 3 a 8%
- Óxido de ferro 0,5 a 6%

A produção de clínquer, ou seja, cimento numa fase primária de fabrico que depois dá origem ao cimento Portland, a nível mundial tem evoluído bastante. De 1200 milhões de toneladas anuais registadas no século XX, agora já ultrapassa os 3000 milhões de toneladas por ano, sendo que possa duplicar nos próximos 40 anos segundo projeções efetuadas, como se pode verificar na Figura 2.2 (Taylor et al., 2006; Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

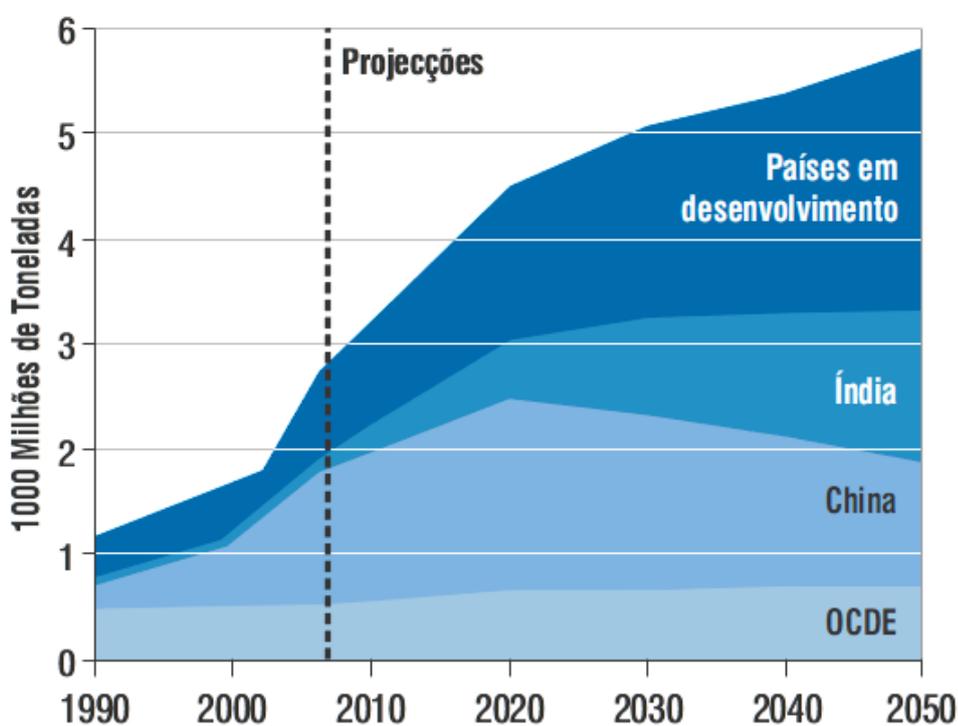


Figura 2.2: Previsão do consumo de cimento Portland (Taylor et al., 2006; Pacheco-Torgal & Jalali, 2009)

Devido à crescente produção de cimento Portland é necessário ter em conta que esta provoca elevadas emissões de carbono para a atmosfera, já que na sua produção ocorrem emissões de CO₂ através da descarbonização do calcário (CaCO₃). Dados apontam que por cada tonelada de clínquer é libertado para atmosfera 579 kg de CO₂, e a este valor é necessário ainda somar perto de 390 kg de CO₂ devidos à utilização de combustíveis fósseis, que são necessários para a formação de clínquer. Desta forma, é lógico afirmar que durante a produção de uma

tonelada de clínquer de cimento produz-se quase outra tonelada de CO₂ (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

As emissões de carbono são hoje um tema que nos preocupa, pois, principalmente, provocam alterações climáticas no nosso planeta e, também, podem implicar penalizações financeiras para os países onde são emitidas (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

De modo a reduzir as emissões de CO₂ e também o seu custo, a indústria cimenteira, produz cimentos com substituição parcial por fíler (pó de pedra) e subprodutos de características cimentícias (escórias) e pozolânicas (cinzas volantes). Contudo, investigações feitas sobre estes novos materiais ligantes dizem que o potencial de redução de emissões de carbono é bastante limitado e que, por acréscimo, existem sinais de deterioração precoce em estruturas construídas com recurso a esses tipos de cimento (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

Falando agora da durabilidade de estruturas de betão armado construídas com cimento Portland, e como já citou o Engenheiro Sousa Coutinho “a sua elevada alcalinidade torna-o um material instável... pelo que a sua duração não será muito longa”. Pode dizer-se que, para além da reduzida durabilidade destas estruturas, no que diz respeito à deficiente colocação e cura do betão é de salientar que, na verdade, a durabilidade fica muito a dever ao próprio material em si. Isto porque apresenta elevadas quantidades de cal, que é facilmente suscetível ao ataque químico e apresenta uma permeabilidade elevada, o que permite uma maior e mais rápida penetração de agentes agressivos, provocando mais fácil e rapidamente fenómenos de carbonatação e de corrosão de armaduras, entre outros (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

Perante estas observações e numa altura em que as preocupações ambientais se encontram na ordem do dia, os investigadores, um pouco por todo o mundo, procuram formas de substituir o cimento Portland no fabrico de betões, por materiais mais “amigos” do ambiente, com a preocupação de diminuir as emissões gasosas prejudiciais à atmosfera ou incorporando subprodutos de outras indústrias (reaproveitamento).

Assim, é de grande importância a procura de outros materiais que substituam o cimento Portland, devido, principalmente, ao elevado valor de emissões de CO₂. Contribuindo desta forma para uma construção mais sustentável.

Finalmente, são tecidas considerações sobre uma nova família de ligantes mais sustentáveis, os ligantes geopoliméricos ou denominados também por ligantes obtidos por ativação alcalina.

2.2 Geopolímeros

2.2.1 Enquadramento

Os ligantes geopoliméricos, ou ligantes obtidos por ativação alcalina, levam-nos à década de 40 com os trabalhos efetuados por Purdon, na Bélgica, que utilizou escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio. Contudo, o primeiro investigador a analisar este tipo de ligantes, utilizados em construções históricas (exemplo das pirâmides egípcias e templos romanos), foi Glukhoysky (1959), concluindo que os mesmos eram compostos por aluminossilicatos de cálcio hidratados, à semelhança do que ocorre no cimento Portland (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

As pesquisas no domínio dos ligantes obtidos por ativação alcalina sofreram um incremento exponencial a partir de descobertas efetuadas pelo investigador francês Joseph Davidovits (1979), que desenvolveu e patenteou ligantes obtidos por ativação alcalina de caulino e metacaulinos (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Em 1978, Joseph Davidovits apercebeu-se, por um lado, das semelhanças das condições hidrotérmicas que governam a síntese dos plásticos fenólicos (orgânicos) e por outro, dos minerais feldspatóides e zeólitos. Partindo destas semelhanças, Davidovits, através de experiências e investigação formulou compostos orgânicos de base polimérica, designando-os por geopolímeros (Pinto, 2004).

Um ano depois, através de Davidovits e com a criação da organização “Geopolymer Institute”, surge o conceito de geopolímero. De acordo com Davidovits, geopolímeros são polímeros (e por analogia com os polímeros orgânicos derivados do petróleo) que são transformados quando submetidos a policondensação, ganhando forma rapidamente a baixas temperaturas. Para além disso, o prefixo “geo”, é atribuído devido ao facto destes minerais serem inorgânicos, rígidos, não-inflamáveis e estáveis até à temperatura de 1250°C.

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. O termo foi introduzido por Davidovits para representar polímeros minerais resultantes da geoquímica. O processo de polimerização envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O, como descrito na equação 2.1 (Davidovits, 2002):



Onde “M” é o elemento alcalino, o símbolo “-” indica a presença de uma ligação, “z” é 1, 2 ou 3 e “n” é o grau de polimerização.

Um geopolímero é, portanto, um polímero inorgânico, obtido através da ativação alcalina de aluminossilicatos em determinadas condições de temperatura e de pressão. Na essência, um geopolímero apresenta características similares a outros materiais sólidos naturais, como sejam (Osório, 2006):

- Rigidez;
- Resistência mecânica;
- Inércia química;
- Estabilidade.

Relativamente às características das argamassas geopoliméricas, estas apresentam similaridades a outros materiais sólidos naturais, mas em particular, evidenciam semelhanças de composição e de estrutura com os feldspatoides e zeólitos (Pinto, 2004).

Devidos às características das argamassas geopoliméricas, como a sua elevada durabilidade e resistência mecânica, comparadas com os betões de hoje, fazem-se cada vez mais estudos sobre questões ligadas com a sua composição, trabalhabilidade e cura. E uma vez que apresentam melhor resistência aos ácidos e às altas temperaturas que os produtos fabricados com o cimento Portland, é possível que possam rapidamente ser encarados como uma alternativa a este tipo de ligante.

2.2.2 Ativadores alcalinos

Genericamente, a ativação alcalina é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso (Puertas, 1995), nomeadamente:

- Hidróxidos [ROH , $R(OH)_2$]
- Sais de ácidos fracos [R_2CO_3 , R_2S , RF]
- Sais de ácidos fortes [Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $2H_2O$]
- Sais silicatados do tipo $R_2 \cdot (n) SiO_4$

Onde R é um íão alcalino do tipo Na, K ou Li ou alcalino-terrosos como o Ca.

Os ativadores mais utilizados na obtenção de compósitos geopoliméricos são uma combinação de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), com silicato de sódio ($nSiO_2Na_2O$) ou de potássio ($nSiO_2K_2O$) (Granizo, 1998; Davidovits, 1999; Fernandez-Jimenez et al., 1999; Barbosa et al., 2000; Bakharev et al., 2002; Swanepoel & Strydom, 2002; Xu et al., 2002; Hardjito et al., 2002; Escalante-Garcia et al., 2003; Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

O tipo de ativador alcalino desempenha um papel crucial na reação de polimerização desenvolvendo-se mais rapidamente quando os ativadores contêm silicatos solúveis de sódio ou potássio, em vez de somente hidróxidos alcalinos (Palomo et al., 1999; Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Esta opinião é também partilhada por Criado et al. (2005), que salienta que a polimerização é favorecida quando se utiliza não só hidróxido de sódio mas também silicato, obtendo-se um produto de reação com mais Si e maior resistência (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Na ativação alcalina de cinzas volantes Palomo et al. (1999) referem que a utilização de um ativador com uma solução de 12M origina melhores resultados que uma solução de 18M (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Vários autores concluem que a relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio está diretamente relacionada com a resistência à compressão. E também que o uso de uma razão

de 2,5 aumenta drasticamente a resistência em cinzas ativadas alcalinamente (Hardjito et al., 2002; Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Fernandez-Jimenez & Palomo (2005) utilizaram soluções fortemente alcalinas com diferentes ativadores nas quais o teor de óxido de sódio variava entre 5 a 15% por massa de cinzas volantes tendo concluído que tanto o parâmetro sílica/óxido de sódio como a razão água/ligante são bastante influentes na resistência (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

2.2.3 Química

Como foi referido anteriormente, o termo geopolímero foi criado por Davidovits e pretende traduzir a natureza destes materiais, mostrando claramente que se trata de um polímero inorgânico. Desta forma, define geopolímeros como sendo polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos (Davidovits, 2005).

Davidovits sugeriu para a designação química dos geopolímeros o termo poli(sialato), em que sialato é uma abreviação para óxido aluminossilicato (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010). Com isto, propõe para a síntese destes materiais uma explicação baseada na obtenção de diferentes tipos de poli(sialatos) (Figura 2.3), de acordo com as razões moleculares entre a sílica e a alumina.

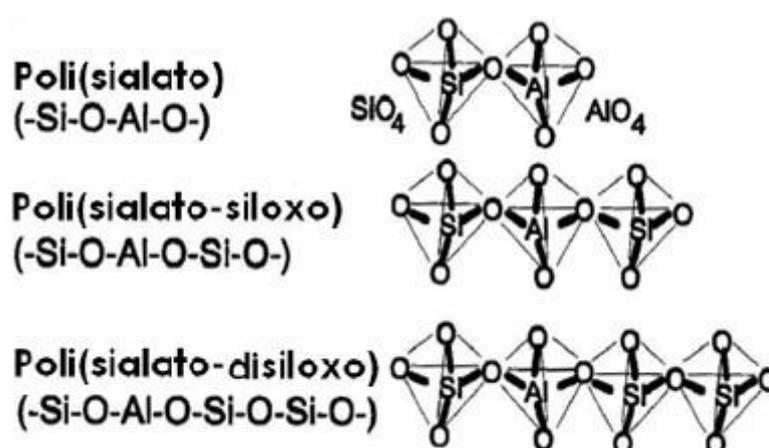


Figura 2.3: Tipos de poli(sialatos) (Davidovits, 2005)

A geopolimerização é basicamente uma reação de hidratação que se verifica entre alguns dos óxidos que constituem os aluminossilicatos em presença de um meio fortemente alcalino. A reação processa-se segundo uma determinada cronologia que está mais ou menos bem identificada (Osório, 2006):

- Fase de destruição: no início do processo os iões hidróxido OH^- provenientes do ativador alcalino dão lugar à destruição das ligações covalentes das espécies em presença;
- Fase de orientação e transporte: destruída a estrutura química de partida, forma-se uma mistura de iões que são sujeitos, em face das suas cargas, a processos de orientação e transporte em que a fase líquida assume particular importância;
- Fase de coagulação/precipitação: começam a formar-se pequenos núcleos de coagulação que rapidamente evoluem para processos de precipitação massiva de gel, que rapidamente endurece. É nesta última fase que se registam os fenómenos de policondensação, ainda que limitados em extensão e espacialmente desorganizados. Por este motivo, a estrutura final é essencialmente amorfa.

O processo desenvolve-se a baixas temperaturas (tal como acontece com os polímeros orgânicos) com formação de orto-sialatos, que evoluem depois para poli(sialatos) (Osório, 2004).

Considerando a generalidade dos elementos alcalinos (grupo I da Tabela Periódica) e as razões Si/Al de composição, pode considerar-se um enorme campo de possibilidades de obtenção de produtos. Atualmente, apenas o sódio-poli(sialato) (Na-PS), o potássio poli(sialato) (K-PS), o (sódio, potássio)-poli(sialato-siloxo) [(Na-K)-PSS] e o potássio poli(sialato-siloxo) (K-PSS) são usados no fabrico dos materiais geopoliméricos (Pinto, 2004).

Os materiais de partida que Davidovits utilizou foram essencialmente os aluminossilicatos, sendo por isso natural que a nomenclatura proposta traduzisse essa origem. O termo poli(sialato) foi introduzido para caracterizar a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que, ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigénios dos vértices, constituem a matriz química dos geopolímeros. Sialato é a abreviação de silico-oxo-aluminato (Figura 2.4)

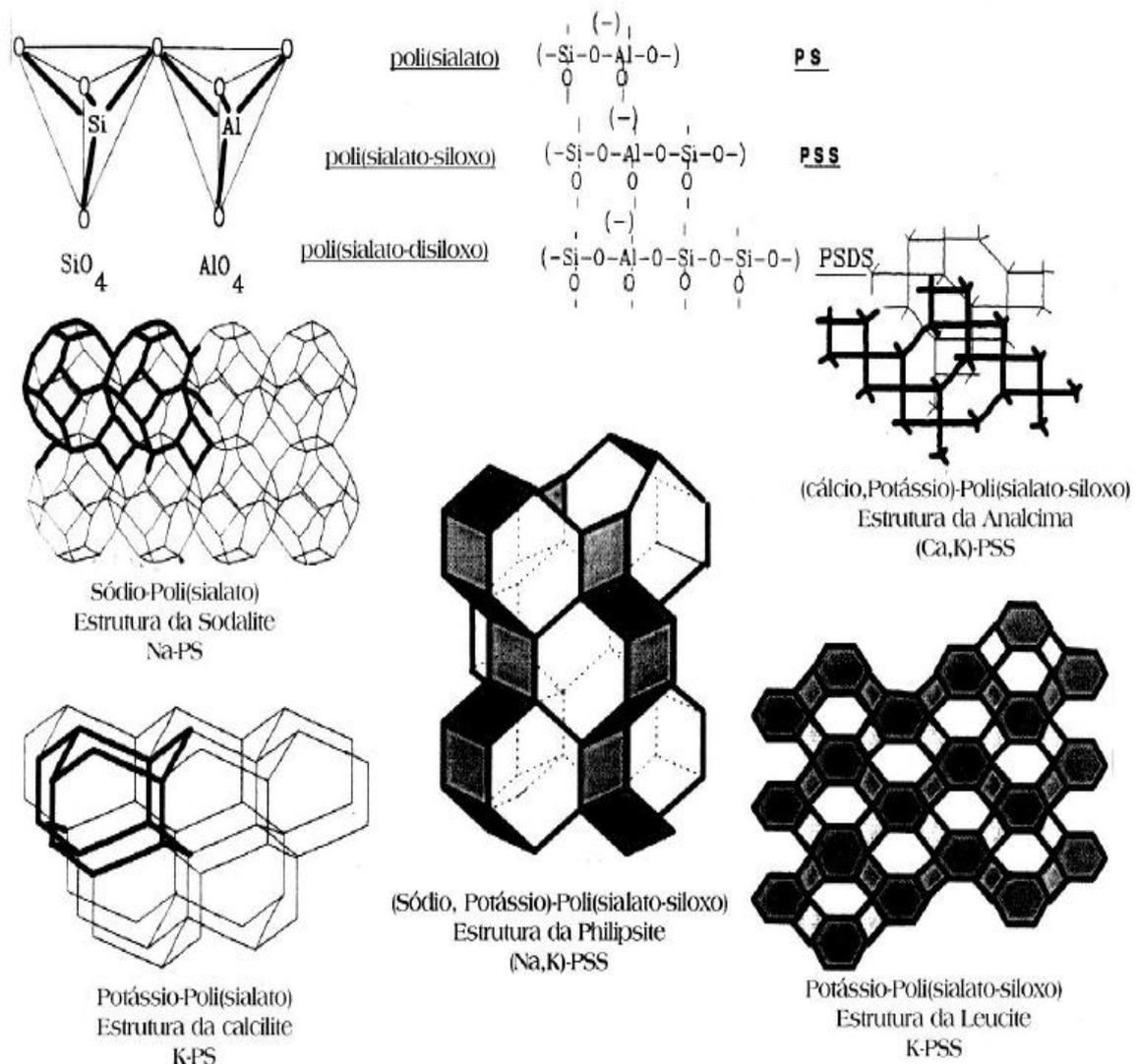


Figura 2.4: Aspectos Estruturais e Nomenclatura (Pinto, 2004)

2.2.4 Propriedades

É importante salientar que os ligantes geopoliméricos podem apresentar-se sob diversas formas devido à existência de vários precursores geopoliméricos (cinzas, metacaulinos, escórias, etc.) e de ativadores das mais variadas naturezas (à base de potássio ou de sódio) e concentrações. Com isto quero dizer que as propriedades mecânicas resultantes são também muito vastas.

Teoricamente qualquer material composto por sílica e alumina pode ser ativado alcalinamente e as investigações realizadas até ao momento abrangem matérias de partida como (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010):

- Argilas caulínicas (Davidovits & Sawyer, 1985; Davidovits, 1988; Rahier et al., 1996; Barbosa et al., 2000);
- Metacaulino (Davidovits, 1999; Barbosa et al., 2000; Alonso & Palomo, 2001; Pinto, 2004);
- Cinzas volantes (Palomo et al., 1999; Fernandez-Jimenez & Palomo, 2005);
- Escórias de alto-forno (Purdon, 1940; Wang & Scrivner, 1995; Fernandez-Jimenez et al., 1999; Adolf & Bazan, 2007);
- Misturas de cinzas e escórias (Puertas et al., 2000; Puertas & Fernandez-Jimenez, 2003);
- Misturas de cinzas e metacaulino (Swanepoel & Strydom, 2002);
- Mistura de escórias e metacaulino (Cheng & Chiu, 2003);
- Mistura de escórias e lamas vermelhas (Zhihua et al., 2003);
- Mistura de cinzas e materiais não calcinados como caulite e albite (Xu et al., 2002).

Verifica-se, assim, que o resíduo ou componente utilizado no fabrico deste tipo de ligantes é muito importante pois a partir dos mesmos obtêm-se diferentes comportamentos finais dos geopolímeros.

Resumidamente poderá dizer-se, dependendo da composição do ligante geopolimérico, que (Osório, 2006):

- Em termos de resistência à compressão se têm obtido produtos com valores até aos 150 MPa;
- Para a resistência à tração existem valores de 16 MPa;
- Podem fabricar-se geopolímeros que resistem bem até aos 1000°C;
- Apresentam uma boa resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa máxima inferior a 25%);
- Resistência química elevada;
- Não reagem com os sulfatos;
- Não permitem reações do tipo álcalis-agregado;
- Resistem bem ao ataque dos ácidos.

A resistência dos ligantes ativados alcalinamente está pois dependente do estado do material de partida obtendo-se menores resistências em aluminosilicatos em estado natural e maiores

resistências em ligantes à base de materiais que sofreram um tratamento térmico como as cinzas volantes, as escórias e o metacaulino (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

2.2.5 Mistura dos componentes

Para alguns investigadores a ordem de mistura ótima dos componentes na execução de ligantes obtidos por ativação alcalina, consiste na mistura inicial dos sólidos, seguida da introdução dos ativadores previamente misturados entre si (Jaarsveld et al., 1998; Swanepoel & Strydom, 2002; Cheng & Chui, 2003; Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Também Pinto et al. (2002) observaram que a ordem ideal de mistura dos componentes se obtém quando a areia, o ligante e outros sólidos são misturados à parte e posteriormente misturados com o ativador.

Já Sumajow & Rangan (2006) relatam a mistura dos componentes sólidos durante 3 minutos em betoneira de eixo central a que se segue a introdução do ativador misturado à parte sendo que a mistura dos sólidos e do ativador é levada a cabo durante 4 minutos.

2.2.6 Cura

Diferentes condições de cura foram indicadas para diferentes materiais de partida e sujeitos a ativação com diversos ativadores. Aqui, estuda-se as cinzas volantes como ligante e o hidróxido e o silicato de sódio como ativador.

Segundo Criado et al. (2005) na ativação de cinzas volantes para determinadas condições de cura há favorecimento de um processo de carbonatação que reduz o pH originando redução da resistência. Recomendam por isso que os provetes devem ser isolados do contato direto com a atmosfera (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Para Bakharev et al. (2005) a temperatura de cura é um fator crucial na ativação alcalina das cinzas volantes devido à barreira de ativação que tem que ser ultrapassada para que a reação tenha início (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Esta observação é confirmada pelos trabalhos de Katz (1998) que observou um aumento drástico da resistência com a utilização de temperatura de cura (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

2.2.7 Interação com o ambiente

Em termos ambientais, a indústria da construção é responsável por 30% das emissões de carbono. Além disso, consome, a nível mundial, mais matérias-primas que qualquer outra atividade (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009). A questão das emissões de carbono dos ligantes obtidos por ativação alcalina é um assunto que tem sido objeto de alguma controvérsia. Davidovits (1990, 1999) foi o primeiro autor a pronunciar-se (de forma muito assertiva até) sobre as baixas emissões dos ligantes obtidos por ativação alcalina, de 0,184 toneladas de CO₂ por tonelada de ligante (Tabela 2.1) quando comparadas com as do cimento Portland.

Tabela 2.1: Emissões de CO₂ na produção de uma tonelada de cimento ativado alcalinamente (Davidovits, 1999; Pacheco-Torgal & Jalali, 2010)

Ingrediente	Tratamento térmico	Ton. CO₂/ton. Ingr	CO₂/ton. ligante
SA07	800°C	0,17	0,095
Metacaulino	750°C	0,15	0,035
Escórias	-	-	-
Silicato de potássio	1200°C	0,30	0,034
Energia de moagem	-	-	0,020
Total de emissões por tonelada de ligante ativado alcalinamente			0,184

Segundo Duxson et al (2007) as reduções de CO₂ podem variar entre 50 a 100% (Figura 2.5), sendo maiores para as matérias-primas que não necessitam de tratamento térmico como as cinzas volantes e menores para os ligantes à base de metacaulinos, estes valores são no entanto muito diferentes dos referidos por Davidovits (1999) (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

Weil et al. (2009) referem que é o hidróxido de sódio mas mais fundamentalmente o silicato de sódio, os materiais responsáveis pela quase totalidade de CO₂ dos ligantes ativados alcalinamente. Estes autores compararam betões à base de cimento Portland corrente e betões à base de ligantes ativados alcalinamente (projetados para a mesma classe de exposição) e obtiveram valores de emissões 70% inferiores para os últimos, o que comprova os resultados obtidos por outros autores atrás referidos (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

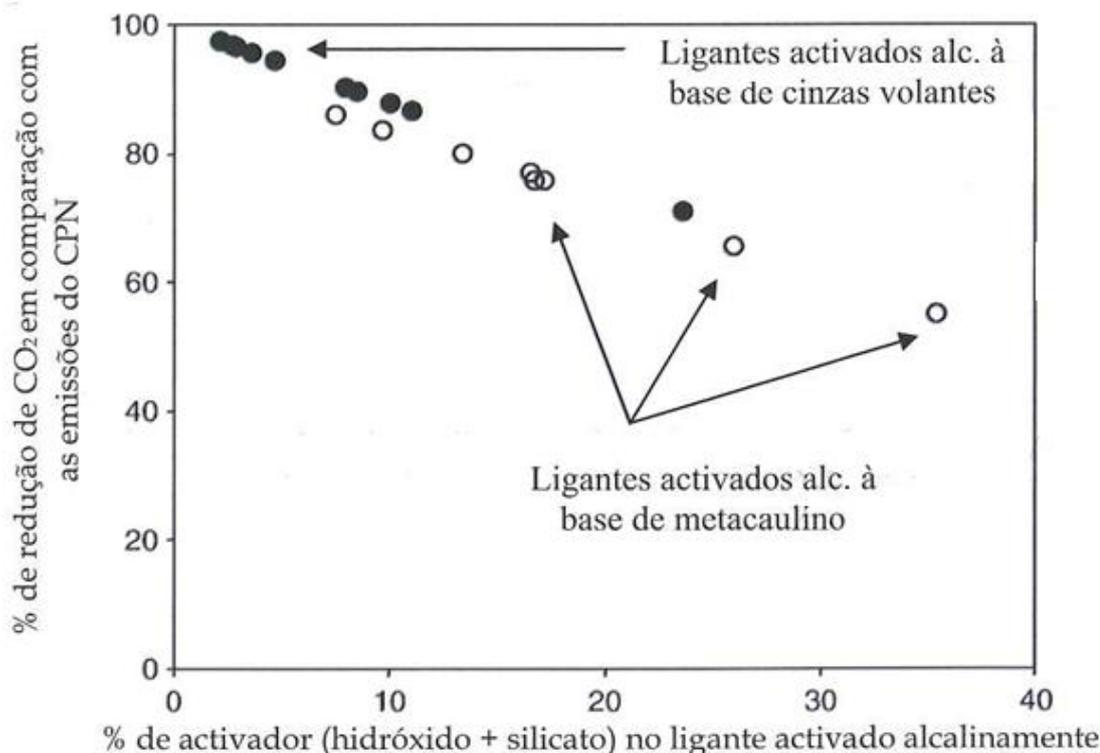


Figura 2.5: Percentagem de redução de emissões de CO₂ em ligantes obtidos por ativação alcalina comparativamente às emissões do CPN (Duxon et al., 2007)

Com a crescente preocupação da redução de emissões de gases (nomeadamente o CO₂) (Figura 2.6) que contribuem para o efeito de estufa os betões geopoliméricos aparecem como uma solução interessante quando comparada com os betões de cimento Portland.

No que diz respeito à emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, Davidovits estima que na produção de uma tonelada de betão geopolimérico são emitidas para a atmosfera cerca de 0,184 toneladas de CO₂ (comparado com a quase tonelada emitida por betões à base de cimento Portland). Também a utilização de precursores geopoliméricos (escórias, cinzas volantes, etc.) que não necessitam de tratamento térmico provocam um impacto ainda menor no ambiente. Para finalizar deve-se salientar ainda o facto de estes ligantes permitirem a reutilização de resíduos de minas e pedreiras e ainda de possuírem uma elevada capacidade de imobilização de resíduos tóxicos e radioativos o que lhes confere uma indiscutível mais-valia ambiental (Pacheco-Torgal, 2010).

Através destes factos pode-se dizer que é um material considerado de baixo impacto ambiental, contribuindo para o desenvolvimento ecológico.

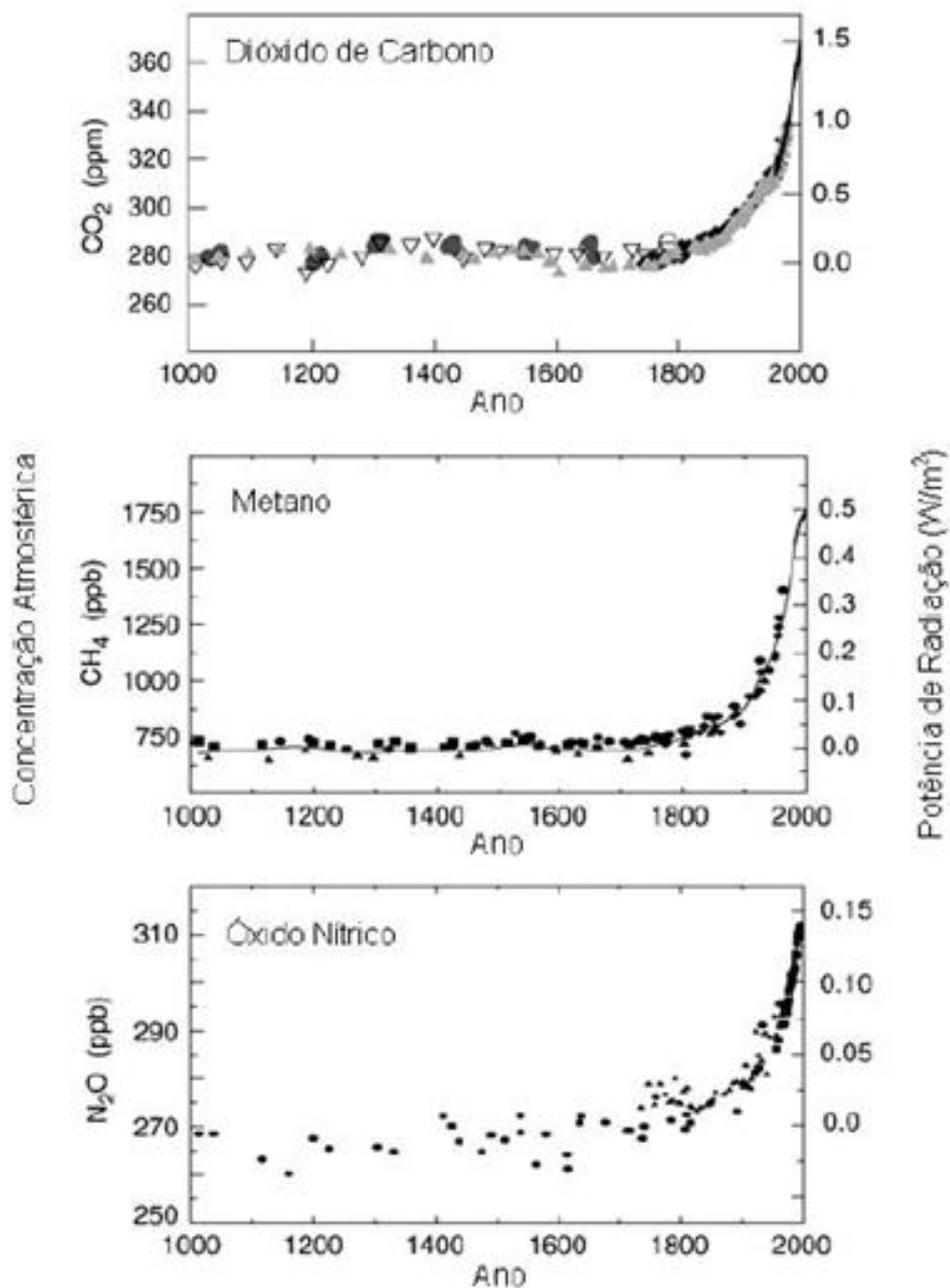


Figura 2.6: Evolução da concentração na atmosfera de gases responsável pelo efeito de estufa nos últimos 1000 anos (Watson, 2001).

2.2.8 Durabilidade

A durabilidade é a capacidade de um material manter um desempenho mínimo ao longo de um determinado tempo, sob a influência de agentes agressivos e com um número previsto de operações de manutenção e/ou reparação. Deste modo, podemos definir betão durável como

aquele que possui capacidade de resistir a qualquer processo de deterioração, mantendo a sua forma original, qualidade e capacidade de utilização, quando exposto em condições de serviço. Assim, por mais qualidades que um determinado material possua, se este manifestar um tempo de vida útil reduzido deixará de ser um material interessante já que o custo da sua reparação ou substituição pode sobrepor-se a outras vantagens que este material possa ter.

Um dos temas onde existe mais interesse por parte dos investigadores é, justamente, a durabilidade dos geopolímeros. Este interesse deve-se, em grande parte, às vantagens que este material possui quando comparado com o betão de cimento Portland (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009)

Vários investigadores referem a resistência ao ataque por ácidos como uma das maiores vantagens dos ligantes obtidos por ativação alcalina sobre os ligantes a base de cimento Portland.

Davidovits et al. (1990) mencionam perdas de massa de 6% e 7% em ligantes geopoliméricos quando imersos durante 4 semanas em soluções de 5% de ácido sulfúrico e clorídrico. Os mesmos referem que a perda para betões a base de cimento Portland é de 78 a 95%.

Krivenko & Guziy (2007) analisaram o comportamento ao fogo destes ligantes concluindo o seu bom desempenho neste ensaio. De tal forma que sugerem que este material é indicado para utilização em obras nas quais o risco de incêndio seja especialmente gravoso.

Dolezal et al. (2007) observaram a perda de somente 30% da resistência em ligantes obtidos pela ativação de cinzas volantes após serem submetidos a 150 ciclos de gelo-degelo.

Estudos efetuados sobre a durabilidade de betões geopoliméricos revelam que, devido a fatores como a elevada resistência ao ataque por ácidos e/ou por sulfatos, a inexistência de reação álcalis-agregado, a excelente resistência ao fogo, a boa resistência ao gelo-degelo e a elevada resistência à abrasão, é um material com excelente durabilidade, principalmente por causa da sua elevada estabilidade química (Pacheco-Torgal et al., 2011).

Contudo, faltam realizar estudos acerca do comportamento destes betões à carbonatação e aos cloretos.

Por falar em durabilidade, publicações sobre ligantes álcali-ativados, afirmam que este novo material é provável que tenha alto potencial de se tornar uma alternativa ao cimento Portland.

Alguns autores afirmam que a durabilidade dos materiais deste tipo de ligante constitui a mais importante vantagem sobre os ligantes à base de cimento Portland, enquanto que outros argumentam que é uma questão que ainda não foi provada (Pacheco-Torgal et al, 2011).

Com base nos estudos referidos até ao momento, podemos concluir que as argamassas geopoliméricas apresentam potencialidades para que se possa reduzir as eflorescências nos mesmos, sendo este o principal objetivo da dissertação.

2.2.9 Aplicações

Sendo um material mais ou menos recente e que se encontra em total expansão de utilização, as suas propriedades têm-se revelado vantajosas face a outros materiais existentes no mercado.

As aplicações dos geopolímeros, ou seja, produtos obtidos por ativação alcalina, abrangem predominantemente a área da engenharia civil mas encontram também utilização em áreas tão diversas como a aeronáutica, o automobilismo, a indústria dos plásticos, a balística e mesmo a arte (Osório, 2006).

Como aplicações potenciais dos geopolímeros podem ser citadas: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos e reparações estruturais, retenção de resíduos tóxicos e radioativos, estabilização de solos contaminados, moldes para vários tipos de indústrias, entre outros.

A Figura 2.7 mostra uma variedade de aplicações em função da razão Si/Al que, variando desde 1 até 35, permite a obtenção de matérias com maior carácter polimérico, formando cadeias mais largas e, portanto, mais indicadas a outro tipo de aplicações (Pinto, 2004).

Podemos observar que o campo de aplicações é alargado e passa pela utilização dos betões geopoliméricos como material estrutural, material para o fabrico de elementos pré-fabricados, material para a aeronáutica, imobilização de material tóxico ou radioativo, etc.

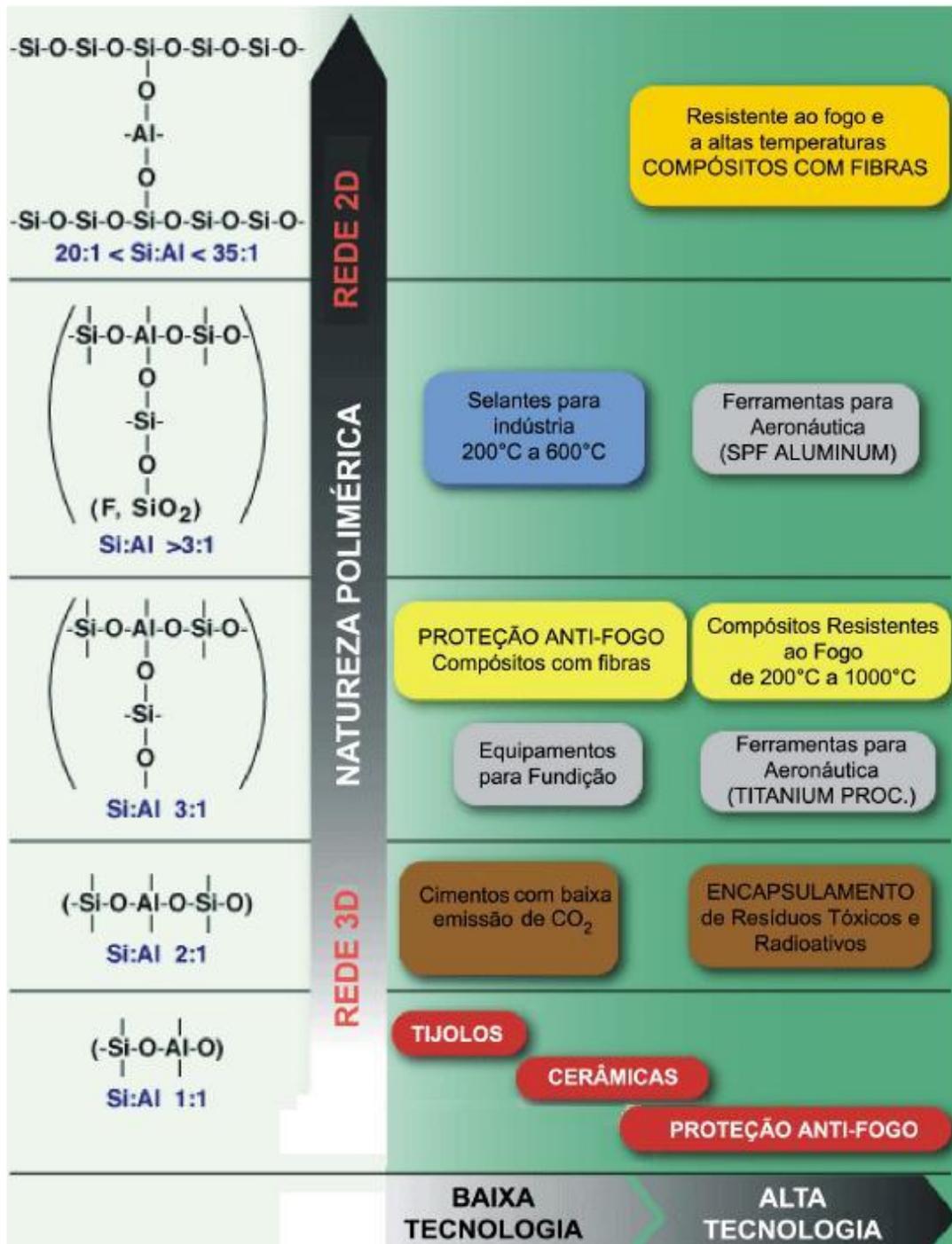


Figura 2.7: Aplicações bem-sucedidas de geopolímeros pelo Instituto Geopolymer (Pinto, 2004)

2.3 Ligantes geopoliméricos versus cimento Portland

O cimento geopolimérico não é obtido pela fusão de calcário e argila como o cimento Portland, mas sim formado pela reação química a temperaturas ordinárias de resíduos e material virgem contendo quantidades suficientes de componentes reativos de alumina e sílica. Os materiais geopoliméricos são favoráveis ao meio ambiente e necessitam somente de energia moderada para serem produzidos. Eles também podem ser produzidos usando subprodutos disponíveis na indústria como material fonte.

Vários investigadores compararam a análise do ciclo de vida de betões geopoliméricos, relativamente a betões à base de cimento Portland. Dessa investigação surgiram diversas conclusões, das quais enuncio (Torgal & Jalali, 2009):

- Os betões geopoliméricos apresentam emissões de carbono, na ordem dos 70%, inferiores às dos betões à base de cimento Portland.
- Os ligantes geopoliméricos podem utilizar como matéria-prima qualquer material inorgânico constituído por sílica e alumina.
- Cinzas, escórias ou até mesmo resíduos de minas e pedreiras podem ser utilizados como matérias-primas para os ligantes geopoliméricos.

Atualmente, e a nível mundial, a investigação na área dos ligantes geopoliméricos centra-se quase exclusivamente sobre as cinzas volantes devido à elevada quantidade que é anualmente produzida, sendo que apenas, aproximadamente, 20% desse volume seja reaproveitado. No que diz respeito a Portugal, anualmente são produzidos apenas 0,4 milhões de toneladas de cinzas e escórias, o que representa cerca de 10% da produção nacional de cimento Portland.

Perante isto, a produção de ligantes geopoliméricos é exequível apenas quando se recorre a precursores ricos em sílica e alumina de origem vegetal. Relativamente a este contexto, Portugal possui, felizmente, uma tipologia e resíduos industriais onde predominam os resíduos de minas e pedreiras (58%), estando esse volume distribuído de forma mais ou menos homogénea por todo o território nacional. A partir desses resíduos são formados novos ligantes através da reutilização dos mesmos, o que trará assim vantagens ambientais acrescidas, além daquelas que resultam de um material caracterizado pela sua baixa emissividade de CO₂ (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

Em termos de custos, importa salientar que, o cimento Portland é substancialmente mais económico que os ligantes geopoliméricos. Mas se a comparação for feita em termos da relação custo/resistência os últimos já se tornam mais competitivos. Alias, para betões de classes de resistência C50/60 ou superiores, os ligantes geopoliméricos tornam-se mais económicos face aos betões correntes (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

Na avaliação da durabilidade dos ligantes geopoliméricos, estes apresentam uma vida útil superior ao cimento Portland e permitem a colocação de estruturas em serviço mais rapidamente, pois ao fim de 24 horas os geopolímeros já apresentam uma resistência bastante elevada. Em relação ao problema de deterioração, em betões à base de cimento Portland dá-se precocemente, seja devido a reações do tipo alcali-silica ou à formação retardada de etringite. O que já não acontece nos betões geopoliméricos devido à sua maior durabilidade (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

A partir das elevadas resistências, tanto à compressão como à tração, que se obtêm nos betões geopoliméricos implica reduções significativas no consumo de aço e no volume de betão, podendo-se assim utilizar secções mais esbeltas e mais económicas (Pacheco-Torgal & Jalali, 2009).

Perante as observações realizadas, a importância dos geopolímeros enquanto material capaz de vir a substituir o cimento Portland parece, pelo menos, a curto e médio prazo, irrealista. No entanto, à medida que os estudos sobre este material vão avançando e progressos são feitos no que diz respeito à supressão das suas limitações, não parece haver dúvida que, num futuro muito próximo, existirá no mercado da construção um lugar de destaque para eles.

2.4 Eflorescência nos geopolímeros

O fenómeno de eflorescência dá-se se o ião alcalino (Na^+ ou K^+) existir em excesso (utilização excessiva de ativador). Poderá ocorrer a formação excessiva de eflorescências cristalinas de carbonato de sódio ou de potássio na superfície dos materiais, circunstância que poderá dar lugar a uma desagregação progressiva dos geopolímeros. Este aspeto, talvez um dos mais delicados e menos bem estudados desta técnica, leva a que deva existir grande cuidado na utilização de ativador (ou na sua concentração) para que o rácio Al/Na ou Al/K não seja superior a 1. É admitido que os catiões alcalinos vão ficar eletricamente retidos na

estrutura para compensar o déficit de cargas do anião tetraédrico AlO_4 , pelo que todo o sódio (ou potássio) em excesso tende a migrar para a superfície, onde se combina com o CO_2 atmosférico.

A Figura 2.8 mostra um provete completamente coberto por uma “nuvem” de eflorescências cristalinas de carbonato de sódio em provetes inicialmente imersos em água e deixados posteriormente a secar à temperatura ambiente.

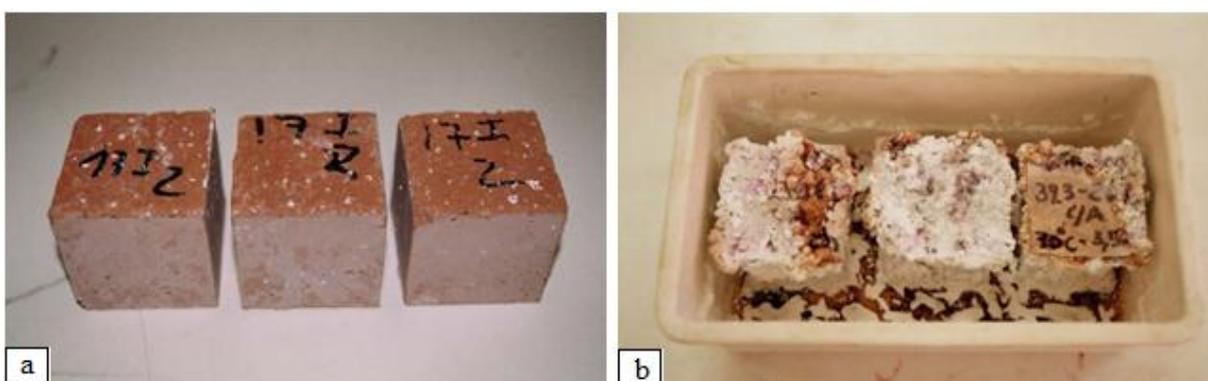


Figura 2.8: Amostras de argamassas de resíduos de minas alcali-ativadas: a) Argamassas à base de barro puro de resíduos de mina calcinados a 950°C por 2 horas; b) Argamassas à base de resíduos de mina calcinados com carbonato de sódio (Torgal & Jalali, 2009).

O tema de eflorescências nos geopolímeros é relativamente novo, já que poucos autores abordaram este problema. De acordo com Skvara et al. (2009) a ligação entre iões de sódio (Na^+) e a estrutura de alumínio é fraca e isso explica o comportamento de lixiviação. Segundo esses autores, na cristalização dos zeólitos, a lixiviação de sódio é insignificante contrariamente ao que ocorre nos polímeros de alumínio. É a presença de água que enfraquece a ligação de sódio nos polímeros aluminosilicatos, comportamento esse que é confirmado pelo modelo da estrutura dos ligantes álcali-ativados. Pacheco-Torgal & Jalali (2009) também constataram que eflorescências de sódio são mais elevadas em ligantes álcali-ativados com base em matérias-primas à base de aluminosilicatos calcinados a temperaturas abaixo da temperatura de desidroxilação com a adição de carbonato de sódio como uma fonte de catiões de sódio. Temujin et al. (2009) refere que, apesar dos ligantes álcali-ativados à base de cinzas volantes curados à temperatura ambiente exibirem eflorescências, o que não ocorre quando os mesmos ligantes álcali-ativados são curados em temperatura elevada, o que

significa que o lixiviado de sódio pode ser um sinal de insuficiente geopolimerização. (Pacheco-Torgal et al., 2011).

Estudos acerca da adição de compostos de cálcio (CaO e Ca(OH)_2) em geopolímeros à base de cinzas volantes, em que o procedimento consistiu na substituição de cinzas volantes por compostos de cálcio (num máximo de 3% em peso) onde a cura das amostras foi feita para diferentes temperaturas, isto é, foi feita a cura à temperatura ambiente (20°C) e à temperatura de 70°C . Nas amostras curadas aos 20°C obteve-se melhorias significativas em relação às propriedades mecânicas, enquanto para a temperatura de 70°C , o mesmo já não aconteceu, até porque as propriedades mecânicas das amostras diminuíram (Temuujin et al., 2009).

Através do mesmo estudo, também se conclui que todas as amostras curadas à temperatura ambiente apresentaram eflorescências, e por outro lado estas não foram observadas em amostras curadas a 70°C . Deste modo, com o objetivo de esclarecer a natureza das mesmas, algumas amostras que continham eflorescência foram analisados por SEM-EDS (Figura 2.9). Nos cristais da eflorescência foram encontrados compostos de sódio, oxigénio e fósforo. A presença do fósforo foi surpreendente, porque a eflorescência é, normalmente, descrita como hidrato de carbonato de sódio ($\text{Na}_3\text{H(CO}_3\text{)}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou carbonato de sódio. A eflorescência do fosfato é originada a partir dos 1,3% P_2O_5 presente nas cinzas volantes. No entanto, não está claro se o fósforo presente nas cinzas volantes é uma solução sólida ou um composto separado. O fosfato de cálcio geralmente mostra alguma solubilidade na solução de citrato de amónio, que é geralmente um meio alcalino fraco. Portanto, presume-se que um meio altamente alcalino, como hidróxido de sódio ou silicato de sódio, dissolvem facilmente o fosfato de cálcio e permitem a recristalização, dando origem a eflorescências de fosfato de sódio. É evidente, que a composição da eflorescência depende fortemente da composição química das cinzas volantes. No estudo observou-se que a eflorescência do carbonato de sódio hidratado dá-se no início da calcinação das argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes.

Assim, conclui-se que nos geopolímeros curados em elevadas temperaturas ocorreu um maior nível de geopolimerização, o que levou à incorporação completa dos átomos Na e P na estrutura geopolimérica, pois nestas temperaturas os geopolímeros não exibem eflorescências (Temuujin et al., 2009).

Resumindo, observou-se que as amostras curadas à temperatura ambiente apresentam eflorescências por causa da presença de solução alcalina em excesso, causada pela dissolução incompleta das cinzas volantes e da baixa taxa de dissolvência. As eflorescências formadas sobre as cinzas volantes presentes no geopolímero serão fosfato de sódio hidratado, e a composição da eflorescência depende da composição química e mineralógica das cinzas volantes (Temuujin et al., 2009).

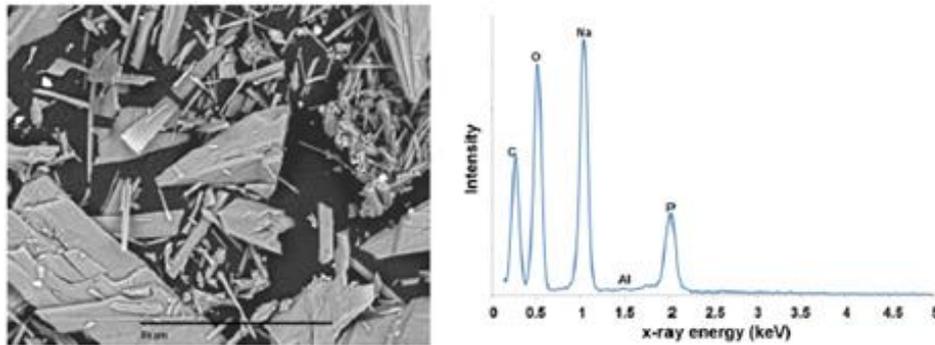


Figura 2.9: Micrografia dos cristais de eflorescência e espectro de raios-X associada

Perante o que foi dito, verifica-se que formação de sais de eflorescência em argamassas álcali-ativadas surge como uma desvantagem deste material.

3. MATERIAIS, PROCEDIMENTOS E ENSAIOS

3.1 Breve Introdução

O principal objetivo da parte prática foi realizar diversas argamassas geopoliméricas com a ativação de cinzas volantes com o objetivo de obter composições em que seja notável a redução, ou até mesmo extinção, das eflorescências. Mas, por outro lado, também se pretende que estas argamassas apresentem valores razoáveis de resistências mecânicas e trabalhabilidade.

Pode dizer-se, então, que na componente prática do trabalho houve duas fases. Na primeira fase foram estudadas doze composições em que se fez variar a temperatura de cura ($\approx 25^{\circ}\text{C}$, 60°C , 80°C e 100°C) e a percentagem de hidróxido de cálcio (5% e 10%) em substituição de cinzas volantes. Na segunda fase fez-se variar apenas a percentagem de cimento aluminoso (5%, 10%, 15%) em substituição de cinzas volantes.

Pretende-se então, com o estudo experimental desenvolvido, avaliar as características das argamassas geopoliméricas com a incorporação crescente de diferentes percentagens de hidróxido de cálcio ou cimento aluminoso em substituição das cinzas volantes e a diferentes temperaturas de cura, definindo-se para tal quinze misturas de argamassas.

Os ensaios foram efetuados, entre julho e agosto do ano de 2012, no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, que se localiza no Campus de Azurém, Guimarães.

3.2 Materiais Utilizados

Aqui são abordados todos os materiais utilizados na realização das argamassas ativadas alcalinamente à base de cinzas volantes, como se pode ver na Figura 3.1.

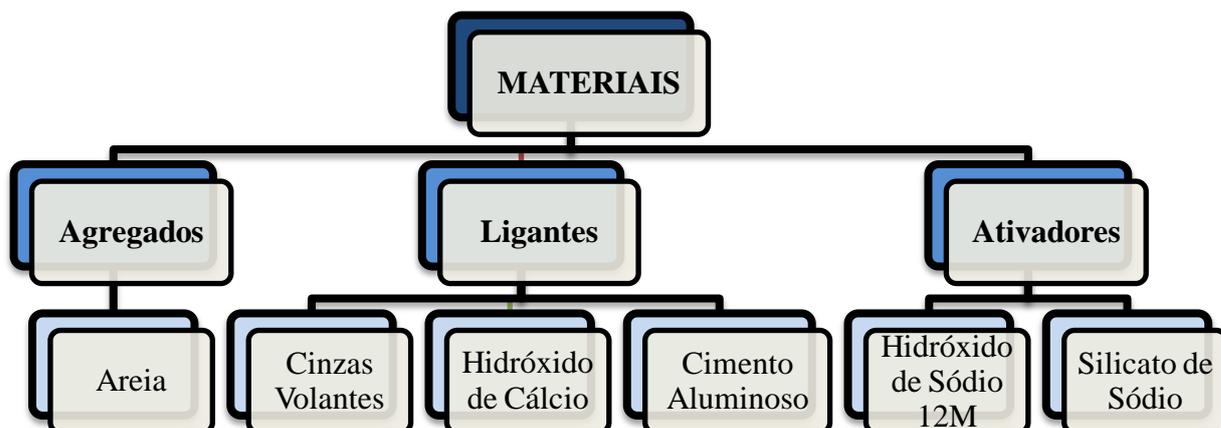


Figura 3.1: Materiais utilizados na execução das argamassas geopoliméricas

3.2.1 Agregados

Um agregado é um material constituído por substâncias naturais ou artificiais, britadas ou não, com partículas de tamanho e forma adequados para o fabrico de argamassas e betões.

3.2.1.1 Areia

Para uma melhor caracterização da areia realizou-se a sua análise granulométrica da areia. Esta análise consiste no estudo das dimensões da areia e da maneira como se distribuem na mesma. A separação das diversas partículas da areia é feita numa série especificada de peneiros, determinando-se as percentagens retidas em cada um deles.

O método adotado foi a peneiração a seco, segundo a norma EN 933-1, com peneiros especificados na NP EN 933-2, e de acordo com a ISO 3310-1 e a ISO 3310-2.

A apresentação dos resultados da análise granulométrica da areia encontra-se na Tabela 3.1 e na Figura 3.2.

Tabela 3.1: Análise granulométrica da areia

Massa seca total M1 [g]			574,23
Massa seca após lavagem M2 [g]			574,23
Massa seca dos finos removidos por lavagem M2 [g]			0
Dimensões das aberturas do peneiro [mm]	Massa do material retido [g]	Porcentagem do material retido [%]	Porcentagem cumulativa do material que passa [%]
63	0,00	0	100
31,5	0,00	0	100
16	0,00	0	100
8	0,00	0	100
4	19,16	3	97
2	119,37	21	76
1	151,68	27	49
0,5	116,32	20	29
0,25	99,14	17	11
0,125	54,99	10	2
0,063	0,21	0	1
P	8,36	1	-
% Finos	-	0,50	-
Total	569,24	100,00	-
$\frac{M_2 - (\sum R_i + P)}{M_2} =$		0,9%	Observações: Ensaio válido (<1%)

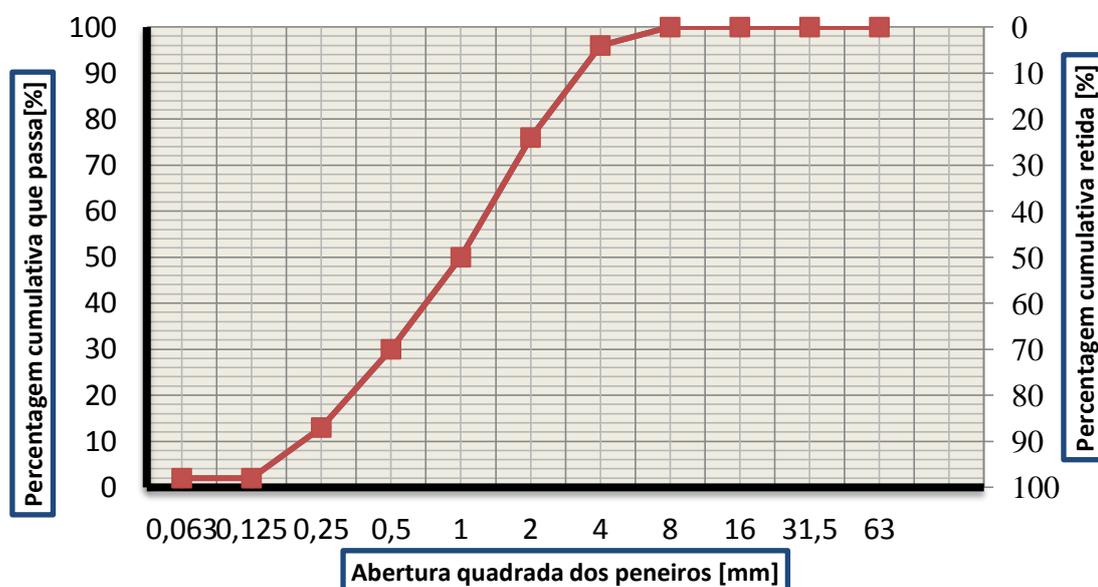


Figura 3.2: Curva granulométrica da areia

Da análise granulométrica é possível extrair uma outra característica fundamental da areia, o módulo de finura. O módulo de finura é dado por:

$$MF = \frac{\sum \text{retidos acumulados exceto peneiro 0,063}}{100} \quad (3.1)$$
$$MF = \frac{3 + 24 + 51 + 71 + 89 + 98}{100} = 3,36$$

Em consequência da análise da equação 3.1 conclui-se que quanto mais finos tem o material menor é o módulo de finura.

Na Figura 3.3 pode-se observar a areia utilizada.



Figura 3.3: Aspeto da areia

3.2.2 Ligantes

Ligantes são corpos que têm a capacidade de aderir a outros, sendo empregues na construção para ligar ou aglomerar materiais de modo a formar pastas mais ou menos plásticas, denominadas de argamassas e betões, que permitem ser moldadas convenientemente, adquirindo, depois de endurecidas, o estado sólido.

3.2.2.1 Cinzas Volantes

As cinzas volantes são um produto residual da queima do carvão pulverizado nas caldeiras das centrais termoelétricas. No seu estado seco têm uma textura e cor semelhante à do cimento (Figura 3.4).



Figura 3.4: Aspeto das cinzas volantes

As cinzas utilizadas neste estudo são provenientes da Central Termoelétrica de Sines e apresentam:

- Categoria de finura: N
- Valor declarado de finura: 16%
- Categoria de perda ao fogo: B
- Massa volúmica: 2300kg/m^3

3.2.2.2 Hidróxido de Cálcio

Para saber o que é hidróxido de cálcio é necessário definir cal aérea.

A cal aérea é um ligante constituído sobretudo por óxidos de cálcio, CaO ou hidróxidos de cálcio, Ca(OH)_2 que endurece lentamente ao ar por reação com o dióxido de carbono. Uma vez que não possuem propriedades hidráulicas, estas não endurecem na água. A cal aérea pode ser viva ou apagada/hidratada.

A cal hidratada é um produto manufacturado que sofre em fábrica o processo de hidratação. Resulta da hidratação da cal viva obtida de um calcário de elevada pureza.

A cal hidratada (hidróxido de cálcio) resulta da reação entre a cal viva (óxido de cálcio) e a água. Tal operação origina a reação química que se apresenta na Figura 3.5:

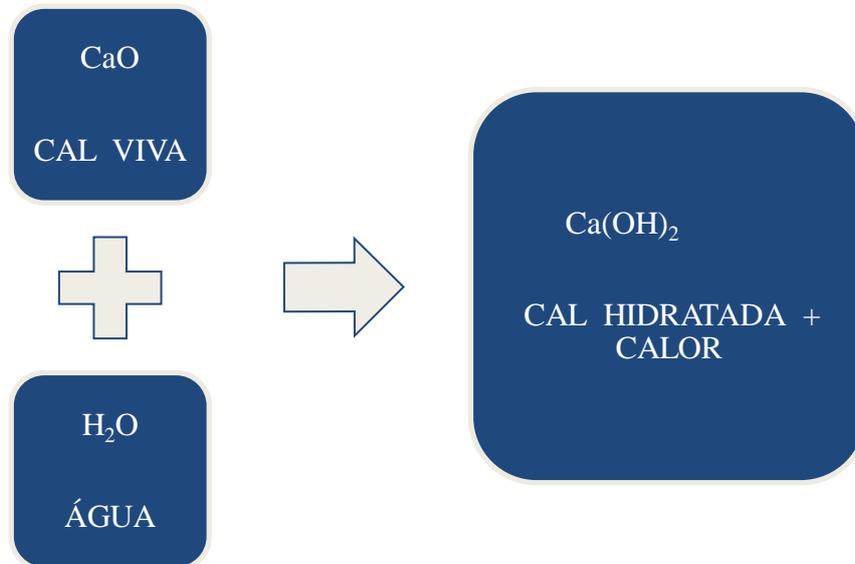


Figura 3.5: Reação química entre óxido de cálcio e água

Como resultado do processo descrito consegue-se um pó seco, extremamente fino e de elevado grau de brancura.

3.2.2.3 Cimento Aluminoso

É um cimento obtido por cozedura a uma temperatura superior a 1500°C , pela fusão de uma mistura de calcário e bauxite, devendo o produto obtido conter pelo menos 30% de alumina. É um cimento que não se fabrica em Portugal mas é utilizado no nosso país.

Este cimento tem um endurecimento muito rápido e é notável pelas suas elevadas resistências mecânicas iniciais, a altas temperaturas, abrasão e corrosão química.

É um cimento muito diferente do cimento Portland, como se pode ver na Figura 3.6, e tem uma aplicação bastante limitada em betão estrutural.

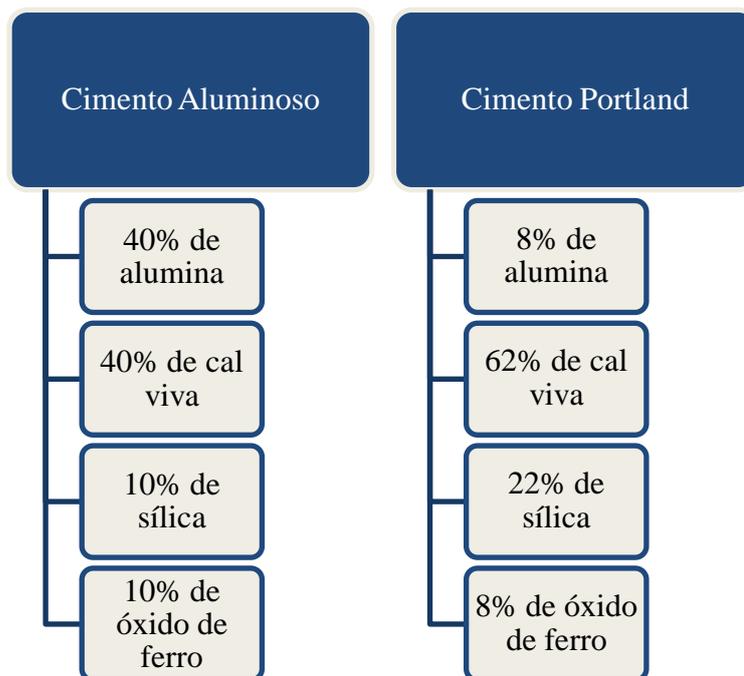


Figura 3.6: Composição do cimento Aluminoso e do cimento Portland

Podemos observar que o cimento é rico em alumina, pobre em cal e contém apreciáveis quantidades de óxido de ferro que lhe dão uma cor carregada.

3.2.3 Ativadores

Os ativadores mais utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio e, sobretudo, misturas estruturadas destes compostos.

As cinzas volantes possuem propriedades hidráulicas latentes, entretanto, tais reações são muito lentas, daí a necessidade dos ativadores e catalisadores para acelerá-las.

3.2.3.1 Hidróxido de Sódio

O hidróxido de sódio, cuja fórmula química é NaOH, também conhecido por soda cáustica, é comercializado tanto em forma líquida como sólida. Aqui foi usado hidróxido de sódio em palhetas, ou seja, sólido (Figura 3.7).

O hidróxido de sódio atua como um catalisador.

É um produto altamente corrosivo utilizado para neutralizar ácidos fortes ou tornar rapidamente alcalino um meio reacional, mesmo em poucas concentrações.

A adição de água ao produto concentrado liberta calor e pode causar fervura e respingos de produto quente e corrosivo. Desta forma o hidróxido de sódio utilizado foi previamente diluído em água deixando-se repousar cerca de 24 horas.

Com isto uma das primeiras coisas a fazer foi preparar alguns litros de solução de hidróxido de sódio com a molaridade desejada.

Este ativador foi utilizado apenas em soluções com concentrações de 12M devido a conduzir a melhores resultados em termos de resistência mecânica. Posteriormente encontra-se o respetivo cálculo da quantidade de água que é necessária para uma determinada quantidade de hidróxido de sódio.

Cálculo da molaridade do hidróxido de sódio:

$$\frac{\text{Concentração (gr/L)}}{1\text{L (água)}} \times \frac{1\text{mol}}{\text{Massa Molar}} = \text{Molaridade} \tag{3.2}$$

$$\text{Massa Molar (NaOH)} = 22,989 + 15,999 + 1,007 = 39,995\text{gr} \tag{3.3}$$

Agora, recorrendo à equação 3.2 temos,

$$\frac{C}{1} \times \frac{1}{39,995} = 12 \Leftrightarrow C = 479,94\text{gr/L}$$

De seguida, demonstra-se a quantidade de água (x) que é necessária, por exemplo, para 2kg de hidróxido de sódio em palhetas.

$$\begin{array}{l} 1\text{L} \text{ ----- } 479,94 \text{ gr} \\ x \text{ ----- } 2000 \text{ gr} \end{array} \quad x = 4,17 \text{ litros de água.}$$



Figura 3.7: Aspeto do hidróxido de sódio

3.2.3.2 Silicato de Sódio

O silicato de sódio (Na_2SiO_3), também conhecido por “vidro líquido”, encontra-se disponível na forma de solução sólida ou viscosa e foi utilizado em solução com o hidróxido de sódio.

A sua composição é basicamente constituída por óxido de sódio, Na_2O , e sílica, Si_2O . Com a variação da relação ponderal entre ambos os óxidos constituintes e o teor de sólidos de uma mistura de silicato de sódio, podemos obter especificações variadas de silicatos de sódio, com características específicas para cada um.

3.3 Composições das Argamassas e Condições de Cura

Tendo por objetivo um estudo tão aprofundado quanto possível do tema que aqui se explora, definiu-se duas fases distintas em relação as características das argamassas.

Na primeira fase, que denomino por fase de tratamento térmico, foram realizadas um total de 12 argamassas, variando entre si as proporções de hidróxido de cálcio e as temperaturas de cura.

Na segunda fase, designada por fase de cimento aluminoso, fez-se apenas variar a quantidade de cimento aluminoso em substituição de cinzas volantes. Nesta fase foram realizadas 3 argamassas.

Todas as argamassas realizadas apresentam uma razão mássica agregado/ligante/ativador

respetivamente de 2,1/1/0,6. Este razão foi obtida depois da realização de algumas misturas onde o objetivo foi obter uma boa trabalhabilidade da argamassa sem que se desse o fenómeno de segregação.

O ativador, como foi dito anteriormente, é constituído por hidróxido de sódio com uma concentração de 12M e silicato de sódio, sendo utilizados numa proporção mássica de 1:2,5. A execução do ativador alcalino inicia-se com a operação de dissolução do hidróxido de sódio em palhetas, tendo-se utilizado água da rede pública. O hidróxido de sódio e o silicato de sódio foram misturados entre si antes da sua mistura aos componentes sólidos.

A mistura dos agregados com os ligantes, ou seja, areia, cinzas volantes e hidróxido de cálcio ou então cimento aluminoso são misturados à parte antes da adição do ativador alcalino, pelo facto desta ordem de mistura dos componentes se ter revelado como a mais adequada.

Nas Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam-se a constituição das argamassas estudadas.

Tabela 3.2: Elementos das composições de argamassas relativa à fase de tratamento térmico

FASE TRATAMENTO TÉRMICO						
	Areia (g)	Ligante (g)		Ativador (g)		Temperatura Cura
		Cinzas Volantes	Cal Hidratada	Silicato	Hidróxido 12M	
MTT1	2662,8	1268	0 (0%)	544	218	Aprox. 25°C
MTT2	2662,8	1204,6	63,4 (5%)	544	218	Aprox. 25°C
MTT3	2662,8	1141,2	126,8 (10%)	544	218	Aprox. 25°C
MTT4	2662,8	1268	0 (0%)	544	218	60°C
MTT5	2662,8	1204,6	63,4 (5%)	544	218	60°C
MTT6	2662,8	1141,2	126,8 (10%)	544	218	60°C
MTT7	2662,8	1268	0 (0%)	544	218	80°C
MTT8	2662,8	1204,6	63,4 (5%)	544	218	80°C
MTT9	2662,8	1141,2	126,8 (10%)	544	218	80°C
MTT10	2662,8	1268	0 (0%)	544	218	100°C
MTT11	2662,8	1204,6	63,4 (5%)	544	218	100°C
MTT12	2662,8	1141,2	126,8 (10%)	544	218	100°C

Tabela 3.3: Elementos das composições de argamassas relativa à fase de cimento aluminoso

FASE CIMENTO ALUMINOSO					
	Areia (g)	Ligante (g)		Ativador (g)	
		Cinzas Volantes	Cimento Aluminoso	Silicato	Hidróxido 12M
MCA1	2662,8	1204,6	63,4 (5%)	544	218
MCA2	2662,8	1141,2	126,8 (10%)	544	218
MCA3	2662,8	1077,8	190,2 (15%)	544	218

3.4 Produção e Preparação dos Provetes

3.4.1 Amassadura

Devido a não existirem ainda normas sobre execução de ligantes ativados alcalinamente, a realização da amassadura seguiu uma metodologia própria que passo a descrever.

O primeiro passo deverá sempre passar pela pesagem (Figura 3.8), numa balança de precisão aceitável, de cada um dos constituintes da argamassa. Deste modo será possível cumprir os tempos de execução definidos uma vez iniciado o processo automático de amassadura.



Figura 3.8: Pesagem prévia de cada um dos constituintes da argamassa

Introduz-se então no recipiente da misturadora, os ligantes e de seguida a areia. Acopla-se o recipiente à misturadora que se coloca a funcionar em modo automático, iniciando-se o processo de mistura em movimento lento. Após 90s, e ainda com a mesma velocidade,

adiciona-se o ativador alcalino constituído por solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio previamente misturados num recipiente. Após 90s, verifica-se se a mistura está homogénea (Figura 3.9).



Figura 3.9: Equipamento utilizado na preparação de argamassas

3.4.2 Condições ambientais de cura de provetes

Qualquer um dos tipos de provete em estudo foi mantido em condições de cura seca desde a sua produção até à data de realização dos ensaios.

Os provetes resultantes das misturas da fase de cimento aluminoso e as misturas MTT1, MTT2 e MTT3 relativos à fase de tratamento térmico foram curados à temperatura ambiente, cerca de 25°C.

Os restantes provetes foram mantidos no interior de uma câmara condicionada a 60°C, 80°C e 100°C durante 24 horas após a desmoldagem (Figura 3.10). Após este tempo os provetes foram curados à temperatura ambiente.



Figura 3.10: Equipamento utilizado para a cura térmica dos provetes

3.5 Descrição dos Ensaios

Apresenta-se, de seguida, a descrição pormenorizada dos procedimentos de cada um dos ensaios. Estes foram realizados em argamassas no estado fresco e no estado endurecido.

A caracterização das argamassas no estado fresco foi realizada no momento de execução das argamassas, em termos de consistência por espalhamento. O plano de ensaios de caracterização no estado endurecido foi elaborado para as idades de 7 e 14 dias englobando ensaios de resistência à flexão e resistência à compressão.

Considera-se idade do provete como o tempo contado desde o instante em que se adiciona o ligante ao ativador, na preparação da argamassa, até ao momento do ensaio (Pinto & Gomes, 2007).

A caracterização das argamassas é realizada apenas aos 7 e 14 dias. Através destas duas idades já é possível obter valores confiáveis das características mecânicas das argamassas pois o mais importante neste estudo é o fenómeno de eflorescências.

3.5.1 Ensaio de Consistência

Este ensaio foi realizado sempre que se efetuou uma amassadura, ao longo de toda a campanha experimental, pretendendo-se com isso aferir, em cada produção, a consistência da argamassa.

A avaliação da consistência por espalhamento das argamassas em estudo foi determinada de acordo com os procedimentos preconizados na Norma Europeia EN 1015-3.

Este ensaio é executado nas argamassas no estado fresco, isto é, imediatamente após a sua produção. O estado fresco de uma argamassa define-se pela sua trabalhabilidade. Uma argamassa que não possua boa trabalhabilidade será difícil de aplicar e pode tornar-se mais permeável do que o desejável.

Com o intuito de obter uma consistência razoável das argamassas foram feitas algumas misturas, onde se fez variar a quantidade de ativador a adicionar à mistura para garantir a trabalhabilidade da argamassa e, simultaneamente, evitar o excesso de ativador (segregação).

Ao contrário da maioria dos estudos que pré-definem um valor de espalhamento para as argamassas, foi fixado o valor de massa de ativador. Variando apenas a percentagem parcial do hidróxido de cálcio em substituição das cinzas volantes.

Procedimento:

Anteriormente ao ensaio é necessário verificar o estado de secagem e limpeza do equipamento. Relativamente ao ensaio propriamente dito, começa-se por humedecer a mesa de espalhamento, o molde tronco-cônico e o varão metálico de compactação com óleo (óleo apenas o suficiente para não influenciar o resultado). De seguida coloca-se o molde sobre o centro da mesa de espalhamento e procede-se ao seu enchimento em duas camadas de altura aproximadamente iguais, compactando-se cada uma delas com 10 apiloamentos com o varão normalizado, que devem ser distribuídos por toda a superfície e atingir toda a espessura da camada para a eliminação de vazios. Depois alisa-se a superfície do cone e retira-se o excesso. Após levantamento vertical do molde roda-se a manivela 15 vezes à velocidade de uma pancada por segundo e, por fim, mede-se o diâmetro (em mm) da argamassa espalhada com uma régua, segundo três direções da mesa de espalhamento (d_1 , d_2 e d_3) (Figura 3.11).



Figura 3.11: Equipamento e metodologia do ensaio de espalhamento

O valor de espalhamento, obtido através da média aritmética dos diâmetros da argamassa (d), é dado de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{Espalhamento (\%)} = \frac{d-100}{100} \times 100 \quad (3.4)$$

3.5.2 Ensaio de Resistência à Flexão

Os ensaios para a determinação da resistência à flexão decorreram aos 7 e 14 dias de idade das argamassas.

Para a realização deste ensaio foram utilizados 2 provetes de 40x40x160 mm³.

A resistência à flexão foi determinada de acordo com o preconizado na norma EN 1015-11:1999.

De acordo com a norma, o objetivo do ensaio é determinar a tensão de rotura de cada provete. O método adotado, resumidamente, consiste em assentar os provetes prismáticos em dois apoios e submetê-los a forças gradualmente crescentes exercidas a meio vão, até à rotura do mesmo por flexão.

Procedimento:

Começa-se por se colocar o provete na prensa de flexão, de modo a que fique centrado e com o eixo longitudinal perpendicular ao plano da força aplicada. Para ser mais fácil centrar o provete marca-se, na sua face, 30cm com um marcador. Não esquecer que a face livre do provete aquando da moldagem não fique em contacto com nenhum dos elementos de apoio do equipamento. De seguida, e gradualmente, coloca-se o elemento que transmite força em contacto com a superfície do provete pois se o contacto for a uma velocidade elevada, o provete acaba por partir antes de registar o valor da força de rotura. Por último aplica-se uma força gradualmente crescente, de modo contínuo e sem choques, até à rotura do provete e regista-se o valor da força de rotura (Figura 3.12 e 3.13).

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

$$f = 1,5 \frac{Fl}{bd^2} \quad (3.5)$$

Em que,

f – resistência à flexão [N/mm²]

F – valor da carga máxima aplicada à amostra [N]

l – distância entre os eixos de apoio que suportam o provete [mm]

b – largura do provete [mm]

d – profundidade do provete [mm]

Os valores obtidos de resistência à flexão resultam da média dos valores de dois provetes



Figura 3.12: Equipamento de ensaio para determinar resistência dos provetes à flexão

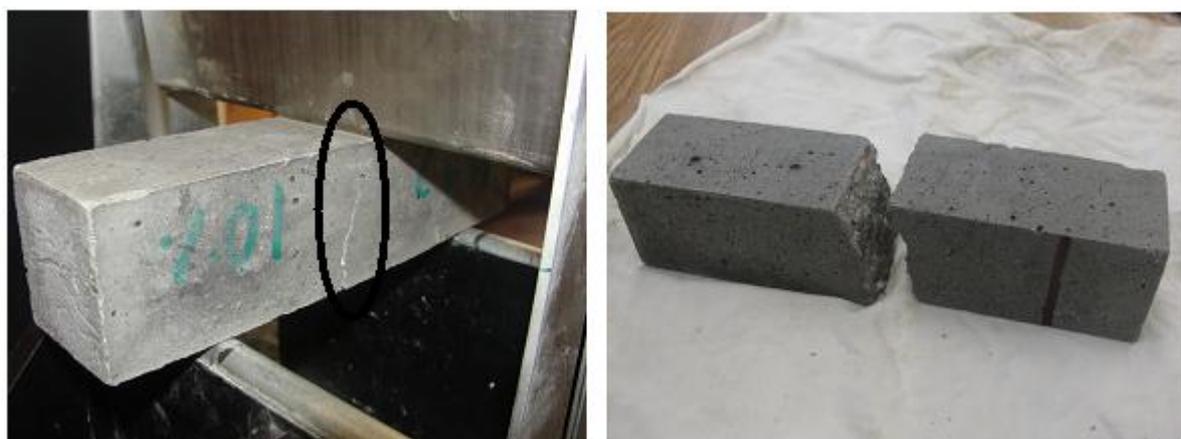


Figura 3.13: Rotura à flexão do provete

3.5.3 Ensaio de Resistência à Compressão

Os ensaios para a determinação da resistência à compressão decorreram aos 7 e 14 dias de idade das argamassas.

Para a realização deste ensaio foram utilizados os meios provetes resultantes do ensaio de resistência à flexão. De cada provete $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ do ensaio da resistência à flexão resultaram dois provetes com cerca de $40 \times 40 \times 80 \text{ mm}^3$.

A resistência à compressão foi determinada de acordo com o preconizado na norma EN 1015-11:1999.

O método adotado é semelhante ao ensaio de resistência à flexão. Consiste na aplicação de uma carga à compressão gradualmente crescente numa dada área de provete até se dar a rotura do mesmo, determinando assim a carga máxima que o provete suporta.

Procedimento:

Começa-se por colocar o provete na máquina de compressão, centra-se cada meio provete na base do acessório relativo à compressão da mesma máquina. É importante garantir que a face livre do provete aquando da moldagem não fique em contacto com a parte superior nem com a parte inferior. De seguida aplica-se uma força gradualmente crescente, de modo contínuo e sem choques, até à rotura do provete, registando-se o valor da força de rotura (Figura 3.14 e 3.15).



Figura 3.14: Equipamento de ensaio para determinar resistência dos provetes à compressão



Figura 3.15: Rotura de um provete por compressão

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

$$f = \frac{F}{A} \quad (3.6)$$

Em que,

f – resistência à flexão [N/mm²]

F – valor da carga máxima aplicada à amostra [N]

A – área de aplicação da carga [40x40 mm²]

Os valores obtidos de resistência à compressão resultam da média dos valores de quatro provetes.

3.5.4 Análise Visual de Eflorescências

Para se registar as eflorescências recorre-se a uma análise visual com comprovação de fotografias dos diversos tipos de provetes.

Os provetes vão estar sujeitos à atmosfera durante duas semanas a seco, e após esse tempo vão estar 24 horas submersos em água. Com isto pretende-se estudar e registar (recorrendo a fotografias) o aparecimento de eflorescências, tanto em provetes secos como saturados, nas diversas argamassas realizadas.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo irá apresentar-se os resultados obtidos dos vários ensaios. Todos os ensaios serão expostos e analisados de forma tão clara quanto possível, recorrendo-se, para tal, a representações gráficas e figuras.

4.1 Análise da consistência em função de teores de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso

Nas Figuras 4.1 e 4.2 apresenta-se a evolução da consistência em função da percentagem de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso na substituição de cinzas volantes.

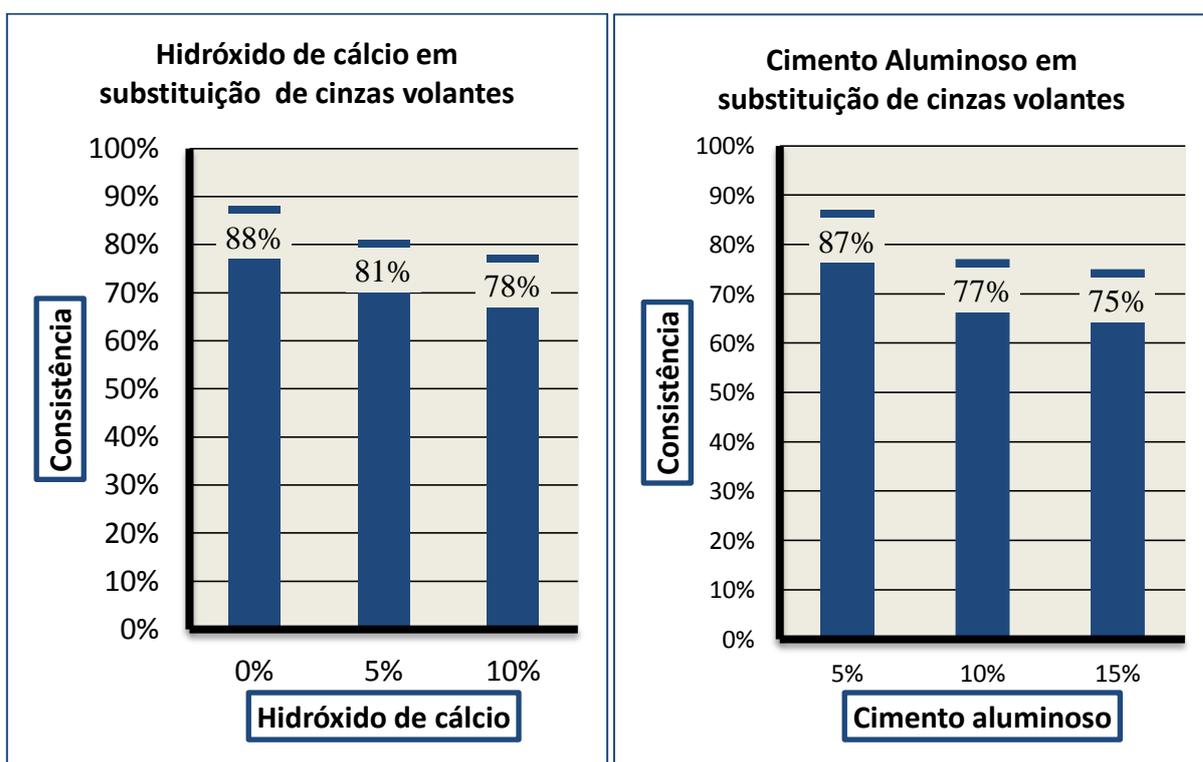


Figura 4.1: Consistência versus teores de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso

A incorporação de hidróxido de cálcio bem como a incorporação de cimento aluminoso origina argamassas de trabalhabilidade decrescente em função da respetiva quantidade.

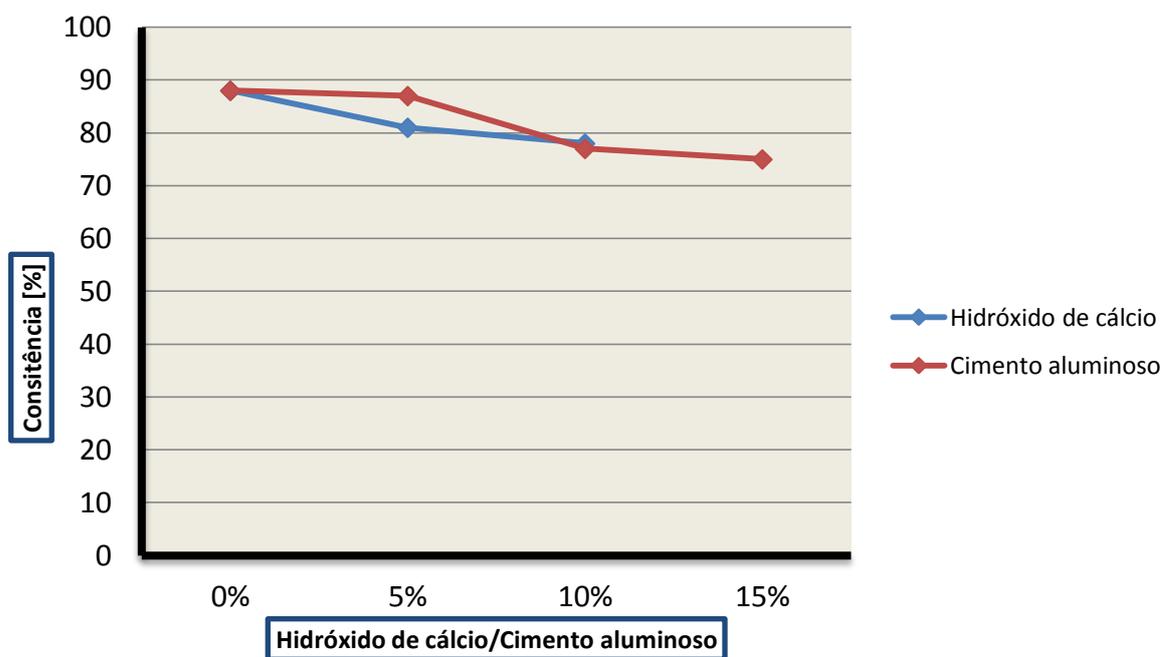


Figura 4.2: Variação da consistência com as percentagens de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso

A análise da Figura 4.2 permite concluir que o aumento de teores de hidróxido de cálcio, bem como o aumento de teores de cimento aluminoso, em substituição de cinzas implica a diminuição da consistência.

Moura (2010) estudou geopolímeros à base de metacaulino e concluiu exatamente o contrário. O aumento do teor de hidróxido de cálcio em substituição de metacaulino aumenta significativamente a consistência. Mas por outro lado, para obter argamassas trabalháveis teve que recorrer à incorporação de plastificante na mistura. Com isto observou que a presença de metacaulino torna as misturas mais secas e menos moldáveis.

Ao comparar os teores de hidróxido de cálcio e os teores de cimento aluminoso observa-se que a linha da argamassa que contém cimento aluminoso está desfasada em mais 5% da linha da argamassa que contém hidróxido de cálcio, com isto quero dizer que a consistência será idêntica para, por exemplo, uma percentagem de 5% de hidróxido de cálcio e uma percentagem de 10% de cimento aluminoso.

Os resultados obtidos podem explicar-se pelo grau de finura das cinzas volantes quando comparado com os materiais de substituição. Argamassas com hidróxido de cálcio e cinzas volantes revelaram uma diminuição progressiva na trabalhabilidade, isto pode ser devido ao facto das partículas de cinzas volantes serem maiores do que as do hidróxido de cálcio.

Para além disto, as partículas de cinza volante são esféricas, o que melhora a sua trabalhabilidade e permite reduzir o fator ativador/ligante tendo, ainda, melhor coesão e menor tendência à exsudação. Devido às cinzas volantes apresentarem partículas muito esféricas, mais do que as partículas de hidróxido de cálcio, faz com que a trabalhabilidade diminua com a incorporação de hidróxido de cálcio.

A adição de cal nas argamassas que contêm hidróxido de sódio e/ou silicato de sódio diminui a quantidade de sílica e alumina dissolvidos. Este comportamento traduz a precipitação do silicato de cálcio sobre as partículas da cinza volante, dificultando a solubilização das fases vítreas.

4.2 Análise da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio e diferentes temperaturas de cura 24h após a desmoldagem

Nas Figuras 4.3 a 4.6 apresenta-se a evolução da resistência à compressão em função da idade de cura para argamassas com diferentes teores de hidróxido de cálcio e diferentes temperaturas de cura.

A análise do desempenho das argamassas ocorre em duas vertentes: a primeira analisa o desempenho da argamassa curada à temperatura ambiente e a segunda analisa o desempenho de argamassas curadas a temperaturas muito mais altas durante, somente, 24 horas após a desmoldagem.

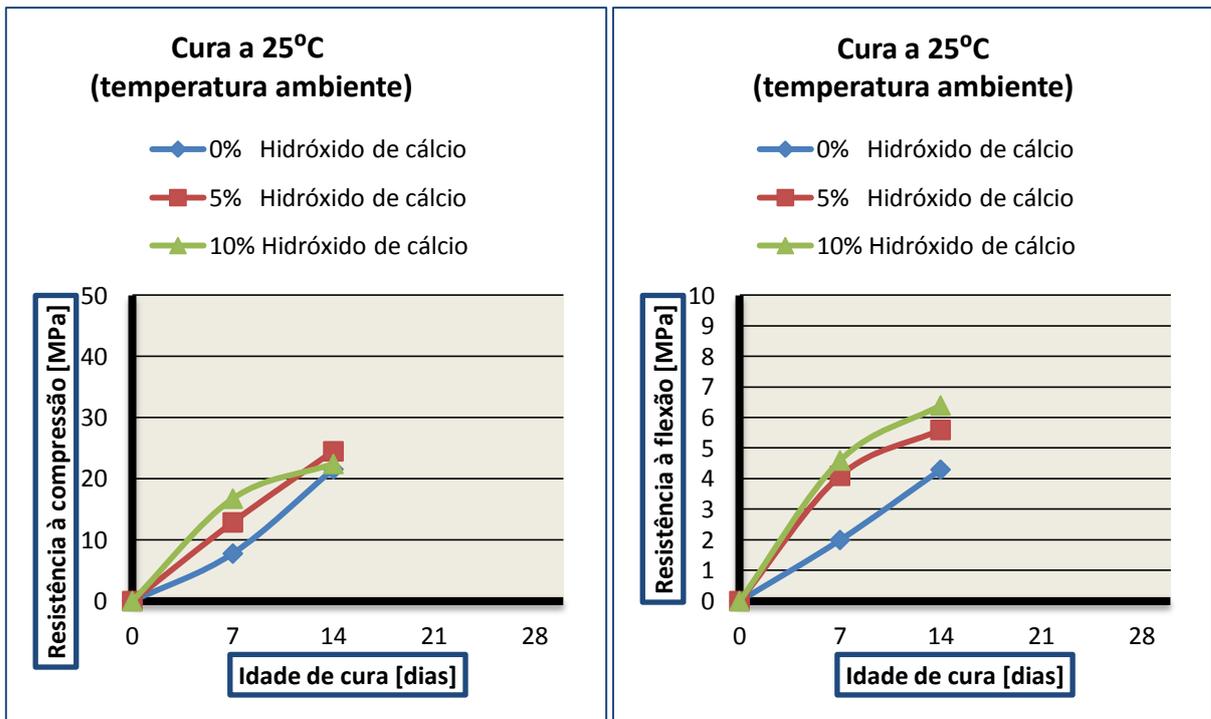


Figura 4.3: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura ambiente após a desmoldagem

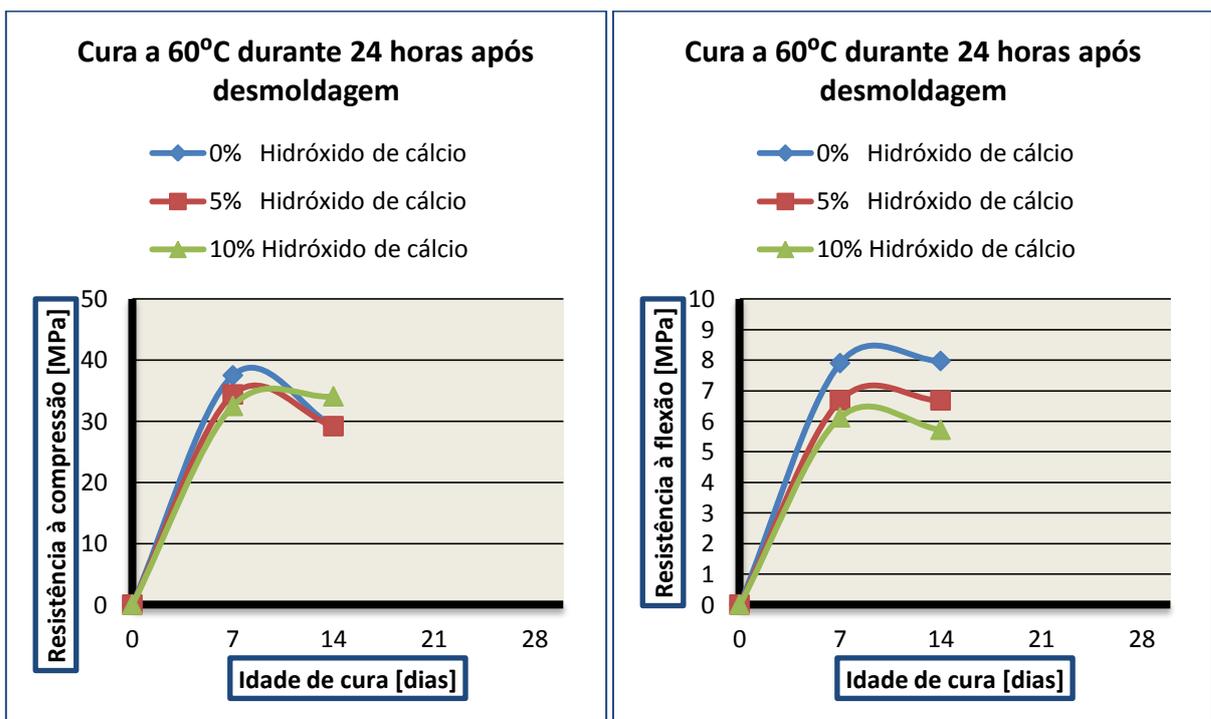


Figura 4.4: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura de 60°C durante 24h após a desmoldagem

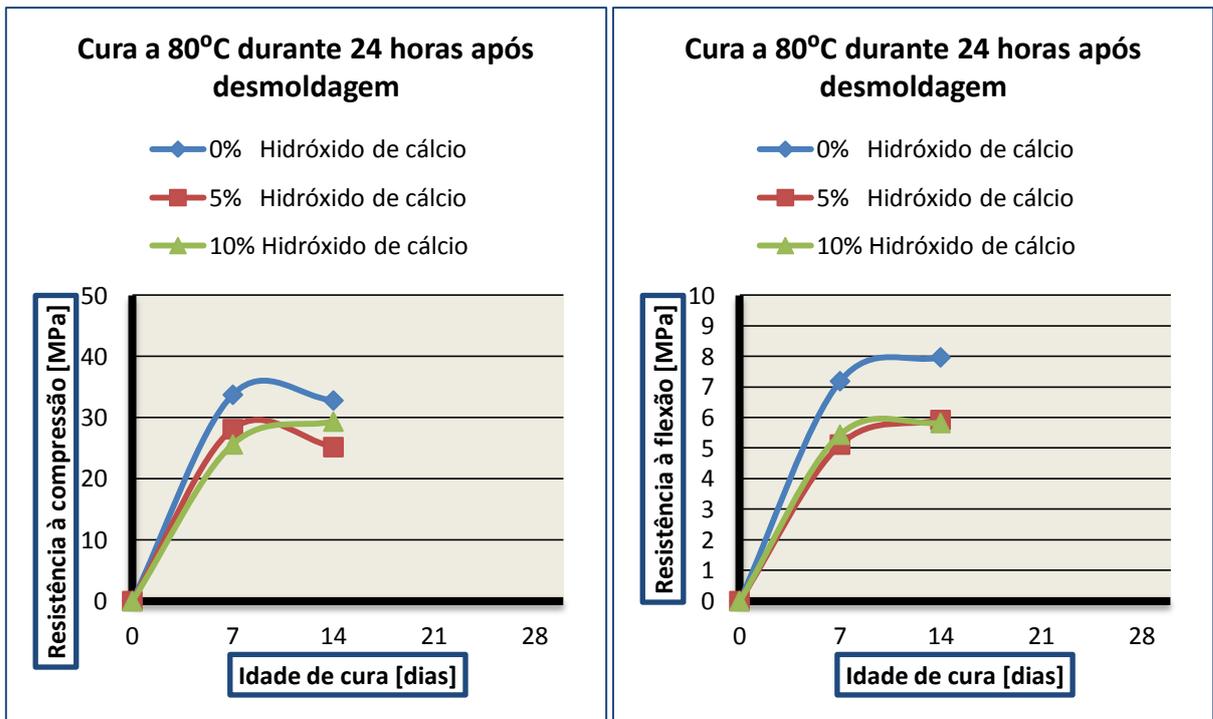


Figura 4.5: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura de 80°C durante 24h após a desmoldagem

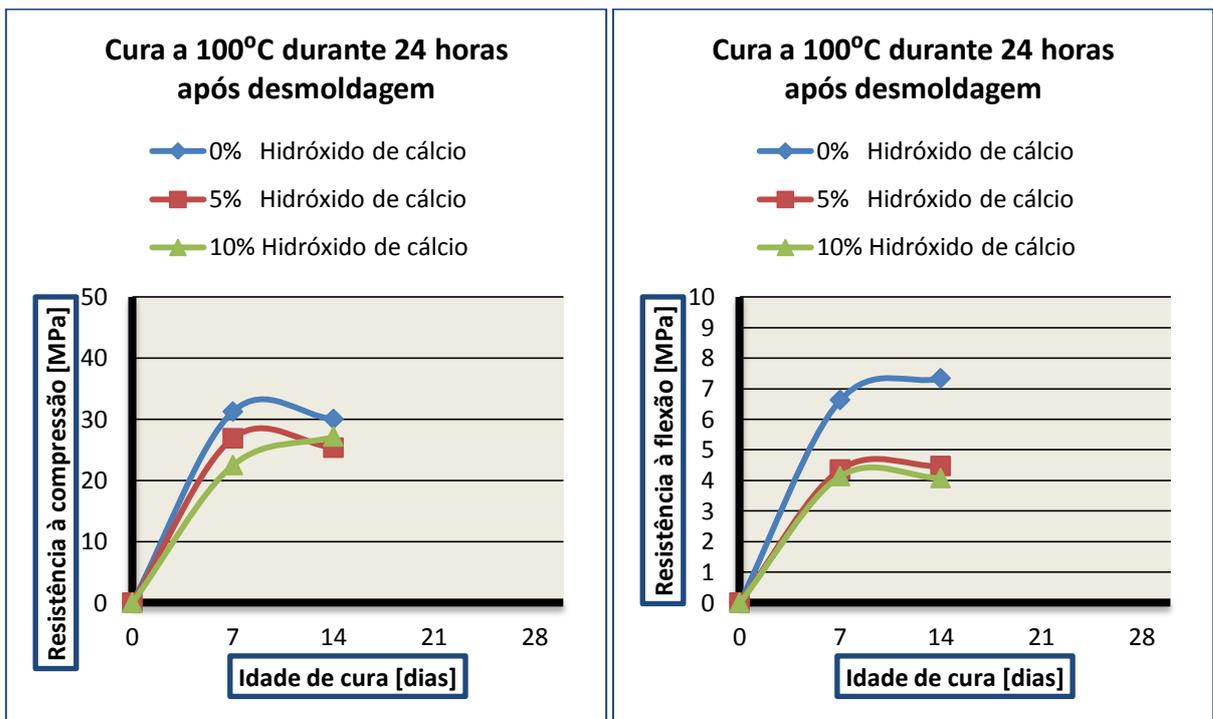


Figura 4.6: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de hidróxido de cálcio – cura realizada à temperatura de 100°C durante 24h após a desmoldagem

A substituição parcial de cinzas volantes por hidróxido de cálcio reduz a resistência à compressão das argamassas. A principal causa para esta redução é a maior porosidade da argamassa aquando da adição de hidróxido de cálcio.

Quando as argamassas são curadas à temperatura ambiente as argamassas têm ganho de resistência quase progressivo até aos 14 dias. Por outro lado, as argamassas curadas a altas temperaturas têm ganho de resistência em idades iniciais e o seu pico de resistência dá-se por volta dos 7 dias. Posteriormente nota-se uma pequena perda de resistência. De salientar que nas argamassas que possuem 10% de hidróxido de cálcio o mesmo não acontece, ou seja, o pico de resistência não é os 7 dias mas sim os 14 dias.

A análise de resistência à compressão permite concluir que em argamassas curadas à temperatura ambiente apresentam um aumento de resistência com o aumento da percentagem de hidróxido de cálcio. Curioso, também, é que as argamassas quando curadas com tratamento térmico verifica-se exatamente o oposto. As argamassas com maior resistência são as que não possuem qualquer percentagem de hidróxido de cálcio.

Nas argamassas que sofreram cura térmica, e com diferença de resistências pouco significativas, a verdade é que as resistências diminuem com o aumento da temperatura de cura.

A resistência máxima de compressão obteve-se na argamassa curada a 60°C durante 24 horas após a desmoldagem e sem qualquer percentagem de hidróxido de cálcio.

A análise da resistência à flexão permite concluir que as argamassas têm um comportamento semelhante aos resultados da resistência à compressão, mas, como seria de esperar, valores mais baixos.

Estes resultados vão de acordo com estudos realizados por J. Temuujin et al. (2009), que conclui que a adição de compostos de cálcio melhora as propriedades mecânicas dos geopolímeros à base de cinzas volantes curados à temperatura ambiente e por outro lado reduz as propriedades mecânicas do geopolímero curado a elevadas temperaturas. O mesmo explica

este facto pelo desenvolvimento insuficiente da rede tridimensional dos geopolímeros à base de aluminosilicatos causada pela presença de cálcio na rede de aluminosilicatos.

Fernandez-Jimenez & Palomo (2005) utilizaram argamassas com cinzas volantes (agregado/cinza=2) e (A/L=0,35) ativadas com silicato e hidróxido de sódio, tendo obtido resultados de resistência à compressão muito superiores, 90 MPa ao fim de apenas 20 horas.

Criado et al. (2005) no estudo do efeito das condições de cura em ligantes ativados alcalinamente com cinzas volantes também conclui que os valores de resistência à compressão até aos 7 dias de cura aumentaram com o tempo de reação independentemente do método de cura.

Bakhrev (2005) estudou a influência de elevadas temperaturas de cura em materiais geopoliméricos à base de cinzas volantes, tendo concluído que o tempo de cura à temperatura ambiente era benéfico para o desenvolvimento da resistência de todas as amostras testadas. Por outro lado, a cura a elevadas temperaturas também é benéfica uma vez que permite obter altas resistências com reduzidos tempos de tratamento térmico.

Moura (2010) no estudo de argamassas obtidas por ativação alcalina do metacaulino obteve, em provetes curados à temperatura ambiente, valores de resistência à compressão na ordem dos 40 MPa, sensivelmente o dobro das argamassas à base de cinzas volantes.

4.3 Análise da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de cimento aluminoso

Na Figura 4.7 apresenta-se a evolução da resistência à compressão em função da idade de cura para argamassas com diferentes teores de cimento aluminoso.

A análise da resistência à compressão permite concluir que os resultados são muito idênticos mesmo quando a percentagem de cimento aluminoso é diferente. Ao adicionar diferentes teores de cimento aluminoso às argamassas, a resistência à compressão e à flexão apresentam curvas quase sobrepostas.

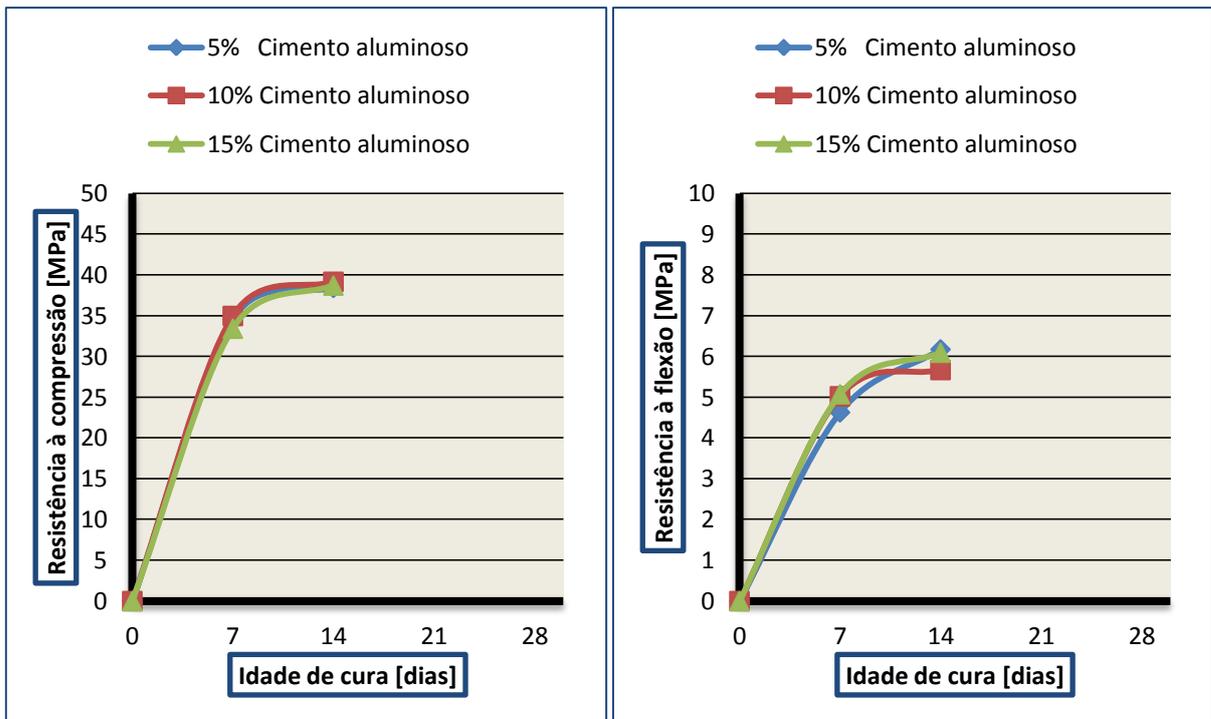


Figura 4.7: Variação da resistência à compressão/flexão em função da idade de cura para diferentes teores de cimento aluminoso

Deste modo podemos dizer que a quantidade de cimento aluminoso não traduz diferenças significativas no que diz respeito a resistências mecânicas.

4.4 Análise da resistência à compressão em função de teores de hidróxido de cálcio e temperatura de cura 24h após a desmoldagem

Na Figura 4.8 apresenta-se a análise da resistência à compressão das argamassas para diferentes teores de hidróxido de cálcio e diferentes temperaturas de cura durante 24 horas após a desmoldagem.

Nas argamassas onde se efetuou a cura, recorrendo a uma estufa, a 60°C, 80°C e 100°C observa-se que a resistência diminui com o progressivo aumento de teores de hidróxido de cálcio. O mesmo sucede no que diz respeito à temperatura de cura, o aumento desta faz com que a resistência diminua.

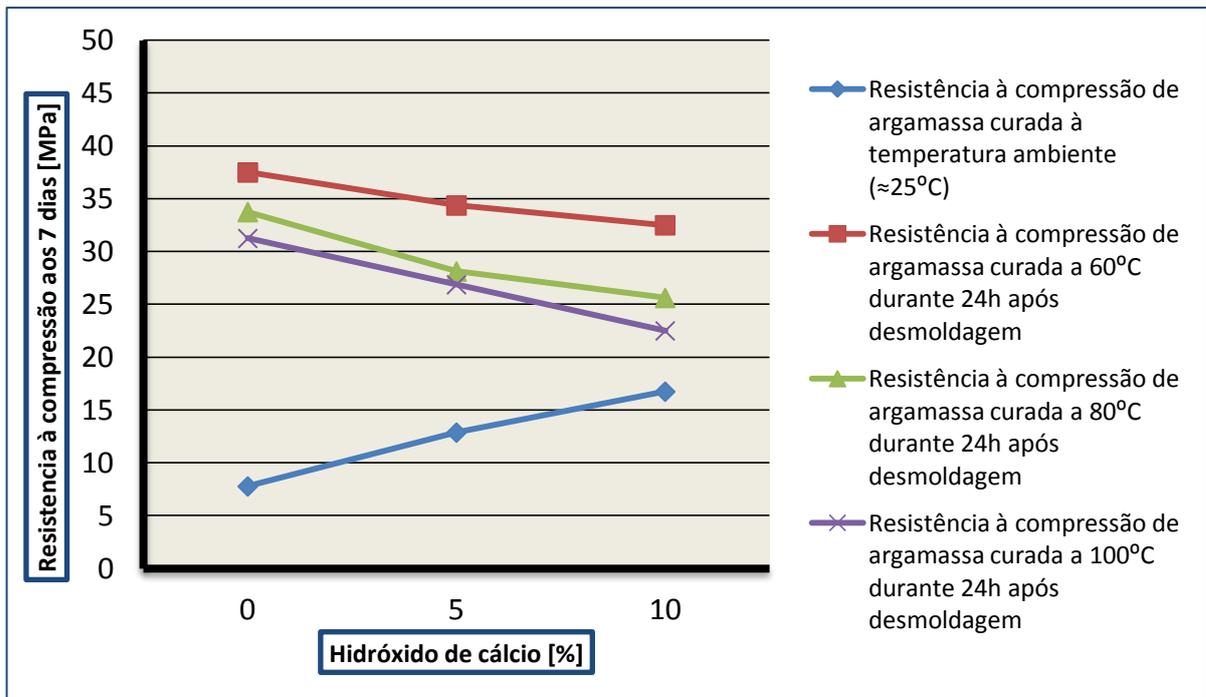


Figura 4.8: Variação da resistência à compressão em função de teores de hidróxido de cálcio e temperatura de cura 24h após a desmoldagem

Existe uma grande diferença entre a argamassa curada à temperatura ambiente das restantes. Nesta nota-se uma crescente resistência com teores crescentes de hidróxido de cálcio, o que é exatamente o contrário das argamassas onde ocorreu cura térmica.

Também se verifica um aumento significativo das resistências mecânicas das argamassas curadas à temperatura ambiente para as que sofreram tratamento térmico.

4.5 Análise da resistência à compressão em função de teores de cimento aluminoso

Na Figura 4.9 apresenta-se a análise da resistência à compressão das argamassas para diferentes teores de cimento aluminoso.

A resistência à compressão mantém-se sensivelmente constante com a incorporação crescente de cimento aluminoso.

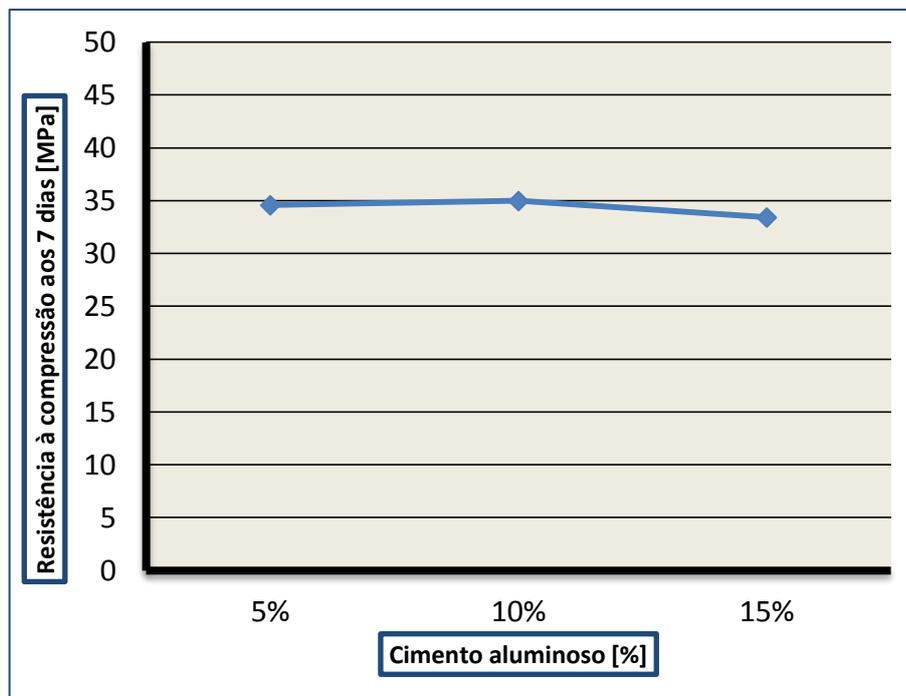


Figura 4.9: Variação da resistência à compressão em função de teores de cimento aluminoso

4.6 Análise das eflorescências

Todos os provetes foram fotografados 15 dias após a desmoldagem.

4.6.1 Aspetto de provetes que têm na sua constituição hidróxido de cálcio, curados à temperatura ambiente

Na Figura 4.10 apresenta-se os provetes que resultaram da argamassa MTT1 e MTT3, ou seja, constituídas respetivamente por 0 e 10% de hidróxido de cálcio e que sofreram cura a seco à temperatura ambiente.

O crescente teor de hidróxido de cálcio nas argamassas conduz a um maior aparecimento de eflorescências nos geopolímeros à base de cinzas volantes.

Temuujin et al. (2009) refere que amostras curadas à temperatura ambiente apresentam eflorescências por causa da presença de solução alcalina em excesso, causada pela dissolução incompleta das cinzas volantes.

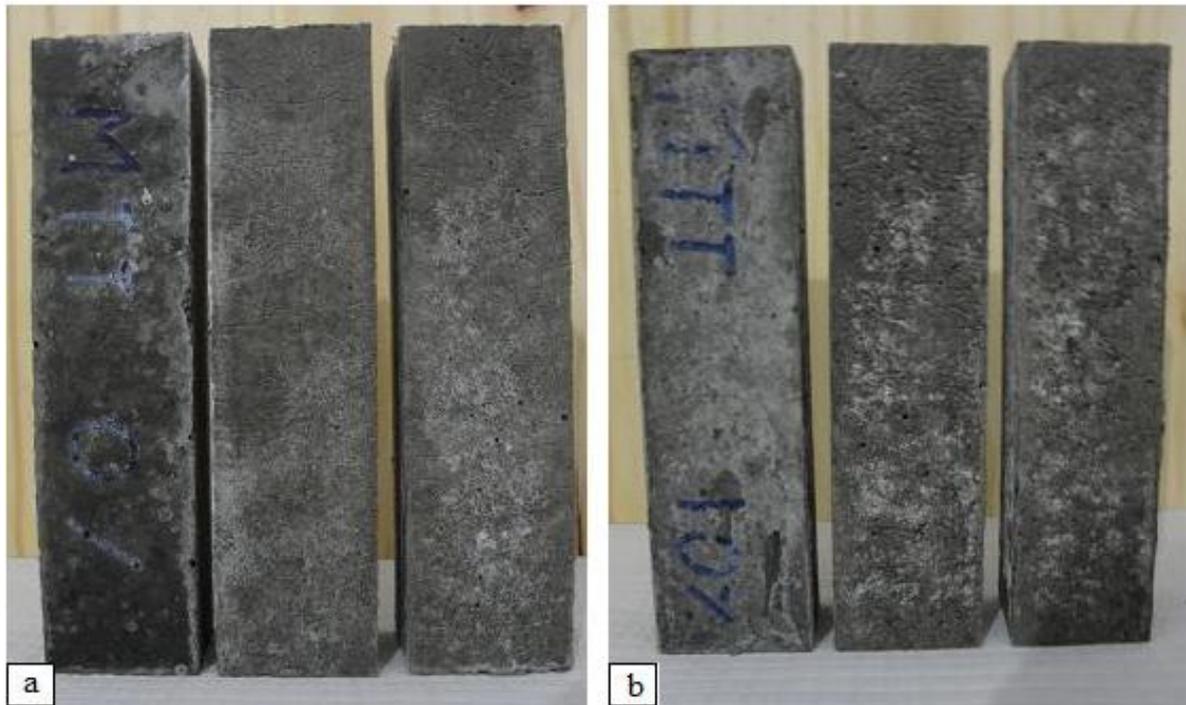


Figura 4.10: Aspeto de provetes, 15 dias após a desmoldagem, curados à temperatura ambiente compostos por hidróxido de cálcio: a) Argamassa constituída por 0% hidróxido de cálcio – MTT1; b) Argamassa constituída por 10% hidróxido de cálcio – MTT3

A adição de hidróxido de cálcio na mistura leva ao aumento da concentração de carbonato de cálcio na matriz, proporcionando uma maior formação, pouco significativa, de eflorescências.

A influência do hidróxido de cálcio na cinética da reação ocorre sensivelmente nas primeiras horas, diminuindo gradualmente, o seu efeito ao longo do tempo. Com isto procuro explicar que as eflorescências ocorrem logo nas primeiras horas em contato com a atmosfera (interação com o dióxido de carbono) e que passado esse tempo o nível de eflorescências tende a estabilizar.

4.6.2 Aspeto de provetes que têm na sua constituição hidróxido de cálcio, curados em estufa durante 24 horas

Na Figura 4.11 apresenta-se os provetes que resultaram das argamassas MTT4 a MTT12, argamassas estas que sofreram uma cura térmica durante 24h após a desmoldagem.

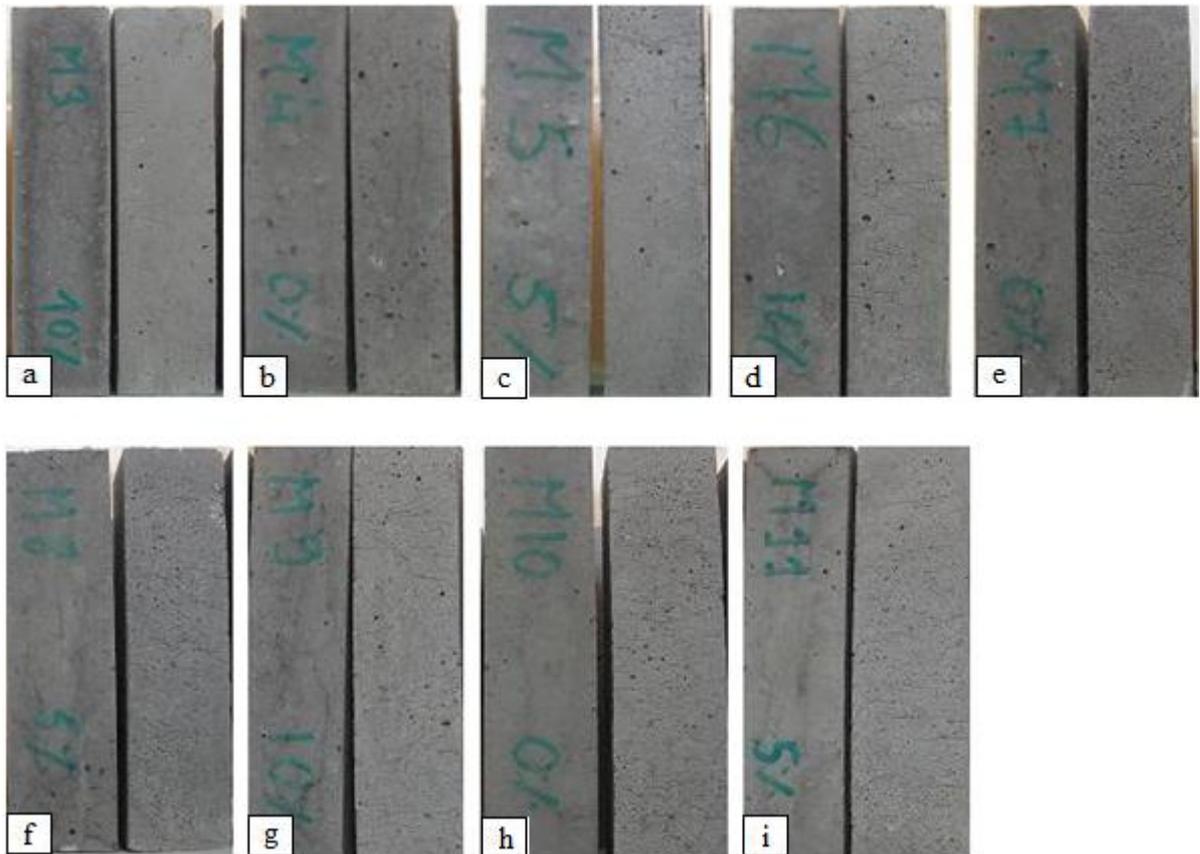


Figura 4.11: Aspeto de provetes, 15 dias após a desmoldagem, curados em estufa durante 24h a 60, 80 e 100°C: a) Argamassa MTT3; b) Argamassa MTT4; c) Argamassa MTT5; d) Argamassa MTT6; e) Argamassa MTT7; f) Argamassa MTT8; g) Argamassa MTT9; h) Argamassa MTT10; i) Argamassa MTT11

Todos os provetes que contam da Figura 4.11 não apresentaram qualquer sinal de eflorescência. Dado a isso podemos concluir que quando as argamassas são curadas a temperaturas mais altas logo após a desmoldagem não existem sinais de eflorescência.

Kani et al. (2011) também mostrou que eflorescências podem ser reduzidas por cura com elevação de temperatura e vapor (diferente de cura em estufa) usando temperaturas de 65°C ou superiores.

4.6.3 Aspeto de provetes que têm na sua constituição cimento aluminoso, curados à temperatura ambiente

Na Figura 4.12 apresenta-se os provetes que resultaram das argamassas constituídas por cimento aluminoso.



Figura 4.12: Aspeto de provetes, 15 dias após a desmoldagem, curados à temperatura ambiente compostos por cimento aluminoso: a) Argamassa constituída por 5% de cimento aluminoso – MCA1; b) Argamassa constituída por 15% de cimento aluminoso – MCA3

Ao contrário do que se esperava, o aumento de cimento aluminoso nas argamassas leva a um aumento bastante significativo de eflorescências.

Comparando com os sinais de eflorescência encontrados nos provetes que contêm na sua composição hidróxido de cálcio, verifica-se que nesse tipo de argamassas não existe um registo tao elevado de eflorescências.

Ao contrário do que Kani et al. (2011) mostrou, a adição de misturas ricas em alumina não reduz as eflorescências. Estes autores descobriram que o uso de 8% de cimento de aluminato de cálcio (cimento aluminoso) reduz a mobilidade dos álcalis levando à minimização de eflorescências (este cimento tem 28% de CaO).

4.6.4 Aspeto dos provetes curados a seco durante duas semanas e estiveram submersos 1 dia em água

Na Figura 4.13 apresenta-se alguns dos provetes das várias argamassas curadas à temperatura ambiente. O resultado foi o mesmo em todas elas, ou seja, na zona onde os provetes estiveram submersos em água não apareceram quaisquer eflorescências.



Figura 4.13: Provetes submersos, cerca de 40mm em água, durante 1 dia, respeitantes, respetivamente da esquerda para a direita, às argamassas MCA1, MCA3, MTT3 e MTT1

Aquando efetuada a cura a seco durante duas semanas, colocou-se os provetes em água, as eflorescências observadas anteriormente até aqui desapareceram por completo. Após o contato com a água os provetes não apresentam qualquer sinal de eflorescência.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

O principal objetivo desta dissertação foi encontrar soluções para reduzir ou até mesmo extinguir o fenômeno de eflorescências nos geopolímeros.

O trabalho desenvolvido compreende a avaliação das características das argamassas ativadas alcalinamente com cinzas volantes, variando os teores de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso e as temperaturas de cura.

Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de hidróxido de cálcio bem como a incorporação de cimento aluminoso em substituição de cinzas volantes origina argamassas de trabalhabilidade decrescente em função da respectiva quantidade. Mesmo assim, obteve-se bons valores de consistência, na medida em que o valor mínimo de consistência que se obteve foi de 75%, respeitante a argamassa com 15% de cimento aluminoso.

Em termos de resistência à compressão, as argamassas constituídas por hidróxido de cálcio mostraram que a cura à temperatura ambiente leva a um ganho de resistência quase progressivo até aos 14 dias. Por outro lado, as argamassas curadas a altas temperaturas têm ganho de resistência em idades iniciais e o seu pico de resistência dá-se por volta dos 7 dias. Posteriormente nota-se uma pequena perda de resistência.

Na análise da resistência à compressão referente a argamassas constituídas por cimento aluminoso os resultados são muito idênticos mesmo quando a percentagem de cimento aluminoso é diferente. Ao adicionar diferentes teores de cimento aluminoso às argamassas, a resistência à compressão e à flexão apresentam curvas quase sobrepostas.

Deste modo podemos dizer que a quantidade de cimento aluminoso não traduz diferenças significativas no que diz respeito a resistências mecânicas.

De salientar que a resistência máxima de compressão obteve-se na argamassa curada a 60°C durante 24 horas após a desmoldagem e sem qualquer percentagem de hidróxido de cálcio, de valor igual a 37,5 MPa.

No que consta ao fenómeno de eflorescência, observou-se que o crescente teor de hidróxido de cálcio/cimento aluminoso nas argamassas conduz a um maior aparecimento de eflorescências nos geopolímeros à base de cinzas volantes.

Observou-se, também, que os provetes curados a temperaturas elevadas durante 24 horas após a desmoldagem não apresentaram qualquer sinal de eflorescência. Dado a isso podemos concluir que quando as argamassas são curadas a temperaturas mais altas logo após a desmoldagem não existem sinais de eflorescência.

Ao contrário do que se esperava, o aumento de cimento aluminoso nas argamassas leva a um aumento bastante significativo de eflorescências. Comparando com os sinais de eflorescência encontrados nos provetes que contêm na sua composição hidróxido de cálcio, verifica-se que nesse tipo de argamassas não existe um registo tão elevado de eflorescências.

Outra conclusão interessante foi que ao colocar os provetes em água após efetuada a cura a seco durante duas semanas, as eflorescências observadas anteriormente até aqui desapareceram por completo. Após o contato com a água os provetes não apresentam qualquer sinal de eflorescência.

As eflorescências em ligantes ativados alcalinamente com cinzas volantes só se dão em contato com a atmosfera.

Por último, e ao encontro de que o material que se escolhe como ativador influencia as propriedades do respetivo ligante geopolimérico, verificou-se que ligantes ativados à base de cinzas volantes são bastantes diferentes dos que são ativados com metacaulino, tanto em questões de trabalhabilidade como de resistências.

5.2 Trabalhos futuros

Com a realização deste trabalho foi possível concluir que ligantes geopoliméricos à base de cinzas volantes possuem valores razoáveis em termos de resistência à compressão e flexão e apresentam valores bastantes bons no que diz respeito à trabalhabilidade. Também foi possível extinguir o fenómeno de eflorescências nestes geopolímeros através da cura a altas

temperaturas. Contudo, o mesmo não aconteceu à temperatura ambiente. E também, a adição de cimento aluminoso nas argamassas não levou à redução de eflorescências nos geopolímeros.

Deste modo, seria importante em trabalhos futuros realizar mais estudos acerca de como reduzir eflorescências em geopolímeros curados à temperatura ambiente uma vez ser esta a principal desvantagem do mesmo, pois é bastante difícil a aplicação de cura a temperaturas elevadas em obra.

Também, de maneira a melhor avaliar as eflorescências seria importante realizar ensaios de absorção de água por capilaridade e expor provetes na camara de carbonatação.

6. BIBLIOGRAFIA

Adolf, Z.; Bazan, J. (2007) *Utilisation of metallurgical slags as raw material basis for preparation of alkali activated materials*. In Proceedings of the 2007 – Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.11-19, Praga, República Checa.

Alonso, S.; Palomo, A. (2001) *Alkaline Activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio*. Materials Letters Vol.47, pp. 55-62.

Barbosa, F.; Mackenzie, J.; Thaumaturgo, C. (2000) *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers*. International Journal of inorganic Polymers Vol.2, pp.309-317.

Bakharev, T.; Sanjayan, J.G.; Cheng, Y.B. (2002) *Sulfate attack on alkali-activated slag concrete*. Cement and Concrete Research Vol.31, pp.211-216.

Bakharev, A; T. (2005) *Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing*. Cement and Concrete Research 35, pp.1224 – 1232.

Bleischwitz, R.; Bahn-Walkowiak, B. (2006) *Sustainable development in the European aggregate industry – A case for sectoral strategies*. Wupertal Institute for Climate, Environment and Energy, Germany.

Cheng, T.; Chiu, J. P. (2003) *Fire resistant Geopolymer produced by granulated blast furnace slag*. Minerals Engineering Vol.16, pp.205-210.

Coutinho, A.S. (1973) *Fabrico e Propriedades do Betão*. LNEC volume II.

Criado, M.; Palomo, A.; Fernandez-Jimenez, A. (2005) *Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products*. Fuel Vol.84, pp.2048-2054.

Davidovits, J.; Sawyer, J. L. (1985) *Early high strength mineral polymer*. U.S. Patent 4.509.958

Davidovits, J. (1988) *Geopolymer chemistry and properties*. Proceedings of 88 Geopolymer Conference, pp.25-48.

Davidovits, J.; Comrie, D. C.; Paterson, J. H.; Ritcey, D. J. (1990) *Geopolymeric concretes for environmental protection*. ACI Concrete International Vol.12, pp.30-40.

Davidovits, J. (1999) *Chemistry of geopolymeric systems. Terminology*. Proceedings of 99 Geopolymere Conference, pp.9-40.

Davidovits, J. (2005) *Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialato) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry*. Proceedings of 2005 Geopolymer Conference, pp.9-15.

Dolezal, J.; Skvara, F.; Svoboda, P.; Sulc, R.; Kopecky, L.; Pavlasova, S.; Myskova, L.; Lucuy, M.; Dvoracek, K. (2007) *Concrete based on fly ash geopolymers*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilisation 3rd Conference, pp.185-197, Praga, República Checa.

Moura, D. (2010) *Influência da composição de argamassas obtidas por activação alcalina do metacaolino na sua trabalhabilidade e resistência mecânica*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, Guimarães.

Duxson, P.; Provis, J.; Luckey, G.; Van Deventer, J. (2007) *The role of inorganic polymer technology in the development of "Green Concrete"*. Cement and Concrete Research Vol.37, pp.1590-1597.

EN 1015-3 (1999) *Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*. Brussels: CEN - European Committee for Standardization.

EN 1015-11 (1999) *Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. Brussels: CEN - European Committee for Standardization.

Escalante-Garcia, J. I.; Gorokhovskiy, A. V.; Mendonza, G.; Fuentes, A. F. (2003) *Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag cement mortars*. Cement and Concrete Research Vol.22, pp.1567-1574.

Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, J.; Puertas, F (1999) *Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour*. Cement and Concrete Research Vol.29, pp.1313-1321.

Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A. (2005) *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator*. Cement and Concrete Research Vol.35, pp.1984-1992.

Granizo, M. (1998) *Activation alcalina de metacaolin: Desarrollo de nuevos materiales cementantes*. Tesis Doctoral, Universidad Autonoma de Madrid.

Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw; Rangan, B. V. (2002) *Research into engineering properties of Geopolymer concrete*. In proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne, Australia.

ISO 3310-1 (1990) *Test sieves – Technical requirements and testing – Part 1: Test sieves of metal wire cloth*. International Organization of Standardization.

ISO 3310-2 (1990) *Test sieves – Technical requirements and testing – Part 2: Test sieves of perforate metal plate*. International Organization of Standardization.

Jaarsveld, J. G. S.; Deventer, J. S. J.; Lorenzen, L. (1998) *Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash*. Metall. Mater. Trans. B 29 B, pp.283-291.

Kani, E.; Allaverdi, A.; Provis, J. (2011) *Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan*. Cem Concr Compos Vol.34, pp.25-33.

Katz, A. (1998) *Microscopic study of alkali-activation fly ash*. Cement and Concrete Research Vol.28, pp.197-208.

Krivenko, P.; Guziy, S. (2007) *Fire resistant alkaline Portland cements*. Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilisation 3rd Conference, pp.333-347, Praga, República Checa.

NP EN 933-1 (2000) *Ensaaios para determinação das características geométricas dos agregados – Parte 1: Análise granulométrica. Método de Peneiração*. Lisboa. Instituto Português da Qualidade.

NP EN 933-2 (2000) *Ensaaios para determinação das características geométricas dos agregados – Parte 2: Determinação da distribuição granulométrica. Peneiros de ensaio, dimensão nominal das aberturas*. Lisboa. Instituto Português da Qualidade.

Osório, P. (2006) *Concepção de um Saferrom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, Guimarães.

Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. (2009) *Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland*. Ingenium: revista da ordem dos engenheiros, Portugal, Ordem dos engenheiros, pp. 66-68.

Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. (2009, 4 de Setembro) *Influence of sodium carbonate addition on the thermal reactivity of tungsten mine waste mud based binders*. Construction and Building Materials Vol.24, pg.56-60.

Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. (2010) *A Sustentabilidade dos Materiais de Construção*. ISBN 978-972-8600-22-8, Edição TecMinho, Guimarães, Portugal.

Pacheco-Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camões, A.F., Jamshidi, M., Ding, Y. (2011, 4 de Dezembro). *Durability ok alkali-activated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue*. Construction and Building Materials

Palomo, A.; Blanco-Varela, M. T.; Granizo, M. L.; Puertas, F.; Vasquez, T.; Grutzeck, M. W. (1999) *Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin*. Cement and Concrete Research Vol.33, pg.289-295.

Pinto, A.T. (2004) *Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino*. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho, Guimarães.

Puertas, F. (1995) *Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro, materiales de construcción*. V. 45. N.239.

Puertas, F.; Martinez-Ramirez, S.; Alonso, S.; Vasquez, T. (2000) *Alkali activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products*. Cement and Concrete Research Vol.30, pp.1625-1632.

Purdon, A. O. (1940) *The action of alkalis on blast furnace slag*. Journal of the Society of Chemical Industry Vol.59, pp.191-202.

Rahier, H.; Van Melle, B.; Biesemans, M.; Wastiels, J. Wu, X. (1996) *Low temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part I: Low temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound*. Journal of Materials Science Vol.31, pp.71-79.

Skvára, F., Kopecký, L., Smilauer, V., Bittnar, Z. (2009, 25 de Fevereiro) *Material and structural characterization of alkali activated low-calcium Brown coal fly ash*. Journal of Hazardous Materials Vol.168, pg.711-720.

Sumajow, M.; Rangan, B. (2006) *Low-calcium fly ash-based Geopolymer concrete: Reinforced beams and columns*. Research Report GC, Curtin University of Technology, Perth, Australia.

Swanepoel, J. C.; Strydom, C. A. (2002) *Utilization of fly ash in a geopolymeric material*. Applied Geochemistry Vol.17, pp.1143-1148.

Taylor, M.; Gielen, D. (2006) *Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry*. International Energy Agency, 2006.

Temuujin, J., van Riessen, A., Williams, R. (2009, 7 de Janeiro) *Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes*. Journal of Hazardous Materials Vol.167, pp.82-88.

Wang, S.; Scrivener, K. (1995) *Hydration products of alkali activated slag cement*. Cement and Concrete Research Vol.25, pp. 561-571.

Weil, M.; Dombrowski, K.; Buchwald, A. (2009) *Life-cycle analysis of geopolymers*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN-13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, pp.194-210.

Xu, H.; Deventer, S. J.; Jannie, S. J. (2002) *Geopolymerisation of multiple minerals*. Minerals Engineering Vol.15, pp.1131-1139.

Zhihua, P.; Dongxu, L.; Jian, Y.; Nanry, Y. (2003) *Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material*. Cement and Concrete Research Vol.33, pp.1437-1441.

ANEXO

Tabela 0.1: Valores de consistência, resistência à compressão e flexão para as argamassas referentes à fase de tratamento térmico

	Consistência [%]	Resistência aos 7 dias [MPa]		Resistência aos 14 dias [MPa]	
		Flexão	Compressão	Flexão	Compressão
MTT1	89	2,0	7,8	4,3	21,6
MTT2	78	4,1	12,9	5,6	24,5
MTT3	75	4,6	16,8	6,4	22,4
MTT4	85	7,9	37,5	8,0	29,2
MTT5	81	6,7	34,4	6,7	29,2
MTT6	80	6,1	32,5	5,7	34,0
MTT7	91	7,2	33,8	8,0	32,8
MTT8	80	5,1	28,1	5,9	25,2
MTT9	76	5,4	25,6	5,8	29,4
MTT10	88	6,6	31,3	7,3	30,0
MTT11	84	4,4	26,9	4,5	25,3
MTT12	79	4,1	22,5	4,1	27,2

Tabela 0.2: Valores de consistência, resistência à compressão e flexão para as argamassas referentes à fase de cimento aluminoso

	Consistência [%]	Resistência aos 7 dias [MPa]		Resistência aos 14 dias [MPa]	
		Flexão	Compressão	Flexão	Compressão
MCA1	87	4,6	34,6	6,2	38,4
MCA2	77	5,0	35,0	5,7	39,2
MCA3	75	5,1	33,4	6,1	38,7