

Ligantes obtidos por Activação Alcalina

F. Pacheco Torgal

Said Jalali



Universidade do Minho

Guimarães 2009

Ligantes obtidos por Activação Alcalina

F. Pacheco Torgal

Said Jalali

Edição
TecMinho

Arranjo Gráfico
Andrea Mota

ISBN
978-989-95961-4-6

Impressão
Publidisa

DELEGACIÓN PORTUGAL
Av. 5 de Outubro 10
Tel.: (+351) 21 350 70 00
Fax.: (+351) 21 353 41 94



Universidade do Minho

Guimarães 2009

Prefácio

Os ligantes obtidos por activação alcalina têm vindo a merecer uma atenção crescente, quer devido às necessidades de redução das emissões de GEE, quer também devido à necessidade de ligantes que tenham uma durabilidade superior à do cimento portland. As estruturas de betão armado construídas com cimento portland têm demonstrado na sua durabilidade o seu “*calcanhar de Aquiles*”, a sua vida útil prevista era de 100 anos nos anos 50, 75 anos nos anos 70 e actualmente é já somente de 50 anos.

Os ligantes obtidos por activação alcalina, também por vezes designados por geopoliméricos, são sintetizados a partir de materiais aluminosilicatos com soluções altamente alcalinas. São conhecidos por serem responsáveis por um nível de emissões inferior ao do cimento portland, a que se deve somar ainda uma elevada capacidade de imobilização de metais pesados, o que confere a este tipo de ligante uma mais-valia ambiental.

Estes ligantes embora conhecidos por parte da comunidade científica há já algum tempo, não conseguiram até ao momento afirmar-se como uma alternativa ao cimento portland, por várias razões das quais merecem destaque, custos de produção superiores e um estágio de desenvolvimento técnico que ainda não permitindo a sua exploração comercial de larga escala. Em algumas áreas, o nível de conhecimentos ainda se encontra numa fase incipiente havendo aspectos tecnológicos cuja resolução torna evidente a necessidade de mais investigação.

Said Jalali
Universidade do Minho

ÍNDICE

<i>Prefácio</i>	5
1 Ligantes Obtidos por Activação Alcalina	9
Retrospectiva Histórica	10
Terminologia	17
Mecanismos de Reacção e Produtos de Hidratação	19
2 Matérias-primas, Composição e Fabrico	31
Matérias-Primas	32
Activadores Alcalinos	41
Aditivos	45
Mistura dos Componentes	49
Cura	51
3 Propriedades Físicas e Mecânicas	55
Trabalhabilidade	56
Tempo de Presa	59
Retracção	63
Resistência Mecânica	68
Porosidade	69
Módulo de Elasticidade	71
Interface Ligante-Agregado	74
Aderência a outros Materiais	75
4 Durabilidade	79
Resistência aos Ácidos	80
Resistência a Altas Temperaturas	84
Resistência ao Fogo	85
Resistência aos Gelo-degelo	87
Resistência à Abrasão	88
Reacção Alcáli-agregado	89

Compatibilidade com Armaduras de Aço	93
5 Aplicações	97
Produtos Pré-fabricados	98
Outras Aplicações	103
6 Benefícios Ambientais	107
Imobilização de Resíduos Tóxicos e Radioactivos	108
Reaproveitamento de Resíduos de Minas e Pedreiras em Portugal	112
7 Cenários de viabilidade económica	122
8 Referências	133
9 Índice de Figuras	147
10 Índice de Tabelas	151

1

Ligantes obtidos por Activação Alcalina

Retrospectiva Histórica

Terminologia

Mecanismos de Reacção e Produtos de Hidratação

Retrospectiva Histórica

Apresenta-se na Tabela 1.1 uma relação cronológica de acontecimentos relevantes no domínio dos ligantes obtidos por activação alcalina.

Os ligantes obtidos por activação alcalina remontam à década de 40, com os trabalhos de Purdon (1940) na Bélgica, que utilizou escórias activadas alcalinamente com hidróxido de sódio.

Purdon sugeriu que o processo se desenvolvia basicamente em duas etapas. Durante a primeira haveria libertação de sílica, alumina e hidróxido de cálcio e numa segunda etapa haveria formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados assim como regeneração da solução cáustica.

Os resultados obtidos por este investigador levaram-no a concluir que os hidróxidos de metais alcalinos actuavam como catalizadores. Tendo comprovado essa teoria através da lixiviação desse metal alcalino a partir do ligante endurecido em quantidades semelhantes às presentes na mistura inicial.

Muito embora se considere que o trabalho de Feret (1939) tenha sido um trabalho precursor nesta área, ele incide mais na importância da revisão levada a cabo por este autor, sobre a importância crescente à época da utilização de escórias misturadas com clínquer de cimento Portland, do que propriamente sobre a tecnologia da activação alcalina.

Contudo foi Glukhovsky (1959), o primeiro investigador a analisar os ligantes utilizados em construções históricas, como nas pirâmides egípcias e nos templos romanos, concluindo serem compostos por aluminosilicatos cálcicos hidratados, à semelhança dos que ocorrem no cimento portland e fases cristalinas do tipo analcite, uma rocha natural existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade daquele tipo de ligantes.

Tabela 1.1: Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por activação alcalina e cimentos alcalinos (Roy, 1999).

Autor	Ano	Descrição
Feret	1939	Cimentos com escórias
Purdon	1940	Combinações alcalis-escórias
Glukhovsky	1959	Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos
Glukhovsky	1965	Primeiros cimentos alcalinos
Davidovits	1979	Termo “ Geopolímero ”
Malinowski	1979	Caracterização de aquedutos milenares
Forss	1983	Cimento tipo F
Langton e Roy	1984	Caracterização de materiais em edifícios milenares
Davidovits e Sawyer	1985	Patente do cimento “ <i>Pyrament</i> ”
Krivenko	1986	Sistemas $R_2O - RO - SiO_2 - H_2O$
Malolepsy e Petri	1986	Activação de escórias sintéticas
Malek. <i>et al.</i>	1986	Cimentos de escórias com resíduos radioactivos
Davidovits	1987	Comparação entre betões correntes e betões milenares
Deja e Malolepsy	1989	Resistência ao ataque de cloretos
Kaushal <i>et al.</i>	1989	Cura adiabática de ligantes alcalinos com resíduos nucleares
Roy e Langton	1989	Analogias dos betões milenares
Majundar <i>et al.</i>	1989	Activação de escórias - $C_{12}A_7$
Talling e Brandstetr	1989	Activação alcalina de escórias
Wu <i>et al.</i>	1990	Activação de cimento de escórias
Roy <i>et al.</i>	1991	Presença rápida de cimentos activados alcalinamente
Roy e Silsbee	1992	Revisão sobre cimentos activados alcalinamente
Palomo e Glasser	1992	Metacaulino com CBC
Roy e Malek	1993	Cimento de escórias
Glukhovsky	1994	Betões milenares, modernos e futuros
Krivenko	1994	Cimentos alcalinos
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias activadas alcalinamente

Baseando-se nessas investigações Glukhovsky desenvolve um novo tipo de ligantes a que chama de “*solo-cimento*”, a designação “*solo*” pelo facto de se

assemelhar a uma rocha natural e “cimento” pela sua capacidade ligante. Os “solo cimentos” eram obtidos a partir de aluminossilicatos minerais moídos, misturados com resíduos industriais ricos em alcalis.

Também Malinowsky (1979), após estudos em construções antigas as quais tinham sido reparadas com betões à base de cimento Portland, observou que este material se apresentava degradado ao fim de apenas 10 anos, o que evidenciava a sua fraca durabilidade quando comparada com a dos ligantes dessas construções.

Vários investigadores observaram a existência de quase 40% de zeólitos do tipo analcite na composição de argamassas descobertas em Jericó no vale do rio Jordão e em Tel-Ramad na Síria, datadas de 7000 A.C. (Contenson e Courtois, 1979; Perinet *et al.*, 1980; Davidovits e Courtois, 1981). Também Langton e Roy (1984) e Roy e Langton (1989) analisaram argamassas romanas tendo descoberto na composição desses ligantes a presença de analcite. Os autores Campbell e Folk (1991) mostraram que a durabilidade dos ligantes antigos se ficava a dever ao alto nível de compostos zeolíticos e amorfos na sua composição.

Também para Granizo (1998) a presença de zeólitos em diversos cimentos antigos sugere que aqueles são a fase estável de uma conversão a longo prazo reunindo determinadas condições hidrotermais, desde as fases iniciais até à formação de materiais do tipo zeolítico.

Grande parte das investigações sobre ligantes obtidos por activação alcalina prende-se com a activação de escórias de alto-forno, conhecidos como “Alkali-slag cement” ou “Alkali-activated slag cement”. As escórias de alto-forno são um subproduto da produção do ferro gusa, que possuem uma quantidade apreciável de cálcio na sua composição que lhe advém do carbonato de cálcio usado como fundente.

Sendo um material de fracas capacidades cimentícias, as escórias de alto-forno podem mediante a adição de um activador alcalino atingir resistências à compressão muito elevadas. Os autores Shi e Day (1995) relatam que a activação daquele material com $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$ conduziu à obtenção de uma resistência de 160 Mpa após 90 dias de cura à temperatura ambiente. Estes investigadores observaram também que as escórias apresentavam um certo grau de selectividade, ou seja escórias de origens diversas reagem de forma diversa perante diversos activadores.

Contudo Glukhovsky (1980) já tinha feito investigações fundamentais na activação das escórias de alto-forno: a) Identificando os produtos de reacção como sendo constituídos por silicatos de cálcio hidratados e aluminosilicatos de cálcio e sódio hidratados, b) Observando que os minerais argilosos activados alcalinamente formavam silicatos de alumínio hidratados (zeólitos).

Glukhovsky (1981) classificou os activadores alcalinos em 6 grupos, onde M é um ião alcalino:

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

As pesquisas no domínio dos ligantes obtidos por activação alcalina, sofreram um incremento exponencial a partir das descobertas efectuadas pelo investigador francês Joseph Davidovits (1979) que desenvolveu e patenteou ligantes obtidos por activação alcalina de caulino e metacaulino, tendo criado em 1978 o termo “geopolímero”.

Para Davidovits trata-se de uma adaptação moderna de processos utilizados pelos Romanos e Egípcios em termos de ligantes estruturais. Este autor, após estudos sobre as pirâmides do Egito, aventa mesmo a hipótese daquelas construções não utilizarem pedra natural mas antes ligantes produzidos pela mão humana.

Baseando-se em estudos químicos e mineralógicos, constatou que os blocos não são de pedra calcária natural mas sim de um ligante feito a partir da mistura de calcário oriundo de Gizé com NaOH, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água.

Segundo as análises efectuadas as pedras naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si em camadas sedimentares, contudo nos blocos das pirâmides essas camadas são orientadas aleatoriamente, como aconteceria num ligante tradicional.

Estudos de raios-X de amostras das várias pirâmides indicam que a calcite (CaCO_3) é a fase cristalina predominante, contudo detecta-se também na microestrutura um material amorfo composto por aluminossilicatos e um zeólito do tipo analcite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Davidovits, 1987).

Segundo Davidovits estes resultados são até “*confirmados*” pelas inscrições de um artefacto egípcio do Museu do Louvre (Figura 1.1), contendo a biografia do escultor egípcio Irtysen (2033-1982 A.C.) e no qual aquele afirma “ *eu conheço a técnica de moldar fluidos (de pedra) (linha 8) ...que o fogo não consegue consumir, nem a água diluir... (linha 12) ”...este segredo não foi revelado senão a mim e ao meu filho primogénito (linha 13)* (Davidovits, 2005a).

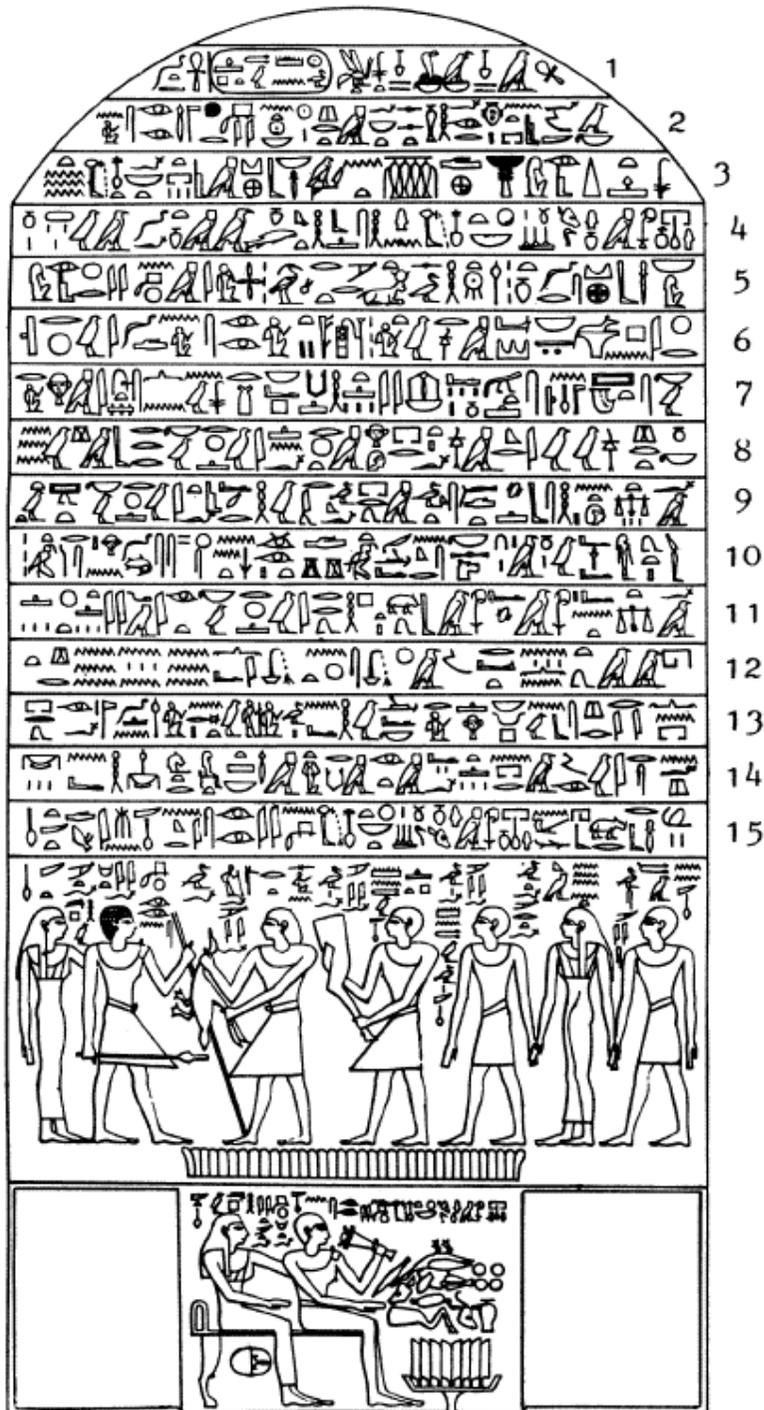


Figura 1.1: Artefacto em pedra calcária do Museu do Louvre (Davidovits, 2005a)

Davidovits sugeriu para a designação química de geopolímeros o termo poli(sialatos), em que Sialato é uma abreviação para óxido aluminossilicato.

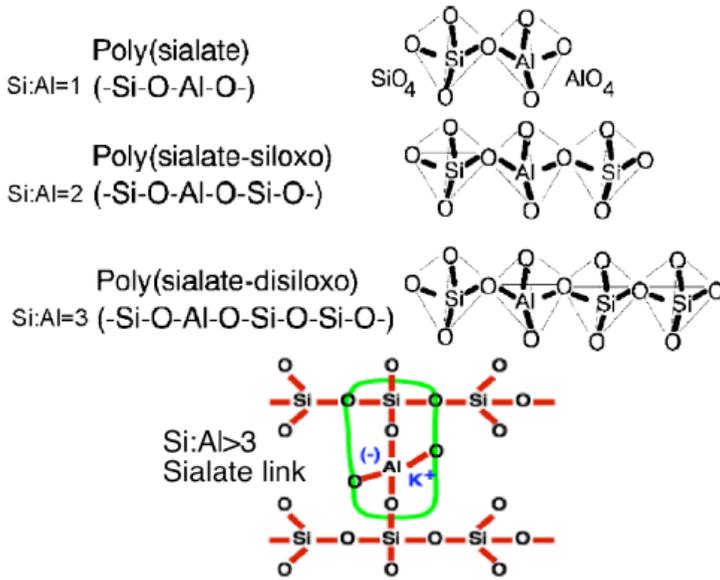


Figura 1.2: Tipos de Pol(sialatos) (Davidovits, 2005)

A rede de sialatos é composta por aniões tetraédricos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ compartilhando os oxigénios dos vértices (na Figura 1.3, apresentam-se as unidades básicas que constituem as camadas dos minerais argilosos)

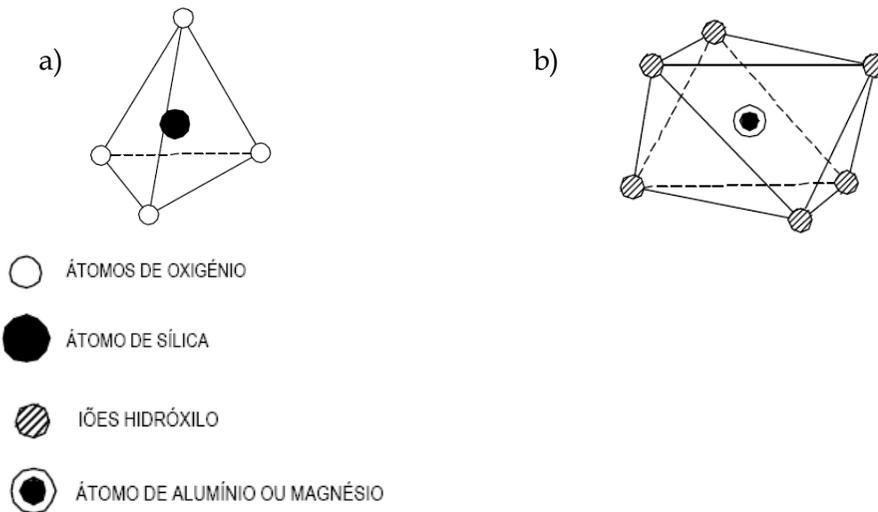


Figura 1.3: Unidades cristalinas básicas dos minerais aluminosilicatados: a) tetraedro de sílica; b) octaedro de alumínio ou magnésio (Gomes, 1986; Deer et al., 2000)

Havendo necessidade de iões positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) estarem presentes na estrutura para compensarem o deficit de carga eléctrica do Al^{3+} em coordenação tetraédrica (após desidroxilação o alumínio passa

de coordenação 6 (octaédrica) para 4 (tetraédrica), a qual é mais instável. Os Poli(sialatos) tem a seguinte fórmula empírica:



na qual M é um catião como potássio, sódio ou cálcio, n é o grau de policondensação e z um número inteiro 1,2, 3 ou maior que 3, originando diferentes tipos de Poli(sialatos) ver figura 2.2.

De acordo com Davidovits os geopolímeros, são polímeros pelo facto de se transformarem, policondensarem, ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixa temperatura. Adicionalmente também são GEO-polímeros, isto é inorgânico, duros, estáveis até temperaturas até 1250 °C e não inflamáveis.

Terminologia

Embora ao longo do tempo tenham sido designados como cimentos alcalinos, ou activados alcalinamente, este tipo de designação não é pacífica principalmente pelas descobertas e terminologias introduzidas por Davidovits por um lado e por outro pela natural confusão a que se presta a designação “*cimento portland*”, que em virtude da sua impressionante disseminação comercial foi ao longo dos tempos confundindo-se com a própria palavra “*cimento*”.

Aliás o próprio cimento portland hidrata e endurece num meio altamente alcalino, o mesmo se passando aliás com a reacção pozolânica, pelo que aquela designação não parece ser inequívoca. Davidovits (1994a) chega mesmo a designar o cimento portland como silicatos de cálcio activados alcalinamente.

Davidovits (1994, 1994a, 2005) argumentou repetidamente ao longo dos últimos anos que a designação “*ligantes activados alcalinamente*” é confusa e

pode prestar-se a interpretações erróneas induzindo os profissionais do ramo dos ligantes, os engenheiros civis, a interrogar-se sobre a possibilidade desses ligantes poderem estar associados a reacções alcali-agregado, sugerindo por isso em alternativa as designações: Cimentos Geopolímeros, Compostos Cimentícios Geopoliméricos, Geocimentos ou Cimentos Poli(sialato).

Contudo, se por um lado este autor tem alguma razão quanto à ambiguidade da designação, não é por outro lado fácil de aceitar a argumentação que radica na possibilidade daquela designação poder induzir os profissionais do ramo a confusões sobre a possibilidade da ocorrência das reacções alcáli-agregado.

Além disso não é um facto adquirido que todos os ligantes obtidos por activação alcalina sejam geopolímeros, nem é muito claro tão pouco porque motivo alguns autores se referem à reacção pozolânica como sendo uma reacção geopolimérica (Davidovits, 1993). Também Buchwald (2003) coloca a questão dos ligantes activados alcalinamente poderem ser considerados cimentos pozolânicos. Questão que também mais tarde foi suscitada por Pinto (2004).

Como referiu Angel Palomo na Conferência sobre Geopolímeros, realizada na Universidade de Trás os Montes e Alto Douro (UTAD) em Novembro de 2004, a designação “*geopolímero*” é, antes de tudo, um nome comercial, pelo que na sua opinião não deve usar-se esta designação.

Aliás a própria designação portland, é também uma designação comercial, que tem a sua origem na cor específica de um tipo de rochas calcárias designadas por portland (Neville, 1997). Pelo que é pouco rigorosa a utilização do termo noutras partes do mundo como acontece actualmente e que tem que ver mais com o reconhecimento da importância do material patenteado por Joseph Aspdin, do que com as semelhanças entre as matérias-primas de cada país com o material patenteado.

De facto ainda antes da patente de Aspdin em 1824, já James Parker tinha patenteado em 1796 ligantes designados por “*cimentos romanos*” ou “*cimentos naturels*” (Varas *et al.*, 2005), envolvendo condições muito semelhantes às que viriam a presidir à fabricação do cimento portland e contudo os trabalhos deste autor são praticamente desconhecidos, raramente sendo alvo de referência. Assim também se acha que deverá acontecer no domínio dos cimentos alcalinos ou activados alcalinamente, mantendo-se aquela designação como regra geral, sendo aplicável a designação geopolímero somente quando se esteja efectivamente em presença de um material de características geopoliméricas, um zeólito de características amorfas a semi-cristalinas.

Mecanismos de Reacção e Produtos de Hidratação

O mecanismo exacto através do qual os ligantes activados alcalinamente ganham presa e endurecem não é bem conhecido, embora esteja dependente tanto do material de partida como do activador.

Para Glukhovsky, (1980) o mecanismo de activação alcalina pode considerar-se como um conjunto de reacções de destruição-condensação, que incluíam a destruição do material de partida em unidades estruturais pouco estáveis, a sua interacção com estruturas de coagulação e a criação de estruturas de condensação. De acordo com este autor, nas primeiras etapas há uma quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que acontece quando se aumenta o pH da solução em virtude da adição de metais alcalinos e consequente transformação daqueles grupos numa fase coloidal. Numa segunda fase, há uma acumulação dos produtos destruídos, que interagindo entre si vão formar uma estrutura coagulada a partir da qual vão ocorrer os processos de policondensação, que numa terceira etapa conduzem á condensação da estrutura.

Também segundo outros autores, a maioria dos mecanismos propostos apontam para uma fase de dissolução da sílica, transporte ou orientação e policondensação (Davidovits, 1988; Jaarsveld *et al.*, 1998). Contudo estas etapas ocorrem quase de forma simultânea motivo pelo qual dificilmente podem ser analisadas em separado (Palomo *et al.*, 1999).

Para Granizo (1998), na activação de metacaulino, a utilização de activador composto por NaOH e silicato de sódio origina reacções distintas. No primeiro caso, a reacção inicia-se com uma primeira fase muito rápida de dissolução devido ao contacto entre a fase sólida e o activador, a que se segue quase imediatamente uma fase de policondensação. Quando se utiliza um activador simples e metacaulinos sem grande superfície específica, a seguir à fase de dissolução existe um período de indução no qual existe uma interacção das espécies dissolvidas para formar estruturas coaguladas. Os produtos finais são em ambos os casos aluminosilicatos sódicos hidratados amorfos.

Já segundo Palomo *et al.* (1999) podem estabelecer-se 2 modelos de activação alcalina, um deles é o conhecido caso da activação de escórias (Si+Ca) em solução de media alcalinidade, cujos produtos de hidratação são na maioria dos casos CSH. No segundo modelo (Si+Al) o exemplo é a activação do metacaulino com soluções de elevada alcalinidade, o produto final é caracterizado em termos de um modelo polimérico e de altas resistências. Um modelo semelhante é o da formação de zeólitos. Pode assim concluir-se que a activação do metacaulino origina, um polímero de características amorfas, semelhante a um zeólito. Na activação alcalina das cinzas, tem lugar uma fase de dissolução, na qual se quebram as ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al. Os produtos gerados durante a fase de destruição da estrutura das cinzas vão acumulando-se (indução). Finalmente dá-se a condensação e capacidade ligante do material, numa estrutura fracamente ordenada mas com resistências elevadas.

Contudo para Jaarsveld *et al.* (1999a) o mecanismo da nucleação envolve o ordenamento de moléculas de água pelos catiões de metais alcalinos. Em particular catiões de metais alcalinos menores apresentam mais aptidão para ordenarem as moléculas de água do que catiões maiores. Contudo em sistemas mais desordenados foram observados maiores graus de policondensação, como poderá ser o caso de misturas com maiores teores de água, com menos catiões para proceder ao seu ordenamento, resultando uma matriz com maior grau de condensação.

Alonso e Palomo (2001) realizaram ensaios de calorimetria em ligantes obtidos a partir da activação alcalina do metacaulino com hidróxido de sódio, tendo identificado a formação de picos iniciais correspondentes á dissolução do metacaulino, seguido de um período de indução caracterizado por uma baixa libertação de calor e terminando com picos muito acentuados correspondentes á formação dos produtos de reacção variando consoante a concentração do hidróxido (Figura 1.4).

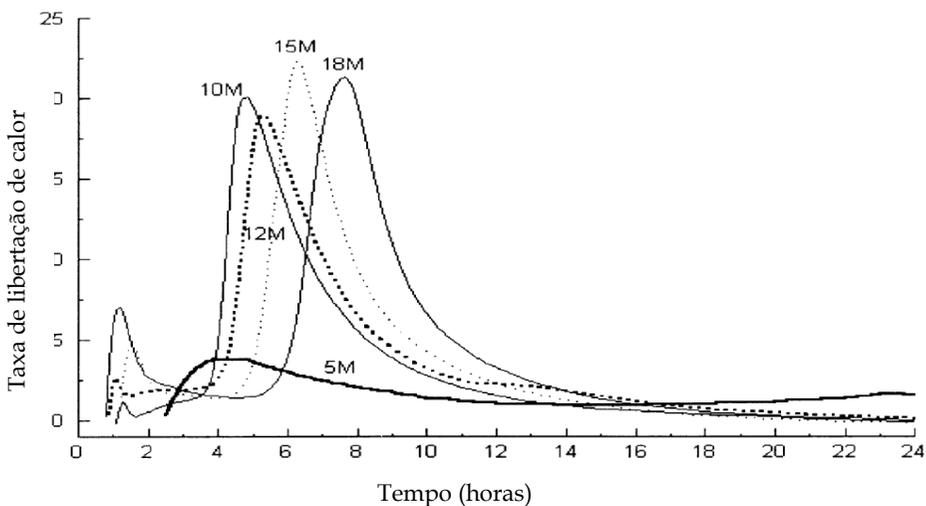


Figura 1.4: Curvas de libertação de calor em amostras activadas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio (Alonso e Palomo, 2001a)

De acordo com Jaarsveld *et al.* (2002) a formação dos geopolímeros, segue o mesmo caminho dos zeólitos ; a) dissolução com formação de precursores móveis através da acção dos iões hidróxido OH^- b) Orientação dos preceptores móveis e reestruturação interna de poli silicatos alcalinos c) e

reprecipitação quando todo o sistema endurece para formar uma estrutura polimérica inorgânica. Formando-se amorfos a semi-cristalinos geopolímeros, pela geopolimerização de partículas de sílica e alumina, originadas por dissolução do material original, em meio alcalino elevado e na presença de silicatos metálicos alcalinos solúveis.

Krizan e Zivanovic (2002) analisaram a libertação de calor em escórias activadas alcalinamente tendo observado que a hidratação das escórias varia substancialmente consoante o módulo de sílica (Ms) e o teor de sódio sendo a reacção de hidratação muito mais acentuada para valores elevados de Ms e de Na_2O . Segundo estes autores começa por haver uma destruição das ligações Ca-O, Mg-O, Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si das escórias que correspondem aos picos iniciais, seguindo-se picos relativos à formação de uma camada de precipitado de Si/Al na superfície dos grãos de escórias (Figura 1.5). A que seguem a formação de produtos de hidratação. O andamento das curvas é muito mais similar ao da própria hidratação do cimento Portland analisado pelos mesmos autores, do que relativamente à hidratação de metacaulino observadas por Alonso e Palomo (2001a) o que estará relacionado com a natureza dos produtos de hidratação, como se verá mais à frente.

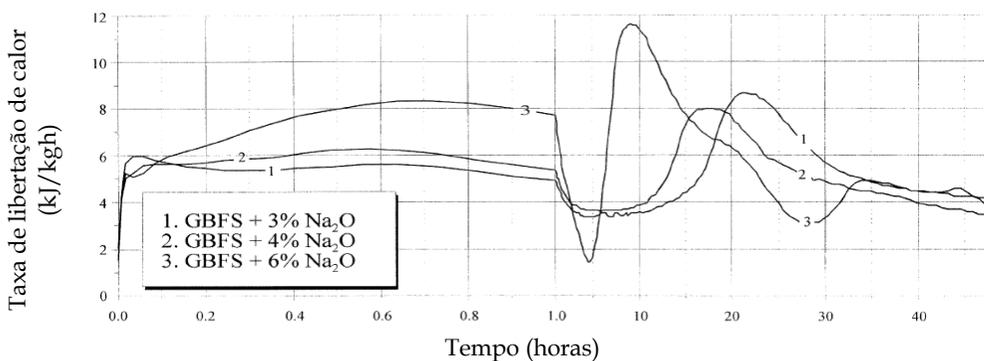


Figura 1.5: Calor de hidratação em escórias activadas alcalinamente (Krizan e Zivanovic, 2002)

Segundo Lee e Deventer (2002) uma das diferenças entre os sistemas CPN e os ligantes obtidos por activação alcalina, é que nos primeiros usa-se água em que o pH inicialmente neutro vai até 12-13, à medida que vai ocorrendo a dissolução, os produtos resultantes são partículas não hidratadas e vários

tipos de CSH cristalinos. Já os ligantes obtidos por activação alcalina, necessitam de soluções fortemente alcalinas para iniciar o processo de dissolução. Para se obter boas propriedades físicas e químicas no produto final, torna-se necessário adicionar silicatos solúveis. Como o pH é inicialmente alto isso impede a coagulação e polimerização do silicato. Contudo à medida que o pH desce abaixo de 14 devido à dissolução do precursor, a policondensação ocorre muito rapidamente. Iniciando-se um conjunto de reacções do tipo, polisialatização, coagulação, formação coloidal, gelificação que conduz ao produto final, uma mistura de aluminosilicatos não dissolvidos no seio de uma matriz de aluminosilicatos amorfos.

Xu *et al.* (2003) estudaram a activação de caulino activado por silicato de sódio, com mistura de feldspato de sódio e de feldspato de potássio, tendo concluído que a geopolimerização se desenvolve em 3 passos: dissolução de caulinos e feldspatos formando gel, condensação do gel polimerizando Al e Si em estruturas tridimensionais em que os metais alcalinos compensam as cargas negativas causadas pela Al, havendo evaporação do excesso de água. Segundo estes autores durante a geopolimerização a água é um dos reagentes e um dos produtos de reacção. Sendo que a dissolução do Al-Si consome água, enquanto a polimerização entre Al e Si liberta água.

Segundo Fernandez-Jimenez *et al.* (2004) as cinzas postas em contacto com uma solução alcalina de elevado pH iniciam um processo de dissolução da Al e Si. Seguidamente as moléculas maiores precipitam num gel (polimerização e nucleação) e o ataque alcalino abre as esferas de cinza, expondo pequenas esferas no seu interior, que são por sua vez sujeitas ao ataque alcalino, até que a esfera esteja quase ou totalmente dissolvida, gerando-se produtos de reacção no seu interior e exterior (Figura 1.6).

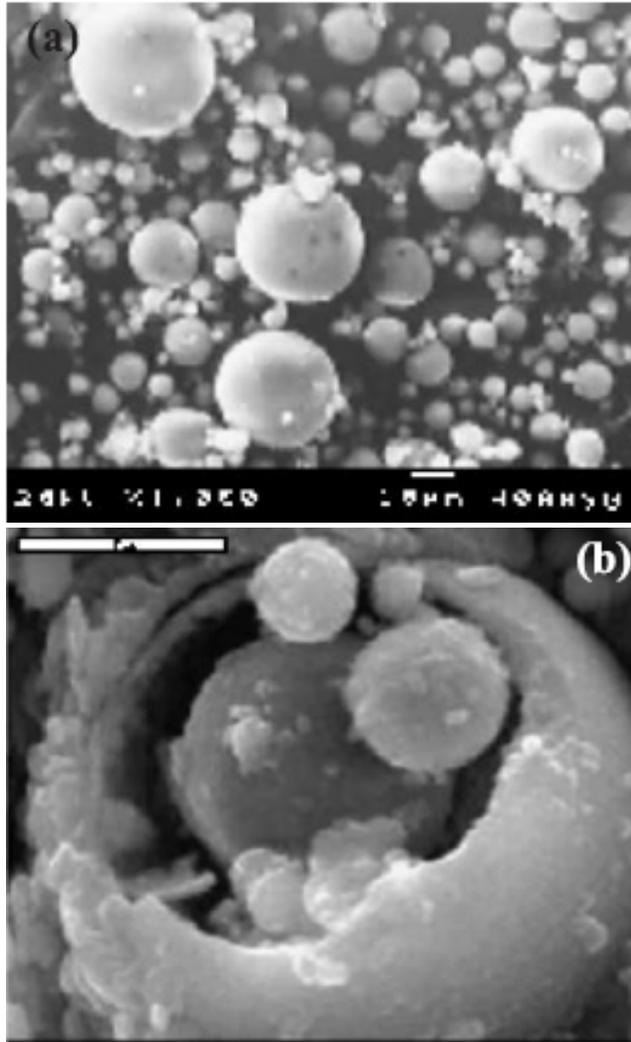


Figura 1.6: Microestrutura da activação alcalina das cinzas volantes: a) esferas de cinza original; b) cinzas activadas com solução de c) hidróxido de sódio (Fernandez-Jimenez *et al.*, 2004)

A activação de cinzas volantes é um processo que pode considerar-se como uma zeolitização, em que a última etapa da cristalização não ocorre devido às condições experimentais que provocam reacções muito rápidas na fase de dissolução e condensação e uma reacção muito lenta quando o material endurece (Palomo *et al.*, 2004).

Para Criado *et al.* (2005) a activação de cinzas é um processo diferente da hidratação do cimento Portland, mas muito semelhante aos princípios químicos envolvidos na síntese de um vasto grupo de zeólitos, sendo o

principal produto de reacção um gel aluminosilicato alcalino. Este produto envolve a coordenação tetraédrica da sílica e da alumina, em cadeias poliméricas em que os Al^{3+} substituem os Si^{4+} e em que a carga negativa electrostática é compensada por catiões alcalinos. Em resultado do ataque alcalino de materiais aluminosilicatos, origina-se uma primeira fase de nucleação onde os aluminosilicatos são dissolvidos e uma segunda fase onde os núcleos atingem um determinado tamanho crítico e começam a cristalizar, contudo devido a rapidez da reacção, a cristalização só pode esperar-se que ocorra a muito longo prazo.

Em termos de produtos de reacção vários autores obtêm diferentes resultados consoante o material de partida empregue.

Shi *et al.* (1991) analisaram a activação de escórias tendo observado que os produtos de reacção detectados por XRD, são CSH e xonotlite (um tipo particular de CSH).

Wang e Scrivener (1995) estudaram a activação de escórias tendo observado que o principal produto de reacção é um CSH com baixa razão C/S. O que se fica a dever ao facto de em ambientes de elevado pH, serem termodinamicamente favorecidas baixas concentrações de Ca e elevadas concentrações de Si, originando produtos de hidratação de baixas razões C/S. Estes autores detectaram também a formação de hidrotalcite, quer para NaOH ou para NaOH+silicato, a uma escala não detectável na análise de MEV, não tendo no entanto sido detectadas fases zeolíticas ou do grupo das micas contendo catiões alcalinos como a natrolite, analcite, paragonite ou gismondite

Brough *et al.* (1996) detectaram quantidades consideráveis de fases zeolíticas (tobermorite, hidroxisodalite e Na-P1 (gismondite) que podem ter ficado a dever-se à elevada razão A/L =1, porque o excesso de água é um factor crucial no favorecimento da cristalização nos sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Vários autores (Jonh, 1995; Silva e Agopyan, 1998) referem não ter detectado compostos hidratados contendo sódio do tipo zeolítico indicando ser provável que este elemento esteja incorporado nos compostos CSH. O que se comprova pela baixa razão C/S no composto CSH, que indica substituição do ião Na^+ pelo ião Ca^{2+} , sendo esta explicação também defendida por Gifford e Gillot (1996).

Outros autores (Stade, 1989; Hong e Glasser, 1999, 2002) demonstram mesmo que a quantidade de Na_2O incorporado na fase CHS aumenta com a diminuição da razão C/S, sendo por vezes a quantidade de sódio incorporada suficientemente elevada para este composto se designar por NCSH (Stade, 1989; Macphee, 1989).

Para Palomo *et al.* (1999) a análise de XRD indica que não houve formação de novas fases cristalinas, excepto as já existentes nas cinzas. Tendo observado que quando se usa NaOH + silicato a razão Si/Al é quase o dobro, enquanto a razão Na/Al permanece a mesma. Tendo também observado para os produtos de reacção as seguintes razões molares (Si/Al =2.8 Na/Al= 0.46 para NaOH) e (Si/Al=5.2 Na/Al=0.46 para NaOH +silicato)

Puertas *et al.* (2000) analisaram misturas de escórias e cinzas tendo observado que o principal produto de reacção é um CSH e não tendo detectado a formação de aluminosilicatos alcalinos, além do que observaram também a formação de hidrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$) bem como calcite.

Fernandez-Jimenez e Palomo (2003) estudaram a activação de cinzas, tendo observado que nos espectros de XRD se pode ver que as fases cristalinas presentes nas cinzas, não são alteradas pelas reacções de activação. Alguns picos referentes ao quartzo aparecem com mais intensidade, devido ao facto de poderem ser de alguma partícula de areia, que não foi eliminada da argamassa antes da análise XRD. Estes autores detectaram a existência de fases zeolíticas no XRD, a saber:

hidroxisodalite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$) e herschelite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Ao nível da análise de MEV, as cinzas antes da activação são constituídas por esferas de diferentes tamanhos além de alguns cristais de ferro e mulite. Após a activação detectaram-se esferas que não reagiram e gel aluminossilicato, com as razões Si/Al (1.6-1.8) Na/Al (0.46-0.68) em argamassas activadas só com NaOH. Em amostras activadas com NaOH e silicato, verifica-se um produto mais compacto com poucos poros, sendo que as razões passam a ser Si/Al=2.7 e Na/Al=1.5.

Phair e Deventer (2001) indicam que a dissolução da Si e Al a partir do metacaulino em função do pH atingem valores bastante elevados só para pH=12, sendo a dissolução do Na, Ca e Mg quase nula para pH= 12. Observaram que a viscosidade baixa quando se aumenta o pH, o que é confirmado por resultados em soluções de silicato. Também que o cálcio diminui muito rapidamente o tempo de presa, sendo os efeitos mais graves para pH baixos. Em comparação com a caulinite, para pH=12 a dissolução de alumínio no metacaulino é 10 vezes maior e a da sílica é o dobro. Já quanto aos metais alcalinos Na, Mg e Ca a sua dissolução é menor no metacaulino. Observaram também que a resistência aumentava exponencialmente com o pH, sendo que a resistência para um pH=14 muito maior do que para pH=12. Segundo estes autores o comportamento do aumento da resistência em presença de cálcio, não se fica a dever à formação de CSH devido ao elevado pH, mas antes contribuindo para um aumento da rede de Polissialatos.

Xie e Xi (2001) estudaram a activação das cinzas volantes com silicato de sódio e NaOH, tendo observado que a microestrutura apresenta grande quantidade de cristais, devidos ao silicato de sódio não reactivo que cristalizou tendo também constatado que ao nível da análise de XRD se observaram somente os picos característicos das cinzas e alguns pequenos picos referentes aos produtos de reacção.

Krivenko e Kovalchuk (2002) analisaram a activação alcalina de cinzas volantes com hidróxido e silicato de sódio tendo observado a formação de fases zeolíticas como a analcite, zeólito R, hidroxisodalite e também elevadas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4.5-5)

Zhihua *et al.* (2002,2003) estudaram a activação alcalina de escórias e lamas vermelhas, tendo observado que os produtos de hidratação são CSH de baixa razão Ca/Si (0.8-1.2), não tendo, no entanto detectado formação de fases zeolíticas, nem tão pouco hidróxido de cálcio cristalizado (portlandite) ou etringite.

Brough e Atkinson (2002) analisaram a activação de escórias tendo observado que a análise por XRD não detectou produtos cristalinos, contudo ao nível da microestrutura detectaram a formação de hidrotalcite ao fim de um mês.

Escalante-Garcia *et al.* (2003) analisaram argamassas de escorias activadas alcalinamente com 10% de substituição de escórias por resíduos de sílica tendo observado que os produtos de hidratação são CSH e hidrotalcite, que se encontram homogeneamente misturados como se confirma pela distribuição de Mg e não tendo detectado cristais de hidrotalcite nas imagens MEV.

Puertas e Fernandez-Jimenez (2003) estudaram a activação alcalina de misturas de cinzas volantes e escórias activadas com percentagens iguais de 50%, tendo observado a existência de 2 tipos de produtos de reacção: O principal produto de reacção é um CSH com $\text{Ca}/\text{Si} = 0,8$; $\text{Al}/\text{Ca} = 0,6$; $\text{Si}/\text{Al} = (2-3)$, um silicato de cálcio hidratado rico em alumínio e com Na na estrutura, formando-se também um aluminosilicato alcalino hidratado de estrutura tridimensional, em resultado da activação das cinzas volantes.

Para Song *et al.* (2004) o principal produto de hidratação das escórias é um CSH, com pequenas quantidades de hidrotalcite detectadas por XRD.

Ocorrendo a sua formação somente quando se atinge um elevado grau de hidratação das escórias (Song e Jennings, 1999).

Puertas *et al.* (2004) analisaram escórias activadas alcalinamente com NaOH tendo identificado através de XRD a presença de hidrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), calcite ($CaCO_3$) e um gel semi-cristalino CSH. Contudo em pastas activadas com silicato de sódio, não observaram a ocorrência de hidrotalcite. Este autor observou que a razão Al/Si em pastas de NaOH foi maior do que em pastas à base de NaOH+Silicato, sendo a explicação relacionada com a substituição do Si por Al em posições tetraédricas da cadeia de silicato. Tendo obtido as seguintes razões molares consoante o tipo de activador alcalino:

a) NaOH

Ca/Si [0,9]; Al/Ca[0,4]; Mg/Ca[0,5-0,6]; Al/Si [0,4]; Na/Al[0,8-0,9]

b) NaOH+silicato

Ca/Si[0,3-0,4]; Mg/Ca[0,4-0,7]; Al/Si [0,2-0,3]; Na/Al[0,3-1,8]

Wang *et al.* (2005) estudaram a activação de metacaulino com silicato e hidróxido de sódio tendo observado no XRD uma fase amorfa e uma fase cristalina (quartzo e mulite que não se dissolvem), verificaram também que quanto maior a concentração do NaOH, maior o carácter amorfo dos produtos de reacção. Ao nível da microestrutura observaram que o material endurecido manteve a estrutura em folhas características das partículas de metacaulino.

Também Criado *et al.* (2005) estudaram a activação das cinzas tendo detectado ao nível do ensaio de XRD, hidroxisodalite e herschlite.

Bakharev (2005) analisou a activação das cinzas volantes tendo observado ao nível do XRD, hidrosodalite e gismondite detectados em amostras com NaOH e 1 mês de cura. Este autor obteve uma correlação entre $(Na+K+Ca)/Al$ e Si/Al com baixos R^2 [0.5-0.47-0.57]. Referindo que razão

$(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})/\text{Al}$ varia entre (0.5 a 1). Este autor refere as hipóteses de Davidovits, em que Na^+ , K^+ e Ca^+ são essenciais para equilibrar a carga negativa do Al em coordenação 4, pelo que $(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})/\text{Al}$ deve ser próximo de 1, como o que obtiveram naquele estudo.

Segundo Duxson *et al.* (2005) que estudaram misturas de metacaulino activado com silicato de sódio e NaOH a natureza dos produtos de reacção é influenciada pela razão Si/Al , obtendo-se produtos de reacção porosos para $\text{Si}/\text{Al}<0,4$ e produtos homogéneos quando aquela razão é superior a 1,65 (Figura 1.7).

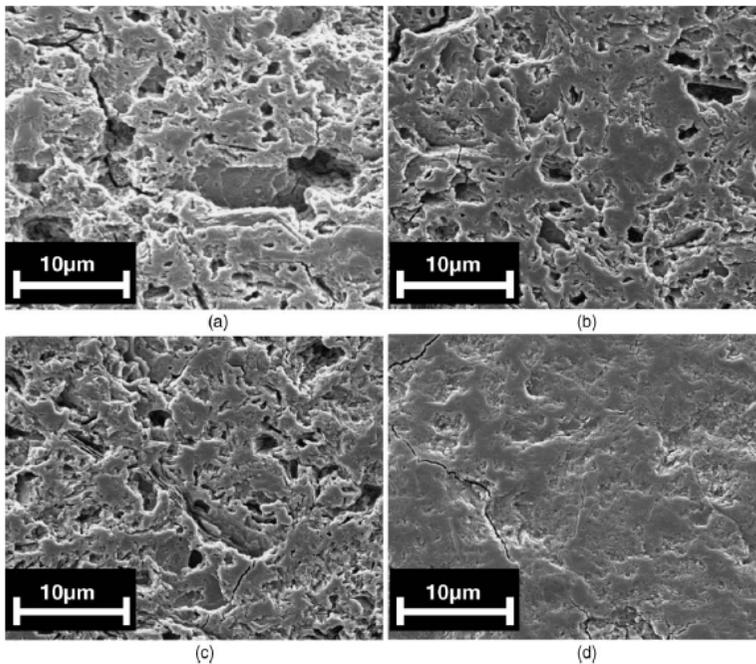


Figura 1.7:
Microestrutura em
função da razão
 $\text{Si}/\text{Al}=(a)1,45; (b) 1,50;$
 $(c) 1,55; (d) 1,60$

2

Matérias-Primas, Composição e Fabrico

Matérias-Primas

Activadores Alcalinos

Aditivos

Mistura dos Componentes

Cura

Matérias-Primas

Teoricamente qualquer material composto por sílica e alumina pode ser activado alcalinamente e as investigações realizadas até ao momento abrangeram vários materiais de partida como:

- a) Argilas caulínicas (Davidovits e Sawyer, 1985; Davidovits, 1989; Rahier *et al.*, 1996; Rahier *et al.*, 1997; Barbosa *et al.*, 2000);
- b) Metacaulino (Davidovits, 1999; Barbosa *et al.*, 2000; Alonso e Palomo, 2001, 2001a; Pinto, 2004);
- c) Cinzas volantes (Palomo *et al.*, 1999; Fernandez-Jimenez e Palomo, 2005);
- d) Escórias de alto forno (Purdon, 1940; Wang e Scrivner, 1995; Fernandez-Jimenez *et al.*, 1999; Adolf e Bazan, 2007);
- e) Mistura de cinzas e escórias (Puertas *et al.*, 2000; Puertas e Fernandez-Jimenez, 2003);
- f) Mistura de cinzas e metacaulino (Swanepoel e Strydom, 2002);
- g) Mistura de escórias e metacaulino (Cheng e Chiu, 2003);
- h) Mistura de escórias e lamas vermelhas (Zhihua *et al.*, 2002, 2003);
- i) Mistura de cinzas e materiais não calcinados como caulinite e albite (Xu *et al.*, 2002).

Xu e Deventer (2000) estudaram a activação alcalina de 16 minerais naturais aluminosilicatados tendo concluído que apesar de todos eles apresentarem alguma reactividade, contudo a stilbite activada com hidróxido de potássio origina a resistência máxima. De acordo com estes investigadores, a percentagem de CaO e de K₂O e a razão Si/Al no mineral original apresentam uma correlação com a resistência.

De acordo com Gourley (2003), o metacaulino tem a vantagem de ter um elevado grau de dissolução em soluções alcalinas e também de apresentar

cor branca, contudo a necessidade de tratamento térmico durante várias horas torna-o economicamente menos competitivo que as cinzas e escórias. Contudo alguns investigadores (Salvador e Davies, 1994; Salvador 1995, 2000) desenvolveram uma tecnologia de calcinação instantânea que permite reduzir o tempo de calcinação da caulinite de algumas horas para alguns minutos o que obsta a este inconveniente. Na Figura 2.1, apresenta-se a instalação semi-móvel para produção de pozolanas, com uma capacidade de produção de 800 kg/hora.



Figura 2.1: Instalação semi-móvel de produção de pozolanas por calcinação instantânea (Salvador, 2000)

Desde 2006, já existe em funcionamento uma nova instalação para produção de pozolanas com uma capacidade de 10 ton./hora (Figura 2.2).



Figura 2.2: Instalação industrial de produção de pozolanas por calcinação instantânea

Fernandez-Jimenez e Palomo (2003) analisaram a reactividade de várias cinzas volantes para serem activadas alcalinamente tendo todas demonstrado capacidade reactiva. Os parâmetros mais indicativos da

reactividade foram o teor em sílica reactiva, o teor em fase amorfa, a distribuição granulométrica e o baixo teor de cálcio.

Estes autores suscitam a hipótese do teor em cálcio e em ferro não contribuírem para a resistência, por não fazerem parte dos produtos de reacção principais. Este resultado é contraditório com o obtido por Jaarsveld *et al.* (2003) segundo o qual as cinzas volantes em presença de cálcio originam maiores resistências à compressão, devido à formação de aluminatos de cálcio hidratados e outros compostos de cálcio.

O tratamento térmico de materiais aluminosilicatados conduz a alterações da sua estrutura interna, com aumento da sua fase amorfa. Como a análise através de espectros de raios-X, não é conclusiva para este tipo de alteração estrutural, as transformações são usualmente avaliadas com recurso á espectroscopia de infravermelhos.

De acordo com alguns autores, a espectroscopia de infravermelhos é sensível a alterações estruturais de pequena magnitude, sendo a técnica mais indicada para avaliar alterações estruturais de aluminosilicatos amorfos (Lee e Deventer (2002a).

Na Tabela 2.1, apresentam-se algumas frequências de vibração de espectros de infravermelhos típicas de minerais e outros compostos orgânicos.

Tabela 2.1: Frequências de vibra o de espectros de infravermelhos típicas de minerais e outros compostos orgânicos (Theng, 1974)

Band	Frequency, cm ⁻¹	Assignment
O-H Vibrations	3700	free O-H stretch
	3675-3540	O-H stretch
	3390-2500	bonded O-H stretch
	1700-1610	H-O-H bending
O-H Liberations	950-915	Al ₂ OH
	950-890	Fe ⁺³ AlOH
	950-840	MgAlOH
	950-800	MgFe ⁺³ OH
	950-800	Fe ⁺² Fe ⁺³ OH
Si-O Vibrations	1100-970	Si-O-Si antisymmetric stretch
	800-600	Si-O-Si symmetric stretch
	540-400	Si-O ⁺ miscellaneous vibrations
NH ₄ ⁺ Vibrations	3330-3030	NH-stretching
	1485-1390	NH-deformation
CO ₃ ²⁻ Vibrations	1490-1410	asymmetric stretch
	1085-1050	asymmetric stretch
	875-860	out of plate bend
	750-860	in plane bend
SO ₄ ²⁻ Vibrations	1180-1100	stretching
	680-580	bending
PO Vibrations	1100-1000	antisymmetric stretch
	500-635	bending

Na Figura 2.3, apresentam-se os espectros de infravermelhos correspondentes ao tratamento térmico de um caulino, para uma temperatura de 750  C durante vários tempos de exposi o.   evidente que para um tempo de exposi o de 15 minutos já tiveram lugar a maior parte das altera es estruturais (diminui o das bandas a 3600 cm⁻¹, por perda de

água estrutural, desaparecimento das bandas a 513 e 912 cm^{-1} por transformação do alumínio octaédrico em tetraédrico, aparecimento novas bandas a 810 e 460 cm^{-1} de ligação do alumínio ao oxigénio) o que mostra bem a reactividade deste tipo de mineral.

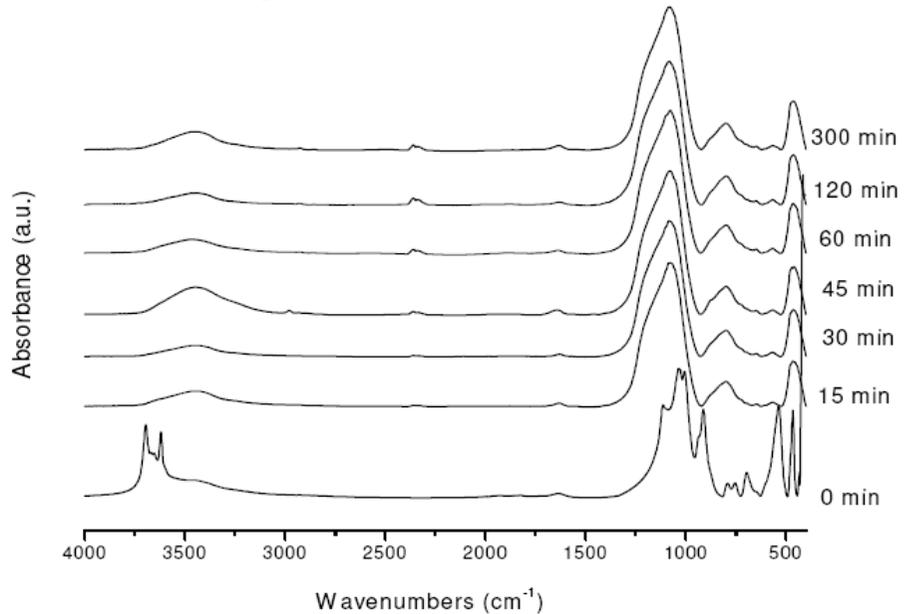


Figura 2.3: Espectros de infravermelhos para a calcinação do caulino a 750 °C durante vários tempos de exposição (Pinto, 2004)

A resistência de ligantes activados alcalinamente está pois dependente do estado do material de partida, obtendo-se menores resistências em materiais aluminossilicatados em estado natural e maiores resistências em ligantes à base de materiais que sofreram um tratamento térmico como as cinzas volantes, escórias e metacaulino.

Muito à semelhança do que acontece na reacção pozolânica também a reactividade dos materiais em termos de serem activados alcalinamente está dependente da sílica e alumina não se apresentarem num elevado grau de cristalinidade. A reactividade está por isso ligada à sua estrutura interna, sendo tanto maior quanto maior a fase amorfa. Sendo que o estudo das alterações das transformações internas por tratamento térmico, é usualmente avaliado com recurso à espectroscopia de infravermelhos. O espectro de infravermelhos é gerado como consequência da absorção de radiação

electromagnética em frequências que se correlacionam com modos vibratórios específicos de cada molécula, sendo que em cada momento a sua energia é dada pela soma, das suas componentes eléctrica, rotacional, de translação e vibracional, que é a componente de maior energia e que corresponde à energia das moléculas quando os seus átomos vibram a partir do centro da sua ligação química (Hollas, 1996). O espectro vibratório de cada molécula é uma propriedade física única e característica de cada molécula, desta forma o espectro de infravermelhos pode ser usado para caracterizar um determinado composto molecular por comparação com espectros previamente guardados numa base de dados (Coates, 2000).

Superfície específica

Andersson e Gram (1988) observaram que nas escórias activadas alcalinamente a resistência mecânica não cresce significativamente, quando a superfície específica é elevada de 5300 para 6700 cm²/g. Já Talling (1989) observou em escórias superfícies específicas de Blaine óptimas de 4000 cm²/g. Para Wang *et al.* (1994) a superfície óptima das escórias, depende do tipo de escórias e varia entre 4000-5500 cm²/g. Já Granizo (1998) conclui que a superfície específica do metacaulino é a característica que mais influência tem no comportamento deste material quando activado alcalinamente.

Fernandez-Jimenez *et al.* (1999) analisaram argamassas de escórias activadas alcalinamente tendo concluído que em argamassas de escórias, a superfície específica é a característica que menos influência tem no comportamento deste material quando activado alcalinamente, tendo obtido resistências mecânicas, em misturas com escórias de superfície específica de Blaine de 4500 cm²/g superiores à resistência obtida em escórias com superfície específica de 9000 cm²/g. Brough e Atkinson (2002) em escórias activadas com silicato de sódio referem que a utilização de escórias com superfície específica de Blaine de 3320 para 5500 cm²/g conduz a aumentos da resistência aos 28 dias de 65 para 100 MPa.

Weng *et al.* (2005) observam que o aumento da superfície específica do metacaulino de 15670 para 25550 m²/g, conduz a um aumento da resistência de 55 MPa para 74 MPa e a menor tempo de presa, pelo facto do processo de moagem aumentar a quantidade de alumina disponível para reagir com a solução alcalina. Desta forma havendo mais alumina, haverá mais aniões [Al(OH)₄]⁻ tetraédricos que são mais capazes de atrair grupos carregados negativamente e desta forma aumentando a reactividade do material. Em termos globais, quanto maior a superfície específica das escórias maior a sua reactividade, contudo para maiores superfícies específicas torna-se necessário uma maior quantidade de fase líquida para se obter a mesma plasticidade, conduzindo a porosidades mais altas e menores resistências.

Composição

Davidovits citado por Pinto (2004) recomenda com base na química dos zeólitos o uso de razões molares da composição por forma a otimizar a resistência e a durabilidade do ligante: no activador - SiO₂/ Na₂O=1,85 (o que equivale a Ms=1,78), no metacaulino - SiO₂/ Al₂O₃ entre (3,5 e 4,5); Na₂O/ SiO₂ entre (0,2 e 0,48); Na₂O/ Al₂O₃ entre (0,8 e 1,6), entre o activador e o metacaulino H₂O/ Na₂O entre (10 e 25).

Alguns investigadores afirmam no entanto que aquelas razões molares referentes ao material de partida, são meramente indicativas e dificilmente adaptáveis para escórias e cinzas volantes, pelo facto de nem toda a sílica e alumina serem reactivas e dificilmente tomarem integralmente parte na reacção de polimerização (Rahier *et al.*, 1996; Jaarsveld *et al.*, 1997; Hos, 2002).

Na verdade é preciso notar que Davidovits utilizou um material de elevado grau de pureza designado Kandoxi (**Ka**olinite, **Nac**rite, **Dick**ite, **Oxide**), obtido por calcinação de caulino a 750° C durante 6 horas o que justifica reservas sobre extrapolações às suas razões molares (Davidovits, 1999).

Barbosa *et al.* (2000) analisaram 7 misturas de pastas geopoliméricas  base de metacaulino activado com silicato de sódio e hidróxido de sódio, tendo estudado os intervalos de razões molares proposto por Davidovits (1989):

$$0,2 < \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0,48; 3,3 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4,5; 10 < \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} < 25$$

E concluíram que a composição óptima ocorria para $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0,25$; $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 10$ e $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,3$. Observaram também que o uso de misturas com $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 25$ apresentava resistências extremamente baixas, confirmando a importância da quantidade de água na mistura.

Xu e Deventer (2000) concluíram que a percentagem de CaO e de K₂O, e a razão Si/Al no mineral original apresentam correlação com a resistência.

Fletcher *et al.* (2004) analisaram ligantes obtidos pela activação alcalina de metacaulino, com hidróxido de sódio, em que eram analisados os efeitos da variação da razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, tendo concluído que a resistência  máxima para $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 16$, contudo para $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 > 24$ não  possível determinar a resistência pelo facto do material adquirir um comportamento elástico e quando submetidos a tratamento térmico entre 100-250, a água de hidratação é expelida em forma de bolhas originando materiais porosos.

Para a execução de matrizes cimentícias Davidovits (2005) indica os seguintes limites e valores médios para as razões atmicas da composição do produto final:

Si: Al 2,854 (2,047 a 5,57)

K: Al 0,556 (0,306 a 0,756)

Si: K 6,13 (3,096 a 9,681)

Ca: Al 0,286 (0,107 a 0,401)

Si: Ca 15,02 (4,882 a 41,267)

Duxson *et al.* (2005) utilizando metacaulino activado com silicato de sódio e NaOH obtiveram resistências máximas para Si/Al=1,9

Fernandez-Jimenez *et al.* (2006) analisaram diversos tipos de cinzas volantes tendo observado que enquanto o material original apresentava razões Si/Al entre 3,2 e 3,7 a fase reactiva apresentava razões entre 1,42 e 2,38.

Activadores Alcalinos

Os activadores mais utilizados na obtenção de ligantes por activação alcalina, são uma combinação de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), com silicato de sódio ($n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$) ou de potássio ($n\text{SiO}_2\text{K}_2\text{O}$) (Granizo, 1998; Davidovits, 1999; Fernandez-Jimenez *et al.*, 1999; Palomo *et al.*, 1999; Barbosa *et al.*, 2000; Bakharev *et al.*; Escalante-Garcia *et al.*, 2002; Swanepoel e Strydom, 2002; Xu *et al.*, 2002; Hardjito *et al.*, 2002).

Katz (1998), trabalhando com escórias, confirma um aumento da resistência com o aumento da concentração do hidróxido do activador. Também outros autores investigaram o mesmo efeito na activação alcalina de metacaulinos (Wang *et al.*, 2005; Pinto, 2004). Contudo na activação alcalina de cinzas volantes Palomo *et al.* (1999) referem que a utilização de um activador com uma solução de 12M origina melhores resultados que a solução de 18M.

Alguns autores utilizaram activadores simples sem silicatos, tendo concluído não serem tão eficazes (Palomo *et al.*, 1999; Pinto, 2004).

Para alguns autores o tipo de activador alcalino desempenha um papel crucial na reacção de polimerização, desenvolvendo-se a reacção mais rapidamente quando o activador contém silicatos solúveis de sódio ou potássio, em vez de somente hidróxidos alcalinos (Palomo *et al.*, 1999).

Esta opinião  também partilhada por Criado *et al.* (2005) segundo o qual quando se utiliza não so NaOH, mas também silicato a polimerizao é favorecida, obtendo-se um produto de reaco com mais Si, e maior resistência.

Pinto (2004), na activao metacaolino, refere ganhos de resistência  compressão de 30 para 60 MPa e de 5 para 7 MPa  flexão, com o activador composto. Fernandez-Jimenez e Palomo (2003,2005) utilizando cinzas volantes referem uma variao de resistência de 40 para 90 MPa ao fim de 1 dia, com a utilizao de activador simples ou composto de silicato e hidróxido de sódio.

Wang *et al.* (1994) afirmam que a natureza do activador e a dosagem de alcális influenciam a resistência mecânica de argamassas de escórias activadas alcalinamente, sendo a dosagem óptima de Na₂O entre 3 a 5,55 % da massa das escórias. Concluíram também que o uso de um activador com um módulo de sílica entre 1-1,5 origina as resistências mais elevadas. Estes autores referem também que o uso de silicato de sódio líquido origina melhores resultados que em estado sólido.

Jaarsveld *et al.* (1997,1999) concluem pela importância da razão atomica H₂O/SiO₂ na síntese dos geopolímeros. Este resultado não é no entanto confirmado por Hardjito *et al.* (2002) que afirma que a razão Na₂O/ SiO₂ não influencia a resistência. Kirschener e Harmuth (2004) investigaram misturas de metacaolino, silicato de sódio e hidróxido de sódio, tendo concluído que a resistência aumenta quando diminui a razão Na₂O/ SiO₂. Rowles e O'Connor (2003) na activao de metacaolino, descobriram que a resistência era máxima para uma razão molar Si/Al/Na de 2,5:1:1,3.

Fernandez-Jimenez *et al.* (1999) analisaram argamassas de escórias activadas alcalinamente tendo concluído que em argamassas de escórias, a natureza do activador alcalino é o factor que mais influencia a resistência, seguindo-se

a concentração do activador, a temperatura de cura e a superfície específica. Para estes investigadores a concentração é benéfica até teores de 3 a 5% de Na_2O por massa de escória. Valores superiores originam eflorações e são pouco económicos.

Também Bakharev *et al.* (1999) descobriram que o uso de silicato de sódio com $M_s=1,25$ originava as resistências mais elevadas em argamassas de escórias activadas alcalinamente com silicato de sódio e hidróxido de sódio. Tendo contudo obtido resistências máximas para teores de Na_2O de 8%.

Xu e Deventer (2000) confirmam que a adição de silicato a uma solução de hidróxido aumenta a efectividade da dissolução dos precursores. Além disso ao estudarem a activação alcalina de 16 aluminossilicatos minerais naturais, concluíram que a maioria dos minerais não consegue fornecer suficiente Si para iniciar a reacção tendo por isso sido necessário adicionar silicato de sódio e também que o uso de hidróxido de sódio provocava uma maior dissolução que o uso de hidróxido de potássio.

Puertas *et al.* (2000) usando pastas de cinzas/escórias activadas alcalinamente afirmam que o desenvolvimento da resistência está directamente relacionado com a concentração do hidróxido de sódio e que a resistência á compressão das pastas aumentou com a percentagem de escórias devido à maior reactividade das escórias.

Xu *et al.* (2001) usaram misturas de stilbite e caulinite tendo observado que a razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ influencia o grau de polimerização. Verificaram também que o aumento de sódio aumenta a dissolução da sílica e alumina.

Lee e Deventer (2002) observaram que o excesso de alcalis aumenta a dissolução mas causa a precipitação de gel aluminossilicato nas primeiras idades contribuindo para a perda de resistência.

Vários autores concluem que a relação em massa silicato de sódio/hidróxido de sódio está directamente relacionada com a resistência à compressão (Pinto, 2004; Hardjito *et al.*, 2002). E que o uso de uma razão de 2,5 aumenta drasticamente a resistência em cinzas activadas alcalinamente (Hardjito *et al.*, 2002).

Krizan e Zivanovic (2002) na activação de escórias com silicato e metasilicato de sódio observaram que a resistência é máxima para Ms (1.2-1.5). Xie e Xi (2001) analisaram a activação de cinzas com silicato de sódio e NaOH, tendo observado que quando se baixa o MS de 1.64 para 1.0 por adição de NaOH o excesso de silicato de sódio cristaliza e origina maior resistência.

Pinto (2004), na activação de argamassas à base de metacaulino, utilizou razões entre o activador e o ligante entre 1-0,75, tendo no entanto observado serem extremamente dificeis de trabalhar e compactar abaixo de 0,85. Estes resultados so no entanto contraditórios com os de outros autores (Palomo *et al.*, 1999; Xu e Deventer, 2000; Swanepoel e Strydom, 2002), que conseguiram utilizar razões entre o activador e ligante de 0,25 a 0,30.

Fernandez-Jimenez e Palomo (2005) utilizaram soluoes fortemente alcalinas com diferentes activadores, em que o teor de Na₂O variava entre (5-15%) por massa de cinzas concluindo que tanto o parâmetro SiO₂/Na₂O como a razão água/ligante são bastante influentes na resistência. Observaram também que as amostras com 5.5% Na₂O por massa das cinzas tem um pH baixo afectando negativamente a cinética da reacção e que o aumento da percentagem de Na₂O conduz sempre a aumentos de resistência para ambos os activadores, tendo obtido a resistência máxima para argamassas activadas com silicato de sódio e NaOH com 14% Na₂O sobre a massa das cinzas.

Os resultados obtidos por Torgal (2007) confirmam a tendência de crescimento da resistência, com a diminuição da razão molar H₂O/ Na₂O. Sendo essa subida bastante mais acentuada nas composioes com uma

percentagem de 10% de hidróxido de cálcio e uma razão molar H_2O/Na_2O menor que 15 e para idades de cura mais avançadas (Figura 2.4).

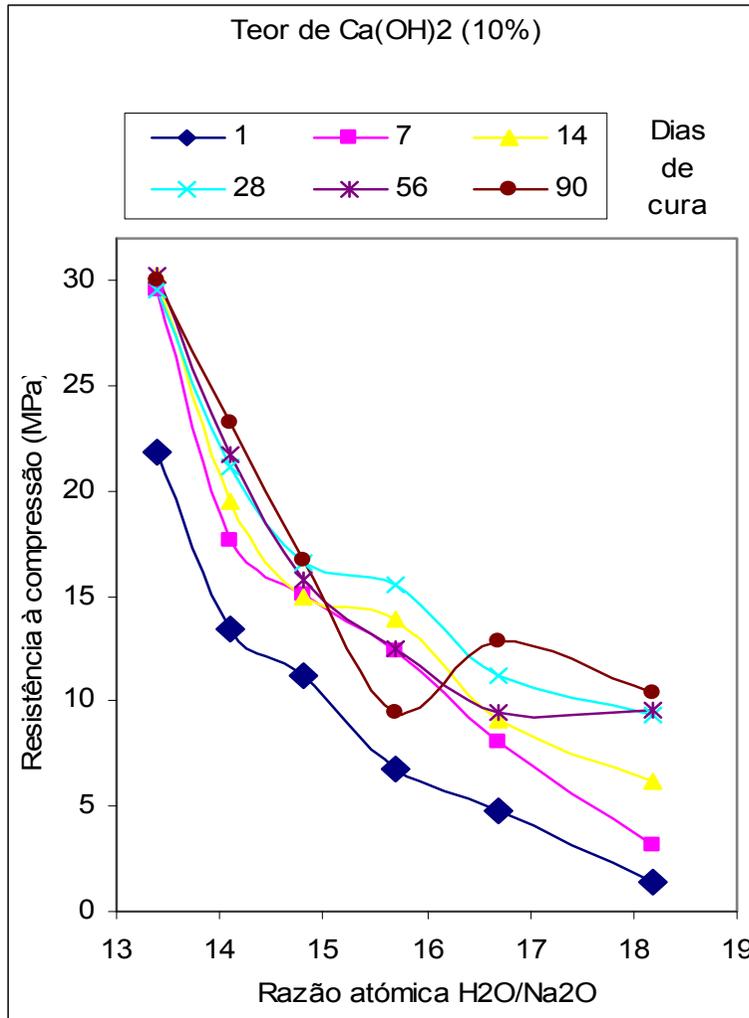


Figura 2.4: Resistência à compressão em função da razão atômica H_2O/Na_2O (Torgal, 2007)

Aditivos

Muito embora as investigações de Davidovits incidam em materiais ricos em alumina e sílica e sem cálcio, a verdade é que o cimento Pyrament é composto de 80% de cimento Portland (aleadamente devido somente ao baixo custo do cimento Portland) e por 20% de materiais geopoliméricos activados com carbonato de potássio e tendo ácido cítrico como retardante (Davidovits, 1994a). Também os cimentos geopoliméricos patenteados PZ-

Geopoly® e Geopolycem® contm na sua constituição 11% de CaO (Davidovits, 1994) o que confirma a importância do cálcio na obtenção de ligantes activados alcalinamente.

Douglas *et al.* (1991) tinham observado que a substituição de escórias por sílica de fumo e cinzas volantes conduz a um aumento da resistência de ligantes activados alcalinamente, contudo a resistência diminui consideravelmente quando se utilizam valores elevados de substituição.

Cheng *et al.* (1992) trabalhando com escórias activadas alcalinamente tinham verificado um aumento substancial da resistência tanto inicial como ao fim de 28 dias para adioes de 1,9-3,4 % de Ca(OH)₂.

Alonso e Palomo (2001) usando misturas de metacaulino/hidróxido de cálcio Observaram que um aumento da proporção de metacaulino, sobre o hidróxido de cálcio origina um aumento de formação de aluminosilicatos alcalinos, devido ao aumento de material reactivo dissolvido e que a temperatura acelera a activação alcalina, diminuindo a mobilidade dos iões, dando mais energia às partículas regentes.

Aqueles autores (2001a) usando misturas de metacaulino/hidróxido de cálcio investigaram a influência da concentração do hidróxido de sódio nos produtos de reacção formados tendo concluído que aqueles variam consoante a concentração do hidróxido de sódio:

- Quando a concentração do activador  maior que 10M, a dissolução do Ca(OH)₂ é muito dificultada pela presença de hidróxidos (OH⁻) pelo que não haverá quantidade suficiente para a formação de precipitados de silicato de cálcio hidratado (CSH gel), gerando-se antes um aluminosilicato sdico, contudo a formação deste produto, fixa hidróxidos OH⁻ na sua estrutura, diminuindo conseqüente dissolução do hidróxido de cálcio e a sua precipitação em silicatos de cálcio hidratado, como produto de reacção secundário.

- Quando a concentração do hidróxido de sódio é menor que 5M, a quantidade de hidróxidos OH^- é muito baixa, havendo dissolução do hidróxido de cálcio. Pelo que haverá quantidade suficiente de Ca^{2+} para precipitação como silicato de cálcio hidratado. Além disso como em meios alcalinos de baixa concentração, a dissolução do metacaulino é muito baixa, não há aluminatos dissolvidos suficientes para precipitar em forma de um aluminosilicato alcalino, pelo que a sílica precipita como CSH.

Lee e Deventer (2002) analisaram o efeito da adição de sais na activação alcalina de misturas de cinzas volantes e caulino tendo observado que a resistência e a durabilidade são afectadas negativamente por sais de cloreto, já que precipitam no sistema reduzindo a sua resistência e que os sais de carbonato são benéficos porque diminuem a quantidade de água dissolvida evitando o ataque hidrolítico ao gel geopolimérico.

Segundo Yip e Deventer (2003) o cálcio parece induzir acréscimos de resistência nos geopolímeros, pela formação de estruturas amorfas de Ca-Al-Si. Estes autores detectaram a coexistência de gel geopolimérico e CSH (Figura 2.5), sugerindo que a formação destas duas fases explica a durabilidade dos ligantes utilizados na antiguidade.

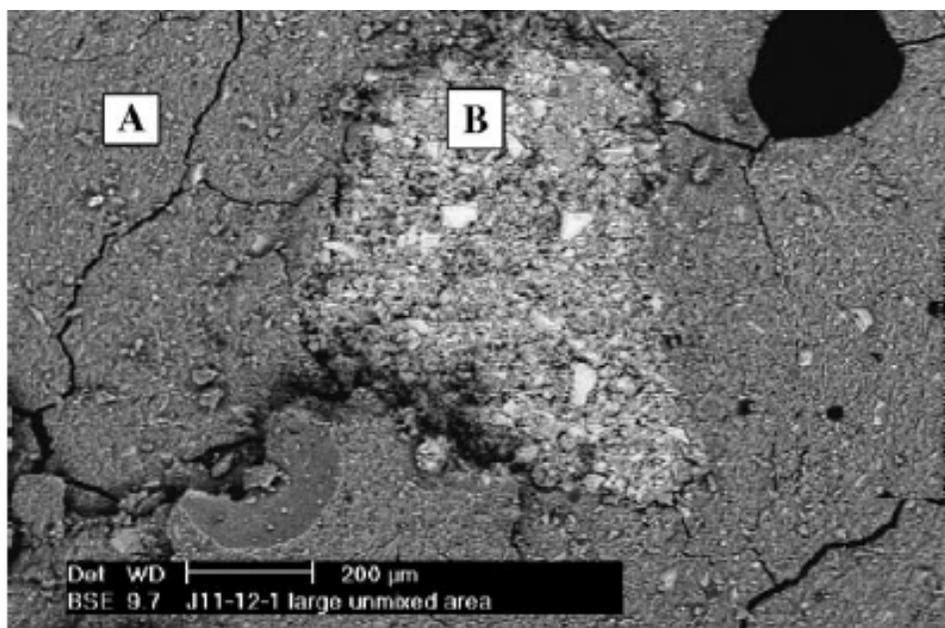


Figura 2.5: Formação simultânea de gel geopolimérico (Zona A) e CSH (Zona B) (Yip e Deventer, 2003)

Escalante-Garcia *et al.* (2003) relatam a substituição de 10% de escórias por sílica geotérmica (subproduto originado na produção de electricidade a partir de recursos geotérmicos), em argamassas activadas alcalinamente, concluindo que a sua eficiência está dependente do activador utilizado, quando é NaOH a substituição origina sempre aumento da resistência, enquanto que quando o activador é silicato de sódio só há ganho de resistência em idades iniciais, a partir dos 7 dias a resistência é menor que sem a adição, o que fica a dever-se a excesso de Si na solução, precipitando como H_2SiO_3 .

Pinto (2004) analisou a activação alcalina do metacaulino e obteve resistências crescentes quando utilizou 12M de NaOH e hidróxido de cálcio entre 0 e 20%, contudo para uma concentração de 15M a percentagem de cal já praticamente não influenciou a resistência.

Já Torgal (2007) observou que a resistência era máxima para percentagens de cal de 10% (Figura 2.6).

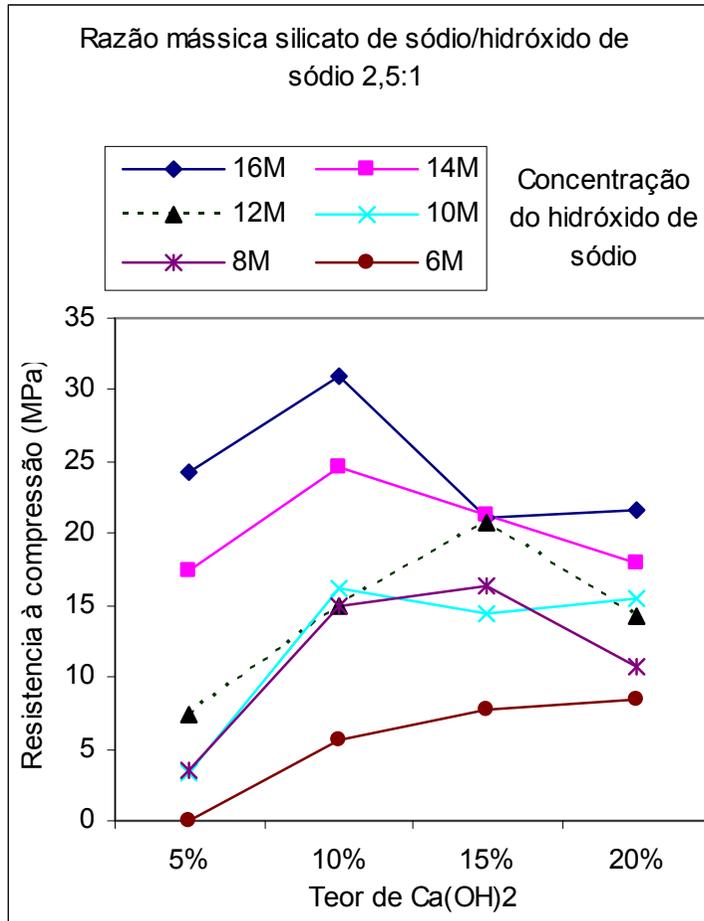


Figura 2.6: Variação da resistência à compressão em função da percentagem de Ca(OH)_2 para diversas concentrações do hidróxido de sódio (Torgal, 2007)

Mistura dos Componentes

Para alguns investigadores na execução de ligantes obtidos por activação alcalina a ordem de mistura óptima dos componentes, consiste na mistura inicial dos sólidos, seguida da introdução e mistura com os activadores previamente misturados entre si (Jaarsveld *et al.*, 1998; Swanepoel e Strydom, 2002; Cheng e Chiu, 2003).

Também Pinto *et al.* (2002) observaram na activação do metacaulino que a ordem de mistura dos componentes ideal se obtém quando a areia o

metacaulino e outros sólidos são misturados à parte e posteriormente misturados com o activador.

Cheng e Chiu (2003) sugerem, a mistura de metacaulino e hidróxido de potássio durante 10 minutos, seguida da adição por silicato de sódio e escórias e mistura do conjunto por mais 5 minutos, o ligante foi depois colocado em moldes de $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ com vibração por mais 5 minutos. Sendo estas condições, as mais adequadas para a obtenção de resistências máximas.

Já Sumajow e Rangan (2006), relatam a mistura dos componentes sólidos durante 3 minutos em betoneira de eixo vertical, a que se segue a introdução do activador misturado à parte, sendo que a mistura dos sólidos e do activador é levada a cabo durante 4 minutos (Figura 2.7).



Figura 2.7: Adição do activador aos componentes sólidos (Sumajow e Rangan, 2006)

Cura

Diferentes condições de cura foram indicadas para diferentes materiais de partida e sujeitos a activação com diversos activadores.

Fernandez-Jimenez *et al.* (1999) analisaram argamassas de escórias activadas alcalinamente tendo concluído que a temperatura provoca diminuição da resistência quando o activador é composto por silicato de sódio e NaOH, enquanto provoca aumento de resistência quando o activador é simples, constituído só NaOH ou só por carbonato de sódio.

Bakharev *et al.* (1999) observaram um aumento da resistência das escórias activadas alcalinamente em idades iniciais, mas com redução a longo prazo com a utilização da temperatura. O que pode ficar dever-se quer ao aumento da solubilidade da escória quer ao aumento da velocidade de hidratação, já observada por Glukhovsky *et al.* (1983).

Para Silva e Agopyan (1998) a perda de resistência a longo prazo justifica-se pela formação de material hidratado em redor dos grãos anidros o que impede o prosseguimento da hidratação. Esta explicação também já havia sido avançada por Camarim (1995).

Segundo Silva (1998) o aumento da temperatura contribui também para aumentar a existência de material não hidratado, associado ao aumento do activador silicato e hidróxido de sódio.

Khali e Marz (1994) também observaram uma diminuição da resistência para curas prolongadas. O que sugere que alguma quantidade de água deve permanecer, na estrutura para que se mantenha o carácter “gelular” dos geopolímeros.

Collins e Sanjayan (1999c, 2001a), na activação de escórias com silicato de sódio em pó e cal, observaram poucas diferenças para provetes curados em

gua. Sendo a resistência menor para provetes curados ao ar e sem revestimento anti-evaporação, para cura em água $f_{c^{90}}=55$ MPa, cura com isolamento $f_{c^{90}}=50$ MPa, cura ao ar $f_{c^{90}}=33$ MPa.

Jaarsveld *et al.* (2002) observaram que nos sistemas metacaulino e cinzas a cura a determinada temperatura aumenta a resistência, contudo se a cura for longa enfraquece a estrutura do material resultando em retracção excessiva.

Pinto *et al.* (2002) observaram que a cura em ambiente saturado reduz a resistência e que provetes com uma razão activador/metacaulino = 0.75, perdem 6% água por evaporação, necessitando de ser cobertos com filme que impeça a evaporação. Estes autores observam também o aparecimento de eflorescências em provetes não protegidos.

Brough e Atkinson (2002), em escórias activadas com silicato de sódio, referem que a cura a 80 C durante 12 horas permite um ganho de resistência de 7 para 72 MPa, comparativamente à cura a 20 C. Este resultado  contraditório com o obtido por Wang *et al.* (1994) que utilizou argamassas de escorias activadas alcalinamente tendo observado que a temperatura depende do tipo de activador usado, sendo quase nula a sua influencia quando se usem escórias de elevada superfície especifica ou quando o activador é fortemente alcalino.

Também Kirschener e Harmuth (2004) confirmam que a cura em água provoca diminuição da resistência na activação de metacaulino, tendo obtido resistências máximas para uma cura a 75 C durante 4 horas.

Segundo Criado (2005) na activação de cinzas para determinadas condição de cura, há favorecimento de um processo de carbonatação, que reduz o pH originando redução da resistência recomendando por isso isolar os provetes do contacto directo com a atmosfera.

Para Bakharev (2005) a temperatura é um factor crucial na activação alcalina das cinzas, por causa da barreira de activação que tem que ser ultrapassada,

para que a reacção tenha início. Esta observação é confirmada pelos trabalhos de Katz (1998) que observou um aumento drástico de resistência com a temperatura de cura. A energia de activação é maior nas cinzas que nas escórias, pelo que o tratamento térmico é mais importante nas primeiras. Estes resultados são confirmados por outros autores (Fernandez-Jimenez e Puertas, 1997; Fernandez-Jimenez *et al.*, 1999; Puertas *et al.*, 2000).

Sumajow e Rangan (2006) fazem referência a uma nova variável designada por “*tempo de descanso*”, que corresponde ao tempo que medeia entre a betonagem dos provetes e o início da cura desses provetes com recurso a uma fase de temperatura. Os resultados obtidos por estes investigadores revelam que a resistência máxima se obtém para um tempo de descanso de 3 dias.

Estes autores recomendam ainda a selagem dos provetes antes da fase de aquecimento para evitar evaporação excessiva (Figura 2.8).



Figura 2.8: Selagem dos provetes com película plástica (Sumajow e Rangan, 2006)

3

Propriedades Físicas e Mecânicas

Trabalhabilidade

Tempo de Presa

Retracção

Resistência Mecânica

Porosidade

Módulo de Elasticidade

Interface Ligante-agregado

Aderência a outros Materiais

Trabalhabilidade

As informações sobre as propriedades dos ligantes activados alcalinamente no estado fresco são escassas. Douglas *et al.* (1990) utilizaram argamassas de escórias, tendo observado que o uso dos superplastificantes (lignosulfato de sódio e *sulfonated naphthalene*) não aumenta a trabalhabilidade, em contrapartida esta aumentava com o aumento da razão água/ligante.

Barbosa *et al.* (1999) analisaram a viscosidade de metacaulinos activados alcalinamente tendo observado também que a viscosidade aumentava com o tempo de mistura. Wang (1995) refere a influência da dosagem de NaOH e da razão Ms na trabalhabilidade de escórias activadas alcalinamente. Já Bakharev *et al.* (1999) referem que na activação de escórias a trabalhabilidade é boa para Ms=0.75 mas baixa rapidamente quando sobe este valor.

Contudo Collins e Sanjayan (1998, 1999), utilizaram escórias activadas com silicato de sódio em pó, tendo observado boas trabalhabilidades que se ficam a dever ao facto da libertação de alcalis ser mais lenta que no silicato líquido e logo a reacção também o ser. Estes autores observam que o uso de metasilicato de sódio em pó permite também a obtenção de boas trabalhabilidades (Collins e Sanjayan, 1999a, 1999b, 1999c, 2001).

Palomo *et al.* (1999) referem a obtenção de boas trabalhabilidades em cinzas activadas alcalinamente, mesmo para baixas razões líquido/sólido 0,25-0,3. No entanto outros autores observaram problemas de trabalhabilidade em escórias activadas alcalinamente (Bakharev *et al.*, 1999; Collins e Sanjayan, 1999)

Alguns investigadores conseguiram moldar misturas com baixas razões activador ligante entre 0,25-0,30 (Palomo *et al.*, 1999; Xu e Deventer, 2000; Swanepoel e Strydom, 2002).

Mais tarde, Bakharev *et al.* (2000) referem ter observado um aumento da trabalhabilidade na activação de escórias com *lignosulphonate* mas com perda

de resistência. E também que o uso de superplastificante *naphthalene formaldehyde* origina aumento da trabalhabilidade, mas com rápido aumento de presa.

Jahanian e Rostami (2001) referem a utilização de água extra durante a mistura para aumentar a trabalhabilidade. Sendo este facto também verificado por Hardjito *et al.* (2002) para quem esta água não provoca perdas de resistência, se for aumentada a concentração do hidróxido de sódio.

Pinto *et al.* (2002) na activação do metacaulino observaram que durante a amassadura o ligante se apresentava muito viscoso. Estes investigadores utilizaram diversas razões entre o activador e o ligante (1-0,75), tendo no entanto observado serem extremamente difíceis de trabalhar e compactar abaixo de 0,85, tendo sugerido a utilização de misturadoras mecânicas do tipo mistura forçada em vez do tipo gravítico. Na fase de colocação estes autores indicaram ter sido necessário recorrer ao uso de compactação com martelo (Figura 3.1)



Figura 3.1: Moldagem de ligante à base de metacaulino activado lcalinamente, com recurso a martelo (Pinto, 2004)

Alem disso estes investigadores, concluíram que o uso dos plastificantes tradicionalmente usados no fabrico de betões à base de cimento Portland, (CPN) não produziu qualquer resultado. Tendo também observado que o

aumento do tempo de mistura conduziu a aumentos da temperatura da mistura reduzindo a trabalhabilidade. Devido ao carácter viscoso do ligante estes investigadores concluem não ter sido possível quantificar a trabalhabilidade recorrendo às técnicas habituais como o cone de Abrahms ou ensaio Vêbê.

Puertas e Palácios (2004) utilizaram escórias activadas alcalinamente, tendo observado que a utilização de superplastificantes tem um comportamento diferente no betão OPC, do que nas pastas de escórias, devido ao meio altamente alcalino do activador, que provoca alterações nas estruturas químicas destes materiais. Concluíram também que somente o superplastificante *naphthalene*, não vê a sua estrutura química alterada, originando um aumento da trabalhabilidade e resistência pela redução da razão líquido/sólido.

Sumajow e Rangan (1996) estudaram o comportamento mecânico de pilares e vigas de betão produzido a partir de cinzas activadas alcalinamente tendo observado uma trabalhabilidade similar à dos betões de CPN (Figura 3.2).

Torgal (2007) refere um aumento de trabalhabilidade pela adição de água extra, água que é adicionada à mistura quando todos os componentes (sólidos e líquidos) já foram misturados.

Já Bilek (2007) constata que o uso de escórias activas com silicato de sódio e hidróxido de potássio em vez de hidróxido de sódio contribui para o aumento da trabalhabilidade do ligante.



Figura 3.2:
*Ensaio de
abaixamento
com o cone de
Abrahms
(Sumajow e
Rangan, 1996)*

Embora existam alguns estudos que referem terem sido obtidas trabalhabilidades razoáveis e semelhantes às dos ligantes CPN, na verdade foram relatados diversos casos de misturas pouco trabalháveis, não sendo este aspecto sequer ultrapassado pela utilização dos superplastificantes correntemente utilizados para os ligantes CPN, devido á natureza essencialmente química da sua acção que é ineficaz num meio de elevada alcalinidade.

Tempo de Presa

Os tempos de presa em ligantes activados alcalinamente são baixos contudo dependentes de vários factores. Para Shkolnick (1986) a activação de escórias com silicato de sódio tem uma presa muito rápida pelo facto de haver formação de gel CSH logo após alguns minutos. Wang (1991) refere a ocorrência do início de presa logo após 15 minutos.

Bakharev *et al.* (1999) concluíram que na activação de escórias com silicato e hidróxido de sódio, o tempo de presa depende da composição do activador tendo observado tempos de início e fim de presa de 2 e 8 minutos, para um activador com 8%Na₂O e Ms=1,25.

Brough e Atkinson (2002) em escórias activadas com silicato de sódio referem a obtenção de tempos de presa muito variáveis, 2,75 a 4,25 horas para o início de presa e entre 3,25 e 5,5 horas para o fim da presa.

Lee e Deventer (2002, 2002a) utilizaram a agulha de Vicat para a medição do tempo de presa em misturas de caulino e cinzas activadas alcalinamente, tendo observado que a adição de cálcio e magnésio diminui o tempo de presa e que o uso de sais de potássio retarda a presa em misturas com menos silicato de sódio.

Devido ao carácter viscoso dos ligantes activados alcalinamente com hidróxido e silicato de sódio, Pinto *et al.* (2002) concluíram não ser possível o uso da agulha de Vicat, usualmente utilizada para medir o tempo de presa no cimento portland, em vez disso utilizaram um dispositivo utilizado na tecnologia dos betumes.

Cheng e Chiu (2003) utilizaram misturas de metacaulino e escórias, concluindo que o tempo de presa é afectado pela temperatura de cura, pelo tipo de activador alcalino e pela composição do material de partida, tendo obtido tempos de presa entre 15 a 45 minutos para uma cura a 60° C.

Jaarsveld *et al.* (2003) observaram que o teor em cálcio influencia o tempo de presa de cinzas activadas alcalinamente.

Chang (2003) utilizou a agulha de Vicat para analisar de que forma a dosagem de silicato e hidróxido de sódio, contribui para influenciar a presa de pasta de escórias activadas alcalinamente, tendo concluído que o

aumento do teor de silicato, por redução do pH, diminui o tempo de presa e que o tempo de presa baixa quando baixa a razão água/escórias. Observaram também que a utilização de ácido fosfórico actua como retardante (Figura 3.3).

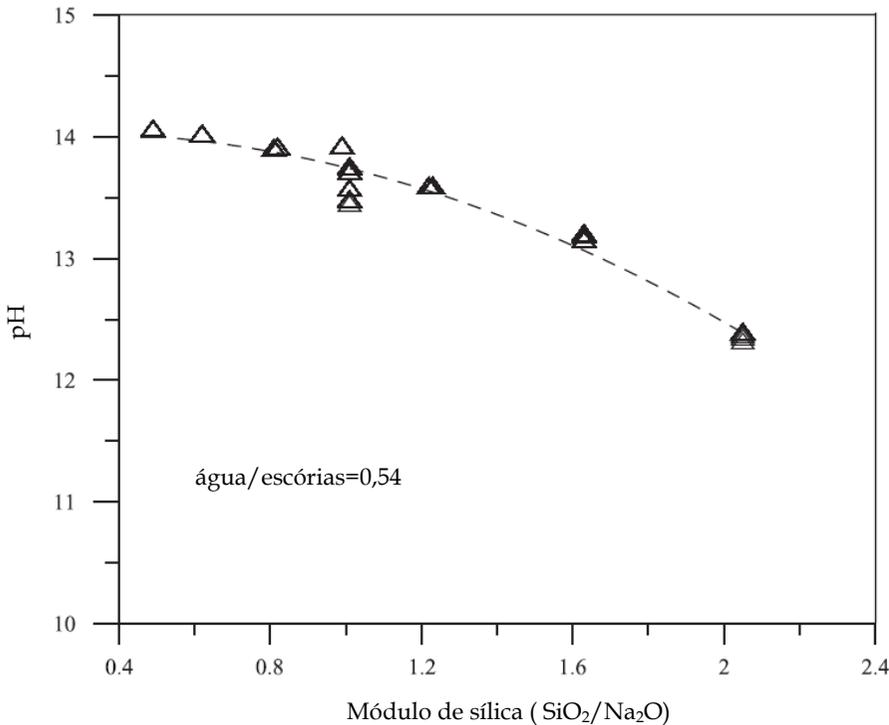


Figura 3.3:
Relação entre o pH
e o módulo de
sílica (Chang,
2003)

Hardjito *et al.* (2003) utilizaram betões à base de cinzas activadas alcalinamente tendo obtido um período de trabalhabilidade de 120 minutos sem presa. Estes autores são da opinião que materiais geologicamente mais puros serão mais reactivos tendo menor tempo de presa quando activados alcalinamente, do que subprodutos como as escórias, cinzas volantes ou mesmo resíduos de minas (Hardjito *et al.*, 2004).

Kirschener e Harmuth (2004) investigaram a activação alcalina do metacaulino, tendo observado que a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ afecta o tempo de presa e que menor tempo de presa origina menor resistência.

Pinto (2004) na activação de metacaulino observa que percentagens crescentes de cal conduz conduzem a uma redução do tempo de presa (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Influência da cal no tempo de presa de ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino (Pinto, 2004)

Presa (minutos)	Percentagem de substituição de metacaulino por cal				
	0	5	10	15	20
Início	245	46	28	26	12
Fim	1085	92	41	37	22

Puertas e Palacios (2004) referem que um superplastificante com sódio *naphthalene* aumenta o tempo de presa de escórias activadas alcalinamente, quando o activador é hidróxido de sódio, mas quando o activador contém silicato de sódio, as variações são pequenas.

Chang *et al.* (2005) estudaram escórias activadas com hidróxido e silicato de sódio e observaram que o uso de ácido fosfórico aumenta o tempo de presa enquanto o uso de gesso reduz o tempo de presa e que o uso simultâneo de gesso e ácido fosfórico bloqueia o efeito na presa com ácido fosfórico.

Em certas situações são referidos casos de misturas que apresentam uma presa muito rápida (PMR), a qual é função da concentração do hidróxido, da razão silicato/hidróxido e ainda da percentagem de hidróxido de cálcio (Torgal, 2007).

Tabela 3.2: Amassaduras (C1 até C96) que não foram colocadas nos moldes devido a presa muito rápida (PMR)

		Silicato de sódio/ Hidróxido de sódio = 2:1					
		Concentração do Hidróxido de sódio					
		16M	14M	12M	10M	8M	6M
Teor de hidróxido de cálcio (%)	20	(PMR)	(PMR)				
	15	(PMR)	(PMR)				
	10	(PMR)					
	5						
		Silicato de sódio/ Hidróxido de sódio =1,5:1					
		Concentração do Hidróxido de sódio					
		16M	14M	12M	10M	8M	6M
Teor de hidróxido de cálcio (%)	20	(PMR)	(PMR)	(PMR)			
	15	(PMR)	(PMR)	(PMR)	(PMR)	(PMR)	
	10	(PMR)	(PMR)	(PMR)	(PMR)		
	5	(PMR)	(PMR)	(PMR)			

Retracção

A análise da literatura sobre a retracção dos ligantes activados alcalinamente indica este como sendo um dos factores que condicionam o desempenho deste ligante. O fenómeno da retracção tem sido amplamente estudado para ligantes à base de CPN, pode contudo aceitar-se que os mecanismos que lhe estão associados sejam em certa medida semelhantes ainda que não da mesma ordem de grandeza dos que ocorrem em ligantes activados alcalinamente.

A retracção é devida a um fenómeno de diminuição de volume em parte por diminuição da fase líquida. Sendo mais apropriado falar-se de retracções no plural, por causa das diversas retracções elementares realmente existentes (Aitcin *et al.*, 1997):

- a) Retracção plástica, que ocorre antes da presa por evaporação da água da amassadura à superfície (Wittmann, 1976).
- b) Retracção por secagem, que ocorre após o fim da presa por evaporação da água nos poros.
- c) Retracção autogénea, também designada como auto-secagem ou secagem química, definida como variação de volume a temperatura constante, sem trocas de humidade com o exterior, e devida à evolução das reacções de hidratação (Tazawa *et al.*, 1995).
- d) Retracção por variação de temperatura, à semelhança da reacção exotérmica entre a água e o cimento portland, também nos ligantes activados alcalinamente ocorre um processo exotérmico que estará associado a fenómenos de expansão que conduzirão a retracções quando houver diminuição da temperatura.

A importância da retracção está geralmente associada à diminuição da durabilidade do material em análise devido ao aparecimento de fendilhação e ao que isso representa em termos de ingresso de substâncias agressivas no interior do material e atendendo à capacidade da resistência para fornecer uma ideia geral da qualidade do material. O nível de retracção é também extremamente importante principalmente no caso desse material poder ser utilizado por exemplo para reparar estruturas de betão. Nessa situação o betão existente vai impedir essa retracção induzindo o aparecimento de tensões que podem levar à fendilhação da zona de ligação (Asad, 1997).

Wang (1991) refere a obtenção de níveis de retracção de 109×10^{-6} (1dia) - 596×10^{-6} (180dias). Já Douglas *et al.* (1992) obtiveram retracções superiores às do betão CPN para composições com mesmo A/L, para A/L = 0,48 (284×10^{-6} 7 dias e 986×10^{-6} 224dias) e A/L = 0,33 (245×10^{-6} 7 dias e 844×10^{-6} 224dias).

Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Bakharev *et al.* (1999) que utilizaram escórias activadas com hidróxido e silicato de sódio tendo

observado que as argamassas com elevado teor de silicato apresentam mais retracção e que retracção aumenta com a concentração de alcalis (Figura 3.4).

Este elevado nível de retracção é confirmado pela análise da microestrutura (Collins e Sanjayan, 1999b) estudaram escórias activadas com metasilicato de sódio em pó e cal, tendo observado que o uso de agregados porosos saturados diminui a retracção de 1000 microstrain para 400, pois a libertação de água do agregado funciona como uma cura interna.

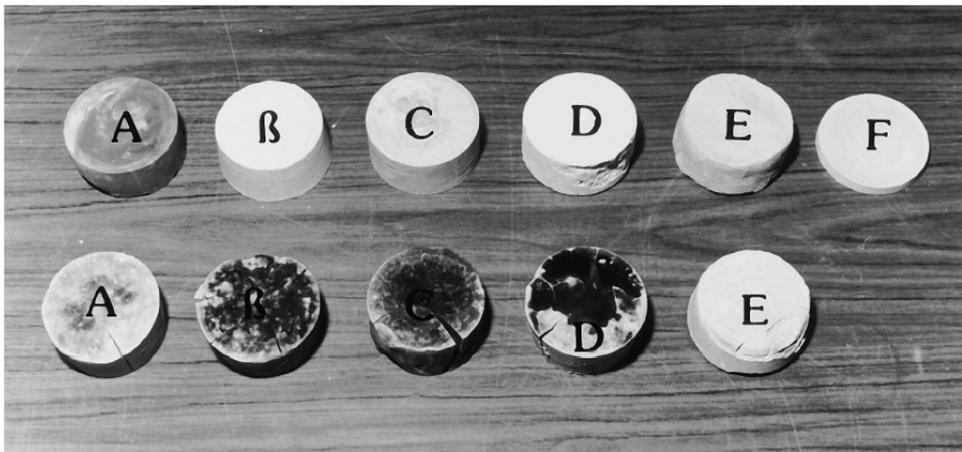


Figura 3.4: Retracção em pastas de escórias: Amostras na 1ª linha A)CPN; B) NaOH 4% Na₂O; C) NaOH 10% Na₂O; D) Na₂CO₃ 4% Na₂O; E) activador composto 9% Na₂O; F) Na₃PO₄ 7% Na₂O; Amostras na 2ª linha todas com silicato de sódio; A) 8% Na₂O Ms=1,5; B) 8% Na₂O Ms=1,25; C) 8% Na₂O Ms=1,0; D) 8% Na₂O Ms=0,75; E) 4% Na₂O Ms=0,75 (Bakharev et al., 1999)

Noutro estudo, Collins e Sanjayan (1999c) analisaram a activação de escórias com metasilicato de sódio em pó e cal, tendo observado retracções entre 250-400 microstrain. Estes autores analisaram também o ensaio “*restrained ring test*”, e observaram coeficientes de variação muito elevados e também que o tempo do ensaio é muito longo (168d). Além disso verificaram também que a análise regular do aparecimento de fendas é muito fastidiosa, pelo que desenvolveram um ensaio de retracção designado “*destraines bem testo*”, que consiste na betonagem de uma viga de 1,0×0,15×0,075 m³ contendo no seu interior dois varões de aço, os quais são envoltos num material gorduroso na sua zona central (0,60m) para impedir a aderência ao ligante e contendo nas extremidades elementos salientes que em virtude da sua aderência ao ligante, restringem a deformação linear. Nesse ensaio verificaram que a

fissuração por retracção nos ligantes tradicionais à base CPN apresentam menor fissuração que as escórias activadas alcalinamente (Collins e Sanjayan, 2000).

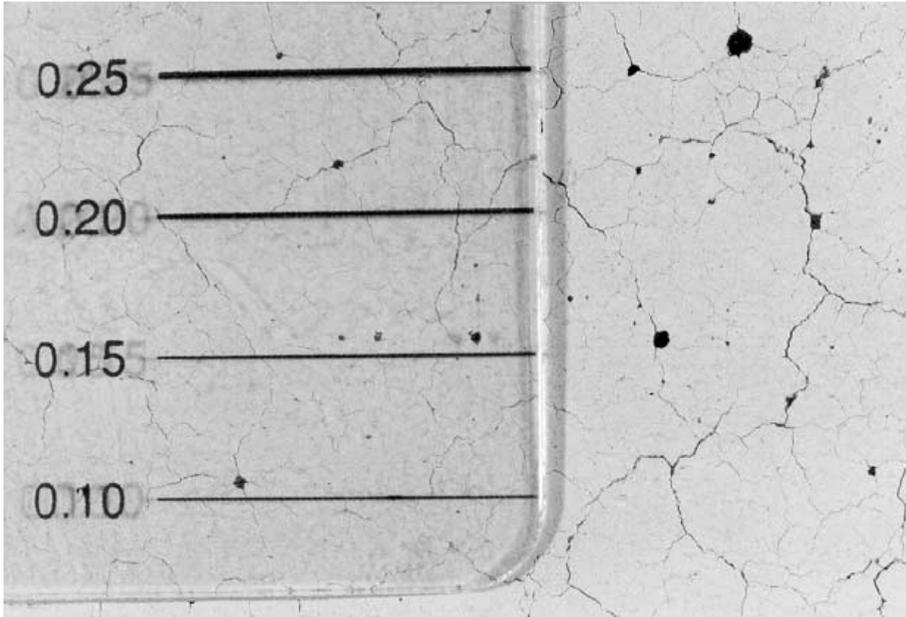


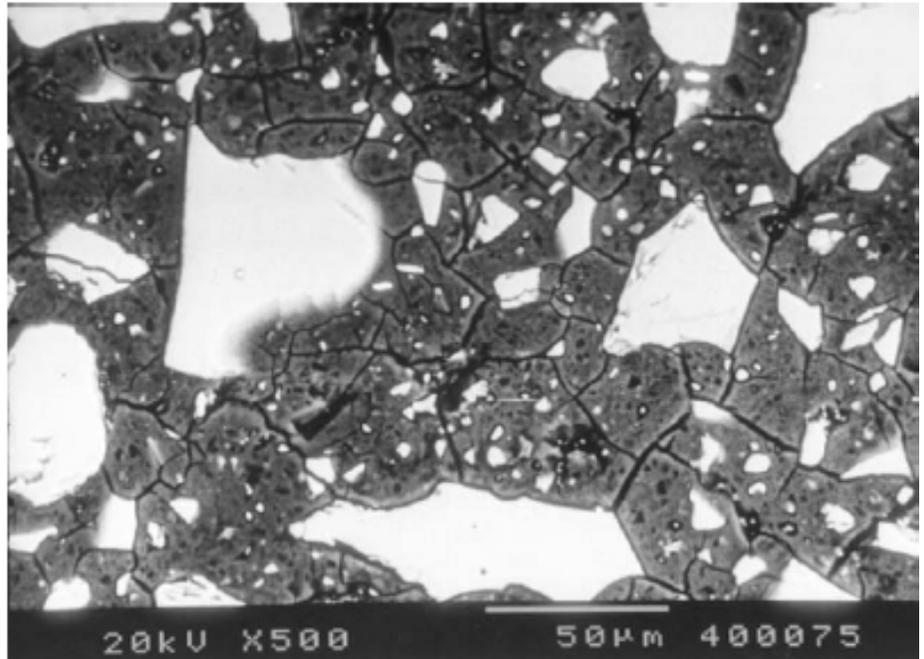
Figura 3.5:
Fendilhação superficial em betões à base de escórias activadas alcalinamente (Collins e Sanjayan, 2001a)

Os mesmos autores Collins e Sanjayan (2001a) observaram que a cura de provetes expostos originava elevada fendilhação da superfície por retracção (Figura 3.5) (a largura das fendas é avaliada por comparação, com uma escala numa placa de material transparente que é colocada sobre o material fendilhado).

Neto *et al.* (2002) estudaram a activação de escórias tendo observado retracções superiores às verificadas no CPN e ocorrendo na sua maioria nos primeiros 7 dias e que quanto maior a quantidade de activador maior a retracção.

Um meio mais fiável de confirmar esse elevado nível de retracção é através da análise da microestrutura, onde a fendilhação por retracção é perfeitamente perceptível como se pode ver na Figura 3.6.

Figura 3.6:
Fendilhação
por retracção
em pastas de
escórias
activadas com
silicato de
sódio (Puertas
et al., 2003)



Pinto (2004), na activação metacaulino, obteve retracções inferiores às do CPN. Este resultado pode ficar a dever-se no entanto a uma maior reactividade deste tipo de ligante nas primeiras 24 horas, antes do começo da medição pelo que a deformação medida pode não ser representativa, já que pode ter ocorrido parcialmente antes mesmo da descofragem dos provetes.

Chang *et al.* (2005) utilizaram escórias activadas com hidróxido e silicato de sódio tendo observado que o uso de ácido fosfórico aumenta a retracção enquanto o uso de gesso a diminui.

Os estudos analisados conduziram à obtenção de resultados que embora regra geral apontem para um elevado nível de retracção, indicam também a existência de situações em que a retracção observada foi inferior à de ligantes CPN. Estes resultados estão de certa forma dependentes quer do tipo de ensaio realizado, quer mesmo das condições de exposição dos provetes (protegidos ou expostos).

Resistência Mecânica

Vários autores referem o elevado nível de resistência dos ligantes activados alcalinamente em idades iniciais, quer para igual nível de razão A/L do cimento Portland. Wang (1991) descreve um caso concreto de obtenção de um betão à base de escórias com resistência à compressão de 125MPa, sem aditivos ou tratamento especial. Davidovits (1994a) descreve a obtenção de resistências obtidas ao fim de 4 horas de 20MPa e evoluindo até 70- 100 MPa aos 28 dias.

Bakharev *et al.* (1999), em pastas de escórias activadas alcalinamente com hidróxido de sódio e silicato de sódio com A/L=0,5, obtiveram resistências relativamente baixas e crescentes de 8,16 e 39MPa respectivamente aos 1,7 e 28 dias, contudo quando utilizaram argamassas de escórias (agregado/cinza=2) a resistência tinha uma evolução mais rápida nos primeiros dias, 9, 21 e 26 MPa. Contudo noutro estudo com betões à base de escórias activadas alcalinamente, com hidróxido de sódio e silicato de sódio e com razão A/L=0,5 obtiveram resistências à compressão de 16 MPa, 36 e 46MPa respectivamente ao fim de 1, 7 e 28 dias e de 6,5Mpa à flexão aos 28 dias (Bakharev *et al.*, 1999a).

Fernandez-Jimenez *et al.* (1999) utilizaram argamassas com escórias (agregado/escória=2) e com uma razão A/L=0,51 activadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, tendo obtido resistências de cerca de 100 MPa à compressão e 11 MPa à flexão.

Zhihua *et al.* (2003) utilizaram escórias e lamas vermelhas activadas com silicato ($M_s=1.2$) e clínquer de aluminato de sódio tendo observado altas resistências à compressão e à tracção, quer em idades iniciais e finais $f_c^1=20$ MPa $f_c^{28}=56$ Mpa $f_t^1=3,3$ $f_t^{28}=8.4$ MPa.

Pinto (2004) obteve para argamassas de metacaulino activadas com silicato de sódio e NaOH resistências máximas 53 e 60 MPa respectivamente aos 7 e

28 dias, de 71 e 77 MPa para betões à compressão e de 10 MPa em tracção para betões, sendo pouco significativas as diferenças de resistência verificadas entre os 7 e os 28 dias.

Fernandez-Jimenez e Palomo (2005) utilizaram argamassas com cinzas volantes (agregado/cinza=2) e $A/L=0,35$ activadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, tendo obtido resistências de 90 MPa ao fim de apenas 20 horas.

Bakharev *et al.* (2005) utilizaram pastas de cinzas volantes activadas alcalinamente com hidróxido de sódio e silicato de sódio com $A/L=0,3$ tendo observado resistências de 60 MPa aos 2 dias e permanecendo essa resistência quase estável a partir dessa altura.

Porosidade

Para os ligantes correntes a porosidade é determinante no desempenho das propriedades mecânicas do ligante. De facto, a resistência à compressão baixa drasticamente com o aumento da porosidade, sendo usuais valores entre 12 e 16% para betões de CPN com resistências mecânicas médias aos 28 dias, no intervalo (25 - 45 MPa) e correntemente utilizados ao nível da indústria da construção civil.

Shi *et al.* (1991) estudaram escórias activadas alcalinamente tendo obtido porosidades superiores às usualmente observadas em ligantes CPN. Contudo Wang (1991) utilizou betões também à base de escórias, tendo conseguido obter valores de absorção de água, a variar entre 2.19 e 2.72%.

John (1995) analisou escórias activadas com silicato e hidróxido de sódio tendo observado uma correlação entre a porosidade e a resistência à compressão, contudo afirma que somente 70 a 80% da variação da

resistência mecânica pode ser explicado pela variação do volume de poros, sendo o restante decorrente da composição química.

Noutros trabalhos, Shi (1996) analisou escórias activadas com hidróxido e carbonato de sódio e ligantes de cimento Portland, tendo observado uma porosidade bastante inferior à do cimento portland.

Este autor também observou que a porosidade varia com o activador, sendo menor e mais fina com o activador silicato e que quanto menor e mais fina a porosidade menor a permeabilidade à água.

Shi (1996) utilizou 4 equações de correlação porosidade/resistência utilizadas para o cimento portland, concluindo que a de Hasselmann's apresenta menor dispersão tanto para cimento portland como para as escórias activadas alcalinamente, apontando essa correlação para valores de porosidade quase nula para $f_c=80\text{MPa}$ a 4% para $f_c= 60\text{MPa}$ (Figura 3.7).

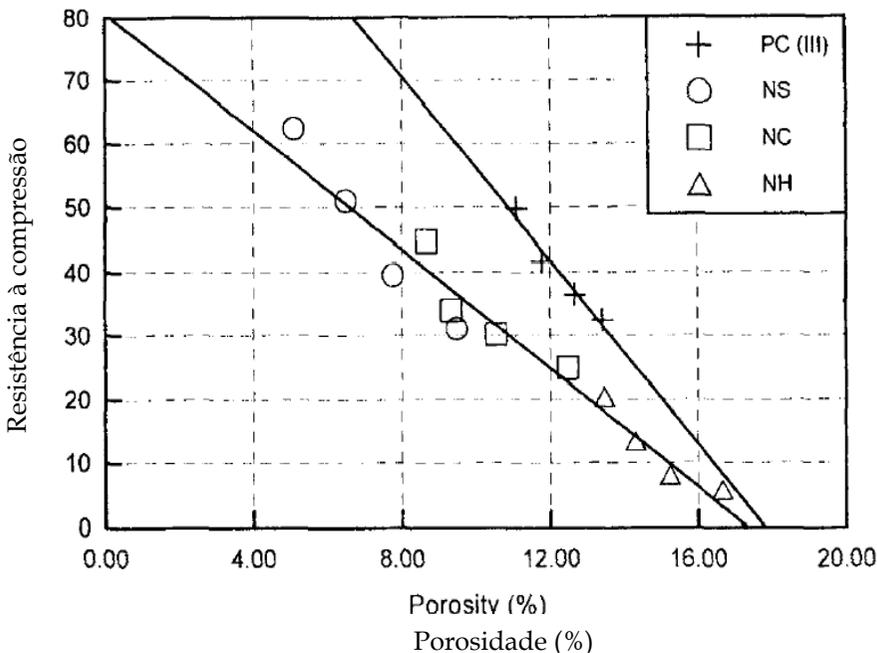


Figura 3.7: Relação entre porosidade e resistência para argamassas de cimento Portland (PC) e de escórias activadas alcalinamente: NS (com silicato de sódio); NC (com carbonato de sódio); NH (com hidróxido de sódio) (Shi, 1996)

Para Granizo (1998) na activação do metacaulino, nem sempre a menor porosidade corresponde à resistência máxima, esta é mais dependente da concentração do NaOH, já que uma mistura com uma solução de

concentração de 15M obteve uma porosidade de 8% e uma resistência de apenas 70% relativamente a uma outra de concentração 12M e porosidade 13,2%. Estando a subida da concentração associada a sódio em excesso que não reagiu.

Roy *et al.* (2000) observaram que o tamanho médio dos poros em pastas de escórias activadas alcalinamente era de apenas 1,8nm. Resultados semelhantes já tinham sido observados por Cho *et al.* (1999) que obtiveram em pastas de escórias um volume de 78% microporos de diâmetro inferior a 5nm.

Já Pinto (2004), na activação alcalina do metacaulino, obteve uma porosidade aberta em vácuo de 9,0% e uma absorção por imersão de 8,3% para uma resistência mecânica de 73,3Mpa. Valores estes que são relativamente inferiores aos que o mesmo investigador obteve em ligantes à base de CPN, contudo este autor revela ser a absorção por capilaridade bastante maior no ligante activado alcalinamente devido à provável existência de uma rede de canais zeolíticos característicos deste tipo de ligante.

A literatura analisada indica que os ligantes activados alcalinamente apresentam regra geral uma menor porosidade acessível, que os seus equivalentes em termos de ligantes CPN. Contudo e contrariamente aqueles, nem sempre a menor porosidade corresponde à resistência máxima, o que se explica pela maior quantidade de material que não reagiu.

Módulo de Elasticidade

Em relação ao módulo de elasticidade diversos autores obtêm resultados muito diferentes. Wang (1991) observa valores de módulo de elasticidade de 3,9 GPa para uma resistência à compressão de (81,6 MPa) em betões à base de escórias. Já Douglas *et al.* (1992) obtiveram módulos de elasticidade muito diferentes entre 28.3-33.76GPa.

Fernandez-Jimenez *et al.* (1999) analisaram cinzas activadas alcalinamente tendo obtido respectivamente para o módulo de elasticidade e para a resistência à compressão valores respectivamente de 25GPa e 59.3MPa. Pinto (2004) obteve valores semelhantes na activação metacaulino, obtendo para uma argamassa activada alcalinamente 21,2GPa (45,2MPa) e para um betão activado alcalinamente 20,8GPa (73,3MPa).

Contudo, outros autores apresentam valores bastante inferiores. Kirschner e Harmuth (2004) referem 4.5GPa (68.2MPa) para a activação do metacaulino. Hardjito *et al.* (2004) referem valores de módulo de elasticidade semelhantes aos obtidos em betão CPN de 30.8GPa (89MPa) e de 22.9GPa (44MPa).

Fletcher *et al.* (2005) analisaram ligantes activados alcalinamente a partir de metacaulino fazendo variar a razão Si/Al entre 0,5 e 300, tendo observado que o material endurecido apresentava comportamento elástico com o aumento da razão Si/Al.

Também Duxson *et al.* (2005, 2006) utilizando metacaulino activado com silicato e hidróxido de sódio observaram valores do módulo de elasticidade variáveis de acordo com a resistência à compressão e com a razão Si/Al (Figura 3.8).

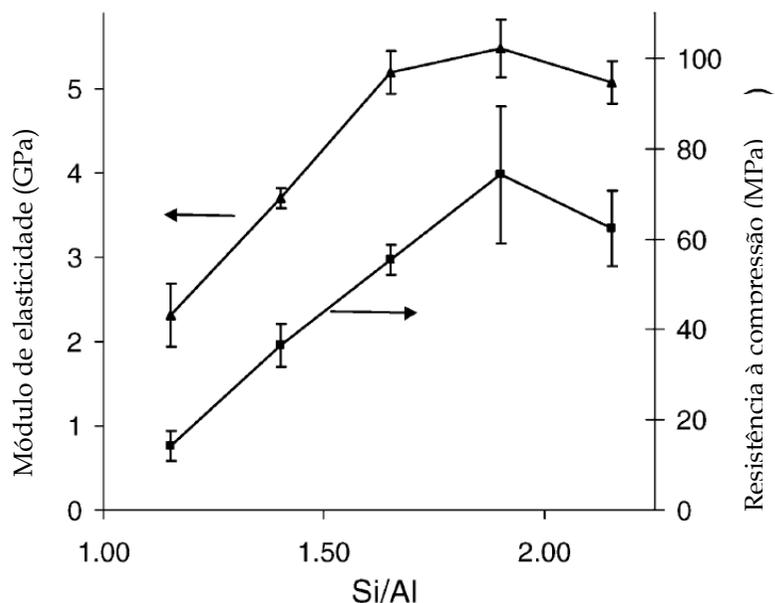


Figura 3.8: Resistência à compressão e módulo de elasticidade em ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino (Duxson *et al.*, 2005)

A explicação pode ficar a dever-se à utilização de composições material/ligante que conduziram a diferentes razões Si/Al no material endurecido o que de acordo com Davidovits é determinante no rearranjo estrutural, formando cadeias poliméricas de carácter tridimensional ou bidimensional (Figura 3.9) e consequentemente gerando materiais com diferentes níveis de módulo de elasticidade.

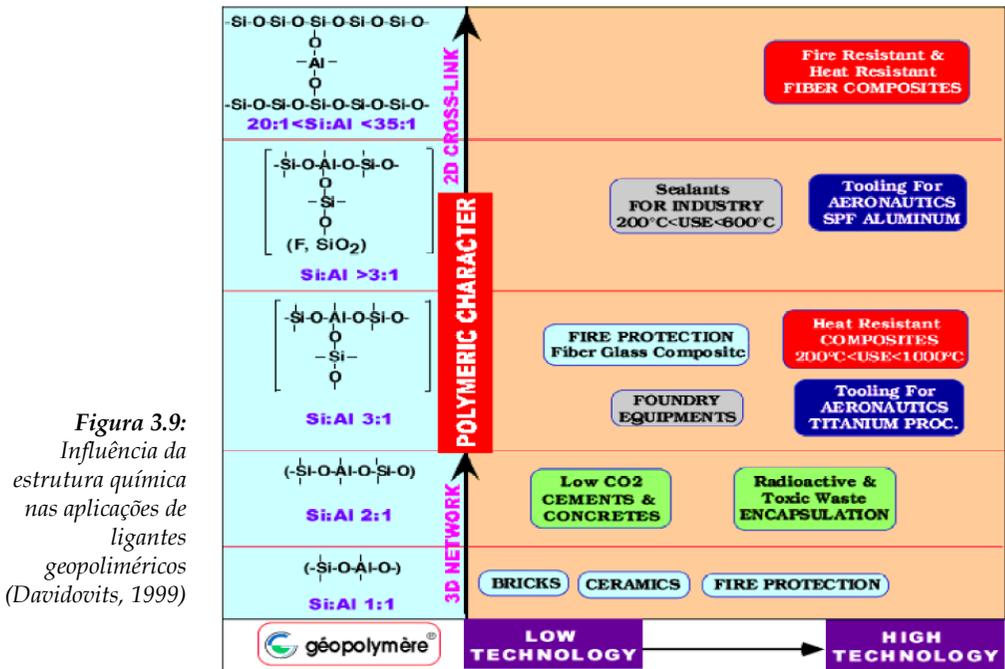


Figura 3.9:
Influência da
estrutura química
nas aplicações de
ligantes
geopoliméricos
(Davidovits, 1999)

Como os diferentes materiais de partida possuem diferentes níveis de reactividade em termos de sílica e alumina, esse facto condiciona a razão Si/Al, por outro lado a utilização ou não de silicato influencia também esta razão, segundo Palomo *et al.* (1999) a utilização do activador NaOH e silicato de sódio implica produtos de reacção com o dobro da razão Si/Al relativamente à utilização do activador simples NaOH.

Relativamente à correlação entre o módulo de elasticidade e a resistência à compressão (Figura 3.10) pode constatar-se que enquanto os resultados citados na literatura para as pastas se inserem numa determinada família em que o módulo de elasticidade varia ligeiramente com a subida de resistência,

os resultados obtidos para betões e argamassas parecem inserir-se numa segunda família.

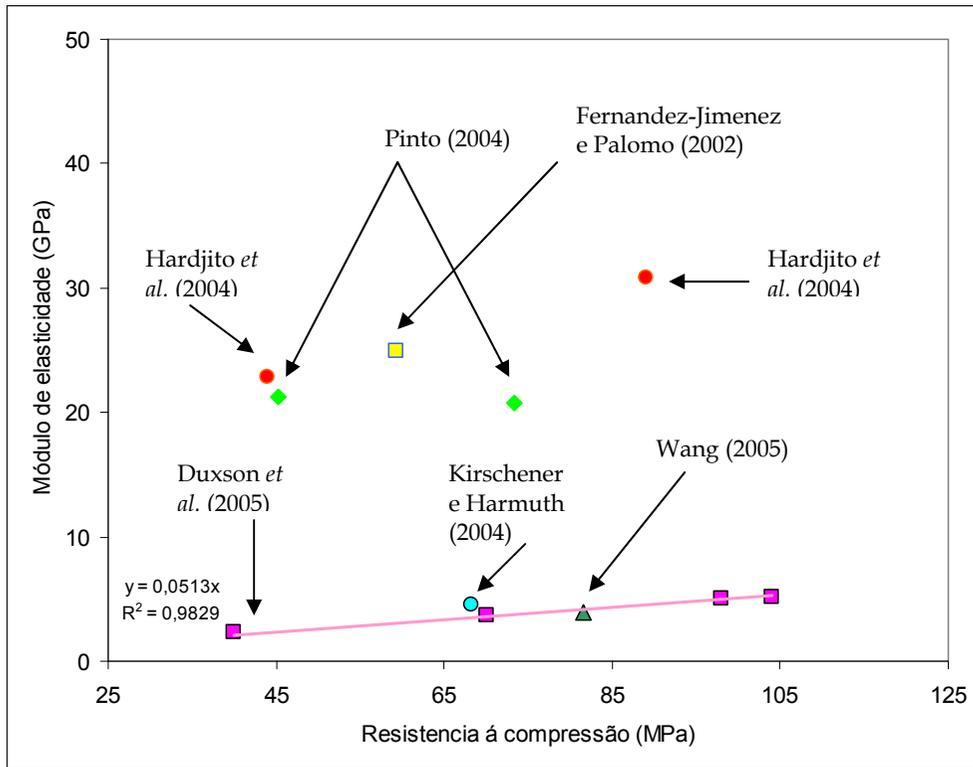
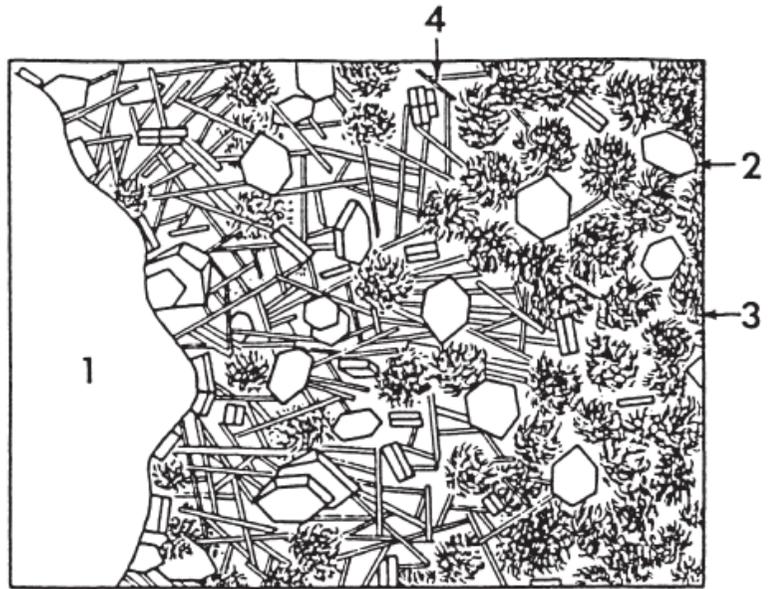


Figura 3.10: Relação entre a resistência à compressão e o módulo de elasticidade (Torgal, 2007)

Interface Ligante-agregado

Nos ligantes à base de cimento portland existe uma zona bem definida entre a pasta de cimento e o agregado. A espessura dessa zona pode variar entre 20 a 100 μ m e é função da composição da pasta de cimento, da presença de aditivos pozolânicos, da razão (A/C) entre outros. Essa zona caracteriza-se por uma porosidade mais elevada que na pasta de cimento, sendo que em termos de composição existem nela uma maior quantidade de partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de etringite (Figura 3.11).

Figura 3.11:
Representação
esquemática da
microestrutura do
betão nas
proximidades dos
agregados: 1)
agregado; 2) Ca(OH)_2
; 3) CSH; 4) Etringite
(Flaga, 2000)



Já no que respeita aos ligantes activados alcalinamente não é possível detectar uma zona específica que marque a transição entre os dois materiais. Torgal *et al.* (2007) referem que as soluções alcalinas provocam dissolução de elementos da superfície dos agregados favorecendo a ligação agregado-ligante. Esta hipótese foi confirmada pelas investigações de outros autores, os quais observaram também que essa dissolução é também influenciada pela presença de silicatos nas soluções alcalinas (Lee e Deventer, 2007).

Aderência a outros Materiais

Torgal *et al.* (2006) referem que os ligantes activados alcalinamente evidenciam uma elevada aderência a betões correntes à base de cimento portland. Estes autores ensaiaram diversos provetes de betão que tinham sido colados a meio vão com ligantes activados alcalinamente, sendo que a zona de fractura após o ensaio de flexão nunca ocorreu na zona de colagem (Figura 3.12)



Figura 3.12: Aderência entre betões correntes e argamassas activadas alcalinamente. Pormenor da zona de fractura (Torgal *et al.*, 2006)

Segundo Torgal *et al.* (2008), as análises da microestrutura da zona de ligação entre o betão e a argamassa activada alcalinamente evidenciam uma ligação química entre os dois materiais que poderá ficar a dever-se a uma reacção entre a fase de hidróxido de cálcio do betão e o ligante activado alcalinamente devido à necessidade da presença de catiões Ca^{++} na estrutura do ligante para compensarem a carga negativa do grupo de aluminatos. (Figura 3.13).

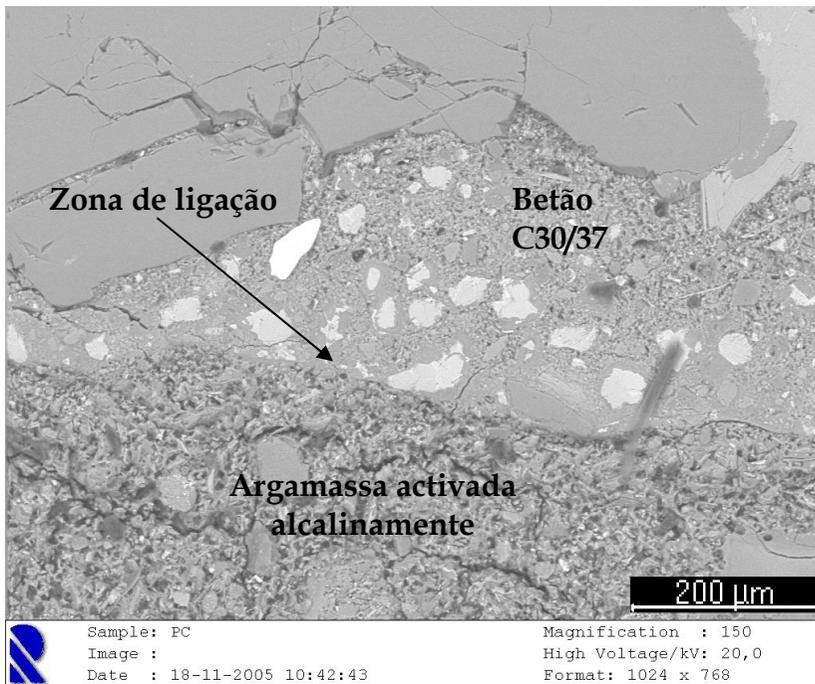


Figura 3.13: Microestrutura da zona de ligação entre betão corrente e argamassa activada alcalinamente (Torgal *et al.*, 2008)

Outros autores (Hu *et al.*, 2008) também confirmam a elevada aderência entre argamassas activadas alcalinamente e substratos de betão CPN.

Alguns autores (Latella *et al.*, 2006), conseguiram colar vidro e aço inox usando pastas obtidas pela activação alcalina de metacaulino.

Também Mokhort *et al.* (2007) mencionam o desenvolvimento de colas à base de metacaulino activado alcalinamente com silicatos e hidróxidos e areia fina com um traço de 1:3. Os resultados obtidos evidenciam uma elevada aderência mecânica entre as colas e substratos de betões e mesmo de materiais cerâmicos. Os níveis de aderência permanecem elevados mesmo após as amostras terem sido sujeitas a 75 ciclos de gelo-degelo. Já a utilização de 75 ciclos de secagem e molhagem conduz a perdas de 15% no nível de aderência mecânica.

4

Durabilidade

Resistência aos Ácidos

Resistência a Altas Temperaturas

Resistência ao Fogo

Resistência ao Gelo-degelo

Resistência à Abrasão

Reação Alcáli-Agregado

Compatibilidade com Armaduras de Aço

Resistência aos Ácidos

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

Glukhovsky (1981) mostrou que as argamassas de escórias obtidas por activação alcalina, ganham resistência à flexão em soluções de ácido láctico e clorídrico com $\text{pH}=3$, embora se tratasse de amostras com elevada resistência à compressão. Já Jiang *et al.* (1997) utilizaram argamassas de escórias expostas durante 6 meses a soluções de ácido com 5% de concentração, tendo observado que com ácido cítrico há poucas variações nos provetes, com ácidos nítrico e clorídrico as variações são moderadas, sendo no entanto muito severas com ácido sulfúrico. Davidovits *et al.* (1990) mencionam perdas de massa de 6 e 7% em ligantes activados alcalinamente imersos durante 4 semanas em soluções de 5% de ácido clorídrico e sulfúrico, sendo a perda para betões à base de cimento Portland de 78 e 95% (Figura 4.1)

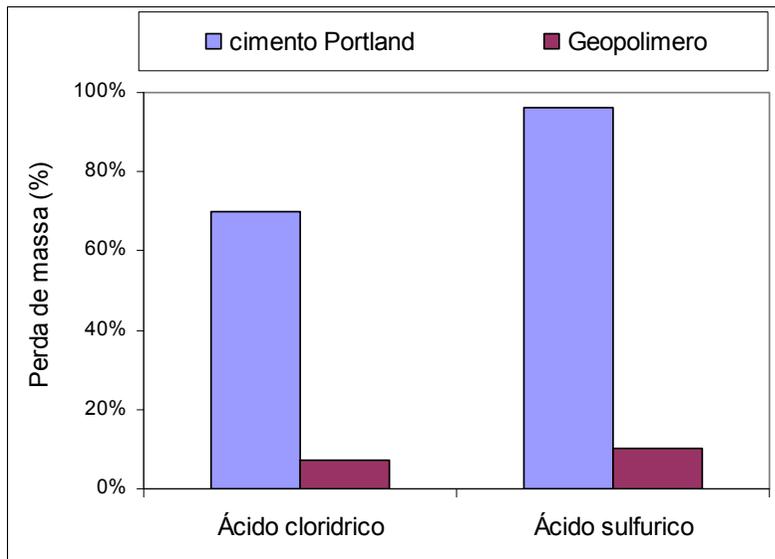


Figura 4.1:
Resistência aos
ácidos (Davidovits,
1990)

Palomo *et al.* (1999a) investigaram a resistência de metacaulino activado com NaOH e silicato de sódio, ao ataque de soluções de ácido sulfúrico, água do mar e sulfato sódio durante 90 dias. Tendo observado que entre os 7 e os 28

dias a resistência à flexão desce ligeiramente, entre os 8 e os 56 dias sobe, desce novamente entre os 56 e os 90 dias e a partir dos 90 dias cresce. Sendo aquele comportamento similar independentemente da agressividade da solução.

Aqueles autores observaram que uma grande parte dos iões de sódio, não fazem parte da estrutura do material endurecido, permanecendo em estado solúvel, sendo dissolvidos (lexiviados) quando em contacto com uma solução, conduzindo a um aumento da porosidade e diminuição da resistência. Por outro lado a subida da resistência a partir dos 3 meses, indica que o processo de reacção continua a ter lugar, sendo superior ao processo de dissolução. Podendo ficar a dever-se à precipitação de produtos zeolíticos (faujasita) reduzindo a porosidade e aumentando a resistência. A formação da faujasita foi independente do pH da solução ser ácido ou neutro, ácido sulfúrico (pH=3), água do mar (pH=7), sulfato de sódio (pH=6).

Shi e Stegmann (2000) analisaram a resistência ao ataque químico em escórias activadas alcalinamente (AA), em ligantes do tipo CPN, em misturas de cal e cinzas volantes (LFA) e também em misturas de cimento de elevado teor de alumina (CA) quando sujeitas a imersão em soluções de ácido nítrico (pH=3) e ácido acético (pH=3 e 5). Tendo observado que o ligante CPN sofre um desgaste mais agressivo que os ligantes AA e LFA, sendo as pastas de CA rapidamente dissolvidas. Como as pastas de CPN mais porosas que as de AA, mas menos que as LFA, o ataque químico depende mais da natureza dos produtos de hidratação, do que da porosidade. Observaram também que o produto da reacção das AA e LFA é um CSH de baixo Ca/Si, sendo contudo alto no ligante CPN e contendo este também Ca(OH)_2 . De acordo com estes autores quanto menor o pH da solução maior o grau de ataque químico.

Outros autores (Allahverdi e Skvára; 2001, 2001a, 2005, 2007) analisaram ligantes à base de cinzas volantes e escórias, referindo que a resistência ao

ataque de ácidos dos ligantes geopoliméricos depende quer do tipo de ácido utilizado quer também do pH da solução ácida, sendo que as soluções de ácido nítrico com pH menor que 2, conduzem a uma degradação mais rápida dos ligantes. Já para concentrações da solução com um pH maior que 3, o mecanismo de corrosão é semelhante para os dois ácidos.

Bakharev *et al.* (2002) analisaram a resistência de betões à base de escórias activadas alcalinamente e betões CPN ao ataque de sulfatos, tendo observado que os primeiros apresentavam menores reduções de resistência, sendo a diferença de resultados devida principalmente à diferença da constituição química dos dois ligantes.

Bakharev *et al.* (2003) utilizaram escórias activadas com silicato de sódio e NaOH imersas em solução de ácido acético com pH=4 durante 12 meses. Tendo observado que os betões à base de escórias perderam 33% da resistência ao fim de 1 ano, contra 47% dos betões à base de CPN. O bom desempenho dos betões à base de escórias ficou a dever-se ao menor teor de Ca (39%) quando comparado com o teor equivalente no betão CPN (64%). Além disso as partículas de escórias não hidratadas e os produtos de reacção CSH apresentam menor razão Ca/Si e são mais estáveis em soluções ácidas. No betão CPN, os constituintes cálcicos da pasta de cimento, aluminato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e CSH com alto teor de Ca/Si, reagem com o ácido acético para formar cálcio acético, um composto solúvel que aparece na superfície da amostra em forma de um gel de cor branca. Conclui-se deste trabalho que betões com menos cal livre comportam-se melhor em meio ambiente ácido. Este resultado já tinha sido aliás comprovado por outros autores (Harrison, 1987; Ward, 1991).

Pinto (2004) utilizando uma solução de 5% de ácido sulfúrico e um tempo de imersão de 30 dias, refere que betões obtidos por activação alcalina de metacaulino com silicato de sódio e NaOH (15M) na razão 2:1($f_{cd_{28}}=61\text{MPa}$) perdem 2,32% da sua massa enquanto que betões correntes à base de

cimento Portland ($f_{cd28}=49\text{MPa}$) apresentaram uma perda de massa de 20,7%. Já a perda de resistência foi respectivamente de 13% e 80%. O mesmo investigador utilizou soluções de ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico a 10%, tendo referido as seguintes perdas de massa para os betões activado alcalinamente (7, 11 e 12%) e para os betões correntes do tipo CPN (56, 17 e 18%) (Figura 4.2).

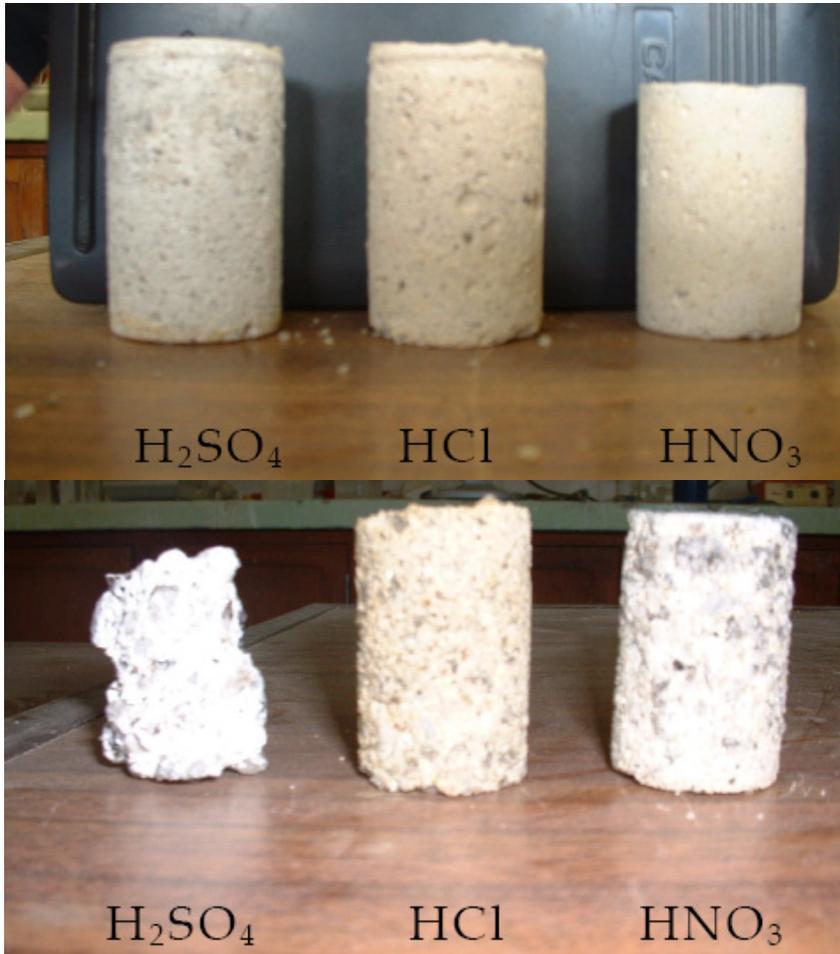


Figura 4.2: Resistência aos ácidos: Em cima provetes de geopolímeros e em baixo provetes de betão CPN (Pinto, 2004)

Song *et al.* (2005) utilizaram betões à base de cinzas activadas alcalinamente imersos durante 8 semanas em solução de ácido sulfúrico a 10%, tendo observado perdas de massa e de resistência respectivamente de 3% e de 35%. Outros autores (Gourley e Johnson, 2005) destacam os resultados apresentados o desempenho dos dois betões num ensaio cíclico de imersão

em ácido sulfúrico (pH=1), conhecido como ensaio de Mississipi e no qual um betão corrente de CPN com uma vida útil de 50 anos perde 25% da sua massa ao fim de 80 ciclos, enquanto um betão geopolimérico necessitou de 1400 ciclos para perder a mesma massa, o que significa que teria uma vida útil de 900 anos

Resistência a Altas Temperaturas

Enquanto os betões correntes à base de CPN apresentam um fraco desempenho quando sujeitos a uma fase térmica, iniciando a sua desintegração para temperaturas acima dos 300 °C, já os ligantes activados alcalinamente são termicamente mais estáveis. Alguns autores confirmam a estabilidade térmica de ligantes obtidos pela cativação de cinzas volantes, mesmo para temperaturas próximas de 1000 °C (Pawlasova e Skavara, 2007).

Bortnovsky *et al.* (2007) investigaram o desenvolvimento de ligantes à base de metacaulinos e resíduos de xisto, tendo observado um bom desempenho mecânico dos novos ligantes quando sujeitos a uma fase térmica (Tabela 4.1). Os provetes sofreram ligeiras perdas de resistência no intervalo de temperaturas 600-1000 °C, apresentando no entanto e nalguns casos ganhos de resistência para 1200 °C.

Tabela 4.1: Percentagem de resistência residual de amostras submetidas a um aumento de temperatura (Bortnovsky, 2007)

Amostra	Resistência residual à flexão (%)			Resistência residual à compressão (%)		
	T=600 °C	T=900 °C	T=1200 °C	T=600 °C	T=900 °C	T=1200 °C
H160	90	90	157	81	82	110
H110	93	93	145	88	76	122
K80	-	91	155	-	76	85

Já Kong *et al.* (2008) estudaram o desempenho térmico de provetes obtidos pela activação alcalina de metaculino, concluindo que a resistência residual

após a fase térmica até aos 800 °C é influenciada pela razão Si/Al do ligante. Os provetes em que a razão Si/Al se situava no intervalo 1,5-1,7 apresentavam uma maior resistência residual (Figura 4.3).

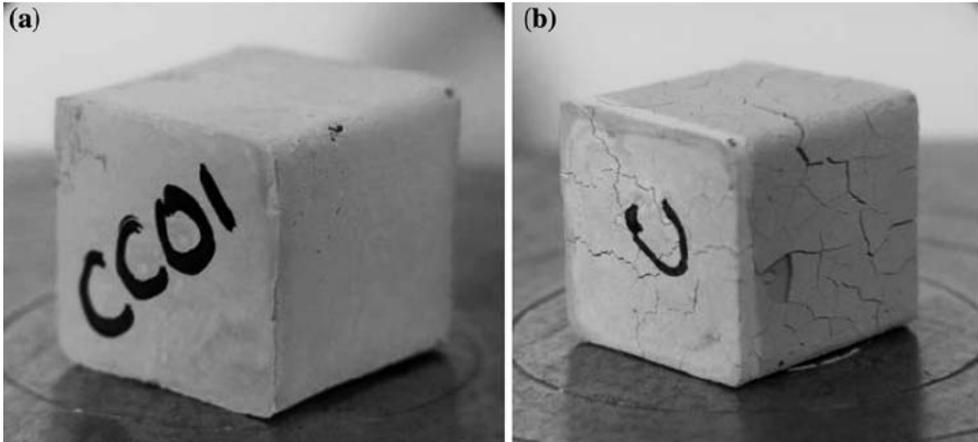


Figura 4.3: Provetes de pasta activada alcalinamente: a) antes e depois do tratamento térmico (b) (Kong et al., 2008)

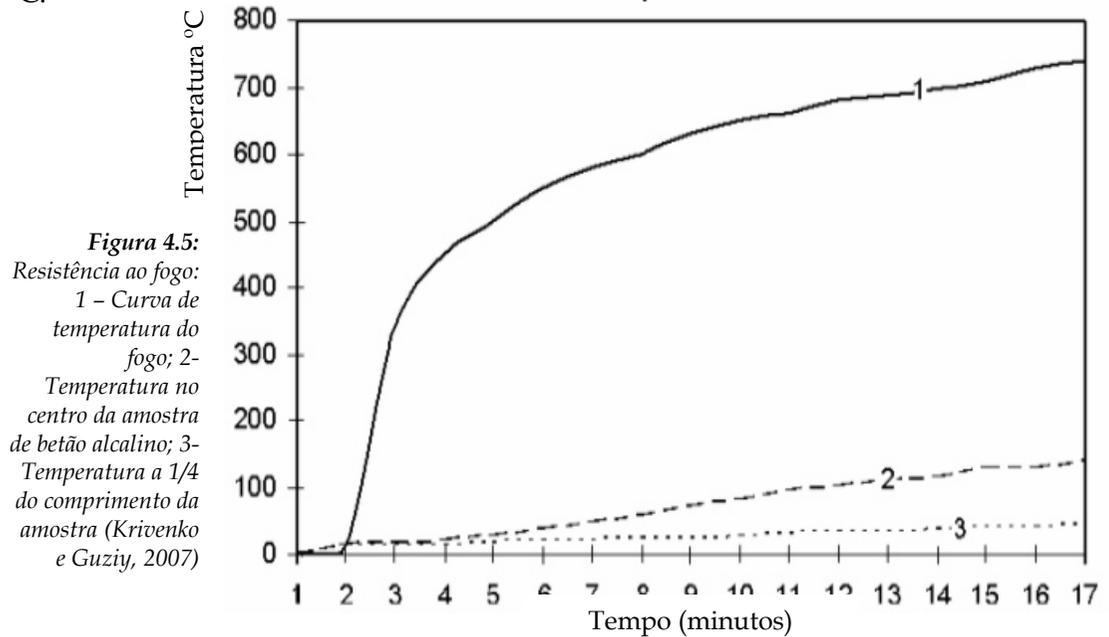
Resistência ao Fogo

Alguns autores (Krivenko e Guziy, 2007) analisaram o comportamento ao fogo de ligantes activados alcalinamente, concluindo pelo seu bom desempenho neste ensaio (Figura 4.4). De tal forma que sugerem que este material é indicado para utilização em obras para as quais o incêndio seja especialmente gravoso, como túneis e edifícios altos.



Figura 4.4: Resistência ao fogo de placas de betão activado alcalinamente (Krivenko e Guziy, 2007)

Na Figura 4.5, é possível constatar que a parte mais exposta da amostra do novo material activado alcalinamente ultrapassa só ligeiramente a temperatura de 100 °C, quando a acção do fogo já é responsável por uma temperatura de mais de 700 °C. Sendo que as zonas da amostra mais afastadas do centro se ficam por uma temperatura de aproximadamente 50 °C.



Perná *et al.* (2007) analisaram a possibilidade da utilização de ligantes activados alcalinamente como materiais anti-fogo. De acordo com as normas da República Checa, um material apresenta um comportamento anti-fogo se na face oposta à acção do fogo a temperatura não exceder 120 °C. Nos ensaios realizados essa temperatura só foi atingida ao fim de aproximadamente 120 minutos, o que confirma o bom desempenho deste material (Figura 4.6).



Figura 4.6: Placas obtidas por activação alcalina sujeitas a fase térmica. São visíveis dois termopares aplicados na face posterior da placa (Perna et al., 2007)

Resistência ao Gelo-degelo

Dolezal *et al.* (2007) observaram a perda de 30% da resistência de ligantes obtidos pela activação de cinzas volantes, após 150 ciclos de gelo-degelo. Outros autores (Bortnovsky *et al.*, 2007), analisaram a resistência de ligantes geopoliméricos à base de escórias e resíduos de xisto, quando submetidos a ciclos de gelo-degelo, apresentando aqueles, um bom desempenho mecânico mesmo após 100 ciclos (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Resistência à compressão após ciclos de gelo-degelo (Bortnovsky, 2007)

Amostra	Resistência aos 180 dias de cura (MPa)	Resistência após 50 Ciclos (MPa)	Resistência após 100 ciclos (MPa)
K80	91	82	75
H110	105	84	90
K125	88	79	89
H160	110	85	79

Resistência à Abrasão

No ensaio de abrasão com recurso ao ensaio de Los Angeles, Pinto (2004) obteve resultados com alguma similaridade para argamassas e betões à base de activação alcalina de metacaulino (GP-ARG e GP-BET), contudo obteve resultados muito diferentes em provetes de betões correntes à base de ligante CPN da classe de resistência C40/45 (Figura 4.7).

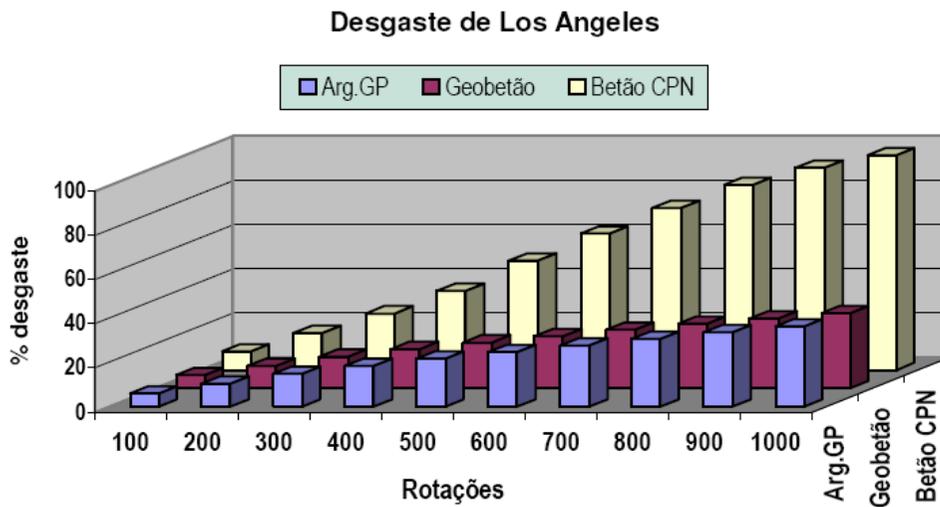


Figura 4.7: Resistência ao desgaste por impacto no ensaio de Los Angeles (Pinto, 2004)

Torgal *et al.* confirmam o bom desempenho de ligantes activados alcalinamente no ensaio de Los Angeles (Figura 4.8).

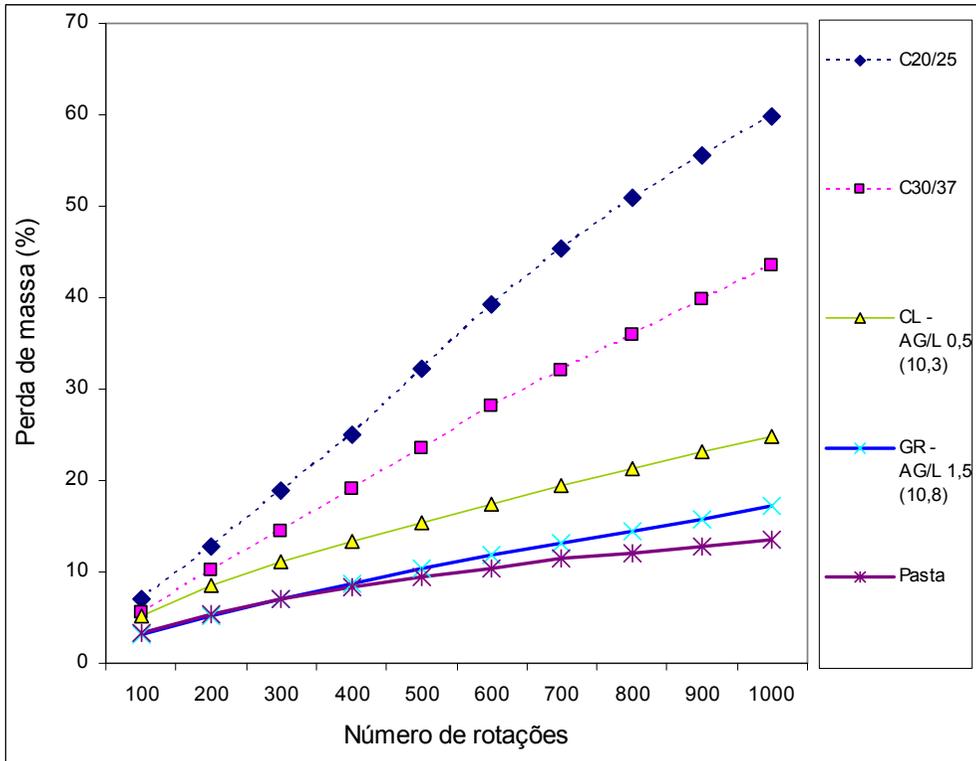


Figura 4.8: Resistência ao desgaste por impacto no ensaio de Los Angeles (Torgal et al., 2007a)

Sendo que ao fim de 1000 rotações os provetes de material activado alcalinamente não tinham no caso mais desfavorável (CL - agregados de calcário) sequer perdido 30% da sua massa.

Alguns autores (Goretta et al. 2007) estudaram a resistência ao impacto dos ligantes activados alcalinamente a partir de escórias de alto-forno, concluindo que a resistência destes materiais é proporcional à velocidade de impacto e que a presença de cinzas volantes na composição daqueles aumenta a sua resistência. Hu et al. (2008) confirmam a elevada resistência à abrasão das argamassas activadas alcalinamente.

Reacção Alcáli-agregado

A possibilidade de ocorrência de reacções alcáli-agregado em ligantes activados alcalinamente situa-se num campo do conhecimento científico

onde as dúvidas são ainda superiores às certezas, contudo o estudo deste assunto em ligantes tradicionais à base de cimento portland revela um estado da arte com um nível de conhecimentos bastante elevado e que nos permite intuir algumas explicações para o desempenho dos ligantes activados alcalinamente.

A reacção álcali-agregado é um processo químico que ocorre entre alguns minerais dos agregados, os iões alcalinos (Na^+ e K^+) e hidroxilos (OH^-) que estão dissolvidos na solução dos poros do betão. Os iões e hidroxilos podem ser provenientes do cimento, da água de amassadura, dos próprios agregados e materiais pozolânicos entre outros. Daquilo que se conhece sobre as reacções que se desenvolvem entre agregados de natureza expansiva e o cimento portland, podem subdividir-se em três tipos consoante o tipo de agregados, (Reis e Silva, 1997; Silva, 2005):

- a) Reacção dos hidroxilos alcalinos com o carbonato de magnésio de certos calcários dolomíticos, também designada reacção álcali-carbonato.
- b) Reacção entre os iões alcalinos e hidroxilos e a sílica amorfa dos agregados, também designada reacção álcali-sílica.
- c) Reacção álcali-silicato, que é idêntica à reacção álcali-sílica mas muito mais lenta e ocorre não entre a sílica livre dos agregados mas entre alguns silicatos presentes nos feldspatos, também em certas rochas sedimentares (grauvaques), metamórficas (quartzitos) e magmáticas (granitos).

Relativamente ao primeiro caso, na reacção álcali-carbonato os alcális do cimento vão reagir com o calcário dolomítico provocando a saída do magnésio e expondo a argila do calcário à penetração da água, o que origina um fenómeno de expansão (Wood e Jonhson, 1993; Poitvin, 1999).

No segundo caso e o mais frequente, a reacção álcali-sílica do agregado referida pela primeira vez por Stanton (1940), envolve o ataque do material

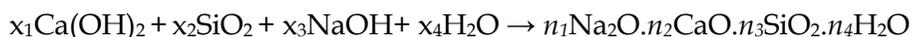
silicioso pelos hidróxidos alcalinos derivados do alcális do cimento. Sendo necessária a contribuição simultânea de três factores para que a reacção ocorra: a) quantidade suficiente de sílica amorfa, b) iões alcalinos e c) água (Hobbs, 1988; Jensen, 1993; Sims e Brown, 1998).

A reacção alcáli-silica, começa com o ataque da sílica reactiva dos agregados pelos hidróxidos alcalinos do cimento, formando-se um gel que atrai água por osmose ou difusão tendendo a aumentar de volume. Como o gel está confinado pela pasta de cimento a pressão interna origina fendilhação.

Esta hipótese foi confirmada por diversas experiências, tendo sido medidas pressões osmóticas de 4MPa em gel de silicato alcalino. Tais tensões são superiores às tensões de rotura do betão por tracção, sendo por isso admissível que o gel possa provocar a sua expansão e fissuração (Wood e Jonhson, 1993).

Alguns autores são, no entanto da opinião que a reacção sílica agregado, não é apenas uma reacção entre os alcalis e os agregados mas necessita também da presença de iões de Ca^{2+} , os quais são fornecidos pela Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) da pasta de cimento (Davies e Oberholster, 1988; Chatterji, 1988).

Tendo essa reacção sido descrita por Plum e Poulsen (1958) da seguinte forma:



Para Chatterji (1988) a expansão no betão ocorre quando a quantidade de material que entra num grão de sílica reactiva ($\text{K}^+, \text{Na}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-$) excede a quantidade de material que sai (Si^{4+}). Sendo a concentração de cálcio presente na solução do poro que rodeia o grão de sílica, controlada pela difusão de sílica do agregado.

Davidovits (1991) refere análises comparativas entre o comportamento de ligantes geopoliméricos e de ligantes à base de cimento Portland, quando sujeitos ao ensaio ASTM C227 (ensaio de variação dimensional de barra de argamassa, contendo agregados cuja reactividade se pretende avaliar), tendo observado retracções no primeiro caso e expansões muito significativas no segundo, este autor não refere contudo se a composição do ligante geopolimérico contém cálcio (Figura 4.9).

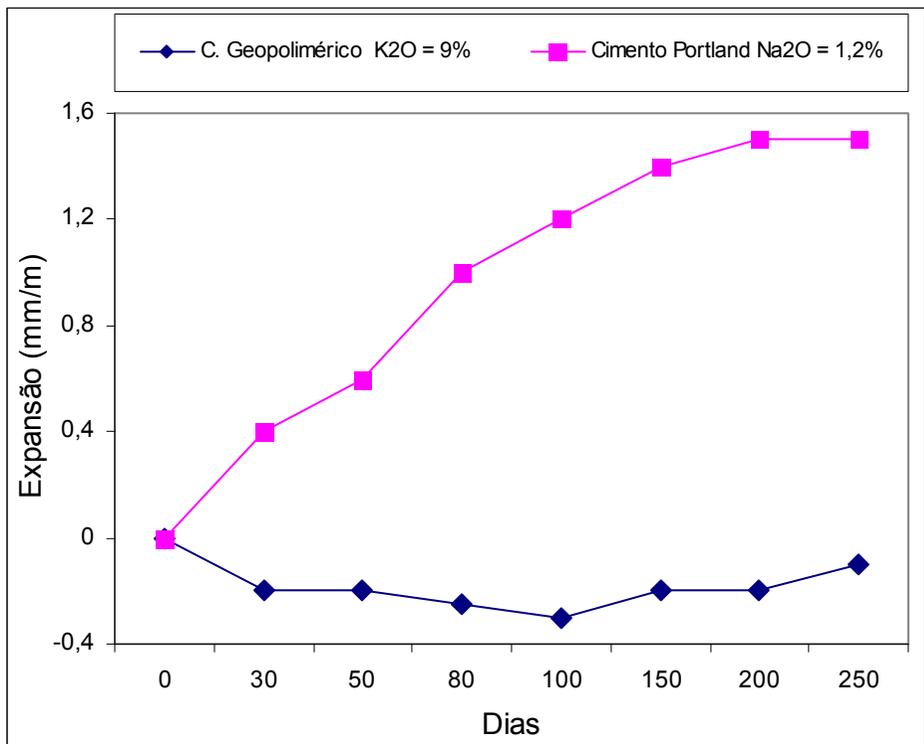


Figura 4.9:
Ensaio
ASTM C227
(Davidovits,
1991)

Para Gifford e Gillot (1996) os ligantes activados alcalinamente são pouco susceptíveis à reacção alcali-silica pelo facto da sílica reactiva durante o processo de endurecimento.

Contudo, Fernandez-Jimenez e Puertas (2002) observaram expansões em ligantes activados alcalinamente mas indicam serem inferiores às obtidas com ligantes à base de cimento Portland.

Outros autores indicam que a reacção pode ocorrer em escórias activadas alcalinamente com agregados reactivos de opala (Metso, 1992; Puertas, 1995).

Já Bakharev *et al.* (2001) observaram expansões em ligantes activados alcalinamente maiores do que aquelas verificadas com ligantes à base de cimento Portland e superiores mesmo aos limites normalizados. Sendo a formação de gel visível ao nível da microestrutura (Figura 5.10).

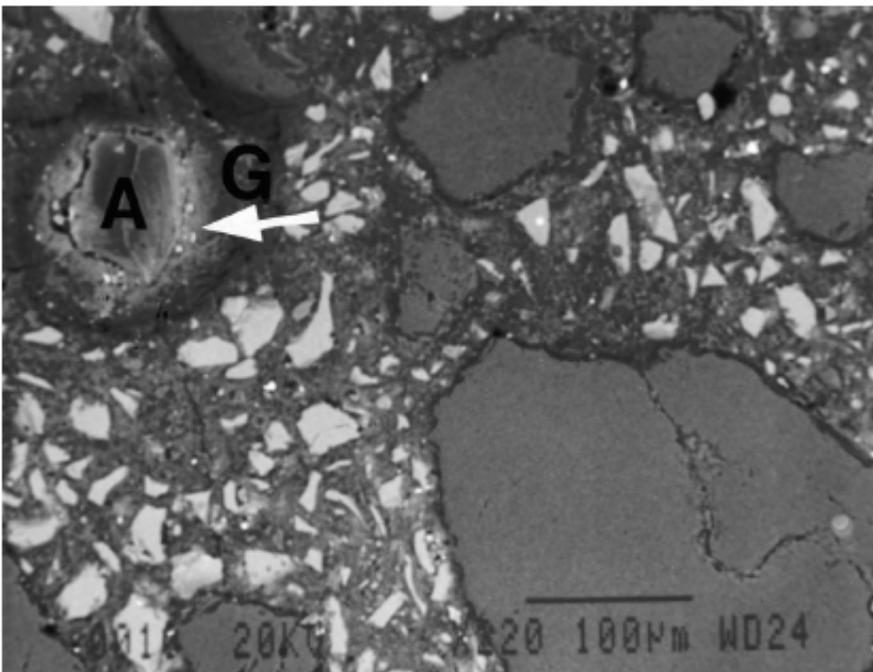


Figura 4.10: Betão activado alcalinamente ao fim de 10 meses. A) Agregado reactivo; G) Gel alcáli-silica (Bakharev *et al.*, 2001)

Compatibilidade com Armaduras de Aço

A possibilidade de ocorrência de corrosão em armaduras presentes em elementos estruturais é um dos factores que mais contribui para a inviabilização da capacidade estrutural desses elementos portantes, de facto enquanto um ataque à capacidade resistente do betão, será sempre gradual e muito em função do seu elevado volume, o ataque às armaduras encontra-se facilitado pelo facto destas se encontrarem muito perto da superfície e serem sensíveis à corrosão.

Nos ligantes correntes à base de CPN as armaduras encontram-se protegidas por uma camada de passivação devida à elevada alcalinidade proporcionada pelo hidróxido de cálcio e também mas em menor escala pelos hidróxidos de sódio e potássio.

A corrosão das armaduras pode ocorrer pela destruição desta camada, quando baixa o valor do pH através de fenómenos de carbonatação por ingresso de CO₂, quer através do ingresso de cloretos. Podendo ocorrer uma corrosão generalizada quando existe uma destruição geral da camada passiva ou uma corrosão por picadas, devida a dissolução localizada daquela camada, típica dos iões cloretos.

Para os ligantes activados alcalinamente existe pouca informação disponível sobre a sua capacidade para conseguirem impedir a corrosão de armaduras.

É sabido no entanto que a presença do silicato de sódio inibe a corrosão do aço, pela formação de compostos insolúveis de silicato de ferro que actuam como barreira ao desenvolvimento da corrosão (Lahodny-Sarc e Kastelan, 1981).

Sarawasthy *et al.*, (2003) estudaram cinzas volantes activadas alcalinamente tendo obtido desempenhos semelhantes ao dos ligantes correntes à base de CPN em termos da manutenção da alcalinidade suficiente para impedir a corrosão das armaduras.

Miranda *et al.* (2004), trabalhando com cinzas volantes, demonstraram que o pH é superior mesmo ao dos ligantes com CPN, baixando este valor com o desenvolvimento das reacções de hidratação mantendo-se no entanto com um nível de alcalinidade elevado mesmo após 5 anos, desde que não ocorressem fenómenos de carbonatação. Estes resultados são confirmados pelos estudos de Morris e Hodges (2005).

Outros estudos sobre a difusão de cloretos comprovam indirectamente o bom desempenho deste tipo de ligantes em termos de impedir o ingresso de substâncias capazes de propiciar a corrosão das armaduras. Roy *et al.* (2000) analisaram ligantes CPN e ligantes activados alcalinamente tendo observado que os últimos apresentavam valores de difusão, de quase metade dos primeiros.

Já Pinto (2004) estudou ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino, tendo obtido difusões de cloretos superiores quando comparadas com as de ligantes CPN, contudo os resultados não são passíveis de comparação pelo facto das amostras utilizadas terem um elevado nível de porosidade e permeabilidade, devido ao facto de aquele autor ter utilizado composições muito pouco trabalháveis.

5

Aplicações

Produtos Pré-fabricados

Outras Aplicações

Produtos Pré-fabricados

A elevada resistência ao ataque por soluções ácidas característica dos ligantes activados alcalinamente torna-se especialmente indicada para o fabrico de redes de águas residuais, que se caracterizam por ser um meio muito agressivo. Empresas de pré-fabricados como a australiana ROCLA, apresentaram em 2005 no Congresso Mundial de Geopolímeros, resultados relativos à execução de pré-fabricados obtidos pela activação alcalina de escórias de alto-forno e cimento portland (Figura 5.1).



Figura 5.1: Manilhas de 1500 mm de diâmetro para redes de águas residuais (Gourley e Johnson, 2005)

Destacam-se, nos resultados apresentados, o desempenho dos dois betões num ensaio cíclico de imersão em ácido sulfúrico ($\text{pH}=1$), conhecido como ensaio de Mississippi e no qual um betão corrente de CPN com uma vida útil de 50 anos perde 25% da sua massa ao fim de 80 ciclos, enquanto um betão activado alcalinamente necessitou de 1400 ciclos para perder a mesma massa, o que significa que teria uma vida útil de 900 anos (Gourley e Johnson, 2005).

Uma outra aplicação possível para estes materiais passa pelo fabrico de travessas para linhas ferroviárias. Até à década de 40 utilizavam-se

principalmente travessas em madeira, contudo a escassez de madeiras de qualidade e o aparecimento dos betões pós-esforçados e a superioridade do seu desempenho levaram à sua disseminação (Bastos, 1999). Além do que para o nível de cargas dos comboios actuais, estima-se que a vida útil de uma travessa de madeira seja metade de uma travessa de betão. Actualmente ascendem a aproximadamente 3500 milhões o número de travessas existentes em todo o mundo, sendo que desse total 500 milhões são de betão de cimento portland. Estima-se que anualmente sejam produzidos 20 milhões de travessas desse material (cada km de via consome à volta de 1666 travessas).

As travessas tem como função suportar as cargas dinâmicas transmitidas pelos comboios às linhas ferroviárias, pelo que estão sujeitas a esforços muito elevados, agravados pela natureza cíclica dos mesmos o que origina severos problemas de fadiga do material. Para além desses factores existem os factores de degradação característicos dos ligantes à base de cimento portland, como seja a degradação devido a reacções alcáli-sílica ou devido a formação retardada de etringite. Um outro ataque de natureza mais gravosa é o ataque de sulfatos aos CSH com formação de taumasite, esta acção é usual em estruturas de betão em contacto com o solo húmido, na presença de iões carbonato (os próprios agregados) e iões sulfato, condições que podem ocorrer para as travessas de betão em linhas ferroviárias. São por isso frequentes os casos de problemas relacionados com deterioração das travessas de betões de cimento portland devido às exigentes condições de serviço daqueles elementos estruturais, bem assim como ao facto daqueles elementos estarem expostos aos agentes atmosféricos.

Na Figura 2 apresenta-se a execução de uma travessa monobloco em betão activado alcalinamente à base de cinzas volantes com uma resistência de 20 MPa ao fim de apenas 20 horas e de 70 MPa ao fim de 90 dias, no âmbito de um projecto de investigação levado a cabo na Espanha e comunicado no Congresso Mundial dos Geopolímeros em 2002 (Fernandez-Jimenez e Palomo, 2002).



Figura 5.2: Travessa para linha ferroviária em betão geopolimérico pré-fabricado à base de cinzas volantes: a) Betonagem e vibração; b) Dispositivo de cura com vapor de água; c) Ensaio de flexão; d) Pormenor da rotura em flexão (Fernandez-Jimenez e Palomo, 2002)

Rostovskaya *et al.* (2007) confirmam a utilização de betões activados alcalinamente no fabrico de travessas monobloco utilizadas num pequeno troço de linha ferroviária, as quais não apresentam deterioração após 30 anos de serviço (Figura 5.3).

Figura 5.3: Travessas monobloco colocadas em serviço (Rostovskaya, 2007)



Bilek (2007) refere a utilização de betões utilizados alcalinamente para fabrico de postes de iluminação, de tampas para caixas de vista de redes de esgotos e de barreiras para estradas (Figura 5.4)

Figura 5.4: Pré-fabricados de betão activado alcalinamente: Em cima tampas para caixas de visita e em baixo barreiras para estradas em betão activado alcalinamente (Bilek, 2007)



Kumar *et al.* (2005) referem o desenvolvimento de mosaicos, azulejos e de blocos de pavê com recurso a estes materiais. Outros autores confirmam a utilização de betões activados alcalinamente no fabrico de blocos de pavê (Dolezal *et al.*, 2007) (Figura 5.5).



Figura 5.5: Blocos de pavê em betão activado alcalinamente (Dolezal et al., 2007)

Já Diop e Grutzeck (2008) mencionam a possibilidade de fabrico de tijolos de baixa temperatura e também de baixo custo, como uma alternativa aos tijolos cerâmicos correntes.

Este conjunto de características físicas, mecânicas e outras constituem-se como uma excelente envolvente para a utilização deste material ao nível da indústria da pré-fabricação (Buchwald, 2006). Contudo a inexistência de um quadro regulamentar específico, bem assim como as tradicionais resistências a tudo o que é novo continuam a protelar a comercialização em larga escala dos betões activados alcalinamente (Deventer *et al.*, 2005).

Outras Aplicações

Mokhort *et al.* (2007) referem o bom desempenho destes materiais na selagem de contentores de betão, os quais foram posteriormente sujeitos a ensaios de impacto por queda, não tendo havido qualquer descolagem dos elementos ensaiados (Figura 5.6).



Figura 5.6: Ensaio de impacto por queda (Mokhort et al., 2007)

Os referidos autores estimam que as colas em questão terão uma vida útil de aproximadamente 400 anos.

Outros autores referem a possibilidade de utilização de materiais activados alcalinamente como revestimento anti-fogo (Varela e Privortskaya, 2005). Também Hutton *et al.* (2004) conduziram alguns estudos na utilização de metacaulino activado alcalinamente como revestimento anti-fogo de madeiras, tendo obtido resultados promissores.

Yefremov (2007) refere a utilização a utilização de betões activados alcalinamente como materiais refractários.

A utilização de ligantes activados alcalinamente como revestimento anti-fogo é confirmada por Krivenko *et al.* (2007b) que sugere também a utilização como revestimento anti-ácido. Sendo que esta última utilização já tinha sido objecto de estudo por Balaguru (1998).

Osório (2006) estudou a execução de *saferooms* em betão activado alcalinamente, tendo concluído que apresentam um desempenho superior comparativamente à hipótese dos mesmos serem executados com recurso a betões correntes de CPN.

Torgal *et al.* (2007b) referem a possibilidade da utilização de ligantes activados alcalinamente para colagem de faixas de laminados de carbono no reforço de estruturas de betão armado, pois que as resinas epóxicas utilizadas correntemente são muito sensíveis à acção da temperatura.

Estes autores referem também a possibilidade da substituição de produtos para reparação de betão por formulações à base de ligantes activados alcalinamente, com vantagens quer ao nível do desempenho mecânico quer mesmo em termos económicos (Torgal *et al.*, 2008).

Pinto e Vieira (2005) referem a utilização de ligantes obtidos por activação alcalina de dois metacaulinos (Metamax e Mibal) na reparação de elementos construtivos de pedra em edifícios com valor histórico. Os referidos autores descrevem a reparação de ombreiras de granito pertencentes a um edifício do séc. XIX que engloba o Arquivo Municipal de Vila Real (Figura 5.7).



Figura 5.7: Ombreira de granito: Antes e depois da reparação (Pinto e Vieira, 2005)

A utilização destes materiais na reparação de peças de valor histórico é referida por outros autores (Hanzlicek *et al.*, 2007), os quais estudaram a reparação de estátuas de terracota.

6

Benefícios Ambientais

**Imobilização de Resíduos Tóxicos e Radioactivos
Reaproveitamento de Resíduos de Minas e Pedreiras
em Portugal**

Imobilização de Resíduos Tóxicos e Radioactivos

Khali e Marz (1994), usando resíduos radioactivos, descobriram que a percentagem de resíduos deveria ser menor que 50%, em relação aos componentes reactivos para que o ligante activado alcalinamente pudesse endurecer.

A activação alcalina de aluminosilicatos tem vindo a ser utilizada como uma forma de imobilizar metais pesados. Jaarsveld *et al.* (1997) referem que a utilização de ligantes activados alcalinamente para imobilizar metais pesados em lamas de minas fornece bons resultados com reduções da concentração do lixiviado relativamente à concentração inicial de respectivamente Fe (99%), Cu (99%), As (95%), sendo no entanto menos eficiente para o Ti (65%), Ni (40%), Zn (40%).

Jaarsveld e Deventer (1999) utilizaram misturas de cinzas volantes e metacaulinite com incorporação de chumbo e cobre activadas alcalinamente, tendo concluído que o estado de oxidação do ião na altura da lixiviação influencia o raio iónico e portanto o grau de lixiviação e que a imobilização de metais (chumbo e cobre) acontece não só por um mecanismo de encapsulação física, mas parece que o metal fica ligado quimicamente à estrutura, não afectando os blocos tetraédricos Al/Si. Descobriram também que afectam as propriedades do ligante, quer a resistência, quer as características químicas e físicas e que metais com iões maiores são melhor imobilizados e são mais dificilmente lixiviados.

Também Hermann *et al.* (1999) mostram que é possível conseguir com recurso a ligantes activados alcalinamente, um elevado grau de imobilização de resíduos contendo metais tóxicos, hidrocarbonetos e elementos radioactivos, obtendo-se um produto final com a necessária resistência, química e durabilidade ao longo do tempo, sendo bastante mais barato que a

imobilização através do conhecido processo de vitrificação. Estes autores descrevem um procedimento de imobilização com recurso a “big bags” nos quais são colocados os ligantes activados alcalinamente com incorporação de resíduos, sendo posteriormente levados a depósito (Figura 6.1).



Figura 6.1: Imobilização de resíduos radioactivos: a) Mistura de ligante à base de resíduos; b) ligante endurecido em “big bags”; c) Colocação dos “big bags” em aterros (Hermann et al., 1999)

A Tabela 6.1 apresenta o raio iónico de alguns iões, onde são visíveis diferenças substanciais confirmando a maior apetência de alguns iões para serem lixiviados.

Tabela 6.1: Raio iónico de alguns iões (CRC, 1974)

Ião	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	As ⁵⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺
Raio (Å)	0,72	0,64	0,97	0,46	1,20	1,10

Aliás os valores de eficiência de imobilização de metais pesados de lamas de minas com recurso a ligantes activados alcalinamente obtidos por Davidovits *et al.* (1990) apresentam uma boa correlação com o raio iónico dos iões (Tabela 6.2).

Tabela 6.2: Comparação entre a eficiência de imobilização de metais pesados de lamas de minas em ligantes activados alcalinamente (Davidovits *et al.*, 1990) e o raio iónico (CRC, 1974)

Elemento	Cu	Cd	Pb	Mo	Cr	Zn	Ni	V
Eficiência (%)	98	85	60	60	50	40	15	12
Raio (Å)	0,72/ 0,96	0,97/ 1,14	1,2 0	0,93	0,63/ 0,89	0,74	0,69	0,59

Phair e Deventer (2001) observam que a imobilização de Cu é menos efectiva que a do Pb, por ter menor raio atómico, que facilita a difusão e lixiviação. À medida que baixa o pH, diminui a eficiência da imobilização dos metais Cu e Pb, pois os metais tornam-se mais solúveis. A lixiviação depende não só da solubilidade dos metais precipitados, mas da permeabilidade da matriz que depende da quantidade de água nos resíduos. Para pH=12 forma-se um precipitado mais denso e insolúvel do que para pH=14, mas para pH=12 a matriz é mais porosa e logo mais permeável reduzindo a eficiência da imobilização dos metais. A imobilização é um processo dependente da permeabilidade da matriz e de um fenómeno físico-químico de micro-encapsulamento.

Deja (2002) conclui que ligantes activados alcalinamente à base de escórias conseguem uma elevada eficiência de imobilização para cádmio, zinco e chumbo (99,9%) e de (98,8%) para crómio sendo essa eficiência muito dependente da menor permeabilidade daquelas pastas, podendo contudo esta ser afectada pela existência de microfissuras. Na verdade, a difusão de iões através de um material poroso está mais dependente do volume de

poros com raio inferior a 2nm do que em relação à porosidade total (Goto, 1986)

Palomo e Palácios (2003) estudaram a capacidade de imobilização de crómio e chumbo em ligantes activados alcalinamente à base de cinzas volantes, tendo concluído que apresentam uma boa capacidade para imobilizar chumbo com reduções de resistência bastante pequenas, mas não são contudo capazes de imobilizar de forma eficiente o crómio pelo facto daquele metal perturbar o mecanismo de geopolimerização anulando a formação de resistência, devido à formação de $\text{Na}_2\text{OCrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que é um composto muito solúvel.

Quian *et al.* (2003) analisaram a imobilização de iões de mercúrio Hg^{2+} em pastas de escórias activadas alcalinamente, defendendo um mecanismo de encapsulamento devido à menor permeabilidade deste ligante por via de uma estrutura mais compacta e a um mecanismo de fixação química por incorporação do mercúrio na estrutura de CSH em substituição do Ca^+ . Tendo também estes autores observado o mesmo comportamento para pastas contaminadas com zinco (Quian *et al.*, 2003a)

Phair *et al.* (2004) relatam a maior capacidade de imobilização do ião chumbo (Pb) relativamente ao cobre (Cu) em ligantes activados alcalinamente à base de cinzas volantes, devido à formação de precipitados maiores por parte do Pb, concluindo que a imobilização do Pb e Cu não envolve somente um mecanismo de encapsulação mas também a formação de novas e insolúveis fases com a alumina e a sílica.

Bankowski *et al.* (2004) referem que a utilização de percentagens de cinzas inferiores a 40%, podem ser estabilizadas em geopolímeros à base de caulinite activada com hidróxido de sódio e silicato de sódio. Tendo observado reduções significativas na imobilização de arsénio, estrôncio, selénio e bário. Também que o crómio, cobre e molibdénio não sofreram alterações, enquanto o níquel, vanádio e zinco aumentaram de concentração.

Mokhort *et al.* (2007) também referem a importância dos ligantes activados alcalinamente na selagem de contentores destinados a resíduos tóxicos e radioactivos.

Vinsova *et al.* (2007) abordam o bom desempenho dos ligantes activados alcalinamente na imobilização de chumbo, cádmio e crómio, sendo essa imobilização menos eficaz no caso do arsénico.

Reaproveitamento de Resíduos de Minas e Pedreiras em Portugal

Os resíduos de minas e pedreiras assumem em Portugal uma dimensão preocupante, porquanto representam a maioria dos resíduos produzidos no nosso país. Em Portugal produzem-se aproximadamente 0,5 Mt (Milhões de toneladas) de resíduos sólidos urbanos (RSU), ascendendo a aproximadamente 30 milhões de toneladas os resíduos industriais. Este tipo de resíduos costuma subdividir-se em resíduos industriais banais (RIB) que constituem a sua grande maioria 99,1% e os resíduos industriais perigosos (RIP) que representam somente 0,9% do total de resíduos industriais. Relativamente à tipologia dos resíduos industriais banais constata-se que predominam os resíduos de minas e pedreiras que totalizam 58% daqueles (Figura 6.2).

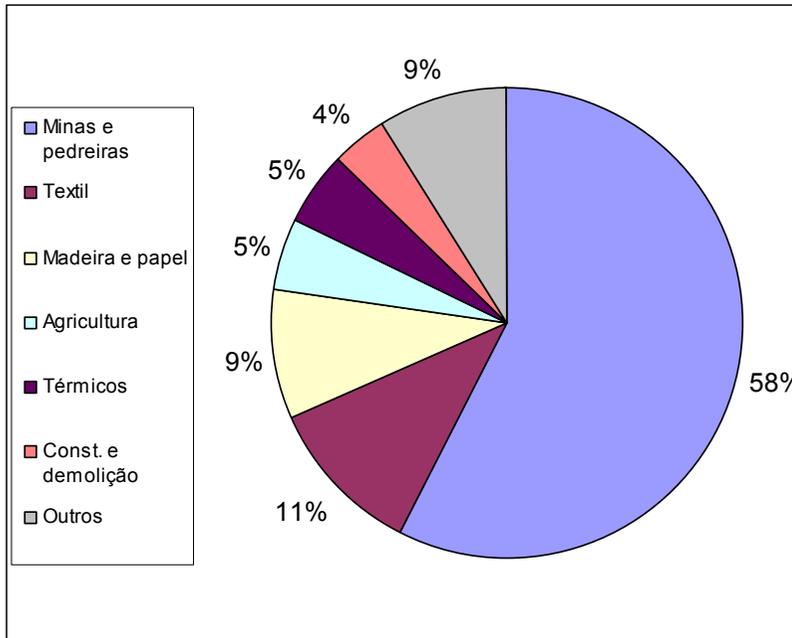


Figura 6.2: Tipologia dos resíduos industriais (Torgal et al., 2005)

Estes resíduos padecem além disso da desvantagem de estarem depositados em aterros por todo o território nacional, o que faz com que se constituam como um entrave à preservação da biodiversidade.

Na Figura 6.3 é possível constatar que os sítios de maior concentração de biodiversidade coincidem com locais onde actualmente se levam a cabo actividades de mineração. Este facto é especialmente grave no nosso país, pois que nele o ritmo de extinção de espécies é muito superior à média paleontológica. A União Mundial para a Conservação refere cerca de 140 espécies ameaçadas em Portugal, sendo o país europeu com o maior número de espécies nesta situação.

Para inverter esta tendência torna-se necessário afectar uma parte significativa do território a zonas de protecção. Em Portugal as áreas protegidas representam 7,2% do território nacional. A proposta para os sítios Natura 2000 aumenta em 14,1% a área afecta à conservação. Alguns investigadores acham que a área necessária para se reduzir de forma significativa, o ritmo actual de extinção oscila entre 50-70% dos territórios nacionais. Para Portugal e atendendo a que mais de 75% do território nacional está englobado em apenas 1,4% do planeta, necessário para

conservar 44% das plantas vasculares e 35% dos vertebrados a nível mundial, estima-se que sejam necessários 77% do território para que as espécies consideradas persistam com um grau de probabilidade de 90%, mesmo descontando uma margem de erro que decorre dos métodos, da escala e da qualidade dos dados. Essa área representaria 10 vezes a área protegida actual e seria 4 vezes superior ao somatório das áreas protegidas com a Rede Natura 2000. O reaproveitamento dos resíduos de minas e pedreiras com redução das áreas ocupadas por este tipo de resíduos constitui assim uma necessidade premente que importa resolver.

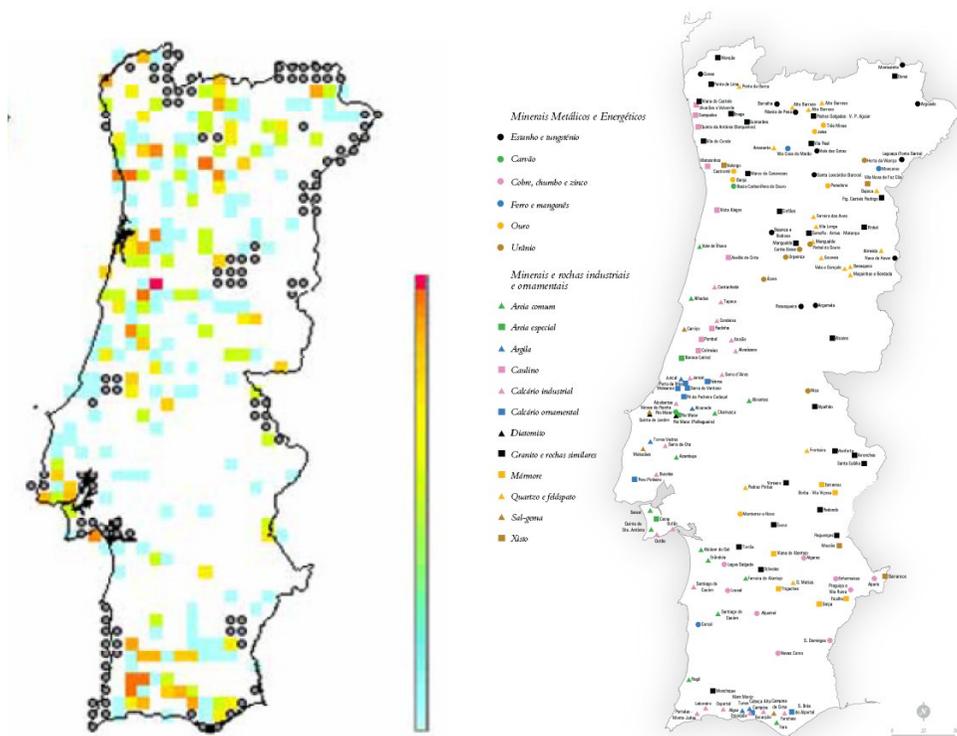


Figura 6.3: Mapa de Portugal: À esquerda zonas de maior de concentração de biodiversidade. À esquerda locais de exploração de minas e pedreiras

Torgal (2007) estudou o reaproveitamento de lamas residuais das Minas da Panasqueira em ligantes activados alcalinamente. Situadas próximo do parque natural da Serra da Estrela e junto à Paisagem protegida da Serra do Açor, as Minas da Panasqueira, que se encontram ainda em actividade, geraram ao longo do séc.20 largas centenas de milhares de toneladas de

lamas residuais, que se encontram depositadas num lago de superfície considerável e com um impacto ambiental significativo (Figura 6.4).



Figura 6.4: Minas da Panasqueira: Em cima vista das escumbeiras. Em baixo lago de lamas residuais desactivado



A composição mineralógica das lamas deduzida a partir do estudo dos espectros de difracção de raio-X (XRD) consiste em muscovite e quartzo, identificados pelos seus espectros característicos. A composição química das lamas residuais, obtida pelo recurso a um espectrómetro de absorção atómica, mostra que as lamas residuais consistem essencialmente em sílica e alumina, contaminadas por sulfuretos e arsénio, com elevados teores de ferro e de potássio. As lamas residuais foram alvo de tratamento térmico,

com vista a obter um aumento da sua reactividade por via da sua desidroxilação estrutural. Os espectros de XRD indicam que não teve lugar uma destruição total da estrutura da muscovite. Medidas sobre a área dos picos indicam que cerca de 12% da estrutura da muscovite conseguiu resistir à temperatura de 950 °C.

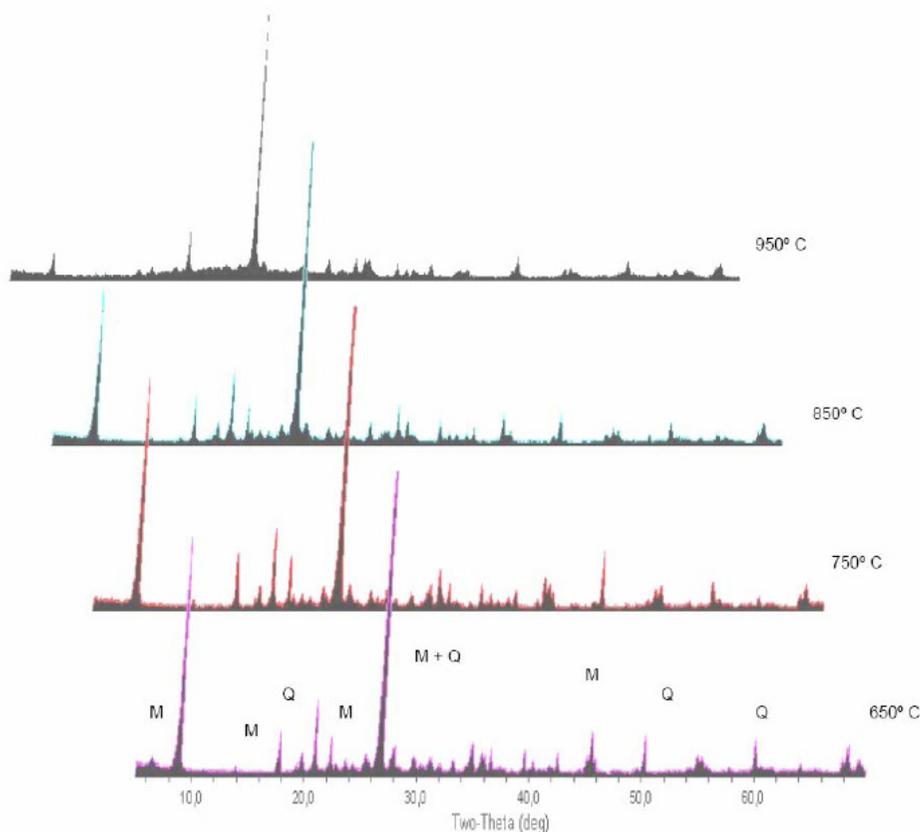


Figura 6.5: Influência da temperatura de calcinação interna das lamas (M – Muscovite, Q – Quartz) (Torgal et al., 2005b)

As transformações moleculares durante o processo de desidroxilação foram analisadas através de espectroscopia de infravermelhos que confirmaram a ocorrência do processo de desidroxilação contudo notou-se que não existia um alongamento total do pico referente aos hidroxilos, o que é indicativo de uma transformação parcial da estrutura da muscovite em concordância com os resultados obtidos nos espectros de XRD e no ensaio DSC-TGA.

O aumento da reactividade das lamas após o tratamento térmico foi também avaliado com recurso a ensaios de compressão em argamassas activadas

alcalinamente (AALRM), concluindo-se que o tratamento térmico das lamaz permite um aumento da reactividade das lamaz em termos de resistência à compressão de mais de 400%, comparativamente a argamassas com lamaz não calcinadas para temperatura/tempo de 950° C/2 horas (Torgal *et al.*, 2005a).

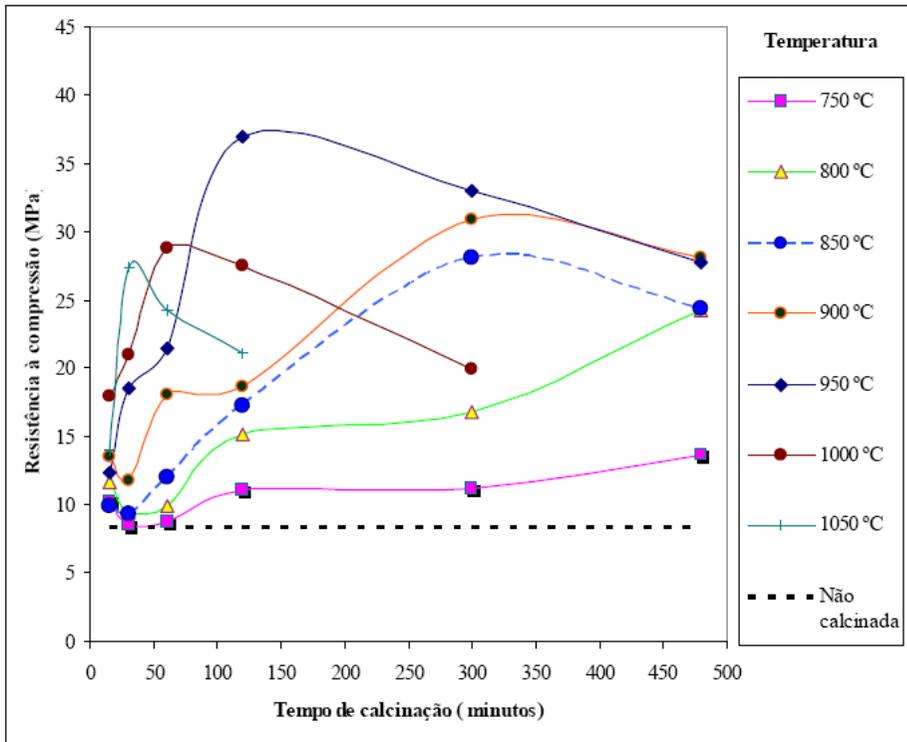


Figura 6.6: Influência do tempo e temperatura de calcinação na resistência à compressão de argamassas AALRM (Torgal *et al.*, 2005a)

Os estudos sobre a influência da composição na resistência do novo ligante mostram que o activador alcalino mais indicado é constituído por uma mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio, numa razão mássica de 1:2,5 (Torgal *et al.*, 2008a). Sendo que a substituição de 10% de lamaz por hidróxido de cálcio conduz a um rápido endurecimento do ligante, com maximização da resistência à compressão.

Foram observadas resistências à compressão superiores a 30 MPa ao fim de ao fim de apenas 1 dia, atingindo valores de quase 70 MPa ao fim de 28 dias de cura e de 90 MPa aos 90 dias, bem como valores de resistência à flexão

superiores a 10 MPa, o que é perceptível no facto de neste último ensaio os agregados se apresentarem fracturados e não se soltarem da matriz ligante (Figura 6.7).



Figura 6.7: Secção de provete de argamassa AALRM após ensaio de flexão

Constatou-se também que a natureza dos agregados condiciona a evolução da resistência. O comportamento observado, é distinto do que acontece em ligantes correntes à base de CPN em que o crescimento da resistência depende fundamentalmente da hidratação do cimento e evidencia a existência de um papel activo por parte dos agregados nos ligantes activados alcalinamente. Este resultado é confirmado pela resistência à compressão da pasta, que é bastante menor que a resistência das argamassas independentemente do tipo de agregado (Figura 6.8).

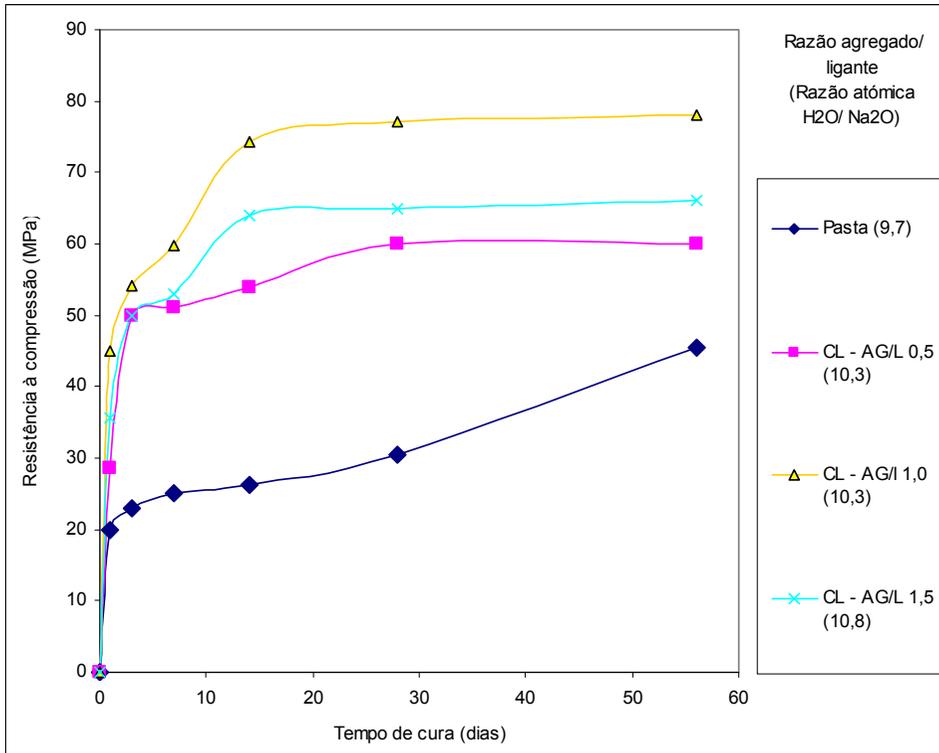


Figura 6.8: Resistência à compressão de argamassas AALRM (Torgal et al., 2007)

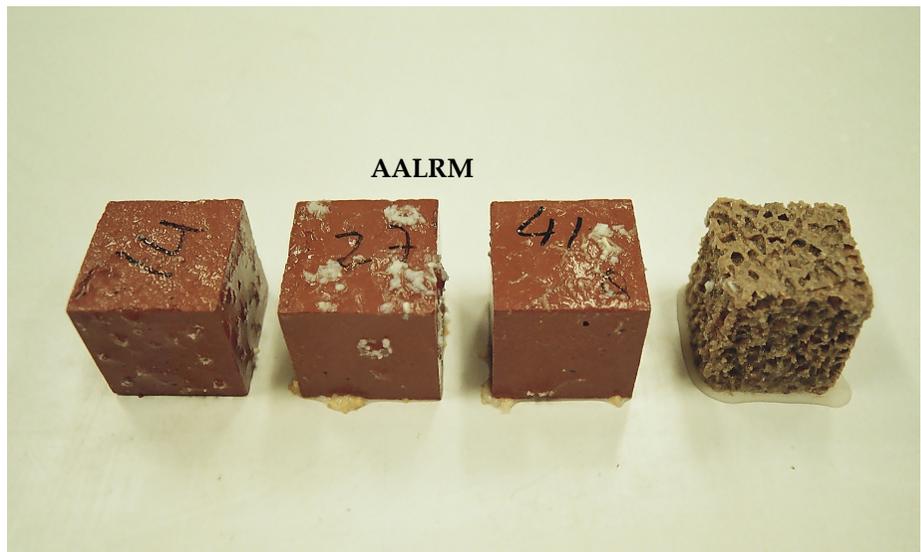
Em termos de absorção de água (à pressão atmosférica) o ligante activado alcalinamente apresenta valores entre 2 a 3,4%, que são bastante inferiores aos valores de absorção dos betões tradicionais. Já quanto ao módulo de elasticidade, os valores observados variaram entre 29 e 34 GPa (Torgal et al., 2008b), não diferindo substancialmente dos valores usualmente obtidos em ligantes à base de cimento portland.

Os ligantes AALRM caracterizam-se por apresentar uma boa resistência ao desgaste por abrasão (perda de massa máxima inferior a 25%) sendo que no mesmo ensaio os betões correntes à base de cimento portland apresentaram perdas de massa entre 40 a 60%.

Os novos ligantes apresentam também uma resistência química relativamente elevada, sendo que a composição com o melhor desempenho apresenta perdas de massa após exposição aos ácidos (clorídrico, nítrico e

sulfúrico) de 2,6%, enquanto que para os betões correntes essa média é mais do que o dobro desse valor (Torgal *et al.*, 2007c).

Figura 6.9:
Imersão em
ácido nítrico ao
fim de apenas 24
horas



Os ligantes AALRM apresentam ainda uma excepcional aderência aos betões correntes, que é independente da rugosidade da superfície da ligação, comparando muito favoravelmente com os produtos correntes de reparação de betão, com a vantagem adicional de apresentar um custo muito menor (Torgal *et al.*, 2008).

Quanto ao comportamento ambiental do novo ligante, a classificação da sua toxicidade revela que o material poderá em princípio ser considerado como inerte. Como desvantagens este tipo de ligantes costumam apresentar baixa trabalhabilidade, mesmo após a adição de superplastificantes, constituindo um aspecto que deve ser objecto de novas investigações.

O reaproveitamento pela indústria da construção civil das lamas residuais das Minas da Panasqueira, em ligantes obtidos por activação alcalina, permitirá assim num futuro próximo reduzir o impacto ambiental da sua deposição, reduzir o consumo de recursos não renováveis e reduzir simultaneamente o nível de emissões de gases responsáveis pelo aumento do efeito de estufa (GEE), associados aos ligantes correntes de CPN.

7

Cenários de Viabilidade Económica

Uma das maiores, senão mesmo a maior, desvantagem dos betões à base de ligantes obtidos por activação alcalina, reside no facto daqueles apresentarem um custo substancialmente superior aos betões correntes à base de cimento portland (Davidovits *et al.*, 1999; Deventer, 2002; Harper *et al.*, 2002). Não existem no entanto estudos que permitam quantificar quais as variáveis que expliquem as diferenças entre aqueles dois tipos de ligantes e onde futuras investigações, possam alcançar reduções significativas.

Além disso a entrada em vigor do comércio de emissões de carbono em Janeiro de 2005 (Directiva 203/87/Ec), veio contribuir para que se iniciasse uma nova forma de contabilização dos custos dos materiais, fazendo com que a médio e longo prazo se passe a contabilizar também o seu custo ambiental, beneficiando assim os materiais amigos do ambiente e penalizando os materiais responsáveis por elevados níveis de emissões como é o caso do cimento Portland (a produção de 1 ton. cimento gera 1 ton. de CO₂, substancialmente maior que o nível de emissão dos ligantes geopoliméricos, de 0,18 ton. de CO₂ por ton. de ligante (Gielen, 1997; Davidovits, 2002).

Em Abril de 2006 as licenças de emissão de CO₂, estavam a transaccionar nos 30 euros por tonelada métrica, segundo a análise diária da empresa Point Carbon (Stern, 2006), contudo é previsível que esse valor tenha tendência para subir no futuro, havendo inclusive alguns cenários que apontam para valores de 38 euros por tonelada de CO₂, (note-se que as empresas que ultrapassarem os limites de emissões previstos nas licenças, pagam uma multa de 40 euros por tonelada, sendo que essa coima a partir de 2008 passa a 100 euros por tonelada), cenários esses de elevada probabilidade de ocorrência já que os países desenvolvidos representando somente 20% da população mundial foram responsáveis em 1999 por 51% das emissões globais de CO₂ (Bohringer e Lange, 2002; Zhang, 1998).

Em termos de emissões *per capita* os países da OCDE têm um valor de emissão de GEE de 11 ton/hab que é 6 vezes o valor médio das emissões dos

países em desenvolvimento. Logo, a única forma de compatibilizar os objectivos ambientais a nível mundial com os direitos dos países em desenvolvimento, passará sempre por reduções substanciais nos países desenvolvidos (algo muito pouco provável devido aos constrangimentos que isso provocaria no tecido industrial) ou pela penalização financeira dessas emissões (Fernandes *et al.*, 2004).

Esse valor de CO₂ (38 euros) constitui quase 45% do custo do cimento Portland, pelo que se torna necessário analisar de que forma o previsível aumento do custo deste tipo de ligante em virtude da sua carga poluente, reduz a sua competitividade comparativamente a ligantes do tipo geopolimérico responsáveis por um menor nível de emissões.

Na Tabela 7.1 apresenta-se a composição e a resistência à compressão de quatro tipos de betões. Um é do tipo geopolimérico GP (Hardjito *et al.*, 2004), e os restantes são betões à base cimento portland, um deles tem na sua composição cimento tipo I da classe 42,5 com substituição de 60% de cimento por cinzas volantes CV (Camões *et al.*, 1999), outro é um betão corrente da classe C20/25, à base de cimento tipo II da classe 32,5 (CPN C20/25) e o último é um betão da classe C50/60 à base de cimento tipo I da classe 34,5 com superplastificante.

Na Tabela 7.2 apresenta-se o custo dos betões, relativamente aos quais se quantificou somente o custo dos materiais, porquanto o custo da mão-de-obra representa apenas uma pequena parte do custo global do betão e que se pode considerar invariável nos diferentes tipos de betões apresentados, por apresentarem idêntica trabalhabilidade. O custo é apresentado por metro cúbico e também em termos de rácio custo/resistência.

Tabela 7.1: Betões: Composição e resistência à compressão

Tipo de betão	Composição (Kg/m ³)							Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)
	Agregados	Areia	Cimento Portland	Cinzas volantes	S.plastificante	Silicato de sódio	Hidróxido de sódio	
CPN C50/60	1157	515	547 Tipo I	-	5	-	-	57
GP	1756	-	-	476	-	120	48 (8M)	60
CPN C20/25	880	812	370 Tipo II	-	-	-	-	25
CV	850	774	200 Tipo I	300	-	-	-	35

Tabela 7.2: Custo dos betões (só materiais)

Tipo de betão	Custo dos materiais em (€/m ³) e em percentagem (%)							Custo total	
	Agregados (7,7 € / ton)	Areia (7,1 € / ton)	Cimento Portland Tipo II (85€ / ton) Tipo I (139€ / ton)	Cinzas volantes (20€ / ton)	S.plastific. (1500€ / ton)	Silicato de sódio em sol. (420 € / ton)	Hidróxido sódio palhetas (714 € / ton)	(€ / m ³)	(€ / MPa)
CPN 50/60	9 (9%)	4 (4%)	76 (79%)	-	8 (8%)	-	-	97	1,6
GP	14 (17%)	-	-	10 (12%)	-	50 (61%)	8 (10%)	82	1,4
CPN 20/25	7 (16%)	6 (14%)	31 (70%)	-	-	-	-	44	1,8
CV	7 (15%)	6 (13%)	28 (59%)	6 (13%)	-	-	-	47	1,3

Pode constatar-se da análise da Tabela 7.2, que em termos do custo por metro cúbico, o betão de base geopolimérica é mais caro que os betões correntes á base de cimento portland. Este resultado é compatível com considerações económicas feitas por Palomo acerca do custo por metro

cúbico de betão activado alcalinamente á base de cinzas volantes, segundo o qual se situaria a meio caminho entre o custo de um betão CPN corrente e um betão de alta resistência (Fernandez-Jimenez e Palomo, 2002). De facto pode constatar-se que o betão geopolimérico GP, é mais barato que o betão de resistência elevada (C50/60).

A explicação para o custo algo invulgar dos betões geopoliméricos reside fundamentalmente no custo dos activadores alcalinos, com percentagens relativamente ao custo global de 71% para o betão GP, o que quer dizer que o custo dos precursores é quase irrelevante, não sendo esta variável o caminho para se atingirem reduções no betão geopolimérico.

Aliás, as investigações actuais no domínio dos ligantes geopoliméricos incidem bastante sobre a questão dos activadores, procurando melhorar o desempenho dos existentes, quer em termos das suas propriedades quer em termos do seu custo, através de melhorias em termos da economia da sua produção. Em termos de custo por MPa no entanto, as diferenças são bastante mais expressivas, nesse caso o betão de base geopolimérica GP, tem um custo quase igual ao betão CPN mais barato CV. Sendo que por outro lado o betão tradicional C20/25 apresenta um custo 28% superior ao do betão geopolimérico.

As figuras 7.1 e 7.2 mostram de que forma um aumento do custo do cimento Portland, em virtude do contexto da economia do carbono, em que as empresas terão que começar a imputar ao custo dos materiais que produzem o custo da sua poluição, vai influenciar a competitividade dos betões executados com este ligante face aos seus equivalentes de matriz geopolimérica.

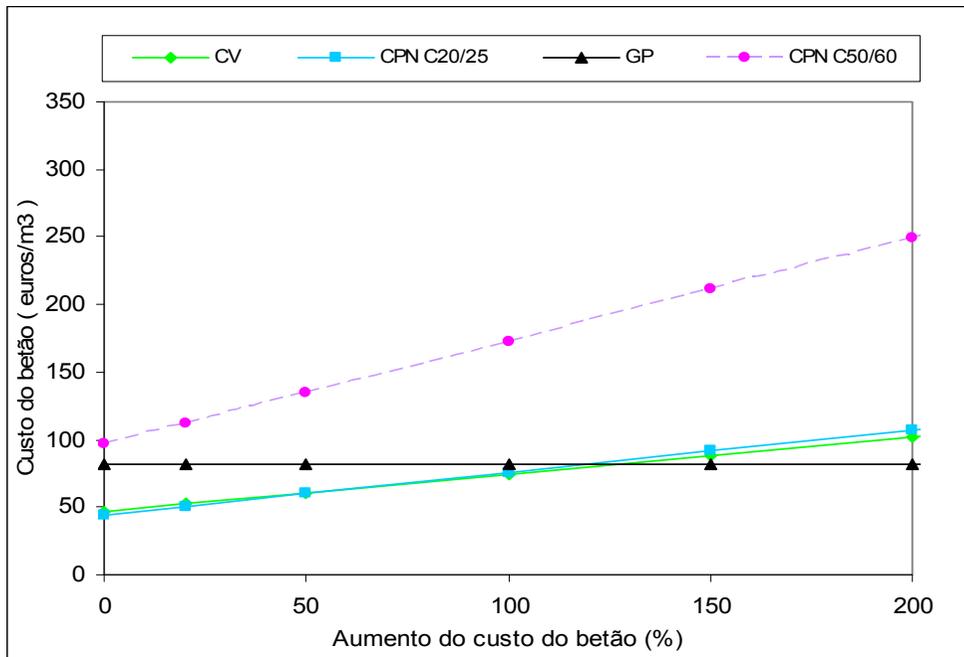


Figura 7.1: Evolução do custo do betão CPN por metro cúbico, com o aumento do custo do cimento portland

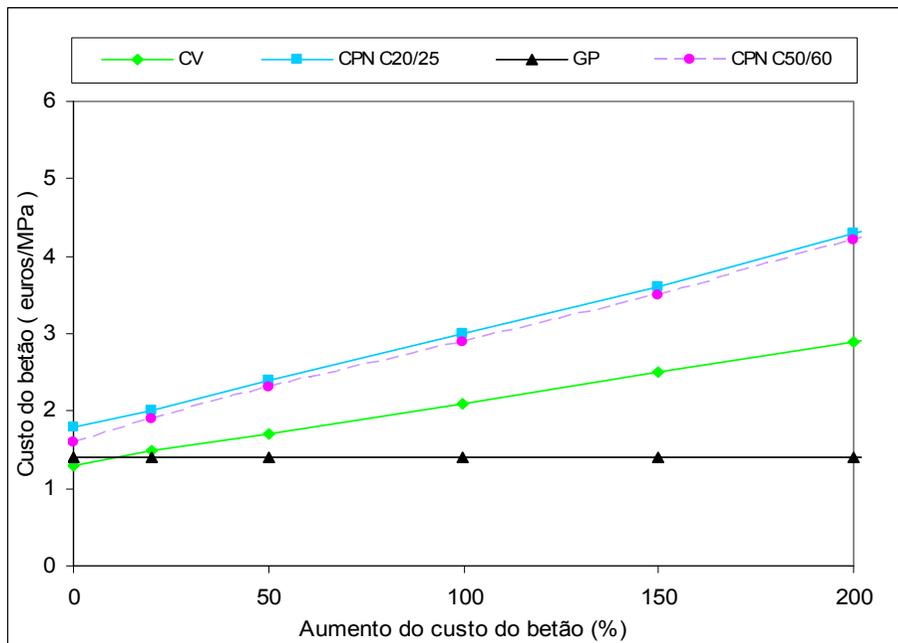


Figura 7.2: Evolução do rácio custo do betão CPN versus resistência, com o aumento do custo do cimento portland

Em termos de custo por metro cúbico o panorama relativo ao custo dos betões correntes (baixas classes de resistência) só começa a alterar-se a partir

de um aumento do custo do cimento acima dos 100%, o que quer dizer que tão cedo dificilmente o cimento portland perderá a sua competitividade. No entanto se a análise for feita em termos de rácio custo/resistência, basta um aumento do custo do cimento de aproximadamente 25%, para os ligantes geopoliméricos se tornarem uma alternativa efectiva.

Alem disso, deve ser também levado em linha de conta que a utilização de betões com resistências superiores às resistências convencionais, permitem consideráveis reduções do consumo de aço e do próprio consumo de betão, por redução da secção, Hegger *et al.* (1997) mencionam reduções na ordem dos 50% no consumo de aço em pilares e de 33% no consumo de betão, para um aumento de 3 vezes da capacidade resistente do betão.

Também Aitcin (2000) refere um caso da redução de 8% no custo de construção de uma ponte, pela utilização de um betão com uma resistência de 55MPa em vez de 35 MPa. A estes benefícios económicos deverão somar-se ainda os que resultam do aumento do tempo de vida útil da estrutura devido à sua maior durabilidade.

Apesar disso e paradoxalmente a procura no mercado de betão pronto em termos de classe de resistência é globalmente bastante baixa, em Portugal 35% dessa procura situa-se no intervalo [15-25 MPa], 55% no intervalo [25-35 MPa] e somente 10% acima dos 35 MPa e não tendo sequer a média europeia uma distribuição superior, sendo essa respectivamente 51%, 33% e 9%, o que significa que o mercado de betão pronto é caracterizado pelo uso generalizado de baixas classes de resistência, o que constitui um obstáculo aos ligantes de altos desempenhos (Ermco, 1996).

Importa frisar que não foram objecto de contabilização a favor dos ligantes geopoliméricos, o facto de estes terem uma vida útil muito mais longa, de permitirem a colocação das estruturas em serviço muito mais cedo, reduzindo de forma substancial o prazo de conclusão das obras e também o

facto de ao poderem serem constituídos ao nível dos materiais de partida integralmente por resíduos, permitindo poupanças em termos de taxas de deposição, cuja implantação acontecerá a curto prazo e com custos tendencialmente crescentes á semelhança do que acontece noutros países (Brown, 2002).

Os betões correntes são actualmente materiais com custos extremamente competitivos, devido ao relativo baixo custo do cimento Portland. Contudo o elevado nível de emissões de CO₂, geradas na produção deste ligante e também o facto de recentemente ter entrado em vigor o mercado de emissões de carbono, levará a que o custo daquele material venha a médio prazo a englobar o seu custo ambiental, reduzindo consideravelmente sua competitividade face ao aparecimento de ligantes mais amigos do ambiente, como são os ligantes activados alcalinamente.

De facto, a componente ambiental dos ligantes a desenvolver ou já em desenvolvimento será cada vez mais determinante no sucesso da sua disseminação comercial (Aitcin, 2000; Bentur, 2002). Sendo paradoxal que essa expectativa não seja contemplada nalgumas previsões sobre a evolução de materiais estruturais (Catarino, 2000).

Contudo, a curto prazo serão favorecidas as aplicações em que se pretenda um desempenho elevado em termos de resistência térmica ou química ou destinadas a substituir materiais de construção de custo bastante superior ao do cimento Portland, como sejam os produtos de reparação, revestimento e protecção de estruturas correntes e mesmo de reparação de pedras em monumentos (Balaguru, 1998; Hutton *et al.*, 2004; Varela e Privorotskaya, 2005; Pinto e Vieira, 2005)

Para os ligantes AALRM, avaliou-se a sua viabilidade económica como material de reparação em termos de capacidade de aderência a betões CPN, face a outros materiais de reparação muito utilizados pela indústria da construção e fabricados pela Sika e pela Weber. Estes produtos foram

utilizados no capítulo 8 para avaliar a sua aderência a betões CPN, sendo neste estudo genericamente designados pela letra R.

Na Tabela 7.3 apresentam-se o custo dos materiais usados no fabrico das argamassas de reparação e o custo destas.

Tabela 7.3: Custo dos materiais e das argamassas de reparação

Solução de reparação	Custo dos materiais (€/ton.)							Custo total	
	AALRM ^a (25 € / ton)	Agregados (7,7 € / ton)	Silicato de sódio (428 € / ton)	Hidróxido de sódio (728 € / ton)	Hidróxido de cálcio (100 € / ton)	Argamassa R1 (910 € / ton)	Argamassa R2 (1646 € / ton)	(€ / ton.)	(€ / m ³)
Argamassa AALRM	6,3	3,3	85,6	28,5	2,8	-	-	126,5	263
Argamassa R1	-	-	-	-	-	910	-	910	1820
Argamassa R2	-	-	-	-	-	-	1646	1646	3292

^a Inclui os custos de tratamento térmico e de moagem

Mesmo que os produtos comerciais de reparação (R1 e R2), apresentassem o mesmo desempenho em termos de aderência a betões CPN, as soluções de reparação com ligantes AALRM eram 6,9 vezes mais económicas que a solução envolvendo o produto comercial de reparação com o menor preço.

Quando a comparação é feita em termos de rácio custo/resistência *slant shear test* as diferenças tornam-se bastante maiores, neste caso a solução envolvendo o produto comercial mais barato é 13,8 vezes mais cara que a solução com ligantes AALRM. (Figura 7.3), o que é indicativo da capacidade concorrencial evidenciada por este tipo de ligantes.

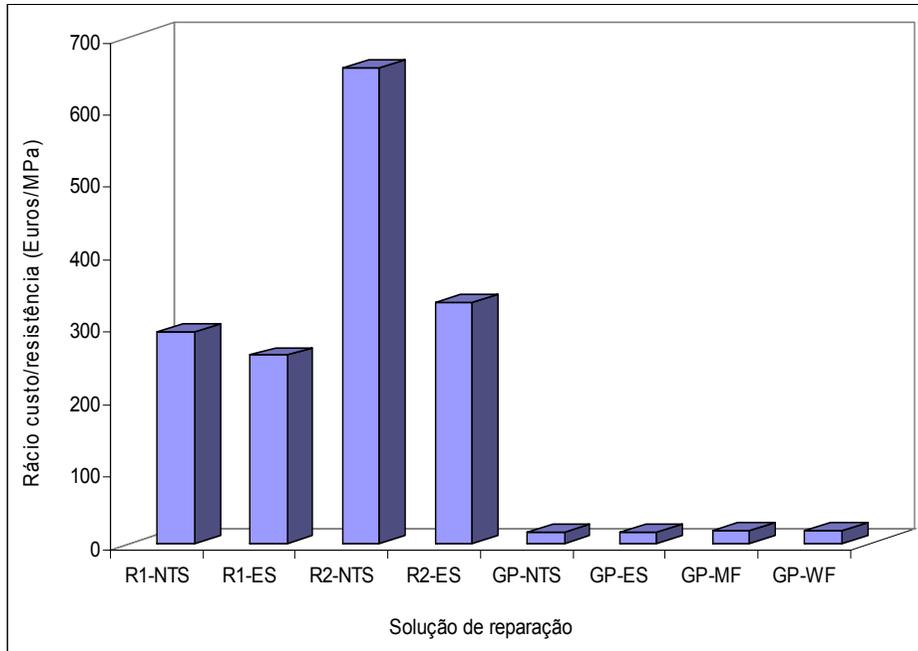


Figura 7.3: Rácio custo/resistência ao corte para as diversas soluções de reparação analisadas

8

Referências

- AITCIN, P.C.; NEVILLE, A.; ACKER, P. (1997) *Integrated view of shrinkage deformation properties of concrete*. Concrete International 19, pp. 35-41
- AITCIN, P.C. (2000) *Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow*. Cement and Concrete Research 30 (2000) 1349-1359.
- ADOLF, Z. e 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
- ALLAHVERDI, A.; ŠKVÁRA, F. (2001) *Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements - Part 1*. Ceramics-Silikaty, Vol. 45, pp. 81-88.
- ALLAHVERDI, A.; ŠKVÁRA, F. (2001a) *Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements - Part 2*. Ceramics-Silikaty, Vol. 45, pp. 143-149.
- ALLAHVERDI, A.; ŠKVÁRA, F. (2005) *Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements. Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentrations*. Ceramics-Silikaty, Vol. 49, pp.225-229.
- ALLAHVERDI, A. e SKVARA, F. (2007) *Evaluating the potential application of fly ash/blast furnace slag geopolymer material for inhibiting acid corrosion, a comparative study*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.21-37, Praga, República Checa
- ALONSO, S.; PALOMO, A. (2001) *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures*. Cement and Concrete Research 31, pp.25-30.
- ALONSO, S.; PALOMO, A. (2001a) *Alkaline Activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio*. Materials Letters 47, pp. 55-62
- ANDERSSON, R.; GRAM, H. (1988) *Properties of alkali-activated slag*. In: Alkali-activated slag, Stockolm. Swedish Cement and Concrete Research Institute, 9-63CBI Research
- ASAD, M. (1997) *Drying shrinkage stresses in concrete patch repair systems*. Magazine of Concrete Research 49, pp. 283-293
- BALAGURU, P. (1998) *Geopolymer for protecting coating of transportation infrastructures*. Center for Advanced Infrastructure and Transportation (CAIT). Civil & Environmental Engineering, Rutgers State University
- BARBOSA, VALERIA F.; MACKENZIE, KENNETH J.; THAUMATURGO, CLELIO (1999) *Synthesis and characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica*. In Proceedings of Geopolymer '99 International Conference, France.
- BARBOSA, VALERIA F.; MACKENZIE, KENNETH J.; THAUMATURGO, CLELIO (2000) *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers*. International Journal of Inorganic Polymers 2, pp. 309-317.
- BAKHAREV, TATIANA; SANJAYAN, JAY; CHENY, YI-BING (1999) *Alkali-activation of Australian slag cements*. Cement and Concrete Research 29, pp. 113-120.
- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. - *Effect of elevated temperature on curing properties of alkali-activated slag cement mortars*. Cement and Concrete Research 29 (1999a) 1619-1625.
- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. (2000) *Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete* Cement and Concrete Research 30, pp. 1367-1374.
- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. (2001) *Resistance of alkali-activated slag to alkali-aggregate reaction*. Cement and Concrete Research 31, pp. 331-334.

- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. (2002) *Sulfate attack on alkali-activated slag concrete*. Cement and Concrete Research 31, pp. 211-216.
- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. (2003) *Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack..* Cement and Concrete Research 33, pp. 1607-1611.
- BAKHAREV, A; T. (2005) *Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing*. Cement and Concrete Research 35, pp.1224 – 1232
- BASTOS, P. (1999) *Análise experimental de dormentes de concreto protendido reforçados com fibras de aço*. Tese de Doutorado em Engenharia de Estruturas. Universidade de S.Paulo.
- BENTUR, ARNON. (2002) *Cementitious Materials- Nine Millenia and a New Century: Past, Present and Future*. Journal of Materials in Civil Engineering 0899-1561, pp.2-22
- BILEK (2007) *Alkali-activated concrete for the production of building elements*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.71-81, Praga, República Checa
- BORTNOVSKY, O.; DVORAKOVA, K.; ROUBICEK, P.; BOUSEK, J.; PRUDKOVA, Z.; BAXA, P. (2007) *Development, properties and production of geopolymers based on secondary raw materials*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.83-96, Praga, República Checa
- BOHRINGER, C.; LANGE, A. (2002) *Efficiency, compensation, and discrimination: What is at stake when implementing the EU emissions trading scheme?* Centre for European Economic Research, University of Heidelberg, Germany
- BROUGH; A. R.; KATZ, A.; BAKHAREV, T.; SUN, G.; KIRKPATRICK, R.; STRUBLE, L.; YOUNG, J. (1996) *Microstrutural aspects of zeolite formation in alkali activated cements containing high levels of fly ash*. Mater. Res. Soc. Proc. 370, pp.199-208.
- BROUGH; A. R.; ATKINSON, A. (2002) *Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure*. Cement and Concrete research 32, pp.865-879.
- BROWN, G. (2002) *Tax and the environment: using economic instruments*. HM Treasury London
- BUCHWALD, A.; KAPS, C.; HOHMANN, M. (2003) *Alkali-activated binders and pozzolan cement binders – compete reaction or two sames of the same story?* Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICC), Durban, South Africa, pp.1238-1246.
- BUCHWALD, A. (2006) *What are geopolymers? Currente state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry*. Concrete Technology, BFT, pp.42-49.
- CAMARIM, G. (1995) *Desempenho de misturas de cimento Portland e escórias de alto-forno submetidas à cura térmica*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- CAMPBELL, D. H.; FOLK, R. L. (1991) *The ancient Egyptian pyramids-concrete or rock*. Concrete International, pp.29-44
- CATARINO, JOSÉ (2000) *Novos materiais estruturais*. Congresso Nacional de Engenharia de Estruturas. Lisboa, pp. 247-264
- CHATTERJI, S.; THAULOW, N.; JENSEN, A.D. (1988) *Studies of alkali-silica reactions: Part. 6. Pratical implications of a proposed reaction mechanism*. Cement and Concrete Research 18, pp. 363 - 366.
- CHANG, J. J. (2003) *A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes*. Cement and Concrete research 33, pp. 1005-1011.
- CHANG, J.; YEIH, W.; HUNG, C. (2005) *Effects of gypsum and phosphoric acid on the properties of sodium silicate-based alkali-activated slag pastes*. Cement & Concrete Composites 27, pp. 85-91.

- CHENG, Q.H.; TAGNIT-HAMOU, A.; SARKAR, S.L. (1992) *Strength and microstructural properties of waterglass activated slag*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 245, pp. 49-54
- CHENG, T. W.; CHIU, J. P. (2003) *Fire resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*. Minerals Engineering 16, pp. 205-210.
- COATES, JOHN (2000) *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. in Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester
- COLLINS, FRANK; SANJAYAN (1998) *Early age strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na₂CO₃*. Cement and Concrete Research 28, pp. 655-664.
- COLLINS, F. G.; SANJAYAN, J. G. (1999) *Workability and mechanical properties of alkali-activated slag concrete*. Cement and Concrete Research 29, pp. 455-458.
- COLLINS, FRANK; SANJAYAN (1999a) *Effects of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder*. Cement and Concrete research 29, pp. 459-462.
- COLLINS, FRANK; SANJAYAN (1999b) *Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate*. Cement and Concrete Research 29, pp. 607-610.
- COLLINS, FRANK; SANJAYAN (1999c) *Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete placed into a large column*. Cement and Concrete Research 29, pp. 659-666.
- COLLINS, FRANK; SANJAYAN (2000) *Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage*. Cement and Concrete Research 30, pp. 791-798.
- COLLINS, FRANK; SANJAYAN (2001) *Early age strength and workability of slag pastes activated by sodium silicates*. Magazine of Concrete Research 53, pp. 321-326.
- COLLINS, FRANK; SANJAYAN (2001a) *Microcracking and strength development of alkali-activated slag concrete*. Cement and Concrete Research 23, pp. 345-352.
- CONTENSON, H.; COURTOIS, L. (1979) *A propos des vases de chaux. Recherches sur leur fabrication et leur origine*. Paleorient 5, 177-182
- CHO, J.W.; IOKU, K.; GOTO, S. (1999) *Effect of Pb^{II} and Cr^{VI} ions on the hydration of slag alkaline cements*. Advanced Cement Research 3, pp. 111-118.
- 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 84, pp.2048-2054.
- DAVIDOVITS, J. (1979) *Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites*. SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, pp.151-154
- DAVIDOVITS, J.; COURTOIS, L. (1981) *D.T.A. detection of intra-ceramic geopolymeric setting in archaeological ceramics and mortars*. Abstracts of papers 21st Symposium on Archaeometry, p.22 New York.
- DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J.L. (1985) *Early high strength mineral polymer*. U.S. Patent 4.509.958
- DAVIDOVITS, J. (1987) *Ancient and modern concretes: What is the real difference*. Concrete International 12, pp.23-25
- DAVIDOVITS, J. (1988) *Geopolymer chemistry and properties*. Proceedings of 88 Geopolymere Conference.1, pp.25-48.
- DAVIDOVITS, J.; COMRIE, D. C.; PATERSON, J.H.; RITCEY, D.J. (1990) *Geopolymeric concretes for environmental protection*. ACI Concrete International 12, pp. 30-40.
- DAVIDOVITS, J. (1991) *Geopolymers: Inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis 37, 1633-1656.

DAVIDOVITS, F. (1993) *Les Mortiers des pouzzolanes artificielles chez vitruve, evolution historique architecturale*. Thèse de DEA, Les Cultures des de l' Antiquité Classique, Université Paris X

DAVIDOVITS, J. (1994) *Geopolymers: Man-Made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement*. Journal of Materials Education 16, pp.91-139.

DAVIDOVITS, J. (1994a) *Properties of geopolymers cements*. Proceedings of the First International Conference on alkaline cements and concretes. Scientific Research Institute on Binders and Materials Kiev, Ukraine, pp.131-149.

DAVIDOVITS, J. (1999) *Chemistry of geopolymeric systems*. Terminology. Proceedings of 99 Geopolymere Conference.1, pp. 9-40.

DAVIDOVITS, J.; BUZZI, L.; ROCHER, P.; GIMENO, D.; MARINI, C.; TOCCO, S. (1999) *Geopolymeric cement based on low cost geologic materials. Results from the European Research Project Geocistem*. Proceedings of 99 Geopolymere Conference.

DAVIDOVITS, J. (2002) *Environmentally driven geopolymer cement applications*. Proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne. Australia.

DAVIDOVITS, J. (2005) *Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry*. Proceedings of 2005 Geopolymere Conference.1, pp.9-15.

DAVIDOVITS, J. (2005a) *Egyptian made stone statues in 2000 B.C.: Deciphering the Irtysen Stele (Louvre C14)*. Proceedings of 2005 Geopolymere Conference.1, pp.321-326.

DAVIES, D.; OBERHOLSTER, R.E (1998) *Alkali-silica reaction products and their development*. Cement and Concrete Research 18, 621 - 635.

DEER, W.; HOWIE, R.; ZUSSMAN, J. (2000) *Minerais constituintes das rochas*. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

DEVENTER, S. J. (2002) *Opportunities and obstacles in the commercialisation of geopolymers*. Geopolymer 2002. Melbourne.

DEVENTER, J.; PROVIS, J.; REES, C.; YONG, C.; DUXSON, P.; LUKEY, G. (2007) *Progress on research and comercialisation of geopolymers*. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, pp. 725-734 Praga, República Checa

DIRECTIVE 203/87/EC (1987) *European Union CO2 emissions trading scheme*

DIOP, M.; GRUTZECK, M. (2008) *Low temperature process to create a brick*. Construction and Building Materials Vol. 22, pp. 1114-1121.

DOLEZAL, J.; SKVARA, F.; SVOBODA, P.; SULC, R.; KOPECKY, L.; PAVLASOVA, S.; MYSKOVA, L.; LUCUK, M.; DVORACEK, K. (2007) *Concrete based on fly ash geopolymers*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.185-197, Praga, República Checa

DOUGLAS, E.; BILODEAU, A.; BRANDSTETR, J. (1990) *A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast furnace slag*. Cement and Concrete Research 20, pp. 746-756.

DOUGLAS, E.; BILODEAU, A.; BRANDSTETR, J.; MALHOTRA, V. M. (1991) *Alkali activated ground granulated blast furnace slag concrete: preliminary investigations*. Cement and Concrete Research 21, pp. 101-108.

DOUGLAS, E.; BILODEAU, A.; MALHOTRA, V. M. (1992) *Properties and durability of alkali-activated slag concrete*. ACI Materials Journal 89, pp. 509-516.

DUXON, P.; PROVIS, J.; GRANT, LUKEY.; MALLICOAT, SETH.; KRIVEN, WALTRAUD; DEVENTER, JANNIE (2005) *Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties*. Colloids and Surfaces 269, pp. 47-58.

DUXON, P.; MALLICOAT, SETH.; GRANT, LUKEY.; KRIVEN, WALTRAUD; DEVENTER, JANNIE (2007) *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of the properties of metakaolin-based geopolymers..* Colloids and Surfaces 292, pp. 8-20.

ERMCO (2004) *European ready-mixed concrete.* Industry statistics.

ESCALANTE-GARCIA, J. I.; MENDEZ-NODELL, J.; GOROKHOVSKY, A. V.; FRAIRE-LUNA, P. E.; MANCHA-MOLINAR, H.; MENDOZA-SUAREZ, G. (2002) *Reactivity and mechanical properties of alkali activated blast furnace slag..* Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 41, pp. 451-458.

ESCALANTE-GARCIA, J. I.; GOROKHOVSKY, 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 33, pp.1567-1574.

FERET, R. (1939) *Slags for the manufacture of cement.* Rev. Mater. Constr. Trav.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PUERTAS, F. (1997) *Alkali activated slag cements: kinetic studies.* Cement and Concrete Research 27, pp. 359-368.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, J.; PUERTAS, F. (1999) *Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour.* Cement and Concrete Research 29, pp. 1313-1321.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, J.; PUERTAS, F. (1999) *Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour.* Cement and Concrete Research 29, pp. 1313-1321.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, J. (2002) *Alkali activated fly ash concrete: Alternative material for the precast industry.* In proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne, Australia, 1-16.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PUERTAS, F. (2002) *The alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars with reactive aggregate.* Cement and Concrete Research 32, pp. 1019-1024. METSO, J. (1982) *The alkali reaction of alkali-activated finish blast furnace slag.* Silic. Ind. 47, pp. 123-127

FERNANDEZ JIMENEZ, A.; PALOMO, A. (2003) *Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements.* Fuel 82, pp.2259-2265.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. CRIADO, M. (2004) *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model.* Cement and Concrete Research 35, pp.1204-1209.

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

FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO; SOBRADOS, I.; SANZ, J. (2006) *The role played by reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes.* Microporous and Mesoporous materials 91, pp. 111-119.

FERNANDES, M.; SOUSA, A; DIAS, A. (2004) *Impactes Ambientais e comércio de emissões. Indústria cerâmica: Um caso de estudo.* Associação Portuguesa da Indústria Cerâmica APICER.

FLETCHER, ROSS A.; MACKENZIE, KENNETH J. D.; NICHOLSON, CATHERINE L.; SHIMADA, SHIRO (2005) *The composition range of aluminosilicate geopolymers.* Journal of European Ceramic Society 25, pp. 1471-1477.

FLAGA, K. (2000) *Advances in materials applied in civil engineering.* Journal of Materials Processing Technology Vol.106, pp.173-183

GIELEN, D. J. (1997) *Technology Characterisation for Ceramic and Inorganic Materials. Input Data for Western European MARKAL.* ECN-C-97-064 (Materials Technologies for CO2 emission reduction.

- GIFFORD, P.M.; GILLOT, J.E. (1996) *Alkali-silica reactions (ASR and alkali-carbonate reaction (ACR) in activated blast furnace slag cement (ABFSC) concrete*. Cement and Concrete Research 26, pp. 21-26.
- GRANIZO, M. L. (1998) *Activación alcalina de metacaolín: Desarrollo de nuevos materiales cementantes*. Tesis Doctoral 1998 Universidad Autónoma de Madrid
- GOMES, C.S. (1986) *Argilas o que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- GOURLEY, J. T. (2003) *Geopolymers; Opportunities for environmentally friendly construction materials*. Materials 2003 Conference, Institute of Materials Engineering Australasia
- GOURLEY, J.T.; JOHNSON, G.B. (2005) Developments in geopolymer precast concrete. In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress, Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, pp.139-143. S. Quentin, France
- GLUKHOVSKY, V. D. (1959) *Soil Silicates*. Gostroiizdat Publish. Kiev, USSR
- GLUKHOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA, G.S.; RUMYNA, G.V. (1980) *High strength slag alkaline cements*. 7th International Congress on the Chemistry of Cement 3, pp.164-168.
- GLUKHOVSKY, V.D. (1981) *Slag-alkali concretes produced from fine-grained aggregate*. Vishcha Shkolay, Kiev
- GLUKHOVSKY, V.D.; ZAITSEV, Y.; PAKHOMOV, V. (1983) *Slag alkaline cements and concrete structure, properties, technological and economical aspects of use*. Silicates Industriels 10, pp. 197-200
- HANZLICEK, T.; STEINEROVA, M.; STRAKA, P.; PERNÁ, I. (2007) Geopolymer composites and restoration of baroque terracotta statue. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, pp. 267-270. Praga, República Checa
- HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW; RANGAN, B. V. (2002) *Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition*. Seventh CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Las Vegas, USA.
- HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW; RANGUN, B. V. (2003) *Geopolymer concrete: Turn waste into environmentally friendly concrete*. Presented at the International Conference on Recent Trends in Concrete Technology and Structures, India.
- HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW; RANGUN, B. V. (2004) *Fly ash based geopolymer concrete, Construction material for sustainable development*. Concrete World: Engineering & Materials, American Concrete Institute, India
- HARPER, R.; SOUTH, W.; KNIGHT, R. (1987) *Geopolymers - a commercial reality?* In proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne, Australia.
- HARRISON, W. H. (1987) *Durability of concrete in acidic soils and waters*. Concrete 2, pp. 18-24
- HERMANN, E.; KUNZE, C.; GATZWEILER, R.; KIEBIG, G.; DAVIDOVITS, J. (1999) *Solidification of various radioactive residues by geopolymers with special emphasis on long term stability*. In Proceedings of 1999 Geopolymers Conference, pp. 211-228.
- HEGGER, J.; NITSCH, A BURKHARDT, J. (1997) *Hchleistungsbeton im Fertigteilbau*. Betonwerk Fertigteil - Technik 2 (1997) pp. 81-90
- HOBBS, D.W. (1988) *Alkali-Silica reaction in concrete*. Thomas Telford, London
- HOLLAS, J.M. (1996) *Modern spectroscopy*. 3rd edition, John Wiley & Sons Ltd New York
- HONG, S.Y.; GLASSER, F.P. (1999) *Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase*. Cement and Concrete Research 29, pp. 1893-1903.
- HONG, S.Y.; GLASSER, F.P. (2002) *Alkali absorption by C-S-H and C-S-A-H gels. Part II*. Cement and Concrete research 32, pp. 1101-1111.

- HOS, J.P.; MCCORMICK, P.G.; BYRNE, L.T. (2002) *Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer*. Journal of Materials Science 37, pp. 2311-2316
- HUTTON, G.; VARGAS, A.; JALALI (2004) *Protection coatings of concrete and wood for fire and acid resistance*. Seminário Internacional "Geopolímeros, desenvolvimentos recentes e aplicações na engenharia", Org. UTAD e UBI, Portugal
- HU, S.; WANG, H.; ZHANG, G.; DING, Q. (2008) *Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag*. Cement and Concrete Composites Vol. 30, pp. 239-244.
- YEFREMOV, A. (2007) *Alkaline binders for refractory concretes on the basis of soluble silicates and aluminates of sodium*. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, pp. 717-724, Praga, República Checa
- YIP, C. K.; DEVENTER, S. J. S. (2003) *Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder*. Journal of Materials Science 38, pp. 3851-3860.
- JAARSVELD, J. G. S.; DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. (1989) *Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash*. Metall. Mater. Trans. B 29 B, pp.283-291.
- JAARSVELD, J. G. S.; DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. (1997) *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and Applications*. Minerals Engineering 10, pp. 659-669.
- 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
- JAARSVELD, J. G. S.; DEVENTER, J. (1999) *The effect of the alkali metal activator on the properties of fly-ash based geopolymers*. Ind. Eng. Res. 38, pp. 3932-3941.
- JAARSVELD, J. G. S.; DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. (2002) *The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers*. Chemical Engineering Journal 89, pp.63-73.
- JAARSVELD, J. G. S.; DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. (2003) *The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers*. Materials Letters, pp. 1272-1280.
- JAHANIAN, S.; ROSTAMI, H. (2001) *Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement*. Engineering Structures 23, pp. 736-742.
- JENSEN, V. (1993) *Alkali aggregate reaction in Southern Norway*. PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim Norway.
- JIANG, W.; SILSBEE, M.R.; BREVAL, E.; ROY, M.D. (1997) *Alkali-activated ceentitious materials in chemically aggressive environments*. Eds. J. F. Young, Mechanisms of chemically degradation of cement-based systems. E&FN SPON, pp. 289-296 London
- JONH, VANDERLEY M.(1995) *Cimentos de escória ativada com silicato de sódio*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- KHALIL, M.; MERZ, E. (1994) *Immobilisation of intermediate-level waste in geopolymers*. Journal of Nuclear Materials 2, pp. 141-148.
- KATZ, A. (1998) *Microscopic study of alkali-activation fly ash*. Cement and Concrete Research 28, pp. 197-208.
- KIRSCHNER, ANDREA; HARMUTH, HARALD (2004) *Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials*. Ceramics - Silicaty 48, pp. 117 - 120.
- KRIVENKO, P.; KOVALCHUK, G. (2002) *Heat resistant fly ash based geocements*. In proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne, Australia..

- KRIVENKO, P.; GUZIY, S. (2007) *Fire resistant alkaline portland cements*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.333-347, Praga, República Checa
- KRIVENKO, P.; MOKHORT, M.; PETROPAVLOVSKII, O.; VOZNIUK, G. (2007b) *Geocement glues and composite materials: Practical application*. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, pp. 397-412. Praga, República Checa
- KRIZAN, DARKO; ZIVANOVIC, BRANISLAV (2002) *Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements*. Cement and Concrete Research 32, pp.1181-1188.
- KONG, D.; SANJAYAN, J.; SAGOE-CRETENSIL, K. (2008) *Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures*. Journal of Materials Science Vol. 43, pp. 824-831.
- KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A.; MEHROTRA, S. (2007) *Novel geopolymeric building materials through synergistic utilization of industrial waste*. International Conference Alkali-Activated Materials, Research, Production and Utilization, pp. 429-446. Praga, República Checa
- LAHODNY-SARC, O.; KASTELAN, L. (1981) *The influence of pH on the inhibition of corrosion of iron and mild steel by sodium silicate*. Corrosion Science Vol.21, pp. 265-271
- LANGTON, C. A.; ROY, D.M. (1984) *Longevity of borehole and shaft sealing materials: characterization of ancient cement-based building materials: Scientific Basis For Nuclear Waste Management* 26, pp. 543-549.
- LATELLA, B.; PERERA, D.; ESCOTT, T.; CASSIDY, D. (2006) *Adhesion of glass to steel using geopolymer*. Journal of Materials Science Vol. 41, pp. 1261-1264.
- LEE, W. K. W.; DEVENTER, J. S. J. (2002) *The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements*. Cement and Concrete Research 32, pp.577-584.
- LEE, W. K. W.; DEVENTER, J. S. J. (2002a) *The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers*. Colloids and Surfaces 211, pp. 115-126.
- LEE, W.K.W; DEVENTER, J. S. J. (2007) *Chemical interactions between siliceous aggregates and low-Ca alkali-activated cements*. Cement and Concrete Research Vol. 37, pp. 844-855.
- MACPHEE, D.E. (1989) *Solubility and aging of calcium silicate hydrates in alkaline solutions at 25° C*.Journal of American Ceramic Society 72, pp. 646-654.
- MALINOWSKY, R.(1979) *Concretes and mortars in ancient aqueducts*. Concrete International 1, pp. 66-76
- MIRANDA,J. M.; FERNANDEZ- JIMENEZ, A.; GONZALEZ , A ; PALOMO, A. (2005) *Corrosion resistance in activated fly ash mortars*. Cement and Concrete Research 35, pp. 1210-1217.
- MOKHORT, M.; SUSSMILCH, J.; VOZNIUK, G. (2007) *Geocement materials for safety disposal of hazardous, toxic and radioactive wastes*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.469-482, Praga, República Checa
- MORRIS, J.; HODGES, S. (2005) *Corrosion of metals in fly ash-based geopolymers*. In Proceedings of the of 2005 Geopolymere Conference based, pp. 49-55.
- NEVILLE, A M. (1997) *Properties of concrete*. Fourth and Final Edition.
- NETO, A ACÁCIO; CINCOTTO, M. ALBA; WELLINGTON, LONGUINI REPETTE (2002) *Influência do teor de ativador e da idade de exposição na retração por secagem de argamassas com cimentos de escória ativada com silicato de sódio*. Boletim Técnico BT/PCC, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- OSÓRIO, P. D. L. (2006) *Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico*. Tese de Mestrado da Universidade do Minho.
- PALOMO, A.; GRUTZEK, M. W.; BLANCO, M. T. (1999) *Alkali – activated fly ashes. A cement for the future*. Cement and Concrete Research 29, pp. 1323-1329.
- PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M. T.; GRANIZO, M. L.; PUERTAS, F.; VASQUEZ, T.; GRUTZEK, M. W. (1999a) *Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin*. Cement and Concrete Research 29, pp. 997-1004.
- PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNANDEZ JIMENEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. (2004) *Alkaline activation on fly ashes. A Si NMR study of the reaction products*. J. Am. Ceramic. Soc. 87, pp. 1141-1145
- PAWLASOVA, S.; SKAVARA, F. (2007) *High-temperature properties of geopolymer materials*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.523-524, Praga, República Checa
- PERNÁ, I.; HANZLICEK, T.; STRAKA, P.; STEINEROVA, M. (2007) *Utilization of fluidized bed ashes in thermal resistance applications*. Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.527-537, Praga, República Checa.
- PERINET, G.; CONTENSON, H.; COURTOIS, L. (1980) *Etude mineralogique de vaisselles blanches de Ras-Shamra et Tell Ramad (Syrie)*. Compte Rendu Acad. Sci., pp. 143-144 Paris
- PINTO, A.; FERNANDES, P.; JALALI, S. (2002) *Geopolymer manufacture and applications – Main problems when using concrete technology*. In proceedings of 2002 Geopolymer Conference. Melbourne, Australia.
- PINTO, A.T. (2004) *Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino*. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho.
- PINTO, A.T.; VIEIRA, E. (2005) *Repairing of damaged stone in monuments and stone buildings*. In proceedings of 2005 Geopolymer Conference., pp.173-176 France
- PHAIR, J. W.; DEVENTER, J. S. J. (2001) *Effect of silicate activator ph on the leaching and material characteristics of waste based inorganic polymers*. Minerals Engineering 14, pp. 289-304.
- POITVIN, P. (1999) *Limestone aggregates concrete, usefulness and durability*. Cement and Concrete Research 21, 89-97
- PUERTAS, F. (1995) *Cementos de escórias activadas alcalinamente. Situacion actual y perspectivas de futuro*. Mater. Constr. 45, pp. 53-64
- 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 30, pp. 1625-1632.
- PUERTAS, F.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. (2003) *Mineralogical and microstrutural characterisation of alcali-activated fly ash/slag pastes*. Cement and Concrete Composites 25, pp. 287-292.
- PUERTAS, F.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; BLANCO-VARELA, M. T. (2004) *Pore solution in alcali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate*. Cement and Concrete Research 34, pp. 195-206.
- PUERTAS, F.; PALACIOS, M. (2005) *Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars*. Cement and Concrete Research 35, pp. 1358-1367.
- PURDON, A. O. (1940) *The action of alkalis on blast furnace slag*. Journal of the Society of Chemical Industry 59, pp. 191-202

- RAHIER, H.; VAN MELLE, B.; BIESEMANS, M.; WASTIELS, J.; WU, X. (1996) *Low temperatura synthesized aluminosilicate glasses. PartI. Low temperature reaction stoichimetry and structure of a model compound.* Journal of Materials Science 31, pp. 71-79.
- RAHIER, H.; SIMONS, W.; VAN MELLE, B.; BIESEMANS, M. (1997) *Low temperatura synthesized aluminosilicate glasses. PartIII. Influence of composition of the silica solution on production, structure and properties.* Journal of Materials Science 32, pp. 2237-2247
- REIS, M.O.; SILVA, A.M. (1997) *Reacções alkalis-silica. Recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão.* LNEC ITCM 23, Lisboa
- ROY, D.M.; LANGTON, C. A. (1989) *Studies of ancient concretes as analogs of cementitious sealing materials for repository in Tuff.* L A- 11527-MS Los Alamos Nacional Laboratory 1989
- ROY, D.M.; JIANG, W.; SILSBEE, M.R. (2000) *Chloride diffusion in ordinary blended and alkali-activated cement pastes.* Cement and Concrete Research 30, pp. 1879-1884
- ROWLES, M.; O'CONNOR, B. (2003) *Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite.* Journal of Materials Chemistry 13, pp. 1161-1165.
- ROSTOVSKAYA, G.; ILYIN, V.; BLAZHIS, A. (2007) *The service properties of the slag alkaline concretes.* Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.593-610, Praga, República Checa
- SALVADOR, S.; DAVIES, T. W. (1994) *Modelling of combined heating and dehydroxylation of kaolinite particles of fly ash calcinations; production of metakaolin.* Processing Adv. Mat. 9, pp. 128-135.
- SALVADOR, S. (1995) *Pozzolan properties of flash-calcined kaolinite. A comparative study with soak-calcinated products.* Cement and Concrete Research 25, pp. 102-112.
- SALVADOR, S. (2000) *A semi-mobile flash dryer/calciner unit manufacture pozzolana from raw clay soils - application to soil stabilization.* Construction and Building Materials 14, pp. 109-117.
- SARASWATHY, V.; MURALIDHARAN, S.; THANGAVEL, K.; SRINIVASAN, S. (2003) *Influence of activated fly ash on corrosion resistance and strength of concrete.* Cement and Concrete Research 25, pp. 673-680
- SILVA, M. G. (1998) *Influencia da cura térmica em pastas e argamassas de cimentos de escória de alto-forno.* Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- SILVA, MARISTELA GOMES; AGOPYAN, VAHAN (1998) *A influência da temperatura na hidratação dos cimentos de escória de alto-forno.* Boletim Técnico BT/PCC/204 Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- SILVA, ANTÓNIO MANUEL DOS SANTOS (2005) *Degradação do betão por reacções alcáli-silica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino na sua prevenção.* Tese de Doutoramento, Escola de Engenharia, Universidade do Minho.
- SIMS, I.; BROWN, B. (1998) *Concrete aggregates.* In: Hewlett PC, ed. Lea's Chemistry of cement and concrete, 4th edition, 903-989 London
- SHI, CAIJUN; WU, XUEQUAN; TANG, MINGSHU (1991) *Hydration of alkali-slag cements at 150° C.* Cement and Concrete Research 21, pp. 91-100.
- SHI, CAIJUN; DAY, ROBERT (1995) *A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements.* Cement and Concrete Research 25, pp. 1333-1346.
- SHI, CAIJUN (1996) *Strength pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars.* Cement and Concrete research 26, pp. 1789-1799.
- SHI, CAIJUN; STEGMANN, J. A (2000) *Acid corrosion resistance of different cementing materials..* Cement and Concrete Research 30, pp. 803-808.

- SONG, S.; SOHN, D.; JENNINGS, H M; MASON, T. O. (2004) *Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag*. Materials science 35, pp. 249-257.
- SONG, X.; MAROSSZEKY, M.; BRUNGS, M.; MUNN, R. (2005) *Durability of fly ash based geopolymer concrete against sulphuric acid attack*. 10th International Conference on the Durability of Building Materials and Components, Lyon France.
- SHKOLNICK, Y. (1986) *Physicochemical principles of the hydraulic activity of blast furnace slag*. Eighth International Congress for Chemistry of Cement Theme 3, pp. 133-136 Rio de Janeiro.
- STADE, H. (1989) *On the reaction of CSH with alkali hydroxides*. Cement and Concrete Research 19, pp. 802-810
- STANTON, T.E. (1940) *Influence of cement and aggregate on concrete expansion*. Eng. News Record 1, pp. 50-61.
- STERN, N. (2006) *Stern review on economics of climate change*. Cambridge University Press
- SWANEPOEL, J. C.; STRYDOM, C. A. (2002) *Utilization of fly ash in a geopolymeric material*. Applied Geochemistry 17, pp. 1143-1148.
- 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.
- TALLING, B.; BRANDSTETR, J. (1989) *Present state and future of alkali-activated slag concretes*. 3rd International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. 1519-1546 Trondheim Norway
- TAZAWA, E.; MYAZAWA (1995) *Experimental study on mechanism of autogenous concrete shrinkage of concrete*. Cement and Concrete Research 25, pp. 1633-1638
- THENG, B.K.G (1974) *The chemistry of clay-organic reactions*. John Wiley and Sons, Inc, 343
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2005) *Tendências no Desenvolvimento Sustentável: Investigação sobre o desenvolvimento de ligantes de baixas emissões a partir de resíduos de minas*. Engenharias 2005. Universidade da Beira Interior. Covilhã.
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2005a) *Geopolymeric Binder Using Tungsten Mine Waste: Preliminary Investigation*. In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress, pp.93-98. S. Quentin, France
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2006) *Bond strength between concrete substrate and repair materials. Comparisons between Tungsten mine waste geopolymeric binder versus current commercial repair products*. In Proceedings of the 7th International Congress on Advances in Civil Engineering, n° 482, 10 p, Turquia.
- TORGAL, F. PACHECO (2007) *Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira*. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, 433 PP.
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2007) *Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders*. Cement and Concrete Research Vol. 37, pp. 933-941
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2007a) *Ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Resistência ao desgaste e ao ataque ácido*. Revista de Engenharia Civil da Universidade do Minho n° 31, pp.67-76.
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2007b) *Evaluation of inorganic polymer as adhesive material for repair of reinforced concrete by CFRP strips* 12th International Congress on Polymers on Concrete, pp. 365-371, Edited by Kyu - Seok - Yeon, Coreia do Sul

- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2007c) *Ligantes obtidos por ativação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Resistência ao desgaste e ao ataque ácido* Revista de Engenharia Civil da Universidade do Minho n° 31, pp.67-76.
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2008) *Adhesion characterization of tungsten mine waste geopolymetric binder. Influence of OPC concrete substrate surface treatment.* Construction and Building Materials Vol. 22, pp. 154-161.
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2008a) *Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymetric binders.* Construction and Building Materials, Vol.22, pp.1939-1949
- TORGAL, F. M. ALVES S. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, SAID (2008b) *Properties of tungsten mine waste geopolymetric binder.* Construction and Building Materials, Vol.22, pp. 1201-1211
- VARAS, M.J.; BUERGO, M.A.; FORT, R. (2005) *Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification.* Cement and Concrete Research 35, pp. 2055-2065
- VARELA, B.; PRIVORTSKAYA, N. (2005) *The use of geopolymers as concrete coatings for fire protection.* In proceedings of 2005 Geopolymer Conference, pp. 209-211 France
- VINSOVA, H.; JEDINAKOVA-KRIZOVA; GRIC, L.; SUSSMILCH, J. (2007) *Immobilization of toxic contaminants into aluminosilicate matrixes.* In Proceedings of the 2007- Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization 3rd Conference, pp.735-736, Praga, República Checa
- WANG, SHAO DONG (1991) *Review of recent research on alkali-activated concrete in china.* Magazine of Concrete Research 5154, pp. 29-35.
- WANG, SHAO-DONG; SCRIVENER, KAREN; PRATT, P. (1994) *Factors affecting the strength of alkali-activated slag.* Cement and Concrete Research 24, pp. 1033-1043.
- WANG, SHAO-DONG (1995) *Alkaline activation of slag.* PhD dissertation, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London
- WANG, SHAO-DONG; SCRIVENER, KAREN (1995) *Hydration products of alkali activated slag cement.* Cement and Concrete research 25, pp. 561-571.
- WANG, HONGLING; LI, HAIHONG; YAN, FENGYUAN, YAN (2005) *Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer.* Colloids and Surfaces 268, pp. 1-6.
- WARD, M.A. (1991) *Hardened mortar and concrete with fly ash. Chemical resistance.* Ed. K. Wesche, Fly ash in concrete. Properties and Performance, Rilem Report n° 7, E&FN SPON/Chapman & Hall, pp. 133-135.
- WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K.; BROWN, T.; SONG, S. (2005) *Effects of aluminates on the formation of geopolymers.* Materials Science & Engineering 117, pp. 163-168.
- WITTMANN, F.H. (1976) *On the action of capillarity pressure in fresh concrete.* Cement and Concrete Research 6, pp. 49-56
- WOOD, J.G.; JOHNSON, R.A. (1993) *The appraisal and maintenance of structures with alkali-silica reaction.* The structural engineer, 71 n°2
- XIE, ZHAOHU; XI, YUNPING (2001) *Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash.* Cement and Concrete Research 31, pp. 1245-1249.
- XU, HUA; DEVENTER, J.S.J. (2000) *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals.* International Journal of Mineral Processing 59, pp. 247-266.
- XU, HUA; DEVENTER, J. S. J. (2001) *Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures.* Industrial & Engineering Chemistry Research 40, pp. 3749-3756

XU, HUA; DEVENTER, J. S. J.; JANNIE S. J. (2002) *Geopolymerisation of multiple minerals*. Minerals Engineering 15, pp. 1131-1139.

XU, HUA; DEVENTER, J. S. J.; JANNIE S. J. (2003) *The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars*. Colloids and surfaces 216, pp. 27- 44.

ZHANG, XIANG ZHANG (1998) *Greenhouse gas emission trading and the world trading system*. Journal of World Trade 32 (1998) 219-239 .

ZHIHUA, PAN; DONGXU, LI; JIAN, YU; NANRY, YANG (2002) *Hydration products of alkali-activated slag red mud cementitious material*. Cement and Concrete Research 32, pp. 357-362.

ZHIHUA, PAN; DONGXU, LI; JIAN, YU; NANRY, YANG (2003) *Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material*. Cement and Concrete Research 33, pp. 1437-1441.

9

Índice de Figuras

Capítulo 1:

Figura 1.1: Artefacto em pedra calcária do Museu do Louvre	15
Figura 1.2: Tipos de Pol(sialatos)	16
Figura 1.3: Unidades cristalinas básicas dos minerais aluminosilicatados:	16
Figura 1.4: Curvas de libertação de calor em amostras activadas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio	21
Figura 1.5: Calor de hidratação em escórias activadas alcalinamente	22
Figura 1.6: Microestrutura da activação alcalina das cinzas volantes	24
Figura 1.7: Microestrutura em função da razão Si/Al	30

Capítulo 2:

Figura 2.1: Instalação semi-móvel de produção de pozolanas por calcinação instantânea	33
Figura 2.2: Instalação industrial de produção de pozolanas por calcinação instantânea	34
Figura 2.3: Espectros de infravermelhos para a calcinação do caulino a 750 °C durante vários tempos de exposição	37
Figura 2.4: Resistência à compressão em função da razão	45
Figura 2.5: Formação simultânea de gel geopolimérico	48
Figura 2.6: Variação da resistência à compressão em função da percentagem de Ca(OH)_2 para diversas concentrações do hidróxido de sódio	49
Figura 2.7: Adição do activador aos componentes sólidos	50
Figura 2.8: Selagem dos provetes com película plástica	53

Capítulo 3:

Figura 3.1: Moldagem de ligante à base de metaculino activado alcalinamente, com recurso a martelo	57
Figura 3.2: Ensaio de abaixamento com o cone de Abrahms	59
Figura 3.3: Relação entre o pH e o módulo de sílica	61
Figura 3.4: Retracção em pastas de escórias	65

Figura 3.5: Fendilhação superficial em betões à base de escórias activadas alcalinamente	66
Figura 3.6: Fendilhação por retracção em pastas de escórias activadas com silicato de sódio	67
Figura 3.7: Relação entre porosidade e resistência para argamassas de cimento Portland (PC) e de escórias activadas alcalinamente:	70
Figura 3.8: Resistência à compressão e módulo de elasticidade em ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino	72
Figura 3.9: Influência da estrutura química nas aplicações de ligantes geopoliméricos	73
Figura 3.10: Relação entre a resistência à compressão e o módulo de elasticidade	74
Figura 3.11: Representação esquemática da microestrutura do betão nas proximidades dos agregados	75
Figura 3.12: Aderência entre betões correntes e argamassas activadas alcalinamente.	76
Figura 3.13: Microestrutura da zona de ligação entre betão corrente e argamassa activada alcalinamente	77
Capítulo 4:	
Figura 4.1: Resistência aos ácidos	80
Figura 4.2: Resistência aos ácidos: Em cima provetes de geopolímeros e em baixo provetes de betão CPN	83
Figura 4.3: Provetes de pasta activada alcalinamente	85
Figura 4.4: Resistência ao fogode placas de betão activado alcalinamente	85
Figura 4.5: Resistência ao fogo	86
Figura 4.6: Placas obtidas por activação alcalina sujeitas a fase térmica. São visíveis dois termopares aplicados na face posterior da placa	87
Figura 4.7: Resistência ao desgaste por impacto no ensaio de Los Angeles	88
Figura 4.8: Resistência ao desgaste por impacto no ensaio de Los Angeles	89
Figura 4.9: Ensaio ASTM C227	92

Figura 4.10: Betão activado alcalinamente ao fim de 10 meses	93
Capítulo 5:	
Figura 5.1: Manilhas de 1500 mm de diâmetro para redes de águas residuais	98
Figura 5.2: Travessa para linha ferroviária em betão geopolimérico	100
Figura 5.3: Travessas monobloco colocadas em serviço	101
Figura 5.4: Pré-fabricados de betão activado alcalinamente	101
Figura 5.5: Blocos de pavê em betão activado alcalinamente	102
Figura 5.6: Ensaio de impacto por queda	103
Figura 5.7: Ombreira de granito	105
Capítulo 6:	
Figura 6.1: Imobilização de resíduos radioactivos	109
Figura 6.2: Tipologia dos resíduos industriais	113
Figura 6.3: Mapa de Portugal	114
Figura 6.4: Minas da Panasqueira	115
Figura 6.5: Influência da temperatura de calcinação interna das lamas	116
Figura 6.6: Influência do tempo e temperatura de calcinação na resistência à compressão de argamassas AALRM	117
Figura 6.7: Secção de provete de argamassa AALRM após ensaio de flexão	118
Figura 6.8: Resistência à compressão de argamassas AALRM	119
Figura 6.9: Imersão em ácido nítrico ao fim de 24 horas	120
Capítulo 7:	
Figura 7.1: Evolução do custo do betão CPN por metro cúbico, com o aumento do custo do cimento portland	127
Figura 7.2: Evolução do rácio custo do betão CPN versus resistência, com o aumento do custo do cimento portland	127
Figura 7.3: Rácio custo/resistência ao corte para as diversas soluções de reparação analisadas	131

10

Índice de Tabelas

Capítulo 1:

Tabela 1.1: Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por activação alcalina e cimentos alcalinos	11
--	----

Capítulo 2:

Tabela 2.1 - Frequências de vibração de espectros de infravermelhos típicas de minerais e outros compostos orgânicos	36
--	----

Capítulo 3:

Tabela 3.1: Influência da cal no tempo de presa de ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino	62
Tabela 3.2: Amassaduras que não foram colocadas nos moldes devido a presa muito rápida	63

Capítulo 4:

Tabela 4.1: Percentagem de resistência residual de amostras submetidas a um aumento de temperatura	84
Tabela 4.2: Resistência à compressão após ciclos de gelo-degelo	87

Capítulo 6:

Tabela 6.1: Raio iónico de alguns iões	110
Tabela 6.2: Comparação entre a eficiência de imobilização de metais pesados de lamas de minas em ligantes activados alcalinamente	110

Capítulo 7:

Tabela 7.1: Betões: Composição e resistência á compressão	125
Tabela 7.2: Custo dos betões (só materiais)	125
Tabela 7.3: Custos dos materiais e das argamassas de reparação	130

