



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura

Ativação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira incorporando vidro moído

José Miguel Rocha Filipe

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor João Paulo de Castro Gomes
Co-Orientador: Prof. Doutor Alexandre Silva de Vargas (Universidade de Feevale,
Brasil)

Covilhã, junho de 2013

Agradecimentos

Ao Professor Doutor João Paulo de Castro Gomes do Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura da Universidade da Beira Interior, agradeço pela orientação científica, pelo apoio e incentivo e a disponibilidade prestada durante a elaboração do presente trabalho.

Ao Professor Doutor Alexandre Silva de Vargas do Universidade de Feevale, Brasil, agradeço por toda colaboração quer enquanto co-orientador científico do presente trabalho, quer enquanto como conselheiro no sentido de ajudar a ultrapassar as dificuldades surgidas ao longo do trabalho.

Ao Professor Doutor Abílio Silva do Departamento de Engenharia Electromecânica da Universidade da Beira Interior, agradeço pela disponibilização do equipamento de ensaio granulométrica laser (LS200), e as explicações do funcionamento do equipamento e também a ajuda na realização do ensaio.

A Mestre Ana Paula Gomes do Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior, pelo apoio na determinação da composição de óxidos e a imagem microscópica das lamas residuais.

Ao Sr. Jorge Miguel dos Santos Bento, Técnico do Laboratório de Construção - Durabilidade, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade da Beira Interior, agradeço a ajuda prestada nomeadamente na recolha das lamas residuais das Minas da Panasqueira e na realização dos ensaios mecânicos, entre outras.

Ao Dr. Luís Antonio Ferreira Matias do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, agradeço a ajuda prestada na realização dos ensaios FTIR.

Aos meus colegas de curso que contribuíram de maneira directa ou indirecta para a realização deste trabalho agradeço a amizade e o apoio.

A minha namorada e a todos os colegas e amigos que fazem parte da minha vida

A toda a minha família que ao longo destes anos me deu o apoio e ajuda necessária.

Do fundo do coração deixo um enorme obrigado aos meus pais e a minha irma pelo apoio constante ao longo deste trajecto académico, sem eles nada teria sido possível. Nunca esquecerei tudo o que fizeram por mim. Obrigado.

Resumo

A produção de geopolímeros a partir do reaproveitamento de lamas residuais das minas da Panasqueira permite não só diminuir o impacto ambiental provocado pelo seu depósito a superfície, mas também reduzir o nível de emissões de gases com efeito estufa através do desenvolvimento de um ligante alternativo ao cimento Portland.

Neste trabalho apresenta-se um estudo sobre a ativação de argamassas geopoliméricas produzidas com lamas residuais das minas da panasqueira incorporadas com vidro moído.

O estudo consistiu em produzir misturas geopoliméricas de lamas residuais com diferentes percentagens de vidro moído com intuito de avaliar a ativação alcalina e o comportamento mecânico. Para tal, foram utilizadas lamas naturais e lamas com tratamento térmico, tendo-se verificado melhores resultados nas primeiras lamas naturais.

Efetou-se a caracterização dos materiais de modo a melhor compreender as suas propriedades físicas e químicas.

Desenvolveu-se um software para analisar as razões molares e obter as quantidades de materiais necessárias para a produção das misturas.

Estudou-se o comportamento mecânico das argamassas recorrendo a ensaios de resistência à compressão e analisou-se a formação de compostos inorgânicos por intermédio de análises de FTIR.

As misturas foram realizadas utilizando percentagens de lamas entre 60% a 100% em relação ao vidro moído, curadas em condições controladas, com temperaturas de 20°C e 60°C e com e sem trocas de humidade com o ambiente.

As resistências mais elevadas (65 MPa na idade de 28 dias) foram atingidas pelas amostras contendo 20% de vidro moído, o que mostra que esta composição foi a ideal neste trabalho.

Concluí-se que as argamassas produzidas com percentagens de vidro moído inferiores a 25% apresentam um comportamento mecânico muito bom, no entanto as argamassas com percentagens de vidro inferiores a 5% exibem uma ativação alcalina mais retardada.

Palavras-chave

Geopolímeros, Ativação alcalina; Resistência à compressão; Lamas residuais; Vidro moído

Abstract

Development of geopolymers by reusing waste mud from Panasqueira mining allows to reduce the environmental impact caused by its deposit on surface and reduce the emissions of greenhouse gases by developing an alternative to Portland cement.

This dissertation presents a study on the feasibility of alkali activation of waste mud (from Panasqueira mining) blended with ground waste glass.

The study consisted in the production of geopolimeric mixes with different percentages of waste mud and ground waste glass in order to assess the alkaline activation synthesis and mechanical strength gain. Thus, the study was carried on with natural waste mud (as deposit) and waste mud with heat treatment (calcinated), and better mechanical behavior was found out when using natural waste mud.

Initially, a characterization of precursor materials was carried on, in order to better understand its physical and chemical properties.

A software was developed to analyze and obtain the molar quantities of materials required for production of the mixtures.

The mechanical properties of mortar was evaluated by using compressive strength testing and formation of organic compounds was analysed by FTIR.

The mixtures were produced using waste mud percentages between 60% and 100% over the ground glass, cured under controlled conditions, with temperatures of 20°C and 60°C, with and without moisture exchange with the environment.

The higher compressive strength (65 MPa at 28 days of age) were achieved for samples containing 20% ground glass, which shows that this was the optimal composition obtained in this work.

It was concluded that mortars produced with percentages less than 25% ground glass exhibit a very good mechanical behavior, however mortars with ground glass percentage less than 5% showed a slow alkaline activation synthesis.

Keywords

Geopolymers; Alkali activation; Compressive strength; Mining waste mud; Ground glass

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos do trabalho	3
1.3. Estrutura e conteúdo do trabalho	5
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica	6
2.1. Enquadramento.....	6
2.2. Ativação alcalina ou geopolimerização.....	6
2.2.1. Considerações gerais.....	6
2.2.2. Formação de geopolímeros	7
2.3. Hidratação do cimento Portland versus geopolimerização	8
2.4. Influência da cura e da temperatura.....	12
2.5. Resistência à compressão.....	13
2.6. Tipo de ativadores	14
2.7. Tipo de misturas e precursores	15
2.8. Vantagens e aplicações industriais dos geopolímeros.....	18
2.9. Incentivo à produção e utilização dos materiais geopoliméricos	21
Capítulo 3 – Programa experimental	23
3.1. Descrição geral da metodologia.....	23
3.2. Processamento e caracterização dos materiais.....	24
3.2.1. Tratamento térmico	25
3.2.2. Moagem.....	25
3.2.3. Composição química.....	26
3.2.4. Densidade.....	27
3.2.5. Superfície específica.....	27
3.2.6. Análise granulométrica a laser	28
3.2.7. Análise da microestrutura	29
3.3. Definição do tipo de misturas em estudo.....	29
3.4. Ensaio de caracterização das argamassas	32
3.4.1. Ensaio de resistência à compressão	33
3.4.2. Influência da cura na resistência à compressão	34
3.4.3. Ensaio de FTIR.....	35
Capítulo 4 – Materiais	37
4.1. Considerações gerais	37
4.2. Materiais precursores.....	37
4.2.1. Caracterização das lamelas das minas da Panasqueira.....	38

4.2.1.1.	Origem, obtenção e transporte das lamas residuais.....	38
4.2.1.2.	Composição química.....	39
4.2.1.3.	Densidade	41
4.2.1.4.	Superfície específica.....	41
4.2.1.5.	Análise granulométrica a laser.....	41
4.2.1.6.	Análise microscópica.....	42
4.2.2.	Caracterização do vidro moído	43
4.2.2.1.	Origem e obtenção	43
4.2.2.2.	Composição química.....	43
4.2.2.3	Densidade	44
4.2.2.4.	Superfície específica.....	44
4.2.2.5.	Análise granulométrica a laser.....	45
4.2.2.6.	Análise microestrutura.....	45
4.3.	Ativadores alcalinos	46
4.3.1.	Caracterização do silicato de sódio	46
4.3.2.	Caracterização do hidróxido de sódio.....	47
Capítulo 5 – Ativação alcalina.....		49
5.1.	Introdução	49
5.2.	Dimensões e formas	49
5.3.	Metodologia de cálculo.....	49
5.4.	Preparação dos materiais	54
5.4.1.	Composição e dosagens das misturas	54
5.4.2.	Pesagem dos constituintes.....	54
5.5.	Execução dos corpos de prova	55
5.5.1.	Elaboração da mistura.....	55
5.5.2.	Colocação e compactação da argamassa	57
5.5.3.	Cura dos corpos de prova.....	58
Capítulo 6 - Resultados, análise e conclusões		60
6.1.	Evolução da resistência à compressão.....	60
6.1.1.	Fase inicial: misturas de 25%, 50% e 75% de vidro	60
6.1.2.	Segunda fase: misturas de 75% de vidro moído e 25% lamas D com diferentes curas	63
6.1.3.	Terceira fase: misturas com 5% a 40% de vidro moído	64
6.1.4.	Quarta fase: misturas com 15% a 30% de vidro moído e ativador de 8M e 10M.....	67
6.2.	Análise das razões molares Vs resistência à compressão	71
6.3.	Análise da formação de compostos orgânicos.....	77

6.4. Síntese conclusões	84
6.5. Propostas de Trabalhos Futuros	85
Referências Bibliográficas	87
Anexos	94

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Modelo teórico da estrutura geopolimérica Adaptado a)[33] b)[34]	10
Figura 2.2 - Modelo conceitual para geopolimerização.[35].....	11
Figura 2.3 - Geopolímeros desenvolvidos em diferentes aplicações [85] adaptado por [35].....	20
Figura 3.1 – Forno estático (mufla)	25
Figura 3.2 - Los Angeles.....	26
Figura 3.3 – Microscópio electrónico de varrimento com detetor de energia dispersiva de raio-X (MEV/EDX).	27
Figura 3.4 - Picnómetro de hélio, Micromeritics AccuPyc 1330	28
Figura 3.5 - Permeabilímetro de blaine, MODELO ACMEL LABO BSA1	28
Figura 3.6 - Beckman Coulter IS 200	29
Figura 3.7 - Prensa e dispositivo utilizado no ensaio à compressão.....	34
Figura 3.8 - Cura dos provetes em estufa a 60°	Erro! Marcador não definido.
Figura 3.9 - Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10	35
Figura 4.1 - Barragem nº 2 de depósito das lamas das Minas da Panasqueira.	38
Figura 4.2 - Barragem nº 3 ainda em fase de construção.....	39
Figura 4.3 - Vista aérea das Minas da panasqueira com a localização das 3 barragens. 39 Fonte Google Earth data da fotografia: 6/5/2005	39
Figura 4.4 - Gráfico de análise granulométrica da lama DC e D.....	42
Figura 4.5 - Imagem microscópica da lama natural desagregada (D). Fonte [32]	42
Figura 4.6 - Imagem microscópica da lama desagregada calcinada (DC) Fonte[32].....	43
Figura 4.7 - Gráfico da análise granulométrica do vidro moído.....	45
Figura 4.8 - Imagem microscópica do vidro moído.....	46
Figura 4.9 - Dissolução do hidróxido de sódio no misturador (esquerda), hidróxido de sódio com concentração de 10 molar na imagem (direita).	48
Figura 5.1 – <i>Layout</i> da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX	51
Figura 5.2 - Canto superior direito da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX.....	52
Figura 5.3 - Canto superior esquerdo da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX.....	52
Figura 5.4 - Canto inferior esquerdo da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX.....	53
Figura 5.5 - Canto inferior direito da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX.....	53
Figura 5.6 - Pesagem dos constituintes com a balança de precisão RADWAG PS6000/C/2.	55

Figura 5.7 - Diluição do silicato e hidróxido de sódio	56
Figura 5.8 - Adição do precursor e água com os ativadores	56
Figura 5.9 - Mistura de todos os componentes.....	57
Figura 5.10 - Colocação da argamassa nos moldes de acrílico	57
Figura 5.11 - Molde de acrílico totalmente preenchido com argamassa	58
Figura 5.12: Cura dos corpos de prova selados em filme de plástico, em estufa a 60°C 59	
Figura 5.13: Cura dos corpos de prova à temperatura e humidade relativa ambientes...59	
Figura 6.1 - Rotura típica após ensaio de resistência a compressão (25%L-75%G)	60
Figura 6.2 - Gráfico da evolução da resistência a compressão (25%L-75%G), com lamas D e DC.	61
Figura 6.3 - Gráfico da resistência a compressão da mistura Geo50L-50G-10M para lamas D e DC	61
Figura 6.4 - Gráfico da resistência a compressão da mistura Geo75L-25G-10M para lamas D e DC.	61
Figura 6.5 - Gráfico da evolução da resistência a compressão da mistura Geo75L-25G-10M sujeita a diferentes tipos de cura para argamassas com lama D.	63
Figura 6.6- Gráfico da evolução da resistência à compressão aos 3 dias de cura de misturas com 5% a 40% de vidro moído.....	65
Figura 6.7- Gráfico da resistência à compressão aos 7 dias de cura de misturas com 5% a 40% de vidro moído	65
Figura 6.8- Gráfico da evolução da resistência à compressão aos 14 dias de cura das misturas com 5% a 40% de vidro moído.....	66
Figura 6.9- Gráfico da resistência à compressão aos 28 dias de cura das misturas com 5% a 40% de vidro moído	67
Figura 6.10- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo70L-30G-10M e Geo70L-30G-8M.....	68
Figura 6.11- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo75L-25G-10M e Geo75L-25G-8M.....	69
Figura 6.12- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo80L-20G-10M e Geo80L-20G-8M.....	70
Figura 6.13- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo85L-15G-10M e Geo85L-15G-8M.....	70
Figura 6.14- Espetros FTIR de argamassas com 7 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 8M.....	79
Figura 6.15- Espetros FTIR de argamassas com 7 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 10M.....	79
Figura 6.16- Espetros FTIR de argamassas com 14 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 8M.....	81
Figura 6.17- Espetros FTIR de argamassas com 14 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 10M.....	81
Figura 6.18- Espetros FTIR de argamassas com 28 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 8M.....	82

Figura 6.19- Espectros FTIR de argamassas com 28 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 10M.	82
Figura 6.20- Sobreposição de espectros FTIR das todas as argamassas produzidas na fase 4 com 28 dias de cura	83
Figura 6.21- Espectros FTIR de argamassas com 28 dias de cura e principais bandas....	83

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Frequências de vibração de espectros de infravermelhos.....	18
típicas de minerais e outros compostos orgânicos. Adaptado [74].....	18
Tabela 3.1 - Tabela de ensaios realizados para a caracterização dos precursores	24
Tabela 3.2 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 1	30
Tabela 3.3 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 2	30
Tabela 3.4 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 3	31
Tabela 3.5 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 4	32
Tabela 3.6 - Tabela de ensaios de caracterização das argamassas	33
Tabela 4.1 - Composição química elementar em percentagem	40
Tabela 4.2 - Composição química em percentagem óxidos	40
Tabela 4.3 – Densidade das lamas residuais	41
Tabela 4.4 – Superfície específica das lamas residuais	41
Tabela 4.5 - Composição química em percentagem elementar	44
Tabela 4.6 - Composição química em percentagem óxidos	44
Tabela 4.7 - Densidade do Vidro Moído	44
Tabela 4.8 - Superfície específica do Vidro Moído.....	45
Tabela 4.9 - Composição química do silicato de sódio em percentagem elementar	47
Tabela 5.1 – Razões molares utilizadas como base	49
Tabela 6.1- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 1 e 2 com as razões estabelecidas por Kamaloo <i>et al.</i>	72
Tabela 6.2- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 1 e 2 com as razões estabelecidas por Davidovits.	72
Tabela 6.3- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 3 com as razões estabelecidas por Kamaloo <i>et al.</i>	73
Tabela 6.4- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 3 com as razões estabelecidas por Davidovits.	74
Tabela 6.5 Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 4 com as razões estabelecidas por Kamaloo <i>et al.</i>	75
Tabela 6.6 Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 4 com as razões estabelecidas por Davidovits.	75
Tabela 6.7- Razões molares estabelecidas por Davidovits, Kamaloo <i>et al</i> e razões molares ideais obtidas no estudo	76
Tabela 6.8- Bandas vibracionais (IR) características de materiais activados alcalinamente (adaptado de [109]).....	78
Tabela 6.9- Razões ideais obtidas no estudo	85

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Al - Alumínio

Al_2O_3 - Óxido de alumínio

As - Arsênio

Ba - Bário

Ca - Cálcio

CaO - Cal

CO_2 - Dióxido de carbono

CSH - Calcium silicate hydrates

Cu - Cobre

D - Desagradado

DC - Desagregado e calcinado

EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy

Fe_2O_3 - Óxido de ferro

FTIR - Infravermelho por transformada de Fourier

H_2O - Água

HR - Humidade relativa

IV - Radiação infravermelha

K - Potássio

K_2O - Óxido de potássio

LDC - Lama desagregada e calcinada

M - Molar

MEV - Microscopia eletrónica de varrimento

MgO - Óxido de magnésio

Mn - Manganês

Na_2O - Óxido de sódio

NaOH - Hidróxido de sódio

O - Oxigénio

OH^- - Hidroxido

OSO - Oés-sudoeste

Ra_2O - Óxido de sódio e óxido de potássio

R_2O - Óxido de sódio ou óxido de potássio

S - Enxofre

SiO_2 - Dióxido de silício

Si - Silício

SO_3 - Óxido sulfúrico

VM - Vidro moído

Ti - Titânio

W - Tungsténio

Zn - Zinco

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Enquadramento

As alterações ambientais e a sua ingerência com a saúde pública estão presentes nos discursos e práticas sanitárias a datar de meados o século XIX, consequência da revolução industrial vivenciada um pouco por todo o mundo no início do século. Os impactos da industrialização e urbanização sobre as condições sanitárias e de saúde eram inicialmente minimizados pelas classes políticas justificando-as como danos colaterais da evolução mundial, porém a partir de 1970 e dada a intensificação dos danos gerados pela industrialização massiva iniciou-se um movimento ambientalista que visava a defesa da saúde e qualidade de vida humana determinados por fatores ambientais, originando um novo campo denominado de saúde ambiental. As questões ambientais passaram doravante a merecer maior atenção por parte dos líderes mundiais, levando a criação de medidas de combate a poluição atmosférica.

Em fevereiro de 2005 entra em vigor o “Protocolo de Quioto”, que visa a redução de emissão de gases de efeito de estufa entre 2008 e 2012 para 5,2% em relação aos níveis apresentados em 1990. Os países membros do protocolo representam 55% das emissões globais, estando entre eles alguns dos mais poluentes como Estados Unidos da América, Rússia e Japão [1].

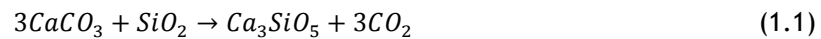
Apesar das medidas implementadas nos diversos países mundiais, e de acordo com estudos realizados sobre a distribuição global das doenças, o número de mortes devido a problemas relacionados com a poluição do ar atingiu um pico de 3,2 milhões de pessoas em 2010 quando em 2000 se registavam cerca de 800 mil pessoas. A Ásia é principal responsável por este aumento registando cerca de 2 milhões mortes por ano [2].

O relatório da Agencia Europeia para o meio ambiente revela que cerca de um terço dos moradores das cidades europeias está exposto a níveis de concentração de gases acima dos estabelecidos pela União Europeia, estimando-se que caso não se tomem medidas estes níveis possam provocar aproximadamente 200 mil mortes por ano [3].

A União Europeia no relatório ambiental de 2010 estabeleceu como objetivo a longo prazo a redução de CO_2 em 80% até 2050 o que por consequência irá reduzir o aquecimento global. O cumprimento destas medidas esta diretamente relacionado com as reestruturações necessárias nas principais fontes de emissão de gases como o setor energético e transportes [4].

A indústria da construção é além dos já referidos um dos principais responsáveis pelas emissões de CO_2 na atmosfera terrestre, ao qual a produção de cimento Portland pertence a grande fatia dessa poluição. As emissões de CO_2 atingem os 969 kg por cada tonelada de clínquer produzido, e são o resultado da descarbonização de calcário e do conjunto de necessidades energéticas consumidas na produção do clínquer. A descarbonização do calcário

resulta da reação obtida na equação seguinte (1.1) e liberta para atmosfera 579 kg CO_2 , os combustíveis utilizados libertam aproximadamente 390 kg de CO_2 [5].



O desenvolvimento do setor da construção principalmente nos países asiáticos levou a um desenvolvimento acentuado da produção mundial de cimento Portland, o crescimento de 1970 para 2005 foi de aproximadamente 285%, onde foram produzidas 2284 Milhões de toneladas. Os principais responsáveis pelo acréscimo foram os países em desenvolvimento como é caso da China que produziu em 2005 47% da produção mundial [6].

O diagnóstico dos dados sobre a emissão de gases efeito de estufa torna imperativo a formulação de novas estratégias que levem a sua redução, no caso do cimento Portland uma alternativa pertinente será o desenvolvimento de novos ligantes que apresentem um desempenho ambiental superior bem como uma maior durabilidade. De acordo com Flaga as estruturas de betão armado construídas com cimento Portland evidenciam a durabilidade como a sua grande lacuna, referindo inclusive que a vida útil prevista destas estruturas tem diminuindo ao longo dos anos, situando-se nos dias de hoje nos 50 anos [7].

Os ligantes obtidos por ativação alcalina estudados a alguns anos pela comunidade científica constituem uma alternativa ao cimento Portland, no entanto o seu custo de produção superior e falta de desenvolvimento técnico não têm permitido a sua exploração comercial. Ainda assim o estudo destes ligantes tem sido amplamente desenvolvido em virtude da necessidade de ligantes com durabilidade e desempenho ambiental superior ao cimento Portland.

Vulgarmente denominados de geopolímeros, os ligantes obtidos por ativação alcalina resultam da ligação de aluminossilicatos com uma solução alcalina dando origem a uma mistura amorfa a semi-cristalina de presa rápida e com elevada resistência em curto espaço de tempo. Entretanto, este comportamento está condicionado aos materiais precursores utilizados, a (os) activador (es) e a (s) sua (s) concentração (ões).

Segundo Davidovits (ano) os geopolímeros apresentam características mecânicas, químicas e de durabilidade muito interessantes para a construção civil. O autor toma como exemplo do uso dos geopolímeros a aplicação do geopolímero bastante elevada, segundo Davidovits a demonstração mais ampla da capacidade dos ligantes são os blocos das pirâmides do Egipto que terão origem geopolimérica apresentando na sua constituição entre 93% a 97% (segundo Davidovits, as rochas calcárias utilizadas como precursores geopoliméricos apresentavam grandes quantidades de caulim em sua composição) foram utilizadas para a construção de algumas construções antigas de elementos de calcário natural e entre 3% a 7% de material de ligação constituído por argila caolinítica e cal hidratada [8].

Estudos efetuados sobre ligantes obtidos por ativação alcalina de materiais aluminossilicatos têm-se intensificado ao longo dos anos porém o domínio completo deste ligante ainda está longe de ser alcançado. Sabe-se que estes materiais exibem maior

reatividade quando sofrem tratamento térmico no entanto a especificidade do tratamento é variável de acordo com o material. Os materiais aluminossilicatos podem ser geologicamente análogos e apresentarem comportamentos térmicos distintos, não só por apresentarem composições químicas diferentes mas também por exibirem algum grau de contaminação [9].

Nos dias de hoje existem quantidades abundantes de resíduos minerais aluminossilicatos que possuem teores elevados de metais alcalinos e ou sulfuretos, porém não exibem qualquer capacidade pozolânica o que regulamentarmente inibe a sua utilização nos betões correntes. O seu reaproveitamento fica restrito a sua utilização como material de base para ligantes ativados alcalinamente [10].

As lamas residuais das Minas da Panasqueira são exemplo do conjunto de resíduos minerais anteriormente referidos. As minas situam-se a cerca de 30km a OSO de cidade da Covilhã, entre os maciços de S. Pedro do Açor e da Gardunha. Com início de exploração em 1898 as minas têm gerado milhões de toneladas de lamas residuais posteriormente depositadas nos três lagos de avultada dimensão existentes na periferia das minas, provocando um impacto ambiental relevante ao longo dos anos. Existe deste modo a necessidade de um reaproveitamento das lamas residuais através da produção de ligantes obtidos por ativação alcalina, que por consequência reduziria a emissão de gases efeito de estufa na formação de novos ligantes.

Nos últimos anos esta necessidade tem sido estudada por vários autores onde se comprovou que as lamas residuais da Mina da Panasqueira exibem a composição química ideal ou seja predominantemente constituídas por aluminossilicatos para a produção de geopolímeros [9,11].

No presente estudo pretende-se desenvolver a tecnologia dos geopolímeros, usando lamas residuais das Minas da Panasqueira e vidro moído como precursores nas misturas geopoliméricas com o objetivo de encontrar a percentagem ideal destes precursores de modo a maximizar as propriedades mecânicas das argamassas. As concentrações e razões dos ativadores alcalinos tiveram como base estudos efetuados anteriormente com lamas residuais das Minas da Panasqueira [12,13,14].

O aperfeiçoar dos conhecimentos deste tipo de ligantes é cada vez mais imprescindível não só pela tentativa de resolução do impacto ambiental provocado pelos resíduos das Minas da Panasqueira mas também pela necessidade urgente de diminuição da emissão de gases que provocam efeito de estufa, o que se verificaria com a afirmação dos geopolímeros como principal substituto do cimento Portland. Espera-se que este trabalho contribua para essa afirmação uma vez que toda a comunidade responsável pelo conhecimento tecnológico deve ter em consideração as necessidades da sociedade.

1.2. Objetivos do trabalho

O objectivo principal deste trabalho é estudar a álcali-ativação de lamas residuais de minas, nomeadamente das minas da Panasqueira, incorporando vidro moído, numa perspectiva de desenvolvimento de novos ligantes geopoliméricos a partir de misturas de resíduos minerais com maior percentagem de material amorfo, bem como com composição química mais adequada à ativação alcalina.

Em particular, os objectivos específicos são os seguintes:

- a) Avaliar a influência da percentagem de incorporação de vidro na ativação alcalina em misturas com lamas residuais, com e sem tratamento térmico (calcinação);
- b) Determinar o comportamento mecânico das argamassas geopoliméricas, com diferentes percentagens de vidro;
- c) Estudar a influência da temperatura no comportamento mecânico, nomeadamente na resistência à compressão;
- d) Avaliar a influência da concentração molar no desenvolvimento de resistência mecânica à compressão de argamassas geopoliméricas;
- e) Desenvolver uma aplicação informática para calcular as razões molares dos componentes, tendo em conta a mistura de diferentes materiais precursores e diferentes ativadores

Para avaliar a percentagem de incorporação de vidro foram estudadas misturas de lamas com incorporação de 5% a 75% de vidro em relação a massa total dos precursores.

A avaliação do comportamento mecânico das argamassas foi alcançada por intermédio de ensaios de resistência à compressão, ao longo de um período de tempo (nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias).

Produziram-se argamassas sujeitas a diferentes tipos de cura, e analisaram-se os resultados à compressão de modo a perceber se as diferentes curas alteravam o comportamento mecânico dos geopolímeros.

Utilizaram-se diferentes concentrações molares de solução de hidróxido de sódio para argamassas com a mesma razão molar de Ra_2O/Al_2O_3 (em que Ra_2 é o somatório de Na_2O e K_2O presente na mistura) com a mesma percentagem de mistura de precursores, tendo-se observado qual a sua influência no comportamento mecânico.

No processamento dos materiais e ensaios efetuados existiu a preocupação de utilizar a menor quantidade possível de energia, tendo inclusive se analisado a diferença entre os geopolímeros produzidos com lamas residuais que sofreram tratamento térmico e lamas naturais.

Finalmente, a aplicação informática desenvolvida teve como base o programa “ALKAL” da universidade da Beira Interior, tendo como principal função a obtenção das razões molares dos componentes e as quantidades dos materiais necessárias para a produção dos geopolímeros.

1.3. Estrutura e conteúdo do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado por capítulos, de um a seis, apresentando-se no final as referências bibliográficas e os anexos.

No primeiro capítulo é descrito o enquadramento, fundamentação e objetivos principais do trabalho, bem como um breve resumo dos seis capítulos que constituem o trabalho.

No segundo capítulo é feita uma análise dos conhecimentos relacionados com a ativação alcalina. Iniciando-se com uma breve retrospectiva histórica, mencionando as principais investigações referentes ao domínio dos geopolímeros. Seguidamente é desenvolvido um estado de arte sobre a formação dos geopolímeros, hidratação do cimento Portland e geopolimerização. Por fim é analisado a influência da temperatura, a resistência a compressão e tipo de ativador e precursor, apresentando-se no final as vantagens e aplicações dos geopolímeros.

No terceiro capítulo é exibido o programa experimental, ou seja são apresentados e descritos os ensaios de caracterização dos materiais e das argamassas que se pretendem desenvolver.

No quarto capítulo é efetuada a caracterização dos materiais utilizados, onde são apresentadas as suas propriedades de acordo com os ensaios adotados.

O quinto capítulo refere-se a descrição da produção das argamassas, e a descrição da metodologia de cálculo utilizada.

Por fim, no sexto capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios produzidos para a caracterização mecânica das argamassas.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

2.1. Enquadramento

Há alguns anos que a comunidade científica tem desenvolvido investigações sobre ligantes alternativos ao cimento Portland, além do fraco desempenho ambiental na sua produção o cimento apresenta uma relativa deficiente durabilidade. As estruturas edificadas com betão armado têm ao longo dos anos sofrido uma deterioração precoce. A percentagem elevada de cal presente nos ligantes torna-os suscetíveis a ataques químicos e permeabilidade acentuada originando carbonatação e corrosão das armaduras.

Os geopolímeros apresentam-se como uma potencial alternativa ao cimento Portland pelas capacidades mecânicas e ambientais superiores, além disso tem a competência de mobilizar metais pesados na matriz da sua estrutura bem como uma elevada aptidão de resistência ao fogo e aos ácidos. É importante aprofundar o estudo dos geopolímeros dado que para se tornarem, cada vez mais, uma alternativa ao cimento Portland.

Neste capítulo serão analisados os aspetos mais importantes do conhecimento atual dos ligantes obtidos por ativação alcalina, também designados por geopolímeros. É descrito a génese e os mecanismos de formação dos geopolímeros, a hidratação do cimento Portland, a geopolymerização, as principais vantagens e as propriedades físicas e mecânicas de acordo com os estudos efetuados anteriormente.

2.2. Ativação alcalina ou geopolymerização

2.2.1. Considerações gerais

Os ligantes obtidos por ativação alcalina têm o seu início numa investigação produzida por Purdon, onde utilizou escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio. O autor afirmou que inicialmente existiria libertação de sílica, hidróxido de cálcio e alumina e a posteriori formação de silicatos de cálcio hidratados bem como regeneração da solução cáustica, concluindo que hidróxidos de metais alcalinos operavam como catalisadores [15].

Todavia o primeiro autor a investigar os ligantes utilizados nas edificações romanas e nas pirâmides egípcias foi Glukhosky, que concluiu serem compostos por aluminosilicatos cálcicos hidratados, posteriormente desenvolve uma nova geração de ligantes a que denomina “solo-cimento” e eram formados por aluminosilicatos moídos e resíduos industriais de origem alcalis [16].

Em 1970 após trágicos incêndios ocorridos em França alguns deles como mais de uma centena de mortes, levou a comunidade científica a procurar um novo material que apresentasse grande capacidade de resistência ao calor e que em simultâneo fosse não inflamável. No seguimento desses estudos surge pela profunda investigação do engenheiro

químico Joseph Davidovits a descoberta de uma nova classe de materiais sintetizados pela reação de pó aluminossilcato com uma solução alcalina. A partir deste momento a evolução dos ligantes viria a ser exponencial, Davidovits efectuou sucessivas pesquisas, tendo em 1979 criado e patenteado os ligantes obtidos por ativação alcalina com caulino e matacaulino, concebendo o termo “geopolímero” [17,18].

Davidovits viria mais tarde a confirmar que as pirâmides egípcias teriam sido construídas com ligantes produzidos a mão, que pela sua constituição química terá sido usado uma mistura de calcário proveniente de Gizé com hidróxido de sódio previamente produzido misturando água, cal e carbonato de sódio. As edificações romanas e egípcias expressão a capacidade mecânica dos ligantes obtidos por ativação alcalina, e principalmente a durabilidade e resistência a acções de meteorização [19].

Segundo Davidovits os resultados confirmam-se pelas inscrições de um artefacto egípcio existente no Museu do Louvre onde o escultor egípcio Irtysen (2033-1982 A.C.) afirma “eu conheço a técnica de moldar fuidos (de pedra) (linha 8) ...que o fogo não consegue consumir, nem a água diluir (linha 12)” [20].

Contudo a técnica dos ligantes perdeu-se na história tendo sido (re)descoberta num passado recente, os geopolímeros têm sido analisados ao longo dos anos e são vistos como rochas artificiais, e como polímeros inorgânicos de composição semelhante às zeólitas (cristalinos), ou seja minerais aluminossilcatos hidratados de elementos alcalinos, mas com estrutura amorfa.

2.2.2. Formação de geopolímeros

A formação dos geopolímeros está dependente do tipo de precursor e ativador utilizado na mistura, a diversidade de precursores como metacaulino, cinzas volantes, lamas residuais, escórias entre outros materiais aluminossilcatos a sua escolha determina a ativação alcalina. O mecanismo de formação defendido por vários autores é o processo de policondensação, contudo não são totalmente conhecidas as diferentes fases do processo. A ativação alcalina é explicada por Glukhovsky como um aglomerado de reações de destruição-condensação, ou seja dá-se uma rutura das ligações covalentes $Al - O - Al$ e $Si - O - Si$, em consequência do aumento do pH da solução pela adição de metais alcalinos, originando unidades estruturais débeis que sofrem interação entre si formando em seguida uma estrutura coagulada a partir da qual ocorrem processos de policondensação, que numa fase final geram a condensação da estrutura [9].

Por sua vez Palomo estudou o mecanismo de ativação de cinzas volantes com variadas soluções alcalinas, tendo concluído que ativação alcalina sucede por uma reação exotérmica de dissolução durante o qual se dá a rutura das ligações covalentes e os iões de sílica e alumina passam a integrar uma solução. O autor refere que seguidamente ocorre a destruição das estruturas a que se dá o nome de período de indução, por último sucede a etapa

exotérmica que corresponde ao aparecimento de material comentício de estrutura ordena e com alta capacidade mecânica. [11]

A temperatura de cura é fundamental na ativação alcalina do geopolímero, pois acelera as reações originando um aumento de resistência mecânica desde que os restantes parâmetros permaneçam constantes.

A escolha da solução alcalina interfere na rapidez das reações, segundo Palomo as soluções com hidróxidos desenvolvem-se mais lentamente que soluções com silicatos solúveis, onde as reações se sobrepõem originando em simultâneo a dissolução das ligações covalentes, a acumulação dos produtos de reação e a policondensação das estruturas. As soluções alcalinas com silicatos solúveis atingem deste modo resistência mecânica mais rapidamente que as soluções com hidróxidos.

Por fim Palomo estudou a influência do elemento alcalino e a sua concentração. Efetuou uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 12 molares que exibia uma ativação mais célere e valores de resistência superiores a uma solução de hidróxido de potássio com concentração de 18 molares, concluindo que o excesso de concentração de hidróxido na mistura provocaria uma diminuição de resistência mecânica [21].

Davidovits considera que os geopolímeros resultam de uma reação inorgânica de policondensação e endurecem a baixas temperaturas, levando a uma resistência à compressão bastante elevada (até 20 MPa) após 4h e até 100 MPa ao final de 28 dias de cura. A sua composição é similar aos zeólitos apresentado-se estáveis a temperaturas superiores a 1000°C e não inflamáveis [8].

De acordo com Davidovits a formação dos geopolímeros ocorre por geo-síntese, ou seja o alumínio por ativação alcalina induz alterações químicas e cristalográficas na estrutura de matriz siliciosa. Isto consiste numa transformação breve de uma estrutura plana numa estrutura reticulada espacial característica dos tetra-silicatos, onde são comuns todos os oxigénios a tetraedros de *Al* e *Si* se ligam alternadamente [22].

2.3. Hidratação do cimento Portland versus geopolimerização

O cimento Portland patenteado por Joseph Aspdin em 1830 tornou-se no principal ligante utilizado na construção, resulta da moagem do clínquer com gesso originando um pó muito fino de cor e características semelhantes as pedras da ilha britânica de Portland, daí Aspdin ter-lhe dado o nome de cimento Portland. O clínquer de cimento é um material decorrente da calcinação a 1450°C e moagem de calcário, argila e marga revelando na sua constituição química uma combinação de óxido de cálcio, sílica, alumínio, óxido de ferro e percentagens reduzidas de outras substâncias.

Costa refere que os principais minerais presentes no clínquer são silicato bicálcico e tricálcico, aluminato tricálcico, aluminato ferrato tetracálcico, sulfato alcalino e cálcico, óxido de cálcio e de magnésio livres. No entanto a proporção dos componentes é variável, sendo dependente da composição da matéria-prima, do processo de cozedura e do

arrefecimento. As percentagens de silicato bicálcico variam entre 10% e 55%, silicato tricálcico entre 60% a 65%, aluminato tricálcico de 0% a 15% e aluminato ferrato tetracálcico entre 5% e 15% [23].

O cimento quando misturado com água desencadeia por consequência a hidratação dos componentes do clínquer do cimento, ou seja a hidratação dos aluminatos e silicatos. O aluminato tricálcico hidratado reage com o gesso originando trissulfoaluminato de cálcio hidratado que mais tarde se torna instável após o consumo do gesso e se transforma em monossulfato de cálcio hidratado. O aluminato ferrato tetracálcico tem comportamento semelhante ao aluminato tricálcico embora de forma bastante mais lenta [23].

A hidratação dos silicatos tricálcico e bicálcico origina uma família de silicatos de cálcio hidratada usualmente denominados de CSH (calcium silicate hydrates). A resistência elevada do cimento Portland é atribuída em grande parte aos CSH, pois são responsáveis por formar uma estrutura fibrosa que ocupam cerca de metade da pasta cimentícia.

Segundo Mehta a hidratação do silicato bicálcico origina 82% de CSH e 18% de hidróxido de cálcio, no entanto a hidratação do silicato tricálcico produz 61% de CSH e 39 de hidróxido de sódio. Castro Gomes *et al.* referem que 20% a 25% do volume sólido da pasta de cimento hidratada corresponde ao hidróxido de cálcio oriundo da hidratação dos silicatos. Os CSH exibem uma aparência semelhante a um gel pouco cristalino, o hidróxido de cálcio tem uma composição química e uma estrutura cristalina hexagonal bem definida [24,25].

Os silicatos de cálcio hidratados expressão uma morfologia com estrutura variável, numa fase inicial com fibras pouco cristalinas, porém numa fase avançada de hidratação com uma estrutura muito densa exibindo uma malha estrutural reticular. A hidratação dá-se numa fase interior pelas partículas de cimento não hidratado e numa fase exterior nos espaços ocupados pela água. A morfologia da fase interior apresenta-se de forma mais densa e detalhada que a fase exterior [26, 27, 28].

De acordo com Costa o hidróxido de cálcio produzido após a hidratação do silicato tricálcico, torna a mistura suscetível ao ataque de substâncias agressivas levando a potencialização das reações expansivas entre os alcalis do cimento e a sílica dos agregados, bem como reações devidas ao ataque de sulfatos [23].

A geopolimerização é um processo de geosíntese dos ligantes obtidos por ativação alcalina que apesar dos estudos não é totalmente conhecido.

Glukhovsky descreveu o mecanismo da ativação alcalina como uma agregação de reações de destruição-condensação, interação com estruturas de coagulação e a criação de estruturas de condensação. Numa primeira fase existe uma quebra das ligações covalentes $Al - O - Si$ e $Si - O - Si$ resultado do aumento do pH na solução por adição de metais alcalinos, numa fase posterior dá-se a acumulação e interação dos produtos destruídos originando uma estrutura policondensada, numa fase terminal ocorre a condensação da estrutura [29].

A simultaneidade das etapas da ativação alcalina dificulta a análise em separado das diferentes fases, contudo Davidovits aponta para a dissolução da sílica, transporte e policondensação como os mecanismos da ativação alcalina dos ligantes [30].

Para Palomo *et al.* podem ocorrer dois modelos de ativação alcalina, um deles com uma solução de media alcalinidade ativado com escórias, o outro com solução de elevada alcalinidade ativado com metacaulino. O modelo ativado com metacaulino apresenta características amorfas, semelhante a um zeólito. Em ativações alcalinas com cinzas existe uma dissolução das ligações covalentes, seguidamente ocorre a acumulação dos produtos destruídos a que palombo designa de indução, e finalmente dá-se a condensação originando uma estrutura ordenada de elevada resistência [21].

Jaarsveld *et al* refere que a formação dos geopolimeros é semelhante a dos zeólitos, existindo a formação de precursores moveis por ação do hidróxido, que posteriormente são orientados e originam a reestruturação interna de polisilicatos alcalinos, e por último dá-se a reprecipitação formando a estrutura polimérica orgânica. A gepolimerização de partículas de sílica e alumina por dissolução em meio alcalino com silicatos metálicos alcalinos solúveis dá origem a formação de geopolímeros semi-cristalinos e amorfos [31].

A geopolimerização resulta da libertação a superfície das partículas de sílica e alumina. Com a dissolução do aluminossilicato amorfo em *pH* cria-se uma solução extramente saturada de sílica e alumina que em soluções concentradas resulta na formação de um gel com oligômeros de tamanho sucessivamente superior, finalmente por condensação origina-se grandes redes estruturais [32].

A figura 2.1 representa o modelo teórico da estrutura geopolimérica referida anteriormente.

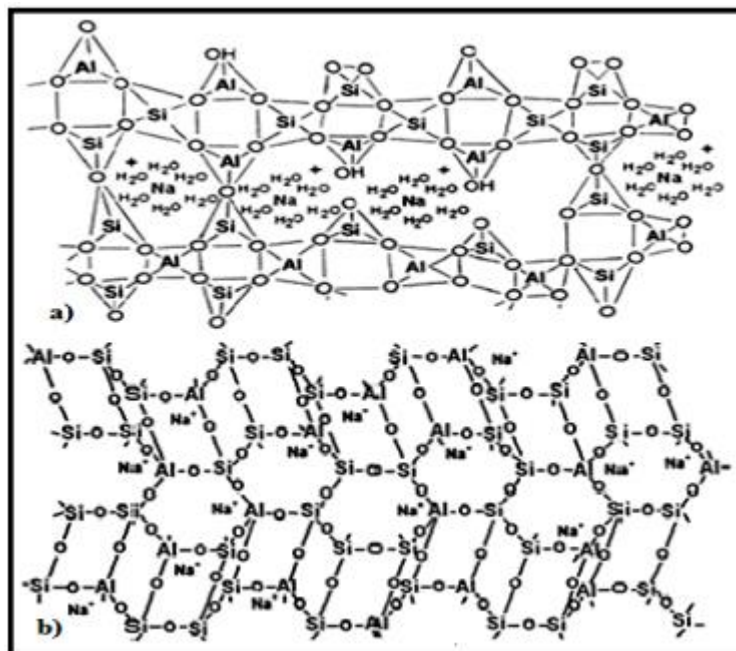


Figura 2.1 - Modelo teórico da estrutura geopolimérica Adaptado a)[33] b)[34]

De acordo com Duxson *et al.* no processo da polimerização é libertada água que desempenha um papel fundamental para a reacção, levando a formação de um gel do qual o seu tempo de formação é variável com o tipo de ativador e precursor. A formação do gel

resulta no crescimento e organização da rede polimérica levando a gênese de uma rede tridimensional de aluminossilicato como a figura 2.1 b). Numa fase final ocorre o crescimento rápido e o endurecimento porém algumas partículas menores ficam aprisionadas dentro das partículas maiores não recebendo a solução ativadora o que pode levar ao enfraquecimento da matriz. O sistema só entra em equilíbrio caso exista uma solução ativadora e um precursor que leve a formação do gel adequada. A figura 2.2 apresenta um fluxograma do modelo conceitual de todo processo geopolimérico [32].

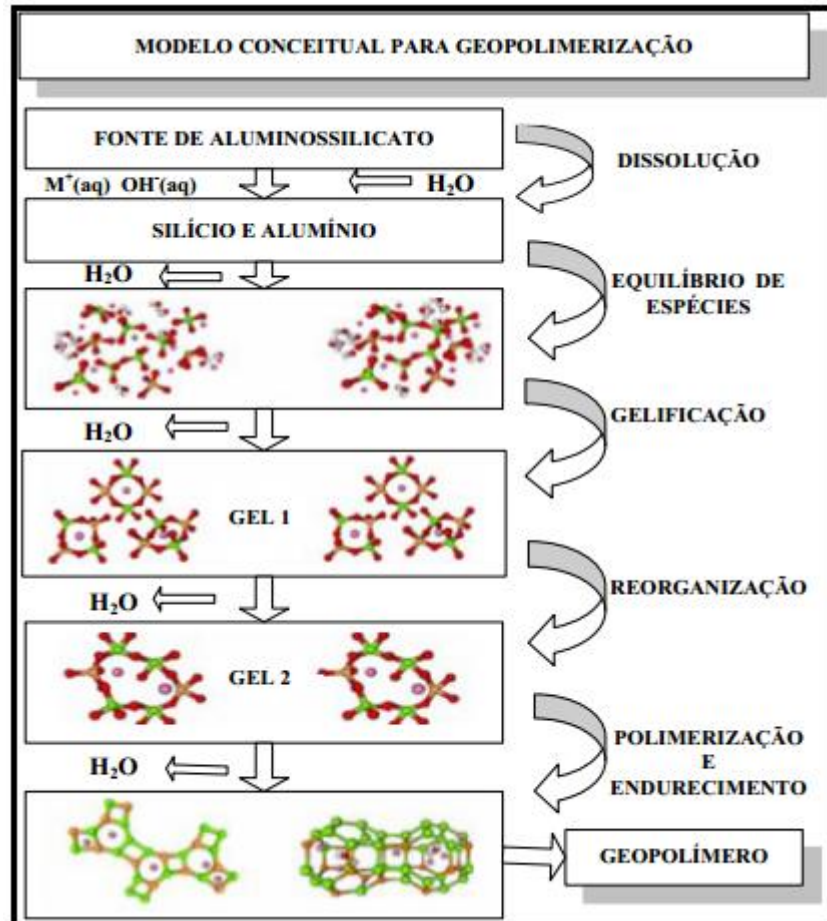


Figura 2.2 - Modelo conceitual para geopolimerização.[35]

Na figura 2.2 é descrito de forma simplificada os vários processos da geopolimerização. A dissolução de aluminossilicato por hidrólise alcalina origina a formação de partículas de silício e alumínio, seguidamente assume-se que ocorre dissolução das partículas à superfície levando a libertação de aluminatos e silicatos, formando um sistema complexo de aluminossilicatos aluminatos e silicatos. A dissolução de aluminatos leva a saturação da solução formando um gel onde é libertada a água consumida na dissolução que se deposita nos poros. O gel apresenta duas fases variando o tempo da sua reorganização com o tipo de precursor e condições de síntese. O endurecimento leva a formação de uma rede tridimensional de aluminossilicatos, a qual dá origem ao geopolímero [36,37].

2.4. Influência da cura e da temperatura

A influência das condições de cura tem sido indicada por vários autores como sendo muito importante no desempenho dos geopolímeros.

A temperatura é um fator de relevância no processo de geopolimerização, o aumento da temperatura acelera a velocidade de reação resultando numa maior capacidade de resistência à compressão, a cura acelerada aumenta a resistência mecânica uma vez que a energia necessária para a dissolução de cinzas se trata de um processo endotérmico. Contudo um aumento elevado de temperatura provoca uma perda rápida de humidade o que se torna deletério na formação do geopolímero [38].

Para Thakur *et al.* o desempenho mecânico e a durabilidade a longo prazo está dependente de uma cura com temperaturas adequadas. Para uma resistência à compressão máxima a temperatura ideal é de 85°C por um período de 4 a 72 horas. No entanto para Hardjito *et al.* refere que a temperatura ótima deve estar entre os 30°C e 90°C de 6 a 96 horas. Brough analisou escórias ativadas com silicato de sódio registando um aumento de resistência de 7 para 42 MPa quando a temperatura é alterada de 20° para 80° em 12 horas de cura [39,40,41].

Fernandez-Jimenez *et al.* observou a influência da temperatura com diferentes ativadores nas argamassas. Os ligantes ativados alcalina com escórias apresentam diminuição de resistência com o aumento da temperatura quando é utilizado um ativador composto por silicato e hidróxido de sódio, contudo quando o ativador é simples com hidróxido ou carbonato de sódio regista-se um aumento de resistência com a temperatura [42].

Bakharev *et al.* analisou a resistência das escórias ativadas alcalinamente e registou um aumento em idades iniciais, mas com redução a longo prazo com aumento da temperatura. Este facto pode dever-se ao aumento de solubilidade da escória e o aumento da velocidade de hidratação [43].

A perda de água por evaporação pode levar a perda de resistência por parte dos ligantes obtidos por ativação alcalina. As amostras efetuadas com silicato apresentam por vezes perda de resistência quando não são devidamente protegidas, o que não acontece quando o ativador é somente hidróxido de sódio, no entanto deve ser confirmado este aspeto utilizando outros materiais como partida [9].

Silva *et al.* estudaram o comportamento de misturas ativadas com diferentes temperaturas de cura e que foram imersas em água, tendo verificado perda de resistência. Tal comportamento foi justificado pela formação de material hidratado em torno das partículas anidras o que impossibilita a evolução da hidratação, no entanto Khalil *et al.* sugere que a permanência de algumas partículas de água por tempo prolongado influencia a estabilização do geopolímero [44,45].

2.5. Resistência à compressão

A resistência à compressão é uma das principais características mecânicas dos geopolímeros. Os ligantes atingem valores bastante elevados em períodos de cura breves, a sua constituição com uma matriz semi-cristalina semelhante aos zeólitos confere aos geopolímeros uma capacidade elevada de resistência à compressão.

Davidovits refere resistências à compressão de 20 MPa obtidas passadas 4 horas de cura, e entre 70 MPa a 100 MPa aos 28 dias de cura [8].

Bakharev *et al.* analisou pastas de escórias ativadas alcalinamente com silicato e hidróxido de sódio com uma razão água/ligante de 0,5, obtendo resistências de 16 MPa, 36 MPa e 46 MPa ao fim 1, 7 e 28 dias respectivamente [43].

Fernandez-Jimenez *et. al* utilizaram argamassas com escórias (agregado/escória=2) ativadas com silicato e hidróxido de sódio com razão de água/ligante de 0,51, atingindo valores de resistência à compressão de 100 MPa [42].

Nugterem *et al.* desenvolveu ligantes produzidos através de cinzas obtidas na combustão de carvão e atingiu valores de resistência à compressão acima de 100 MPa [46].

Chindaprasirt *et al.* estudou a resistência a compressão para diferentes razões molares de ativadores. As resistências obtidas para ligantes feitos com cinzas volantes ativados com hidróxido e silicato de sódio variaram entre os 10 MPa e os 60 MPa, verificando-se um pequeno aumento de resistência quando a concentração aumenta 10 M para 20 M [15].

Bakharev *et al.* obteve resistências à compressão de 60 MPa aos 2 dias de cura, com pastas de cinzas volantes ativadas com hidróxido e silicato de sódio com razão água/ligante de 0,3 [47].

Fernandez-Jimenez *et. al* efetuaram argamassas com cinzas volantes (agregado/cinza=2) ativadas alcalinamente com silicato e hidróxido de sódio com razão água/ligante de 0,35, tendo obtido resistências de 90 MPa após 20 horas de cura [48].

Palombo estudou os efeitos da alteração da razão solução alcalina/precursor e obteve resistências á compressão de 60 MPa após uma cura de 5 horas a 85° [17].

Ao analisar argamassas de metacaulino ativadas com silicato e hidróxido de sódio, Pinto obteve resistências de 53 MPa e 60 MPa aos 7 e 28 dias de cura e de 71 MPa e 77 MPa para betões [19].

Torgal efetuou geopolímeros com lamas residuais das Minas da Panasqueira ativadas com silicato de sódio, hidróxido de sódio e 10% de hidróxido de cálcio, obtendo resistências máximas á compressão de 90 MPa após 56 dias de cura. As lamas residuais são constituídas essencialmente por sílica, alumina, ferro e potássio. De acordo com Xu Hua a presença de potássio no ligante colabora para o aumento da resistência a compressão do geopolímero [9,49].

No entanto Yip *et al.* observaram que misturas a base de metacaulino e escórias granuladas de alto-forno apresentavam decréscimo da resistência ao longo do tempo [50].

Vargas *et al.* analisaram a resistência a compressão em geopolímeros elaborados com cinzas volantes, ativados com hidróxido de sódio e cálcio. Foram produzidas três misturas distintas com razão CaO/conteúdo de silício de 0,05, 0,15 e 0,25, onde foi concluído que as misturas de 0,25 e 0,15 registam perda de resistência à compressão ao longo tempo de cura, por apresentarem excesso de cal [51].

Num âmbito geral os geopolímeros produzidos a partir de cinzas volantes, escórias, metaculino e lamas residuais exibem excelentes características mecânicas, registando valores elevados de resistência a compressão logo nos primeiros dias de cura. Comparativamente com o cimento Portland o comportamento mecânico dos ligantes obtidos por ativação alcalina é superior, no entanto o conhecimento sobre a influência da razão água/ligante, da razão ativadores/precursores, o tipo de precursor e ativador não é total conhecido.

2.6. Tipo de ativadores

A geopolimerização é um processo que ocorre em condições altamente alcalinas constituídas por aluminossilicatos e bases fortes de hidróxido de sódio e de potássio. A formação dos ligantes pode ter como base ativadores simples ou compostos sendo os últimos mais eficientes na geopolimerização.

Em 1940, Purdon após várias pesquisas com cimento e escórias concluiu que estas reagiam com substâncias alcalinas originando uma liga com endurecimento célere. Desde então a ativação alcalina tem sido estudada com mais afinco principalmente na ligação de materiais aluminossilicatos com bases fortes. O processo químico resultante da ativação alcalina permite transformar estruturas vítreas em materiais cimentícios de elevada capacidade [15].

Palombo concluiu que os ativadores simples sem silicato apresentam características inferiores aos ativadores compostos. O tipo de ativador alcalino é fundamental no desempenho do geopolímero sendo a reação mais breve quando o ativador é composto por silicatos solúveis de sódio ou potássio e hidróxidos alcalinos. Esta reação contém maior quantidade de sílica resultando numa melhor capacidade mecânica [52].

De acordo com Pinto que analisou ligantes de metaculino existe um aumento 30 *MPa* para 60 *MPa* na resistência a compressão quando são utilizados ativadores compostos ao invés de ativadores simples. Em estudos com cinzas volantes utilizando um ativador simples obteve-se 40 *MPa* ao fim de 1 dia de cura, no entanto a utilização de um ativador composto por silicato de hidróxido de sódio o valor de resistência à compressão registado foi de 90 *MPa* [19,53].

A escolha do ativador e respetiva concentração é variável com a necessidade de balanceamento das cargas Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros, ou seja a carga negativa AlO^{4-} é responsável pelo balanceamento da carga Na^+ e/ou K^+ . A utilização excessiva de ativador

nos ligantes pode originar formação de carbonato de sódio, quando em contacto com o ar [54].

Grande parte dos autores refere a importância da concentração do hidróxido de sódio utilizada nos geopolímeros como fundamental na resistência final dos ligantes. A concentração é variável entre os 5 e 16 moles no entanto observaram-se melhores resultados entre os 8 e 12 moles de concentração. A combinação de hidróxido de sódio com silicato de sódio como ativadores de misturas geopoliméricas, resulta na formação de ligantes sólidos com poucos poros, com forte ligação entre a matriz geopolimérica e os agregados [40,48,55,56].

De acordo com Hua Xu a maioria dos materiais utilizados de base não têm sílica reativa em quantidade suficiente para ocorrer ativação alcalina [8].

Fernando Torgal por sua vez analisou a reatividade de varias composições usando as lamas da Mina da Panasqueira como base e o silicato de sódio como principal ativador na composição das misturas [49].

2.7. Tipo de misturas e precursores

Havendo muitos outros aspetos a referir, atualmente existe uma grande atividade de investigação relativamente a utilização de precursores para a geopolimerização obtidos a partir de resíduos e de misturas de diferentes proveniências. A presença de sílica e alumina num composto torna-o passível de ativação alcalina quando misturado com um ativador adequado. Ao longo dos anos têm sido utilizados nas misturas geopoliméricas argilas caulínicas, cinzas volantes, metacaulino, escórias de alto-forno, lamas vermelhas e residuais entre outros. A mistura de precursores nos ligantes têm vindo a ganhar forma na última década.

Um dos resíduos produzidos pela indústria que tem sido bastante utilizado em misturas geopoliméricas são as escórias granuladas de alto-forno e tem como seus principais constituinte CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e Fe_2O_3 . Estes resíduos produzidos pela indústria siderúrgica que utilizam o minério de ferro como matéria-prima para a produção do aço exibem um potencial reativo capaz de sofrer ativação alcalina e produzir geopolímeros, uma vez que possuem na sua microestrutura cerca de 95% de material vítreo. As escórias são sujeitas a temperaturas de aproximadamente 1700°C na sua produção porém o tipo de arrefecimento a que são sujeitas define a composição mineralógica das escórias. Caso seja arrefecidas repentinamente exibem características essenciais para a produção de geopolímeros, no entanto caso sejam arrefecidas lentamente ocorre a formação de cristais sendo este tipo de escórias predominantemente utilizadas como agregado [57].

Davidovits refere que a reatividade das escórias as torna propícias para a ativação alcalina e além de tornarem rentável a produção de geopolímeros podem ser produzidos em curtos tempos de cura e em temperatura ambiente [58].

Xu *et al.* analisaram a ativação alcalina de diversos minerais aluminossilicatos, onde concluíram que a percentagem de CaO e K_2O bem como a razão de sílica/alumina presentes na constituição química original dos minerais apresentam uma relação com a resistência à compressão obtida nas diversas misturas [59]

A combustão do carvão mineral gera cinzas volantes e cinzas pesadas. As cinzas volantes são tradicionalmente utilizadas pelas indústrias cimenteiras e concreteiras. As cinzas pesadas não são reaproveitadas. As cinzas volantes tem sido utilizadas como materiais precursores dos geopolímeros pois são compostas predominantemente por aluminossilicatos amorfos [40,48]. Estes autores trabalharam com cinza volante. Quanto a adições de cinzas volantes, estas são tradicionais na indústria cimenteira.

As cinzas têm sido amplamente estudadas e exibem uma grande percentagem na sua composição de aluminossilicato, ou seja são um material com excelentes capacidades para desenvolver ligantes ativados alcalinamente. As cinzas pesadas e cinzas volantes apesar de serem geradas da mesma fonte apresentam características diferentes, as pesadas apresentam partículas maiores e irregulares com bastantes poros o que torna necessário uma concentração maior do ativador alcalino na geopolimerização para que a sílica e a alumina sejam dissolvidas. No entanto a moagem das cinzas é uma possibilidade, de acordo com Sathonsaowaphak *et al.* a moagem das cinzas podem melhorar a qualidade dos geopolímeros, contudo a moagem por tempo prolongado provoca uma redução da trabalhabilidade da mistura pelo que as partículas devem apresentar um tamanho adequado [60,61,62].

Fernandez-Jimenez *et al.* estudaram a reatividade de varias cinzas volantes ativadas alcalinamente, tendo todas revelado capacidade reativa através do teor em sílica reativa, do teor em fase amorfa, a distribuição granulométrica e o baixo teor de cálcio [63].

Jaarsveld *et al.* refere que a presença de cálcio nas cinzas volantes produzem uma melhor capacidade de resistência à compressão nos geopolímeros, devido à formação de aluminatos de cálcio hidratados e outros componentes de cálcio [64].

O metacaulino proveniente da desidroxilação do caulino é um resíduo muito utilizado em ligantes ativados alcalinamente. O metacaulino é essencialmente composto por SiO_2 e Al_2O_3 , no entanto apresenta pequenas percentagens de quartzo, feldspatos, mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos [65].

Davidovits utilizou metacaulino como fonte de aluminossilicato para produzir ligantes ativados alcalinamente. De acordo com o autor o método de calcinação do caulino é simples e pode ser realizado num laboratório de medio porte, a calcinação a $800^\circ C$ por 6 horas é definida por Davidovits como a ideal. A calcinação a temperaturas entre os $550^\circ C$ e os $650^\circ C$ ou maiores que $900^\circ C$ provoca um défice na desidroxilação [34].

Para Gourley a grande vantagem do metacaulino é o seu elevado grau de dissolução em soluções alcalinas, no entanto a necessidade de tratamento térmico durante algumas horas torna o processo economicamente menos viável que as cinzas e escórias. No entanto Salvador *et al.* desenvolveram uma técnica capaz de reduzir a calcinação da caulinite de algumas horas para breves minutos [66,67]

As lamas residuais da Mina da Panasqueira apresentam excelentes características para a produção de geopolímeros. Torgal utilizou as lamas residuais ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio cálcio, e obteve excelentes resultados à compressão utilizando lamas calcinadas na produção do ligante ativado alcalinamente [9].

Centeio analisou propriedades físicas do mesmo tipo de lamas produzindo geopolímeros com lamas calcinadas, naturais, desagregadas onde conclui que as argamassas apresentavam boas características mecânicas bem como uma excelente capacidade térmica [13].

Nos últimos anos têm sido misturados mais do que um percussor na produção das misturas e os resultados têm sido satisfatórios, como são os casos de Puertas *et al.* que misturou de cinzas e escórias, Swanepoel *et al.* misturando cinzas e metacaulino, Cheng *et al.* com escórias e metacaulino, Zhihua *et al.* juntado escórias e lamas vermelhas e Xu *et al.* com Cinzas e materiais não calcinados como caulinite e albite [68,69,70,71,72].

A calcinação de materiais com grandes fontes de aluminossilicato, provoca algumas alterações na estrutura interna aumentando em geral a fase amorfa dos materiais. Ao analisar os materiais através de espectros de raio-X, nem sempre é possível avaliar com precisão essas alterações. De acordo com Lee *et al.* a espectroscopia de infravermelhos é uma tecnologia capaz e bastante precisa, conseguindo deste modo registar as alterações de pequena magnitude provocadas pela calcinação de aluminossilicatos amorfos [73].

A tabela seguinte (2.1) exhibe as frequências de vibração de espectros de infravermelhos típicos de minerais e outros compostos orgânicos.

A capacidade mecânica e física dos geopolímeros é dependente essencialmente do precursor escolhido e da sua respetiva constituição, a calcinação dos precursores permite a maioria dos materiais aluminossilicatados aumentar a reatividade que por consequência aumenta a capacidade do geopolímero. Porém nem sempre se verifica este facto, torna-se necessário perceber o comportamento dos geopolímeros com a utilização de precursores calcinados ou naturais, ou mesmo misturados com outros precursores.

Tabela 2.1 - Frequências de vibração de espectros de infravermelhos típicas de minerais e outros compostos orgânicos. Adaptado [74]

Vibrações <i>O – H</i>	3700	Estiramento livre <i>O – H</i>
	3675-3540	Estiramento <i>O – H</i>
	3390-2500	Estiramento <i>O – H</i>
	1700-1610	Flexão <i>O – H</i>
Libertações <i>O – H</i>	950-915	Al_2OH
	950-890	$Fe^{+3}AlOH$
	950-840	$MgAlOH$
	950-800	$MgFe^{+3}OH$
	950-800	$Fe^{+2}Fe^{+3}OH$
Vibrações <i>Si – O – Si</i>	1100-970	Estiramento antissimétrico <i>Si – O – Si</i>
	800-600	Estiramento simétrico <i>Si – O – Si</i>
	540-400	Vibrações <i>Si – O⁺</i>
Vibrações NH_4^+	3330-3030	Estiramento <i>NH</i>
	1485-1390	Deformação <i>NH</i>
Vibrações CO_3^{2-}	1490-1410	Estiramento assimétrico
	1085-1050	Estiramento assimétrico
	875-860	Fora da curvatura de banda
	750-860	Dentro do plano de curvatura
Vibrações SO_4^{2-}	1180-1100	Estiramento
	680-580	Flexão
Vibrações <i>PO</i>	1100-1000	Estiramento antissimétrico
	500-635	Flexão

2.8. Vantagens e aplicações industriais dos geopolímeros

A descoberta dos geopolímeros nasce na necessidade de descobrir um material com maior capacidade de resistência e durabilidade. Davidovits principal impulsionador no desenvolvimento dos ligantes ativados alcalinamente refere que o objetivo inicial do seu estudo, em virtude de uns incêndios nefastos em França, se centrou na descoberta de um novo material com boa resistência ao calor e simultaneamente inflamável. Além destas excelentes características que têm aplicação vasta na indústria, os geopolímeros permitem a reciclagem de resíduos de difícil gestão minimizando o impacto ambiental por eles provocado.

De acordo com Miranda os geopolímeros são extremamente atrativos por poderem ser produzidos a partir de resíduos industriais que possuem aluminossilicatos amorfos, possuindo características vantajosas na substituição dos cimentos tradicionais. Estes materiais exibem grande aderência para reforço do aço e têm elevada durabilidade em ambientes agressivos [75].

Barbieri *et al.* menciona que os geopolímeros expressão grande eficiência na imobilização de resíduos perigosos. Ao efetuar ligantes com resíduos da inceneração contendo

substâncias tóxicas na sua constituição, obteve resultados positivos uma vez que os valores de libertação de metais após imobilização na matriz geopolimérica foram inferiores aos estabelecidos por lei [76].

Os geopolímeros possuem uma estrutura inorgânica o que lhes permite adquirir excelente estabilidade e baixa condutividade térmica, exibindo assim melhores desempenhos que os cimentos tradicionais. A sua aplicação torna-se assim possível em locais onde existe necessidade de resistência a altas temperaturas [77]

É consensual que as principais vantagens da utilização dos geopolímeros são a sua elevada resistência à compressão, capacidade térmica e o reaproveitamento de resíduos industriais no entanto existem outras vantagens como:

- Boa resistência à abrasão [78];
- Cura e endurecimento célere mas controlável [79];
- Excelente adesão a metais, vidro, materiais cerâmicos e substratos de cimento [80];
- Preservação natural dos açores devido ao elevado pH bem como a resistência á ação de cloretos [75,81];
- Boa capacidade de moldagem na produção de diferentes formas superficiais [82];
- Resistência térmica até $1000^{\circ}C$ sem emissão de gases tóxicos no seu aquecimento [83];
- Baixa condutividade térmica e baixa retração [84];
- Resistência a ação de soluções ácidas e salinas [52];

Os ligantes obtidos por ativação alcalina podem ser explorados por países industrializados no tratamento de resíduos tóxicos e radioativos, mas também por países em desenvolvimento como ligantes na produção de cimentos. De acordo com Davidovits em 1987 no Canadá iniciou-se o encapsulamento de resíduos de metais pesados com excelentes resultados mas que por falta de apoio político cessaram. A selagem dos materiais é executada com a formação de uma matriz sólida que liga os elementos de risco e forma um monólito impermeável e de elevada durabilidade [85].

Davidovits refere uma grande diversidade na aplicação dos materiais geopoliméricos tal como em materiais de construções e pavimentação, materiais resistentes ao fogo, artefactos de decoração, isolantes térmicos, materiais com baixa tecnologia, telhas de cerâmica, itens refratários resistentes a choque térmico, materiais de fundição, materiais compósitos para interiores de aviões e automóveis, sistemas de resinas de alta tecnologia, podem servir de barreira de contenção para resíduos tóxicos e radioativos, e servir de matéria-prima para confeccionar artes e decoração de património cultural, arqueologia, história das ciências e outros [86].

A seguinte figura (2.3) apresenta algumas aplicações geopoliméricas, demonstrando que a relação entre Si e Al altera de acordo com o tipo de aplicação.

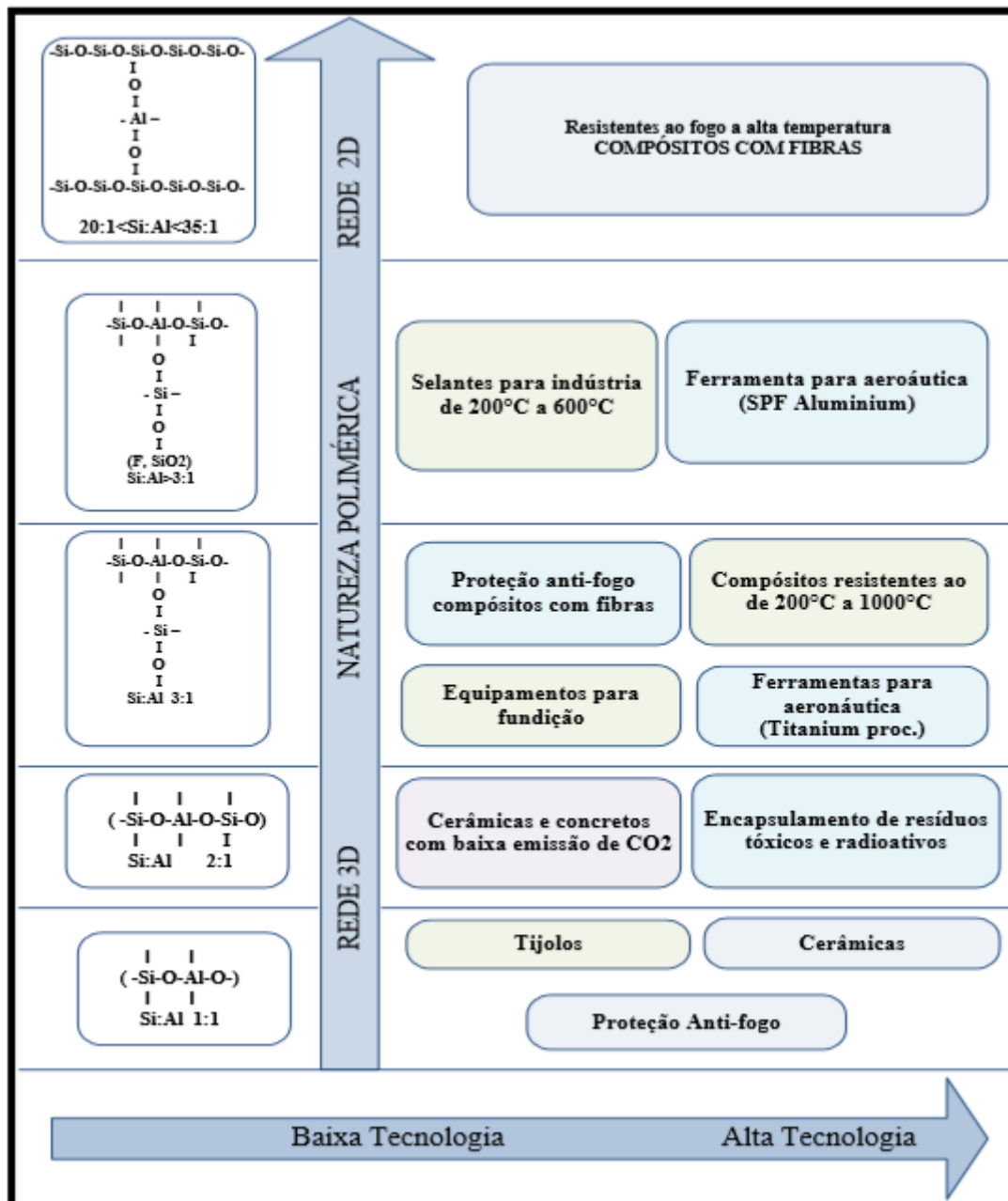


Figura 2.3 - Geopolímeros desenvolvidos em diferentes aplicações [85] adaptado por [35]

A imobilização de metais pesados foi amplamente estudado por Jaarsveld et al. que após a análise dos resultados sugeriram o uso dos ligantes em [87]:

- Barragens e estabilização de taludes;
- Cofragens de elementos estruturais simples;
- Superfícies impermeáveis para aterros ou reservatórios;
- Superfícies de cobertura para lixeiras com capacidade de resistência suficiente para suportar a ações inerentes;
- Reforço de tuneis para a segurança necessária na atividade mineira;
- Construções de superfícies estruturais como lajes e aplicação em estradas;

- Barreiras intermitentes horizontais em grandes massas de resíduos;
- Preenchimentos de vazios em minas;

Os ligantes obtidos por ativação alcalina constituem uma grande alternativa ao cimento Portland, não só por todas as vantagens e aplicações a que estes ligantes estão associados mas também pelas limitações do cimento Portland, principalmente pelo nível excessivo de emissões de CO_2 produzidos na sua formação. Esta limitação não está presente nos geopolímeros, uma vez que na sua formação estão presentes materiais naturais existentes um pouco por toda a crosta terrestre [19].

2.9. Incentivo à produção e utilização dos materiais geopoliméricos

As alterações climáticas verificadas nas últimas décadas têm sido justificadas por vários especialistas como uma consequência da emissão excessiva de gases efeito de estufa e poluentes tóxicos. Os resultados destas alterações climáticas têm sido nefastos para a população mundial, a intensificação de catástrofes naturais tem-se traduzido na perda de milhares de vidas bem como em prejuízos económicos vastos. A necessidade de reduzir as emissões de gases é um princípio cada vez mais enraizado na sociedade, sendo o incentivo à produção e utilização dos materiais uma medida capaz de reduzir os efeitos da produção do cimento Portland.

O CO_2 é responsável por 60% do total de emissões de gases que levam ao aquecimento global e consequente efeito de estufa. A indústria de cimento é responsável por 5% das emissões mundiais de CO_2 . Na produção de uma tonelada de cimento Portland é libertada uma tonelada de CO_2 para a atmosfera [88].

Com o aumento da população mundial as necessidades crescentes de construção de edifícios e infraestruturas agravam o consumo de matérias-primas renováveis e a produção de resíduos [89].

O crescimento acentuado da produção de betão originou uma necessidade no aumento da produção do cimento para quantidades nunca antes alcançadas. Em 1990 a indústria de cimento emitia 1000 milhões de toneladas de CO_2 no entanto a projeção para 2015 é de aproximadamente 3500 milhões de toneladas. A produção de cimento aumenta de forma exponencial e estima-se que atinga o topo das emissões de CO_2 produzidas pela atividade humana junto do setor da energia e transportes.[56]

As indústrias cimentícias estão entre as penalizadas pelo Protocolo de Quioto devido ao excesso de emissões CO_2 . Contudo a massiva produção de cimento Portland tem também causado degradação ambiental através da utilização de argila e calcário que a cada dia se vai esgotando. Para produzir uma tonelada de cimento Portland são extraídas da terra 1.6

toneladas de matérias-primas, a extração é 20% mais rápida que a sustentabilidade do sistema. Deste modo prevê-se a escassez das matérias-primas a médio prazo [90].

Davidovits defende que se os ligantes geopoliméricos se solidificarem no mercado, tornar-se-ão nos principais materiais produzidos de forma rentável e com capacidade ecológica. Os materiais geopoliméricos exibem excelentes capacidades como manuseamento, armazenamento e monitorização fácil, pois a sua produção é de tecnologia extremamente simples. Para produzir uma tonelada de ligantes ativados a partir de metacaulino são produzidas 0,180 toneladas de CO_2 em contra partida com o valor produzido pelo cimento Portland que é seis vezes superior. No entanto se os ligantes forem produzidos com cinzas volantes a emissão é nove vezes menor que as emissões do cimento Portland [91].

A principal barreira que ligantes geopoliméricos tem de ultrapassar para se poderem estabelecer no mercado é o baixo custo dos cimentos tradicionais. Apesar de por vezes a produção de geopolímeros ser mais dispendiosa que a do cimento Portland, o seu desempenho é bastante superior o que numa análise final os torna mais económicos. Além disso os geopolímeros são adaptáveis e podem ser formulados para uma variedade de processos [92]

Podem produzir-se geopolímeros a partir de resíduos calcinados que contenham aluminossilicato. Os resíduos industriais ao não serem utilizados como subprodutos, necessitam de tratamento especial para serem depositados em aterros. Isto deve-se a necessidade de alguns resíduos exibirem na sua estrutura materiais pesados que ao não serem devidamente acondicionados poderão causar danos nocivos aos seres vivos. Com a geopolimerização os elementos perigosos presentes nos resíduos são bloqueados no quadro tridimensional da matriz geopolimérica. Os resíduos podem contaminar o solo com os seus compostos orgânicos e inorgânicos, no entanto podem ser imobilizados “in situ” com rapidez e baixo custo. Nos últimos anos estes resíduos tem sido depositados em aterros especiais com camadas duplo revestimento, no entanto exigem um acompanhamento a longo prazo, são dispendiosos e de difícil instalação [85].

Metha refere a necessidade de utilizar menos recursos naturais, menos energia e minimizar as emissões de dióxido de carbono na produção de betões, desenvolvendo assim geopolímeros desenvolvidos com resíduos [60].

Capítulo 3 - Programa experimental

3.1. Descrição geral da metodologia

Como foi referido no capítulo 2, a composição das misturas geopoliméricas tem uma influência direta nas suas características mecânicas. Ou seja, de acordo com Duxson *et tal*, Temmujin *et tal*, entre outros as propriedades mecânicas são influenciadas pela natureza dos constituintes, a razão silicato de sódio/hidróxido de sódio e as condições de cura. Segundo estes autores o aumento da resistência à compressão está também diretamente relacionado com o aumento da finura ou superfície específica do precursor [93,94,94,95].

Por outro lado, Costa *et tal*. entre outros autores referem que a temperatura de cura influencia também as propriedades mecânicas dos geopolímeros. Adicionalmente, referem ainda que a temperatura ideal para a cura das misturas geopoliméricas é cerca de 60° [97,98,99].

A reatividade das cinzas volantes foi analisada por Palomo e tal, demonstrando que para serem ativadas alcalinamente todas as amostras tinham de ser capacitadas de reatividade. As características da reatividade baseiam-se no teor em fase amorfa, no baixo teor em cálcio, na distribuição granulométrica e no teor em sílica reativa. O tratamento térmico de materiais aluminossilicatados, conduz a alterações da sua estrutura interna, o que provoca um aumento da sua fase amorfa [17].

Torgal refere que o estado do material de partida influencia a resistência de ligantes ativados alcalinamente, obtendo-se maiores resistências em ligantes à base de materiais que sofreram tratamento térmico como as cinzas volantes, escórias e metacaulino [5].

De acordo com Torgal, que analisou a perda de massa, a percentagem de água existente na desidroxilação das lamas bem como a quantidade de massa e a temperatura de calcinação dos ligantes influencia a maximização da reatividade. [5]

Deste o modo o tratamento térmico teve como base o trabalho de Torgal que refere não existir influencia na resistência a compressão em lamas calcinadas a temperaturas inferiores a 750°C, apenas se verificou um aumento de reatividade a partir dos 800°C.

J. Temmujin et al. refere que a moagem aumenta a solubilidade das partículas que por consequência aumenta a reatividade e a configuração, apenas se utilizou este processo na produção do vidro moído [100].

Assim, tendo em conta estes diferentes aspectos, defeniui-se um programa experimental, de acordo com as seguintes etapas:

- Processamento e caracterização dos materiais precursores
- Preparação de misturas de materiais precursores
- Produção das argamassas e corpos de prova

- Estudo da evolução da resistência à compressão
- Análise da formação de compostos orgânicos

O trabalho experimental iniciou-se com o processamento dos materiais necessários para a produção dos geopolímeros. Efetuou-se a caracterização física e química dos precursores através de vários ensaios bem como a caracterização do silicato de sódio através da ficha técnica fornecida pelo fornecedor. Todas as argamassas foram produzidas com lamas residuais e com vidro moído. A produção das argamassas foi dividida em quatro fases; numa fase inicial produziram-se argamassas com lamas desagregadas (D) e desagregadas e calcinadas (DC), numa fase secundária apenas com lamas D mas com diferentes curas, na terceira fase produziu-se argamassas com lamas D com percentagens entre os 60% e os 100% em relação à massa de vidro moído. Na última fase de produção de argamassas utilizaram-se concentrações de 8M e 10M de hidróxido de sódio fazendo variar a percentagem de lamas entre os 70% e os 85%, em relação ao vidro moído. Terminada a cura de todos os corpos de prova analisou-se a capacidade mecânica através de ensaios de resistência à compressão. Adicionalmente foram realizadas análises de ensaios FTIR com o objetivo de analisar a formação de compostos inorgânicos durante as várias fases de geopolimerização.

3.2. Processamento e caracterização dos materiais

Efetuaram-se ensaios para analisar as propriedades físicas e químicas dos materiais. Os ensaios realizados com as amostras dos precursores estão representados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Tabela de ensaios realizados para a caracterização dos precursores

	Ensaio				
	Composição química	Densidade	Superfície específica	Granulométrica a laser	Microestrutura
Material	Nº de Amostras				
Vidro Moído	1	4	2	1	4
Lama D	1	4	2	1	4
Lama DC	1	4	2	1	4

3.2.1. Tratamento térmico

As lamas residuais foram tratadas termicamente ou calcinadas com o intuito de aumentar a sua reatividade por meio da sua desidroxilação estrutural através da exposição a altas temperaturas.

Inicialmente as lamas residuais foram desagregadas de forma a obter uma amostra relativamente homogénea o que permite um tratamento térmico uniforme.

As lamas residuais desagregadas foram colocadas num tabuleiro de aço refratário de modo a não exceder uma espessura de 7 mm e uma massa de 300 g para uma calcinação homogénea das lamas residuais. O tratamento térmico foi efetuado à temperatura de 950°C num forno estático (Figura 3.1), previamente aquecido. Após 2h de calcinação as lamas foram bruscamente arrefecidas a temperatura ambiente e novamente desagregadas.



Figura 3.1 - Forno estático (mufla)

3.2.2. Moagem

Para a moagem do vidro utilizou-se o moinho de bolas que é um dispositivo tubular oco rotativo revestido a Neoprene (Figura 3.2). O moinho de bolas é amplamente utilizado em diversas indústrias como a do cimento, metais não ferrosos, vidro e cerâmica. Este tipo de moagem pode ser feita em ambiente húmido ou seco, tendo-se optado pelo último. A mistura de vidros foi introduzida na cuba de moagem bem como as bolas em aço, com o propósito de misturar e moer o vidro tornando-o num pó fino após várias horas de moagem. É irrefutável que quanto maior a duração do ciclo de moagem menor a dimensão média das partículas. O

moinho de bolas é amplamente utilizado em diversas indústrias como a do cimento, metais não ferrosos, vidro e cerâmica.

A dureza do material e a dimensão média pretendida são determinantes para a determinação da duração do ciclo de moagem, no caso em estudo definiu-se um ciclo de moagem de 6h.

Após a moagem, o vidro moído foi peneirado no peneiro 125 μm .



Figura 3.2 - Los Angeles

3.2.3. Composição química

A composição química das lamas das Minas da Panasqueira e do vidro moído foi determinada através de um ensaio EDX (energia dispersiva de raio-X), realizado num microscópio electrónico de varrimento, no centro de ótica da UBI, ver Figura 3.3. O ensaio EDX consiste na incidência de um feixe de eletrões sobre a amostra, onde os eletrões mais externos dos átomos e os iões constituintes são excitados mudando por consequência de nível energético. Ao retornarem a posição inicial, libertam a energia adquirida que é emitida em comprimento de onda pelo espectro de raios-X e medida a energia associada a esse eletrão. Os eletrões dos átomos possuem energias diferentes deste modo através do ponto de incidência do feixe é possível determinar quais os elementos químicos presentes naquele local, e assim definir a composição química dos materiais.



Figura 3.3 - Microscópio electrónico de varrimento com detetor de energia dispersiva de raio-X (MEV/EDX).

3.2.4. Densidade

A densidade das lamas residuais e do vidro moído foi obtida no laboratório através do ensaio de picnómetro de hélio. O equipamento utilizado foi o Micromeritics AccuPyc 1330 (Figura 3.4), o ensaio determina o volume de um sólido por variação da pressão do hélio numa câmara de volume conhecido. O valor da densidade é calculado automaticamente pelo equipamento através da relação entre o volume da amostra e o valor da massa da amostra que é introduzido inicialmente. O valor final da densidade foi obtido por uma média aritmética simples, uma vez que foram efetuados mais que um ensaio para cada tipo de amostra.

3.2.5. Superfície específica

A superfície específica dos materiais foi obtida no laboratório através do ensaio do permeabilímetro de blaine e de acordo com a norma NP EN 196-6 [18]. O equipamento utilizado foi o Blaine ACMEL LABO BSA1 (Figura 3.5), o ensaio consiste em fazer passar um determinado volume de ar com uma pressão pré-definida, através da amostra compactada e de dimensões específicas. A massa da amostra necessária é calculada com base na sua densidade. O valor da superfície específica resulta do tempo que o ar demora a atravessar a amostra compactada, e obtém-se comparando esse tempo com o de uma amostra de cimento padrão para as mesmas condições de ensaio do material em estudo.



Figura 3.4 - Picnómetro de hélio, Micromeritics AccuPyc 1330



Figura 3.5 - Permeabilímetro de blaine, MODELO ACME LABO BSA1

3.2.6. Análise granulométrica a lazer

Para a análise da distribuição de tamanho de partículas das lamas residuais utilizou-se o equipamento Beckman Coulter, modelo IS 200 (Figura 3.6). O Beckman Coulter baseia-se

nas teorias de espalhamento de luz de Fraunhofer e Mie, utiliza 92 canais de detecção e pode medir partículas com dimensões entre os 0.374 μm e os 2000 μm em um escaneamento. Neste estudo foram analisadas granulometricamente as lamas naturais desagregadas e as lamas calcinadas desagregadas.

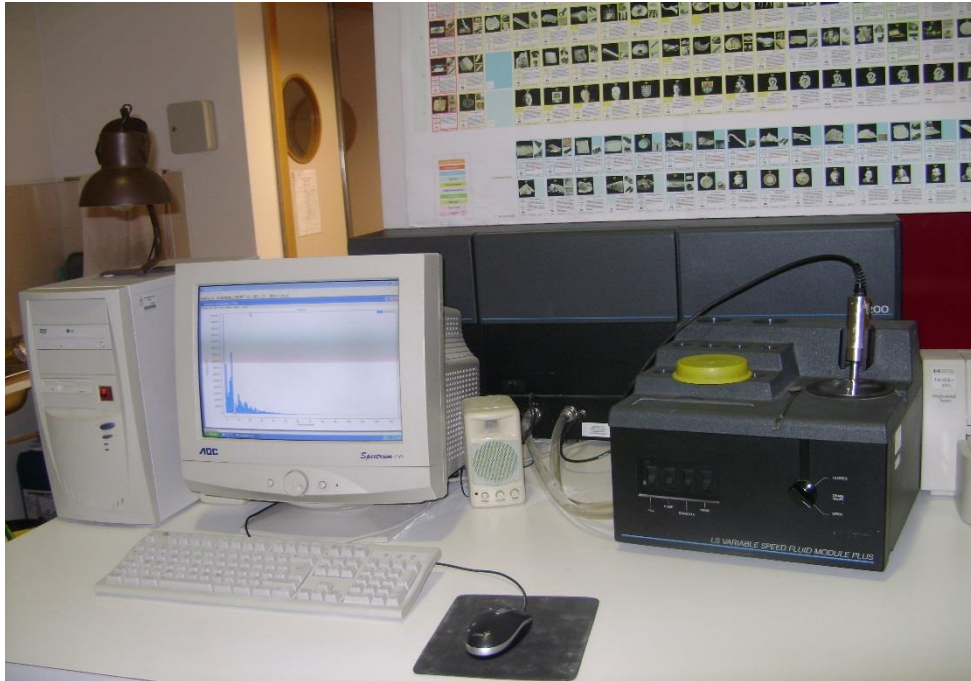


Figura 3.6 - Beckman Coulter LS 200

3.2.7. Análise da microestrutura

A análise da microestrutura foi efetuada no centro de ótica da Universidade da Beira Interior através de ensaios microscopia eletrónica de varrimento (MEV). O microscópio eletrónico de varrimento emite um feixe fino de eletrões de alta energia que incide sobre a superfície da amostra, através de uma interação grande parte do feixe é refletido e coletado por um detetor que converte este sinal em imagens microscópicas detalhadas do elemento em estudo.

3.3. Definição do tipo de misturas em estudo

A fim de uma melhor identificação das misturas criou-se uma designação para as diferentes misturas. A primeira etiqueta usada denominou-se por Geo75L-25G-10M-7D e representa uma mistura com 75% de lamas, 25% de vidro moído, concentração molar de hidróxido de sódio de 10 molar e 7 dias de cura em estufa. As restantes etiquetas foram desenvolvidas com base na inicial. A produção de argamassas foi desenvolvida em 4 fases, onde foram efetuadas diferentes tipos de misturas. As tabelas seguintes (Figuras 3.2, 3.3, 3.4,

3.5) apresentam o tipo de misturas efetuadas ao longo das 4 fases de produção de misturas. Como será referido no capítulo seguinte, a sigla LDC refere-se a lamas desagregadas e calcinadas, enquanto que a sigla L refere-se apenas a lamas desagregadas.

Tabela 3.2 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 1

	Designação	% Lama D	% Lama DC	% Vidro M	Concentração NaOH	Dias de cura em estufa
Fase 1	Geo25L-75G-10M-7D	25	0	75	10	7
	Geo25LDC-75G-10M-7D	0	25	75	10	7
	Geo50L-50G-10M-7D	50	0	50	10	7
	Geo50LDC-50G-10M-7D	0	50	50	10	7
	Geo75L-25G-10M-7D	75	0	25	10	7
	Geo75LDC-25G-10M-7D	0	75	25	10	7
	Geo25L-75G-10M-14D	25	0	75	10	14
	Geo25LDC-75G-10M-14D	0	25	75	10	14
	Geo50L-50G-10M-14D	50	0	50	10	14
	Geo50LDC-50G-10M-14D	0	50	50	10	14
	Geo75L-25G-10M-14D	75	0	25	10	14
	Geo75LDC-25G-10M-14D	0	75	25	10	14
	Geo25L-75G-10M-28D	25	0	75	10	28
	Geo25LDC-75G-10M-28D	0	25	75	10	28
	Geo50L-50G-10M-28D	50	0	50	10	28
	Geo50LDC-50G-10M-28D	0	50	50	10	28
Geo75L-25G-10M-28D	75	0	25	10	28	
Geo75LDC-25G-10M-28D	0	75	25	10	28	

Tabela 3.3 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 2

	Designação	% Lama D	% Lama DC	% Vidro M	Concentração NaOH	Dias de cura em estufa
Fase 2	Geo25L-75G-10M-1D*	25	0	75	10	1 e *6 em ambiente natural
	Geo25L-75G-10M-3D*	25	0	75	10	3 e *4 em ambiente natural
	Geo25L-75G-10M-7D	25	0	75	10	7
	Geo25L-75G-10M-1D*	25	0	75	10	1 e *13 em ambiente natural
	Geo25L-75G-10M-3D*	25	0	75	10	3 e *11 em ambiente natural
	Geo25L-75G-10M-7D*	25	0	75	10	7 e *7 em ambiente natural
	Geo25L-75G-10M-1D*	25	0	75	10	1 e *27 em ambiente natural
	Geo25L-75G-10M-3D*	25	0	75	10	3 e *25 em ambiente natural
	Geo25L-75G-10M-7D*	25	0	75	10	7 e *21 em ambiente natural

Tabela 3.4 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 3

	Designação	% Lama D	% Lama DC	% Vidro M	Concentração NaOH	Dias de cura em estufa
Fase 3	Geo60L-40G-10M-3D	60	0	40	10	3
	Geo65L-35G-10M-3D	65	0	35	10	3
	Geo70L-30G-10M-3D	70	0	30	10	3
	Geo75L-25G-10M-3D	75	0	25	10	3
	Geo80L-20G-10M-3D	80	0	20	10	3
	Geo85L-15G-10M-3D	85	0	15	10	3
	Geo90L-10G-10M-3D	90	0	10	10	3
	Geo95L-5G-10M-3D	95	0	5	10	3
	Geo100L-0G-10M-3D	100	0	0	10	3
	Geo60L-40G-10M-7D	60	0	40	10	7
	Geo65L-35G-10M-7D	65	0	35	10	7
	Geo70L-30G-10M-7D	70	0	30	10	7
	Geo75L-25G-10M-7D	75	0	25	10	7
	Geo80L-20G-10M-7D	80	0	20	10	7
	Geo85L-15G-10M-7D	85	0	15	10	7
	Geo90L-10G-10M-7D	90	0	10	10	7
	Geo95L-5G-10M-7D	95	0	5	10	7
	Geo100L-0G-10M-7D	100	0	0	10	7
	Geo60L-40G-10M-14D	60	0	40	10	14
	Geo65L-35G-10M-14D	65	0	35	10	14
	Geo70L-30G-10M-14D	70	0	30	10	14
	Geo75L-25G-10M-14D	75	0	25	10	14
	Geo80L-20G-10M-14D	80	0	20	10	14
	Geo85L-15G-10M-14D	85	0	15	10	14
	Geo90L-10G-10M-14D	90	0	10	10	14
	Geo95L-5G-10M-14D	95	0	5	10	14
	Geo100L-0G-10M-14D	100	0	0	10	14
	Geo60L-40G-10M-28D	60	0	40	10	28
	Geo65L-35G-10M-28D	65	0	35	10	28
	Geo70L-30G-10M-28D	70	0	30	10	28
Geo75L-25G-10M-28D	75	0	25	10	28	
Geo80L-20G-10M-28D	80	0	20	10	28	
Geo85L-15G-10M-28D	85	0	15	10	28	
Geo90L-10G-10M-28D	90	0	10	10	28	
Geo95L-5G-10M-28D	95	0	5	10	28	
Geo100L-0G-10M-28D	100	0	0	10	28	

Tabela 3.5 - Tabela de designação e constituição das misturas efetuadas na fase 4

	Designação	% Lama D	% Lama DC	% Vidro M	Concentração NaOH	Dias de cura em estufa
Fase 4	Geo70L-30G-10M-3D	70	0	30	10	3
	Geo70L-30G-8M-3D	70	0	30	8	3
	Geo75L-25G-10M-3D	75	0	25	10	3
	Geo75L-25G-8M-3D	75	0	25	8	3
	Geo80L-20G-10M-3D	80	0	20	10	3
	Geo80L-20G-8M-3D	80	0	20	8	3
	Geo85L-15G-10M-3D	85	0	15	10	3
	Geo85L-15G-8M-3D	85	0	15	8	3
	Geo70L-30G-10M-7D	70	0	30	10	7
	Geo70L-30G-8M-7D	70	0	30	8	7
	Geo75L-25G-10M-7D	75	0	25	10	7
	Geo75L-25G-8M-7D	75	0	25	8	7
	Geo80L-20G-10M-7D	80	0	20	10	7
	Geo80L-20G-8M-7D	80	0	20	8	7
	Geo85L-15G-10M-7D	85	0	15	10	7
	Geo85L-15G-8M-7D	85	0	15	8	7
	Geo70L-30G-10M-14D	70	0	30	10	14
	Geo70L-30G-8M-14D	70	0	30	8	14
	Geo75L-25G-10M-14D	75	0	25	10	14
	Geo75L-25G-8M-14D	75	0	25	8	14
	Geo80L-20G-10M-14D	80	0	20	10	14
	Geo80L-20G-8M-14D	80	0	20	8	14
	Geo85L-15G-10M-14D	85	0	15	10	14
	Geo85L-15G-8M-14D	85	0	15	8	14
	Geo70L-30G-10M-28D	70	0	30	10	28
	Geo70L-30G-8M-28D	70	0	30	8	28
	Geo75L-25G-10M-28D	75	0	25	10	28
	Geo75L-25G-8M-28D	75	0	25	8	28
	Geo80L-20G-10M-28D	80	0	20	10	28
	Geo80L-20G-8M-28D	80	0	20	8	28
Geo85L-15G-10M-28D	85	0	15	10	28	
Geo85L-15G-8M-28D	85	0	15	8	28	

3.4. Ensaios de caracterização das argamassas

A resistência a compressão foi a principal característica mecânica estudada nas argamassas efetuadas, porém analisou-se a microscopia das argamassas efetuadas na fase 4 através do ensaio FTIR. A seguinte tabela (3.6) apresenta os ensaios efetuados ao longo das diferentes fases.

Tabela 3.6 - Tabela de ensaios de caracterização das argamassas

		Ensaio	
		Compressão	FTIR
		Argamassa	Corpos de prova
Fase 1	Geo25L-75G-10M	15	0
	Geo25LDC-75G-10M	15	0
	Geo50L-50G-10M	15	0
	Geo50LDC-50G-10M	15	0
	Geo75L-25G-10M	15	0
	Geo75LDC-25G-10M	15	0
Fase 2	Geo25L-75G-10M	36	0
Fase 3	Geo60L-40G-10M	8	0
	Geo65L-35G-10M	8	0
	Geo70L-30G-10M	8	0
	Geo75L-25G-10M	8	0
	Geo80L-20G-10M	8	0
	Geo85L-15G-10M	8	0
	Geo90L-10G-10M	8	0
	Geo95L-5G-10M	8	0
	Geo100L-0G-10M	8	0
Fase 4	Geo70L-30G-10M	16	3
	Geo70L-30G-8M	16	3
	Geo75L-25G-10M	16	3
	Geo75L-25G-8M	16	3
	Geo80L-20G-10M	16	3
	Geo80L-20G-8M	16	3
	Geo85L-15G-10M	16	3
	Geo85L-15G-8M	16	3
Total		326	24

3.4.1. Ensaio de resistência à compressão

A resistência à compressão foi obtida numa prensa de ensaio ELE 3000kN (Figura 3.7) no laboratório de materiais da Universidade da Beira Interior. A determinação da resistência foi em conformidade com a norma EN 1015-11 [101] para provetes cúbicos com dimensões $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$. Utilizou-se o acessório para provetes com as dimensões reduzidas, uma vez

que nos permite uma correta colocação e posicionamento dos corpos de prova, garantindo uma aplicação precisa da carga.

A taxa de carga utilizada no ensaio foi de $0,96 \text{ KN/seg}$ tendo sido calculada de acordo com a norma [101]. O ensaio permitiu avaliar a capacidade de resistência à compressão dos provetes, contudo a existência de provetes com valores baixos de resistência possibilitam a identificação de misturas com pouco reatividade e em alguns casos a constatação de um atraso na ativação alcalina em algumas misturas.

O cálculo da resistência a compressão é realizado através da seguinte fórmula:

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ [MPa]} \quad (3.1)$$

Em que F é a carga máxima [KN] aplicada (rotura) no provete, e A é a área [m^2] de contacto do corpo de prova com a prensa.

O valor da área de contacto não foi constante em todos os corpos de prova, desta forma foi calculada de acordo com as dimensões de cada provete.

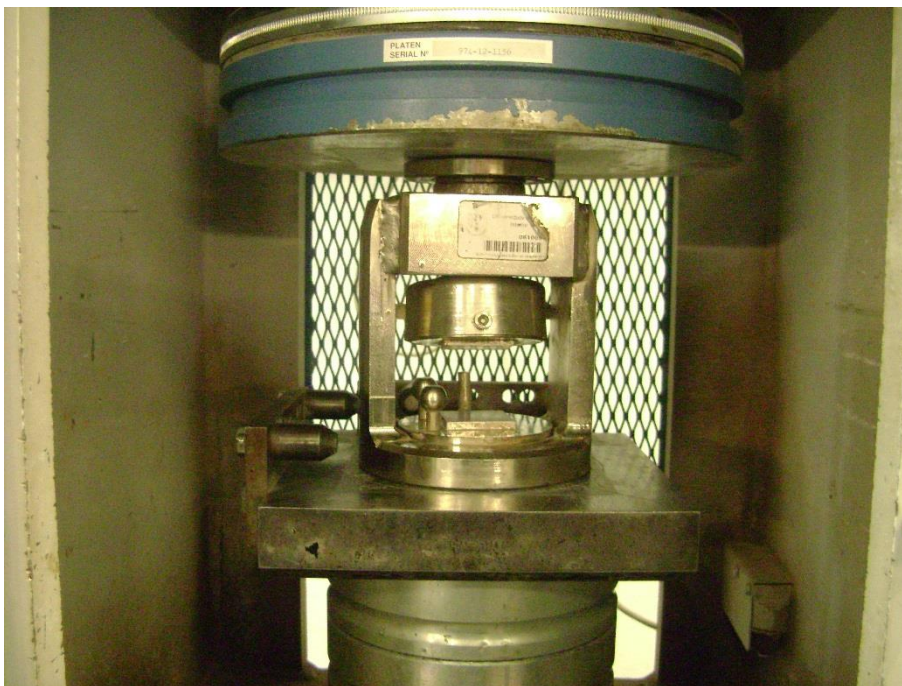


Figura 3.7 - Prensa e dispositivo utilizado no ensaio à compressão

3.4.2. Influência da cura na resistência à compressão

A cura dos corpos de prova foi efetuada numa estufa a $60^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, ficando estes selados em filme de plástico, para evitar trocas de humidade, durante 3, 7, 14 e 28 dias. Porém com o objetivo de analisar a interferência da cura dos provetes na resistência à compressão elaborou-se uma mistura com 75% de lamas D e 25% de vidro moído, que foi

submetida a diferentes tipos de cura. Neste caso, os corpos de prova foram sujeitos a 1, 3 e 7 dias de cura em estufa, sem trocas de humidade, e os restantes dias em meio ambiente até a execução do ensaio de compressão.

3.4.3. Ensaio de FTIR

A espectroscopia de infravermelho permite a identificação de compostos e reacções que ocorrem durante a geopolimerização, define-se como a principal ferramenta para a obtenção de informação sobre a estrutura molecular das argamassas, especialmente moléculas orgânicas. Este tipo de ensaio consiste na absorção de raios infravermelhos por parte das ligações químicas das amostras que as leva a sofrer vibrações. Cada ligação química tem uma frequência de vibração específica, sempre que uma molécula sofre uma variação no seu momento dipolar durante a vibração é registado a absorção de energia no espectro IV. O processo é repetido ao longo da faixa de comprimentos de onda, originado um gráfico de energia absorvida versus frequência [102].

É possível a identificação de grupos químicos na estrutura da amostra porque cada um possui uma frequência diferente.

O equipamento usado foi o Thermo Scientific Nicolet iS10 (Figura 3.8) existente no laboratório de química da Universidade da Beira Interior. Os ensaios realizaram-se à temperatura ambiente.



Figura 3.8 - Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10

Capítulo 4 - Materiais

4.1. Considerações gerais

A caracterização dos materiais foi efetuada com base em alguns trabalhos e estudos anteriores dando-se especial relevância a análise das propriedades físicas e químicas [103,104].

Como foi referido no capítulo dois, Torgal utilizou as lamas residuais ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio cálcio, utilizando apenas lamas calcinadas na produção do ligante ativado alcalinamente [9].

No entanto Centeio, efetuou misturas geopoliméricas com lamas calcinadas, lamas no seu estado natural apenas desagregadas, onde conclui que as argamassas apresentavam boas características mecânicas [13].

Para o processo de formação geopolimérica ter início é necessário ocorrer a dissolução das ligações covalentes $Si - O - Si$ e $Al - O - Al$, os principais responsáveis por esse fenómeno são os ativadores alcalinos que ao serem ligados com os precursores iniciam a geopolimerização.

Os processos de formação dos geopolímeros são bastantes diversificados e são diretamente dependentes do tipo de ativador, da concentração utilizada e a utilização de ativadores simples ou compostos.

Pinto estudou e catalogou os ativadores alcalinos em dois grupos. Os ativadores simples ao qual pertence o hidróxido de sódio ou potássio em diversas concentrações, e os ativadores compostos formados por misturas adequadas de hidróxido de sódio e silicato de sódio [19].

De acordo com Palombo as soluções alcalinas que contêm silicatos solúveis (silicato de sódio ou potássio) apresentam reações com taxas mais elevadas que as soluções com apenas hidróxidos. Deste modo o desenvolvimento mecânico tem maior celeridade nas soluções com silicatos solúveis, este fenómeno deve-se a sobreposição de etapas na formação do geopolímero ocorrendo em simultâneo a dissolução das ligações covalentes, a acumulação dos produtos de reação e a policondensação das estruturas [21].

4.2. Materiais precursores

Em seguimento de estudos anteriores optou-se por utilizar lamas residuais de minas como principal ativador das misturas geopoliméricas, no entanto, como já foi referido, considerou-se fundamental estudar o comportamento dos geopolímeros utilizando uma mistura de precursores para corrigir a sua composição química e o seu grau de amorfismo.

Deste modo decidiu-se misturar as lamas residuais das Minas da Panasqueira com vidro moído, com o objetivo de melhorar a reactividade da ativação alcalina, bem como a resistência à compressão em relação aos estudos de geopolímeros anteriormente efetuados por outros autores.

4.2.1. Caracterização das lamas das minas da Panasqueira

4.2.1.1. Origem, obtenção e transporte das lamas residuais

As lamas residuais proveem do derivado obtido pela exploração mineira das Minas da Panasqueira no concelho da Covilhã. A mina está localizada na região da Beira Baixa, a cerca de 30km a OSO de cidade da Covilhã, entre os maciços de S. Pedro do Açor e da Gardunha. O nome Panasqueira, deriva de Panasco, planta herbácea da família das Gramíneas, muito frequente na região onde se encontra o Jazigo da Panasqueira [105]. A exploração da mina inicia em 1898 e torna-se conhecida como uma das maiores a nível mundial na exploração de volfrâmio, porém o seu auge de exploração acontece durante as duas Guerras Mundiais (1914-18 e 1939-1945) e a Guerra da Coreia (1950-1953), uma vez que o volfrâmio é um conhecido endurecedor de aços utilizado no fabrico de armamento e, portanto, a sua procura aumenta sistematicamente durante os grandes conflitos armados. Apesar não ter o fulgor do passado, são ainda extraídos anualmente perto 300.000 toneladas/ano de agregados, sendo também geradas durante a actividade extractiva quase 30.000 toneladas/ano de lamas residuais, que não têm qualquer tipo de aproveitamento, sendo depositadas na barragem nº2 da mina, uma vez que a nº1 já se encontra desativada e a nº3 em fase de construção (Figuras 4.1 a 4.3).



Figura 4.1 - Barragem nº 2 de depósito das lamas das Minas da Panasqueira.



Figura 4.2 - Barragem nº 3 ainda em fase de construção.



Figura 4.3 - Vista aérea das Minas da panasqueira com a localização das 3 barragens.

Fonte Google Earth data da fotografia: 6/5/2005

4.2.1.2. Composição química

A composição química das lamas das minas da panasqueira foi determinada por SEM/EDX (energia dispersiva de raio-X). As lamas residuais são compostas essencialmente por silício,

alumina, ferro e potássio, o que as tornam um ligante com excelentes características para a formação de um geopolímero.

Nas seguintes tabelas (4.1, 4.2) apresenta-se a composição química elementar das duas amostras de lamas. A amostra L de lamas desagregadas e a amostra LDC de lamas desagregadas e calcinadas.

Tabela 4.1 - Composição química elementar em percentagem

	Amostra L	Amostra LDC
<i>As</i>	1,44	0,21
<i>W</i>	0,27	0,26
<i>Zn</i>	0,6	0,09
<i>Cu</i>	0,20	0,10
<i>Fe</i>	9,05	7,45
<i>Mn</i>	0,12	0,06
<i>Ti</i>	0,27	0,30
<i>Ca</i>	0,62	0,42
<i>K</i>	2,23	2,13
<i>Al</i>	5,58	4,91
<i>Si</i>	24,14	25,61
<i>S</i>	4,16	0,075

As lamas residuais calcinadas apresentam maior quantidade de sílica, contudo observa-se uma menor percentagem de ferro e potássio e principalmente uma redução de enxofre.

Tabela 4.2 - Composição química em percentagem óxidos

	Amostra L	Amostra LDC
Al_2O_3	10,53	9,27
SiO_2	51,72	54,88
SO_3	10,40	0,19
K_2O	2,68	2,56
CaO	0,87	0,59
Fe_2O_3	12,93	10,64

As lamas residuais apresentam essencialmente óxido de silício na sua constituição de óxidos. Contudo exibe percentagens na ordem dos 10% de óxido sulfúrico, de ferro e de alumínio. Após a calcinação a percentagem de óxido sulfúrico praticamente se extingue, todavia a percentagem de óxido silício aumenta ligeiramente.

4.2.1.3. Densidade

A densidade das lamas residuais foi obtida no laboratório através do ensaio de picnómetro de hélio. A seguinte tabela (4.3) apresenta os valores médios da densidade para as lamas residuais.

Tabela 4.3 - Densidade das lamas residuais

Material	Amostra	Desvio Padrão	Densidade [g/cm ³]
Lama	D	-0,00640	3,03110
	DC	0,02330	2,94980

As lamas calcinadas apresentam uma densidade ligeiramente menor que as lamas naturais, ao serem sujeitas a altas temperaturas as partículas podem sofrer um ligeiro aumento de volume, provocando uma diminuição da densidade

4.2.1.4. Superfície específica

A superfície específica dos materiais foi obtida no laboratório, a seguinte tabela (4.4) apresenta os valores da superfície específica para as lamas residuais.

Tabela 4.4 - Superfície específica das lamas residuais

Material	Amostra	Tempo [s]	S (20 C)(cm ² /g)
Lama	D	28,2386	2417,0000
	DC	20,5250	2117,0000

Em concordância com o ensaio de densidade a superfície específica das lamas residuais naturais apresenta valores mais elevados que as lamas calcinadas. As lamas naturais contêm partículas mais pequenas, o que para a mesma quantidade de massa lhe confere maior área de superfície em relação as lamas calcinadas

4.2.1.5. Análise granulométrica a lazer

Para a análise da distribuição de tamanho de partículas das lamas residuais utilizou-se a granulometria a lazer. Na figura 4.4 apresenta-se o gráfico de variação de diâmetro de partículas. Nesta figura pode observar-se que a lama DC e D têm uma distribuição regular, a lama calcinada apresenta partículas com dimensões superiores a da lama natural. A lama DC apresenta uma dimensão média de partículas de 16.3 µm uma mediana de 18 µm, moda de 41.68 µm, variância de 4.606 e um desvio padrão de 2.146. A lama D tem uma dimensão média de partículas de 12.12 µm uma mediana 12.12 µm, moda de 34.58 µm, variância de 5.383 e um desvio padrão de 2.32.

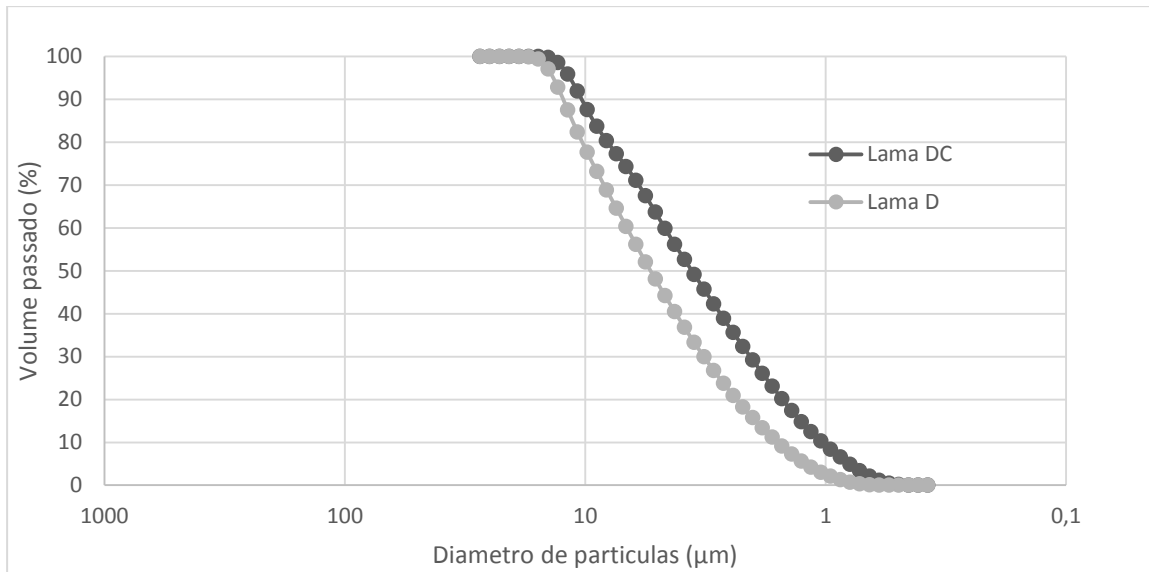


Figura 4.4 - Gráfico de análise granulométrica da lama DC e D

4.2.1.6. Análise microscópica

A morfologia das partículas das lamas residuais no estado D e DC é apresentada nas seguintes figuras (4.5, 4.6). A lama natural desagregada (D) (Figura 4.5) apresenta preferencialmente partículas com formato arredondado de diversas dimensões, contudo pode verificar-se a presença de algumas partículas de formato alongado.

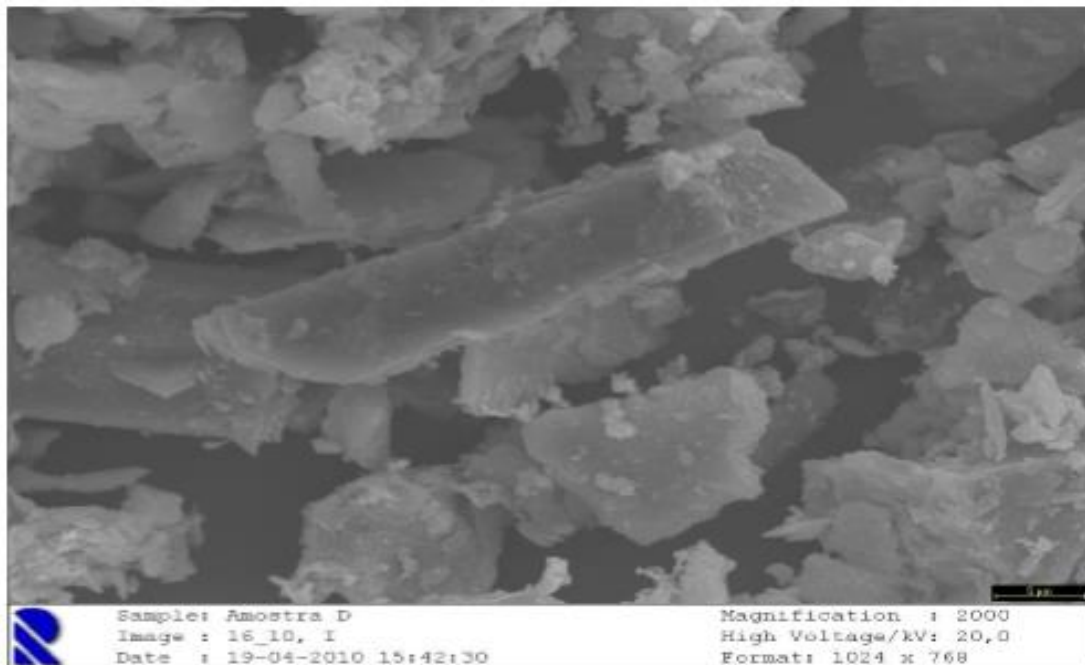


Figura 4.5 - Imagem microscópica da lama natural desagregada (D). Fonte [32]

A lama desagregada calcinada (DC) (Figura 4.6) apresenta partículas com formatos semelhantes a lama D, todavia pode constatar-se uma aglutinação de partículas aumentando assim as dimensões das mesmas em relação as da lama natural desagregada, o que vem

conformidade com os resultados da granulometria a laser em que se conclui que as partículas da lama calcinada são em médias superiores 4,82 μm .

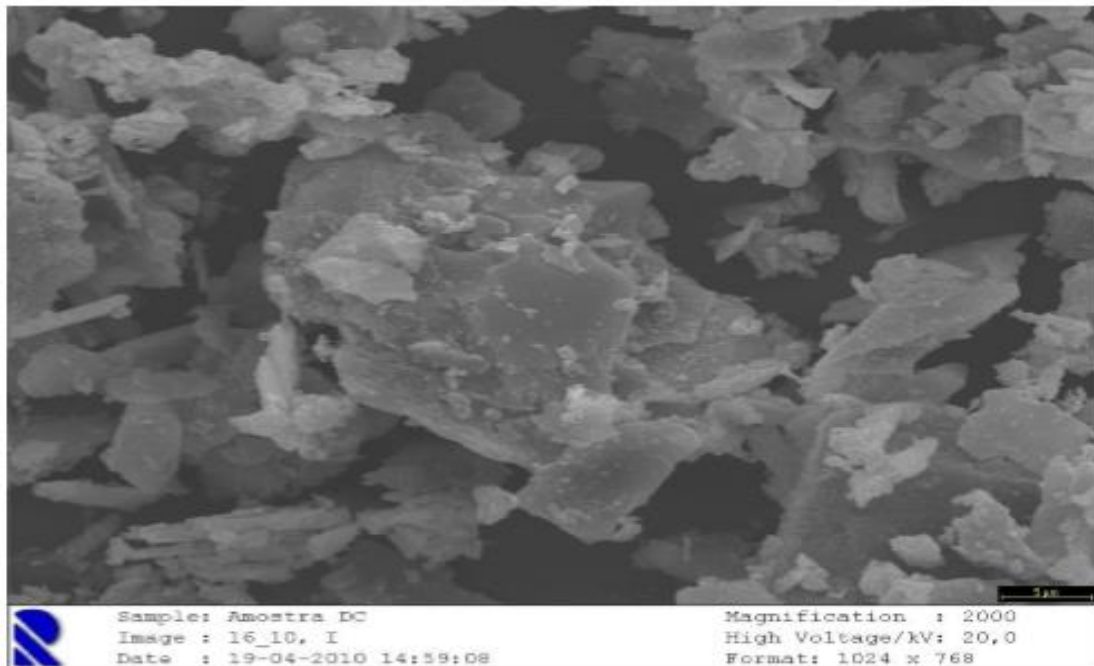


Figura 4.6 - Imagem microscópica da lama desagregada calcinada (DC) Fonte[32]

4.2.2. Caracterização do vidro moído

4.2.2.1. Origem e obtenção

O vidro utilizado foi obtido através da reciclagem de garrafas de vidro incolor, verde e âmbar. Este vidro é do tipo sodo-cálcico e caracteriza-se por ser essencialmente composto por sílica e óxidos de sódio e cálcio. As garrafas foram partidas e criou-se uma mistura dos vários vidros, sendo retirados os rótulos e a cola previamente as garrafas.

4.2.2.2. Composição química

A composição química do vidro foi determinada da mesma forma que as lamas residuais ou seja, através de um ensaio EDX. O vidro moído que pertence a classe dos sodo-cálcicos é composto principalmente por silício e cálcio.

Nas seguintes tabelas (4.5 e 4.6) apresenta-se a composição química do vidro moído.

Tabela 4.5 - Composição química em percentagem elementar

	Amostra VM
<i>Ba</i>	0,023
<i>Zn</i>	0,003
<i>Fe</i>	0,27
<i>Ti</i>	0,03
<i>Ca</i>	7,06
<i>K</i>	0,58
<i>Si</i>	34,50

Tabela 4.6 - Composição química em percentagem óxidos

	Amostra VM
<i>SiO₂</i>	73,93
<i>K₂O</i>	0,69
<i>CaO</i>	12,83
<i>Fe₂O₃</i>	0,40
<i>Na₂O</i>	9,72

O vidro moído apresenta essencialmente cal e sílica na sua constituição de óxidos

4.2.2.3 Densidade

A densidade do vidro moído foi obtida no laboratório através do ensaio de picnómetro de hélio, do mesmo modo que foi apurada a densidade das lamas residuais.

A Tabela 4.7 apresenta os valores médios da densidade para o vidro moído.

Tabela 4.7 - Densidade do Vidro Moído

Material	Amostra	Desvio Padrão	Densidade [g/cm ³]
Vidro	VM	-0,00171	2,55517

O vidro moído exhibe maior densidade que as lamas residuais

4.2.2.4. Superfície específica

A superfície específica do vidro moído tal como a das lamas residuais foi alcançado no laboratório de durabilidade da Universidade da Beira Interior efetuando o ensaio do

permeabilímetro de blaine. A Tabela 4.8 apresenta os valores da superfície específica para as lamas residuais.

Tabela 4.8 - Superfície específica do Vidro Moído

Material	Amostra	Tempo [s]	S (20 C)(cm ² /g)
Vidro	VM	1,8300	566,5000

O resultado foi em concordância com os ensaios anteriormente efetuados, o vidro moído exibe uma superfície específica muito menor que as lamas residuais.

4.2.2.5. Análise granulométrica a lazer

Para a análise granulométrica a lazer utilizou-se o equipamento Beckman Coulter, modelo LS 200, á semelhança do que se aplicou nas lamas residuais os resultados foram analisados no programa LS32 do equipamento e posteriormente passados para excel. Na Figura 4.7 apresenta-se o gráfico de variação de diâmetro de partículas.

Na Figura 4.7 pode observar-se que o vidro moído VM têm uma distribuição regular. O VM apresenta uma dimensão média de partículas de 39,68 µm uma mediana de 51.56 µm, moda de 72.94 µm, variância de 6.361 e um desvio padrão de 2.522. Em comparação com as lamas residuais o vidro moído apresenta um tamanho médio de partículas muito superior.

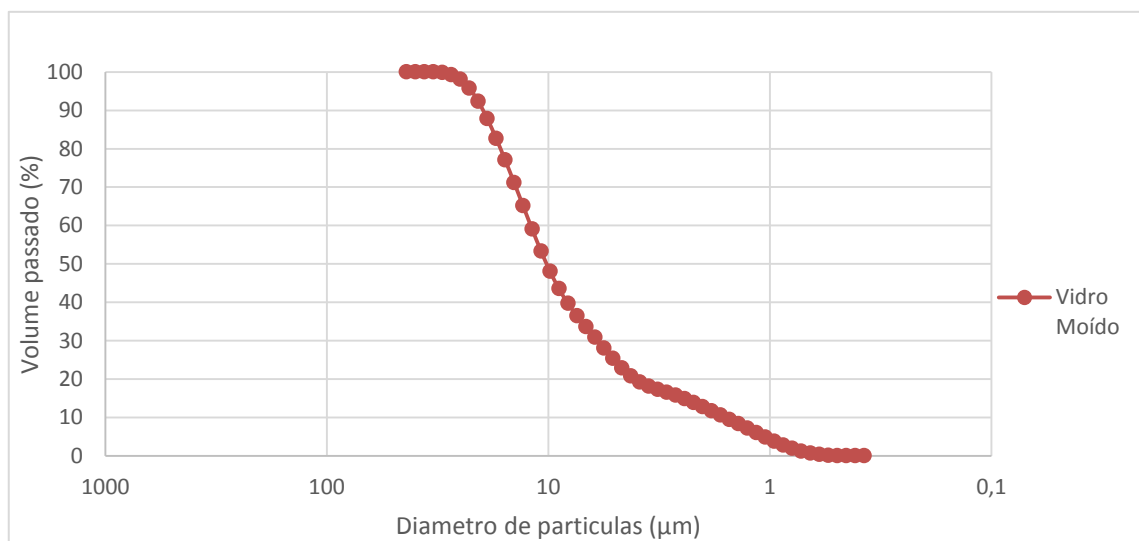


Figura 4.7 - Gráfico da análise granulométrica do vidro moído

4.2.2.6. Análise microestrutura

A análise da microestrutura da partículas de vidro foi efetuada no centro de ótica da Universidade da Beira Interior através de ensaios MEV. A Figura 4.8 apresenta os resultados obtidos com a amostra de vidro moído.

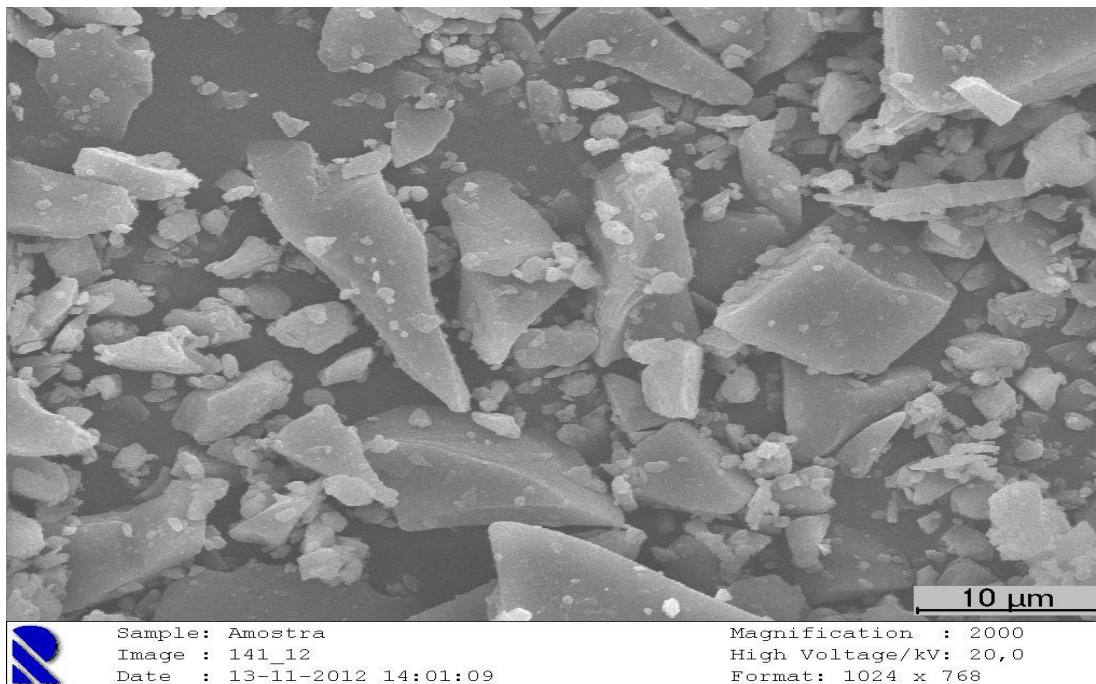


Figura 4.8 - Imagem microscópica do vidro moído

O vidro moído apresenta partículas com formatos irregulares, contudo existe uma predominância de partículas alongadas e pontiagudas, verificando-se também uma aglutinação das partículas de menores dimensões. Comparativamente com as lamas residuais é notório um tamanho muito superior de partículas em relação ao vidro moído. Facto comprovado pelas escalas utilizadas nos ensaios que foram de 10 μm no vidro moído e de 5 μm nas lamas residuais.

4.3. Ativadores alcalinos

As misturas geoplíméricas foram produzidas com um ativador composto, ou seja formado por misturas de hidróxido e silicato de sódio.

4.3.1. Caracterização do silicato de sódio

O silicato de sódio foi fornecido pela Drogaria Moura SA, tratando-se de silicato de sódio com a referência L60-DMSA, é uma solução com uma coloração ligeiramente amarelada com peso específico entre os 1680 g/dm^3 e os 1705 g/dm^3 . Apresenta-se na tabela 4.8., fornecida pelo fabricante, a sua composição química principal.

Tabela 4.9 - Composição química do silicato de sódio em percentagem elementar

	Silicato de Sódio
SiO_2	35,0 a 36,2
Na_2O	17,9 a 18,5
H_2O	45,3 a 47,1

4.3.2. Caracterização do hidróxido de sódio

As soluções de hidróxido de sódio utilizadas neste estudo foram produzidas no laboratório.

Foram efetuadas concentrações de hidróxido de sódio de 8M e 10M. O cálculo da quantidade de $NaOH$ com pureza de 97,5% presente em cada concentração foi obtido atreves das seguintes equações:

$$C = \frac{n}{V} \leftrightarrow n = C \times V \quad (4.2)$$

$$n = \frac{m}{M} \leftrightarrow m = n \times M \quad (4.3)$$

Foi utilizado um balão volumétrico de 500 mL ou seja o volume (V) é de 0,5 dm^3 , para a massa molar (M) de $NaOH$ considerou-se 40 g/mol , deste modo para uma concentração (C) de 10 M obteve-se:

$$C = \frac{n}{V} \leftrightarrow n = 10 \times 0,5 = 5 \text{ mol de } NaOH \quad (4.4)$$

$$n = \frac{m}{M} \leftrightarrow m = 5 \times 40 = 200 \text{ g de } NaOH \quad (4.5)$$

Visto tratar-se de $NaOH$ com pureza de 97,7% obteve-se 205,12 g de $NaOH$ para um volume de 500 ml e uma concentração de 10M.

Posteriormente foi colocado metade da quantidade de $NaOH$ ou seja 102,56 g juntamente com 200 mL de água destilada num copo com um agitador magnético, e ligou-se o misturador até o hidróxido de sódio se dissolver completamente. Após esta operação colocou-se a solução num balão volumétrico e repetiu-se o processo anterior com os restantes 102,56 g de $NaOH$. Por fim foram adicionados os mL de água destilada necessários para preencher o balão volumétrico de 500 mL.

Na concentração de 8M utilizou-se o mesmo processo alterando unicamente a quantidade de $NaOH$, para esta concentração utilizou-se 82,05 g de $NaOH$ em cada diluição ou seja um total de 164,1 g para 500 ml de $NaOH$ com concentração de 8M.



Figura 4.9 - Dissolução do hidróxido de sódio no misturador (esquerda), hidróxido de sódio com concentração de 10 molar na imagem (direita).

Capítulo 5 - Ativação alcalina

5.1. Introdução

Numa fase inicial foi definido como objetivo estudar diferentes percentagens dos dois precursores utilizados, as lamas residuais e vidro moído, nas argamassas geopoliméricas. De modo a existir ativação das argamassas foi tido como base as razões molares de óxidos propostas por Davidovits [8,82] e Amir Kamaloo *et al.* [106].

A tabela seguinte (5.1) apresentam as razões molares ideias obtidas pelos dois autores.

Tabela 5.1 - Razões molares utilizadas como base

Kamaloo et al.	$\frac{R_2O}{SiO_2}$	$\frac{R_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{R_2O}$	$\frac{Na_2O}{K_2O}$
	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
Davidovits	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	R = Na ou K	
	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$		

Os valores das razões molares de óxidos foram consolidados todavia adotaram-se concentrações molares de hidróxido de sódio de 8M e 10M. A evolução da resistência das diferentes argamassas foi analisada através de ensaios de compressão, em provetes com diferentes idades e sujeitos as mesmas temperaturas.

5.2. Dimensões e formas

Os provetes foram elaborados em moldes de acrílico existentes no laboratório de durabilidade da Universidade da Beira Interior. Depois de desmoldados os provetes apresentavam-se em forma de cubo e com dimensões médias de $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$.

5.3. Metodologia de cálculo

Em estudos anteriores utilizou-se o programa Alkal como auxílio na obtenção das dosagens dos materiais necessárias para a produção das misturas. O programa calculava a dosagem de silicato de sódio e hidróxido de sódio de acordo com a razão de silicato de sódio/hidróxido de sódio, a razão de precursor/silicato de sódio e a quantidade de precursor

introduzida inicialmente. Contudo, a utilização de vários precursores numa só mistura limitava a utilização do software Alkal, deste modo optou-se por criar um novo programa capaz de corresponder as necessidades do estudo. A metodologia do programa teve como base o software Alkal e as razões molares de óxidos de Davidovits [8,82] e Amir Kamalloo *et al* [106].

O novo programa que se denominou de GEOALKAL MIX permitiu avaliar de forma mais eficiente as diferentes dosagens dos materiais, uma vez que passou a ser possível introduzir diferentes percentagens de mais do que um precursor, sabendo no imediato se as razões molares de óxidos se encontravam de acordo com os recomendados por Davidovits e Amir Kamalloo *et al*.

A composição química dos precursores e do silicato de sódio obtida ao caracterizar os materiais permitiu calcular o valor molar de óxidos presentes nos mesmos, contudo como a concentração do hidróxido de sódio pode variar consoante o geopolimero pretendido foi necessário criar uma marcha de cálculo para obter a percentagem de óxidos para a concentração desejada.

A marcha de cálculo teve como base de partida a obtenção da equação da reta do gráfico *densidade Vs concentração de NaOH*.

$$y = 0,0305x + 1,0192 \quad (5.1)$$

Na equação (5.1) a incógnita x representa a concentração de $NaOH$ pretendida. Definindo a concentração e resolvendo em ordem a y obtêm-se a densidade do hidróxido de sódio. Após se definir as razões de precursor/silicato de sódio e silicato de sódio/hidróxido de sódio pretendidas é possível quantificar a massa de silicato necessária para a mistura geopolimérica. Posteriormente e utilizando a equação da densidade absoluta:

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow V = \frac{m}{\rho} \quad (5.2)$$

Calculou-se o volume de solução $NaOH$ necessário. Em seguida através do gráfico *NaOH Vs % mássica* chegou-se a seguinte equação da recta:

$$y = 0,3546x - 0,5885 \quad (5.3)$$

Em que x representa a percentagem mássica e y a concentração de $NaOH$, por conseguinte resolvendo a equação em relação a x alcançou-se a percentagem de $NaOH$ presente na solução. A percentagem de H_2O é valor resultante da subtração da percentagem de $NaOH$ aos 100%. Para calcular o número de moles de $NaOH$ e H_2O presentes no hidróxido de sódio utilizou-se a equação da quantidade de matéria:

$$n = \frac{m}{M} \quad (5.4)$$

Porém uma vez que a equação química do $NaOH$ é:



É necessário calcular o número total de moles de H_2O e Na_2O . Para o cálculo do número de moles de H_2O . Para o cálculo do número de moles de H_2O somou-se ao valor inicial metade do número de moles de $NaOH$, no entanto o valor do número de moles de Na_2O é o resultado da restante metade do número de moles de $NaOH$.

Em suma, com base na marcha de cálculo anterior, nas razões molares de Davidovits e Amir Kamaloo *et al.* e no software Alkal criou-se o programa GEOALKAL MIX, cujo layout está apresentado nas seguintes figuras 5.1., 5.3., 5.3., 5.4. e 5.5.

Na ₂ O		Composição da Activação Alcalina		Composição Química dos Precursores (%)							Densidade [g/cm ³]
Concentração	10 M	Lama D	60	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO		3,0311
Densidade	1,32 g/cm ³	Lama DC	0	Lama D	0,64	51,7	10,5	0	2,66	0,87	2,9498
Massa Na ₂ O em função da razão Silicato/Na ₂ O	22,73 g	Vidro M	40	Lama DC	0,44	54,9	9,3	0	2,56	0,59	2,5552
Volume Na ₂ O em função da razão Silicato/Na ₂ O	17,16 cm ³			Vidro M	9,72	73,9	0	0	0,7	12,83	
Para Massa de Na ₂ O (B6)				Total	4,272	60,56	6,3	0	1,666	5,654	
NaOH(g)	6,79 g	Nº Cubos (4x4x4cm)	3	Composição Química do Activador Composto (g)							
H ₂ O(g)	15,34 g			Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO		
Para 100g de NaOH		Massa dos Precursores	409,06 [g]	Silicato	7,81768	25,27110	0,36361	57,45086	0,00000	0,00000	
NaOH(g)	29,86 g			NaOH	5,25747	0,00000	0,00000	17,46665	0,00000	0,00000	
H ₂ O(g)	70,14 g			Composição Precursor + Activador (%)							
Número de moles para a Massa de Na ₂ O (B6)		Na ₄ O ₄ Si/NaOH	4	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Ra ₂ O*	
NaOH	0,17 mol			Silicato	7,81768	25,27110	0,36361	57,45086	0,00000	0,00000	7,81768
H ₂ O	0,83 mol	Precursor/Na ₄ O ₄ Si	4,5	NaOH	5,25747	0,00000	0,00000	17,46665	0,00000	0,00000	5,25747
Número de moles/massas totais:				Precursores	17,47524	247,81136	25,77107	0,00000	7,72314	23,12851	25,19836
H ₂ O	0,97 mol	Volume total Nº Cubos	192 cm ³	Total	30,55039	273,08246	26,13469	74,91750	7,72314	23,12851	38,27353
Massa(H ₂ O)	17,47 g	Volume Real da Amostra	257,631 cm ³	Total(mol)	0,49292	4,54456	0,25632	4,76208	0,08199	0,44412	0,57490
Massa(Na ₂ O)	5,26 g			*Ra ₂ O=Na ₂ O+K ₂ O							
Massas Finais para a Mistura				Ra ₂ O/SiO ₂	Ra ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Ra ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O			
Lama D	261,89 g			0,1285035	2,242914233	17,730051	7,239632373	6,0121509			
Lama DC	0,00 g			0,31sXs0,41	1,0sXs1,2	3,6sXs3,8	10sXs11	0,6sXs1,0	KAMALLOO		
Vidro M	147,18 g			FALSO	FALSO	FALSO	FALSO	FALSO			
Silicato	90,30 g			Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	CaO/Ra ₂ O	CaO/Na ₂ O	SiO ₂ /CaO	
Na ₂ O	22,73 g			0,1084629	1,923053142	17,730051	8,443799153	0,772516	0,9010085	10,2327	
				0,31sXs0,41	1,5sXs2,42	4,86sXs5,9				DAVIDOVITS	
				FALSO	VERDADEIRO	FALSO					

Figura 5.1 - Layout da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX

O programa GEOALKAL MIX exhibe células de cor amarela que têm como função a introdução de dados. No quadro inferior esquerdo do programa são facultadas as massas necessárias para a mistura, os dois quadros do canto inferior direito podemos verificar se a mistura em estudo cumpre os intervalos das razões molares de óxidos estabelecidos por Davidovits e Amir Kamaloo *et al.*

Composição Química dos Precursores (%)							Densidade [g/cm ³]
	Na2O	SiO2	Al2O3	H2O	K2O	CaO	
Lama D	0,64	51,7	10,5	0	2,68	0,87	3,0311
Lama DC	0,44	54,9	9,3	0	2,56	0,59	2,9498
Vidro M	9,72	73,9	0	0	0,7	12,83	2,5552
Total	2,456	56,14	8,4	0	2,284	3,262	

Composição Química do Activador Composto (g)						
	Na2O	SiO2	Al2O3	H2O	K2O	CaO
Silicato	16,91086	33,82172	0,00000	46,97461	0,00000	0,00000
NaOH	5,43364	0,00000	0,00000	18,05192	0,00000	0,00000

Composição Precursor + Activador							
	Na2O	SiO2	Al2O3	H2O	K2O	CaO	Ra2O*
Silicato	16,91086	33,82172	0,00000	46,97461	0,00000	0,00000	16,91086
NaOH	5,43364	0,00000	0,00000	18,05192	0,00000	0,00000	5,43364
Precursores	10,38327	237,34393	35,51281	0,00000	9,65610	13,79081	20,03937
Total (g)	32,72776	271,16565	35,51281	65,02653	9,65610	13,79081	42,38387
Total(mol)	0,52805	4,51266	0,34830	3,61259	0,10251	0,26482	0,63055

*Ra2O=Na2O+K2O

Figura 5.2 - Canto superior direito da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX

A figura 5.2 representa os quadros do canto superior direito do programa GEOALKAL MIX, as células a amarelo permitem introduzir a composição química dos precursores e do silicato de sódio que se pretende utilizar nas misturas geopoliméricas. Além disso é necessário introduzir a densidade dos precursores tendo em vista o cálculo aproximado do volume de materiais necessário para o número de provetes que se pretende produzir.

Na2O	
Concentração	10 M
Densidade	1,3242 g/cm ³
Massa Na2O em função da razão Silicato/Na2O	23,48730667 g
Volume Na2O em função da razão Silicato/Na2O	17,7369783 cm ³
Para Massa de Na2O (B6)	
NaOH(g)	7,013405151 g
H2O(g)	16,47390152 g
Para 100g de NaOH	
NaOH(g)	29,86040609 g
H2O(g)	70,13959391 g
Número de moles para a Massa de Na2O (B6)	
NaOH	0,175335129 mol
H2O	0,915216751 mol
Número de moles/massas totais:	
H2O	1,002884315 mol
Massa(H2O)	18,05191767 g
Massa(Na2O)	5,43363564 g

	%
Lama D	80
LamaDC	0
Vidro M	20

Nº Cubos (4x4x4cm)
3

Massa dos Precursores
422,77 g

Na4O4Si/NaOH
4

Precursor/Na4O4Si
4,5

Volume total Nº Cubos
192 cm ³

Figura 5.3 - Canto superior esquerdo da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX

No canto superior esquerdo do programa GEOALKAL MIX é necessário a introdução da concentração de hidróxido de sódio pretendida, sendo imediatamente calculada a sua

composição química como é demonstrado na figura 5.2. Na parte central pretende-se a introdução da percentagem de precursores pretendidas para a mistura, o numero de cubos com dimensões $4 \times 4 \times 4$ cm que pretende produzir, a razão silicato de sódio/hidróxido de sódio e a razão precursor/silicato de sódio.

Massas Finais para a Mistura	
Lama D	349,18 g
Lama DC	0,00 g
Vidro M	73,59 g
Silicato	93,95 g
Na ₂ O	23,49 g

Figura 5.4 - Canto inferior esquerdo da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX

No canto inferior esquerdo do programa são apresentadas as massas necessárias para a produção das argamassas, de acordo com todos os dados anteriormente introduzidos.

Ra ₂ O/SiO ₂	Ra ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Ra ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	
0,139729887	1,810391218	12,95636361	5,729230558	5,151355991	
$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$	
FALSO	FALSO	FALSO	FALSO	FALSO	KAMALOO ET AL.

Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	CaO/Ra ₂ O	CaO/Na ₂ O	SiO ₂ /CaO
0,117014588	1,516083553	12,95636361	6,841409675	0,419973551	0,501500348	17,04075187
$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$				
FALSO	VERDADEIRO	FALSO	DAVIDOVITS :			

Figura 5.5 - Canto inferior direito da planilha de cálculo do programa GEOALKAL MIX

Finalmente, no canto inferior direito do programa podemos verificar se a mistura em estudo cumpre os intervalos das razões “ideiais” molares de óxidos estabelecidos por Davidovits e Amir Kamaloo *et al.*

No caso concreto as razões molares apresentadas são apenas indicativas e servem simplesmente como apoio ao estudo, uma vez que não se sabe se todo o material do precursor irá contribuir para a reação de geopolimerização. No entanto, para o estudo laboratorial o software tornou-se essencial para obter as razões molares das misturas no imediato, principalmente na última fase de estudo em que foi necessário fixar a razão molar Ra_2O/Al_2O_3 e alterar a concentração molar do hidróxido de sódio e a razão silicato de sódio/hidróxido de sódio.

5.4. Preparação dos materiais

5.4.1. Composição e dosagens das misturas

As dosagens dos materiais foram obtidas através do programa GEOALKAL MIX. Ao longo do estudo foram alteradas as composições das misturas não só na diferente percentagem de lamas D e DC e vidro moído utilizados como precursores, mas também na utilização de diferentes razões de precursor/silicato de sódio e silicato de sódio/hidróxido de sódio, bem como a concentração molar do hidróxido de sódio.

Na fase inicial do estudo fez-se variar a percentagem de lamas residuais DC e D em 25%,50% e 75% completando o restante com vidro moído, tendo como base fixa o valor da razão silicato de sódio/hidróxido de sódio em 4, bem como a concentração do hidróxido de sódio em 10M, e fazendo variar a razão de precursor/silicato de sódio com o intuito de minimizar o valor da razão molar de Na_2O/Al_2O_3 , mantendo-o sempre que possível no intervalo definido por Davidovits.

Na fase 2 efetuou-se uma mistura com 75% de lamas D e 25% de vidro moído mantendo as razões e a concentração molar de hidróxido de sódio das misturas efetuadas na fase inicial.

No entanto na fase 3 do estudo optou-se por utilizar em exclusivo as lamas D, fazendo variar as misturas em 60%,65%,70%,75%,80%,85%,90%, 95% e 100% de lamas D complementadas com vidro moído, não alterando as condicionantes da fase 1 e 2, ou seja a concentração do hidróxido de sódio foi de 10M e as razões de silicato de sódio/hidróxido de sódio e precursor/silicato de sódio em 4 e 4.5 respetivamente.

A última fase de estudo foi focalizada nas misturas de lamas D com percentagens de 70%,75%,80% e 85% complementadas com vidro moído, considerando o valor fixo da razão precursor/silicato de sódio em 4.5, mas alterando o valor da razão de silicato de sódio/hidróxido de sódio entre 4 e 3.2, assim como o valor da concentração de hidróxido de sódio entre 8M e 10M.

5.4.2. Pesagem dos constituintes

Os resultados obtidos através do programa de cálculo permitiram saber com exatidão as dosagens necessárias para a mistura, todavia para a mistura conter as dosagens corretas foi utilizada uma balança de precisão da marca RADWAG PS6000/C/2 (Figura 5.6) para a pesagem dos constituintes.



Figura 5.6 - Pesagem dos constituintes com a balança de precisão RADWAG PS6000/C/2.

5.5. Execução dos corpos de prova

5.5.1. Elaboração da mistura

A génese deste estudo teve como principal objetivo efetuar misturas com diferentes dosagens dos dois tipos de precursores, analisando qual delas seria a mais vantajosa para utilização futura.

A elaboração da argamassa iniciou-se juntando na misturadora durante aproximadamente 10 minutos os dois ativadores (Figura 5.7) com o objetivo de ficarem homogeneamente misturados, posteriormente adicionou-se a mistura dos precursores (Figura 5.8). O aglomerado dos materiais foi mantido na misturadora durante cerca de 5 minutos (Figura 5.9) até se obter uma argamassa homogénea. Ao realizar as misturas iniciais verificou-se que a trabalhabilidade da argamassa era bastante reduzida em algumas delas, facto explicado pela variação das razões de precursor/silicato de sódio. Ao alterar a razão de precursor/silicato de sódio com a variação da percentagem de lamas residuais obteve-se diferentes percentagens de água para cada mistura. A trabalhabilidade foi melhorada com a adição de água, tendo-se optado por adicionar 4% da massa total dos precursores em todas as misturas da fase 1 e 2.



Figura 5.7 - Diluição do silicato e hidróxido de sódio



Figura 5.8 - Adição do precursor e água com os ativadores



Figura 5.9 - Mistura de todos os componentes

5.5.2. Colocação e compactação da argamassa

A colocação da argamassa geopolimérica foi consumada imediatamente após a conclusão da mistura. A compactação foi feita de imediato de forma manual com o auxílio de um pequeno maço e espá (Figura 5.10). Na Figura 5.11 é apresentada um molde de acrílico totalmente preenchido com argamassa.

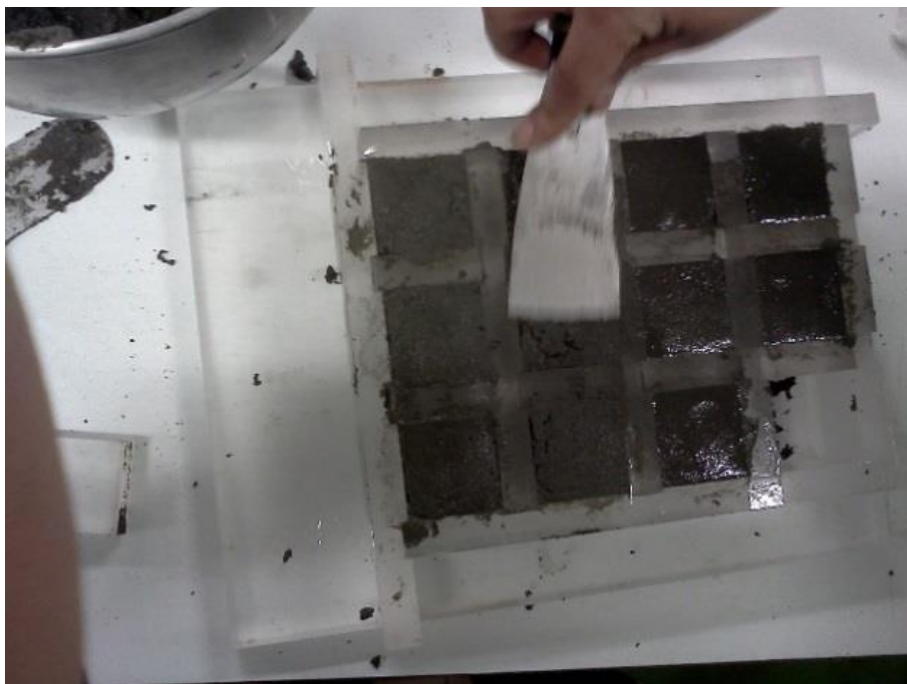


Figura 5.10 - Colocação da argamassa nos moldes de acrílico

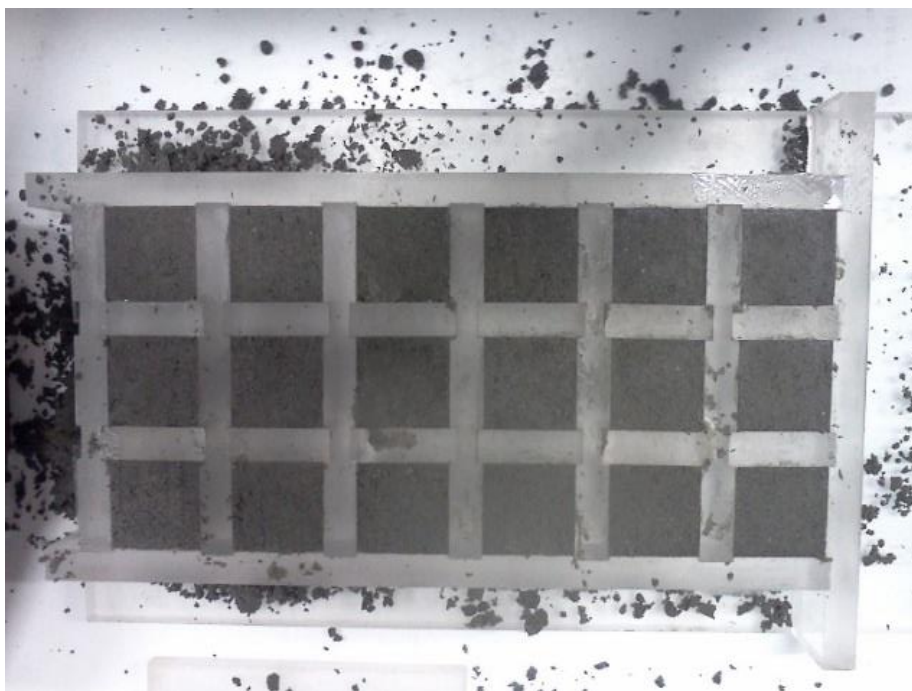


Figura 5.11 - Molde de acrílico totalmente preenchido com argamassa

5.5.3. Cura dos corpos de prova

Durante o período de cura os corpos de prova encontraram-se sempre selados em filme de plástico (para não perderem humidade) à temperatura de 60°C, em estufa, conforme ilustrado na (Figura 5.12). Os provetes foram descofrados após 3 dias de cura e novamente introduzidos em estufa, continuando envolvidos em filme de plástico, até serem ensaiados.

Para avaliar o efeito da temperatura de cura e humidade relativa, produziram-se corpos de prova de uma mistura com 75% de lama D e 25% de vidro moído que foi submetidos a diferentes condições ao longo do tempo; ou seja, uma cura inicial de 1, 3 e 7 dias em estufa a 60°C e sem trocas de humidade com o exterior, e o restante período até completarem 28 dias de idade, à temperatura e humidade relativa ambientes (20°C±3 a 45%±3 HR). A cura inicial de 1, 3 e 7 dias foi realizada em diferentes grupos de corpos de prova, num total de 36. Assim, ao fim de 28 dias todos os corpos de prova encontravam-se à temperatura e humidade relativa ambientes (Figura 5.13).



Figura 5.12: Cura dos corpos de prova selados em filme de plástico, em estufa a 60°C



Figura 5.13: Cura dos corpos de prova à temperatura e humidade relativa ambiente.

Capítulo 6 - Resultados, análise e conclusões

6.1. Evolução da resistência à compressão

O estudo experimental realizado, foi dividido em quatro fases como já foi referido no capítulo 3, tendo-se analisado a resistência à compressão dos corpos de prova de $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$, produzidos em cada fase.

A rotura típica dos provetes ensaiados à compressão foi similar nos diferentes tipos de argamassa, sendo mais evidente a forma de cone invertido após ensaio, nas misturas com maior percentagem de vidro. As figuras seguintes (6.1) apresentam a rotura típica de corpos de prova com 25% de vidro moído.



Figura 6.1 - Rotura típica após ensaio de resistência a compressão (25%L-75%G)

6.1.1. Fase inicial: misturas de 25%, 50% e 75% de vidro

Na fase inicial do estudo efetuaram-se misturas compostas por 25%, 50% e 75% de vidro moído complementadas com lamas residuais D e DC.

Os resultados da evolução dos ensaios de compressão da mistura Geo25L-75G-10M (25% lamas residuais, 75% vidro moído e concentração de 10M) apresentam-se na Figura 6.2. Nesta fase inicial os ensaios foram realizados aos 7, 14 e 28 dias.

Na figura 6.2 pode observar-se que a argamassa geopolimérica (Geo25L-75G-10M) produzida com lamas desagregadas (sem calcinação), apresenta valores bastante elevados aos 7 dias (81MPa), contudo existe uma perda de resistência em cerca de 35% dos 7 para os 14 dias e, seguidamente uma perda de aproximadamente 10% de resistência a compressão dos 14 para os 28 dias de cura. Para haver uma diminuição da perda de resistência a partir dos 28 dias de idade, mas não foi objeto de estudo neste trabalho.

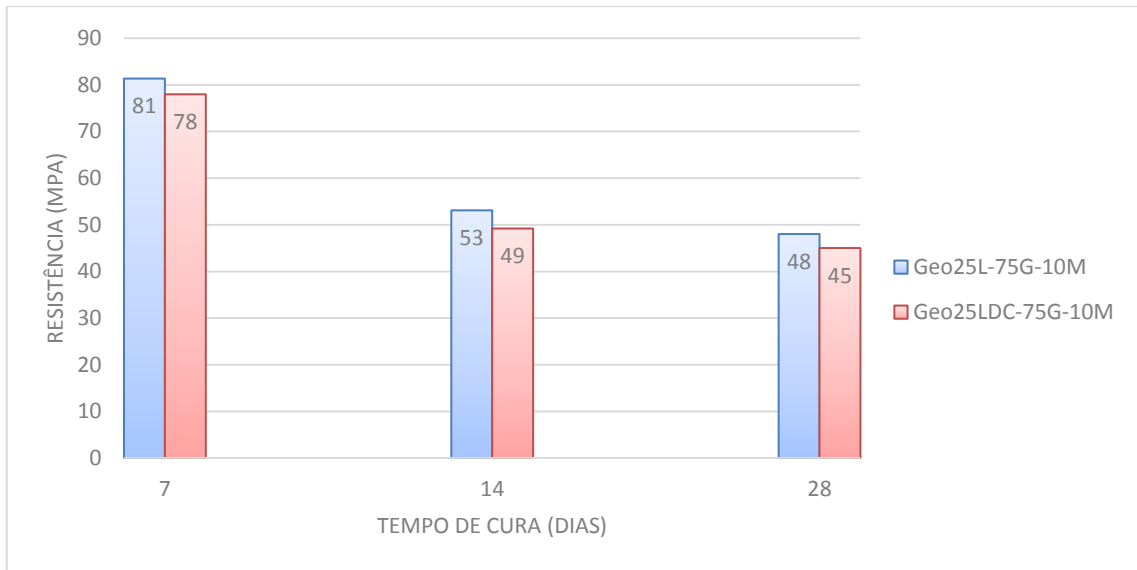


Figura 6.2 - Gráfico da evolução da resistência a compressão (25%L-75%G), com lamas D e DC.

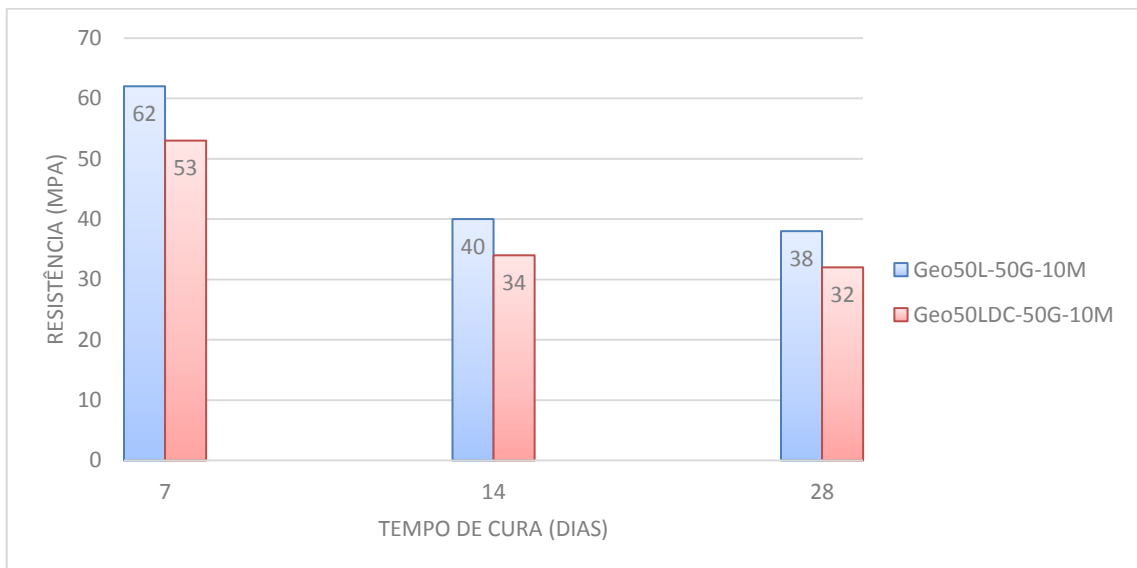


Figura 6.3 - Gráfico da resistência a compressão da mistura Geo50L-50G-10M para lamas D e DC

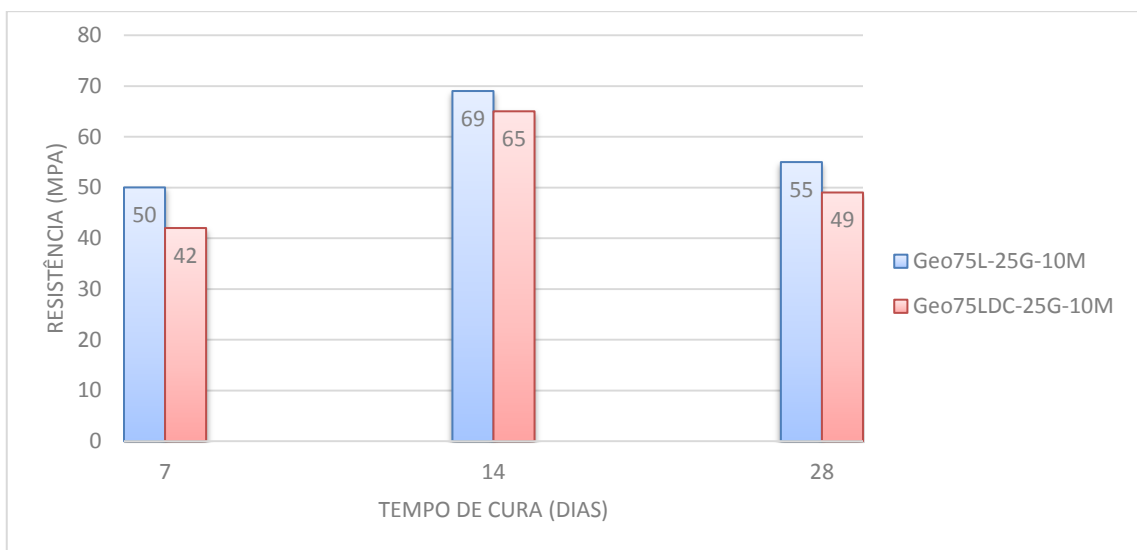


Figura 6.4 - Gráfico da resistência a compressão da mistura Geo75L-25G-10M para lamas D e DC.

Comparativamente a argamassa produzida com lamas calcinas, nas mesmas proporções de mistura com vidro moído, exhibe um comportamento semelhante, mas com obtenção de resistências máximas ligeiramente inferiores (aproximadamente da mesma ordem de grandeza).

A argamassa Geo50L-50G-10M (Figura 6.3.) apresentou o mesmo comportamento na evolução da resistência à compressão da argamassa Geo25L-75G-10M (Figura 6.2.), porém pode verificar-se uma resistência aos 7 dias menor em cerca de 23% em relação a esta. A perda de resistência dos 7 dias para os 14 dias mantém-se nos 35%, contudo dos 14 dias para os 28 dias verifica-se uma perda menor na ordem dos 5%.

Do mesmo modo, as argamassas com lama D apresentam melhores resistências quando comparadas com as argamassas com lama DC.

Finalmente, em relação aos resultados da primeira fase, o gráfico da evolução da resistência à compressão da argamassa Geo75L-25G-10M (Figura 6.4.) demonstra uma resistência inicial aos 7 dias menor que as duas argamassas anteriores. No entanto o comportamento mecânico diferiu das argamassas anteriores, neste caso ocorreu um aumento de aproximadamente 40% da resistência dos 7 dias para os 14 dias de cura no caso das lamas D e de 55% nas argamassas com lama DC. A perda de resistência voltou a verificar-se dos 14 dias aos 28 dias de cura, sofrendo um decréscimo de 20% nas lamas D e 25% na mistura com lamas DC.

Ora, este comportamento de perda de resistência ao longo do tempo, verificado nas misturas, deverá estar associado à existência de cal na composição de vidro moído. De facto, o vidro moído contém cerca de 13% de CaO (Tabela 4.6).

Pensa-se que a presença de cal na mistura, até uma certa percentagem, poderá ter até um efeito benéfico na reação de geopolimerização por se tratar de um composto alcalino e contribuir para a dissolução do precursor. No entanto, como a cal reage em simultâneo com os silicatos e aluminatos em solução, formando compostos de silicatos hidratados, promove uma reação de hidratação que é concorrente com a reação de geopolimerização. Ou seja, a presença de cal provoca uma reação deletéria na estrutura do geopolímero que se está a formar que ocorrer em maior ou menor extensão, em função da maior ou menor percentagem de cal na mistura. Este efeito já foi estudado por outros autores, como referido no capítulo 2 [32,35,107].

No caso em estudo, verifica-se que a perda de resistência ocorre aos 7 e 14 dias de idade, de acordo com a maior percentagem de cal nas respectivas misturas. Veja-se que as misturas com 25% de vidro, com menor percentagem de cal (aproximadamente 4%) perdem resistência aos 14 dias, enquanto que as misturas de 75% de vidro (aproximadamente 10% de cal), perdem de resistência aos 7 dias. Comportamento intermédio ocorre nas misturas com 50% de vidro.

Quanto ao facto de existir uma menor capacidade de resistência das misturas com lamas calcinadas em relação às misturas com lamas sem calcinação (desagregadas apenas),

tal poderá dever-se à forma estas lamas foram processadas, nomeadamente à diferença do tamanho das partículas em cada uma delas (superfície específica, ver tabela 4.4). As lamas calcinadas apresentam uma superfície específica menor, logo têm menor facilidade de dissolução na reação de geopolimerização. Por outro lado, devido à temperatura de calcinação adoptada (950°C) poderá ter-se formado algum material cristalino, o que a ter acontecido também diminui a capacidade de dissolução. No entanto, este aspecto não foi objecto de estudo neste trabalho.

6.1.2. Segunda fase: misturas de 75% de vidro moído e 25% lamas D com diferentes curas

A segunda fase do estudo teve como principal objetivo avaliar a influência do tempo de cura em condições controladas (temperatura de 60°C, sem trocas de humidade com o ambiente) na resistência a compressão, bem como a evolução da perda de resistência ao longo do tempo, tal como se verificou nas argamassas efetuadas na primeira fase.

Optou-se-se por utilizar em exclusivo a lama D nesta fase, e nas seguintes, dado que as argamassas elaboradas com esta lama evidenciaram valores superiores de resistência à compressão quando comparadas com as argamassas realizadas com lama DC, pelos motivos que já foram apresentados.

A seguinte figura apresenta os resultados dos ensaios a compressão das misturas da argamassa Geo75L-25G-10M sujeita a diferentes curas. Para diferentes corpos de prova foi feita uma cura inicial de 1, 3 e 7 dias em condições controladas e os restantes estiverem 28 dias em condições controladas.

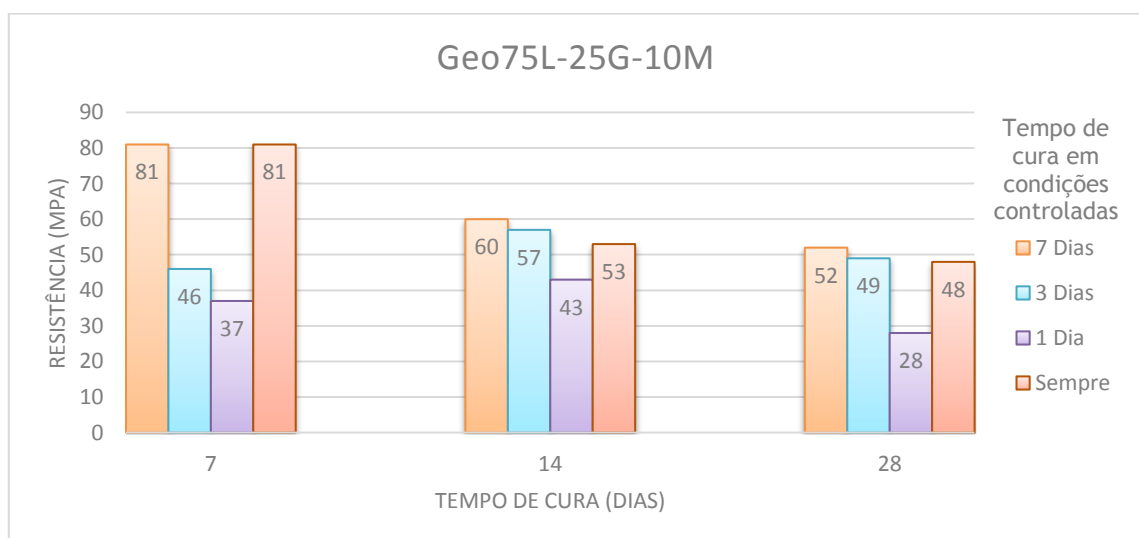


Figura 6.5 - Gráfico da evolução da resistência a compressão da mistura Geo75L-25G-10M sujeita a diferentes tipos de cura para argamassas com lama D.

Apesar da cura destas misturas ter sido distinta da cura da fase inicial, o comportamento mecânico ao longo do tempo foi em todo semelhante, ou seja houve perda de resistência. Os corpos de prova sujeitos a 7 dias de cura em condições controladas apresentam, nessa idade, o valor mais elevado de resistência. Quando comparados com os provetes que apenas tiveram 1 e 3 dias de cura controlada verifica-se que estes apresentam cerca de 50% da resistência obtida nos provetes com 7 dias de cura controlada.

No entanto, os corpos de prova que permaneceram sempre em condições controladas (28 dias) e os corpos de prova que permaneceram 7 dias nas mesmas condições, apresentam aos 14 dias uma perda de resistência 35% e 26% respetivamente. A resistência à compressão dos corpos de prova sujeitos apenas a 1 e 3 dias de cura controlada revelam um aumento de compressão aos 14 dias de cura em 16% e 21%. Ou seja, verifica-se que a temperatura de cura tem importância no ganho de resistência nas idades iniciais.

Aos 28 dias de cura todos os provetes apresentam perda de resistência em relação às idades iniciais, o que demonstra que apesar da cura controlada ter efeito no ganho de resistência (em particular a temperatura de 60°C) este fator não é responsável pela perda de resistência ao longo do tempo. A perda de resistência deve-se à presença de cal, como já foi referido. Pode ainda concluir-se que a cura em ambiente natural (20°C) não beneficiou a geopolimerização, apenas retardou a diminuição da perda de resistência por efeito da cal.

6.1.3. Terceira fase: misturas com 5% a 40% de vidro moído

Na terceira fase do estudo elaboraram-se argamassas com diferentes percentagens de vidro moído e lama D com o objetivo de alcançar a mistura ideal, ou seja, uma argamassa com aumento de resistência á compressão ao longo do tempo de cura. Ou seja, uma argamassa onde não ocorra perda de resistência ao longo do tempo.

As argamassas foram produzidas com percentagens de vidro moído entre os 0% e os 40% complementadas respetivamente com lama D. Na produção das misturas na fase 3 optou-se por não adicionar 4% de água da massa total dos precursores tendo em consideração que a trabalhabilidade das argamassas com percentagens inferiores a 50% de vidro moído era bastante satisfatória. Tal deve-se ao facto das misturas com menor percentagem de vidro moído apresentarem menor superfície específica das partículas, sendo por consequência necessário menor quantidade de água para a mesma trabalhabilidade. Por outro lado, ao incorporar menores percentagens de vidro reduz-se também a quantidade de cal que contribui para a retenção de água, dada a sua elevada solubilidade.

A figura seguinte (6.6.) apresenta a evolução da resistência á compressão das diversas argamassas ao fim de 3 dias de cura em condições controladas (60°C, sem trocas de humidade com o exterior). Verifica-se que a resistência à compressão aos 3 dias de cura aumenta gradualmente de acordo com aumento da percentagem de vidro moído nas argamassas, desde a mistura com 0% de vidro até à mistura com 30% de vidro. Apartir dessa percentagem, ou

seja, com incorporação de 35% de vidro verifica-se um grande aumento de resistência (em cerca de 136%) em relação à resistência da argamassa com 30% de vidro.

Os valores de resistência extremamente reduzidos apresentados pelas argamassas Geo90L-10G-10M e Geo95L-5G-10M devem-se a débil ativação alcalina das misturas nesta fase de cura, tendo inclusive não se verificado ativação na argamassa Geo100L-10M aos 3 dias de cura. A evolução da resistência à compressão nas restantes argamassas é variável entre os 10% e os 30%, para um aumento de 5% de vidro moído nas misturas.

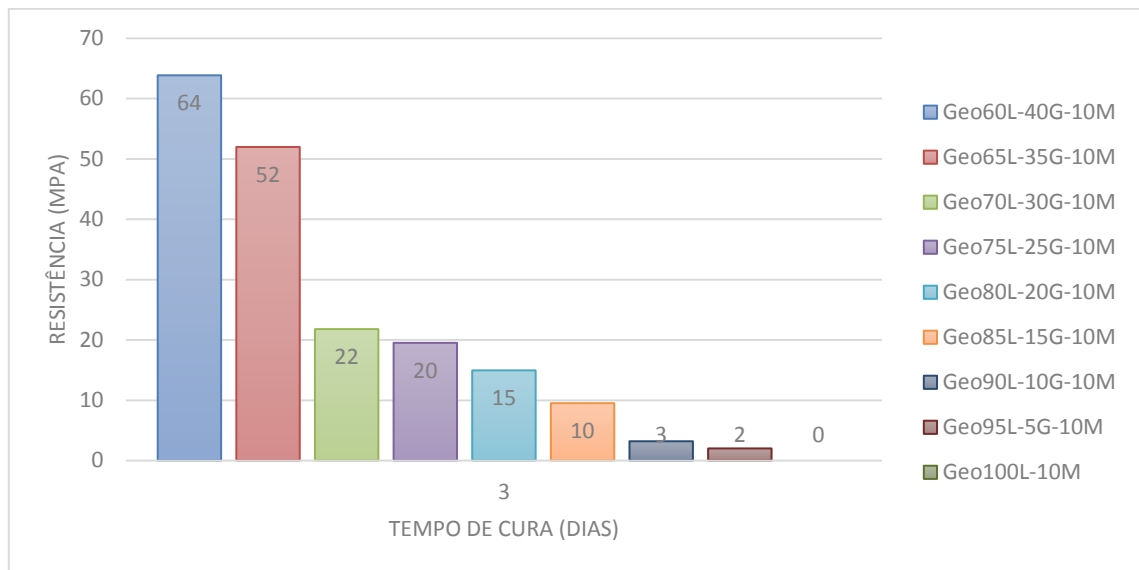


Figura 6.6- Gráfico da evolução da resistência à compressão aos 3 dias de cura de misturas com 5% a 40% de vidro moído

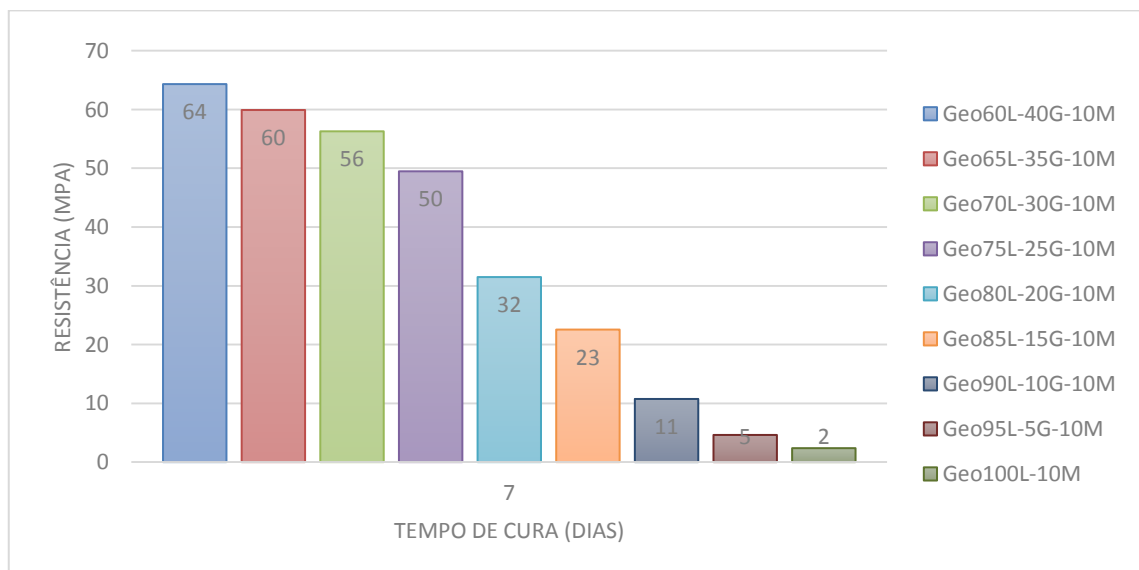


Figura 6.7- Gráfico da resistência à compressão aos 7 dias de cura de misturas com 5% a 40% de vidro moído

Comparando a Figura 6.7, da resistência à compressão aos 7 dias de cura, com os resultados anteriores (Figura 6.6.) pode observar-se um aumento de resistência em todas as argamassas excetuando a mistura Geo60L-40G-10M que apresenta o mesmo valor registrado aos 3 dias de cura. A argamassa Geo65L-35G-10M apresenta um aumento de 15% na resistência à compressão em relação aos 3 dias. Todavia as restantes argamassas expressam um aumento entre 120% e os 150% quando comparadas com a resistência exibida aos 3 dias de cura, excluindo a argamassa Geo90L-10G-10M que apresenta um aumento 266% na resistência a compressão. A mistura Geo100L-10M que apenas tem a lama D como precursor apresenta aos 7 dias uma resistência extremamente reduzida porém indicia o principiar da ativação alcalina.

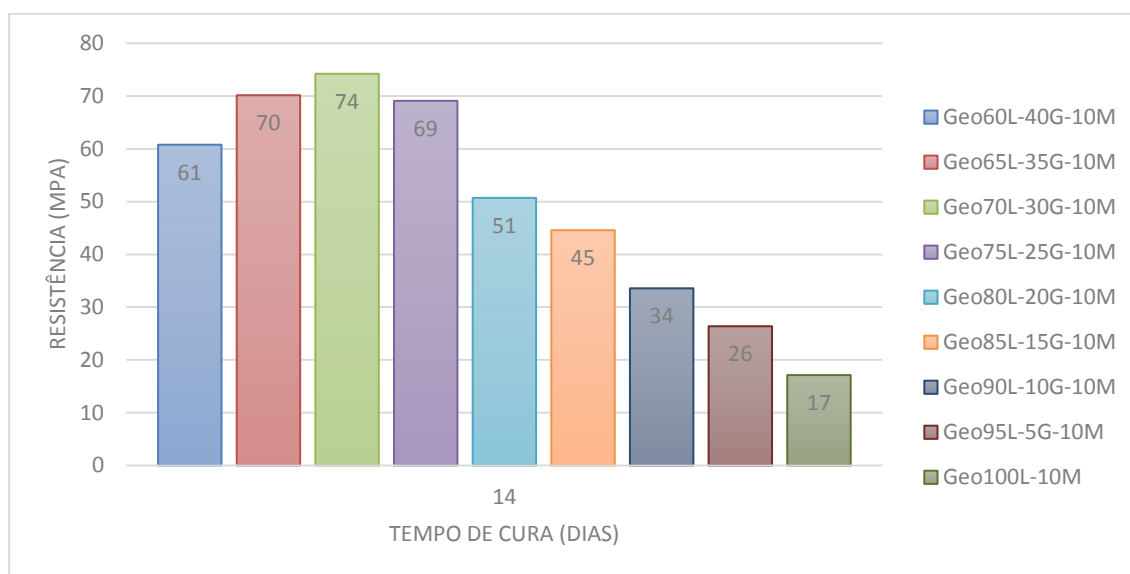


Figura 6.8- Gráfico da evolução da resistência à compressão aos 14 dias de cura das misturas com 5% a 40% de vidro moído

Após 14 dias de cura, comparando os gráficos das Figuras 6.8 e 6.7, todas as argamassas sofreram um aumento de resistência à exceção da argamassa Geo60L-40G-10M que apresentou perda de resistência à compressão. Ou seja, a mistura com 40% de vidro, evidencia perda de resistência a partir dos 14 dias de cura. O maior aumento de resistência regista-se nas argamassas Geo100L-10M e Geo95L-5G-10M que apresentam um aumento entre os 750% e 420% em relação aos 7 dias de cura, observando-se ainda um aumento significativo de 209% e 96% nas argamassas Geo90L-10G-10M e Geo85L-15G-10M. As restantes argamassas apresentam um aumento de resistência variável entre os 15% e os 60%.

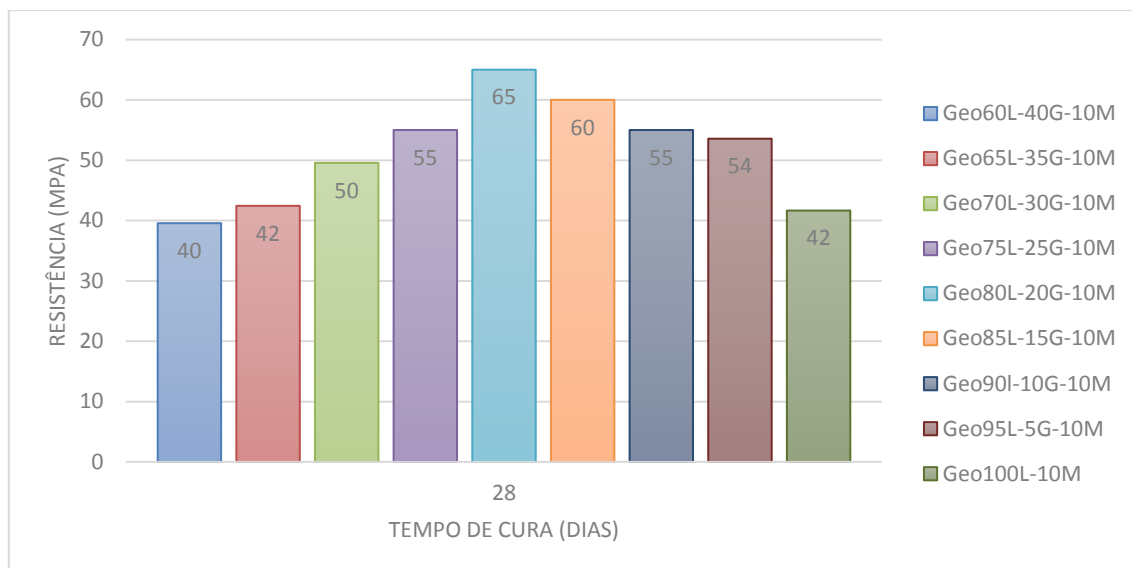


Figura 6.9- Gráfico da resistência à compressão aos 28 dias de cura das misturas com 5% a 40% de vidro moído

Como se pode observar comparando os resultados do gráfico 6.9 com os do gráfico 6.8., as misturas com percentagem de vidro moído superior a 25% apresentam uma perda de resistência aos 28 dias, ao contrário das restantes que apresentam subidas de resistência consideráveis. As argamassas que apresentam maiores índices de resistência são a Geo80L-20G-10M e a Geo85L-15G-10M. A resistência à compressão aos 28 dias de cura da argamassa Geo80L-20G-10M teve um acréscimo de 28% relativamente aos 14 dias. A argamassa Geo85L-15G-10M aumentou a sua resistência em 33% nesse mesmo período. As restantes argamassas com percentagens de vidro inferiores, apresentaram subidas de resistência bastante acentuadas, na ordem dos 60% aos 150%.

Assim, após a análise da evolução da resistência à compressão nesta fase do estudo, conclui-se que as misturas com melhor comportamento mecânico foram a Geo80L-20G-10M e a Geo85L-15G-10M, incorporando 20% e 15% de vidro. Verificando-se neste caso, um aumento de resistência á compressão ao longo do tempo de cura, como se pretendia.

As argamassas Geo90L-10G-10M, Geo95L-5G-10M e Geo100L-10M apresentam também um aumento gradual ao longo do tempo de cura, porém o valor máximo de resistência num período de 28 dias é atingido nas misturas com 20% de vidro.

6.1.4. Quarta fase: misturas com 15% a 30% de vidro moído e ativador de 8M e 10M

Na fase finda do estudo elaboraram-se as duas argamassas com melhor comportamento mecânico da terceira fase de estudo (15% e 20% de vidro) juntamente com duas misturas, Geo75L-25G-10M e Geo70L-30G-10M. Estas 4 misturas foram produzidas concentração de hidróxido de sódio de 8 e 10 molar. Nas misturas com 8M foi utilizada uma razão de silicato de

sódio/hidróxido de sódio de 3.2. Nas misturas com 10M foi utilizada uma razão sódio/hidróxido de sódio de 4. Desta forma, foram também produzidas as argamassas Geo70L-30G-8M, Geo75L-35G-8M, Geo80L-20G-8M e Geo85L-15G-8M, para além das quatro do estudo da fase anterior, num total de 8 misturas. Note-se que as misturas Geo90L-10G-10M, Geo95L-5G-10M e Geo100L-10M não foram produzidas dado que apresentaram uma ativação alcalina demasiado lenta.

A figura 6.10 apresenta a comparação dos resultados dos ensaios de resistência à compressão das argamassas Geo70L-30G-10M e Geo70L-30G-8M. Embora as misturas contenham a mesma percentagem de precursores na sua constituição, os valores da resistência à compressão variam de acordo com a concentração molar de hidróxido de sódio. Ou seja, aos 3 e 7 dias de cura a argamassa Geo70L-30G-8M exibe maior capacidade de resistência à compressão que a Geo70L-30G-10M, verificando-se o inverso aos 14 e 28 dias. Isto mostra que uma menor concentração de hidróxido de sódio pode levar ao aumento de resistência nas idades iniciais, mas ao longo do tempo verifica-se o contrário.

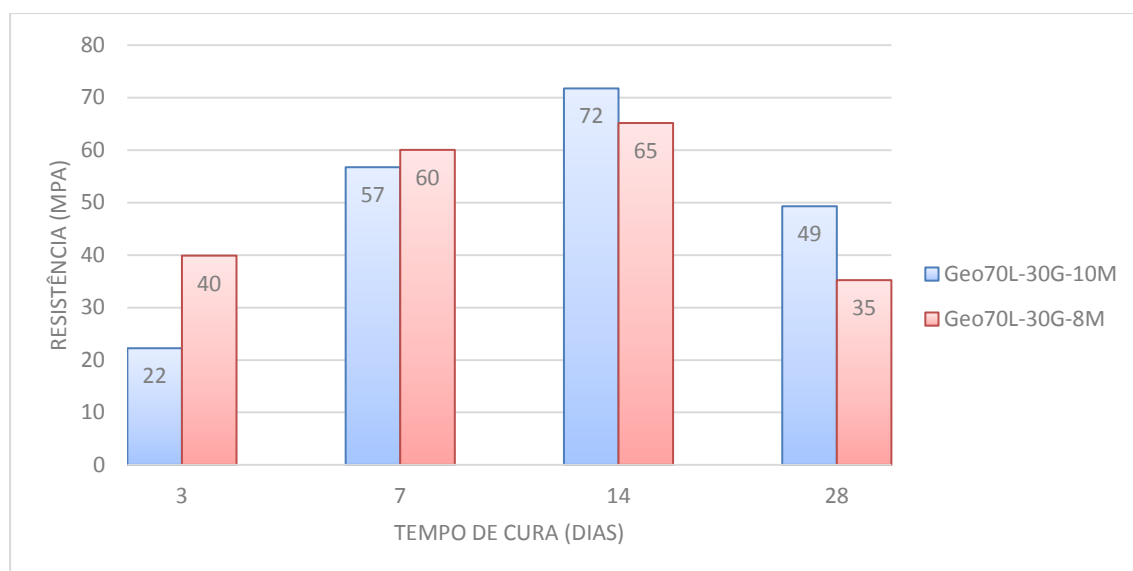


Figura 6.10- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo70L-30G-10M e Geo70L-30G-8M

A evolução da resistência das argamassas é a mesma ao longo tempo de cura, confirmando-se a perda de resistência de todos os corpos de prova após os 14 dias de cura, como já se tinha verificado anteriormente e que se deve à presença de cal.

Verifica-se neste caso que a diminuição da concentração de hidróxido de sódio e razão silicato de sódio/hidróxido de sódio da argamassa Geo70L-30G-8M comparativamente à argamassa Geo70L-30G-10M conduziu a uma diminuição acentuada da resistência aos 28 dias.

Em relação à evolução da resistência ao longo do tempo, continua a verificar-se perda de resistência tanto para 8 como para 10M.

A resistência final da argamassa com concentração de hidróxido de sódio de 10M é superior em 40% a argamassa Geo70L-30G-8M.

No gráfico da Figura 6.11 apresenta-se a comparação da evolução da resistência à compressão das argamassas Geo75L-25G-10M e Geo75L-25G-8M. Estas misturas, Geo75L-25G-10M e Geo75L-25G-8M apresentam o mesmo comportamento mecânico que as argamassas produzidas com 30% de vidro moído. A resistência à compressão é em geral mais elevada na argamassa Geo75L-25G-10M, porém a argamassa com concentração molar de 8M apenas registra maior resistência à compressão que a Geo75L-25G-10M aos 3 dias de cura. Nota-se uma perda de resistência posterior aos 14 dias de cura em ambas as misturas, no entanto verifica-se que a argamassa Geo75L-25G-10M apresenta uma resistência final superior em 34% quando comparada com a argamassa Geo75L-25G-8M.

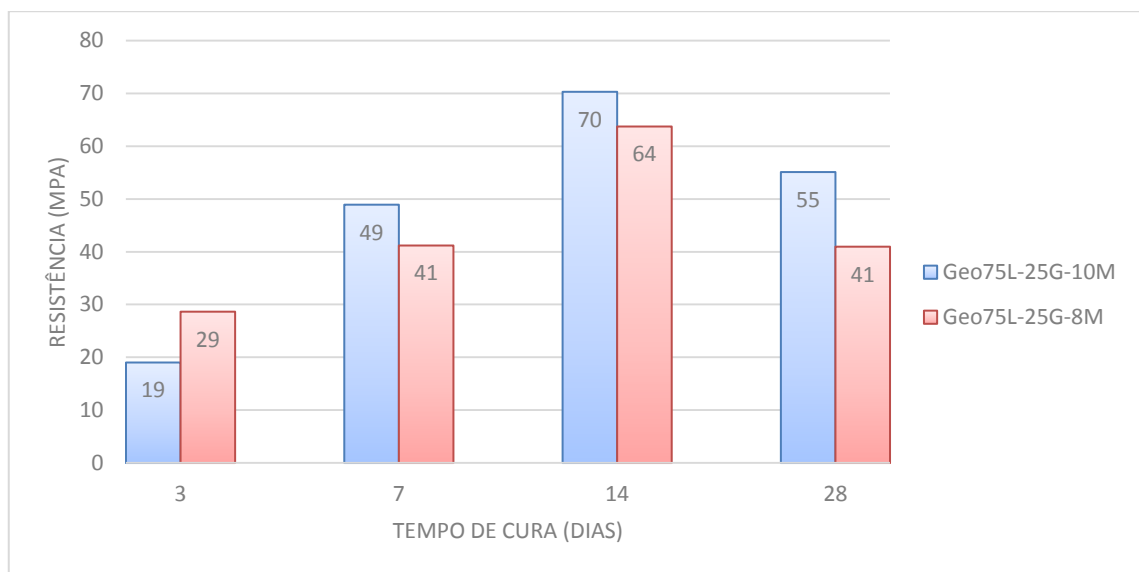


Figura 6.11- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo75L-25G-10M e Geo75L-25G-8M

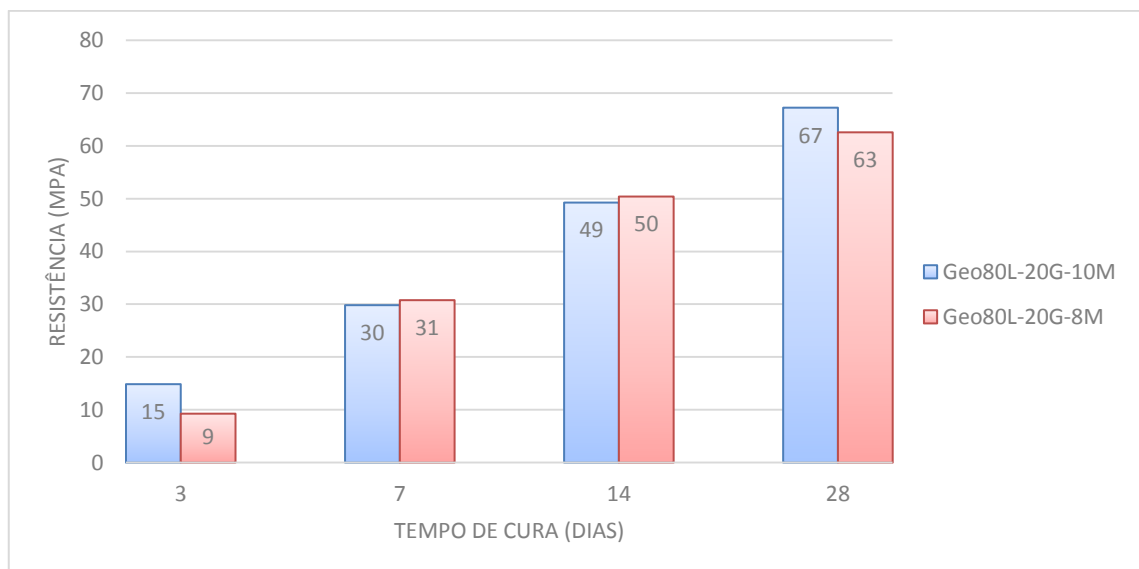


Figura 6.12- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo80L-20G-10M e Geo80L-20G-8M

Contrariamente aos resultados das argamassas com 25% e 30% de vidro moído, como se apresenta no gráfico 6.12, os valores de evolução da resistência à compressão são sempre progressivos. Tal como se verificou na fase 3, as misturas com 20% de vidro moído corroboram-se uma evolução crescente da resistência ao longo do tempo.

Verifica-se ainda que aos 3 dias de cura os resultados de resistência são mais elevados na argamassa com concentração de hidróxido de sódio superior. Aos 7 e 14 dias de cura constata-se o inverso, a argamassa Geo80L-20G-8M apresenta valores superiores a argamassa Geo80L-20G-10M

A resistência final das argamassas Geo80L-20G-10M e Geo80L-20G-8M é bastante elevada e muito próxima, existindo apenas uma diferença de 6% na resistência à compressão entre as argamassas ao 28 dias de cura.

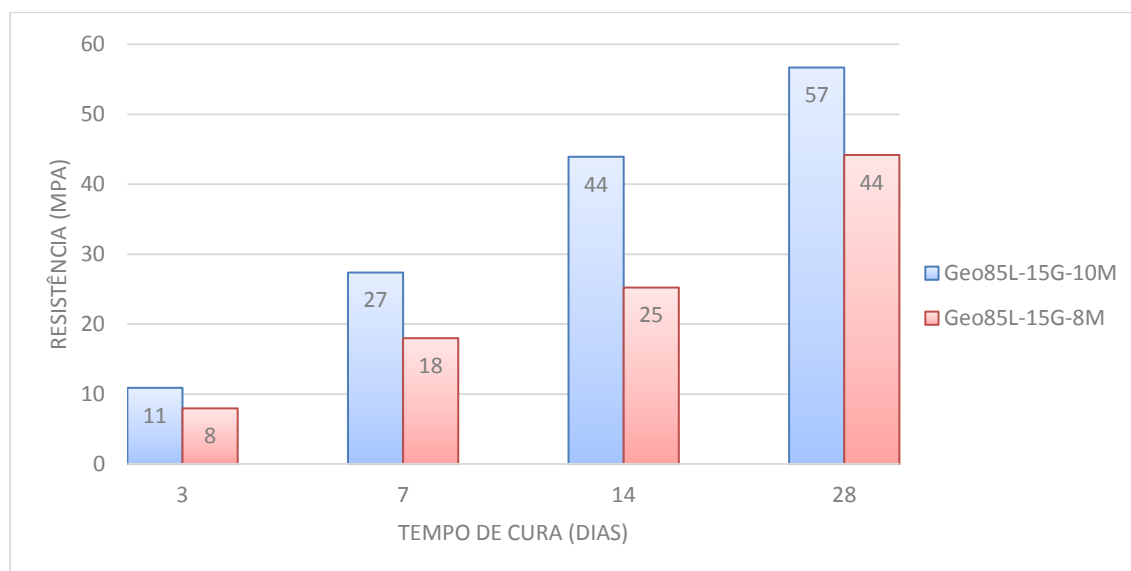


Figura 6.13- Gráfico de comparação da resistência à compressão das argamassas Geo85L-15G-10M e Geo85L-15G-8M

Finalmente, como se verifica no gráfico 6.13, em contraste com todos os resultados das argamassas efetuadas na fase 4, a mistura Geo85L-15G-10M apresenta valores de resistência à compressão superiores a argamassa Geo85L-15G-8M em todas as idades.

Ao fim de 28 dias, a argamassa Geo85L-15G-10M exibe uma resistência 30% superior à argamassa Geo85L-15G-8M.

Nesta fase final do estudo experimental as argamassas com percentagens de vidro moído de 15% e 20% exibiram as características mecânicas ideais, em termos de evolução de resistência ao longo do tempo.

A argamassa Geo80L-20G-10M expressa uma resistência superior em 17% quando comparada com a argamassa Geo85L-15L-10M.

As misturas com concentração molar de hidróxido de sódio de 8M apresentaram resultados, num âmbito geral, menores que as misturas com concentração 10M.

6.2. Análise das razões molares Vs resistência à compressão

As razões molares dos vários materiais (precursores e ativadores) que constituem os geopolímeros são fundamentais, segundo Davidovits, para se obter uma boa ativação alcalina e um geopolímero com bom comportamento mecânico.

Davidovits [8,82] e Kamaloo *et al.* [106] apresentam as razões molares “ideais” para a ativação alcalina (Tabela 5.1.).

Naturalmente, os intervalos das razões molares são variáveis de acordo com o tipo de precursor e ativador utilizado.

Neste trabalho foi desenvolvido o programa GEOALKAL MIX para permitir a produção das misturas, mas também para verificar se as mesmas se enquadram nos intervalos das razões estabelecidas por Kamaloo *et al.* e Davidovits. No entanto, devido a constituição química das lamas residuais das Minas da Panasqueira, à partida não seria possível enquadrar os parâmetros da composição com os intervalos estabelecidos pelos autores. Por outro lado, a incorporação de vidro, que vai aumentar a percentagem de sílica (óxido de silício) ainda afasta mais a possibilidade de acertar o rácios da ativação com os rácios “ideais” apresentados pelos referidos autores. Apesar disso, esta comparação foi efetuada neste estudo.

Adicionalmente, o estudo desenvolvido permite comparar a influência das razões molares com a resistência à compressão, como se verá nas seções seguintes, bem como tentar identificar outras razões molares que determinam a ativação alcalina, nomeadamente relacionadas com a percentagem de cal (CaO).

6.2.1. Primeira e segunda fases do estudo

A tabela seguinte apresenta a comparação dos valores estabelecidos por Kamaloo *et al.* com as razões molares das misturas efetuadas na primeira e segunda fases do estudo.

As misturas efetuadas na primeira e segunda fase apresentam razões molares bastantes distantes dos intervalos estabelecidos por Kamaloo *et al.*, as razões de Ra_2O/SiO_2 e H_2O/Ra_2O das argamassas com 75% de lamas residuais exibiram valores 45% inferiores ao valor mínimo, o valor de Ra_2O/Al_2O_3 foi 85% superior ao valor máximo do intervalo definido pelo autor. Apesar desta diferença de valores todas as misturas obtiveram ativação alcalina, apesar de todos os corpos de prova apresentaram perda de resistência aos 28 dias de cura, devido à presença da cal.

Os valores dos intervalos estabelecidos por Davidovits são superiores aos defendidos por Kamaloo *et al.*. A seguinte tabela (6.2.) apresenta a comparação dos valores molares das misturas com os intervalos definidos por Davidovits

Tabela 6.1- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 1 e 2 com as razões estabelecidas por Kamalloo *et al.*

Designação da mistura /razões molares	$\frac{Ra_2O}{SiO_2}$	$\frac{Ra_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Ra_2O}$	$\frac{Na_2O}{K_2O}$
Geo25L-75G-10M	0,17	8,47	49,35	3,91	16,20
Geo25LDC-75G-10M	0,16	9,52	56,30	3,94	16,55
Geo50L-50G-10M	0,16	3,63	22,88	4,57	9,41
Geo50LDC-50G-10M	0,15	4,05	26,42	4,63	9,66
Geo75L-25G-10M	0,14	2,01	14,06	5,50	5,70
Geo75LDC-25G-10M	0,13	2,22	16,46	5,62	5,83
Kamalloo <i>et al.</i>	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$

$$Ra_2O = Na_2O + K_2O$$

Tabela 6.2- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 1 e 2 com as razões estabelecidas por Davidovits.

Designação da mistura /razões molares	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	$\frac{CaO}{Ra_2O}$	$\frac{CaO}{Na_2O}$	$\frac{SiO_2}{CaO}$
Geo25L-75G-10M	0,16	7,98	49,35	4,16	0,87	0,92	6,72
Geo25LDC-75G-10M	0,16	8,98	56,30	4,17	0,86	0,92	6,84
Geo50L-50G-10M	0,14	3,28	22,88	5,06	0,70	0,78	8,95
Geo50LDC-50G-10M	0,14	3,67	26,42	5,11	0,70	0,77	9,35
Geo75L-25G-10M	0,13	1,94	15,32	6,12	0,53	0,61	12,90
Geo75LDC-25G-10M	0,12	1,90	16,46	6,58	0,46	0,54	16,06
Davidovits	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$				

Ao analisar a tabela 6.2. pode concluir-se que apenas as misturas Geo75LDC-25G-10M e Geo75L-25G-10M se encontram dentro do intervalo da razão Na_2O/Al_2O_3 , no entanto todos as restantes razões se encontram fora dos intervalos definidos por Davidovits. A razão Ra_2O/SiO_2 é 45% inferior ao valor mínimo do intervalo, os valores do intervalo da razão SiO_2/Al_2O_3 são superiores aos valores estabelecidos por Kamalloo *et al.*, contudo as razões das misturas efetuadas nas fases 1 e 2 continuam a ser muito superiores ao máximo estabelecido no intervalo de Davidovits.

6.2.2. Teceira fase do estudo

Na terceira fase as argamassas que exibiram melhor resistência à compressão foi a Geo80L-20G-10M e a Geo85L-15G-10M, no entanto apesar de uma ativação mais lenta as

argamassas Geo90L-10G-10M, Geo95L-5G-10M e Geo100L-0G-10M apresentaram igualmente aumento de resistência ao longo dos 28 dias de cura.

A tabela 6.3. apresenta a comparação das razões molares das argamassas produzidas na terceira fase com os intervalos definidos por Kamaloo *et al.*

Tabela 6.3- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 3 com as razões estabelecidas por Kamaloo *et al.*

Designação da mistura /razões molares	$\frac{Ra_2O}{SiO_2}$	$\frac{Ra_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Ra_2O}$	$\frac{Na_2O}{K_2O}$
Geo60L-40G-10M	0,15	2,82	18,47	4,90	7,69
Geo65L-35G-10M	0,15	2,51	16,77	5,09	6,96
Geo70L-30G-10M	0,15	2,24	15,32	5,28	6,30
Geo75L-25G-10M	0,14	2,01	14,06	5,50	5,70
Geo80L-20G-10M	0,14	1,81	12,96	5,73	5,15
Geo85L-15G-10M	0,14	1,63	11,98	5,98	4,65
Geo90L-10G-10M	0,13	1,47	11,12	6,26	4,18
Geo95L-5G-10M	0,13	1,33	10,34	6,56	3,76
Geo100L-0G-10M	0,13	1,20	9,65	6,89	3,36
Kamaloo et al.	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$

$$Ra_2O = Na_2O + K_2O$$

As argamassas produzidas na terceira fase apresentam valores mais próximos dos intervalos quando comparados com os valores da fase 1 e 2. As argamassas que apresentaram aumento de resistência ao longo do tempo apresentam valores de Ra_2O/Al_2O_3 entre os 0 a 35% superiores ao valor máximo do intervalo, contudo a razão de Ra_2O/SiO_2 é inferior a 55% ao valor mínimo do intervalo e a razão H_2O/Ra_2O entre 35% a 45% inferior ao valor mínimo do intervalo. As argamassas com bom comportamento mecânico exibem uma razão SiO_2/Al_2O_3 entre 150% a 240% superior ao valor máximo do intervalo, apesar desta percentagem elevada ter reduzido entre os 100% e os 400% quando comparados com as argamassas produzidas na fase 1 e 2.

Os valores das razões molares das argamassas produzidas na fase 3 aproximaram-se do intervalo definido por Davidovits na razão Na_2O/Al_2O_3 . Das argamassas que apresentaram boas características mecânicas apenas a Geo80L-20G-10M, que obteve melhor resistência à compressão, se situou no intervalo.

Verificou-se ainda, para além das razões indicadas por Davidovits e Kamaloo et al que razão CaO/Na_2O apresentava valores superiores a 0,5 para todas as argamassas que registaram perda de resistência ao longo do tempo e, para razões de SiO_2/CaO inferiores a 17 não se registou um comportamento mecânico adequado.

Tabela 6.4- Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 3 com as razões estabelecidas por Davidovits.

Designação da mistura /razões molares	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	$\frac{CaO}{Ra_2O}$	$\frac{CaO}{Na_2O}$	$\frac{SiO_2}{CaO}$
Geo60L-40G-10M	0,14	2,50	18,47	5,54	0,62	0,70	10,51
Geo65L-35G-10M	0,13	2,19	16,77	5,82	0,58	0,66	11,56
Geo70L-30G-10M	0,13	1,94	15,32	6,12	0,53	0,61	12,90
Geo75L-25G-10M	0,12	1,71	14,06	6,46	0,48	0,56	14,65
Geo80L-20G-10M	0,12	1,52	12,96	6,84	0,42	0,50	17,04
Geo85L-15G-10M	0,11	1,34	11,98	7,27	0,36	0,43	20,50
Geo90L-10G-10M	0,11	1,19	11,12	7,75	0,29	0,36	25,97
Geo95L-5G-10M	0,10	1,05	10,34	8,30	0,22	0,27	35,90
Geo100L-0G-10M	0,10	0,93	9,65	8,94	0,13	0,17	59,47
Davidovits	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$				

6.2.3. Quarta fase do estudo

Na fase terminal do estudo diminui-se a concentração molar do hidróxido de sódio para 8M e a razão silicato de sódio/hidróxido de sódio para 3,2, contudo a razão Na_2O/Al_2O_3 foi constante para cada tipo de mistura com 8M e 10M. Como se referiu anteriormente, produziram-se as argamassas Geo80L-20G e Geo85L-15G por evidenciarem a melhor resistência aos 28 dias e as argamassas Geo70L-30G Geo75L-25G para testar se a alteração dos parâmetros modificaria o comportamento mecânico demonstrado na fase 3. Contudo apenas as argamassas Geo80L-20G e Geo85L-15G voltaram a apresentar aumento de resistência ao longo dos 28 dias de cura, conforme apresentado em 6.1.4.

Na tabela seguinte (6.5) são apresentados as razões molares das várias argamassas produzidas e comparadas com as razões defendidas por Kamaloo *et al.*

As argamassas Geo80L-20G-10M, Geo80L-20G-8M, Geo85L-15G-10M e Geo85L-15G-8M exibiram boas características mecânicas ao contrário das restantes. Apesar da alteração dos parâmetros as razões molares permaneceram praticamente na mesma ordem de grandeza à exceção da razão H_2O/Ra_2O que apresenta valores diferentes para as mesmas percentagens de precursores. A diferença de resistência aos 28 dias entre as argamassas efetuadas com hidróxido de sódio de 8M e as argamassas produzidas com 10M está relacionada, essencialmente, com a razão H_2O/Ra_2O . Ou seja, quanto maior a quantidade de água em relação aos ativadores, menor a resistência à compressão atingida aos 28 dias.

Tabela 6.5 Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 4 com as razões estabelecidas por Kamalloo *et al.*

Designação da mistura /razões molares	$\frac{Ra_2O}{SiO_2}$	$\frac{Ra_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Ra_2O}$	$\frac{Na_2O}{K_2O}$
Geo70L-30G-10M	0,15	2,24	15,32	5,28	6,30
Geo70L-30G-8M	0,15	2,25	15,32	5,74	6,31
Geo75L-25G-10M	0,14	2,01	14,06	5,50	5,70
Geo75L-25G-8M	0,14	2,02	14,06	5,98	5,71
Geo80L-20G-10M	0,14	1,81	12,96	5,73	5,15
Geo80L-20G-8M	0,14	1,81	12,96	6,23	5,16
Geo85L-15G-10M	0,14	1,63	11,99	5,98	4,65
Geo85L-15G-8M	0,14	1,64	11,99	6,50	4,66
Kamalloo <i>et al.</i>	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$

$$Ra_2O = Na_2O + K_2O$$

Tabela 6.6 Tabela de comparação das razões molares das misturas da fase 4 com as razões estabelecidas por Davidovits.

Designação da mistura /razões molares	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	$\frac{CaO}{Ra_2O}$	$\frac{CaO}{Na_2O}$	$\frac{SiO_2}{CaO}$
Geo70L-30G-10M	0,13	1,94	15,32	6,12	0,53	0,61	12,90
Geo70L-30G-8M	0,13	1,94	15,32	6,65	0,53	0,61	12,90
Geo75L-25G-10M	0,12	1,71	14,06	6,46	0,48	0,56	14,65
Geo75L-25G-8M	0,12	1,71	14,06	7,02	0,48	0,56	14,65
Geo80L-20G-10M	0,12	1,52	12,96	6,84	0,42	0,50	17,04
Geo80L-20G-8M	0,12	1,52	12,96	7,43	0,42	0,50	17,04
Geo85L-15G-10M	0,11	1,34	11,98	7,27	0,36	0,43	20,51
Geo85L-15G-8M	0,11	1,34	11,98	7,90	0,36	0,43	20,51
Davidovits	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$				

As argamassas Geo85L-15G-8M e Geo85L-15G-10M foram as únicas que não exibiram valores que se situassem dentro do intervalo definido por Davidovits na razão Na_2O/Al_2O_3 . Na razão Na_2O/SiO_2 as argamassas apresentam valores entre 60% a 65% inferiores ao valor mínimo do intervalo. Apresentam também razões de SiO_2/Al_2O_3 50% a 60% superiores aos definidos pelo valor máximo do intervalo. A razão que explica a diferença de resistência para iguais percentagens de precursores é a razão H_2O/Na_2O , uma vez que é a única razão que difere para argamassas do mesmo tipo.

O cruzamento de dados efetuado pela análise das razões molares das argamassas realizadas ao longo das várias fases com os respectivos resultados de resistência à compressão

resultou na obtenção dos intervalos ideais para razões molares de ligantes obtidos por ativação alcalina utilizando as lamas residuais das Minas da Panasqueira e vidro moído, como precursores das argamassas. Assim, a tabela seguinte (6.7) apresenta as razões molares referidas por Davidovits, Kamalloo *et al.* e as razões ideais obtidas no estudo.

Tabela 6.7- Razões molares estabelecidas por Davidovits, Kamalloo *et al* e razões molares ideais obtidas no estudo

Kamallon et al	$\frac{R_2O}{SiO_2}$	$\frac{R_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{R_2O}$	$\frac{Na_2O}{K_2O}$
	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
Davidovits	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$		
	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$		
Razões ideais obtidas no estudo	$\frac{R_2O}{SiO_2}$	$\frac{Ra_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{R_2O}$	$\frac{Na_2O}{K_2O}$
	$0,12 \leq x \leq 0,14$	$1,3 \leq x \leq 1,81$	$10 \leq x \leq 13$	$5,7 \leq x \leq 6,6$	$3,7 \leq x \leq 5,1$
	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{CaO}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	$\frac{CaO}{Na_2O}$
	$0,10 \leq x \leq 0,12$	$1,0 \leq x \leq 1,52$	$17 \leq x \leq 36$	$6,8 \leq x \leq 8,3$	$0,27 \leq x \leq 0,50$
	$\frac{CaO}{Ra_2O}$				
	$0,20 \leq x \leq 0,42$				

$$R = N \text{ ou } K; Ra_2O = Na_2O + K_2O$$

Os valores dos intervalos foram estabelecidos de acordo com os resultados da resistência à compressão das argamassas, mas apenas se consideraram os valores das argamassas que apresentaram aumento de resistência ao longo do tempo de cura. Contudo as razões molares da argamassa Geo100L-0G-10M não foram consideradas nos intervalos, apesar de exibir uma boa resistência à compressão ao longo do tempo; no entanto a lenta ativação alcalina e a fraca trabalhabilidade levou a não introdução nos limites ideais. Apesar de todas as razões serem fundamentais para a geopolimerização alguns parâmetros assumem maior preponderância na formação dos ligantes ativados alcalinamente.

A razão ideal de SiO_2/Al_2O_3 exibe valores 50% superiores aos defendidos por Davidovits, que refere que o aumento desta razão torna as estruturas de polisialato siloxo e polisialato dissiloxo dominantes na formação do geopolímero. A resistência à compressão é diretamente proporcional ao aumento da razão SiO_2/Al_2O_3 .

O intervalo ideal obtido para a razão Ra_2O/Al_2O_3 nas argamassas produzidas está muito próximo dos intervalos inicialmente estabelecidos. Kamalloo *et al.* apresentam a razão ideal de R_2O/Al_2O_3 compreendida entre 1 e 1,2 sendo R_2O o valor de K_2O ou Na_2O , Davidovits analisa esta razão contabilizando somente o valor Na_2O apresentando um intervalo de 1,5 a 2,42. No presente estudo optou-se por considerar ambos os compostos químicos ou

seja o parâmetro R_{a_2O} é a soma de K_2O e Na_2O provocando por consequência um ligeiro aumento da razão R_{a_2O}/Al_2O_3 em relação aos valores apresentados pelos dois autores anteriormente referidos. Apesar do aumento previsível da razão os valores do intervalo ideal foram inferiores aos referidos por Davidovits excetuando as argamassas Geo80L-20G-10M e Geo80L-20G-8M que se encontraram no limite mínimo do intervalo. Os catiões R^+ presentes na composto químico R_2O desempenham um papel de carga de balanço na reação alcalina atuando desta forma como elementos estabilizadores. Pelo facto de alguns catiões R^+ serem consumidos para formar R_2CO_3 , para razões R_{a_2O}/Al_2O_3 de valor reduzido a quantidade de catiões R^+ não é suficiente para contrabalançar as cargas neutras levando a instabilidade da estrutura.

O valor ótimo de H_2O/R_2O para as argamassas produzidas situa-se entre os 5,7 e os 6,6 exibindo-se cerca de 50% inferior ao intervalo de Kamaloo *et al.* Valores elevados de H_2O/R_2O provocam um aumento de aniões OH^- originando uma maior porosidade depois de ocorrer a condensação o que por consequência reduz a resistência à compressão do geopolímero. Ainda assim a água fornece o meio propício para a reação de geopolimerização ocorrer, quando os valores de H_2O/R_2O são baixos a taxa de geopolimerização é baixa.

A percentagem de CaO é fundamental para o desempenho mecânico a longo prazo do geopolímero, a produção de misturas geopoliméricas com elevadas percentagens de CaO têm consequências deletérias na estrutura do ligante que resultam na perda de resistência a longo prazo. É fundamental conhecer a percentagem de CaO presente nos precursores e ativadores, no caso em estudo as lamas apresentavam uma percentagem inferior a 1% no entanto o vidro moído exibia cerca de 13% na sua constituição. As razões ideais obtidas para CaO/R_{a_2O} e SiO_2/CaO foram entre 0,2 a 0,42 e 17 a 36 respetivamente, o que significa uma percentagem de cal máxima de aproximadamente 3,8% nos precursores. Os autores que serviram de base para o estudo não referem razões com a quantidade molar de cal, contudo a utilização de vidro moído como precursor nas misturas geopoliméricas obriga a uma análise molar da cal utilizada nas argamassas com o intuito de encontrar a percentagem ótima de vidro moído a utilizar nas misturas.

6.3. Análise da formação de compostos orgânicos

Realizaram-se ensaios FTIR às argamassas produzidas na quarta fase, ou seja, misturas com 15% a 30% vidro moído e concentração do ativador de 8M e 10M. Optou-se por analisar a variação das bandas espectrais de infra-vermelho para cada argamassa aos 7, 14 e 28 dias de cura. O resultados dos ensaios foram interpretados de acordo com as características de infra-vermelho para cada ligação molecular definidos na seguinte tabela (6.8.).

Tabela 6.8- Bandas vibracionais (IR) características de materiais activados alcalinamente (adaptado de [109])

Faixa de absorção (cm^{-1})	Tipo de vibração das Ligações
424	Deformação angular $Si - O - Si$ e $O - Si - O$
520-532	Rotação
688	Estiramento simétrico $Si - O - Si$ e $Al - O - Si$
795	Estiramento simétrico $Si - O - Si$
850	Estiramento $Si - O$, flexão OH ($Si - O$)
1100	Estiramento assimétrico $Si - O - Si$
950-1200	Estiramento assimétrico $Si - O - Si$ e $Al - O - Si$
1412	Estiramento $C - O$
1600-1700	Deformação angular HOH
2200-3600	Estiramento $-OH$ e HOH

As figuras 6.14 e 6.15 exibem os resultados FTIR para as argamassas com 7 dias de cura. O gráfico 6.14 refere-se às argamassas produzidas com hidróxido de sódio de concentração molar de 8 com razão silicato de sódio/hidróxido de sódio de 3,2 e o gráfico 6.15 é correspondente as argamassas produzidas com razão de 4 e concentração molar de hidróxido de sódio de 10.

Ao analisar o gráfico observa-se que as vibrações mais fortes ocorrem entre os 950 e os 1200 cm^{-1} valores correspondentes ao estiramento assimétrico de $Si - O$ e as ligações $Si - O - Si$ e $Si - O - Al$. Nesta banda existe uma alteração acentuada de magnitude uma vez que existe uma hegemonia das ligações $Si - O - Si$ e $Si - O - Al$. O número de onda é variável com a razão Al/Si presentes nas argamassas; ou seja, quanto menor o valor da razão menor o numero de onda. A ocorrência de vibrações fortes nestas bandas está relacionada com a ativação alcalina. Ao se iniciar a conexão dos precursores com a solução alcalina ocorre a dissolução da componente vítrea da mistura levando a formação de um gel rico em Al . No entanto, como as ligações $Si - O$ são mais fortes que as ligações $Al - O$, os iões de alumínio acabam por se dissolver na solução aquosa, justificando desta forma o elevado número destes iões relativamente aos iões Si^{+4} na fase inicial da geopolimerização.

Aos 7 dias de cura é possível verificar que as misturas produzidas com hidróxido de sódio de concentração de 8 e 10 molar apresentam o maior pico entre os 940 e os 970 cm^{-1} contudo, nota-se que quanto maior o valor da razão Al/Si maior o valor da frequência. Ou seja, as argamassas com maior percentagem de lamas residuais relativamente ao vidro moído, exibem maiores frequências no pico característico da presença de ligações $Si - O - Si$ e $Si - O - Al$. A banda entre os 750 e os 800 cm^{-1} é também indicadora de estiramento simétrico das ligações $Si - O - Si$.

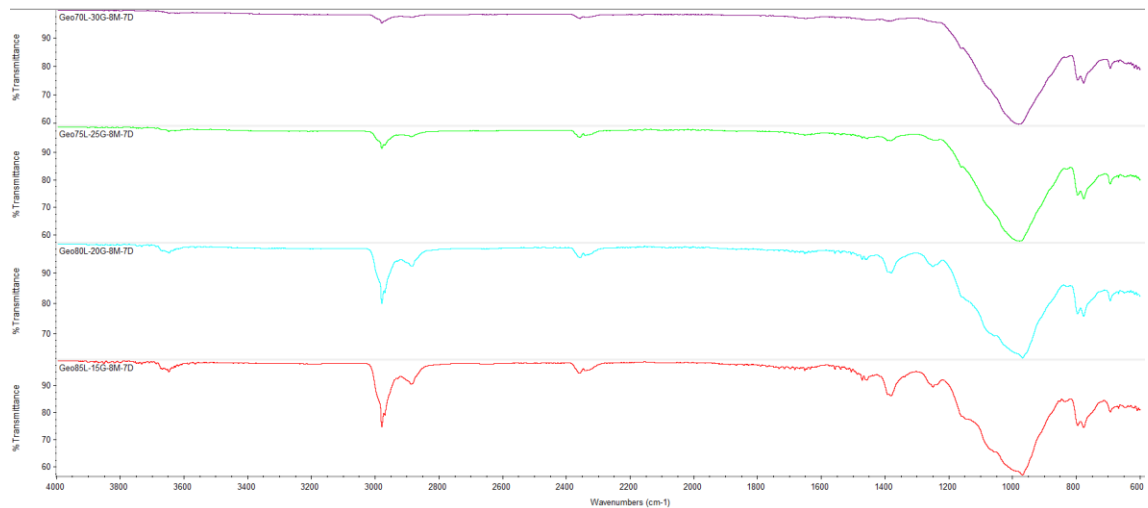


Figura 6.14- Espectros FTIR de argamassas com 7 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 8M.

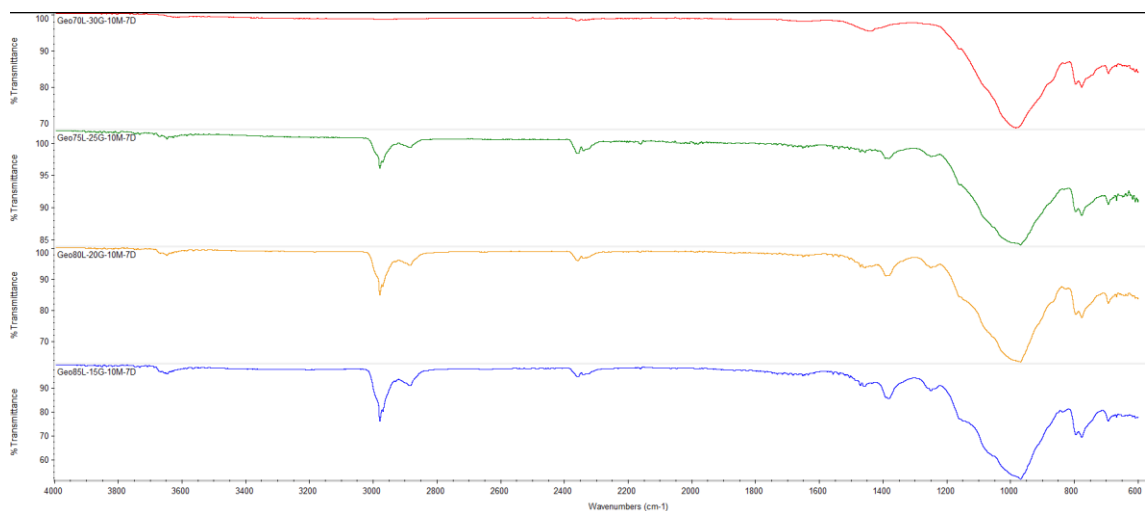


Figura 6.15- Espectros FTIR de argamassas com 7 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 10M.

No que diz respeito ao ligeiro pico entre os 1350 e os 1450 cm^{-1} é justificado por se tratar de uma banda típica de grupos de vibração de CO_3^{2-} presente em carbonatos inorgânicos ($NaHCO_3$, $CaCO_3 \cdot H_2O$, $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$). Neste caso em estudo, quanto menor a quantidade de lamas residuais menor o valor desta banda e, por isso, menor a presença de carbonatos presentes na mistura.

As bandas de absorção em picos próximo de 2350 a 2400 cm^{-1} e 2950 a 3000 cm^{-1} é resultante do estiramento de OH^- e das ligações $H-O-H$, ou seja a presença de moléculas de água resultante na produção das argamassas e a água absorvida no ambiente. De acordo com os espectros das figuras 6.14 e 6.15, as ligações relativas à presença de moléculas de água das argamassas aos 7 dias de cura aumenta de acordo com o aumento da percentagem de lamas residuais presentes nas argamassas, uma vez que os picos se apresentam com maior intensidade. Admite-se pois que a água presente nesta fase de cura esteve ligada ao material

não-reativo das argamassas. Verifica-se também que os ligantes efetuados com hidróxido de sódio com concentração molar de 8 exibem picos mais intensos relativos à presença de água que as argamassas produzidas com 10 molar de concentração.

As figuras 6.16 e 6.17 exibem os espectros FTIR referentes às argamassas com 14 dias de cura. Relativamente aos 7 dias de cura é notório que a quantidade de ligações água mantém-se praticamente constante, pois os valores de estiramento de $-OH$ e HOH exibidos aos 7 e 14 dias são muito semelhantes. O mesmo se pode referir para a presença de CO_3^{2-} passados 14 dias.

Contudo para a banda de absorção do pico entre os 940 e os 970 cm^{-1} é evidente uma alteração em todas as argamassas. Na figura 6.16 apenas a argamassa Geo80L-20G-8M-14D exhibe maior presença de ligações $Si-O-Si$ e $Si-O-Al$ quando comparada com os resultados aos 7 dias de cura, todas as restantes argamassas apresentam menor quantidade de ligações $Si-O-Si$ e $Si-O-Al$ do que aos 7 dias de cura.

Na figura 6.17 as argamassas Geo80L-20G-10M-14D e Geo85L-15G-10M-14D expressam um valor bastante superior na banda entre 940 e os 970 cm^{-1} aos 7 dias de cura relativamente aos 14 dias. Por sua vez as argamassas Geo75L-25G-10M-14D e Geo70L-30G-10M-14D exprimem praticamente a mesma intensidade de pico, nesta banda, apresentados aos 7 dias de cura.

As figuras 6.18 e 6.20 apresentam os resultados dos ensaios FTIR realizados para as argamassas produzidas na quarta fase após 28 dias de cura. Nest caso, verifica-se um ligeiro deslocamento (para valores de frequência mais baixa) da banda característica das ligações $Si-O-Si$ e $Si-O-Al$ ou seja entre os 940 e os 970 cm^{-1} . Este facto é justificado pela evolução da geopolimerização ao longo do tempo, sendo que à medida que a reação geopolimérica progride os grupos $Si-O$ presentes no material original fragmentam-se aumentando a concentração de Si . Com o aumento do elemento Si a razão Al/Si diminui originando por consequência uma diminuição das frequências. Esta diminuição torna-se mais evidente quando comparados com os espectros obtidos aos 7 dias, a movimentação da banda para valores com frequências mais baixas é praticamente nula na passagem dos 14 para os 28 dias de cura. Estes resultados são justificados pela continuação da geopolimerização ao longo do tempo, no entanto parece começar a estabilizar após os 14 dias.

As argamassas que apresentam bons resultados à compressão exibem o pico do estiramento assimétrico de $Si-O-Si$ e $Si-O-Al$ cerca dos 950 cm^{-1} . As restantes argamassas exibem valores na ordem dos 1000 cm^{-1} revelando menor quantidade de Si . A transmitância exibida pelas argamassas apresenta valores mais elevados de percentagem à medida que a percentagem de lamas residuais nas argamassas vai aumentando.

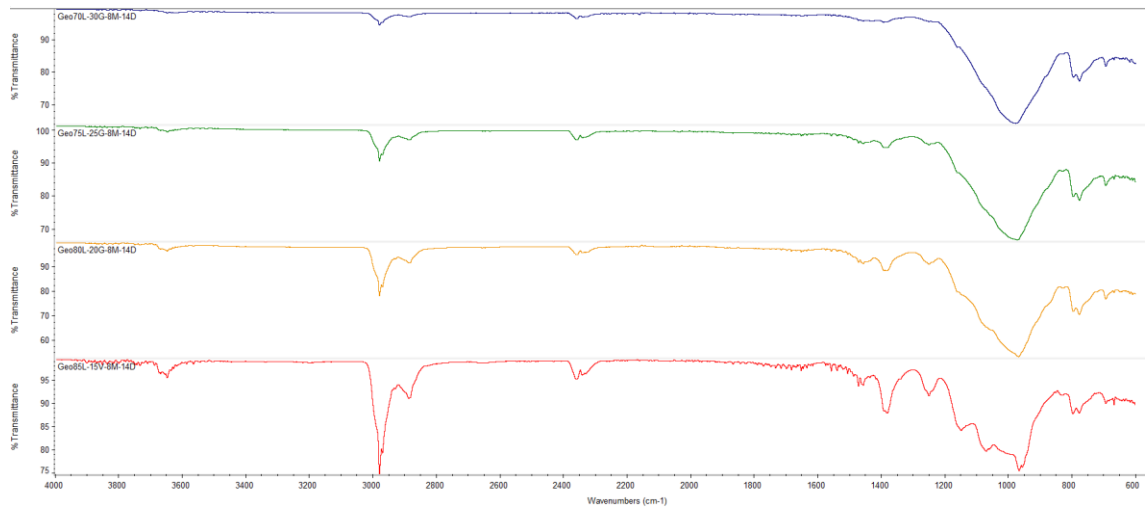


Figura 6.16- Espectros FTIR de argamassas com 14 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 8M.

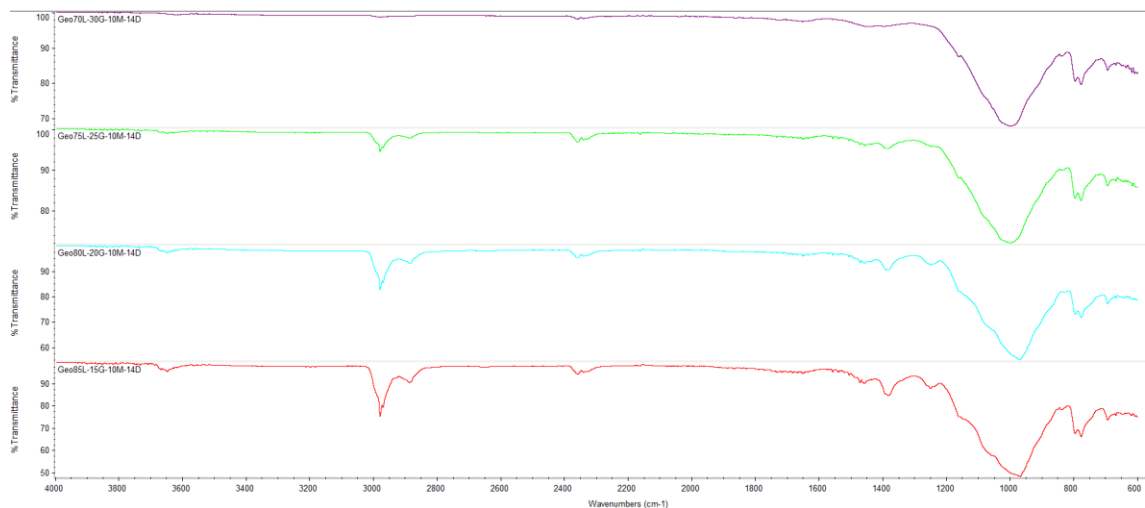


Figura 6.17- Espectros FTIR de argamassas com 14 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 10M.

A figura 6.20 apresenta uma sobreposição dos espectros das misturas com 28 dias de idade, de modo a melhor perceber a influência da percentagem de lamas residuais e de vidro moído na formação dos espectros e na relação com a resistência à compressão. Da análise desta figura é notória uma maior presença de ligações de água nas misturas que apresentam uma boa capacidade mecânica, verificando-se picos relativos ao estiramento de OH^- e das ligações $H - O - H$ na banda de 2350 a 2400 cm^{-1} e 2950 a 3000 cm^{-1} .

O pico entre os 1350 e os 1450 cm^{-1} pertence a banda típica de grupos de vibração de CO_3^{2-} , ou seja carbonatos. O valor da percentagem de transmitância varia com a composição, quanto menor a quantidade de lamas residuais menor o valor de carbonatos presentes na mistura.

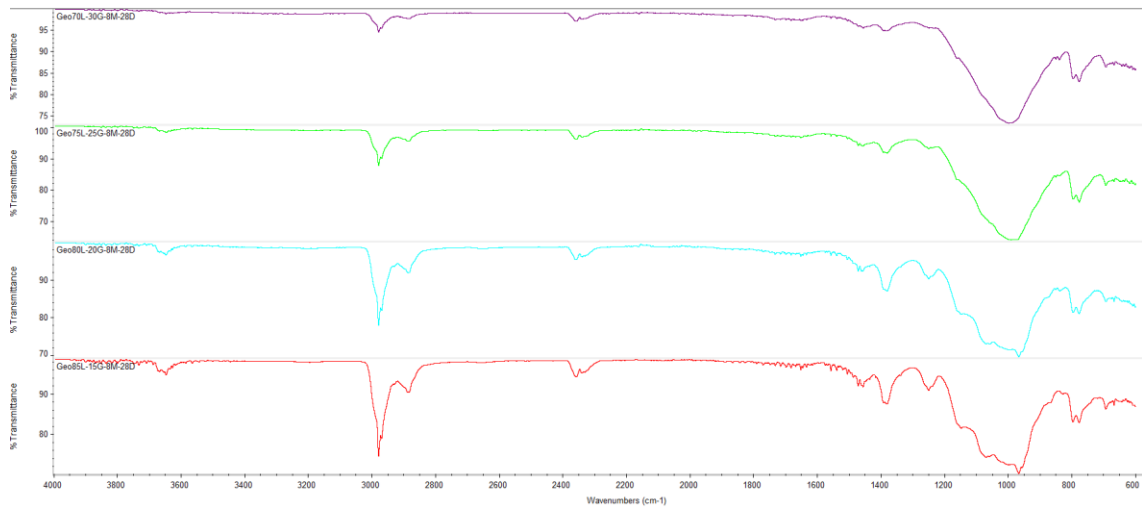


Figura 6.18- Espectros FTIR de argamassas com 28 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 8M

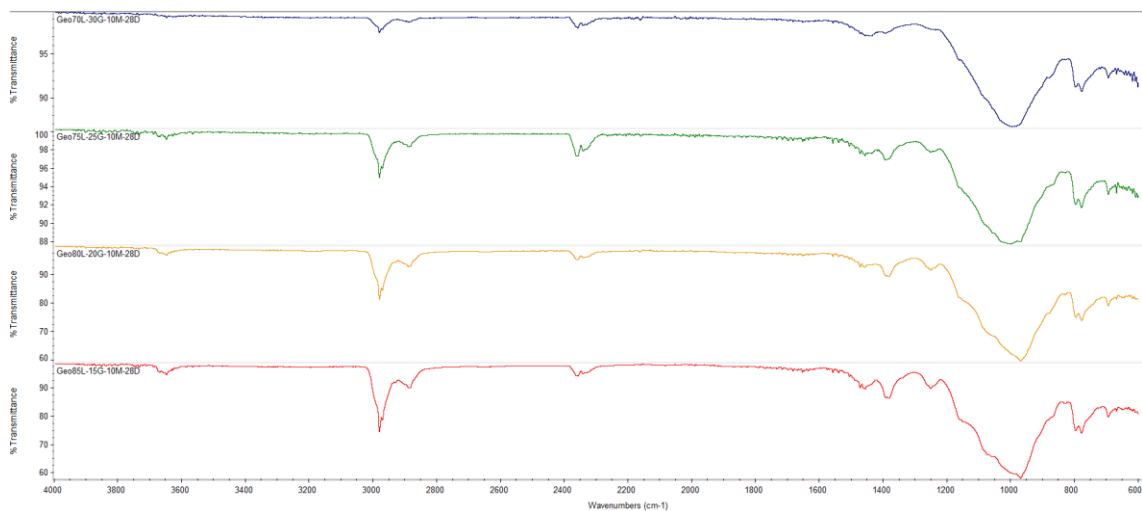


Figura 6.19- Espectros FTIR de argamassas com 28 dias de cura produzidas com concentração de hidróxido de sódio de 10M.

A figura 6.21 exibe as principais bandas analisadas nos ensaios de FTIR das argamassas aos 28 dias de cura. A banda característica das ligações $Si - O - Si$ e $Si - O - Al$ ou seja entre os 940 e os 970 cm^{-1} , exibe maiores percentagens de transmitância para menores quantidades de lamas residuais nas misturas. Contudo quanto maior a percentagem de vidro nas misturas maior o valor de Si o que por consequência diminui a razão Al/Si . A diminuição da razão Al/Si provoca um aumento do número de onda.

A banda na qual existe um pico entre os 750 e os 800 cm^{-1} é também indicadora de estiramento simétrico das ligações $Si - O - Si$, todavia permanece constante ao longo do tempo de cura

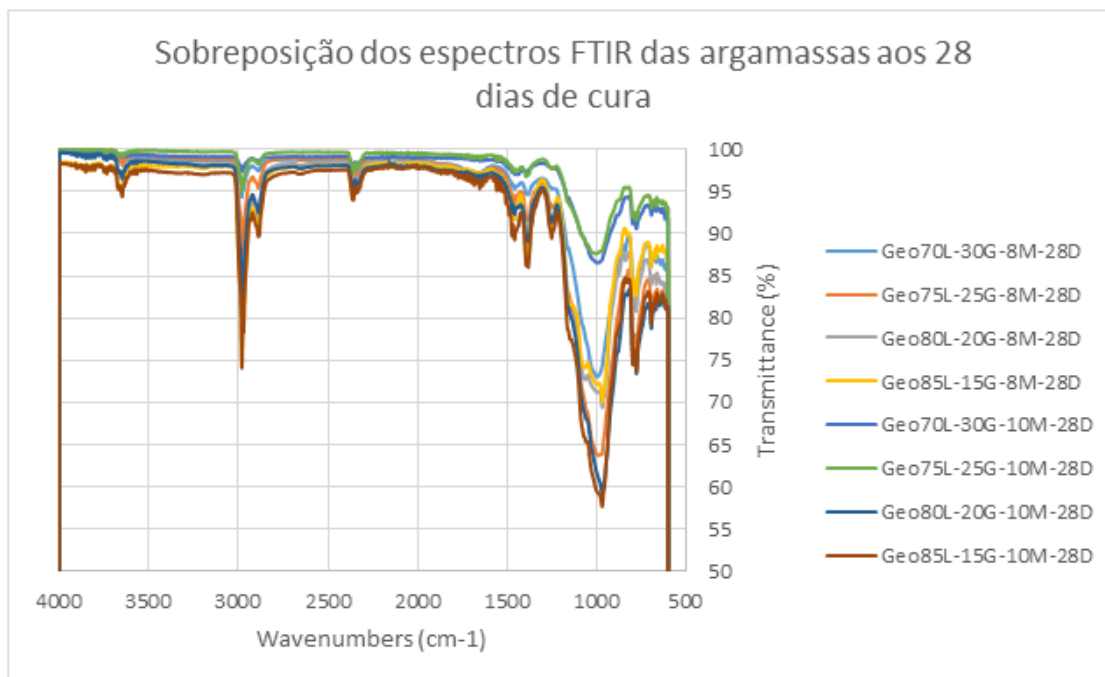


Figura 6.20- Sobreposição de espectros FTIR das todas as argamassas produzidas na fase 4 com 28 dias de cura

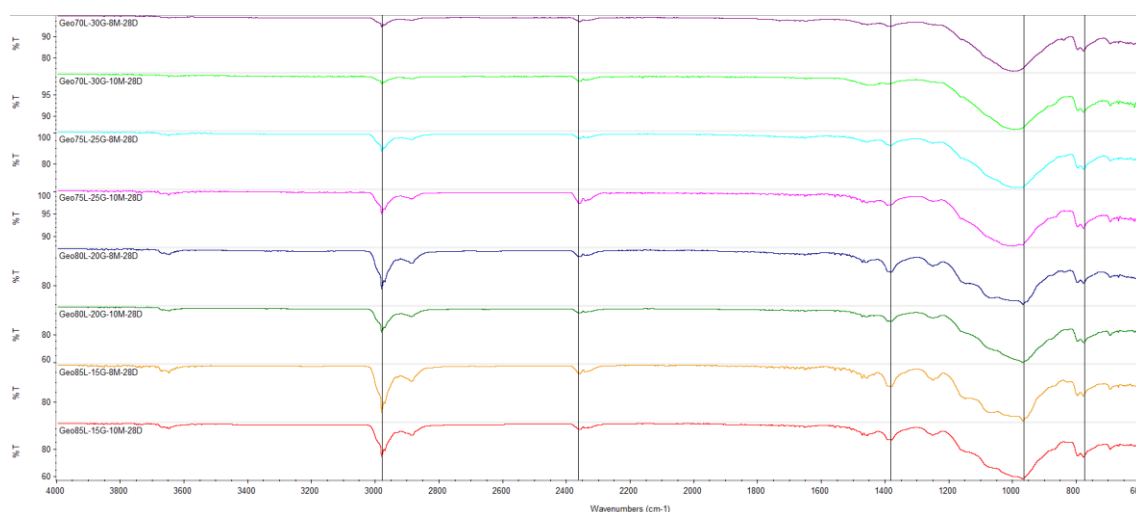


Figura 6.21- Espectros FTIR de argamassas com 28 dias de cura e principais bandas.

O mesmo sucede com a banda que diz respeito ao ligeiro pico entre os 1350 e os 1450 cm^{-1} a qual pertencem os carbonatos, porém a percentagem de transmitância diminui com o aumento da percentagem de lamas residuais nas misturas. Os valores das argamassas produzidas com concentração molar de hidróxido de sódio são ligeiramente inferiores aos de 10M, o que indica uma maior percentagem de carbonatos nas misturas.

As bandas de absorção dos picos próximo de 2350 a 2400 cm^{-1} e 2950 a 3000 cm^{-1} originárias do estiramento de OH^- e das ligações $H - O - H$, ou seja a presença de moléculas de água resultante na produção das argamassas, exibem-se constantes ao longo do tempo de

cura. Para argamassas com menor percentagem de vidro moído a transmitância apresenta menores percentagens, as argamassas com 8M de concentração exprimem menor percentagens de transmitância que as argamassas com concentração de 10M, ou seja exibem maior quantidade de ligações de água.

6.4. Síntese e conclusões

As argamassas produzidas ao longo do estudo permitiram concluir que existe uma boa ativação alcalina na produção de geopolímeros com lamas residuais das minas da Panasqueira incorporadas com vidro moído, garantindo uma boa capacidade mecânica nas argamassas.

Na primeira fase de estudo os resultados da resistência à compressão aos 7 dias de cura foram extremamente elevados, principalmente nas misturas com percentagem de vidro moído acima dos 50%, contudo aos 28 dias de cura todas as misturas apresentaram um decréscimo de resistência, justificado pela presença excessiva de cal nas misturas. A abundância de cal desencadeia reações deletérias na estrutura do geopolímero originando perda de resistência por parte dos corpos de prova ao longo do tempo. Nesta fase conclui-se ainda que as lamas residuais que sofreram tratamento térmico apresentaram resultados de resistência à compressão inferiores as lamas que não foram calcinadas, devido à diferença de tamanho das partículas.

A segunda fase teve como principal objetivo perceber se a temperatura de cura das argamassas poderia interferir no comportamento mecânico dos geopolímeros, foi produzida apenas a argamassa Geo75L-25G-10M e foi sujeita a curas de 1, 3 e 7 dias em condições controladas e os restantes dias até a data de ensaio à compressão em temperatura e humidade relativa ambiente. Independentemente das diferentes curas a que os provetes foram sujeitos, todos os corpos de prova apresentaram perda de resistência ao longo do tempo, no entanto registou-se um processo de geopolimerização mais célere nas argamassas sujeitas a mais tempo de cura em condições controladas. Aos 28 dias as misturas apresentaram uma resistência à compressão muito semelhante, com exceção da argamassa que apenas esteve 1 dia de cura que exibiu valores bastante inferiores as restantes.

Com intuito de obter uma argamassa com boas capacidades mecânicas, na terceira fase de estudo produziram-se diversas argamassas fazendo variar a percentagem de vidro moído de 0% a 40% em intervalos de 5%. Os resultados à compressão demonstraram que as misturas com menos de 25% de vidro moído obtinham bom comportamento mecânico ao longo do tempo. É ainda de realçar que dentro das argamassas com boa capacidade mecânica conclui-se que as misturas com percentagens de vidro moído inferior a 15% exibiram uma ativação alcalina mais lenta que as restantes, desta forma as argamassas ideias foram a Geo80L-20G-10M e a Geo85L-15G-10M (com 20% e 15% de vidro).

Na última fase de estudo avaliou-se a influência da concentração molar no desenvolvimento da resistência mecânica. Produziram-se quatro misturas com concentração

molar de hidróxido de sódio de 10M e razão de silicato/hidróxido de 4, para existir um termo de comparação das argamassas do mesmo tipo mas com concentrações diferentes, definiu-se as mesmas razões molares de Ra_2O/Al_2O_3 para cada mistura. Desta forma produziram-se mais quatro misturas com as mesmas percentagens de precursores mas com concentração de 8M e razão de silicato/hidróxido de 3.2. Com os resultados obtidos conclui-se que a redução da concentração molar de ativadores diminui a resistência à compressão das argamassas. Nas misturas ideais observou-se um efeito diferente nos resultados de compressão: as argamassas com 20% de vidro moído não apresentaram diferenças expressivas à compressão devido à alteração da concentração, por outro lado as argamassas com 15% de vidro moído apresentaram uma diferença mais significativa na compressão (próximo de 30%), quando as concentrações são modificadas.

Por fim, nesta fase, analisou-se a formação de compostos orgânicos através de ensaios FTIR, a identificação das bandas de picos e intensidades permitiu concluir que os principais compostos formados foram as ligações $Si - O - Si$ e $Si - O - Al$, que exibem maiores percentagens de transmitância para menores quantidades de lamas residuais nas misturas, no entanto para misturas com maior percentagem de vidro maior o número de onda. Identificaram-se ainda carbonatos e ligações $H - O - H$.

Ao longo do estudo desenvolveu-se uma aplicação informática para calcular as razões molares e as quantidades de materiais necessários para a produção das misturas, através desse programa conclui-se que as razões ótimas para geopolímeros desenvolvidos a partir de lamas das minas da panasqueira incorporadas com vidro moído são as apresentadas da tabela seguinte (6.9).

Tabela 6.9- Razões ideais obtidas no estudo

Razões ideais obtidas no estudo	$\frac{CaO}{Ra_2O}$	$\frac{Ra_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{R_2O}$	$\frac{Na_2O}{K_2O}$
	$0,20 \leq x \leq 0,42$	$1,3 \leq x \leq 1,81$	$10 \leq x \leq 13$	$5,7 \leq x \leq 6,6$	$3,7 \leq x \leq 5,1$
	$\frac{CaO}{Na_2O}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{CaO}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	
	$0,27 \leq x \leq 0,5$	$1,0 \leq x \leq 1,52$	$17 \leq x \leq 36$	$6,8 \leq x \leq 8,3$	

$Ra_2O = Na_2O + K_2O$

6.5. Propostas de Trabalhos Futuros

O objectivo principal deste trabalho, que consistia em estudar a síntese da ativação alcalina de lamas residuais de minas incorporando vidro moído, foi atingido na sua generalidade e também foram atingidos os objectivos específicos.

No entanto, com o desenvolvimento do presente estudo surgiram dúvidas em alguns aspectos que, por isso, necessitam de ser aprofundados. Assim, propõem os seguintes trabalhos futuros a desenvolver:

- Estudo da evolução da resistência à compressão das misturas produzidas, nomeadamente a mistura com 20% de vidro, em idades mais avançadas (3,6,12 meses);
- Desenvolvimento do estudo da microestrutura dos geopolímeros obtidos com vidro, nomeadamente por análise de raio-X e microscópio electrónico de varrimento;
- Estudo das propriedades relacionadas com a durabilidade, das misturas geopoliméricas incorporando vidro;
- Desenvolvimento de outros estudos com misturas de vidro moído e outros tipos de precursores e, eventualmente de outros ativadores alcalinos;
- Melhoramento do software GEOALKAL MIX, para permitir a adição de mais precursores e comparação com outras razões molares ideais;

Referências Bibliográficas

- [1] UNITED NATIONS, (1998)“KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE”
- [2] The Lancet (2012)“GLOBAL BURDEN OF DISEASE STUDY 2010” Volume: 380 Número 9859
- [3] EEA Report (2012) “AIR QUALITY IN EUROPE” European Environment Agency No. 4/2012
- [4] (2010) “FUTURE ENVIRONMENTAL PRIORITIES: SOME REFLECTION” The European Environment State and Outlook 2010, pp. 150-170
- [5] Torgal, F. (2009). “LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS. UMA ALTERNATIVA AO CIMENTO PORTLAND?”. *INGENIUM*, Volume: Novembro/Dezembro 2009. pp 66-68.
- [6] Taylor, M.; Tam, C.; Gielen, D. (2006) “ ENERGY EFFICIENCY AND CO2 EMISSIONS FROM THE GLOBAL CEMENT INDUSTRY”, Energy Technology Policy Divison International Energy Agency, Paris 2006
- [7] Flaga, K. (2000) “ADVANCES IN MATERIALS APPLIED IN CIVIL ENGINEERING”, *Jornal of Materials Processing Technology* 106, pp. 173-183
- [8] Davidovits, J., (1994) “ PROPERTIES OF DEOPOLYMER CEMENTS”, First International Conference on Alkaline Cements, Kiev, Ucrânia, pp. 131-150
- [9] Torgal, F. (2006) “DESENVOLVIMENTO DE LIGANTES OBTIDOS POR ATIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA”, Tese de Doutorado, Departamento de Beira Interior.
- [10] Neville, A.; Aitci, P. (1998) “HIGH PERFORMANCE CONCRETE- NA OVERVIEW”, *Materials and Structures/ Materiaux et Constructions* 31, pp. 111-117
- [11] Teixeira Pinto, A. (2004) “ATIVAÇÃO ALCALINA DE SISTEMAS LIGANTES Á BASE DE METACAULINO”. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho
- [12] Vaz, L. (2011) “ESTUDO DO EFEITO DE ADJUVANTES EM GEOPOLIMEROS OBTIDOS DE RESÍDUOS DE MINAS”. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior
- [13] Centeio, J. (2011) “PROPRIEDADES FISICAS DE ARGAMASSA GEOPOLIMERICA DE LAMAS REISDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA”, Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior.
- [14] Salazar, M. V. B. (2012) “DEVELOPMENT OF MATERIALS AND COATINGS THAT MAY ENHANCE DEVETHE EVAPORATIVE COOLING IN THE ENVELOPE OF THE BUILDINGS”, Laboratory Report c-made, Universidade da Beira Interior
- [15] Purdon, A. O. (1940) “THE ACTION OF ALKALIS ON BLAST FURNACE SLAG”, *Journal of the Society of Chemical Industry* 59, pp. 191-202
- [16] Glukhovsky, V. D. (1959) “SOIL SILICATES”, Gostroiizdat Publish, Kiev, USSR
- [17] Criado, M.; Palombo, A.; Banfil, P. (2009) “ALKALI ACTIVATED FLY ASH: EFFECT OF ADMIXTURES ON PASTE RHEOLOGY”, *Rheol Acta*
- [18] European Committee for Standardization (CEN), “NP EN 196-6:1990 - Métodos de ensaios de

- cimento: Determinação da finura” Versão portuguesa da norma europeia EN 196-6:1987, IPQ,1990.
- [19] Pinto T. (2004) “ SISTEMAS LIGANTES OBTIDOS POR ATIVAÇÃO ALCALINA DO METACAULINO”. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho
- [20] Davidovits, J. (2005) “EGYPTIAN MADE STONE STATUES IN 2000 B.C.: DECIPHERING THE IRITYSEN STELLE (LOUVRE C14), Proceedings of 2005 Geopolymere Conference, pp. 321-326
- [21] Palombo A.; Grutzeek M.; Blanco M. (1999) “ALKALI-ACTIVATED FLY ASHES A CEMENT FOR THE FUTURE”, Cement and Concrete Research 29, pp 1320 1330
- [22] Davidovits, J. (1994) “MAN MADE ROCKGEOSYNTHESIS AND THE RESULTING DEVELOPMENT OF VERY EARLY STRENGTH CEMENT”, Journal of Materials Education 16, pp. 91-139
- [23] Costa, A. J. S. (1997) “DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE BETÃO EM AMBIENTE MARÍTIMO”. Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa
- [24] Mehta, P. K. (1991) “CONCRETE IN MARINE ENVIRONMENT”, Elsevier Science Publishers, New York
- [25] Castro-Gomes, J. P.; Said, J.; Cabrera, J. G. (1998) “QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTO NÃO HIDRATADO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA”, Congresso da Ordem dos Engenheiros, Lisboa
- [26] Scrivener K. (1989) “THE MICROSTRUCTURE OF CONCRETE.” The American Ceramic Society, USA, pp. 127-161.
- [27] Scrivener K. (1984) “THE DEVELOPMENT OF MICROSTRUCTURE DURING THE HYDRATION OF PORTLAND CEMENT.”, unpublished PhD thesis, Imperial College of Science and Technology, London, UK.
- [28] Castro-Gomes, J.P. (1996) “MATHEMATICAL MODELS FOR ASSESSING HYDRATION, MICROSTRUCTURE AND PERMEABILITY OF CONCRETE.” unpublished PhD thesis, University of Leeds, UK.
- [29] Glukhovskiy, V. D.; Rostovskaja, G.S.; Rumyna, G.V. (1980) “HIGH STRENGTH SLAG ALKALINE CEMENTS”, 7º International Congresso n the Chemistry of Cement 3 164-168
- [30] Davidovits, J. (1988) “GEOPOLYMER CHEMISTRY AND PROPERTIES”, Proceedings of 88 Geopolymere Conference 1, pp. 25-45
- [31] 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 BASE GEOPOLYMERS”, Chemical Engineering Journal 89, pp. 63- 73.
- [32] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; van Deventer, J. S. J. (2006) “GEOPOLYMER TECHNOLOGY: THE CUREENT STATE OF THE ART”, Advances in Geopolymer Science & Technology
- [33] Barbosa, V. F. F.; Mackenzie, K. J. D.; Thaumaturgo, C. (2000) “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS BASED ON INORGANIC POLYMERS OF ALUMINA AND SILICA: SODIUM POLYSIALATE POLYMERS”, International Journal of Inorganic Materials 2, pp. 309-317
- [34] Davidovits, J. (1999) “CHEMISTRY OF GEOPOYMERIC OF SYSTEMS, TERMINOLOGY”, Second International Conference Geopolymère’99, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, pp. 9-40

- [35] Santa, R. A. A. (2012) “DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS PESADAS ORIUNDAS DA QUEIMA DO CARVÃO MINERAL E METACALUM SINTETIZADO A PARTIR DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL”, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina
- [36] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; van Deventer, S. J. (2007). “GEOPOLYMERS TECHNOLOGY: THE CURRENT STATE OF ART”, *Advances in Geopolymer Science & Technology*, *J Mater Sci* 42, pp. 2917-2933.
- [37] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, M. (2004) “MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH CEMENT: A DESCRIPTIVE MODEL.”, *Cement and Concrete Research* 35, pp. 1204-10209.
- [38] Hardjito, D.; Rangan, B.V. (2006) “DEVELOPMENT OF FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE: PROGRESS AND RESEARCH NEEDS”, 2nd Asian Concrete Federation Conference, BALI, INDONESIA
- [39] Thakur, R. N.; Ghosh, S. (2009) “EFFECT OF MIX COMPOSITION ON COMPRESSIVE STRENGTH AND MICROSTRUCTURE OF FLY ASH BASED GEOPOLYMER COMPOSITES”, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. Asian Research Publishing Network (ARPN), VOL. 4, NO. 4, JUNE
- [40] Hardjito, D.; Steenie, E. W.; Dody. M. J. S.; Rangan, B. V. (2004) “ON THE DEVELOPMENT OF FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE”, *ACI Materials Journal Technical Paper*
- [41] Brough; A. R.; Atkinson, A. (2002) “SODIUM SILICATE-BASED SLAG MORTARS.PART I. STRENGTH, HYDRATION AND MICROSTRUCTURE”, *Cement and Concrete research* 32, pp. 865-879
- [42] Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, J.; Puertas, F. (1999) “ALKALI ACTIVATED SLAG MORTARS. MECHANICAL STRENGTH BEHAVIOUR”, *Cement and Concrete Research* 29 pp. 1313-1321
- [43] Bakharev, T.; Sanjayan, J.; Chen, Yi-Bing (1999) “ALKALI-ACTIVATION OF AUSTRALIAN SLAG CEMENTS”, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 113-120.
- [44] Silva, M.; Agopyan, V.(1998) “A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS DE ESCÓRIAS DE ALTO FORNO”, *Boletim Técnico BT/PCC/204 1998 Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*
- [45] Khalil, M.; Merz, E. (1994) “IMMOBILISATION OF INTERMEDIATE-LEVEL WASTE IN GEOPOLYMERS”, *Journal of Nuclear Materials* 2, pp. 141-148.
- [46] Nugteren, H.; Izquierdo, M. (2009). “HIGH STRENGTH GEOPOLYMERS PRODUCED FROM COAL COMBUSTION FLY ASH”, *Global NEST Journal*, Volume: 11, pp 155-161
- [47] Bakharev, A; T. (2005) “GEOPOLYMERIC MATERIALS PREPARED USING CLASS F FLY ASH AND ELEVATED TEMPERATURE CURING”, *Cement and Concrete Research* 35, pp. 1224 - 1232
- [48] Fernandez-Jimenez, A.; Palomo A. (2005) “COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF ALKALI ACTIVATED FLY ASH BLINDER: EFFECT OF THE ACTIVATOR”, *Cement and Concrete Research* 35, pp. 1984-1992
- [49] Xu, H. (2002) “GEOPOLYMERISATION OF ALUMINOSILICATE MINERALS”
- [50] Yip, C. K.; Lukey, G. C.; van Deventer, J.S.J. (2005) “THE COEXISTENCE OF GEOPOLYMERIC

- GEL AND CALCIUM SILICATE HYDRATE AT EARLY STAGE OF ALKALINE ATIVATION”, Cement and Concrete Research, v. 35, pp. 1688-1697
- [51] Vargas, A.S.; Dal Moli, D. C. C.; Masuero, A. B.; Vilela, A. C. F.; Gutierrez, R. M.; Castro-Gomes, J. P. “STRENGTH DEVELOPMENT OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH PRODUCED WITH COMBINED NaOH AND Ca(OH)₂ ACTIVATORS”. Cement and Concrete Composites, (aceite para publicação).
- [52] Palomo, A.; Blanco-Varela, M.T.; Granizo, M.L.; Puertas, F.; Vazquez, T.; Grutzeck, M.W. (1999) “CHEMICAL STABILITY OF CEMENTITIOUS MATERIALS ON METAKAOLIN.”, Cem. Concr. Res. 29 (7) (1999), pp 997-1004.
- [53] Fernandez Jimenez, A.; Palomo, A. (2003) “CHARACTERISATION OF FLY ASHES. POTENTIAL REACTIVITY AS ALKALINE”, Fuel 82, pp. 2259-2265
- [54] Kommitsas, K.; Zaharaki D. (2007) “GEOPOLYMERISATION: A REVIEW AND PROSPECTS FOR THE MINERALS INDUSTRY”, Minerals Engineering, v. 20, pp. 1261-1277
- [55] Olivia, M.; Sarker, P.; Nikraz, H. (2008) “WATER PENETRABILITY OF LOW CALCIUM FLY ASH GEOPOLYMER CONCRETE”, Conference on Constitution and Building Technol International
- [56] Rattanasak, U.; Chindaprasir, P.T. (2009) “INFLUENCE OF NaOH SOLUTION ON THE SYNTHESIS OF FLY ASH GEOPOLYMER” Minerals Engineering, Vol.22, No. 12
- [57] Moreira, C. C. (2006) “CARACTERÍSTICAS E DESEMPENHO DAS ESCORIAS DE ALTO FORNO COMO AGREGADO PARA UTILIZAÇÃO EM CAMADAS GRANULARES DE PAVIMENTOS”, 37ª Reunião Anual de Pavimentação / 11º Encontro Nacional de Conservação Rodoviária, 37ª RAPv/11º ENACOR, Goiânia, Brasil
- [58] Davidovits, J. (2011) “APPLICATION OF CA-BASED GEOPOLYMER WITH BLAST FURNACE SLAG”, 2nd International Slag Valorisation Symposium, Saint-Quentin, França
- [59] Xu, H.; Deventer, J. S. J. (2000) “THE GEOPOLYMERISATION OF ALUMINO-SILICATE MINERALS”, International Journal of Mineral Processing 59, pp. 247-266
- [60] Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M.; Carmona F. A. (1994) “CONCRETE: STRUCTURE, PROPERTIES AND MATERIALS”, Prentice Hall
- [61] Chindaprasirt, P.; Chai, J.; Rattanasak, U. (2009) “COMPARATIVE STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF FLY ASH AND BOTTOM ASH GEOPOLYMERS”, Minerals Engineering, ELSEVIER, Vol. 29
- [62] Sathonsaowaphak, A.; Chindaprasirt, P.; Pimraksa, K..(2009) “WORKABILITY AND STRENGTH OF LIGNITE BOTTOM ASH GEOPOLYMER MORTAR”, Journal Of Hazardous Materials, Thailand, pp.44-50
- [63] Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A. (2003) “CHARACTERISATION OF FLY ASHES. POTENTIAL REACTIVITY AS ALKALINE CEMENTS”, Fuel 82, pp. 2259-2265.
- [64] 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.
- [65] Nita, C. (2006) “UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM COMPÓSITOS DE CIMENTO REFORÇADOS COM FIBRA DE CELULOSE E PVA”, Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica de São Paulo, Brasil

- [66] Gourley, J. T. (2003) "GEOPOLYMERS; OPPORTUNITIES FOR ENVIRONMENTALLY FRIENDLY CONSTRUCTION MATERIALS", Materials 2003 Conference, Institute of Materials Engineering Australasia.
- [67] 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
- [68] 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.
- [69] Swanepoel, J. C.; Strydom, C. A. (2002) "UTILIZATION OF FLY ASH IN A GEOPOLYMERIC MATERIAL", Applied Geochemistry 17, pp. 1143-1148
- [70] Cheng, T. W.; Chiu, J. P. (2003) "FIRE RESISTANT GEOPOLYMER PRODUCED BY GRANULATED BLAST FURNACE SLAG", Minerals Engineering 16, pp. 205-210.
- [71] Zhihua, Pan; Dongxu, Li; Jian, Yu; Nanry, Y. (2002) "HYDRATION PRODUCTS OF ALKALI-ACTIVATED SLAG RED MUD CEMENTITIOUS MATERIAL", Cement and Concrete Research 32, pp. 357-362
- [72] Xu, H.; Deventer, J. S. J.; Jannie S. J. (2002) "GEOPOLYMERISATION OF MULTIPLE MINERALS", Minerals Engineering 15, pp. 1131-1139.
- [73] Lee, W. K. W.; Deventer, J. S. J. (2002) "THE EFFECTS OF INORGANIC SALT CONTAMINATION ON THE STRENGTH AND DURABILITY OF GEOPOLYMERS", Colloids and Surfaces 211, pp. 115-126.
- [74] Theng, B.K.G (1974) "THE CHEMISTRY OF CLAY-ORGANIC REACTIONS", John Wiley and Sons, Inc 343
- [75] Miranda, J.M.; Fernández-Jiménez, A.; González, J.A.; Palomo, A. (2005) "CORROSION RESISTANCE IN ACTIVATED FLY ASH MORTARS", Cement and Concrete Research, Science Direct, Elsevier, 35, pp. 1210- 1217
- [76] Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Michelazzi, M. (2010) "INERTIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS ATRAVÉS DE PROCESSOS DE GEOPOLIMERIZAÇÃO" Cerâmica Informação - Tecnologia e Inovação Cerâmica, Ed. Julho/Agosto, Ano 12, n. 71, pp. 26-29
- [77] Rickard, W.; Van Riessen, A.; Walls, P. (2008) "THERMAL CHARACTER OF GEOPOLYMERS SYNTHESISED FROM CLASS F FLY ASH CONTAINING HIGH CONCENTRATIONS OF IRON AND QUARTZ", International Journal of Applied Ceramic Technology, Ceramic Product Development and Comercialization, ID. ACT-0532
- [78] Wang, H.; Li, H.; Yan, F. (2005). "REDUCTION IN WEAR OF METAKAOLINITE-BASED GEOPOLYMER COMPOSITE THROUGH FILLING OF PTFE." Wear 258 (10), pp. 1562- 1566.
- [79] Lee, W.K.W.; van Deventer, J.S.J. (2002) "THE EFFECT OF IONIC CONTAMINANTS ON THE EARLY-AGE OF ALKALI-ACTIVATES FLY ASH-BASED CEMENTS." Cem. Concr.Res. 32 (4), pp. 577-584.
- [80] Bell, J.L.; Gordon, M.; Kriven, W.M. (2005) "USE OF GEOPOLYMERIC CEMENTS AS A REFRACTORY ADHESIVE FOR METAL AND CERAMIC JOINS". Ceram. Eng. Sci. Proc. 26 (3), pp

- [81] Muntingh, Y. (2006) "DURABILITY AND DIFFUSIVE BEHAVIOUR EVALUATION OF GEOPOLYMERIC MATERIAL", M.Sc. Thesis, University of Stellenbosch, South Africa, 200.
- [82] Davidovits, J., (1991) "GEOPOLYMERS: INORGANIC POLYMERIC NEW MATERIALS", Journal of Thermal Analysis, Vol 37 1991b
- [83] Lyon, R.E.; Balaguru, P.N.; Foden, A.; Sorathia, U.; Davidovits, J.; Davidovics, M. (1997) "FIRE-RESISTANT ALUMINOSILICATE COMPOSITES", Fire Mater. 21 (2) (1997), pp 67-73.
- [84] Duxson, P.; Lukey, G.C.; van Deventer, J.S.J. (2006) "THERMAL CONDUCTIVITY OF METAKAOLIN GEOPOLYMERS USED AS A FIRST APPROXIMATION FOR DETERMINING GEL INTERCONNECTIVITY". Ind. Eng. Chem. Res. 45 (23) (2006) pp 7781-7788.
- [85] Davidovits, J.. 2002 "ENVIRONMENTALLY DRIVEN GEOPOLYMER CEMENT APPLICATIONS", Geopolymer Conference 2002a
- [86] Davidovits, J. (2008) "GEOPOLYMER CHEMISTRY E APLICACION", Institute Geopolymere, 2 edição, Cap. 1, pp. 9-14
- [87] van Jaarsveld, J.G.S.; van Deventer, J.S.J. (1997) "THE POTENTIAL USE OF GEOPOLYMER MATERIALS TO IMMOBILISE TOXIC METALS" Minerals Engineering. Volume 10 Issue 7
- [88] Angulo, S. C.; Kahn, H.; John, V. M.; Ulsen, C. (2003) "METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO", VI Seminário Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil
- [89] Torgal F. P.; Jalali, S. Dossier Eco-Eficiência. Materiais de Construção.
- [90] Nuruddin, M. F.; Qazi, S.; Shafiq, N.; Kusbiantoro, A. (2010) "POLYMERIC CONCRETE: COMPLETE ELIMINATION OF CEMENT FOR SUSTAINABLE FUTURES" ICSBI KL Conference, 2010.
- [91] Davidovits, J. (2002) "30 YEARS OF SUCCESSES AND FAILURES IN GEOPOLYMER APPLICATIONS. MARKET TRENDS AND POTENTIAL BREAKTHROUGHS", Keynote Conference on Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002b
- [92] Davidovits, J.; Davidovits, M. (1991) "GEOPOLYMER: ULTRA-HIGHT TEMPERATURE TOOLING MATERIAL FOT THE MANUFACTURE OF ADVANCED COMPOSITES.", Geopolymer Tooling Material, Vol. 2, pp. 1939-1949, SAMPE 1991a
- [93] Duxson, P.; Mallicoat, S. W.; Lukey, G. C.; Kriven, W. M.; Van Deventer, J. S.J. (2007) "THE EFFECT OF ALKALI AND SI/AL RATION ON THE DEVELOPMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF METAKAOLIN GEOPOLYMERS" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 292, pp. 8-20
- [94] Temmujin J.; Wiliams, R. P.; Van Riessen, A. (2009) "EFFECT OD MECHANICAL ATIVATION OF FLY ASH ON THE PROPERTIES OF GEOPOLUMER CURES AT AMBIENT TEMPERATURE", Journal of Materials Processing Technology 209, pp. 5275-5280
- [95] Rovnaník, P. (2010) "EFFECT OF CURING TEMPERATURE ON THE DEVELOPMENT OF HARD STRUCTURE OF METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMER", Construction and Building Materials 24, pp. 1175-1185
- [96] Guo, X.; Shi, H.; Dick, W. A. (2010) "COMPRESSIVE STRENGHT AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CLASS C FLY ASH GEOPOLYMER", Cement & Concrete Composites 32,

pp. 140-147

- [97] Costa, D. L.; Menezes, R. R.; Torres, S. M.; Neves, G. A.; Santana, L. S. N. L.; Silva, M. F. "INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA EM GEOPOLÍMEROS A BASE DE METACAULIM" UFCG, UFPB.
- [98] Kong, D. L. Y.; Sanjayan J. G. (2010) "EFFECT OF ELEVATED TEMPERATURES ON GEOPOLYMER PASTE, MORTAR AND CONCRETE" *Cemente and Concrete Research*, Volume 40, pp. 334-339
- [99] Muñiz, V.; Manzano, R.; Sampieri, B.; Gasca, T.; Reyes, A.; Rubio, A. (2011) "THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE GEOPOLYMERIZATION PROCESS OF METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMER" *Materials Letters* Volume 66, pp. 995-998
- [100] Temuujin, J.; Williams, R.P.; Van Riessen A. (2009) "EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF FLY PROPERTIES OF GEOPOLYMER CURED AT AMBIENT TEMPERATURE", *Journal of Materials Processing Technology* 209, pp. 5276-5280
- [101] European Committee for Standardization (CEN) - Methods of best for mortar for masonry- Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. EN 1015-11:1999
- [102] (2007) "MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL E PRINCÍPIOS DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS", ed. G. C. Isaia, São Paulo: IBRACON
- [103] Mora D. (2010) "APOSTILA DE MATERIAIS ELÉTRICOS COMPILAÇÃO", Foz do Iguaçu
- [104] Tash P.; Damiani F. (2000) "X-RAYS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY"
- [105] Lourenço A. "AS MINAS DA PANASQUEIRA", Centro de Geologia da Universidade do Porto
- [106] Kamallon, A.; Ganjkhanlou, Y.; Aboutalebi, S.; Nouranian, H. (2010) " MODELING OF COMPRESSIVE STRENGTH OF METAKAOLIN BASED GEOPOLYMERS BY THE USE OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK", *IJE* Vol. 23 Abril 2010.
- [107] Vargas, A. S.; Dal Molin, D. C. C.; Vilela, A. C. F.; Jalali, S.; Gomes, J. C. (2007) "CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS COM SOLUÇÃO COMBINADA DE
- [108] Vargas, A. S.; Dal Molin, D. C. C.; Vilela, A. C. F.; Felipe, J. S.; Pavão B. (2011) "THE EFFECTS OF Na₂O/SiO₂ MOLAR RATIO, CURING TEMPERATURE AND AGE ON COMPRESSIVE STRENGTH, MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH-BASED GEOPOLYMERS", *Cement and Concrete Composites*, Volume 33, Nº6, pp. 653-660
- [109] Bakharev, T. (2005). "DURABILITY OF GEOPOLYMER MATERIALS IN SODIUM AND MAGNESIUM SULFATE SOLUTIONS." *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1233-1246

Anexos

Resultados dos ensaios de resistência à compressão

Tabela 1.1- Resultados resistência à compressão Geo25L-75G-10M e Geo25LDC-75G-10M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência	Perda de resistência(%)
Geo25L-75G-10M-7D	7	148,70	92,94	81	0,0
		113,00	70,63		
		136,00	85,00		
		128,80	80,50		
		124,20	77,63		
Geo25LDC-75G-10M-7D	7	116,90	73,06	78	0,0
		135,90	84,94		
		130,80	81,75		
		124,40	77,75		
		115,70	72,31		
Geo25L-75G-10M-14D	14	78,50	49,06	53	34,7
		88,10	55,06		
		80,00	50,00		
		90,50	56,56		
		87,60	54,75		
Geo25LDC-75G-10M-14D	14	76,10	47,56	49	36,9
		83,00	51,88		
		67,10	41,94		
		82,30	51,44		
		85,00	53,13		
Geo25L-75G-10M-28D	28	80,20	50,13	48	40,9
		75,70	47,31		
		77,60	48,50		
		75,60	47,25		
		75,30	47,06		
Geo25LDC-75G-10M-28D	28	71,50	44,69	45	42,8
		74,00	46,25		
		72,40	45,25		
		68,80	43,00		
		70,00	43,75		
Geo25L-75G-10M-28D*	23	87,50	54,69	55	32,8
Geo25LDC-75G-10M-28D*	23	48,9	30,56	31	60,8

Tabela 1.2- Resultados resistência à compressão Geo50L-50G-10M e Geo50LDC-50G-10M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência	Perda de resistência(%)
Geo50L-50G-10M-7D	7	108,50	67,81	62	0,0
		95,20	59,50		
		109,10	68,19		
		89,00	55,63		
		93,30	58,31		
Geo50LDC-50G-10M-7D	7	91,80	57,38	53	0,0
		90,30	56,44		
		80,60	50,38		
		79,20	49,50		
		80,60	50,38		
Geo50L-50G-10M-14D	14	64,40	38,33	40	35,7
		70,30	45,06		
		61,60	38,50		
		64,30	39,21		
		59,00	37,82		
Geo50LDC-50G-10M-14D	14	56,60	35,38	34	34,9
		52,70	32,94		
		57,30	35,81		
		54,50	34,06		
		54,00	33,75		
Geo50L-50G-10M-28D	28	61,20	36,43	38	38,1
		65,20	41,79		
		60,10	37,56		
		59,20	36,10		
		61,90	39,68		
Geo50LDC-50G-10M-28D	28	51,20	32,00	32	38,5
		50,10	31,31		
		56,70	35,44		
		50,70	31,69		
		51,20	32,00		

Tabela 1.3- Resultados resistência à compressão Geo75L-25G-10M e Geo75LDC-25G-10M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência	Perda de resistência(%)
Geo75L-25G-10M-7D	7	81,2	50,75	50	0,0
		79,2	49,50		
		78,5	49,06		
		80,5	50,31		
		78,2	48,88		
Geo75LDC-25G-10M-7D	7	65,9	41,19	42	0,0
		68,2	42,63		
		68,7	42,94		
		61,2	38,25		
		69,4	43,38		
Geo75L-25G-10M-14D	14	112,0	70,00	69	-39,1
		118,3	73,94		
		109,1	68,19		
		110,2	68,88		
		103,5	64,69		
Geo75LDC-25G-10M-14D	14	101,4	63,38	65	-56,5
		107,2	67,00		
		105,3	65,81		
		108,7	67,94		
		99,1	61,94		
Geo75L-25G-10M-28D	28	91,2	57,00	55	-9,9
		88,6	55,38		
		82,1	51,31		
		85,3	53,31		
		89,6	56,00		
Geo75LDC-25G-10M-28D	28	75,2	47,00	49	-16,6
		82,2	51,38		
		76,8	48,00		
		75,6	47,25		
		78,8	49,25		

Tabela 2.1- Resultados resistência à compressão Geo75L-25G-10M diferentes curas

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência	Perda de resistência(%)
Geo25L-75G-10M-7D*	7 estufa	148,2	92,63	81	0,0
		126,3	78,94		
		115,6	72,25		
		125,3	78,31		
Geo25L-75G-10M-3D*	3 estufa, 4 ambiente natural	76,4	47,75	46	0,0
		73,6	46,00		
		73,2	45,75		
		69,9	43,69		
Geo25L-75G-10M-1D*	1 estufa, 6 ambiente natural	58,3	36,44	37	0,0
		59,2	37,00		
		66,9	41,81		
		52,1	32,56		
Geo25L-75G-10M-7D*	7 estufa, 7 ambiente natural	91,2	57,00	60	25,0
		101,3	63,31		
		98,1	61,31		
		96,2	60,13		
Geo25L-75G-10M-3D*	3 estufa, 11 ambiente natural	90,2	56,38	57	-24,3
		88,5	55,31		
		95,9	59,94		
		89,7	56,06		
Geo25L-75G-10M-1D*	1 estufa, 13 ambiente natural	69,3	43,31	43	-15,3
		70,2	43,88		
		68,2	42,63		
		65,1	40,69		
Geo25L-75G-10M-7D*	7 estufa, 21 ambiente natural	81,8	51,13	52	35,8
		92,4	55,00		
		79,2	49,50		
		82,1	51,31		
Geo25L-75G-10M-3D*	3 estufa, 25 ambiente natural	82,0	51,25	49	-7,5
		81,2	50,75		
		80,0	50,00		
		72,0	45,00		
Geo25L-75G-10M-1D*	1 estufa, 27 ambiente natural	41,8	26,13	28	23,6
		46,2	28,88		
		44,7	27,26		
		50,3	30,67		

Tabela 3.1 - Resultados resistência à compressão aos 3 dias de misturas com 5% a 40% de vidro moído

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência
Geo60L-40G-10M-3D	3	105,2	64,15	64
		105,2	64,15	
		104,7	63,84	
Geo65L-35G-10M-3D		84,6	51,59	52
		86,2	52,56	
		87,3	53,23	
Geo70L-30G-10M-3D		35,2	21,46	22
		39,3	23,96	
		36,1	22,01	
Geo75L-25G-10M-3D		30,5	18,60	20
		35,8	21,83	
		31,2	19,02	
Geo80L-20G-10M-3D	22,5	13,72	15	
	25,1	15,30		
	23,9	14,57		
Geo85L-15G-10M-3D	16,5	10,06	10	
	15,8	9,63		
	15,2	9,27		
Geo90L-10G-10M-3D	5,2	3,17	3	
	5	3,05		
	5,1	3,11		
Geo95L-5G-10M-3D	3,6	2,20	2	
	3,1	1,89		
	3,2	1,95		
Geo100L-0G-10M-3D	0	0,00	0	
	0	0,00		
	0	0,00		

Tabela 3.2 - Resultados resistência à compressão aos 7 dias de misturas com 5% a 40% de vidro moído

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência
Geo60L-40G-10M-7D	7	109,5	65,18	64
		107,2	63,81	
		108,1	64,35	
Geo65L-35G-10M-7D		98,2	59,88	60
		99,8	60,85	
		98,3	59,94	
Geo70L-30G-10M-7D		95,1	56,61	56
		94,8	56,43	
		94,6	56,31	
Geo75L-25G-10M-7D		80,2	50,13	50
		81,5	50,94	
		79,2	49,50	
Geo80L-20G-10M-7D	51,2	32,00	32	
	52,6	32,88		
	50,4	31,50		
Geo85L-15G-10M-7D	35,1	21,94	23	
	37,2	23,25		
	36,1	22,56		
Geo90L-10G-10M-7D	16,1	10,06	11	
	18,7	11,69		
	17,2	10,75		
Geo95L-5G-10M-7D	8,2	5,13	5	
	7,6	4,75		
	7,4	4,63		
Geo100L-0G-10M-7D	4,1	2,56	2	
	3,9	2,44		
	3,8	2,38		

Tabela 3.3 - Resultados resistência à compressão aos 14 dias de misturas com 5% a 40% de vidro moído

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência
Geo60L-40G-10M-14D	14	98,8	61,75	61
		98,2	61,38	
		97,2	60,75	
Geo65L-35G-10M-14D		110,1	68,81	70
		112,9	70,56	
		112,2	70,13	
Geo70L-30G-10M-14D		116,7	72,94	74
		119,1	74,44	
		118,7	74,19	
Geo75L-25G-10M-14D		112,2	70,13	69
		110,6	69,13	
		110,5	69,06	
Geo80L-20G-10M-14D		82,6	51,63	51
		80,9	50,56	
	81,1	50,69		
Geo85L-15G-10M-14D	74,2	46,38	45	
	70,8	44,25		
	71,3	44,56		
Geo90L-10G-10M-14D	56,4	35,25	34	
	53,1	33,19		
	53,7	33,56		
Geo95L-5G-10M-14D	43,8	27,38	26	
	40,7	25,44		
	42,2	26,38		
Geo100L-0G-10M-14D	27,1	16,94	17	
	28,4	17,75		
	27,4	17,13		

Tabela 3.4 - Resultados resistência à compressão aos 28 dias de misturas com 5% a 40% de vidro moído

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Média resistência
Geo60L-40G-10M-28D	28	65,1	40,69	40
		64,7	40,44	
		63,3	39,56	
Geo65L-35G-10M-28D		65,8	41,13	42
		66,1	41,31	
		67,9	42,44	
Geo70L-30G-10M-28D		80	50,00	50
		81,2	50,75	
		79,3	49,56	
Geo75L-25G-10M-28D		90,1	54,94	55
		92,4	56,34	
		90,2	55,00	
Geo80L-20G-10M-28D	106,9	65,18	65	
	106,1	64,70		
	107,1	65,30		
Geo85L-15G-10M-28D	95,9	59,94	60	
	97,2	60,75		
	96,3	60,19		
Geo90L-10G-10M-28D	92,1	56,16	55	
	90,7	55,30		
	90,2	55,00		
Geo95L-5G-10M-28D	87,4	54,63	54	
	86,7	54,19		
	85,7	53,56		
Geo100L-0G-10M-28D	66,7	42,81	42	
	65,1	41,78		
	64,9	41,66		

Tabela 4.1 - Resultados resistência à compressão da argamassa Geo70L-30G-10M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo70L-30G-10M-3D	3	37,5	21,78	22
		38,8	22,53	
		37,2	21,60	
		39,6	23,00	
Geo70L-30G-10M-7D	7	96,1	57,20	57
		95,2	56,67	
		93	56,71	
		94,6	56,31	
Geo70L-30G-10M-14D	14	120,7	71,85	72
		119,1	70,89	
		119,3	72,74	
		117,2	71,46	
Geo70L-30G-10M-28D	28	81,3	50,81	49
		79,2	49,50	
		78,3	48,94	
		76,6	47,88	

Tabela 4.2 - Resultados resistência à compressão das argamassas Geo70L-30G-8M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo70L-30G-8M-3D	3	66,2	41,38	40
		65,8	39,17	
		64,9	39,57	
		64,6	39,39	
Geo70L-30G-8M-7D	7	98,8	60,24	60
		98,1	61,31	
		97,2	60,75	
		94,8	57,80	
Geo70L-30G-8M-14D	14	103,9	63,35	65
		107,1	65,30	
		112,6	70,38	
		98,5	61,56	
Geo70L-30G-8M-28D	28	59,1	36,94	35
		56,3	35,19	
		54,8	34,25	
		55,1	34,44	

Tabela 4.3 - Resultados resistência à compressão da argamassa Geo75L-25G-10M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo75L-25G-10M-3D	3	31,7	18,87	19
		32,2	19,17	
		33,3	19,82	
		30,7	18,27	
Geo75L-25G-10M-7D	7	80,8	49,27	49
		81,1	49,45	
		80,5	49,09	
		78,5	47,87	
Geo75L-25G-10M-14D	14	111,3	69,56	70
		116,2	70,85	
		118,0	71,95	
		115,6	68,81	
Geo75L-25G-10M-28D	28	88,8	55,52	55
		87,2	54,50	
		86,5	54,06	
		90,1	56,31	

Tabela 4.4 - Resultados resistência à compressão das argamassas Geo75L-25G-8M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo75L-25G-8M-3D	3	48,1	29,33	29
		47,9	28,51	
		49,1	29,23	
		45,2	27,56	
Geo75L-25G-8M-7D	7	67,2	40,98	41
		68,4	41,71	
		62,3	38,94	
		69,0	43,13	
Geo75L-25G-8M-14D	14	97,8	61,13	64
		101,6	63,50	
		109,1	69,94	
		96,5	60,31	
Geo75L-25G-8M-28D	28	64,7	40,44	41
		67,5	41,16	
		68,7	41,89	
		64,6	40,38	

Tabela 4.5 - Resultados resistência à compressão da argamassa Geo80L-20G-10M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo80L-20G-10M-3D	3	22,8	14,25	15
		24,5	15,31	
		23,6	14,75	
		24,2	15,13	
Geo80L-20G-10M-7D	7	49,2	30,75	30
		47,1	29,44	
		48,2	29,39	
		48,7	29,70	
Geo80L-20G-10M-14D	14	81,1	50,69	49
		79,5	49,69	
		77,6	48,50	
		78,9	48,11	
Geo80L-20G-10M-28D	28	102,9	62,74	67
		107,2	67,00	
		108,6	67,88	
		114	71,25	

Tabela 4.6 - Resultados resistência à compressão da argamassa Geo80L-20G-8M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo80L-20G-8M-3D	3	13,0	8,13	9
		15,0	9,15	
		15,4	9,39	
		17,1	10,43	
Geo80L-20G-8M-7D	7	47,6	29,75	31
		49,2	30,75	
		48,4	30,25	
		51,7	32,31	
Geo80L-20G-8M-14D	14	80,1	50,06	50
		80,4	50,25	
		78,6	47,93	
		85,3	53,31	
Geo80L-20G-8M-28D	28	97,8	61,13	63
		99,2	62,00	
		103,1	64,44	
		100,2	62,63	

Tabela 4.7 - Resultados resistência à compressão da argamassa Geo85L-15G-10M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo85L-15G-10M-3D	3	17,6	11,00	11
		16,2	10,13	
		17,7	11,06	
		18,2	11,38	
Geo85L-15G-10M-7D	7	44,9	28,06	27
		45,1	27,50	
		44,8	27,32	
		43,6	26,59	
Geo85L-15G-10M-14D	14	75,6	47,25	44
		70,0	43,75	
		69,3	43,31	
		67,8	41,34	
Geo85L-15G-10M-28D	28	91,9	56,04	57
		93,1	56,77	
		85,5	53,44	
		96,7	60,44	

Tabela 4.8 - Resultados resistência à compressão da argamassa Geo85L-15G-8M

Designação da amostra	Tempo de Cura (dias)	Carga (KN)	Resistência (Mpa)	Resistência Média (Mpa)
Geo85L-15G-8M-3D	3	12,9	8,06	8
		13,5	8,44	
		11,3	7,06	
		13,2	8,25	
Geo85L-15G-8M-7D	7	26,9	16,81	18
		28,2	17,63	
		29,2	18,25	
		30,8	19,25	
Geo85L-15G-8M-14D	14	44,6	26,53	25
		43,7	26,00	
		41,7	24,81	
		39,6	23,56	
Geo85L-15G-8M-28D	28	69,3	43,31	44
		71,2	44,50	
		73,7	46,06	
		68,5	42,81	