



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura

Estudo do efeito de adjuvantes em geopolímeros obtidos de resíduos de minas

Luís Filipe da Costa Vaz

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

Orientador: Prof. Doutor João Paulo Castro Gomes

Covilhã, Outubro de 2011

À minha Mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor João Paulo de Castro Gomes, orientador científico do trabalho, pela disponibilidade constante, pela partilhada da sabedoria, pela orientação no verdadeiro sentido da palavra e pela amizade.

Ao Professor Doutor Luiz António Pereira de Oliveira, agradeço a disponibilidade e a transmissão de conhecimentos na ajuda prestada no desenvolvimento da parte laboratorial do trabalho.

À BASF e Sika, pelos adjuvantes disponibilizados.

Ao João Centeio e à Maria Carloto, investigadores da Universidade da Beira Interior, pelo companheirismo e pelos conhecimentos transmitidos.

À minha família, responsáveis por ser quem sou.

Finalmente a todos os colegas e amigos que fazem parte da minha vida.

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um estudo laboratorial com base em pesquisas anteriormente desenvolvidas sobre ligantes geopoliméricos. O estudo desenvolvido visa perceber o efeito de adjuvantes na trabalhabilidade deste tipo de ligantes.

Foram preparadas pastas através da mistura de lamas da mina da Panasqueira com uma solução alcalina e com adição de alguns adjuvantes comerciais usados na indústria do cimento Portland, como por exemplo policarboxilatos (de última geração) e naftalenos. As características reológicas das pastas foram determinadas pelas medições num reómetro e também pelo uso do teste da flow table.

Os resultados indicam que os adjuvantes usados não funcionam nos sistemas activados alcalinamente da mesma maneira que funcionam no cimento Portland, embora tenha havido ligeiras melhorias na trabalhabilidade das pastas.

De maneira a melhorar a trabalhabilidade neste tipo de pastas foi também testado o efeito da temperatura no processo da mistura. O aumento da temperatura fez diminuir a viscosidade da solução alcalina, mas não melhorou a trabalhabilidade das misturas.

ABSTRACT

This work presents a laboratorial study based on previous researches about geopolymeric binders. The study is aimed at the knowledge of the effect of admixtures in the workability of this type of binders.

In this study, an investigation related to the rheological behavior of alkali-activated pastes is described.

Those pastes were prepared by mixing land mining waste from Panasqueira with an alkaline solution and adding some commercial chemical admixtures used in the Portland cement concrete fabrication, like polycarboxylates (latest generation) and naphthalene based.

The paste rheological data were determined by rotational viscometer measurements as well as by the use of the flow table test. Results indicate that chemicals admixtures used do not work the same in the Portland cement systems than alkali-activated systems although there were slight improvements in the workability of the pastes.

In order to improve the workability of this type of pastes was also tested the effect of temperature in the mixing process. Increasing temperature decreased the viscosity of alkaline solution but didn't improve the workability of the paste.

ÍNDICE

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice.....	xi
Lista de Figuras.....	xv
Lista de tabelas	xix
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xx
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	2
1.1 – Enquadramento.....	3
1.2 – Fundamentação e objectivos	6
1.3 – Estrutura e conteúdo do trabalho	8
CAPÍTULO 2 – LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS	10
2.1 – Introdução.....	11
2.2 – Breve história sobre geopolímeros.....	11
2.3 – Mecanismos de formação	12
2.3.1 – Hidratação do cimento Portland versus geopolimerização.....	15
2.4 – Vantagens e principais aplicações.....	18
2.5 - Questões ambientais	20
2.6 – Principais propriedades físicas e mecânicas	21
2.6.1 – Resistência à compressão	21

2.6.2 – Ataque de ácidos	22
2.6.3 – Resistência térmica.....	23
2.6.4 – Trabalhabilidade	23
CAPÍTULO 3 – trabalhabilidade em geopolímeros.....	26
3.1 – Introdução.....	27
3.2 – Revisão bibliográfica	27
3.2.1 – Reologia em geopolímeros	27
3.2.2 - Fluidos não newtonianos.....	43
3.2.3 – Adjuvantes	45
CAPÍTULO 4 – Parte experimental.....	52
4.1 – Introdução.....	54
4.2 – Caracterização dos materiais utilizados.....	54
4.2.1 – Lamas residuais da mina da Panasqueira	54
4.2.1.1 – Origem da lama residual	54
4.2.1.2 – Composição química	55
4.2.1.3 – Tratamento térmico.....	56
4.2.1.4 – Moagem	57
4.2.2 – Activadores alcalinos.....	58
4.2.2.1 – Hidróxido de sódio.....	59
4.2.2.2 – Silicato de sódio	60
4.2.3 – Adjuvantes	61
4.2.3.1 – Sika ViskoCrete 3005	62
4.2.3.2 – SikaPlast 626	64
4.2.3.3 – RHEOBUILD 1000.....	64

4.3 - Misturas	65
4.3.1 – Misturas sem activação	65
4.3.2 – Misturas com activação	67
4.3.3 – Pasta de cimento de consistência normal	70
4.4 – Procedimentos de ensaios	71
4.4.1 – Trabalhabilidade	71
4.4.1.1 – Flow Table	71
4.4.1.2 – Reómetro	72
2.1 – Introdução	11
2.2 – Breve história sobre geopolímeros	11
2.3 – Mecanismos de formação	12
2.3.1 – Hidratação do cimento Portland versus geopolimerização	15
2.4 – Vantagens e principais aplicações	18
2.5 - Questões ambientais	20
2.6 – Principais propriedades físicas e mecânicas	21
2.6.1 – Resistência à compressão	21
2.6.2 – Ataque de ácidos	22
2.6.3 – Resistência térmica	23
2.6.4 – Trabalhabilidade	23
2.3.4.3 - Influência da temperatura numa mistura com activação alcalina	76
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E CONCLUSÕES	78
5.1 - Introdução	79
5.2 – Ensaio e resultados	79
5.2.1 - Misturas sem activação	79

5.5.1.1 - Flow table	79
5.2.1.2 - Reómetro	80
Herschel-Bulkley.....	88
5.2.2 - Misturas com activação (1)	89
5.2.2.1 – Flow table	89
5.2.2.2 - Reómetro	92
5.2.2.3 – Resistência à compressão.....	92
5.2.3 - Misturas com activação (2)	93
5.2.3.1 - Reómetro	94
5.2.3.1 - Funil	94
5.2.4 – Influência da temperatura em misturas com activação	95
5.3 –Conclusões	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Previsão de necessidade global de CP por região e país (1970-2050) [3].....	4
Figura 2: Uso de um martelo na compactação de provetes [10].....	7
Figura 3: Rede de siliatos[6].....	14
Figura 4: Modelo conceptual para a geopolimerização [20].....	17
Figura 5: Ataque de ácido sulfúrico e ácido clorídrico em cimento Portland, escória, Ca-alumina e geopolímeros [34].....	22
Figura 6: Fixação de Alumina e Silica no processo de geopolimerização [34]......	23
Figura 7: Propriedades do betão em estado fresco [37].....	28
Figura 8: Efeito da temperatura para diferentes activadores alcalinos [39].....	31
Figura 9: Resistência à compressão após 7 dias [35]......	33
Figura 10: Diâmetro de espalhamento das argamassas com diferentes adjuvantes [11].....	34
Figura 11: Perfil em rampas e resultados obtidos pelo reómetro [11].....	35
Figura 12: Viscosidade plástica das argamassas com diferentes adjuvantes [11].....	36
Figura 13: Tensão de corte inicial das argamassas com diferentes adjuvantes [11].....	36
Figura 14: Viscosidade plástica de argamassas de cimento e geopoliméricas [11].....	37
Figura 15: Influência da finura na trabalhabilidade e resistência à compressão [40]......	38
Figura 16: Efeito de diferentes razões activador alcalino/precursor na trabalhabilidade e resistência à compressão [40].....	39
Figura 17: Efeito de diferentes razões silicato de sódio/hidróxido de sódio na trabalhabilidade e resistência à compressão [40]......	40
Figura 18: Efeito de diferentes razões água/precursor na trabalhabilidade e resistência à compressão [40].....	41
Figura 19: Curvas ilustrativas dos tipos de fluidos de acordo com o comprimento da tensão de corte [41].....	45

Figura 20: Escombrelras das Minas da Panasqueira junto aos lagos de lamas residuais que foram objecto de investigação [5]	54
Figura 21: Localização das Minas da Panasqueira. Fonte Google Earth. Latitude 40°09'06.71"N; Longitude: 7°44'36.03"O.....	55
Figura 22: Colocação do tabuleiro na mufla usada no tratamento térmico das lamas.	57
Figura 23: Moinho de bolas.	58
Figura 24: Equipamento que faz girar o moinho de bolas.	58
Figura 25: Precursor após moagem.	58
Figura 26: Misturador magnético usado para misturar o hidróxido de sódio com água destilada.....	60
Figura 27: Silicato de sódio usado.	61
Figura 28: Adjuvantes usados.	62
Figura 29: Moinho usado	66
Figura 30: Lama em estado natural.	66
Figura 31: Balança usada.	67
Figura 32: Peneiro de abertura 1,6 mm.....	67
Figura 33: Misturadora usada.....	67
Figura 34: Software AKAL.	68
Figura 35: Dosagem do hidróxido de sódio e do silicato de sódio de acordo com os resultados do software AKAL.....	69
Figura 36: Incorporação do precursor na mistura.	70
Figura 37: Mistura homogénea do activador alcalino.....	70
Figura 38: Execução do ensaio <i>flow table</i>.	71
Figura 39: equipamento VISKOMAT NT.	73
Figura 40: Perfil usado no VISKOMAT NT.....	73
Figura 41: Execução do ensaio do funil.....	74

Figura 42: equipamento usado para o ensaio de resistência à compressão.	75
Figura 43: Enchimento de provetes.	75
Figura 44: colocação no forno ventilado de todo o material necessário à mistura.	76
Figura 45: Diâmetros de espalhamento mínimos e máximos obtidos, para as misturas sem activação.	79
Figura 46: Diâmetros de espalhamento obtidos na <i>flow table</i> para as misturas sem activação.	80
Figura 47: Resultados obtidos pelo reómetro para as misturas sem activação com 25% de água.	81
Figura 48: Resultados obtidos pelo reómetro para as misturas sem activação com 27.5% de água.	82
Figura 49: Média de torque para cada patamar de velocidade.	83
Figura 50: Regressão não linear com base nos dados da figura 49.	84
Figura 51: Resultados obtidos pelo reómetro para as misturas sem activação com 27.5% de água.	85
Figura 52: Média de torque para cada patamar de velocidade.	86
Figura 53: Regressão não linear com base nos dados da figura 52.	88
Figura 54: Diâmetros de espalhamento mínimos e máximos obtidos, para as misturas sem activação.	89
Figura 55: Diâmetros de espalhamento obtidos na <i>flow table</i> para as misturas sem activação.	90
Figura 56: Variação do diâmetro de espalhamento, aos 3, 10, 30 e 60 minutos.	91
Figura 57: Resultados obtidos pelo reómetro para as misturas com activação com 15% de água.	92
Figura 58: Resultados obtidos para a resistência à compressão.	93
Figura 59: Resultados obtidos pelo reómetro para a mistura com activação (2).	94
Figura 60: Variação da viscosidade do activador alcalino em função da temperatura.	95

Figura 61: Influência da temperatura em misturas com activação.....96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do betão em estado fresco [37].	28
Tabela 2: Propriedades da argamassa em estado fresco [35].	32
Tabela 3. Adjuvantes usados e principais características [11].	34
Tabela 4: Resumo bibliográfico	41
Tabela 5: tipos e propriedades de adjuvantes [42].	46
Tabela 6: Composição química de duas amostras das lamas [36].	56
Tabela 7: Composição química do silicato de sódio [36].	61
Tabela 8: Dados técnicos do Sika ViskoCrete 3005 [45].	63
Tabela 9: Dados técnicos do RHEOBUILD 1000 [47].	65
Tabela 10: Obtenção da pasta de cimento de consistência normal.	70
Tabela 11: Regressões lineares para o modelo Bingham.	83
Tabela 12: Regressões não lineares para o modelo Herschel-Bulkley.	85
Tabela 13: Regressões lineares para o modelo Bingham.	87
Tabela 14: Regressões não lineares para o modelo Herschel-Bulkley.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CO_2 – Dióxido de Carbono;

CP - Cimento Portland;

OCDE - Organização para Cooperação e Desenvolvimento para a Economia;

$NaOH$ - Hidróxido de Sódio;

Na_2SiO_3 - Silicato de Sódio;

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Enquadramento	3
1.2 – Fundamentação e objectivos	6
1.3 – Estrutura e conteúdo do trabalho	8

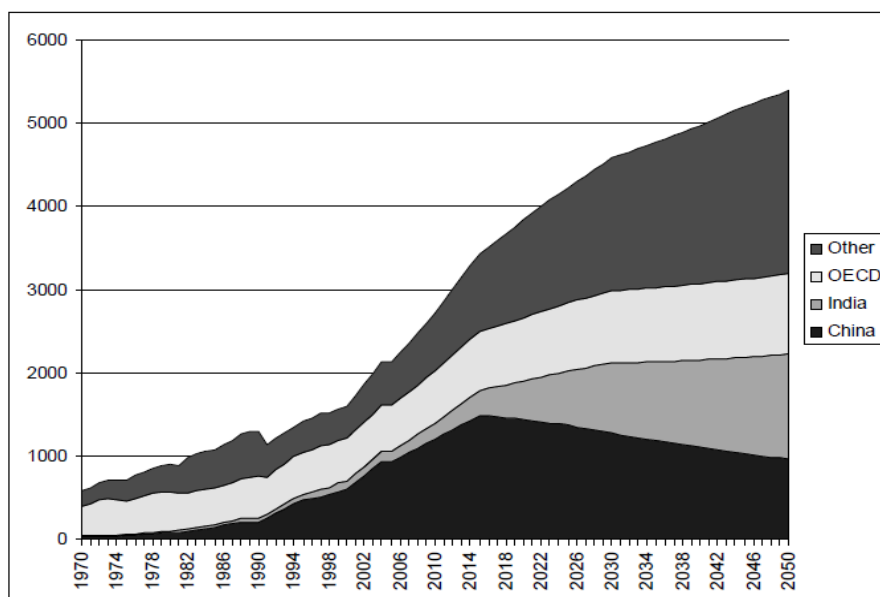
1.1 – ENQUADRAMENTO

Há mais de três décadas que há a necessidade incontornável e a responsabilidade cívica de encontrar soluções alternativas que apresentem um melhor desempenho ambiental. Segundo Brundtland, o uso sustentável dos recursos naturais deve "suprir as necessidades da geração presente sem afectar a possibilidade das gerações futuras de suprir as suas". A par do conceito de sustentabilidade experienciamos no presente alterações ambientais sem precedentes que põem em causa a resiliência e o desenvolvimento sustentável da economia e da sociedade [1].

O relatório ambiental de 2010 da União Europeia aponta para um objectivo de intenção a longo prazo de redução do CO_2 entre 80 a 95% até 2050, isto para que se fique abaixo de um aquecimento global na ordem dos $2^{\circ}C$, sendo este o mais tangível exemplo do risco de estarmos a ir para além dos limites do planeta. Reduzir 80 a 95% as emissões de CO_2 significa reestruturações profundas das economias no enlace de dois elementos centrais, uma energia e transportes a baixo carbono [1].

A indústria da construção contribui com uma pesada parcela para as emissões de CO_2 a nível mundial, sendo a produção de cimento Portland (CP) das actividades mais responsáveis. Durante a produção deste tipo de ligante ocorrem emissões de CO_2 através da descarbonização de calcário ($CaCO_3$), de acordo com a seguinte reacção, $3CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5 + 3CO_2$, para cada tonelada de clínquer vão, assim, libertar-se para atmosfera 579 kg de CO_2 , e isto independentemente da eficiência do processo utilizado. A esta quantidade é ainda necessário somar aproximadamente 390 kg de CO_2 , devidos à utilização de combustíveis fosseis consumidos durante a produção de clínquer. Simplificadamente pode, por isso, afirmar-se que durante a produção de uma tonelada de clínquer de cimento se produz quase uma tonelada de CO_2 [2].

A produção mundial de CP cresceu de 594 Milhões de toneladas em 1970 para 2284 Milhões de toneladas em 2005, tendo grande parte deste crescimento ocorrido nos países em desenvolvimento, especialmente a China. Em 2005, a China produziu 1064 Mt (47% da produção mundial de CP), os membros da Organização para Co-operação e Desenvolvimento para a Economia (OCDE) 702 Mt (31%), a Tailândia, Brasil, Egipto, Vietname, Arábia Saudita, Coreia do Sul, Indonésia, México e o Irão produziram 394 Mt (17%) e finalmente a Índia 130 Mt (6%) [3].



Legenda: OCDE - Organização para Cooperação e Desenvolvimento para a Economia.

Figura 1: Previsão de necessidade global de CP por região e país (1970-2050) [3]

O CP é obtido com uma tecnologia amplamente estudada obedecendo a normas de ensaios e metodologias que permitem uma eficaz compreensão e utilização do mesmo um pouco por todo o mundo. Actualmente sabemos prever o comportamento de determinada mistura tanto para curto como para longo prazo, este conhecimento confere ao CP uma posição essencial na indústria da construção. Há décadas que o CP tem sido o material de construção por excelência, devido às boas propriedades mecânicas, o custo efectivo e as suas características em geral tornam-no muito adequado para a construção.

Segundo alguns autores vão ter de verificar-se até ao ano 2015, não só devido a questões de ordem ambiental, mas também de poupança energética, uma alteração radical na produção de CP, limitando a 1000 Milhões de toneladas a produção anual de clínquer a nível mundial, o reforço da utilização de adições (do tipo cinzas volantes, escórias, cinzas de casca de arroz, etc.), que se prevê possam representar até 850 Milhões de toneladas anuais e que os restantes 1650 Milhões de toneladas que venham a ser necessários nessa data para satisfazer a procura estimada em 3500 Milhões de toneladas, sejam obtidos à custa de metacaulino activado alcalinamente [4].

Assim, neste contexto, a comunidade científica está empenhada na procura de novos processos, tecnologias e materiais ambientalmente sustentáveis que a indústria da construção possa ter como alternativas como é o caso dos ligantes obtidos por activação alcalina.

De forma simplificada, a produção de geopolímeros consiste em misturar aluminossilicatos finos com uma solução alcalina, obtendo-se um gel vítreo de presa rápida e que num curto

espaço de tempo adquire uma resistência à compressão significativa. O comportamento dos geopolímeros depende assim do material usado como precursor e activador alcalino. Para cada tipo de material aluminossilicatado teremos as suas próprias condições específicas de reactividade, assim como, as concentrações e dosagens dos activadores alcalinos dependem das características específicas do precursor, havendo razões e dosagens que optimizam o desempenho do geopolímero [5]. A tecnologia dos geopolímeros depende numa primeira fase do conhecimento das características específicas de cada precursor e é a partir daí que se optimiza o seu uso.

Os geopolímeros, em geral, apresentam boas características de resistência mecânica e química [6]. Possuem ainda como mais-valia a capacidade de imobilizarem resíduos sólidos (aluminossilicatos) e o baixo consumo energético na sua produção [7].

Por outro lado, os ligantes obtidos por activação alcalina são muito duráveis, segundo alguns autores, sendo utilizados pelo homem há mais tempo do que as pessoas por regra geral pensam, tendo sido demonstrado o uso dos mesmos em obras da antiguidade, como por exemplo, as pirâmides egípcias [6].

Em Portugal já foram desenvolvidos alguns estudos acerca de geopolímeros (tendo como fonte do precursor as lamas residuais da Mina da Panasqueira), como é exemplo disso, as teses de doutoramento de Fernando Torgal e Teixeira Pinto. Em ambos os estudos comprova-se que as lamas residuais apresentam adequada composição química em termos de proporções na sua composição (sendo predominantemente constituídas por aluminossilicatos), tornando-as excelentes para aplicação desta tecnologia.

Embora os geopolímeros sejam apontados por muitos autores como um ligante com menos “pegada” ecológica em comparação com o CP um estudo recente revela algumas limitações neste aspecto. Assim, usando uma metodologia baseada no ciclo de vida dos geopolímeros, Habert analisou detalhadamente o impacto ambiental da produção deste ligante, tendo concluído que os ligantes têm um forte impacto ambiental, devido essencialmente à produção do silicato de sódio (Na_2SiO_3) [8].

No entanto, apesar do impacto ambiental dos geopolímeros questionar o seu interesse de utilização com silicato de sódio, estes têm muitas outras vantagens que podem ser destacadas. Ou seja, o uso de geopolímeros obtidos por activação alcalina de aluminossilicatos como ligante alternativo ao CP perfila-se como uma opção bastante viável, uma vez que comparativamente, os geopolímeros têm mais potencial na redução das emissões de CO_2 , possuindo comportamentos mecânicos iguais ou melhores.

O presente trabalho insere-se no âmbito do desenvolvimento da tecnologia dos geopolímeros, usando também como precursor as lamas residuais da mina da Panasqueira e tendo por base os estudos anteriores que analisaram as concentrações e razões de activadores alcalinos que

otimizam as propriedades mecânicas. Este trabalho concentra-se num problema transversal presente nesta tecnologia que é a dificuldade de trabalhabilidade em estado fresco neste tipo de ligantes, de acordo com os inúmeros estudos efectuados até à data sobre este assunto. Entre outras, no trabalho desenvolvido, foi também adoptada a utilização de adjuvantes utilizados em materiais de base cimentícia (para betão), como se verá nos capítulos seguintes.

Esperando que este trabalho possa ser um bom contributo para o desenvolvimento de conhecimento sobre ligantes geopoliméricos, assistimos a uma (re)descoberta da referida tecnologia. Embora numa fase que ainda pode ser considerada preliminar, há já algum tempo que os geopolímeros são alvos de estudos por parte da comunidade científica, tornando-se agora necessário aprimorar os conhecimentos para que este possa ultrapassar alguns entraves que ainda não possibilitaram a sua afirmação como substituto do CP.

Como membros intervenientes no conhecimento tecnológico e seus avanços cabe aos técnicos engenheiros civis fazer face às necessidades da nossa sociedade privilegiando o consistente e essencial respeito pelo meio ambiente a fim de permitir o perfeito equilíbrio entre o homem e o ambiente. De encontro com os desafios ambientais que temos pela frente existem avanços significativos que tem como objectivo a substituição do CP, por um ligante que apresente iguais ou melhores comportamentos mecânicos e vantagens ambientais, podendo ser o caso dos geopolímeros.

1.2 – FUNDAMENTAÇÃO E OBJECTIVOS

Como já foi referido, este trabalho concentra-se num problema transversal presente nesta tecnologia que é a dificuldade de trabalhabilidade em estado fresco dos ligantes geopoliméricos.

A tecnologia usada para obter geopolímeros, já descoberta pelo homem há algum tempo, precisa de aprofundamento nas investigações para se ter uma noção completa dos seus mecanismos de formação e controlar as suas propriedades. Sabe-se que o comportamento dos geopolímeros (e propriedades) depende do precursor usado, sendo que nesta tecnologia se verificam problemas de trabalhabilidade. Como consequência dos estudos sobre os geopolímeros, surge um problema transversal a todos eles, que é o difícil manuseamento da pasta geopolimérica em estado fresco.

Ao contrário do que se verifica no caso do CP a temática da trabalhabilidade nos geopolímeros ainda se encontra numa fase muito embrionária. Por sua vez, o comportamento reológico do CP tem sido estudado por diversos autores durante as últimas décadas. É bem sabido que o cimento Portland exhibe um comportamento reológico que pode ser descrito como o modelo de Bingham (Tattersall and Bandfill) [9]. Este conhecimento contribui para afirmação do cimento Portland como um dos principais materiais usados na indústria da construção.

Segundo Torgal, que baseou o seu estudo nos geopolímeros obtidos através das lamas residuais da Mina da Panasqueira, “A insuficiente trabalhabilidade das misturas utilizadas indica que se deve investigar no sentido de se poderem utilizar novos aditivos capazes de ultrapassar este obstáculo.” [5].

Problemas relacionados com a trabalhabilidade merecem um especial destaque por Teixeira Pinto, que caracteriza as pastas como sendo espessas e viscosas ao ponto de levantarem dificuldades na fase de mistura e em especial na fase de compactação. Segundo o mesmo autor não foi possível encontrar uma forma adequada de garantir a libertação das bolhas de ar incluso no material, devido ao carácter viscoso do hidróxido, recorrendo a um martelo de carpinteiro e a uma mesa vibratória a fim de conseguir uma melhor compacidade nos provetes, sem, no entanto ter obtido resultados satisfatórios [10].



Figura 2: Uso de um martelo na compactação de provetes [10]

O controlo da trabalhabilidade dos geopolímeros depende do maior conhecimento dos seus mecanismos de formação. No entanto, diversos autores têm apontado algumas sugestões no sentido de melhorar a trabalhabilidade das pastas geopoliméricas no estado fresco. Por ser uma tecnologia que de alguma forma se assemelha ao CP em termos mecânicos, muitos autores sugerem que seja analisada a adição de adjuvantes típicos (do CP) neste tipo de ligantes, por outro lado apontam também para os valores de concentração e razões entre os activadores alcalinos que possibilitem uma melhor trabalhabilidade.

Por outro lado, sabe-se que os usos de plastificantes tradicionalmente usados no fabrico de betões à base de CP, regra geral não produzem qualquer tipo de resultado nos geopolímeros, uma vez que, o meio altamente alcalino (pH 13.4 a 13.6) envolvido na sua produção destrói a estrutura química dos plastificantes, sendo a pequena melhoria de trabalhabilidade verificada,

atribuída unicamente ao incremento de água na mistura. Ou seja, pela análise das razões dos constituintes verificam-se pequenas melhorias de trabalhabilidade, mas sempre limitadas pelo carácter viscoso dos geopolímeros. Foi também observado que o aumento do tempo de mistura conduzia a aumentos de temperatura da mistura reduzindo a trabalhabilidade. Devido ao carácter viscoso do ligante geopolimérico conclui-se não ser possível quantificar a trabalhabilidade recorrendo às técnicas habituais como o cone de *Abrahms* ou ensaio *Vêbê*. [11].

Assim, tendo em conta os estudos realizados sobre a trabalhabilidade e sobre a utilização de adjuvantes em geopolímeros, o presente trabalho tem os seguintes objectivos:

- a) Identificar e propor quais os ensaios que melhor podem descrever o comportamento reológico das pastas geopoliméricas;
- b) Estudar o efeito de adjuvantes comerciais em geopolímeros feitos com lamas residuais da mina da Panasqueira;
- c) Identificar quais os parâmetros que podem alterar a viscosidade dos geopolímeros no estado fresco;
- d) Estudar o efeito de adjuvantes que não são usados tradicionalmente com o cimento Portland;
- e) Caracterizar as propriedades físicas e mecânicas do ligante no estado endurecido, com utilização de plastificantes.

É assim objecto de estudo deste trabalho o estudo do efeito de adjuvantes em geopolímeros para melhorar a sua trabalhabilidade, como também encontrar novas metodologias que possam descrever o comportamento reológico dos mesmos.

1.3 – ESTRUTURA E CONTEÚDO DO TRABALHO

Este trabalho de dissertação apresenta-se estruturado por capítulos. Neste capítulo descreve-se o seu enquadramento, fundamentação e objectivos principais. Também se apresenta um breve resumo do conteúdo de cada um dos cinco capítulos que constituem este trabalho.

No segundo capítulo é feita uma abordagem sobre a produção e propriedades dos geopolímeros. Começando, inicialmente, sobre a sua história, desenvolvendo-se com algum detalhe os mecanismos de formação propostos por diferentes autores. Serão também apresentadas algumas das características específicas dos geopolímeros que os tornam “vantajosos” em termos de desempenhos ambientais.

No terceiro capítulo são apresentados alguns dos diversos estudos até agora realizados sobre trabalhabilidade nos geopolímeros, discutidos os resultados e métodos usados pelos diferentes autores.

No quarto capítulo descreve-se detalhadamente os materiais, os equipamentos e as metodologias usadas no presente trabalho.

O quinto e último capítulo apresenta os resultados obtidos e as respectivas conclusões.

CAPÍTULO 2 – LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS

2.1 – Introdução	11
2.2 – Breve história sobre geopolímeros	11
2.3 – Mecanismos de formação	12
2.3.1 – Hidratação do cimento Portland versus geopolimerização	15
2.4 – Vantagens e principais aplicações	18
2.5 - Questões ambientais	20
2.6 – Principais propriedades físicas e mecânicas	21
2.6.1 – Resistência à compressão	21
2.6.2 – Ataque de ácidos	22
2.6.3 – Resistência térmica	23
2.6.4 – Trabalhabilidade	23

2.1 – INTRODUÇÃO

O presente capítulo pretende descrever os aspectos relativos aos ligantes geopoliméricos. Serão abordados estudos sobre os mesmos que possibilitam compreender o actual conhecimento sobre este tipo de ligante. Será feita uma introdução inicial ao conceito “geopolímero”, posteriormente serão analisados os mecanismos de formação que lhe atribuem determinadas características e serão descritas as suas vantagens e aplicações.

Apesar de o CP estar enraizado na indústria da construção é lhe reconhecida uma deterioração precoce em estruturas erigidas em betão armado. A elevada quantidade de cal presente na composição deste tipo de ligantes torna-os susceptível de ataques químicos e com permeabilidade relativamente elevada que permite o ingresso de água, gases e substâncias agressivas, que provocam fenómenos de carbonatação e de corrosão de armaduras [5].

Os cimentos geopoliméricos têm vindo a ser objecto de estudo por parte da comunidade científica devido às suas potencialidades como alternativa ao CP. O modo como se formam os geopolímeros confere-lhes propriedades mecânicas intrínsecas que despertam o interesse quando comparadas com as propriedades mecânicas do CP. Numa altura em que se exige mudanças de maneira a melhorar o desempenho ambiental em qualquer aspecto do nosso quotidiano, os geopolímeros, apresentam vantagens que vão para além da redução nas emissões de CO_2 , como por exemplo, a característica de mobilizarem metais pesados na matriz da sua estrutura, a sua grande resistência ao fogo e aos ácidos.

Não sendo uma tecnologia recente, pois há estudos que evidenciam o uso dos mesmos na antiguidade, os geopolímeros necessitam mais investigações para poderem “ombrear” com os CP, que já foram amplamente estudados fazendo deles o material de eleição na indústria da construção tradicional.

2.2 – BREVE HISTÓRIA SOBRE GEOPOLÍMEROS

Tendo como principal motivação descobrir o segredo por detrás da durabilidade de certas edificações romanas, Glukhosky levou a cabo uma série de investigações em torno de cimentos antigos. Essas investigações culminam numa (re)descoberta de ligantes activados alcalinamente, propondo uma nova geração de ligantes aos quais deu o nome de “solo-cimento”, cuja formação é semelhante ou praticamente análoga à de muitos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, onde intervêm óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como é o caso dos zeólitos, das micas e dos feldspatos [10].

O termo geopolímero foi pela primeira vez referido pelo engenheiro Francês Prof. Joseph Davidovits nos anos 70, como uma classe de materiais sólidos sintetizados pela reacção de um pó aluminossilicatado com uma solução alcalina. No entanto a sua existência remonta à

antiguidade tendo sido demonstrado pelo mesmo autor a aplicação de geopolímeros na construção das pirâmides Egípcias. Para além das pirâmides há inúmeras obras da Antiguidade Clássica como, por exemplo, o Coliseu de Roma, o Panteão Romano ou as Termas de Caracala que ilustram um óptimo comportamento mecânico, e em particular a notável durabilidade e resistência às acções de meteorização [10].

Davidovits merece um especial destaque no domínio dos ligantes obtidos por activação alcalina, apesar dos existentes estudos neste campo, foi ele que desenvolveu e patenteou os ligantes por activação alcalina de caulino e metacaulino, tendo criado em 1979 o termo “geopolímero” [5].

A tecnologia dos geopolímeros perde-se nos caminhos da história, existem diversos estudos que evidenciam o uso dos geopolímeros numa diversidade de obras da antiguidade, assim, hoje assistimos a uma (re)descoberta de uma tecnologia à muito usada pelo homem. Segundo Davidovits os geopolímeros são uma adaptação moderna de processos utilizados pelos Romanos e Egípcios em termos de ligantes estruturais [6].

Após alguns catastróficos incêndios em França em 1970/73, surgiu a necessidade de levar a cabo investigações em busca de um novo material que tivesse boa resistência ao calor e que simultaneamente fosse inflamável. Os geopolímeros surgem como resultado desta pesquisa levada a cabo por Davidovits [6].

Assim, os geopolímeros podem ser vistos como rochas artificiais feitas pelos homens; como polímeros inorgânicos com uma composição química semelhante aos zeólitos, ou seja, minerais aluminossilicatados hidratados de elementos alcalinos e alcalinoterrosos, com uma estrutura tridimensional (tectossilicatos) com uma relação atómica $O:(Al + SiO) = 2$, mas, possuindo uma estrutura amorfa.

2.3 – MECANISMOS DE FORMAÇÃO

Embora já existam diversos estudos sobre ligantes activados alcalinamente, estes ressaltam essencialmente as características físicas que os tornam atraentes em comparação ao CP. O mecanismo de formação por detrás do endurecimento do ligante não está completamente estudado. A descrição feita por diversos autores assenta num processo de policondensação, com várias etapas, como se descreve em 2.3.1, no entanto, as diferentes fases do processo e a maneira como ocorrem não são totalmente conhecidas.

O processo de formação depende, entre outros nos materiais precursores, sendo que os ligantes geopoliméricos podem ser obtidos a partir de diferentes materiais aluminossilicatados, como metacaulino, cinzas volantes, escória de alto-forno e, claro, lamas residuais.

O cimento geopolimérico resulta de uma reacção inorgânica de policondensação, também chamada de geopolimerização. De acordo com Davidovits, os geopolímeros são considerados polímeros pelo facto de se transformarem, poli condensarem, ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixas temperaturas, obtendo resistências à compressão de 20 MPa, após 4 horas até 70 – 100 MPa ao final de 28 dias. A composição do ligante geopolimérico é semelhante aos zeólitos, sendo estes, duros, estáveis até temperaturas até 1250°C e não inflamáveis [6].

Glukhovsky propõe um conjunto de reacções de destruição-condensação para explicar o mecanismo de activação alcalina. Assim, considera que inicialmente ocorre uma destruição do material de partida através da quebra das ligações covalentes $Si - O - Si$ e $Al - O - Al$, devido ao aumento do pH da solução em virtude da adição de metais alcalinos, obtendo unidades estruturais pouco estáveis, que posteriori interagem entre si e formam uma estrutura coagulada a partir da qual ocorrem processos de policondensação, que finalmente produzem uma condensação da estrutura [5].

Segundo Palomo, a activação alcalina de cinzas volantes altera a estrutura vítrea característica da maioria dos componentes da cinza, formando um compacto esqueleto cimentício. O resultado deste processo, que ocorre com $pH > 12$ e à temperatura ambiente, é essencialmente um gel de aluminossilicatos alcalino que exhibe uma crescente e continua polimerização no tempo. Os aluminossilicatos activados alcalinamente exibem um desarranjo estrutural que faz com que sejam considerados amorfos à difracção por raios-X, mas ao nível nanométrico verifica-se que a estrutura possui uma rede estrutural tridimensional típica dos zeólitos. O papel dos elementos alcalinos é compensarem a carga negativa resultante da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na rede estrutural [11].

Para o termo químico de geopolímeros baseados em aluminossilicatos, foi sugerido por Davidovits, poli(sialatos), onde sialatos é a abreviação para óxido aluminossilicato. A rede de sialatos consiste em aniões tetraédricos $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ ligados alternadamente por partilha dos oxigénios dos vértices que passam de amorfas para semicristalinas [6].

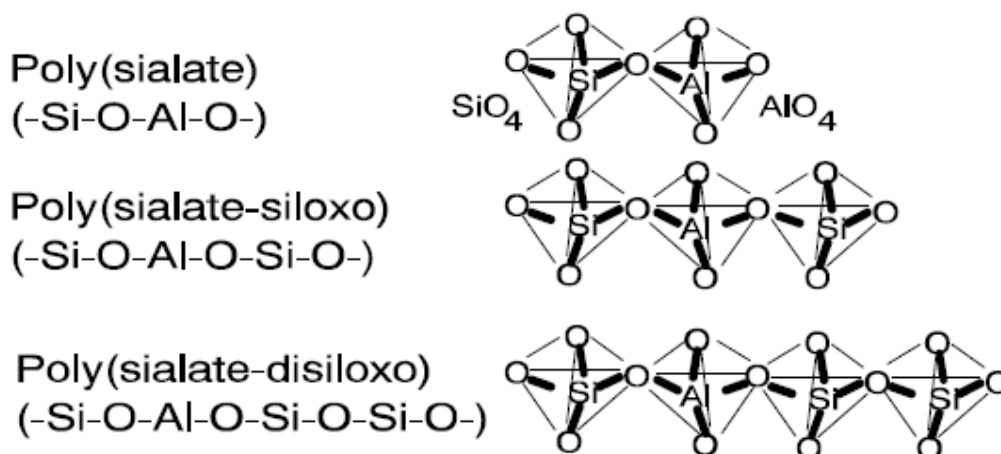


Figura 3: Rede de silicatos[6]

Para equilibrar a carga negativa de Al^{3+} devem estar presentes íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) na estrutura. Assim, poli(sialatos) tem a seguinte fórmula empírica (2.1):

$$M_n \{ -(SiO_2)_z - AlO_2 \}_n, wH_2O \quad (2.1)$$

Na qual M é um cátion como potássio, sódio ou cálcio, n é o grau de policondensação e z um número inteiro 1, 2, 3 [12] originando diferentes tipos de poli(sialatos) [6].

Palomo conduziu uma investigação sobre o mecanismo de activação de cinzas volantes através de diversas soluções altamente alcalinas. Segundo o mesmo a activação alcalina das cinzas volantes ocorrem através de um processo exotérmico de dissolução durante o qual ocorre a ruptura das ligações covalentes $Si-O-Si$ e $Al-O-Al$ e íons (sílica e alumina) passam a integrar uma solução. O produto resultante da destruição da estrutura das cinzas volantes começa a acumular-se durante um período de tempo (período de indução). Finalmente ocorre uma condensação da estrutura (etapa exotérmica) que envolve o aparecimento de material cimentício com uma estrutura fracamente ordenada mas com alta resistência mecânica [12].

De acordo com Palomo a temperatura na cura tem um papel preponderante no processo da activação alcalina, funcionando como acelerador da reacção e tendo também um papel fundamental no ganho de resistência mecânica, se todos os outros parâmetros permanecerem constantes. O tipo de solução alcalina usada na activação das cinzas volantes é essencial. Quando a solução alcalina contém silicatos solúveis (silicato de sódio ou potássio), as reacções ocorrem a taxas mais elevadas do que em relação a soluções com hidróxidos. No caso dos silicatos solúveis as reacções em etapas sobrepõem-se umas às outras e o sólido desenvolve-se de tal maneira que a dissolução das ligações covalentes, acumulação dos produtos da reacção e a policondensação das estruturas ocorrem simultaneamente.

A consequência imediata é que o desenvolvimento da resistência mecânica é mais rápida no primeiro caso (amostras activadas com silicatos solúveis) do que no segundo (amostras activadas com hidróxidos). Palomo finalmente enfatiza a importância do elemento alcalino e a sua concentração. Assim, com uma solução de *NaOH* 12M (hidróxido de sódio com uma concentração de 12 molares) obteve uma activação mais rápida e valores de resistência maiores do que com a solução *KOH* 18M (hidróxido de potássio com uma concentração de 18 molares), notando através de experiências adicionais que o excesso de concentração de OH^- no sistema estava envolvido numa diminuição na resistência mecânica [12].

Para Davidovits a reacção, a que se pode chamar geo-síntese, manifesta-se em abundância na Natureza e baseia-se na capacidade do alumínio induzir, por activação alcalina, alterações químicas e cristalográficas numa estrutura de matriz siliciosa. De um ponto de vista estrutural e numa abordagem simples, consiste na transformação, num tempo muito curto, de uma estrutura plana como é a da caulinite (um filosilicato constituído por camadas tetra e octaédricas), numa estrutura reticulada espacial característica dos tetra-silicatos, em que os tetraedros de *Si* e *Al* se ligam alternadamente, compartilhando todos os oxigénios [13].

2.3.1 – HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND VERSUS GEOPOLIMERIZAÇÃO

É importante salientar, que embora os geopolímeros apresentem aliciantes como possível material alternativo ao cimento Portland, existe uma enorme diferença entre ligantes obtidos por activação alcalina e o cimento Portland, desde os mecanismos de formação, até à natureza da reacção dos produtos formados.

O CP é uma combinação de óxidos de cálcio, silício, alumínio, ferro e de outras pequenas substâncias provenientes de calcário e argila, e de gesso. Os quatro principais minerais encontrados no cimento Portland normal são a Alite – impuro tricálcio silicato ($2CaO.SiO_2$), a Belite - impuro dicálcio silicato ($2CaO.SiO_2$) e as fases de aluminatos de cálcio e aluminatos de ferro cujas composições químicas são aproximadamente ($3CaO.Al_2O_3$) e ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$), respectivamente. Os minerais que constituem o cimento reagem com a água para dar uma variedade de fases de hidratação. A reacção dos silicatos de cálcio produz hidróxidos de cálcio - $Ca(OH)_2$ e silicatos de cálcio hidratados - C-S-H. A notação utilizada indica que esta fase tem uma composição química variável com uma razão C/S aproximadamente igual a 1,7 (C-CaO e S-SiO₂). A reacção de aluminatos de cálcio e de ferro juntamente com o gesso ($CaO.SO_4.2H_2O$) produz duas fases de hidratação referidas como AFt e AFm. O termo AFt refere-se a uma fase denominada por etringite – trissulfato de aluminato de cálcio ($Ca_3Al_2O_6.CaSO_4.12H_2O$). A letra F indica uma possível substituição de ferro por alumínio em ambas as fases [14, 15].

O hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 é a única fase de hidratação que tem composição química e estrutura cristalina bem definidas. Normalmente a sua morfologia consiste em massivos cristais hexagonais. A morfologia dos silicatos de cálcio hidratados C-S-H é a de um sólido pouco cristalino. A sua estrutura é variável, desde finas fibras soltas e pouco cristalinas (tipo agulhas), em idade inicial de hidratação, até uma espécie de rede reticular e muito densa (tipo favos de abelha), em idade de hidratação mais avançada. Duas fases distintas de C-S-H são encontradas na hidratação do cimento podendo ser designadas por fases “interior” e “exterior” de C-S-H. A designada fase interior de silicatos de cálcio hidratado forma-se em redor das partículas originais de cimento não hidratado e a fase exterior de C-S-H nos espaços ocupados pela água. A morfologia da fase interior é bem mais densa e detalhada do que a da fase exterior. A etringite tem uma morfologia de pequenas agulhas (ou tubos) hexagonais enquanto que o monossulfato se apresenta na forma de pequenas placas hexagonais [16, 17, 18].

Nos anos 50, Glukhovsky apresentou uma descrição do mecanismo para a activação alcalina de materiais contendo sílica e alumina reactiva. Este modelo divide o processo em três estágios (a) destruição-coagulação, (b) coagulação-condensação, (c) condensação-cristalização. Mais recentemente diferentes autores desenvolveram a teoria de Glukhovsky aplicando conhecimento acumulado acerca da síntese de zeólitos para explicarem o mecanismo de geopolimerização como um todo [19].

A figura 4 apresenta de forma simplificada o mecanismo de reacção para a geopolimerização. Apesar de ser apresentado de forma sequencial, os processos de reacção ocorrem de modo associado e em concorrência (simultaneamente), durante a fase de dissolução. A dissolução de aluminossilicato sólido (precursor) por hidrólise alcalina (consumo de água) produz espécies de aluminatos e silicatos. Assume-se (porque ainda não foi comprovado) que ocorre dissolução das partículas à superfície resultando na libertação de aluminatos e silicatos (muito provavelmente na forma de monómero) que entram em solução. Forma-se assim um sistema complexo de silicatos, aluminatos e aluminossilicatos.

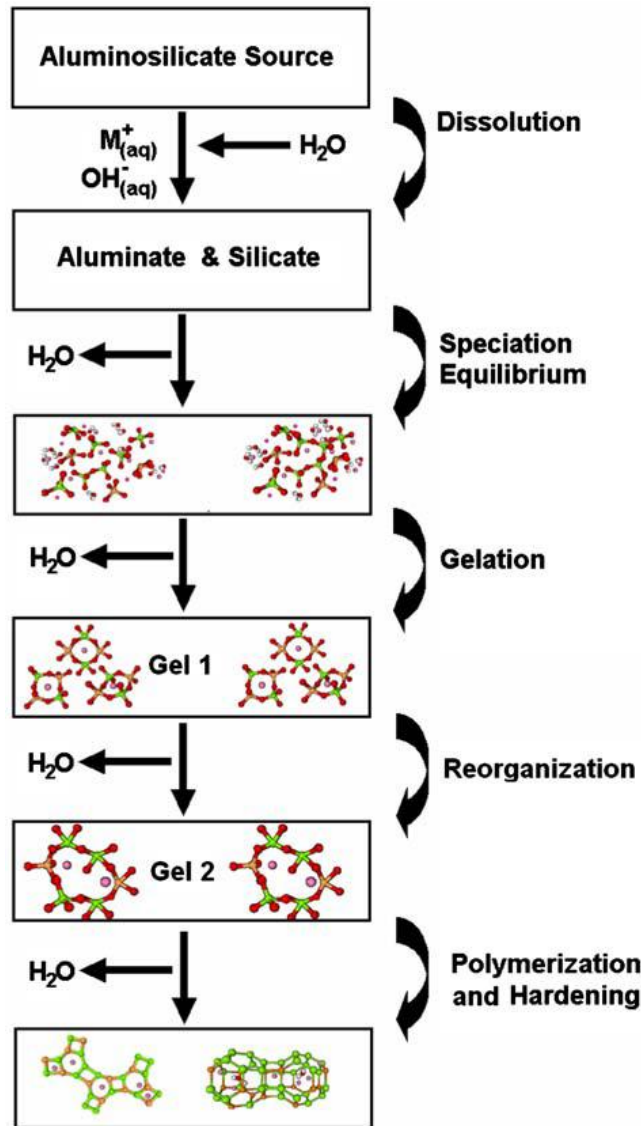


Figura 4: Modelo conceitual para a geopolimerização [20]

A dissolução de aluminatos amorfos é rápida para valores elevados de pH e isto cria uma solução supersaturada, resultando na formação de um gel onde os oligómeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação. Este processo liberta a água que foi consumida durante a dissolução. Como tal, a água funciona como meio de reacção mas fica retida nos poros. A estrutura de gel é designada como sendo do tipo bi-fásica, contendo ligante aluminosilicato e água, que constituem as duas fases. O tempo para a solução supersaturada de aluminosilicato se transformar num gel contínuo varia consideravelmente com os materiais precursores e as condições de síntese [20, 21].

Depois de se formar o gel, o sistema continua a reorganizar-se à medida que a conectividade dos poros aumenta, resultando numa rede tridimensional de aluminosilicatos, tal como se ilustra na figura 4.

A figura 4 descreve a reacção de activação como o resultado de dois estágios sucessivos. A nucleação, ou dissolução do material aluminossilicato e formação das espécies poliméricas, altamente dependente de parâmetros termodinâmicos e cinético, e compreende as duas primeiras fases propostas por Glukhovsky ((a) destruição-coagulação, (b) coagulação-condensação). O crescimento é o estágio durante o qual a nucleação atinge o seu estado crítico e os cristais começam a desenvolver-se. Este processo de reorganização estrutural determina a microestrutura e distribuição de poros do geopolímero obtido, determinando muitas das suas propriedades [20].

2.4 – VANTAGENS E PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Foi na necessidade de encontrar um novo material com boa resistência ao calor e que simultaneamente fosse inflamável que levou Davidovits ao encontro dos ligantes activados alcalinamente [6]. Através desta característica intrínseca dos geopolímeros o seu campo de aplicação ganha uma vertente mais ampla na indústria da construção e não só. Esta tecnologia tem também a capacidade de atribuir valor acrescentado a resíduos que são de difícil gestão devido a questões ambientais.

De seguida apresenta-se uma listagem das principais vantagens neste tipo de ligantes:

- Elevada resistência à compressão [22];
- Boa resistência à abrasão [23];
- Endurecimento e cura rápida e controlável [22];
- Resistência ao fogo (até 1000°C) e ausência de emissões de gases tóxicos quando aquecido [24,25];
- Elevada resistência a diferentes gamas de soluções ácidas e salinas [26];
- Não é susceptível à ocorrência de reacções alkali-agregado [27];
- Baixa retracção e baixa condutividade térmica [28];
- Boa adesão a substratos de cimento, aço, vidro e materiais cerâmicos [29];
- Facilidade de moldagem e obtenção diferentes formas superficiais [25];
- Protecção natural dos aços devido ao seu elevado pH e resistência ao ingresso de cloretos [30, 31].

O campo de aplicação dos geopolímeros encontra-se limitado por ser uma tecnologia recente, no entanto devido às suas particularidades pode-se adivinhar uma diversidade nas suas aplicações. Um ligante com propriedades como resistência à compressão, cura rápida, baixa permeabilidade, resistência a ácidos e baixo custo, terá obviamente inúmeras possibilidades de aplicações.

Devido à sua boa resistência ao calor, os geopolímeros têm vindo a ser estudados como parte integrante de compósitos a aplicar em diferentes áreas onde a resistência ao calor é

fundamental, como são os casos, dos aviões comerciais, das plataformas marinhas, dos barcos e dos transportes terrestres, onde o risco de incêndio é um dos principais factores em termos de design devido às saídas restritas [24].

Têm sido desenvolvidos como revestimentos à prova de fogo para cruzeiros como uma resina, em materiais compósitos resistentes a altas temperaturas para protecção térmica em estruturas de madeira, como adesivo resistente a altas temperaturas e entre outras aplicações [33].

Jaarsveld *et al.* que estudou a viabilidade dos geopolímeros como imobilizadores de metais pesados e sugere a seguinte lista de aplicações [34]:

1. Superfície de cobertura para lixeiras, que tenha suficiente rigidez e força necessária para prevenir o contacto com a chuva e possa simultaneamente servir como abrigo de instalações;
2. Superfície impermeável para aterros onde não é desejável infiltrações de poluentes para canais de água subterrâneos ou reservatórios de água que necessitem uma capa impermeável para prevenir fugas de água;
3. Construção de barragens bem como estabilização de taludes (um grande problema em países com humidade muito elevada). A estabilização de taludes vai poder também proporcionar a determinadas áreas a segurança necessária para a actividade mineira.
4. Construção de superfícies estruturais como lajes e aplicação em estradas;
5. Barreiras intermitentes horizontais em grandes massa de resíduos, usadas para dotá-las de estabilidade e prevenir o contacto entre diferentes camadas sobrepostas. Neste caso as propriedades requeridas incluem baixa permeabilidade e resistência à compressão mediana;
6. Preenchimento de vazios em minas dado que uma rápida cura e elevado ganho de resistências à compressão são propriedades requeridas para este tipo de aplicação, ambas satisfeitas pelos geopolímeros;
7. Como cofragens de elementos estruturais simples, dado que as pastas geopoliméricas são altamente moldáveis.

Para além das várias aplicações dos geopolímeros é na substituição do cimento Portland (CP) por este tipo de ligante que surge um maior entusiasmo, pois as limitações do cimento Portland (quantidades de emissão de CO_2 na sua produção e desempenho mecânicos face às agressões do meio) parecem ser em grande parte ultrapassadas por estes ligantes que se assemelham na sua síntese aos materiais naturais que constituem uma fatia importante da rocha da crosta terrestre [10].

2.5 - QUESTÕES AMBIENTAIS

Na descoberta dos geopolímeros é essencial avaliar a sua pegada ecológica ao longo do seu ciclo de vida, uma vez que, está na ordem do dia a procura de tecnologias sustentáveis. Os geopolímeros são geralmente conhecidos por terem uma menor emissão de CO_2 na sua produção quando comparados com o cimento Portland, no entanto, num estudo recente, quando avaliado o seu ciclo de vida completo verificou-se que a produção de silicato de sódio aproxima estas duas tecnologias em termos de impacto ambiental [8].

Diversos estudos mostram que a produção da maioria dos cimentos geopoliméricos apresenta um menor impacto no aquecimento global do que o cimento Portland. Habert confirma isto, no entanto, revela que a produção de geopolímeros tem um maior impacto ambiental devido aos pesados efeitos para o ambiente na produção de silicato de sódio. Para um tipo de precursor é necessário mais ou menos silicato de sódio para a sua activação, assim, os geopolímeros à base de cinzas volantes ou escórias granulada de alto-forno são menos poluentes do que à base de metacaulino, uma vez que, necessitam de menos silicato de sódio para serem activados. No entanto se se tiver em conta a produção de cinzas volantes ou escórias granulada de alto-forno, os cimentos geopoliméricos tem um impacto similar ao nível do aquecimento global quando comparados com o cimento Portland. Assim as futuras investigações no campo dos geopolímeros devem concentrar-se em duas potenciais soluções. O uso de resíduos industriais não recicláveis e o uso de um misto escória de alto-forno e argilas activadas na produção do cimento geopolimérico [8].

A aplicação desta tecnologia vai também ao encontro da dificuldade em processar resíduos da indústria mineira, ricos em metais pesados altamente prejudiciais ao meio ambiente. Actualmente o armazenamento em aterros tem sido a técnica mais usada no tratamento destes resíduos. A ameaça do incremento dos metais tóxicos na limitada rede de água potável é somente uma pequena fracção do problema. A fixação física de grandes quantidades destes resíduos tem vindo a tornar-se uma necessidade ambiental, social e política. Torna-se assim necessário a existência de uma tecnologia que de um modo económico e fácil consiga fazer face ao desafio de reter grandes quantidades de resíduos ricos em metais pesados. A tecnologia dos geopolímeros parece preencher os requisitos necessários para fazer face a esta problemática, uma vez que, valoriza o uso dos resíduos através da reciclagem dos mesmos [34].

É evidente através da literatura disponível que os factores que governam a formação dos geopolímeros ainda não é completamente conhecida, no entanto as propriedades físicas e químicas sugerem que as suas matrizes servem perfeitamente para a imobilização de metais tóxicos. Deve ter-se em atenção que esta vantagem deverá ser só considerada só quando as iterações relevantes na formação dos geopolímeros através de resíduos sejam devidamente conhecidas [34].

Do ponto de vista do processamento de resíduos as propriedades químicas e físicas dos geopolímeros, assim como, as condições necessárias à sua síntese fazem desta tecnologia uma técnica de processamento de resíduos com grande potencial.

2.6 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

2.6.1 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os geopolímeros podem ser vistos como rocha feita pelo homem, esta breve descrição ilustra uma das principais características dos geopolímeros, a sua resistência à compressão. Os ligantes obtidos por activação alcalina tem a capacidade de obter resistências à compressão elevadas para períodos de cura breves. Davidovits refere resistências à compressão de 20 MPa, após 4 horas até 70 – 100 MPa ao final de 28 dias. Um mecanismo de formação semelhante à formação de zeólitos confere aos geopolímeros uma matriz semi-cristalina com capacidade de resistir a altos valores de compressão [6].

Nugterem *et al.* testou geopolímeros produzidos através de cinzas de origem na combustão de carvão e obteve valores de resistência à compressão acima de 100 MPa. Provetes testados após 3 semanas tiveram em média valores de resistência à compressão na ordem de 87 MPa com um desvio padrão de 7.4 MPa [4].

P. Chindaprasirt *et al.* num detalhado estudo sobre pasta geopolimérica feita a partir de cinzas volantes, activadas com hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na₄SiO₄) testou a resistência à compressão e a trabalhabilidade para diferentes razões de silicato de sódio para hidróxido de sódio. No que à resistência à compressão diz respeito, obteve resistências a variar entre 10 a 65 MPa sendo a razão óptima de silicato de sódio para hidróxido de sódio de 0.67 – 1.00. Conclui ainda que a variação da concentração de hidróxido de sódio de 10 M para 20 M tem um pequeno efeito na resistência à compressão [35].

Palomo num estudo que tinha como objectivo perceber os efeitos da cura juntamente com a razão solução alcalina/precursor no desenvolvimento da resistência mecânica, reporta resistências à compressão de 60 Mpa após uma cura de apenas 5 horas a 85°C. O mesmo autor refere também a importância da temperatura da cura como factor preponderante nas propriedades mecânicas [12].

Torgal num amplo estudo sobre geopolímeros produzidos com base nas lamas residuais das Minas da Panasqueira observou entre outras características, uma resistência à compressão máxima de 90 MPa para 56 dias de cura [5]. Também Teixeira Pinto refere no seu estudo, que

em 7 dias à temperatura ambiente e em uma ou duas horas a temperaturas de 60 a 85°C, as argamassas geopoliméricas apresentam resistências superiores às que são correntemente obtidas nos betões de CP [10].

2.6.2 – ATAQUE DE ÁCIDOS

As matrizes estruturais desenvolvidas pelos geopolímeros capacitam os mesmos com uma resistência aos ataques de ácidos superior à resistência do cimento Portland, como se pode verificar na figura seguinte, onde sob as mesmas condições verificamos que o cimento Portland apresenta em relação aos geopolímeros uma maior percentagem da matriz dissolvida, quando sob a o efeito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) [34].

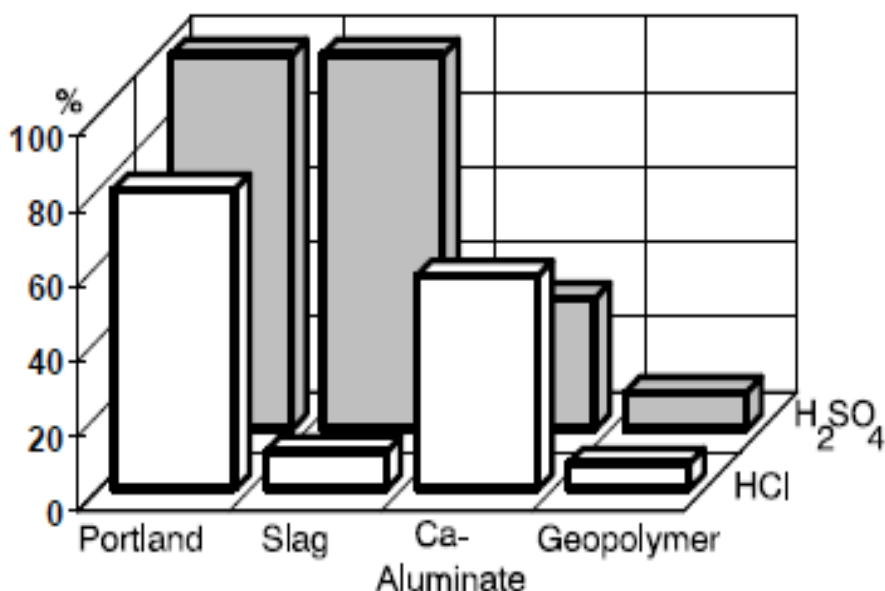
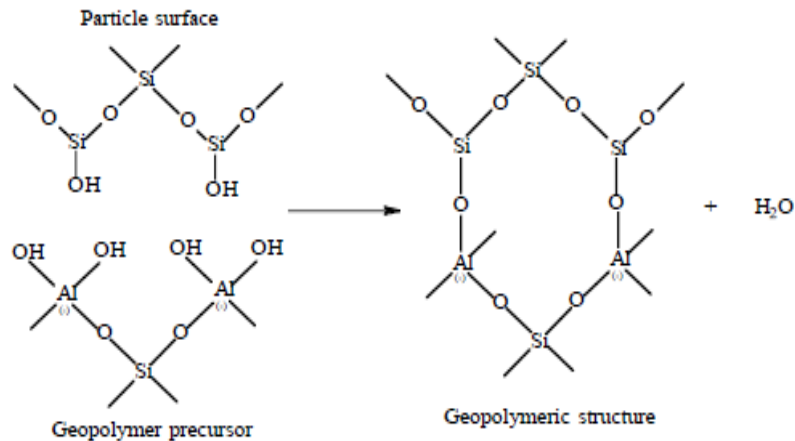


Figura 5: Ataque de ácido sulfúrico e ácido clorídrico em cimento Portland, escória, Ca-alumina e geopolímeros [34]

Outra propriedade do ponto de vista de imobilização de metais tóxicos é a boa resistência aos ciclos de gelo e degelo assim como a tendência para diminuir drasticamente a mobilidade de iões de metais pesados contidos na estrutura geopolimérica [6]. A figura seguinte ilustra a fixação que ocorre nos iões de Alumina (Al) e Silica (Si) no processo de geopolimerização [34].



Legenda: Particle surface – superfície da partícula; Geopolymer precursor – Precursor geopolimérico; Geopolymeric structure – estrutura geopolimérica.

Figura 6: Fixação de Alumina e Silica no processo de geopolimerização [34].

2.6.3 – RESISTÊNCIA TÉRMICA

Outra das principais características dos geopolímeros é a sua resistência térmica. Inicialmente a (re)descoberta dos geopolímeros por parte de Davidovits nasceu na necessidade de encontrar um novo material que tivesse boa resistência ao calor e que simultaneamente fosse inflamável. Davidovits refere que os geopolímeros têm estabilidade estrutural até temperaturas de 1250°C [6].

Num estudo levado a cabo por Lyon *et al.* revela que a uma radiação de 50 kW/m² (típica de um fluxo de calor num incêndio), fibras reforçadas com geopolímeros não inflamaram, ou libertaram fumo, mesmo após uma exposição prolongada ao fluxo de calor [24].

O ensaio térmico das argamassas de cimento e geopoliméricas mostraram que as argamassas geopoliméricas têm melhores desempenhos, comparativamente às argamassas de cimento Portland, com maiores resistências térmicas e menores condutibilidades térmicas [36].

2.6.4 – TRABALHABILIDADE

Não existem muitos estudos que incidem única e exclusivamente na trabalhabilidade dos geopolímeros, no entanto, esta propriedade é mencionada por diversos autores, referindo que possui um nível baixo de trabalhabilidade denotada no manuseamento da pasta em estado fresco. Como se pode verificar na figura 2, onde o preenchimento de provetes é feito mediante o uso de um martelo [10].

No capítulo seguinte é apresentado uma revisão bibliográfica sobre a trabalhabilidade em geopolímeros.

CAPÍTULO 3 – TRABALHABILIDADE EM GEOPOLÍMEROS

3.1 – Introdução	27
3.2 – Revisão bibliográfica	27
3.2.1 – Reologia em geopolímeros	27
3.2.2 - Fluidos não newtonianos	43
3.2.3 – Adjuvantes	45

3.1 – INTRODUÇÃO

Na bibliografia podem ser encontrados numerosos trabalhos sobre o efeito de adjuvantes comerciais nas propriedades reológicas do cimento Portland. Nos dias de hoje, o conhecimento no que diz respeito aos mecanismos de controlo do processo de activação alcalina é consideravelmente avançado, no entanto ainda há diversos aspectos a investigar, como, por exemplo, a sua trabalhabilidade.

3.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1 – REOLOGIA EM GEOPOLÍMEROS

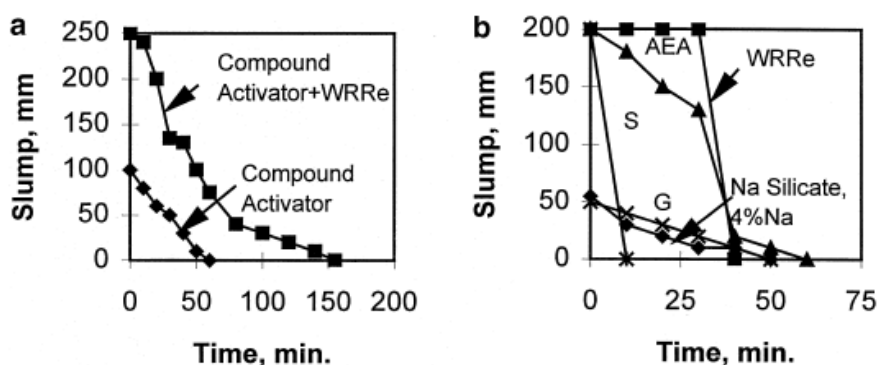
Algumas propriedades intrínsecas dos ligantes activados alcalinamente que impedem a sua aplicação prática, tais como, alta taxa de retracção e baixa trabalhabilidade, foram objecto de estudo por Bakharev *et al.* que através da adição de adjuvantes usados no cimento Portland reportou o efeito dos mesmos num determinado betão activado alcalinamente. Utilizou silicato de sódio (4 – 7% da massa do precursor) e um composto de hidróxido de sódio e carbonato de sódio (8% da massa do precursor) [37].

Os adjuvantes testados para melhorar a trabalhabilidade e encurtamento/retracção foram, superplastificante à base de naftaleno e formaldeído (S), introdutor de ar (AEA), redutor de água (WRR_e), redutor de retracção (SHR) com dosagens de 6 – 10 *ml/kg* e, ainda, gesso (G) (6% da massa do precursor). O programa experimental incluiu ensaios de resistência à compressão em cilindros, tendo a trabalhabilidade sido avaliada pelo *Slump test* e o encurtamento/retracção através de controlo de dimensão de prismas [37].

Os resultados das propriedades do betão em estado fresco, obtidas através do *Slump test* estão descritos na tabela e figura seguinte:

Tabela 1: Propriedades do betão em estado fresco [37].

Properties of fresh concretes						
Mix no.	Admixture, ml/kg slag	Na/slag	Slump, mm	Unit weight, kg/m ³	Air content, %	Concrete temperature, °C
1	–	4	55	2462	2	22
2	WRRe, 10	4	200	2460	1.5	20
3	S, 10	4	200	2480	2	21
4	AEA, 6	4	200	2367	6	22
5	G, 6%	4	60	2445	2	22
6	SHR, 6	4	95	2523	1	23
7	WRRe, 10	7	200	2512	2	21
8	WRRe, 10	9.4	250	2435	2.5	23
9	–	–	100	2470	0.5	22



Legenda: Admixture – adjuvante; Unit Weight – unidade de peso; Air content – conteúdo em ar; Concrete temperature – temperatura do betão; Time – tempo; Slump – espalhamento.

Figura 7: Propriedades do betão em estado fresco [37].

Inicialmente Bakharev *et al.* realizou uma medição de um betão sem qualquer tipo de adjuvante. O betão activado com silicato de sódio sem adjuvante obteve um diâmetro de espalhamento de 55 mm imediatamente após a mistura, passados 30 minutos a mistura permaneceu trabalhável, no entanto o diâmetro de espalhamento continuou a diminuir. A mesma mistura, mas agora com 6 ml/kg de WRRe teve um diâmetro de espalhamento inicial de 80 mm, mostrando-se ser melhor trabalhável, com um aumento na dosagem de WRRe de 6 ml/kg para 10 ml/kg obteve um diâmetro de espalhamento inicial de 200 mm, mas após 40 minutos não obteve qualquer tipo de diâmetro de espalhamento. AEA com uma dosagem de 6 ml/kg produziu uma considerável melhoria na trabalhabilidade. As misturas possuíam boa trabalhabilidade durante 30 – 40 minutos [37].

O betão activado alcalinamente com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio ($NaOH$) com um acréscimo de 10 ml/kg de WRRe obteve um diâmetro de espalhamento inicial de

200 mm. O diâmetro de espalhamento manteve-se alto para um longo período de tempo. Posto isto Bakharev *et al.* conclui que a iteração dos adjuvantes com ligantes activados alcalinamente depende do activador usado. WRRe e AEA foram os adjuvantes mais eficazes no que diz respeito à trabalhabilidade [37].

Em todas as misturas Bakharev *et al.* não verificou efeitos adversos na retracção das amostras, no entanto a resistência à compressão ficou comprometida com adição de WRRe.

No que a resistência à compressão diz respeito Bakharev *et al.* constatou que o tipo de activador alcalino usado influencia significativamente os valores obtidos, sendo que, os melhores resultados foram obtidos para as misturas activadas com silicato de sódio (Na_2SiO_3) [37].

O estudo desenvolvido por Bakharev *et al.* permitiu-lhe concluir que foram obtidas melhorias na trabalhabilidade com o lignosulfonatos para todos os tipos de activadores usados, com o superplastificante naftaleno e formaldeído obteve melhorias na trabalhabilidade mas só numa fase inicial, ocorrendo então uma presa rápida que considerou ter sido acelerada pelo próprio adjuvante, finalmente, os lignosulfonatos podem retardar o desenvolvimento da resistência neste tipo de betões (activados alcalinamente) [37].

Palacios *et al.* conclui que a natureza do activador alcalino usado em pastas tem um impacto significativo nas propriedades reológicas destes materiais. Quando a activação da solução foi feita com Na_2SiO_3 , estas pastas assentaram no modelo Herschel-Bulkley, com diferentes repartições estruturais, quando o activador usado foi o $NaOH$, as pastas comportaram-se como um fluido Bingham. Os mesmos autores observaram que a presença de adjuvantes à base de naftaleno fez baixar dramaticamente a tensão de corte, quando adicionado ao $NaOH$ na activação das pastas [38].

Palacios *et al.* estudou o efeito de superplastificantes e adjuvantes na redução da retracção em pastas e argamassas activadas alcalinamente. Usou vários superplastificantes (poliacrilatos, copolímeros de vinil, melamina e naftalenos) e adjuvantes redutores de retracção (derivados de polipropilenoglicol) e analisou o seu efeito nas propriedades mecânicas e reológicas de pastas e argamassas activadas alcalinamente. Para o activador alcalino, Palacios *et al.* testou Na_2SiO_3 e $NaOH$ em separado. A dosagem usada de adjuvante foi de 1% de massa do precursor, sem adição de água extra. Mediu a resistência à compressão e à flexão para 2, 7 e 28 dias e a fluidez através da flow table para 3, 10, 30 e 60 minutos [38].

Conclui que o efeito dos adjuvantes usados em pastas activadas alcalinamente difere substancialmente do efeito dos mesmos no cimento Portland. Muito maiores resistências à compressão foram observadas nas misturas activadas por Na_2SiO_3 do que aquelas activadas com $NaOH$. O adjuvante naftaleno tem um efeito substancialmente diferente em relação aos outros quando usado juntamente com $NaOH$, aumentando em muito a resistência mecânica da

pasta. Os adjuvantes usados mostraram não ter efeito na fluidez das pastas activadas com Na_2SiO_3 , no entanto o adjuvante naftaleno mostrou ter um efeito claramente visível quando usado com $NaOH$. Estes resultados mostram que os adjuvantes usados, à excepção do naftaleno, não têm impacto na fluidez das pastas activadas alcalinamente [38].

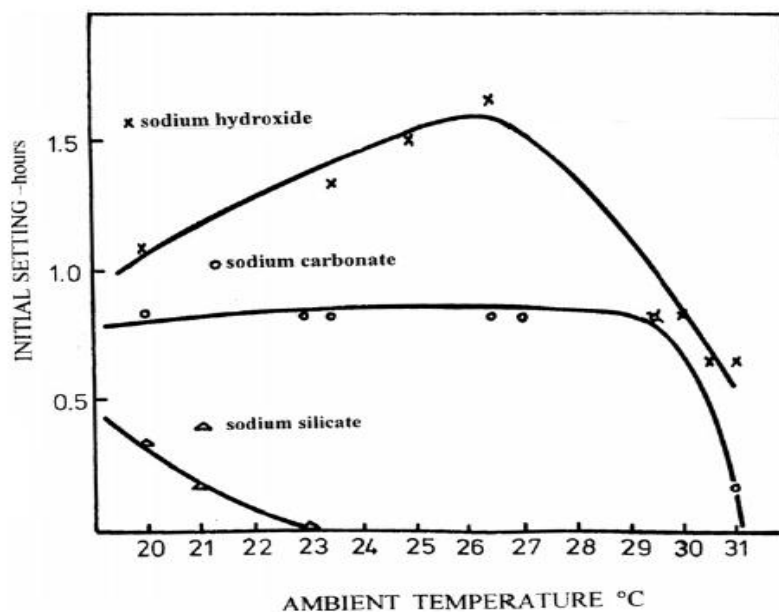
Vladimir Zivica estudou a influência de vários activadores alcalinos e diferentes temperaturas no tempo de presa e na trabalhabilidade de pastas cimentícias activadas alcalinamente. Com este fim, usou a seguinte metodologia, o precursor foi misturado com o activador alcalino durante 30 segundos (s), de seguida adicionou areia (razão precursor: areia de 1:3) e misturou por mais 180 s. As propriedades das misturas em estado fresco, curadas à temperatura escolhida foram então medidas. Para o controlo da temperatura usou uma câmara de cura com temperatura controlada electricamente [39].

As propriedades em estado fresco estudadas por Vladimir Zivica foram a plasticidade, a consistência e o tempo de cura. Para a plasticidade usou a mesa de vibração Haegermann obtendo o espalhamento Sp (cm) (STN 72 2441), a consistência foi analisada através do ensaio *VêBê* aplicando algumas alterações, transformando-o em um mini *VêBê*, este ensaio permitiu-lhe obter o tempo necessário para a consolidação das misturas Td (s). O tempo de cura foi analisado pela sonda Vicat (STN 72 2110) [39].

Através das medições do espalhamento Sp (cm) e o tempo necessário para a consolidação das misturas Td (s), Vladimir Zivica definiu o coeficiente de trabalhabilidade Kw segundo a equação (3.1):

$$Kw = \frac{Sp}{Td} \quad (3.1)$$

A sonda Vicat usada por Vladimir controla a temperatura por meio de uma imersão em óleo da amostra que é previamente compactada com uma força entre 10 N a 50 N . O aparelho mede então o tempo que a agulha posicionada em cima da amostra demora a penetrar 1 mm , à temperatura desejada. O efeito da temperatura para diferentes activadores alcalinos é ilustrado na seguinte figura [39].



Legenda: Initial setting – configuração inicial; Ambient temperature – temperatura ambiente.

Figura 8: Efeito da temperatura para diferentes activadores alcalinos [39]

Podem verificar-se pela figura 8 diferentes comportamentos entre a mistura activada com Na_2SiO_3 e a mistura activada com $NaOH$. A sonda Vicat na mistura activada com Na_2SiO_3 vai demorando menos tempo a penetrar na amostra, com o aumento da temperatura. Por outro lado, a sonda Vicat demora cada vez mais tempo na amostra activada com $NaOH$ [39].

Chindaprasirt *et al.* analisou a trabalhabilidade de geopolímeros à base de cinzas volantes com alto teor de cálcio activada com $NaOH$ e Na_4SiO_4 . Fez vários testes para diferentes tipos de concentrações de $NaOH$ e diferentes razões de Na_4SiO_4 para $NaOH$ a fim de perceber para quais razões e concentrações se obtinham os melhores resultados no teste de fluidez [35].

Tendo como base a Norma Americana para testar a fluidez do cimento Portland através da Flow table (*ASTM C124*) obteve valores no intervalo de $110 \pm 5\%$ a $135 \pm 5\%$. Para as razões de Na_4SiO_4 para $NaOH$ de 0,67, 1,00 e 1,50 obteve os diâmetros $135 \pm 5\%$, $125 \pm 5\%$ e $110 \pm 5\%$ respectivamente. Quando a razão de Na_4SiO_4 para $NaOH$ foi aumentada para 3,00 a fluidez diminuiu, registando-se resultados abaixo de $110 \pm 5\%$, para conseguir $110 \pm 5\%$ de diâmetro teve que acrescentar 2,3% de água em relação ao peso das cinzas volantes. A concentração de $NaOH$ mostrou também ter impacto na fluidez da pasta, sendo que, para um aumento de concentração de 10 M para 20 M ocorre uma diminuição da fluidez [35].

Conclui, que um aumento na concentração de $NaOH$ e na razão Na_4SiO_4 para $NaOH$, reduz a fluidez das pastas. Um aumento na concentração de $NaOH$ aumenta a viscosidade da pasta e

reduz a fluidez. O Na_4SiO_4 só por si já é uma solução altamente viscosa e um aumento da mesma reduz a fluidez da pasta. Assim, de maneira a ter a necessária trabalhabilidade para colocar as pastas no molde foi adicionada água ou superplastificante [35].

Tabela 2: Propriedades da argamassa em estado fresco [35].

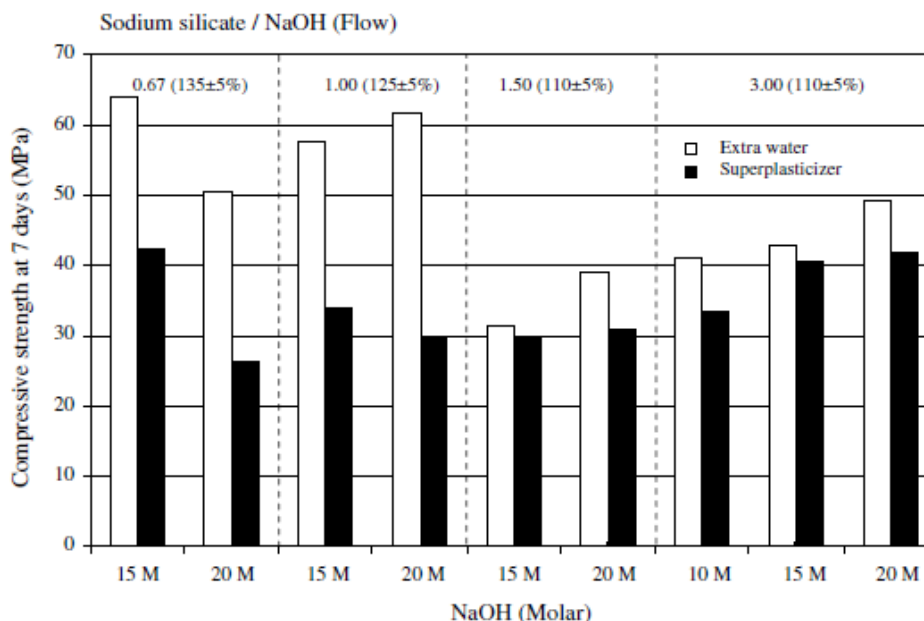
Extra water, SP and flow of geopolymer mortar				
Sodium silicate to NaOH ratio	NaOH (M)	Flow (%)	Water (% of fly ash)	or SP (% of fly ash)
0.67	10	135 ± 5	0	0
1	10	125 ± 5	0	0
1.5	10	110 ± 5	0	0
3	10	110 ± 5	2.3	3
0.67	15	135 ± 5	3.4	3
1	15	125 ± 5	3.4	4
1.5	15	110 ± 5	3.4	5
3	15	110 ± 5	4.5	6
0.67	20	135 ± 5	6.8	12
1	20	125 ± 5	6.8	8
1.5	20	110 ± 5	6.8	10
3	20	110 ± 5	7.9	10

Legenda: SP – superplastificante; Water – água; Flow – espalhamento.

Para além de estudar ter estudado a trabalhabilidade, Chindapasirt *et al.* analisou também a resistência à compressão em diferentes séries de testes: concentração de $NaOH$; diferentes razões de Na_4SiO_4 para $NaOH$; método de cura; efeito de água e superplastificante. O efeito da concentração de $NaOH$ na resistência à compressão não é clara pois segundo os autores as misturas continham diferentes concentrações de água. No entanto em relação à razão de Na_4SiO_4 para $NaOH$ Chindapasirt *et al.* obteve resultados algo surpreendentes, uma vez que, pesquisas anteriores indicam que um aumento nesta razão implica melhores resistências à compressão, tendo estes observado praticamente o contrario. Para uma razão de 0.67 (a menor entre 1.00, 1.50 e 3.00) de Na_4SiO_4 para $NaOH$ obteve os melhores resultados. Segundo os autores, os resultados obtidos apontam para a influência do acréscimo do pH da solução, devido ao aumento de Na_4SiO_4 , uma vez que, isso terá efeito no desenvolvimento da resistência dos geopolímeros [35].

Chindapasirt *et al.* destacaram também os diferentes comportamentos da resistência à compressão de misturas com adição de água e misturas com adição de superplastificante. Aqui verificaram que a resistência à compressão das misturas com adição de água foi significativamente superior às resistências com adição de superplastificante. As diferenças de valores foram mais significativas para baixas razões de $Na_4SiO_4 / NaOH$. O uso de superplastificante demonstrou não trazer benefícios na melhoria da trabalhabilidade em

comparação com a adição de água; em relação à resistência a compressão o uso de superplastificante fez diminuir a resistência das pastas [35].



Legenda: Compressive strength at 7 days – resistência à compressão após 7 dias;

Extra water – água extra; Superplasticizer – superplastificante.

Figura 9: Resistência à compressão após 7 dias [35].

Palomo *et al.* [11] teve como objectivo primário determinar o efeito de alguns adjuvantes comerciais nas propriedades reológicas de pastas à base de cinzas volantes activadas alcalinamente. Tendo por base o trabalho de Palacios *et al.* [38] que indica o impacto negativo em termos de propriedades reológicas, no uso de silicato de sódio como activador alcalino. Palomo *et al.* utilizam uma mistura com uma razão de $Na_4SiO_4 / NaOH$ de 0.16, em termos globais, 12.5 M hidróxido de sódio (85%) + silicato de sódio (15%). Os adjuvantes usados foram produtos comerciais normalmente usados na produção de betões de cimento Portland [38].

Palomo *et al.* utilizaram dois métodos para determinar as propriedades reológicas, *Flow table* (norma Espanhola UNE-80-116-86) e *Rotational viscometry* (RotoVisco 1 da Thermo Haake). Preparou uma argamassa de controlo (sem adjuvantes), continuamente preparou diferentes argamassas adicionando adjuvantes durante o processo de mistura (0.8 g de adjuvante para 100 g de cinza volante). Os valores obtidos na Flow table obedeceram ao procedimento da norma espanhola, duas medições de diâmetros perpendiculares do material espalhado, sendo o valor final uma média dos mesmos [11].

As pastas activadas alcalinamente têm rendimentos semelhantes às pastas de cimentos Portland, no que diz respeito a propriedades mecânicas, como por exemplo, a resistência à compressão. Apesar dos desempenhos mecânicos é importante não esquecer que há muitas

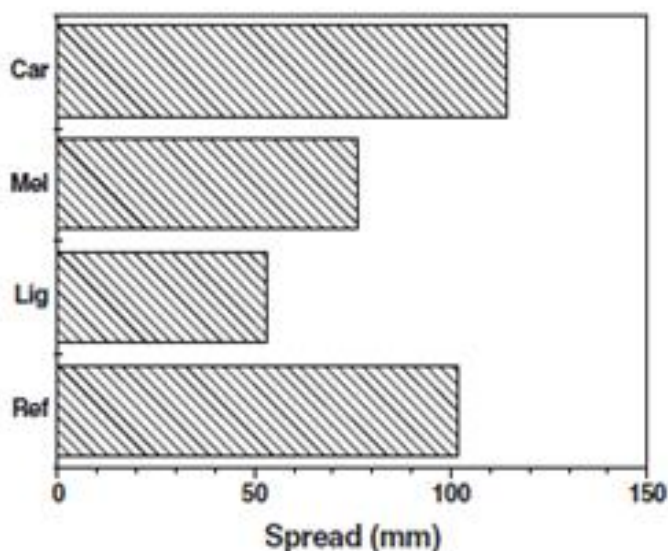
diferenças entre ligantes obtidos por activação alcalina e os ligantes de cimentos Portland, desde mecanismos de formação, até à natureza da reacção dos produtos formados. Estas diferenças explicam por si só os diferentes comportamentos reológicos observados e a variação dos efeitos dos adjuvantes comerciais [11].

Tabela 3. Adjuvantes usados e principais características [11].

Nome	Principal característica	Composição	Fabricante
<i>Lig</i>	<i>High rate water reducing or amixture or fluidifier</i>	<i>Purified lignosulphonate</i>	<i>GRACE</i>
<i>Mel</i>	<i>Superfluidifier, accelarates hardening</i>	<i>Melamine-derived synthetic polymers</i>	<i>BETTOR</i>
<i>Car</i>	<i>Superplasticiser and water-reducing admixture</i>	<i>Modified polycarboxylic ethers</i>	<i>SIKA</i>

Os adjuvantes são desenhados para reagirem com iões Ca^{2+} dissolvidos, encontrados nas fases iniciais da hidratação do cimento Portland. Um aspecto a ter em conta é a ausência de iões de Ca^{2+} dissolvidos em sistemas de cinzas volantes [11].

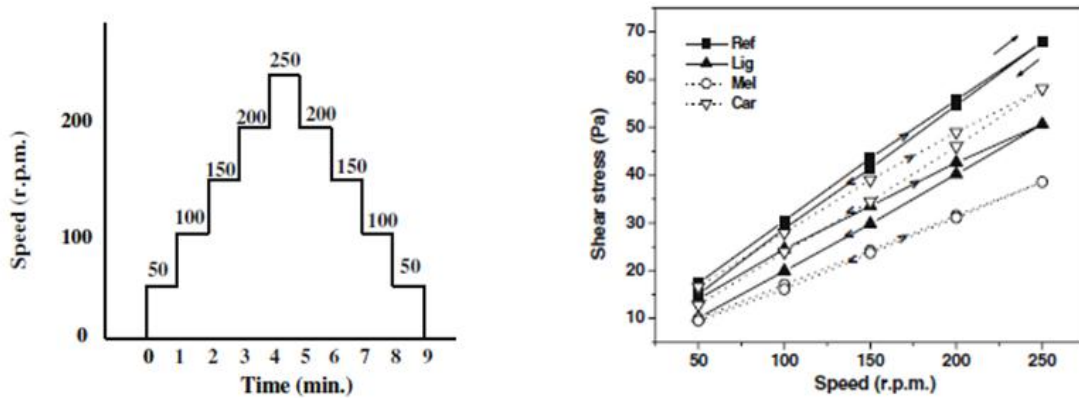
Como mostra o gráfico da figura 10 cada adjuvante afectou a mistura de um modo diferente no que diz respeito ao diâmetro de espalhamento da *Flow table*. Constata-se que o adjuvante de última geração *Car* é o mais eficaz superplastificante [11].



Legenda: Spread – espalhamento.

Figura 10: Diâmetro de espalhamento das argamassas com diferentes adjuvantes [11].

Para a determinação da viscosidade plástica e tensão de corte inicial Palomo *et al.* utilizaram um perfil em rampas com incrementos de 50 rpm/m. A figura 11 ilustra o perfil usado no reómetro e os resultados obtidos [11].



Legenda: Speed – velocidade; Time – tempo; Shear stress – tensão de corte.

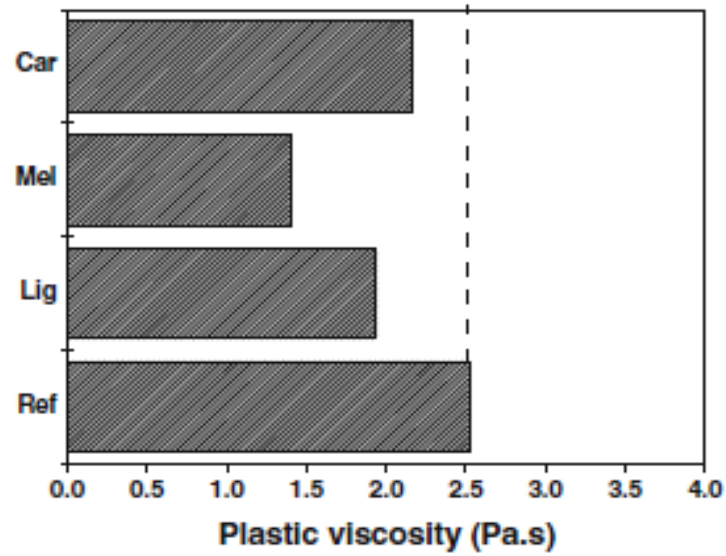
Figura 11: Perfil em rampas e resultados obtidos pelo reómetro [11].

Como se pode reparar na figura 11 as curvas de fluidez mais baixas assemelham-se a rectas, correspondendo assim à equação proposta por Bingham para descrever o comportamento reológico de pastas de cimento Portland (3.2):

$$\tau = \tau_0 + \mu\gamma \quad (3.2)$$

Onde τ é a tensão de corte aplicada à pasta, γ é taxa de cisalhamento, μ representa a viscosidade plástica da pasta a qualquer momento e τ_0 a tensão de corte inicial.

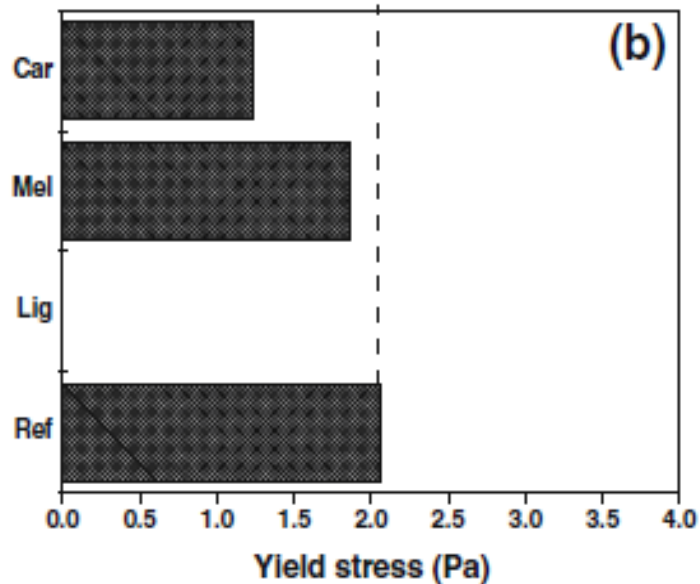
A viscosidade plástica (μ) de todas as misturas com adição de adjuvantes foi mais baixa que o valor determinado para a argamassa de controlo (sem adição de adjuvantes), ou seja, os adjuvantes tornaram as pastas mais fluidas, isto é, menos viscosas [11].



Legenda: Plastic viscosity – viscosidade plástica.

Figura 12: Viscosidade plástica das argamassas com diferentes adjuvantes [11].

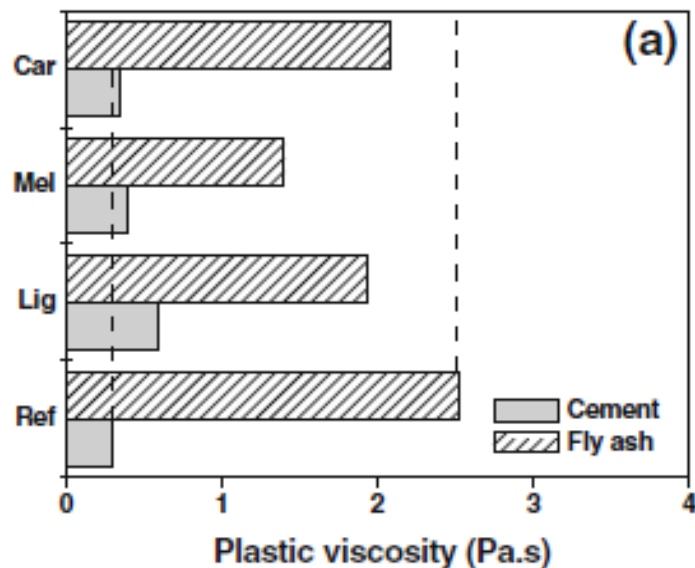
A tensão de corte inicial (τ_0), por sua vez foi mais baixa nas argamassas com adjuvantes com adjuvantes *Mel* e *Car* em relação à argamassa de referência. Devido à segregação da argamassa com adjuvante *Lig* a tensão de corte inicial foi demasiado baixa [11].



Legenda: Yield stress – tensão de corte inicial.

Figura 13: Tensão de corte inicial das argamassas com diferentes adjuvantes [11].

Em todas as misturas estudadas por Palomo *et al.* com ou sem adição de adjuvantes, observou-se que a viscosidade plástica assume valores muito superiores quando comparadas com as pastas de cimento Portland (figura 14). A viscosidade plástica foi ligeiramente menor nas misturas com adjuvantes do que as misturas sem adjuvantes (figura 14).



Legenda: Cement – cimento; Fly ash – cinza volante; Plastic viscosity – viscosidade plástica.

Figura 14: Viscosidade plástica de argamassas de cimento e geopoliméricas [11].

As propriedades plastificantes dos adjuvantes, em particular do tipo *Lig* e *Mel* desapareceram num breve período de tempo devido à instabilidade destes compostos num meio altamente alcalino, no entanto não foi demonstrado detalhadamente as mudanças estruturais nos adjuvantes [11].

Palomo *et al.* concluíram que a eficácia dos adjuvantes comerciais e o seu impacto nas propriedades reológicas nas pastas e argamassas obtidas por activação alcalina dependem da sua estabilidade num ambiente altamente alcalino. Os adjuvantes de ultima geração que actuam através de repulsão electrostática entre partículas são mais eficazes do que aqueles que formam cadeias complexas. Palomo *et al.* fazem ainda uma referência ao método para estudar a eficácia dos adjuvantes no comportamento reológico de pastas e argamassas activadas alcalinamente, afirmando que as medições através do reómetro são mais precisas do que as medições através da *Flow table* [11].

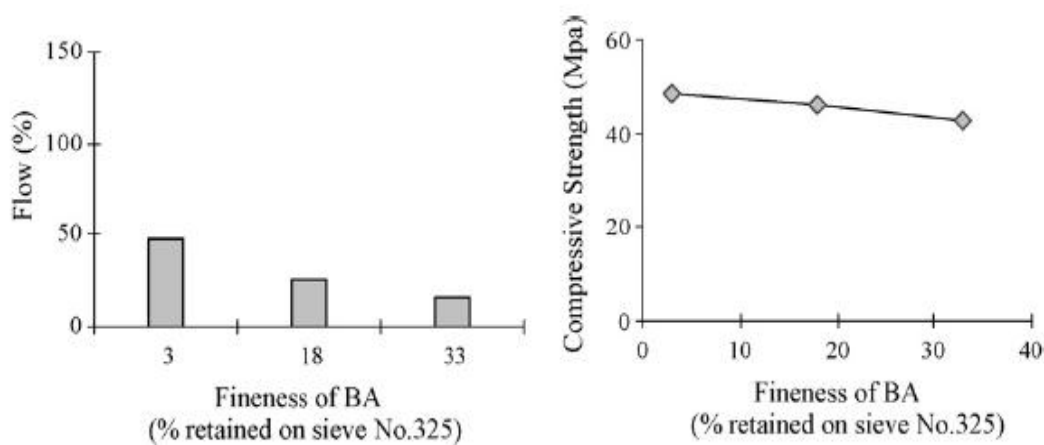
Sathonsaowaphak *et al.* estudaram a trabalhabilidade e a resistência à compressão de geopolímeros à base de cinzas provenientes de uma estação de energia como activador alcalino usou Na_4SiO_4 e $NaOH$. O estudo leva em conta os efeitos da finura, a razão activador/precursor, a razão de $Na_4SiO_4 / NaOH$ e a concentração de $NaOH$, também os efeitos

da adição de água e superplastificantes naftaleno são analisados na trabalhabilidade das argamassas geopoliméricas [40].

Segundo o autor a água melhora eficazmente a trabalhabilidade da argamassa geopolimérica, diminuindo ligeiramente a sua resistência à compressão. Através de pesquisas iniciais Sathonsaowaphak *et al.* constataram que, apesar dos limitados estudos sobre os efeitos de superplastificantes em pastas activadas alcalinamente verifica-se que somente os superplastificantes naftaleno não perdem as suas propriedades fluidificantes, uma vez que o meio altamente alcalino altera as estruturas químicas dos restantes [40].

Para as argamassas Sathonsaowaphak *et al.* usaram uma razão de areia para cinza de 2.75, a mistura foi realizada à temperatura de ambiente constante de 25°C para eliminar os possíveis efeitos da variação da temperatura. No procedimento de mistura, inicialmente misturou o NaOH com as cinzas durante 5 minutos. Areia e outros líquidos (água e superplastificantes) foram a posteriori adicionados à mistura, durante mais 5 minutos. Finalmente adicionou o Na₄SiO₄ e deixou misturar mais 5 minutos. Logo a seguir à mistura determinou a fluidez da argamassa de acordo com ASTM C1437 e passados 7 dias testou a resistência à compressão através de ASTM C109, os resultados obtidos são uma média de três ensaios [40].

A finura das cinzas está relacionada com a trabalhabilidade e a resistência à compressão, como mostra a figura seguinte.

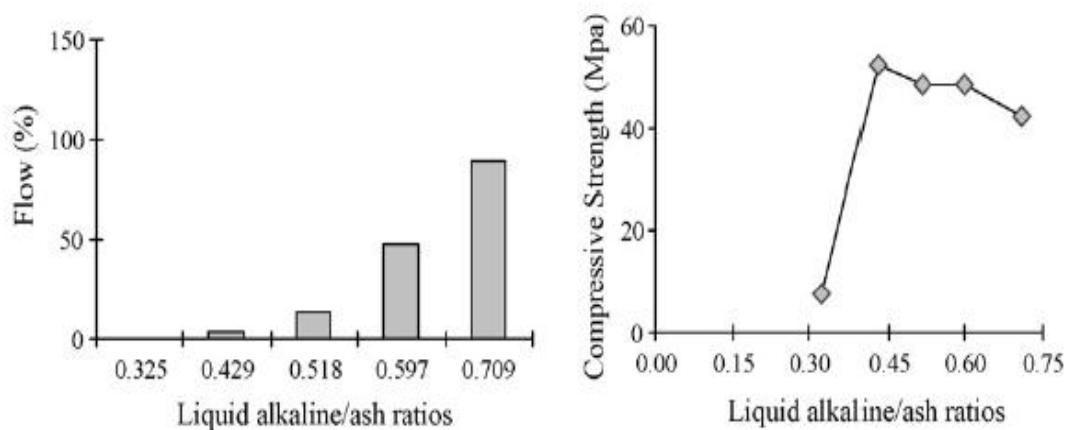


Legenda: Flow – espalhamento; Compressive strength – resistência à compressão; Fineness of BA – finura das cinzas; retained on sieve – retidas no peneiro.

Figura 15: Influência da finura na trabalhabilidade e resistência à compressão [40].

Verifica-se que a trabalhabilidade e a resistência à compressão são melhoradas com o aumento da finura das partículas das cinzas. O autor constatou que a dimensão das partículas da cinza quando chegavam da central de energia apresentavam dimensões relativamente grandes e demasiado irregulares com poros visíveis, efectuou uma moagem para aumentar a superfície específica das partículas e melhorar assim a sua reactividade. A trabalhabilidade melhorou com a moagem, uma vez que, os poros foram destruídos pela mesma. O autor afirma que estes poros podiam absorver o líquido da argamassa em estado fresco e assim diminuir a trabalhabilidade das misturas. A argamassa feita com 3% de cinzas retidas no peneiro nº 325 foi a que obteve a melhor trabalhabilidade e resistência à compressão [40].

Na figura 16 observa-se os efeitos de diferentes razões de activadores alcalinos/precursores, a trabalhabilidade melhorou com o aumento desta razão. Com uma razão de 0.325 argamassa não obteve qualquer tipo de espalhamento e segundo o autor a mistura não era homogénea tendo também dificuldades em misturar e compactar. As argamassas mais trabalháveis com valores de fluidez entre 49 e 89% foram obtidas com a razão activadores alcalinos/precursor de 0.597 e 0.709, respectivamente [40].

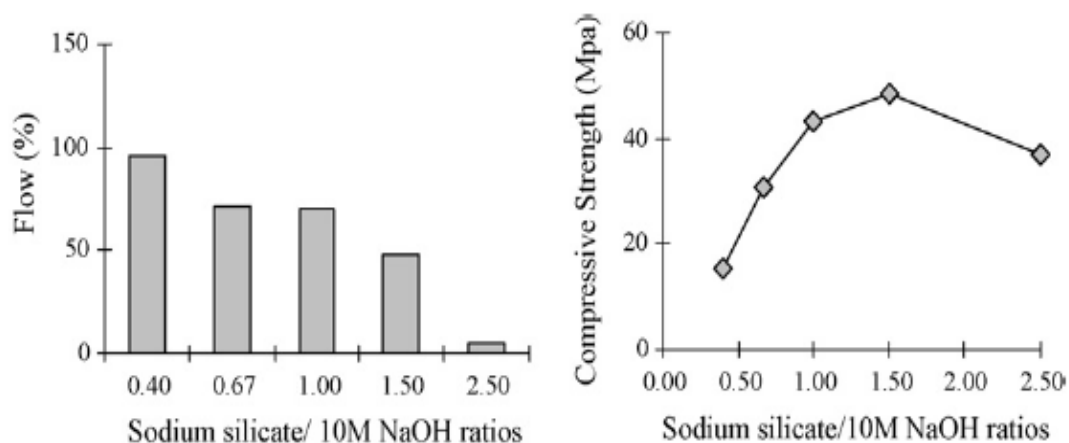


Legenda: Flow – espalhamento; Compressive strength – resistência à compressão; Liquid alkaline/ash ratios – razão líquida alcalino/cinzas.

Figura 16: Efeito de diferentes razões activador alcalino/precursor na trabalhabilidade e resistência à compressão [40].

Segundo Sathonsaowaphak *et al.*, com o aumento do meio líquido, a interação entre partículas das cinzas foi menor, como resultado de maior distância inter-partículas. No que diz respeito à resistência à compressão as misturas com razões de activador/precursor de 0.429 – 0.709 obtiveram as maiores resistências à compressão com valores de 42.0 – 52.0 MPa respectivamente. A resistência à compressão mais baixa foi obtida para uma mistura muito seca de razão activador / precursor de 0.325 [40].

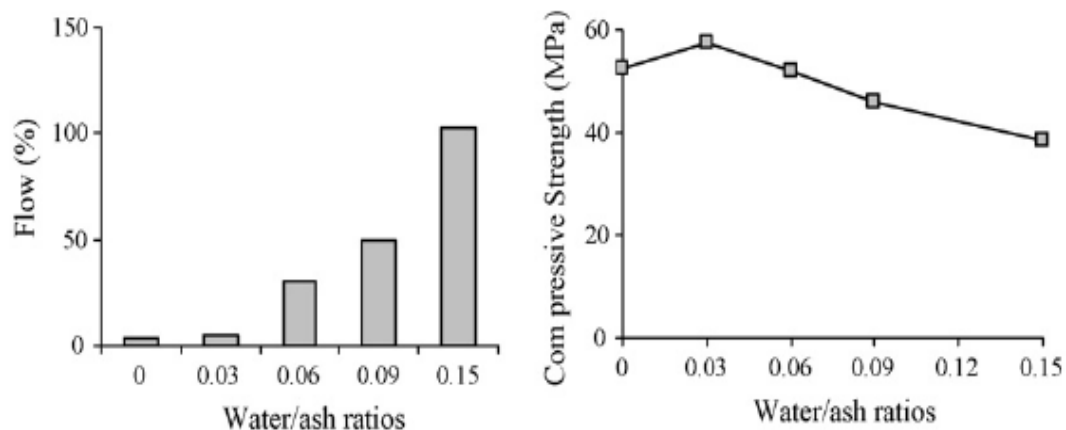
A razão $Na_4SiO_4 / NaOH$ foi estudada por Sathonsaowaphak *et al.*, para uma razão activador/precursor constante de 0.597. Como se pode observar na figura 17 o aumento do conteúdo de Na_4SiO_4 reduz a trabalhabilidade das misturas, segundo os autores isto era esperado, uma vez que, o Na_4SiO_4 é mais viscoso que o $NaOH$. A concentração de $NaOH$ foi 10 M. As razões de $Na_4SiO_4 / NaOH$ de 0.4 – 1.5 produziram as argamassas mais trabalháveis com um espalhamento de 49 – 97%, para a razão de 2.5 o espalhamento foi unicamente de 5%. A resistência à compressão viu-se também afectada por esta razão como se verifica na figura 16. O pico de resistência à compressão foi atingido para uma razão de $Na_4SiO_4 / NaOH$ de 1.5 obtendo 4.0 MPa. Verifica-se que o aumento de Na_4SiO_4 até 1.5 traduz-se num aumento da resistência à compressão, mas para valores maiores do que 2.5 a resistência à compressão diminuiu devido à dificuldade em compactar os moldes [40].



Legenda: – espalhamento; Compressive strength – resistência à compressão; Sodium silicate/10M NaOH ratios – razão silicato de sódio/10M NaOH.

Figura 17: Efeito de diferentes razões silicato de sódio/hidróxido de sódio na trabalhabilidade e resistência à compressão [40].

Sathonsaowaphak *et al.* analisaram também o efeito de diversas razões água/precursor como se ilustra na figura 18. A incorporação de água, como previsto, melhorou a trabalhabilidade das argamassas geopoliméricas. As razões de água/precursor de 0.09 – 0.15 produziram misturas com espalhamento de 50 – 103% que se mostrou altamente desejável [40].



Legenda: – espalhamento; Compressive strength – resistência à compressão; Water/ash ratios – razão água/cinzas.

Figura 18: Efeito de diferentes razões água/precursor na trabalhabilidade e resistência à compressão [40].

Tabela 4: Resumo bibliográfico

Autores	Metodologia	Ensaio	Adjuvantes
T. Bakharev et al (1999)	Adição de adjuvantes.	Resistência à compressão; Slump test	Superplastificantes: <ul style="list-style-type: none"> • <i>Naphthlene-based</i>; • <i>Formaldehyde-based</i>. Introdutor de ar Redutor de água Redutor de retração Gesso
Palacios et al (2003)	Misturas com diferentes activadores alcalinos e adição de adjuvantes.	Resistência à compressão e à flexão para 2,7 e 28 dias; Flow table para 3, 10, 10 e 60 minutos	Superplastificantes: <ul style="list-style-type: none"> • <i>Naphthlene-based</i>; • <i>Vinyl copolymers</i>; • <i>Melamine</i>; • <i>Polycarboxylates</i>. Redutores de retração: <ul style="list-style-type: none"> • <i>Polypropylenglycol derivatives</i>.

Vladimir Zivica (2005)	Misturas com diferentes activadores alcalinos e diferentes temperaturas	Mesa de vibração Hargermann (STN 72 2441); Ensaio VêBê (com alterações); Sonda Vicat (STN 72 2110).	
P. Chindaprasirt et al (2006)	Misturas com diferentes concentrações NaOH e diferentes razões NaOH/Na ₂ SiO ₃ . Adição de água e adjuvantes.	Resistência à compressão; Flow table (ASTM C124).	
Palomo et al (2008)	Adição de adjuvantes.	Flow table (UNE 80-116 86); Reómetro; Resistência à compressão.	<p>Redutores de água:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Purified lignosulphonate <p>Fluidificantes:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Melamine-derived synthetic polymers <p>Superplastificantes:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Modified polycarboxylic ethers
Apha Sathonsaowapak et al (2008)	Misturas com diferentes graus de finura, diferentes razões de activados/precursor, diferentes razões NaOH/Na ₂ SiO ₃ , diferentes concentrações de NaOH, adição de adjuvantes e controlo da temperatura.	Flow table (ASTM C1437); Resistência à compressão (de ASTM C109)	<p>Superplastificantes:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Naphthlene-based

Recentemente, Nugtren *et al.* que testaram a resistência à compressão de geopolímeros produzidos através de cinzas de origem na combustão de carvão, refere nas suas conclusões a dificuldade em trabalhar os geopolímeros devido ao curto intervalo de tempo entre a fase da mistura dos componentes até ao momento em que a pasta deixa de ser trabalhável. Na maioria das misturas este intervalo de tempo variou entre 15 a 30 minutos [4].

Constata-se uma variedade de resultados obtidos no uso de adjuvantes em pastas e argamassas activadas alcalinamente, isto se deve, às diferentes metodologias usada para testar as pastas geopoliméricas às diferenças nas condições em que as pastas são preparadas (composição do precursor, concentração do activador alcalino, razões entre activadores tipo e dosagem do adjuvante, etc.). Como anteriormente for referido cada precursor tem as suas

próprias características e com base nisso a concentração e dosagem do ativador alcalino a usar também pode variar.

3.2.2 - FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS

De acordo com Kealy, T., os modelos reológicos são essencialmente curvas que se ajustam convenientemente aos dados gerados por viscosímetros, geralmente para ajustar a descrever a forma de diferentes tipos de curvas de fluxo. Estes modelos surgiram no sentido de serem úteis a este respeito para diversos fluidos e são equações matemáticas com parâmetros ajustáveis, representando o mais fielmente possível o comportamento experimental observado [41].

- Modelo Newtoniano

Um dos primeiros e mais básicos modelos é o Newtoniano. Estes modelos caracterizam-se por uma relação linear entre taxa de corte e tensões de corte e uma intercepção de 0.00 Pa no eixo de tensão de corte. Matematicamente se expressa do seguinte modo (6) [41]:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{6}$$

Onde o coeficiente de proporcionalidade η é a viscosidade.

- Modelo de Ostwald-de-Waele

Nos casos em que a viscosidade não é constante, mas o material tem na mesma uma intercepção 0 no eixo de tensão, utiliza-se este modelo. Este possui parâmetros extras, K e n para ajudar na descrição dos materiais pseudoplásticos e dilatantes e é calculado através (7) [41]:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \tag{7}$$

Para líquidos pseudoplásticos, $n < 1$; para líquidos dilatantes, $n > 1$; para líquidos Newtonianos, $n = 1$.

- Modelo Bingham

Geralmente, apenas os sistemas mais diluídos são Newtonianos e por norma em pastas, suspensões e lamas existe uma tensão de cedência. Esta tensão pode observar-se na curva de fluxo por uma intercepção positiva no eixo de tensão de corte. Bingham propôs o modelo reológico (8) mais básico de forma a incluir uma tensão de cedência, τ_0 [41]:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (8)$$

Contudo, apesar de este modelo ter a capacidade de superar uma limitação (a existência da tensão de cedência) do modelo Newtoniano, não é suficiente para afirmar que quando a tensão de cedência é superada, a relação entre a taxa de corte e a tensão de corte é linear. Na verdade isto não é o caso, regra geral, e a tensão de cedência estimada é por norma significativamente sobrestimada [41].

- Modelo de Herschel-Bulkley

Assim sendo, um modelo que combine pseudoplásticos e a tensão de cedência é desejável, para lamas químicas e de fabrico. O modelo mais encontrado neste caso é o Herschel-Bulkley (9) [41]:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (9)$$

Existem modelos mais complexos, com mais parâmetros para melhores modelos de curvas de fluxo. Os que são mais utilizados para descrever matematicamente curvas de fluxo na indústria química e de fabrico são os referidos no presente estudo [41].

Quanto maior for a quantidade de dados disponível, maior será o ajuste e o modelo escolhido irá prever com maior precisão o comportamento de fluxo para um determinado líquido.

Para todos estes modelos reológicos temos [41]:

τ = Tensão de corte;

τ_0 = Tensão limite de escoamento;

K = constante;

η = Viscosidade;

$\dot{\gamma}$ = Gradiente de velocidade.

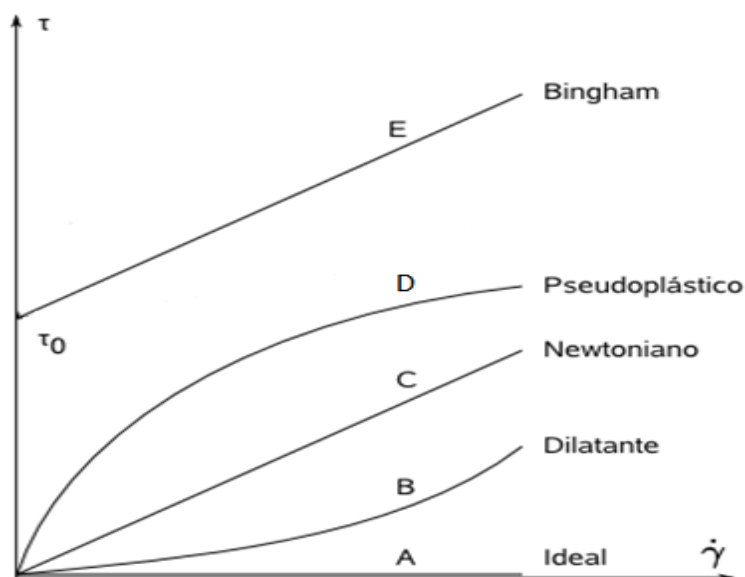


Figura 19: Curvas ilustrativas dos tipos de fluidos de acordo com o comprimento da tensão de corte [41].

A: Este é o comportamento ideal de um fluido ideal. Como não existe viscosidade a tensão de corte é nula em qualquer ponto.

B: Este tipo é característico de algumas soluções de açúcar e amidos. A viscosidade aumenta com o aumento da taxa de corte.

C: Ao tipo Newtoniano pertence a maior parte dos fluidos práticos tais como água, soluções aquosas, óleos, entre outros.

D: Neste grupo a viscosidade diminui quando a taxa de corte aumenta.

E: Este tipo tem um comportamento plástico e necessita de uma tensão inicial τ_0 para o início da cedência. Contrariamente aos plásticos sólidos, pode não apresentar elasticidade prévia. Este tipo pode ser visto como um fluido Newtoniano de tensão inicial maior que zero [41].

3.2.3 – ADJUVANTES

Os aditivos, que não estavam presentes nos primeiros passos do desenvolvimento do betão, hoje são figuras de fundamental importância para a sua composição. Há quem diga que eles são o quarto elemento da família composta por cimento, água e agregados e que a sua utilização é directamente proporcional à necessidade de se obter betões com características especiais. A indústria química moderna tem colocado à disposição da indústria do betão, uma ampla série de produtos que tiveram uma influência muito grande no seu desenvolvimento ao

permitir que as características ou propriedades do betão pudessem ser modificadas da maneira desejada.

Os aditivos quando usados correctamente permitem as acções a seguir descritas:

1. Modificar ou melhorar:
 - a. A reologia do betão em estado fresco, ou seja, melhorar a trabalhabilidade, diminuir segregação, etc.;
 - b. A presa e o endurecimento do cimento;
 - c. O conteúdo de ar ou de outros gases no betão;
 - d. A resistência às acções físicas, às acções mecânicas e às acções químicas, ou seja, melhorar a trabalhabilidade;
 - e. A resistência mecânica do betão, nas suas diferentes idades.
2. Obter uma regularidade na fabricação do betão ou argamassa e especialmente a sua qualidade.
3. Ampliar o campo de aplicação do betão.
4. Diminuir o custo do betão (considerando todo o conjunto de operações de produção e colocação em obra) por aumentar o rendimento, por facilitar a colocação em obra e por permitir a retirada das cofragens em períodos mais curtos de tempo, etc. Assim, consegue-se otimizar a relação qualidade/preço na formulação dos betões [42].

Tabela 5: tipos e propriedades de adjuvantes [42].

Propriedades do betão	Aditivos-Adições	Aditivos
	Tipos	Categorias
1. Trabalhabilidade	-Redutores de água: Fluidificantes, superfluidificantes, etc.	Químico
	-Introdutores de ar.	Químico
	-Plastificantes: Pós-minerais inertes.	Mineral
	Pós-minerais activos (pozolana, CaO, etc).	
	-Polímeros (látex).	

		Químico
2. Tempo de presa	-Aceleradores	Químico
	-Retardadores	Químico
3. Resistências mecânicas	-Redutores de água	Químico
	-Plastificantes:	Mineral
	Pós-minerais activos (pozolanas, etc)	
	-Modificadores de presa	Químico
	-Geradores de ar	Químico
	-Polímeros	Químico
4. Durabilidade	-Proctetores contra as geadas	Químico
	-Incorporadores de ar	Químico
	-Redutores de água:	Químico
	Fluidificantes	
	Superplastificantes, etc	
	-Aceleradores de presa	Químico
	-Aceleradores de endurecimento	Químico
	-Anti-congelantes	Químico
	-Impermeabilizantes	Químico + outros
	-Inibidores de corrosão de armaduras	Químico
	-Inibidores da reacção álcali-agregados	Químico + outros
	-Polímeros (látex)	

5. Argamassas ou pastas especiais		Químico
	-Geradores de expansão	Químico + outros
	-Formadores de gás-espuma, etc	Químico + outros
	-Aditivos para injeções	Químico
	-Aditivos para bombear	Químico
	-Aditivos para betão e argamassa projectada	Químico + outros
	-Corantes	
	-Polímeros (látex)	Químico
	Químico	

A maior parte das estruturas da construção civil exigem um betão fresco com elevados níveis de trabalhabilidade. Estes níveis são conseguidos com adição de uma quantidade de água várias vezes superior à teoricamente necessária, limitando as propriedades físicas do betão resultante. A solução para este problema consiste na adição, na mistura inicial, de substâncias fluidificantes, que proporcionem uma diminuição da quantidade de água. Estas substâncias fluidificantes são conhecidas por superplastificantes ou agentes redutores de água de alta gama.

Na prática, as partículas de cimento aderem umas às outras, delimitando água no seu interior. Deste modo, parte da superfície das partículas de cimento não fica disponível para hidratação, nem mesmo a água que permanece no seu interior. Como consequência, a mistura torna-se muito viscosa e origina betões com baixas resistências mecânicas. Os superplastificantes vão provocar a dispersão dos aglomerados das partículas, reduzindo assim a viscosidade da pasta, aumentando a trabalhabilidade e as resistências mecânicas. Estas substâncias ao serem absorvidas pelas partículas de cimento possuem efeito plastificante pela redução da tensão superficial da água através da defloculação por mudança de carga eléctrica das partículas de cimento, pela repulsão electrostática e pelo efeito estérico [42, 43].

Os aditivos superplastificantes são usados em todo o mundo com a seguinte finalidade:

- Reduzir o consumo de água para uma mesma consistência, aumentando assim a resistência e a durabilidade do betão;
- Aumentar a fluidez da mistura sem alterar o consumo de água;
- Reduzir a quantidade de cimento da mistura, mantendo a consistência e a resistência à compressão com o objectivo de reduzir custos e ainda reduzir a retracção, fluência e tensões térmicas.

a) Lignosulfonatos

Os lignosulfonatos são conhecidos como aditivos plastificantes de primeira geração e utilizados como redutores de água normais e em alguns casos também como superplastificantes. O lignosulfonato é obtido a partir do rejeito líquido do processo de extracção da celulose da madeira (a lignina é um material complexo presente em 20% na composição da madeira). Os aditivos à base de lignosulfonato permitem redução de água da mistura de 8 a 12%. Quando usados em altas dosagens podem causar excessivo retardo de presa e incorporação de grande quantidade de ar [44].

b) Condensados de Naftaleno Sulfonado

Os condensados de Naftaleno Sulfonado foram desenvolvidos no Japão na metade do século passado. Os sais de cálcio ou sódio são, quando na forma sólida (pó) de cor castanha clara e, em dissolução com 40% de concentração, de cor mais escura. Os condensados de naftaleno sulfonado tem um bom comportamento com a maior parte dos cimentos e causam retardamento de presa a altas dosagens. Os BNS (Beta Naphtalene Sulfonate) podem ser facilmente combinados com lignosulfonatos e melaninas. Os BNS, geralmente, incorporam pouco ar ao concreto. A manutenção de plasticidade do BNS poderá variar de acordo com a temperatura ambiente e consumo de cimento, sendo que a manutenção mediada plasticidade é de cerca de 40 minutos. Por esse motivo, os superplastificantes à base BNS devem ser dosados na hora de aplicação do betão, devendo ser misturados por cerca de 10 minutos [42].

c) Condensados de sais de Melamina

Os condensados de Sais de Melamina – Formaldeído Sulfonadas foram desenvolvidos na Alemanha pela Desgussa Construction Chemicals na metade do século passado. Os sais de sódio são incolores e têm um peso molecular médio de 30000. São solúveis em água, formando uma solução clara até concentração de 40% de sólidos. Soluções com concentrações superiores a 35% têm tendência a cristalizarem a temperaturas

inferiores a 10°C. Os superplastificantes à base de Sais de Melanina devem ser adicionados na hora de aplicação devido ao seu curto tempo de manutenção de plasticidade (cerca de 30 minutos). Deve ser misturados por cerca de 10 minutos para sua completa homogeneização, podendo esse tempo ser reduzido em caso de misturadores mais eficazes [42].

d) Poliacrilatos

Os Poliacrilatos são fabricados a partir de diferentes produtos, como ácido acrílico, ácido metacrílico e ésteres de ácido acrílico. Variando a natureza e o número dos componentes do polímero, é possível ajustar a sua efectividade com diferentes cimentos. Em decorrência de os componentes dos poliacrilatos serem ácidos orgânicos, em altas dosagens obtem-se fortes retardamentos de presa. Geralmente, os poliacrilatos incorporam pouco ar no betão [42].

e) Éteres Policarboxílicos

Os éteres policarboxílicos são a última geração de superplastificantes. Com cimentos adequados, oferecem um efeito fluidificante extraordinariamente grande e de longa duração com pouco retardamento de presa. Devido à sua complexa estrutura química, os éteres policarboxílicos são compatíveis somente com um número limitado de outras matérias-primas [42].

Os produtos à base melanina, naftaleno ou lignossulfatos actuam principalmente por repulsão electrostática (efeito de cargas, isto é, cargas com o mesmo sinal repelam-se e de sinais contrários atraem-se). O efeito desse fenómeno é o aumento de fluidez e a consequente redução da demanda de água para a amassadura. Os produtos à base de policarboxilato também actuam por repulsão electrostática, mas não é esse o seu principal mecanismo de acção. Além de agirem por repulsão

CAPÍTULO 4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Introdução	54
4.2 – Caracterização dos materiais utilizados	54
4.2.1 – Lamas residuais da mina da Panasqueira	54
4.2.1.1 – Origem da lama residual	54
4.2.1.2 – Composição química	55
4.2.1.3 – Tratamento térmico	56
4.2.1.4 – Moagem	57
4.2.2 – Activadores alcalinos	58
4.2.2.1 – Hidróxido de sódio	59
4.2.2.2 – Silicato de sódio	60
4.2.3 – Adjuvantes	61
4.2.3.1 – Sika ViskoCrete 3005	62
4.2.3.2 – SikaPlast 626	64
4.2.3.3 – RHEOBUILD 1000	64
4.3 - Misturas	65
4.3.1 – Misturas sem activação	65
4.3.2 – Misturas com activação	67
4.3.3 – Pasta de cimento de consistência normal	70
4.4 – Procedimentos de ensaios	71
4.4.1 – Trabalhabilidade	71
4.4.1.1 – Flow Table	71
4.4.1.2 – Reómetro	72

4.4.1.3 – Funil	74
4.4.2 - Resistência à compressão	75
4.4.3 - Influência da temperatura numa mistura com activação alcalina	76

4.1 – INTRODUÇÃO

Para uma melhor compreensão da temática estudada neste trabalho, o presente capítulo visa a descrição pormenorizada dos materiais, equipamentos e procedimentos usados neste estudo.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

4.2.1 – LAMAS RESIDUAIS DA MINA DA PANASQUEIRA

4.2.1.1 – ORIGEM DA LAMA RESIDUAL

No presente estudo foi usado como precursor (material aluminossilicatado) um derivado das lamas residuais das Minas da Panasqueira. Esta mina é considerada um dos maiores depósitos de volframate do mundo, situada na Beira Baixa, nos contrafortes Sul da Serra da Estrela entre os maciços de S. Pedro do Açor e da Gardunha, a Poente da depressão conhecida como Cova da Beira. O início da sua exploração é datada de 1898, tendo como principal produto extraído a volframate [5].

Conjuntamente com os agregados produzidos, actualmente com um volume anual de aproximadamente 300.000 toneladas/ano, são também geradas durante a actividade extractiva quase 30.000 toneladas/ano de lamas residuais, que não têm qualquer tipo de aproveitamento, sendo levadas a depósito em lagos [5].



Figura 20: Escombrelas das Minas da Panasqueira junto aos lagos de lamas residuais que foram objecto de investigação [5]

Inserida na localidade da Barroca Grande as Minas têm uma altitude de 687 m e as seguintes



coordenadas: Latitude 40°09'06.71"N; Longitude: 7°44'36.03"O (Fonte Google Earth).

Figura 21: Localização das Minas da Panasqueira. Fonte Google Earth. Latitude 40°09'06.71"N; Longitude: 7°44'36.03"O

4.2.1.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As lamas residuais das Minas da Panasqueira possuem características intrínsecas, que lhes conferem um enorme potencial no estudo deste tipo de ligantes, consiste essencialmente em sílica, alumina, com elevados teores de ferro e de potássio.

Na tabela seguinte apresenta-se a composição química de duas amostras de lamas, determinada por EDX (energia dispersiva de raios-X), no centro de óptica da UBI [36].

Tabela 6: Composição química de duas amostras das lamas [36].

	Amostra 1 (natural)	Amostra 2 (calcinação)
Na_2O	0,64	0,44
MgO	4,93	1,80
Al_2O_3	16,28	14,42
SiO_2	49,33	49,66
SO_3	8,93	4,70
K_2O	4,38	4,44
CaO	0,83	0,97
TiO_2	1,00	1,13
Fe_2O_3	13,67	22,44

4.2.1.3 – TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico ou a calcinação das lamas tem como objectivo aumentar a sua reactividade, por meio da exposição das lamas residuais a altas temperaturas durante determinado tempo.

Palomo analisou a reactividade de várias cinzas volantes para serem activadas alcalinamente tendo todas elas demonstrado capacidade reactiva. Os parâmetros mais indicativos da reactividade foram o teor em sílica reactiva, o teor em fase amorfa, a distribuição granulométrica e o baixo teor em cálcio.

O tratamento térmico de materiais aluminossilicatados, conduz a alterações da sua estrutura interna, com aumento da sua fase amorfa [11].

Fernando Torgal conclui que a resistência de ligantes activados alcalinamente está dependente do estado do material de partida, obtendo-se menores resistências em materiais aluminossilicatados em estado natural e maiores resistências em ligantes à base de materiais que sofreram um tratamento térmico como as cinzas volantes, escórias e metacaulino [5].

A reactividade das lamas depende da água durante a desidroxilação das mesmas, pelo que Fernando Torgal determinou as condições que maximizam a reactividade das lamas residuais

das Minas da Panasqueira, através da exposição de amostras com diferentes massas e a diferentes temperaturas, analisando então a perda de massa [5].

Antes de iniciar o tratamento térmico as lamas são devidamente preparadas, uma vez, que se encontram em estado natural (figura 30), para tal efeito são moídas (figura 29) e peneiradas, permitindo assim obter uma amostra relativamente homogénea, permitindo assim um tratamento térmico uniforme em toda a lama.

Com base no trabalho de Fernando Torgal, no presente estudo o tratamento térmico foi feito através de um forno estático (mufla). O forno foi previamente aquecido até à temperatura de calcinação de 950°C . Para que o tratamento térmico fosse homogéneo não foram usadas amostras com mais de 560 g de massa uniformemente distribuída num tabuleiro em aço refractário. Após atingidos os 950°C , o tabuleiro foi colocado no forno num período de 2 h (figura 24). Depois da calcinação durante 2 h as lamas são bruscamente arrefecidas à temperatura ambiente.

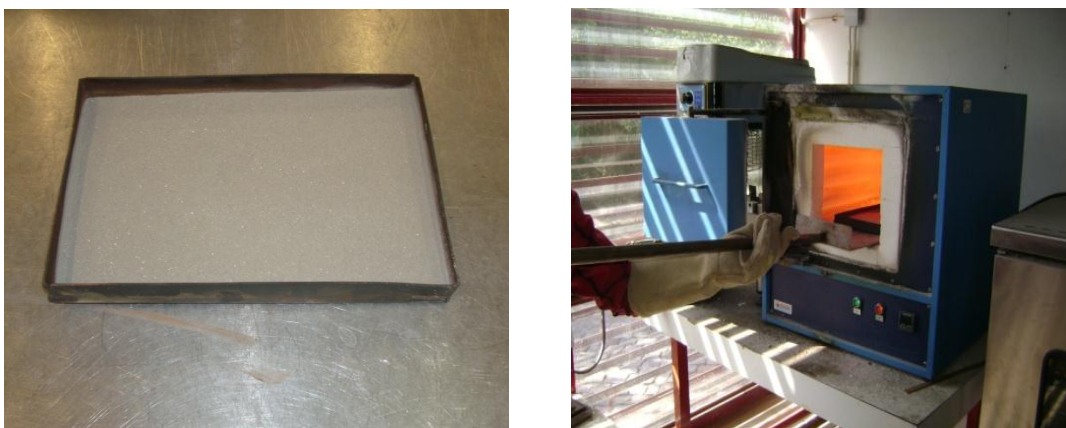


Figura 22: Colocação do tabuleiro na mufla usada no tratamento térmico das lamas.

4.2.1.4 – MOAGEM

Neste trabalho foi realizada uma moagem após tratamento térmico, para aumentar a reactividade das lamas, de acordo com estudos desenvolvidos por Centeio (2011). A moagem só é feita para a lama previamente tratada termicamente. Para tal efeito é usado o moinho de bolas, durante 6 h com aproximadamente 560 g de cada vez.

Finalizado o tratamento térmico a amostra é colocada dentro do moinho juntamente com as bolas (figura 23), de seguida coloca-se o cilindro no equipamento que o faz girar em torno de um eixo horizontal durante o período estipulado (figura 24), finalmente obtém-se o precursor pronto a ser usado nas misturas activadas alcalinamente (figura 25).



Figura 23: Moinho de bolas.



Figura 24: Equipamento que faz girar o moinho de bolas.



Figura 25: Precursor após moagem.

4.2.2 – ACTIVADORES ALCALINOS

Os activadores alcalinos, como o próprio nome indica, são os elementos que quando misturados com o precursor dão início ao processo de formação geopolimérica com o início da dissolução das ligações covalentes $Si-O-Si$ e $Al-O-Al$. O tipo de activador, a concentração e o uso de activadores simples ou compostos têm um papel preponderante na forma como se processa o mecanismo de formação dos geopolímeros e nas suas futuras características mecânicas.

Segundo Palomo quando a solução alcalina contém silicatos solúveis (silicato de sódio ou potássio), as reacções ocorrem a taxas mais elevadas do que em relação a soluções com

hidróxidos. No caso dos silicatos solúveis as reacções em etapas sobrepõem-se umas às outras e o sólido desenvolve-se de tal maneira que a dissolução das ligações covalentes, acumulação dos produtos da reacção e a policondensação das estruturas ocorrem simultaneamente. A consequência imediata é que o desenvolvimento da resistência mecânica é mais rápida no primeiro caso (amostras activadas com silicatos solúveis) do que no segundo (amostras activadas com hidróxidos) [12].

Teixeira Pinto no seu estudo classificou da seguinte forma os activadores alcalinos [10]:

- a) Activadores Simples: - Hidróxido de sódio em diversas concentrações; hidróxido de potássio em diversas concentrações;
- b) Activadores Compostos: - Misturas adequadas de hidróxido de sódio e silicato de sódio.

As pastas activadas com activadores simples são muito plásticas mas pouco trabalháveis devido à elevada viscosidade do activador [10].

No presente trabalho foi usado um activador composto de hidróxido e silicato de sódio. As razões entre os elementos e a concentração do hidróxido que optimizam a reactividade deste tipo de precursor em concreto foi objecto de estudo por parte de outros autores (Torgal, Centeio). Destes trabalhos resultou a produção do software (ALKAL), desenvolvido nos laboratórios de construção da UBI, que foi utilizado no presente trabalho.

4.2.2.1 – HIDRÓXIDO DE SÓDIO

O hidróxido de sódio para além da dissolução dos aluminossilicatos pelo aumento do *pH*, também compensa a carga eléctrica dos aluminatos.

O hidróxido de sódio foi dissolvido antes da sua utilização devido ao seu carácter fortemente exotérmico. O hidróxido de sódio usado teve uma concentração de 10 *M*.

A sua obtenção foi feita através da dissolução de *NaOH* (com uma pureza de 97.6%) em água destilada, tendo sido usado para cada 102.56 *g* de *NaOH* 200 *ml* de água destilada, misturados num agitador magnético (figura 26).



Figura 26: Misturador magnético usado para misturar o hidróxido de sódio com água destilada.

4.2.2.2 – SILICATO DE SÓDIO

Silicato de sódio, também conhecido como water glass ou liquid glass é um de muitos compostos que contem óxido de sódio, Na_2O , e sílica, Si_2O . Está disponível em solução aquosa e em forma sólida.

O precursor usado neste trabalho possui uma percentagem de 49.33% de sílica, Torgal (2006) através da reactividade de várias composições preliminares constatou que esta concentração de sílica revela-se insuficiente, daí o indispensável uso de silicato de sódio, pois possui na sua composição este composto [5].

Obtém-se o silicato de sódio a partir da fusão da areia siliciosa (SiO_2) com carbonato de sódio ou de potássio (Na_2CO_3 ou K_2CO_3) a $1100^{\circ}C - 1200^{\circ}C$. O vidro resultante é dissolvido com vapor de alta pressão formando um líquido transparente viscoso (figura 27). Também pode ser obtido a partir de carbonato de sódio e dióxido de silício, com libertação de dióxido de carbono. No quadro seguinte apresenta-se a composição química do silicato de sódio usado [36].

Tabela 7: Composição química do silicato de sódio [36]

$.SiO_2$	Na_2O	Al_2O_3
273 – 283 [g/kg]	82 – 86 [g/kg]	4 [g/kg]



Figura 27: Silicato de sódio usado.

4.2.3 – ADJUVANTES

Neste trabalho foram usados três adjuvantes com a finalidade de melhorarem a trabalhabilidade em estado fresco da pasta geopolimérica. Os três adjuvantes foram concebidos para funcionar com o cimento Portland proporcionando altos níveis de trabalhabilidade e melhorando ainda as propriedades físicas. O presente trabalho reporta o efeito dos mesmos, no estado fresco das pastas geopoliméricas. Estes adjuvantes foram recomendados e fornecidos pela BASF e Sika, por intermédio de um pedido de colaboração com o Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura da Universidade da Beira Interior.

Adjuvantes usados:

- Sika: Viscocrete 3005; SikaPlast 626;
- BASF: RHEOBUILD 1000.



Figura 28: Adjuvantes usados.

4.2.3.1 – SIKA VISKOCRETE 3005

4.2.3.1.1 - Propriedades e características gerais

Sika ViscoCrete 3005 é um superplastificante da terceira geração para betão e argamassa. Cumpre os requisitos da Norma *NP EN 934 – 2: T 3.1/3.2*, como superplastificante ou forte redutor de água para betão [45].

Sika ViscoCrete 3005 actua sobre as partículas do ligante por dois mecanismos principais: absorção superficial e efeito espacial. Ambos concorrem para um efeito dispersante muito intenso, permitindo uma elevada redução da água de amassadura ou um aumento marcado da trabalhabilidade. A combinação de vários polímeros permite atingir uma eficácia elevada com qualquer tipo de cimento [45].

Aplicações :

- Betões de Classe igual ou superior a *C 30/37*, com qualquer consistência, nos quais se pretenda obter uma economia grande de cimento;
- Betões plásticos com descofragem rápida ou solicitados numa idade curta;
- Betão muito plástico, fluído ou mesmo autocompactável (BAC) com resistências iniciais melhoradas e com menor custo;
- Betonagens mais rápidas em época fria;
- Prefabricação de betão estrutural, em fábrica ou in-situ.

Vantagens:

- Um nível de redução de água muito elevado, podendo atingir 20% a 30% conforme a dosagem e a composição; daqui resultam betões com forte aumento de resistências mecânicas, de compactidade elevada e de permeabilidade muito baixa;
- Um efeito plastificante intenso, permitindo obter, mesmo com forte redução de água, consistências favoráveis para uma colocação fácil;
- Uma boa manutenção de consistência, que pode atingir as 2 horas a 20°C, dependendo do tipo de cimento, da consistência inicial e da dosagem de adjuvante;
- Composições adequadas para betão autocompactável (BAC) em obra ou em prefabricação, com bom desenvolvimento de resistências;
- Um comportamento mais favorável quanto à retracção e quanto à fluência;
- Isento de cloretos ou quaisquer outros ingredientes corrosivos para as armaduras, podendo ser usado sem restrições em betão armado e betão pré-esforçado.

4.2.3.1.2 – Dados técnicos

Tabela 8: Dados técnicos do Sika ViscoCrete 3005 [45].

Aspecto/Cor	Líquido/Castanho claro, levemente turvo
Base química	Combinação de policarboxilatos modificado, em solução aquosa
Massa volúmica (23 ± 2°C)	1.05 ± 0.02 Kg/dm ³
pH (23 ± 2°C)	4.0 ± 1.0
Teor de cloretos	< 0.1%
Teor de sólidos	25.5 ± 1.2%

4.2.3.1.3 – Dosagem e modo de aplicação

A dosagem do Sika ViscoCrete 3005 foi de acordo com as recomendações do fabricante para a produção de um betão autocompactável, utilizando uma percentagem de 1% do peso do cimento, neste caso 1% do peso do precursor [45].

A utilização deste adjuvante foi feita de acordo com especificação da LNEC E 374, ou seja, dissolveu-se Sika ViscoCrete 3005 em água (1/3 da água da mistura) antes de este ir para a mistura [46].

4.2.3.2 – SIKAPLAST 626

Por ser um adjuvante em fase de estudo pela Sika, a única informação disponível é a que se encontra no rótulo da amostra fornecida.

Superplastificante, com forte redutor de água como ação secundária, Cumpre os requisitos da Norma *NP EN 934 – 2: T 3.1/3.2*, como superplastificante ou forte redutor de água para betão.

Dosagem, em betões correntes: 0.6% a 1.6% sobre o peso do cimento.

Teor máximo de cloretos: 0.1% em massa.

Neste trabalho a dosagem deste adjuvante foi de 1% da massa do precursor.

A utilização deste adjuvante foi feita de acordo com especificação da *LNEC E 374*, ou seja, dissolveu-se SikaPlast 626 em água (1/3 da água da mistura) antes de este ir para a mistura [46].

4.2.3.3 – RHEOBUILD 1000

4.2.3.3.1 - Propriedades e características gerais

Aditivo superplastificante RHEOBUILD 1000 é um aditivo forte redutor de água/Superplastificante de alto desempenho isento de cloretos, formulado para produzir betão reoplástico com tempo de presa normal. Cumpre os requisitos da Norma *NP EN 934 – 2: T 3.1/3.2*, como forte redutor de água/Superplastificante. Tem também como função secundária: Acelerador de endurecimento, obedecendo à norma *NP EN 934 – 2: T7 NP EN 934 – 2* [47].

Aplicações:

- Betão onde a alta plasticidade, a cura normal e uma rápida resistência mecânica é desejada;
- Betão Pré-esforçado, Pré-fabricados e aplicações para betões já misturados.

Vantagens:

- Menos dependência na energia de consolidação;
- Redução de tempo de trabalho e custos;
- A rápida resistência mecânica permite melhorar os métodos construtivos, resultando num adiantamento às datas limites previstas;
- Betonagens em maior elevação.

4.2.3.3.2 - Dados técnicos

Tabela 9: Dados técnicos do RHEOBUILD 1000 [47].

Aspecto/Cor	Líquido/Castanho escuro
Base química	Naftaleno Sulfonato
Massa volúmica (20°C)	$1.17 \pm 1.22 \text{ g/cm}^3$
pH (20°C)	< 9
Teor de cloretos	< 0.1%

4.2.3.3.3 - Dosagem e modo de aplicação

A dosagem do RHEOBUILD 1000 foi de acordo com as recomendações do fabricante. O intervalo de segurança definido pela BASF é de 0.8 a 2 % de cimento (ligante). A escolha da dosagem certa dentro do intervalo de segurança varia em função do material cimentício, do tipo de aplicação e de se pretender um aumento no slump test ou resistência mecânica.

As variações nas condições de trabalho e nos materiais dos betões como é o caso de Sílica activa, podem requerer dosagens fora do intervalo de segurança. Em tais casos deve ser contactada a BASF Construction Chemicals [47].

Neste trabalho a dosagem deste adjuvante foi de 1% da massa do precursor.

A utilização deste adjuvante foi feita de acordo com especificação da *LNEC E 374*, ou seja, dissolveu-se RHEOBUILD 1000 em água (1/3 da água da mistura) antes de este ir para a mistura [46].

4.3 - MISTURAS

4.3.1 – MISTURAS SEM ACTIVAÇÃO

Nestas misturas foi usada a lama das Minas da Panasqueira sem serem tratadas termicamente e passarem no moinho de bolas, como referido em 4.2.1.3 e 4.2.1.4 respectivamente. No entanto as lamas não foram usadas em estado natural (figura 30), isto porque, para se obter amostras cujas partículas tenham tamanhos uniformes as lamas foram moídas (figura 29) e peneiradas (figura 32). Com estas misturas pretendeu-se estabelecer correlação entre o efeito dos adjuvantes em misturas com e sem activação alcalina, uma vez que, pela revisão

bibliográfica feita, diversos autores indicam que o meio alcalino é responsável pela destruição da composição química dos adjuvantes, sendo que a contribuição dos mesmos na trabalhabilidade se limita ao efeito da água no seu conteúdo [11].

Foram feitas misturas com adição de água e adjuvantes. A quantidade de adjuvante usada foi com base nas recomendações dos fabricantes (4.3), tendo sido igual para os três adjuvantes, por forma, a poder comparar valores entre misturas. A quantidade de água foi incrementada em 2.5% em cada mistura, tendo a primeira mistura 5% de água e a última 30%. Tanto a percentagem de água e de adjuvante são em relação à massa da lama usada.

Nomenclatura usada:

- M1: mistura só com água;
- M2.1: mistura com água e RHEOBUILD 1000;
- M2.2: mistura com água e Sika ViscoCrete 3005;
- M2.3: mistura com água e SikaPlast 626.

Procedimento:

- Preparação da lama: moagem em moinho (figura 30), peneiro abertura 1.6 mm (figura 32) e pesagem;
- Dosagem da água e do adjuvante;
- Mistura: Colocação da lama no balde da misturadora, iniciar misturadora em velocidade baixa, acrescentar 2/3 da água, finalmente acrescentar 1/3 da água com o adjuvante dissolvido (figura 33).



Figura 30: Lama em estado natural.



Figura 29: Moinho usado



Figura 32: Peneiro de abertura 1,6 mm.



Figura 31: Balança usada.



Figura 33: Misturadora usada.

4.3.2 – MISTURAS COM ACTIVAÇÃO

As misturas feitas com activação seguiram a metodologia usada por João Centeio [36]. Nestas misturas foi usado o software de cálculo ALKAL desenvolvido nos laboratórios de compactação. Este software calcula as dosagens de hidróxido de sódio e silicato de sódio, de acordo com a massa de precursor, a concentração de hidróxido de sódio, a razão silicato de sódio/hidróxido de sódio, a razão de precursor/silicato de sódio e a composição química do precursor.

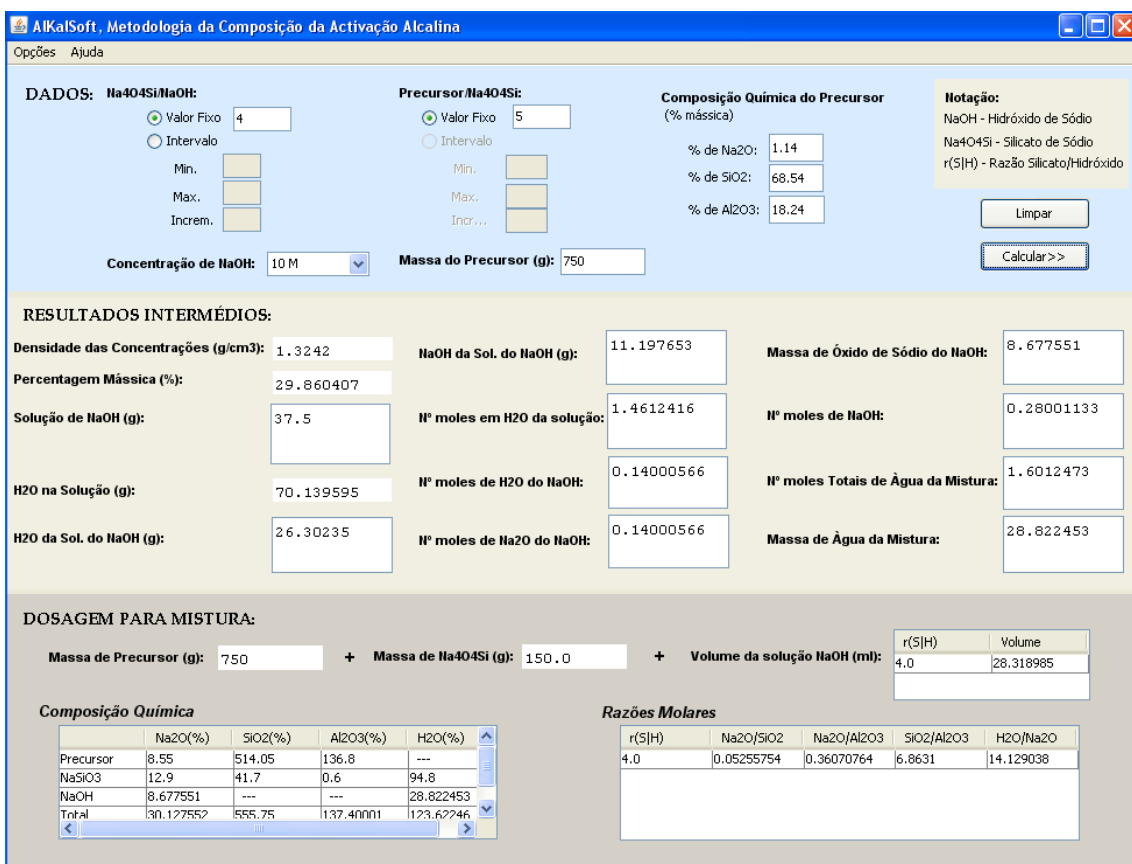


Figura 34: Software ALKAL.

Foram feitas dois tipos diferentes de misturas com activação alcalina. Tendo a razão de silicato de sódio/hidróxido de sódio e precursor/silicato de sódio os parâmetros alterados.

Parâmetros introduzidos no software ALKAL, para a obtenção das dosagens dos constituintes das misturas:

- Silicato de sódio/hidróxido de sódio = 4;
- Precursor/silicato de sódio = 5;
- Concentração de hidróxido de sódio = 10M;
- Composição química do precursor:
% de Na₂O = 1,14; % de SiO₂ = 68,54; % de Al₂O₃ 18,24.

Num outro tipo de mistura a razão de silicato de sódio/hidróxido de sódio e precursor/silicato de sódio foram alterados para 1 e 3 respectivamente. Esta mistura não foi estudada com qualquer tipo de adição, uma vez que com estas razões a mistura já é bastante fluida.

As misturas com a razão de silicato de sódio/hidróxido de sódio e precursor/silicato de sódio de 4 e 5 respectivamente foram estudadas com a mesma metodologia que as misturas sem activação alcalina (4.3.1). Foram feitas misturas com adição de água e adjuvantes. A

quantidade de adjuvante usada foi com base nas recomendações dos fabricantes (4.3), tendo sido igual para os três adjuvantes, por forma, a poder comparar valores entre misturas. A quantidade de água foi incrementada em 2.5% em cada mistura, tendo a primeira mistura 5% de água e a última 15%. Tanto a percentagem de água e de adjuvante são em relação à massa de precursor usado. As misturas não foram estudadas para valores superiores a 15% de água, devido à limitação temporal na obtenção de precursor (aproximadamente 560 g de precursor demoram 7 horas) e para valores superiores a activação alcalina ficará comprometida.

Nomenclatura usada:

- M1: mistura só com água;
- M2.1: mistura com água e RHEOBUILD 1000;
- M2.2: mistura com água e Sika ViscoCrete 3005;
- M2.3: mistura com água e SikaPlast 626.

Procedimento:

- Preparação da lama moagem em moinho (figura 29); peneiro abertura 1.6 mm (figura 32);
- Tratamento térmico da lama: colocação de cerca de 560 g num tabuleiro de aço refractário, inserir o tabuleiro na mufla durante 2h a 950°C (figura 22);
- Moagem: introduzir lama calcinada no cilindro do moinho de bolas (figura 23), 6h de moagem em equipamento (figura 24);
- Dosagem do hidróxido de sódio e do silicato de sódio de acordo com os resultados do software ALKAL (figura 35);
- Mistura: colocar o silicato de sódio juntamente com o hidróxido de sódio no balde da misturadora, mexer manualmente até se obter uma mistura homogénea, adicionar aos poucos a totalidade do precursor já com a misturadora ligada em velocidade baixa, adicionar 2/3 da água, finalmente acrescentar 1/3 da água com o adjuvante dissolvido, misturar manualmente após 5 minutos (figuras 37 e 36).

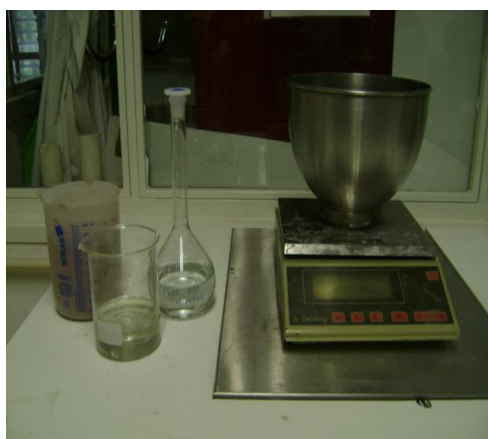


Figura 35: Dosagem do hidróxido de sódio e do silicato de sódio de acordo com os resultados do software AKAL



Figura 37: Mistura homogênea do ativador alcalino.



Figura 36: Incorporação do precursor na mistura.

4.3.3 – PASTA DE CIMENTO DE CONSISTÊNCIA NORMAL

Foi feita uma pasta cimentícia de consistência normal segundo a norma NP EN 196-3 1996 [48]. Que serviu de referência para comparar valores de diâmetro de espalhamento com as misturas com ativação alcalina.

Esta pasta quando ensaiada na Flow table obteve um espalhamento de 12.7 cm.

Para determinar a pasta de cimento de consistência normal realizou-se diferentes misturas com teor em água diferente, posteriormente ensaiaram-se na sonda Vicat, a mistura que obteve uma penetração de 6 mm (± 1 mm) é considerada segundo a norma uma pasta de consistência normal.

Tabela 10: Obtenção da pasta de cimento de consistência normal.

	Pasta 1	Pasta 2	Pasta 3
Cimento (g)	1000	1000	1000
Água (g)	230	250	270
Vicat (mm)	6	11	38
Flow table (cm)	12.7	14.2	14.8

4.4 – PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS

4.4.1 – TRABALHABILIDADE

4.4.1.1 – FLOW TABLE

A execução deste ensaio obedeceu à norma EN 1015-3.

Este ensaio foi originalmente concebido para testar a consistência de argamassas. A consistência é uma medida de fluidez de argamassas frescas que nos indica a deformabilidade da argamassa quando sujeita a um determinado tipo de tensão. Contudo a consistência não está directamente associada [49].

O princípio por detrás deste ensaio consiste em submeter uma amostra colocada num prato a um determinado numero de impactos, através da elevação vertical do mesmo e permitindo que caísse livremente pela acção de um determinado peso. O valor medido é a média de dois diâmetros de espalhamento da amostra perpendiculares [49].

Procedimento

Antes de cada teste o disco e o molde foram limpos, depois de secos as superfícies foram ligeiramente lubrificadas com um pouco de óleo. O molde é colocado no centro do prato da *Flow table*, a argamassa é introduzida em duas camadas, sendo cada camada compactada com 10 pancadas secas para assegurar um preenchimento uniforme do molde. Aproximadamente 15 s depois, o molde é cuidadosamente levantado, a argamassa é então submetida a 15 pancadas obtidas a uma frequência constante de aproximadamente uma por segundo. O diâmetro da amostra é medido em duas direcções perpendiculares, sendo o valor final de espalhamento da amostra o valor médio dos dois diâmetros.



Figura 38: Execução do ensaio *flow table*.

Apesar deste ensaio se destinar à análise de argamassas neste estudo foi usado exclusivamente para a caracterização de pastas em estado fresco. Na interpretação dos valores obtidos e na correspondência entre ensaios foi tido em conta esta limitação.

Este ensaio foi também usado como ferramenta de auxílio para caracterizar o tempo de presa das misturas, através da repetição do ensaio para a mesma amostra 3 min, 15 min, 30 min e 60 min após o primeiro ensaio, que é obtido logo após o final da mistura.

4.4.1.2 – REÓMETRO

Os reómetros são equipamentos que avaliam as propriedades reológicas de fluidos, suspensões, argamassas e betões. Determinam parâmetros como a viscosidade e tensão de cedência. Colocando à argamassa velocidades angulares de corte, obtêm-se a resistência oferecida pelo material ao seu escoamento, ou seja, a tensão de corte, que está relacionada com a viscosidade da argamassa [50]. O ensaio reológico foi realizado através de um reómetro VISKOMAT NT. A amostra é colocada num recipiente e de seguida, coloca-se o mesmo no reómetro. Edita-se o perfil desejado que neste caso, consistiu num perfil em rampas. O perfil escolhido inicia o ensaio a 20 r.p.m. aumentando a velocidade em 20 r.p.m. após 1 minuto, após 5 minutos atinge a velocidade máxima de 120 r.p.m., de seguida a velocidade diminui em 20 r.p.m. a cada minuto, acabando o ensaio aos 11 minutos (figura 40). Tendo o perfil escolhido, o ensaio inicia-se com a descida de uma pá até ao fundo do recipiente entrando em contacto com a amostra, de seguida a base onde o recipiente é colocado entra em rotação com as velocidades pré-definidas no perfil.

O reómetro VISKOMAT NT permite fazer variar a temperatura da amostra por intermédio da imersão do recipiente em água com temperatura pré-definida, isto ao mesmo tempo que decorre o ensaio. Isto serviu para analisar o efeito da temperatura no activador alcalino composto.

O reómetro VISKOMAT NT é um equipamento de alta precisão ideal para definir os coeficientes relativos de viscosidade plástica e de tensão de cedência, o seu torque máximo é de 250 Nmm.



Figura 39: equipamento VISKOMAT NT.

O equipamento possui várias sondas específicas para argamassas e pastas. A sonda usada é específica para pastas com a dimensão máxima de partículas de 0,5 mm (VE6) [51]. O equipamento possui uma unidade de controlo de temperatura, que foi usado para controlar a temperatura do provete durante as medições do VISKOMAT NT. O controlo de temperatura é feito por um circuito fechado de aquecimento e arrefecimento.

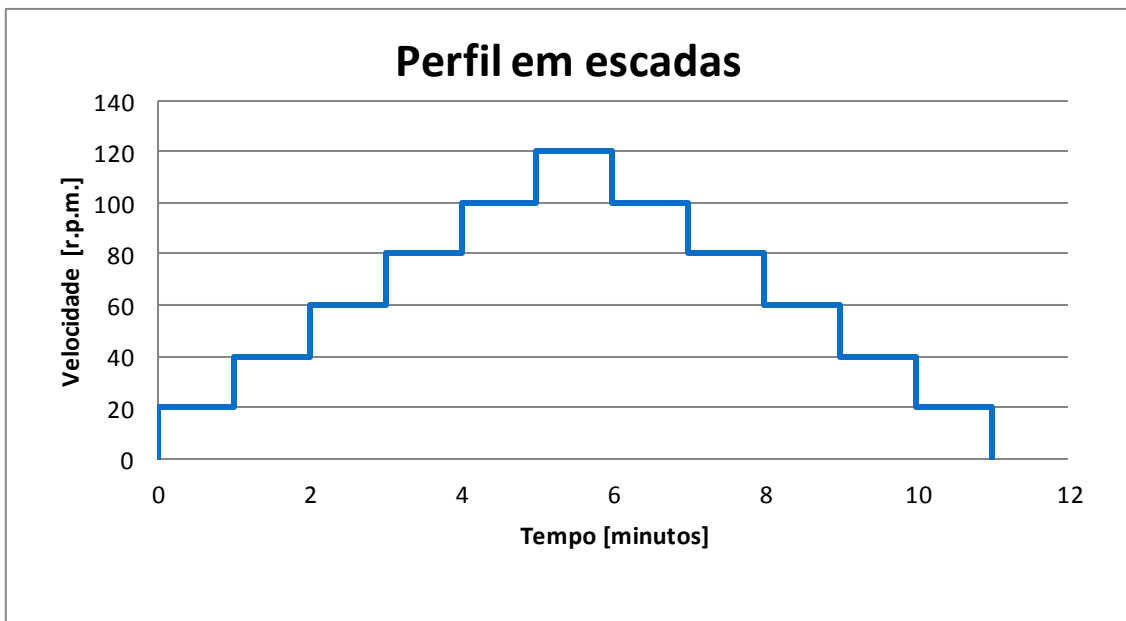


Figura 40: Perfil usado no VISKOMAT NT.

Na análise dos parâmetros reológicos é unicamente tido em conta a parte decrescente da velocidade (120 r.p.m. para 20 r.p.m.), isto para eliminar o efeito de possíveis partículas agregadas e a inércia inicial, por forma a obter uma leitura real dos parâmetros reológicos.

Estes perfis são adequados para chegar a valores de equilíbrio para cada velocidade e construir assim curvas de equilíbrio de escoamento de confiança para determinar os coeficientes relativos de viscosidade plástica e de tensão de cedência.

Para caracterizar o modelo reológico ao qual se ajustam as amostras calculou-se a média de torque por cada degrau de velocidade, de forma a eliminar alguma distorção de valores, obtendo assim dados uniformes para cada velocidade. Através de linhas de tendência que descrevem modelos não newtonianos, analisou-se o modelo que mais se ajusta aos dados obtidos pelo viscosímetro.

4.4.1.3 – FUNIL

O ensaio do cone foi feito de acordo NP EN 445-2000. Esta norma destina-se a caldas de injeção para armaduras de pré-esforço. Fazem parte desta norma ensaios de fluidez, de enxudação e de variação de volume. Para os ensaios de fluidez a norma apresenta dois métodos, método de imersão e o método do cone. No presente trabalho foi usado unicamente o método do cone como ferramenta para melhor caracterizar a fluidez da pasta geopolimérica.

O princípio deste ensaio consiste em medir o tempo em segundos que demora uma determinada quantidade de calda de injeção a passar através do orifício do cone de ensaio sob condições especificadas.

A quantidade de pasta geopolimérica colocada no cone foi de 1.9 l e mediu-se o tempo que 1 l demorou a passar por um orifício de 10 mm. [52].



Figura 41: Execução do ensaio do funil.

4.4.2 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão foi realizada de acordo a norma EN 1015-11 [53]. Foram utilizados provetes cúbicos com as seguintes dimensões 4x4x4 cm, devido à dimensão reduzida dos provetes foi usado um acessório que permite o posicionamento e a aplicação correcta da carga. O ensaio de resistência à compressão permite para além da capacidade de resistência à compressão, obter uma indicação da reactividade da mistura.

Formula usada para o cálculo da resistência à compressão:

$$\sigma = \frac{F}{A} [MPa]$$

Onde: F - carga máxima aplicada (rotura) [kN]; A - Área de contacto com o corpo de prova [m²].

O ensaio de resistência à compressão foi unicamente realizado para as misturas com activação alcalina com 10% de água da massa do precursor mais 1% de adjuvante, isto por se ter considerado que para percentagens maiores de água a reactividade das pastas ficaria comprometida.

Devido à percentagem de água elevada os provetes foram isolados com silicone, para evitar perda de material por entre as arestas dos mesmos. A literatura refere um papel preponderante da temperatura no processo de cura [5], assim sendo estabeleceu-se um período de cura de 7 dias a 50°C, para se obter activação logo aos 7 dias.

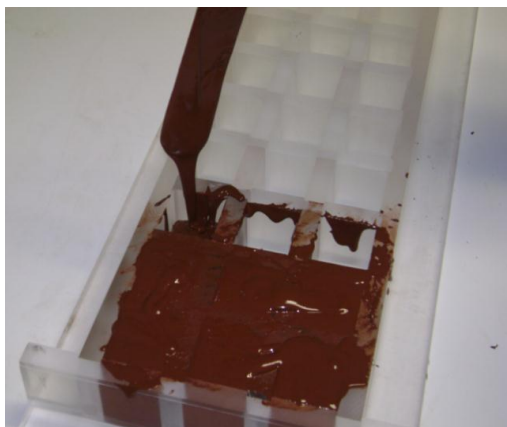


Figura 43: Enchimento de provetes.



Figura 42: equipamento usado para o ensaio de resistência à compressão.

4.4.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NUMA MISTURA COM ACTIVAÇÃO ALCALINA

Após se ter constatado que com o aumento da temperatura a fluidez do activador alcalino composto aumentava decidiu-se ensaiar uma mistura pré-aquecendo os equipamentos e os constituintes da mistura. Para isso foi usado o forno ventilado (figura 44) pré-aquecido a 60°C, posteriormente os elementos da mistura foram lá colocados (figura 44) por um período de 2 horas.

O activador alcalino composto (silicato de sódio e hidróxido de sódio) foi pesado e antes de ser colocado no forno foi misturado no balde da misturadora até de obter uma mistura homogénea (figura 37). O precursor foi previamente pesado e colocado no forno. A pá da misturadora também foi aquecida no forno. Após as 2 horas os equipamentos e os elementos foram retirados iniciando-se de imediato a mistura.

O resultado obtido é descrito no capítulo seguinte.



Figura 44: colocação no forno ventilado de todo o material necessário à mistura.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E CONCLUSÕES

5.1 - Introdução	79
5.2 – Ensaio e resultados	79
5.2.1 - Misturas sem activação	79
5.2.1.1 - Flow table	79
5.2.1.2 - Reómetro	80
Herschel-Bulkley	88
5.2.2 - Misturas com activação (1)	89
5.2.2.1 – Flow table	89
5.2.2.2 - Reómetro	92
5.2.2.3 – Resistência à compressão	92
5.2.3 - Misturas com activação (2)	93
5.2.3.1 - Reómetro	94
5.2.3.1 - Funil	94
5.2.4 – Influência da temperatura em misturas com activação	95
5.3 – Conclusões	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

5.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos através da realização dos ensaios de reológicos das pastas estudadas.

5.2 – ENSAIOS E RESULTADOS

5.2.1 - MISTURAS SEM ACTIVAÇÃO

A descrição detalhada na execução destas misturas encontra-se em 4.3.1.

Nomenclatura das diferentes séries de misturas:

- M1: mistura só com água;
- M2.1: mistura com água e RHEOBUILD 1000;
- M2.2: mistura com água e Sika ViscoCrete 3005;
- M2.3: mistura com água e SikaPlast 626.

Para cada série de mistura (M1,M2.1,M2.2,M2.3) a quantidade de água variou entre 5% da massa do precursor até 30%, com incremento de 2.5%. À excepção de M1, as restantes misturas contem 1% (da massa do precursor) do respectivo adjuvante.

5.5.1.1 - FLOW TABLE

As figuras abaixo representam testes com valor de espalhamento de 0 e 30 cm respectivamente (figura 45).

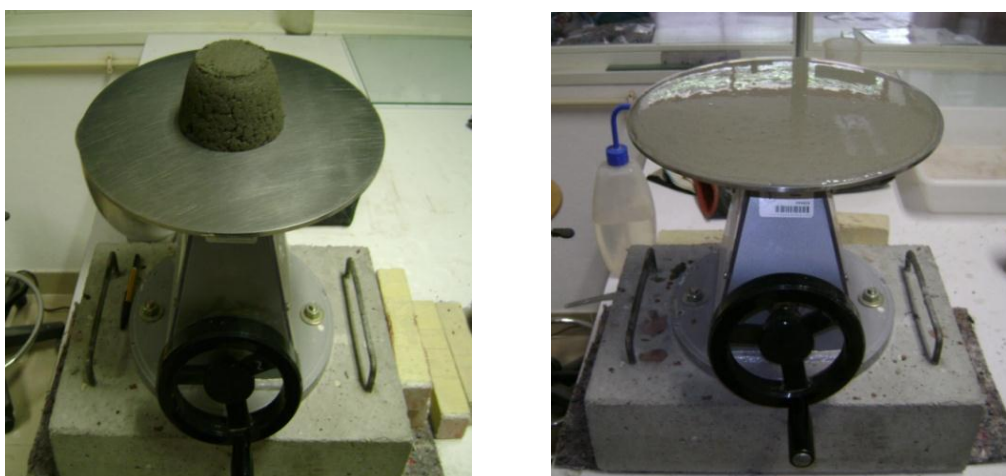


Figura 45: Diâmetros de espalhamento mínimos e máximos obtidos, para as misturas sem activação.

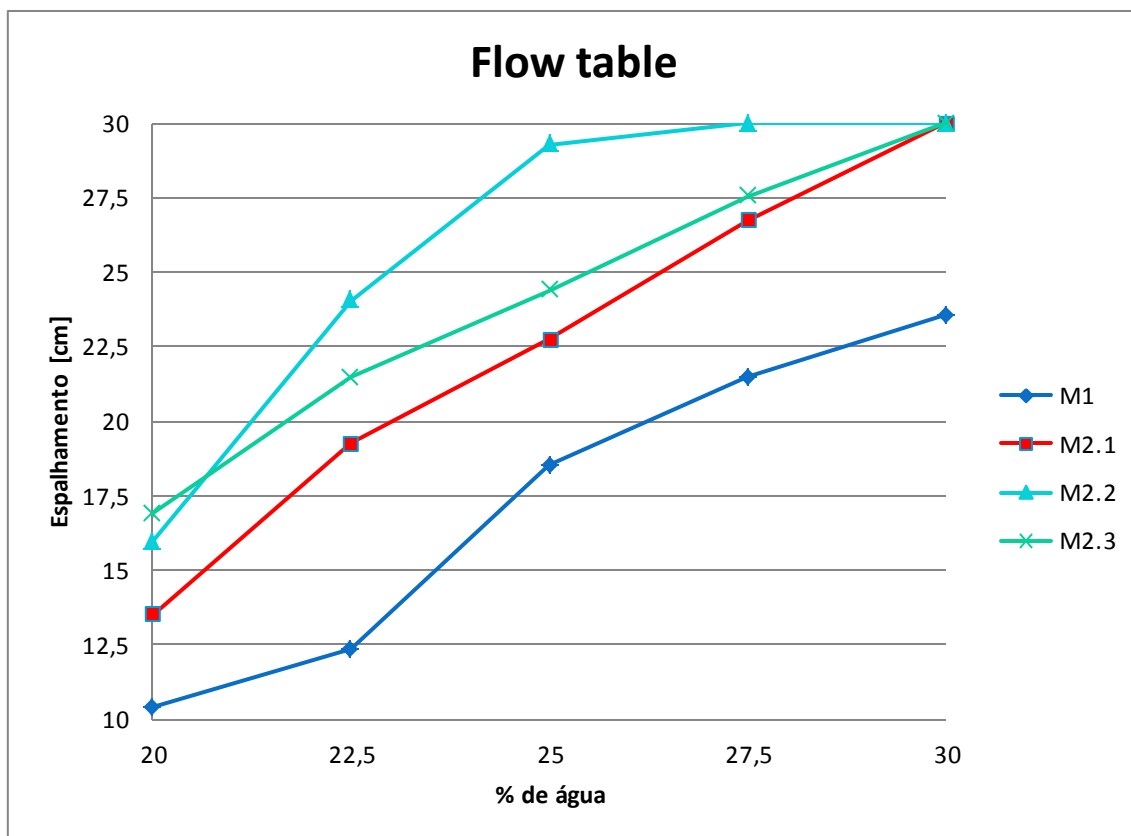


Figura 46: Diâmetros de espalhamento obtidos na *Flow table* para as misturas sem activação.

Verifica-se que para qualquer uma das misturas, só a partir de valores superiores a 17,5% de água (com ou sem adição de adjuvantes) se obteve espalhamento.

A mistura M1 foi a única que com 30% de água não obteve o espalhamento máximo (30 cm). A mistura M2.2 atingiu 30 cm de espalhamento para 27,5% de água. M2.3 foi a que obteve maior espalhamento inicial, ou seja, com 20% de água obteve 16,9 cm.

A consistência de todas as misturas diminui progressivamente com o aumento da percentagem de água. As misturas M2.1 e M2.2 tiveram uma diminuição mais linear na consistência do que as restantes.

5.2.1.2 - REÓMETRO

As leituras neste equipamento só foram possíveis para misturas com percentagem de água a partir de 25%, para percentagens inferiores o equipamento parou automaticamente, uma vez que, tem um torque máximo de 250 Nmm.

5.2.1.2.1 - Misturas com 25% de água

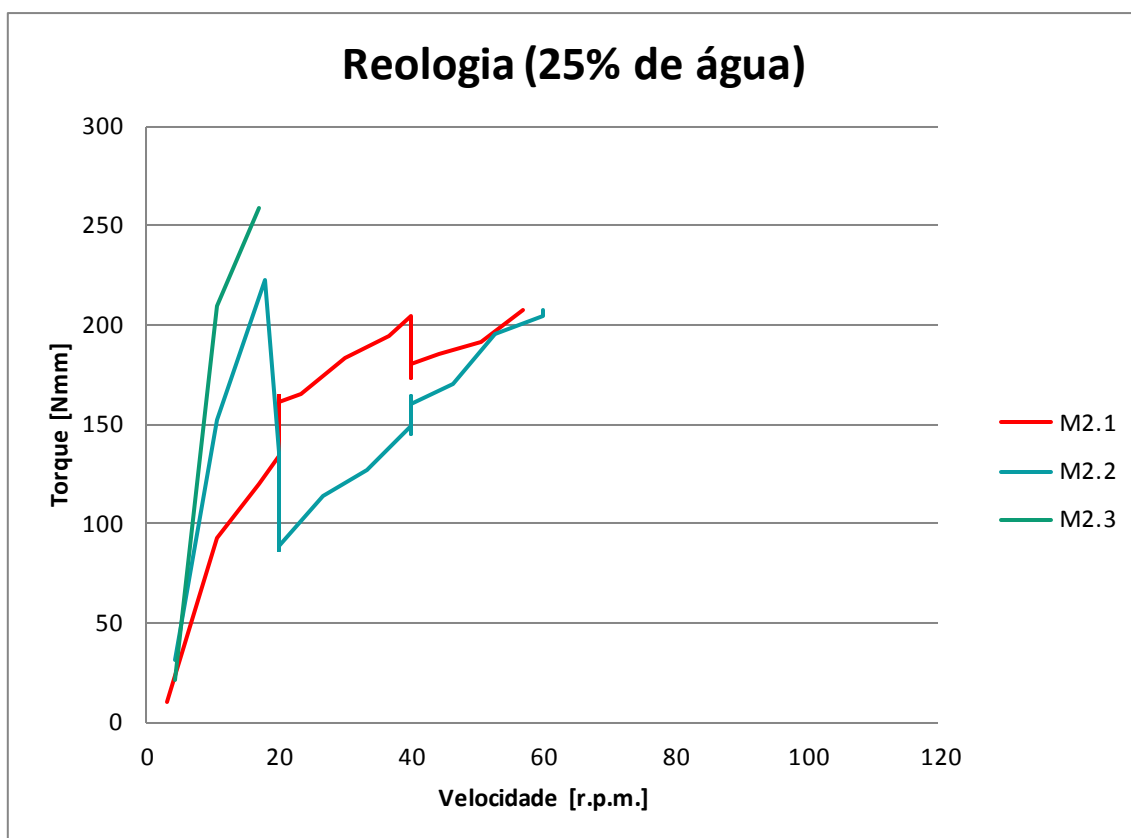


Figura 47: Resultados obtidos pelo reómetro para as misturas sem activação com 25% de água.

Com 25% de água nenhuma das misturas conseguiu completar o perfil previamente pré-definido (figura). M1 não obteve qualquer tipo de resultado. O equipamento parou automaticamente o ensaio de todas as misturas, com a aproximação do torque máximo do equipamento. M2.1 e M2.2 foram as misturas ensaiadas durante mais tempo, apesar de ser uma informação incompleta, pode servir como um indicador quando comparada com outros ensaios.

5.2.1.2.2 Misturas com 27.5% de água

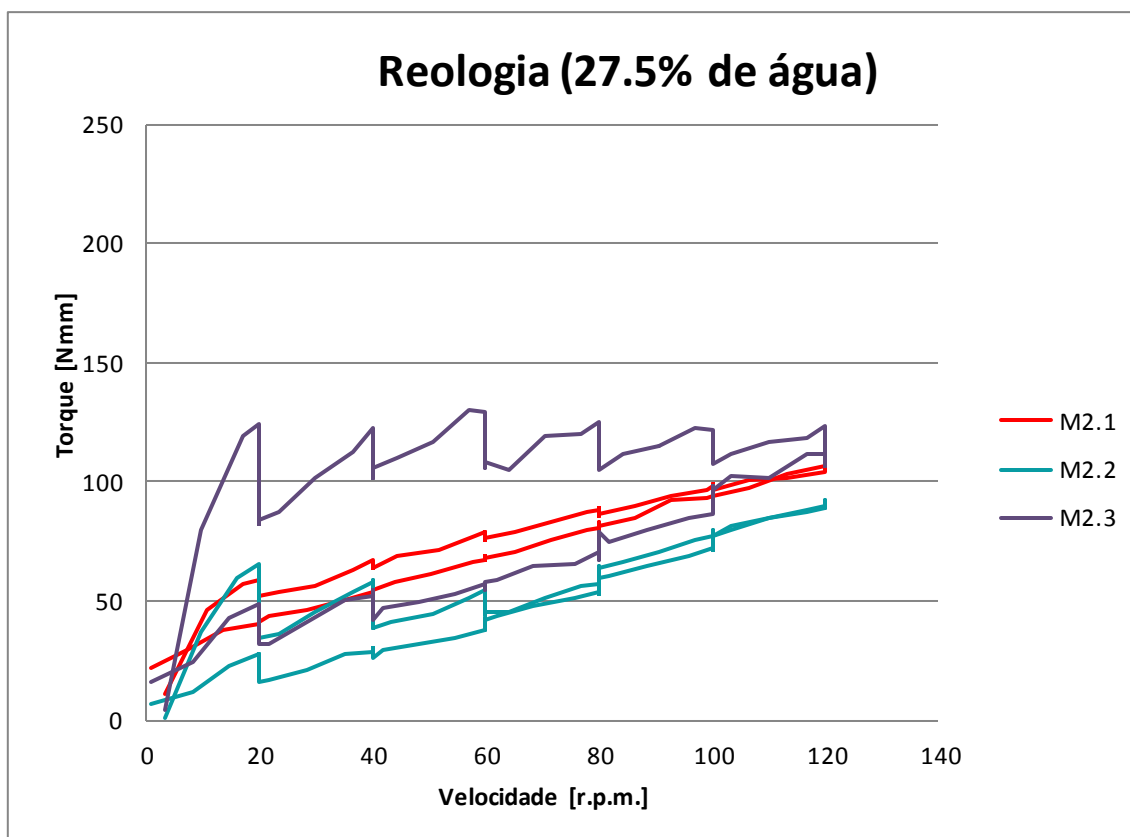


Figura 48: Resultados obtidos pelo reómetro para as misturas sem activação com 27.5% de água.

M1 não obteve qualquer tipo de resultado à semelhança do ensaio anterior, o que indica que os adjuvantes contribuem para melhorar a trabalhabilidade nestas pastas. Com 27.5% de água todas as misturas completaram o ensaio, à excepção de M1. Na figura pode observar-se um comportamento tixotrópico em todas as misturas, tanto maior para M2.3, uma vez, que apresenta maiores áreas de curvas de histerese, o que indica que as pastas M2.3 se reconstróem em repouso, mais do que as restantes. Isto está relacionado com a maneira que cada adjuvante actua.

5.2.1.2.2.1 - Modelo reológico Bingham

Com o ciclo do ensaio completo para todas as misturas, procedeu-se à descrição do fluido pela aproximação a modelos reológicos conhecidos. Para melhor interpretar o gráfico da figura 48 calculou-se a média do torque para cada escalão de velocidade, obtendo assim valores mais homogêneos de torque. Os escalões de velocidade escolhidos foram os descendentes (figura 40) para eliminar torques iniciais elevados relacionados com o arranjo entre as partículas.

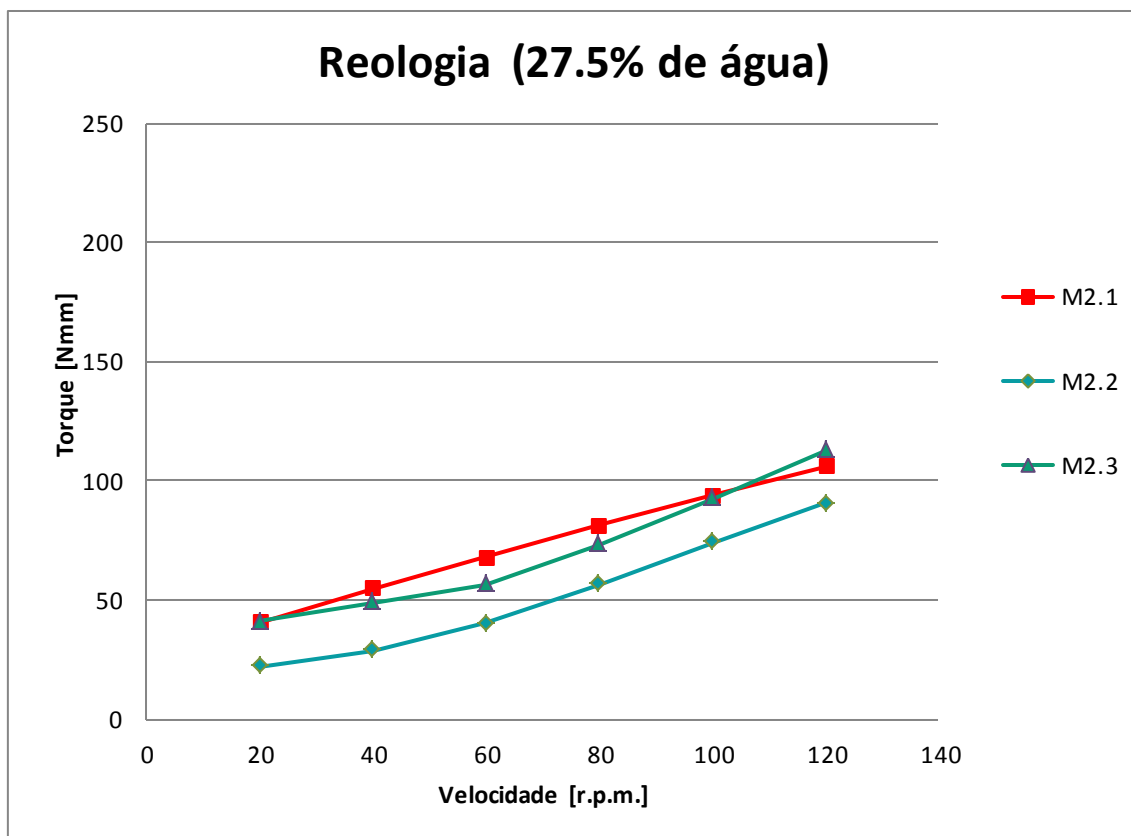


Figura 49: Média de torque para cada patamar de velocidade.

Através de regressões lineares para cada mistura a partir do gráfico da figura 49, foram obtidas as equações da seguinte tabela.

Tabela 11: Regressões lineares para o modelo Bingham.

Mistura	Bingham $\tau = \mu x + \tau_0$	R^2
M2.1	$\tau = 0,656x + 28,060$	0,999
M2.2	$\tau = 0,707x + 2,483$	0,979
M2.3	$\tau = 0,725x + 20,05$	0,962

O valor de R^2 indica o grau de fiabilidade deste modelo a cada uma das misturas, sendo $R^2 = 1$ o valor máximo que exprime a melhor aproximação possível.

A tabela apresenta os valores dos parâmetros reológicos através do modelo de Bingham. O parâmetro τ_0 representa o valor da tensão de cedência das argamassas estudadas e o parâmetro μ representa a viscosidade plástica relativa. Quanto mais baixo for o valor do parâmetro τ_0 , mais baixa é a tensão de cedência da argamassa.

Constata-se que M2.1 apresenta a menor viscosidade plástica relativa, no entanto tem a maior tensão de cedência. M2.1 tem a menor tensão de cedência e uma viscosidade plástica semelhante à de M2.2. Para todas as misturas a aproximação ao modelo Bingham mostrou-se ser bastante correcta

5.2.1.2.2.2 - Modelo reológico Herschel-Bulkley

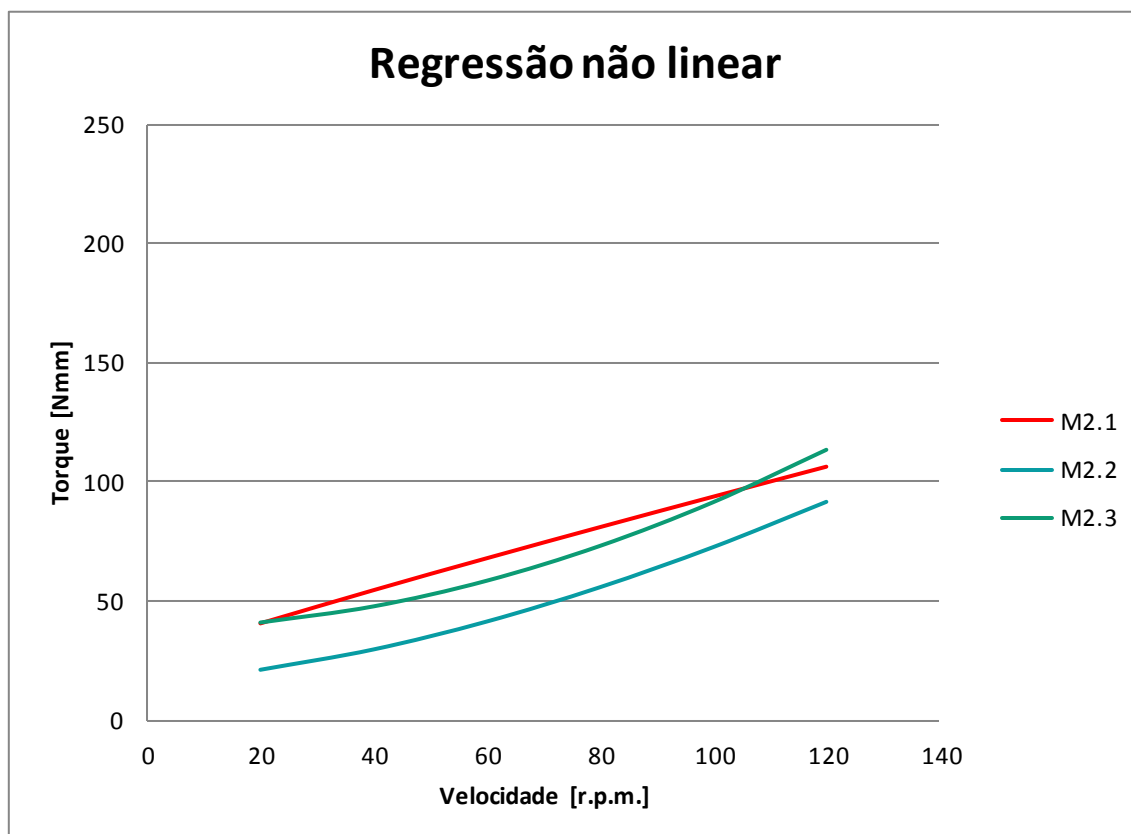


Figura 50: Regressão não linear com base nos dados da figura 49.

Com base nos dados do gráfico da figura 49, fez-se uma regressão não linear para caracterizar as misturas no modelo reológico de Herschel-Bulkley.

As equações obtidas para o modelo Herschel-Bulkley estão descritas na seguinte tabela.

Tabela 12: Regressões não lineares para o modelo Herschel-Bulkley.

Mistura	Herschel-Bulkley $\tau = \tau_0 + kx^\mu$	R^2
M2.1	$\tau = 24,955 + 0,988x^{0,921}$	0,999
M2.2	$\tau = 16,973 + 0,033x^{1,613}$	0,998
M2.3	$\tau = 38,48 + 0,008x^{1,905}$	0,998

O valor de μ neste modelo é uma constante e indica o grau de comportamento não Newtoniano. Sempre que os valores de μ são maiores que 1 significa que a argamassa apresenta um comportamento reoessante. Quando são menores que 1 significa que a argamassa apresenta um comportamento reofluidificante [48].

Pode verificar-se na tabela que M1 apresenta um comportamento reofluidificante e as restantes misturas um comportamento reoessante. No entanto os valores de μ são muito próximos de 1 o que aponta para um comportamento quase linear. M2.3 apresenta a maior tensão de cedência enquanto M2.2 é a que apresenta o menor.

5.2.1.2.3 - Misturas com 30% de água

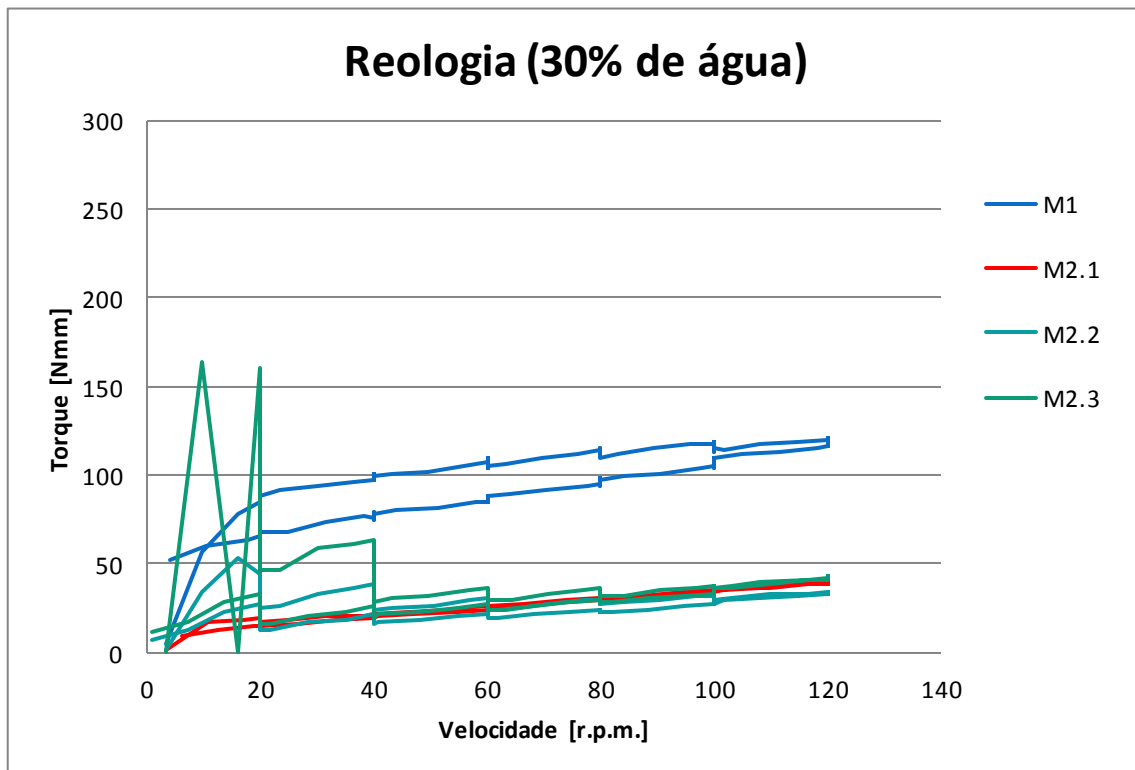


Figura 51: Resultados obtidos pelo reômetro para as misturas sem activação com 27.5% de água

As misturas quando comparadas com a figura 48, revelam um comportamento menos tixotrópico, contribuindo para isso o aumento da percentagem de água. M1 já obteve fluidez suficiente para ser testada no reómetro, o que indica que os adjuvantes melhoram significativamente a fluidez das pastas.

5.2.1.2.3.1 - Modelo reológico Bingham

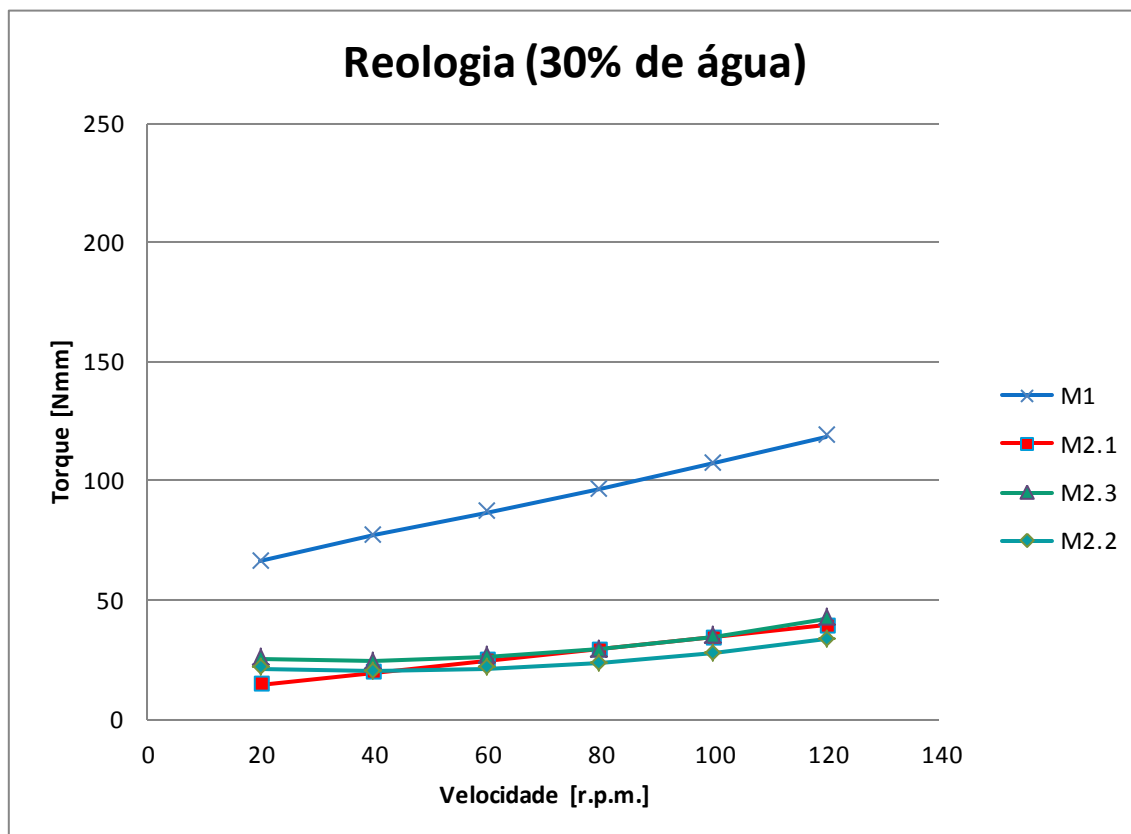


Figura 52: Média de torque para cada patamar de velocidade.

O gráfico da figura anterior foi obtido à semelhança do que foi feito em 5.2.1.2.2.1.

Tabela 13: Regressões lineares para o modelo Bingham.

Mistura	Bingham $\tau = \mu x + \tau_0$	R^2
M1	$\tau = 0,516x + 55,810$	0,999
M2.1	$\tau = 0,248x + 9,535$	1
M2.2	$\tau = 0,124x + 15,700$	0,812
M2.3	$\tau = 0,169x + 18,460$	0,841

A tabela apresenta os valores dos parâmetros reológicos através do modelo de Bingham. O parâmetro τ_0 representa o valor da tensão de cedência das argamassas estudadas e o parâmetro μ representa a viscosidade plástica relativa. M1 apresenta o maior valor de tensão de cedência e M2.1 apresenta o menor, no que diz respeito à viscosidade plástica relativa, a menor é da mistura M2.2 e a maior é a da M1. Mais uma vez a aproximação ao modelo Bingham mostrou-se ser bastante correcta.

5.2.1.2.3.2 - Modelo reológico Herschel-Bulkley

Com base nos dados do gráfico da figura 52, fez-se uma regressão não linear para caracterizar as misturas no modelo reológico de Herschel-Bulkley.

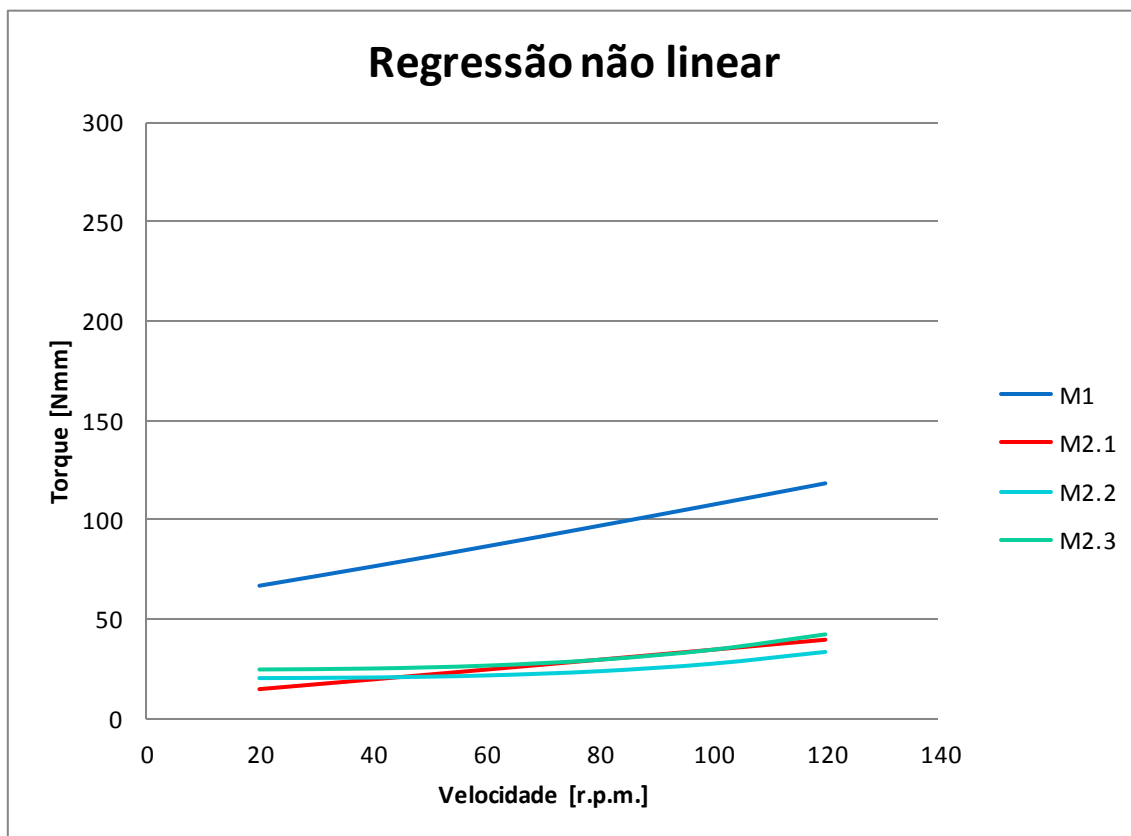


Figura 53: Regressão não linear com base nos dados da figura 52.

As equações obtidas para o modelo Herschel-Bulkley estão descritas na seguinte tabela.

Tabela 14: Regressões não lineares para o modelo Herschel-Bulkley.

Mistura	HERSCHEL-BULKLEY $\tau = \tau_0 + kx^\mu$	R^2
M1	$y = 58,019 + 0,335x^{1,084}$	0,999
M2.1	$y = 9,863 + 0,219x^{1,024}$	0,999
M2.2	$y = 20,099 + 0,000002x^{3,274}$	0,989
M2.3	$y = 24,422 + 0,000004x^{3,157}$	0,993

Para as misturas M2.2 e M2.3 o valor de μ é bastante elevado, podendo indicar um comportamento altamente reopessante, no entanto isso não se verifica graficamente, uma vez

que o valor de k é bastante pequeno. Nas misturas M1 e M2.1 μ é próximo de 1 o que indica um comportamento quase linear. A tensão de cedência mais baixa é a da mistura M2.1 e a mais elevada é a da M1.

5.2.2 - MISTURAS COM ACTIVAÇÃO (1)

A descrição detalhada na execução destas misturas encontra-se em 4.3.2.

As misturas realizadas neste subcapítulo tiveram as seguintes características:

- Silicato de sódio/hidróxido de sódio = 4;
- Precursor/silicato de sódio = 5;
- Concentração de hidróxido de sódio = 10M;
- Composição química do precursor:
% de Na_2O = 1,14; % de SiO_2 = 68,54; % de Al_2O_3 18,24.

Para cada série de mistura (M1,M2.1,M2.2,M2.3) a quantidade de água variou entre 5% da massa do precursor até 30%, com incremento de 2.5%. À excepção de M1, as restantes misturas contem 1% (da massa do precursor) do respectivo adjuvante.

5.2.2.1 – FLOW TABLE

As figuras abaixo representam testes com valor de espalhamento de 0 e 30 cm respectivamente (figura 54).



Figura 54: Diâmetros de espalhamento mínimos e máximos obtidos, para as misturas sem activação.

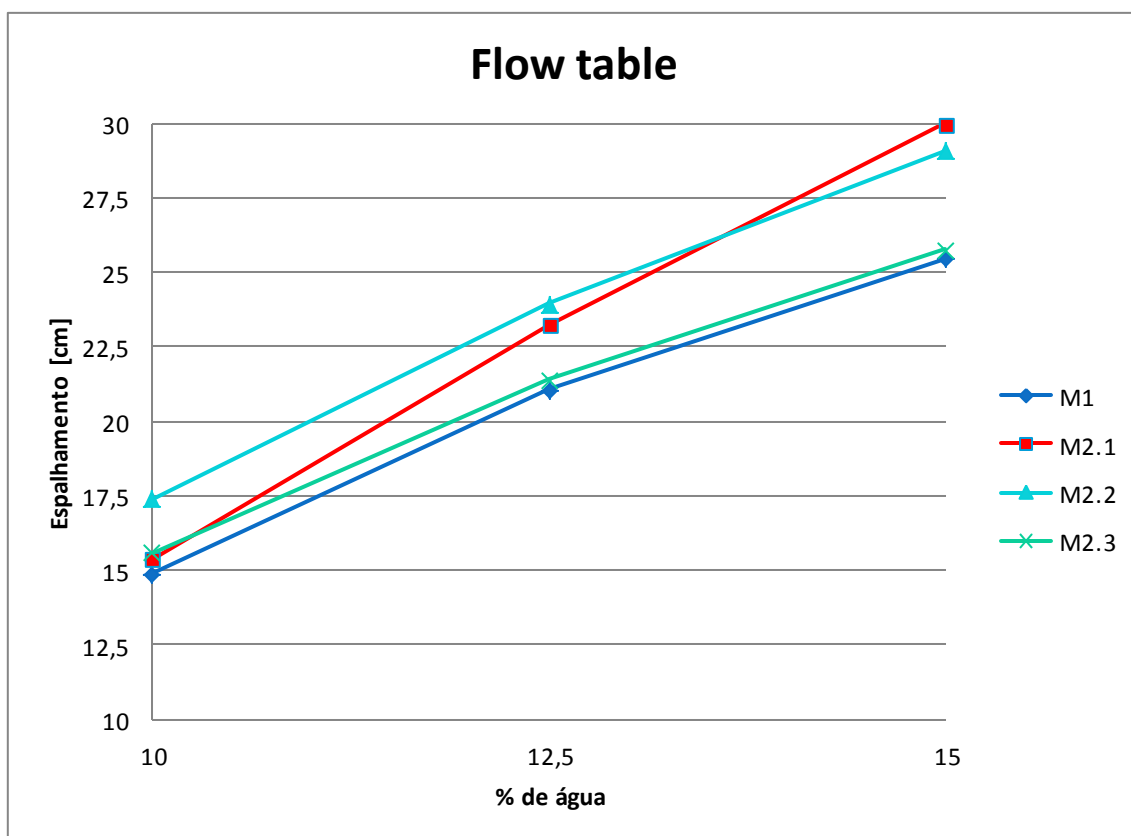


Figura 55: Diâmetros de espalhamento obtidos na *Flow table* para as misturas sem activação.

Verifica-se que para qualquer uma das misturas, só a partir de valores superiores a 10% de água (com ou sem adição de adjuvantes) se obteve espalhamento.

Todas as misturas com 10% de água tiveram um diâmetro de espalhamento superior ao diâmetro de espalhamento da pasta de cimento de consistência normal 12.7 cm (4.3.3). Só a mistura M2.1 obteve o espalhamento máximo (30 cm). M1 e M2.3 tiveram um comportamento semelhante. M2.2 foi a que obteve melhor espalhamento para 10% de água (17.5 cm).

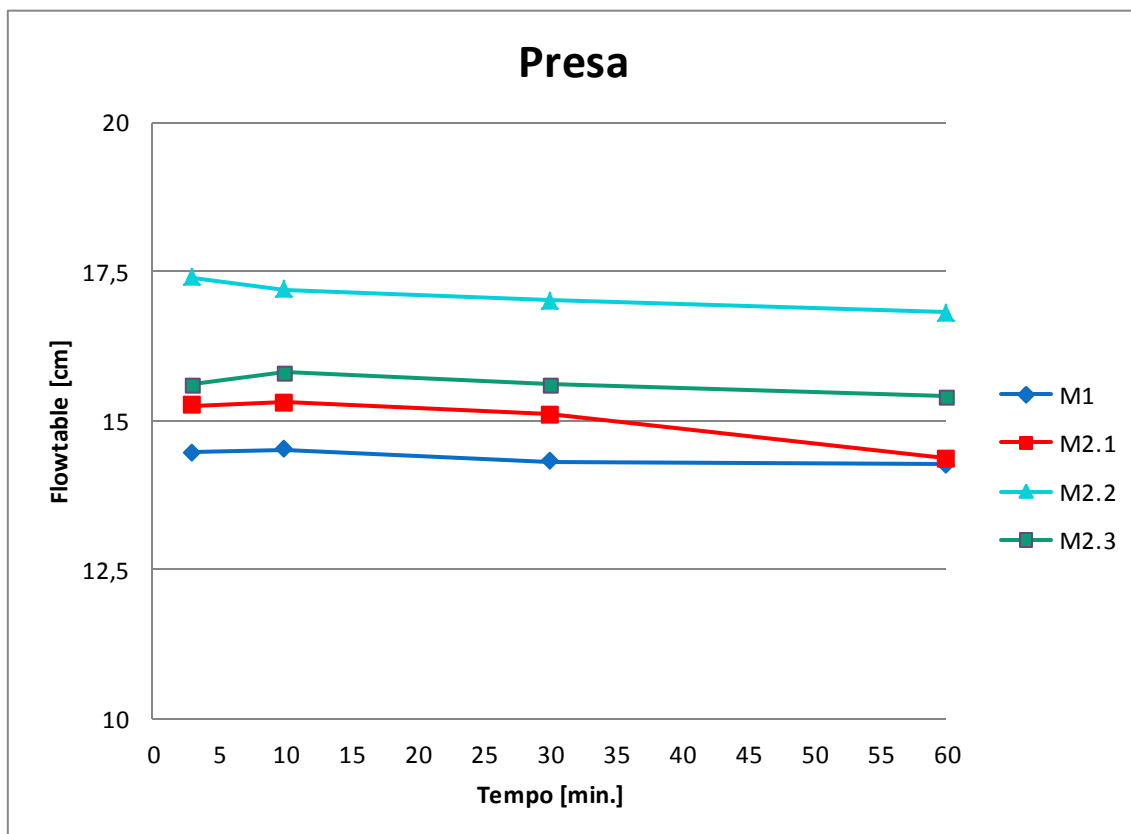


Figura 56: Variação do diâmetro de espalhamento, aos 3, 10, 30 e 60 minutos.

A análise do tempo de presa foi feita unicamente para as pastas com 10% de água, uma vez que, para percentagens inferiores de água as misturas não obtiveram qualquer espalhamento e para percentagens superiores de água, considerou-se comprometida a activação alcalina.

M1 e M2 não tiveram presa significativa no período de 60 minutos. M2.1 teve a maior diminuição no diâmetro de espalhamento ao fim de 60 minutos, com uma redução total de 0.9 cm, em seguida M2.2 com 0.6 cm.

5.2.2.2 - REÓMETRO

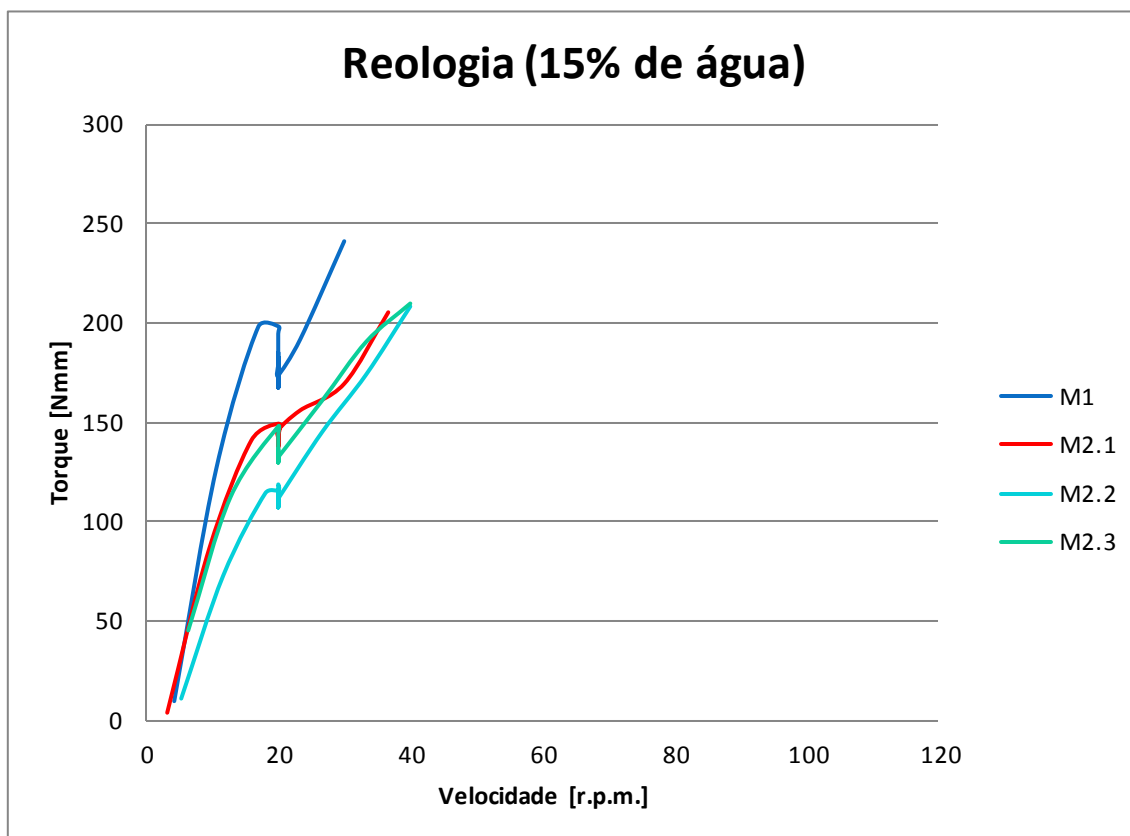


Figura 57: Resultados obtidos pelo reómetro para as misturas com activação com 15% de água.

Só as pastas com adição de 15% de água permitiram ao reómetro iniciar o ensaio, no entanto para nenhuma delas o equipamento conseguiu completar o perfil previamente pré-definido (figura 40). O equipamento parou automaticamente o ensaio de todas as misturas, com a aproximação do torque máximo do equipamento (250 Nmm).

5.2.2.3 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O processo usado na resistência à compressão está descrito em 4.4.2. O ensaio de resistência a compressão foi unicamente realizado para as misturas com activação alcalina com 10% de água da massa do precursor mais 1% de adjuvante, isto por se ter considerado que para percentagens maiores de água a reactividade das pastas ficaria comprometida.

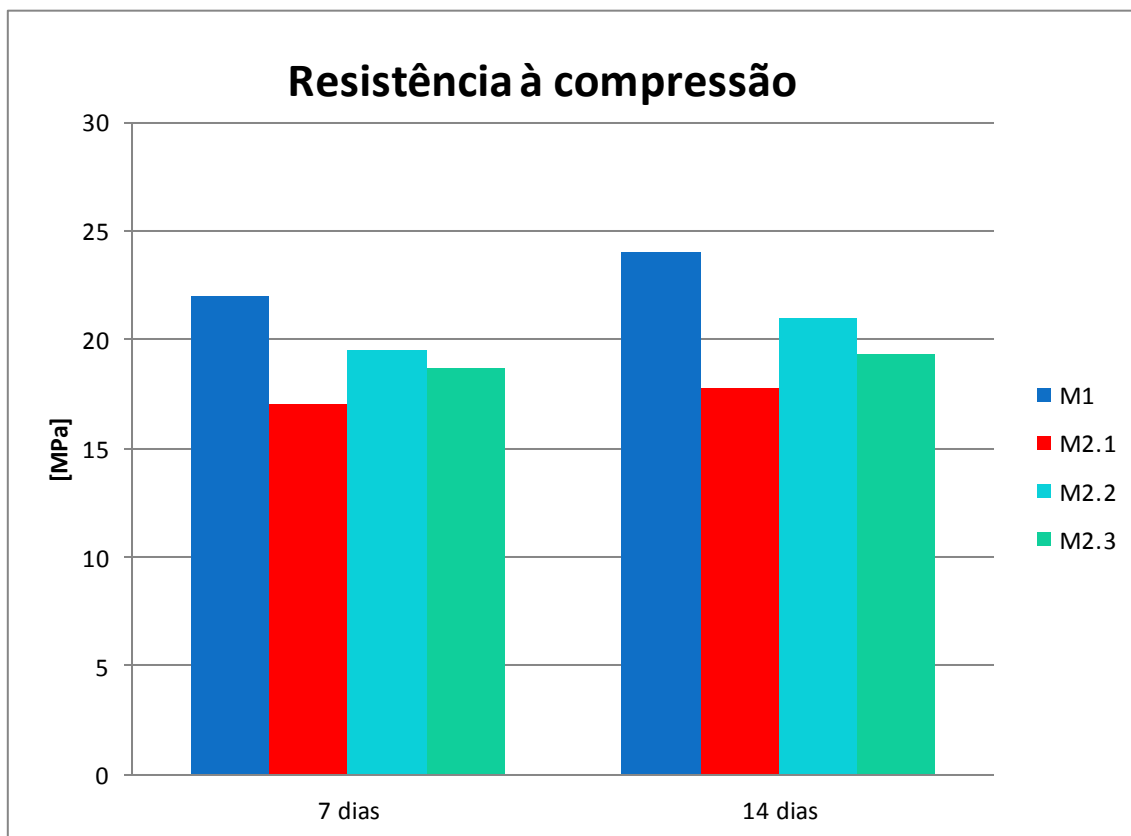


Figura 58: Resultados obtidos para a resistência à compressão.

Todas as misturas com adição de adjuvantes diminuíram a resistência à compressão. M1 obteve os melhores resultados com 22 MPa aos 7 dias e 24 MPa aos 14 dias. M2.1 foi a que obteve uma maior diminuição de resistência quando comparada com M1. M2.2 foi a que obteve uma menor diminuição de resistência quando comparada com M1.

5.2.3 - MISTURAS COM ACTIVAÇÃO (2)

A descrição detalhada na execução destas misturas encontra-se em 4.3.2.

As misturas realizadas neste subcapítulo tiveram as seguintes características:

- Silicato de sódio/hidróxido de sódio = 1;
- Precursor/silicato de sódio = 3;
- Concentração de hidróxido de sódio = 10M;
- Composição química do precursor:
% de Na_2O = 1,14; % de SiO_2 = 68,54; % de Al_2O_3 18,24.

Esta mistura não foi estudada com qualquer tipo de adição, uma vez que com estas razões a mistura já é bastante fluida.

O ensaio desta mistura na *Flow table* produziu um espalhamento imediato pelo prato do equipamento escorrendo em todo o seu perímetro.

5.2.3.1 - REÓMETRO

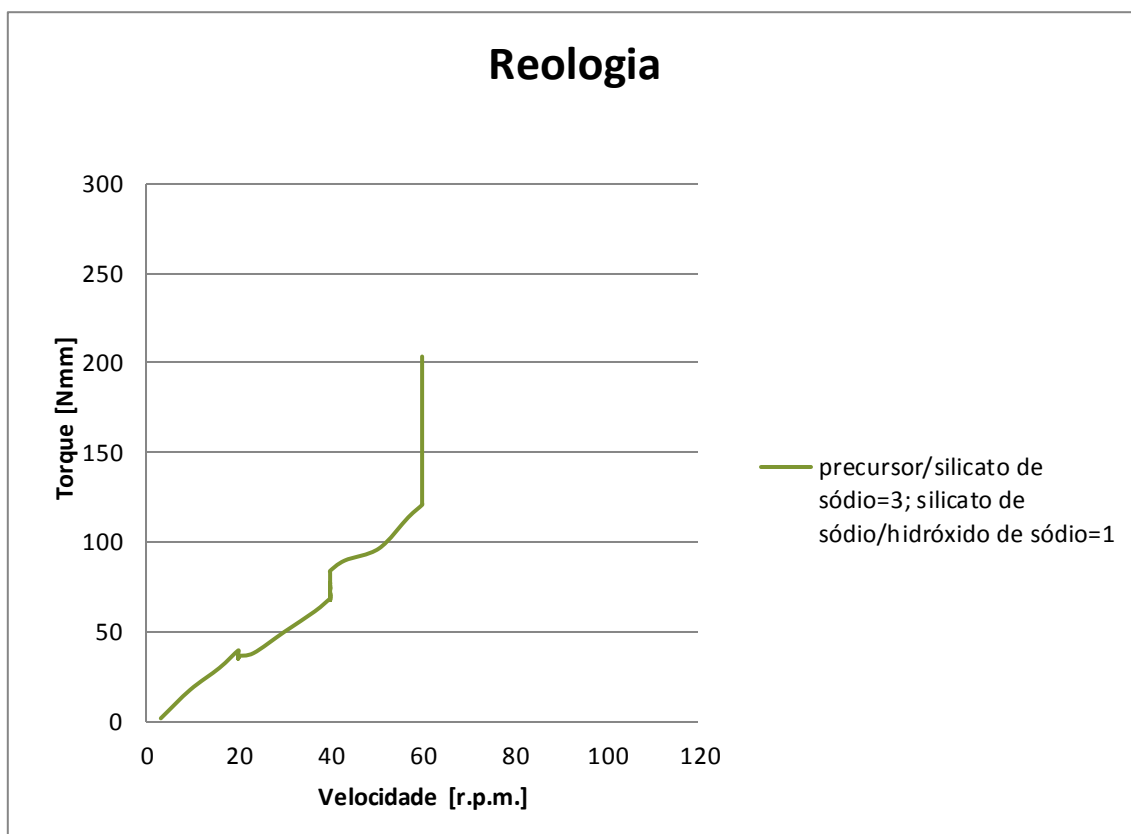


Figura 59: Resultados obtidos pelo reómetro para a mistura com activação (2).

No ensaio do reómetro verificaram-se torques iniciais bastante baixos e um aumento gradual com o aumento da velocidade. Para a velocidade de 60 r.p.m. observou-se uma cura instantânea da pasta ficando toda ela em estado sólido em questão de segundos, o equipamento neste instante parou automaticamente. Simultaneamente observou-se um acréscimo de 25°C para 29°C no instante em que a pasta se tornou sólida.

5.2.3.1 - FUNIL

O procedimento para este ensaio está descrito em 4.4.1.3.

O funil demorou 7 minutos e 48 segundos a escoar 1 litro desta pasta.

5.2.4 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA EM MISTURAS COM ACTIVAÇÃO

O gráfico da figura seguinte mostra a variação da fluidez do activador alcalino composto em função da temperatura. O activador alcalino composto ensaiado apresentava a seguinte razão:

- Silicato de sódio/hidróxido de sódio = 4;

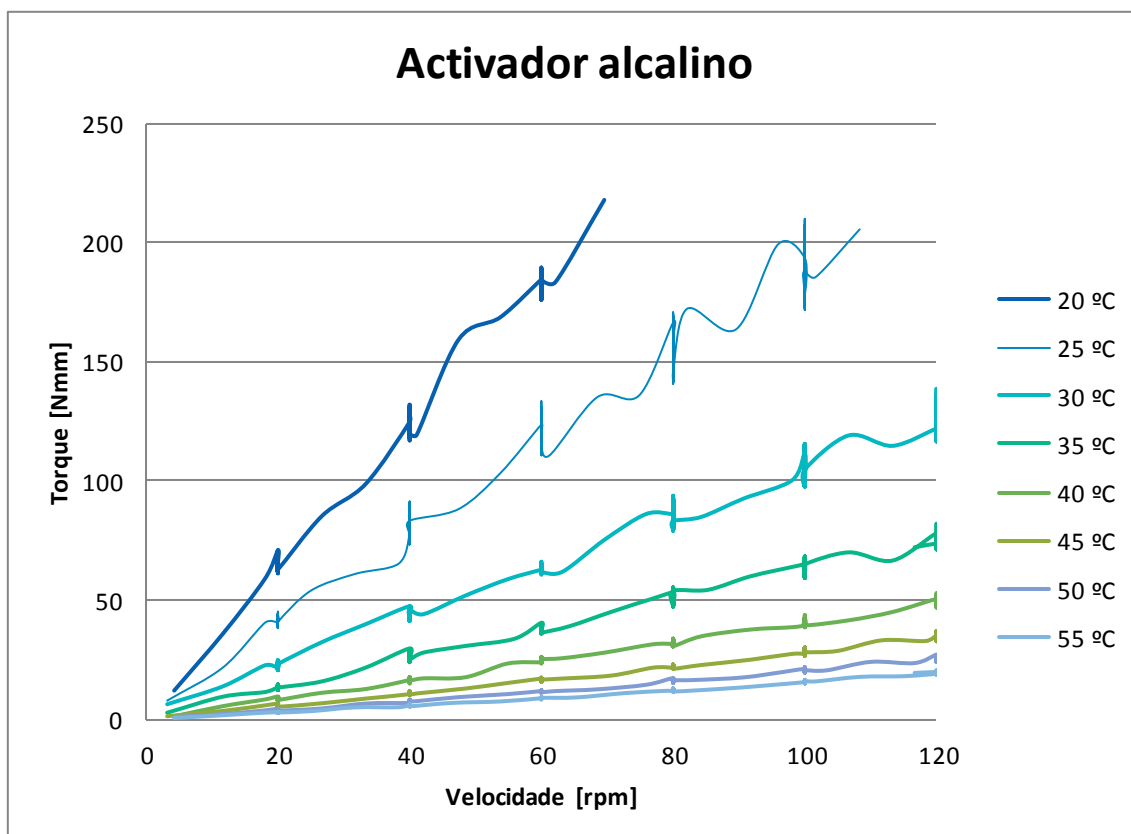


Figura 60: Variação da viscosidade do activador alcalino em função da temperatura.

Como se pode verificar o aumento da temperatura faz decrescer consideravelmente a viscosidade do activador alcalino.

Com base nisto executou-se uma mistura descrita em 4.4.3.

A mistura realizada neste subcapítulo teve as seguintes características:

- Silicato de sódio/hidróxido de sódio = 4;
- Precursor/silicato de sódio = 5;
- Concentração de hidróxido de sódio = 10M;
- Composição química do precursor:
% de Na_2O = 1,14; % de SiO_2 = 68,54; % de Al_2O_3 18,24.



Figura 61: Influência da temperatura em misturas com activação.

5.3 – CONCLUSÕES

Todos os adjuvantes melhoraram relativamente a trabalhabilidade das misturas geopoliméricas.

Com o adjuvante Sika ViscoCrete 3005 foram obtidos os melhores resultados para as misturas com e sem activação com base nos ensaios da *Flow table* e reómetro.

Nas misturas sem activação alcalina os adjuvantes RHEOBUILD 1000 e SikaPlast 626 produziram efeitos semelhantes na trabalhabilidade.

Nas misturas de lamas sem activação alcalina, verificaram-se determinadas condições muito favoráveis à sua fluidez, nomeadamente nas misturas com 27.5% de água e 30% e com adição de adjuvantes.

Nas misturas sem activação alcalina o acréscimo de 27.5% de água para 30% fez com que o efeito dos adjuvantes se tornasse idêntico.

Nos resultados obtidos pelo reómetro para as pastas sem activação alcalina para 27.5% e 30% de água, o modelo reológico mais adequado é o Bingham.

Os adjuvantes melhoraram a fluidez das pastas em meio alcalino (misturas com activação).

Nas pastas com activação alcalina, a adição de adjuvantes afectou a resistência à compressão. Sika ViscoCrete 3005 foi o adjuvante que menos afectou a resistência da pasta com uma diminuição de 2.5 MPa para 7 dias e 3 MPa para 14 dias, quando comparada com a mistura sem adição de adjuvante, por outro lado RHEOBUILD 1000 foi o adjuvante que mais afectou a resistência à compressão com uma diminuição de 5 MPa aos 7 dias e 6.2 aos 14 dias, quando comparada com a mistura sem adição de adjuvante.

Nenhum adjuvante afectou consideravelmente o tempo de presa, uma vez que passado uma hora, a maior diminuição de diâmetro correspondeu a 0.9 cm (para a mistura com RHEOBUILD 1000), enquanto para a mistura unicamente com água houve uma redução de 0.2 cm.

Todas as misturas com activação alcalina com 10% de água tiveram um diâmetro de espalhamento superior ao diâmetro de espalhamento da pasta de cimento de consistência normal 12.7 cm (4.3.3).

O aumento da temperatura fez diminuir a viscosidade do activador alcalino, ou seja, da mistura de silicato de sódio com hidróxido de sódio com uma razão de 4 para 1, no entanto verificou-se que imediatamente após misturar com o precursor que na pasta se formaram grumos de forma esférica tornando-a muito pouco trabalhável. Este efeito pode dever-se a dois factores:

aceleração da activação alcalina em partes da pasta, ou arrefecimento brusco em diferentes partes da mistura. Sendo o primeiro factor o mais provável.

Como se viu anteriormente (3.2) os adjuvantes podem melhorar relativamente a trabalhabilidade das pastas geopoliméricas, no entanto a alteração das proporções entre diferentes activadores e precursor tem muito maior efeito na melhoria da trabalhabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] (2010). "FUTURE ENVIRONMENTAL PRIORITIES: SOME REFLECTIONS" *The European Environment State and outlook 2010*. pp 151-169.
- [2] Torgal, F. (2009). "LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS. UMA ALTERNATIVA AO CIMENTO PORTLAND?". *INGENIUM*, **Volume:** Novembro/Dezembro 2009. pp 66-68.
- [3] Taylor M., Tam C., Gielen D. (2006). "ENERGY EFFICIENCY AND CO2 EMISSIONS FROM THE GLOBAL CEMENT INDUSTRY". *Energy Technology Policy Division International Energy Agency*, Paris 2006.
- [4] Nugteren H., Izquierdo M. (2009). "HIGH STRENGTH GEOPOLYMERS PRODUCED FROM COAL COMBUSTION FLY ASH". *Global NEST Journal*, **Volume:** 11. pp 155-161.
- [5] Torgal, Fernando M. A. S. P. (2006). "DESENVOLVIMENTO DE LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA". *Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura da Universidade da Beira Interior*.
- [6] J. Davidovits, "PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS". *P.V. Krivenko (Ed.), Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Ukraine, 1994*. pp. 131–149.
- [7] D. Khale, R. Chaudhary, (2007). "MECHANISM OF GEOPOLYMERIZATION AND FACTORS INFLUENCING ITS DEVELOPMENT". *Review, J. Mater. Sci. 42 (2007)*. pp 729–746.
- [8] Habert G., d'Espionese de Lacaille J., Roussel N. (2011) "AN ENVIRONMENT EVALUATION OF GEOPOLYMER BASED CONCRETE PRODUCTION REVIEWING CURRENT RESEARCH TRENDS". *Journal of Cleaner Production 19 (2011)*. pp 1229-1238.
- [9] Banfill P. (2011). "ADDITIVITY EFFECTS IN THE RHEOLOGY OF FRESH CONCRETE CONTAINING WATER-REDUCING ADMIXTURES". *Construction and Building Materials 25 (2011)*, pp 2955-2960.
- [10] Pinto T. (2004). "SISTEMAS LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINADO METACAULINO". *Tese de Doutorado, Universidade do Minho*.
- [11] Criado M., Palomo A., Banfill P. (2009). "ALKALI ACTIVATED FLY ASH: EFFECT OF ADMIXTURES ON PASTE RHEOLOGY". *Rheol Acta (2009)*. pp 48 447-455.

- [12] Palomo A., Grutzeek M., Blanco M. (1999). "ALKALI-ACTIVATED FLY ASHES A CEMENT FOR THE FUTURE". *Cement and Concrete Research* 29 (1999). pp 1323-1329.
- [13] Davidovits, J. (1994). "MAN MADE ROCKGEOSYNTHESIS AND THE RESULTING DEVELOPMENT OF VERY EARLY STRENGTH CEMENT". *Journal of Materials Education* 16 (1994). pp 91-139.
- [14] Illston J. (1994). "CONSTRUCTION MATERIALS. THEIR NATURE AND BEHAVIOR." *Chapmand & Hall, London* (1994). pp 95-98. pp 179-192.
- [15] Richardson G., Groves W. (1993). "MICROSTRUCTURE AND MICROANALYSIS OF HARDENED ORDINARY PORTLAND CEMENT PASTES." *Journal of Materials Science, Vol.28*, pp 265-277.
- [16] Scrivener K (1989). "THE MICROSTRUCTURE OF CONCRETE." *The American Ceramic Society, USA*, pp. 127-161.
- [17] Scrivener K. (1984). "THE DEVELOPMENT OF MICROSTRUCTURE DURING THE HYDRATION OF PORTLAND CEMENT.", *unpublished PhD thesis, Imperial College of Science and Technology, London, UK*.
- [18] Castro-Gomes, J.P. (1996). "MATHEMATICAL MODELS FOR ASSESSING HYDRATION, MICROSTRUCTURE AND PERMEABILITY OF CONCRETE." *unpublished PhD thesis, University of Leeds, UK*.
- [19] Glukhovskiy VD. (1959) . "SOIL SILICATES" *Kiev, USSR: Gostroiizdat Publisher; 1959*.
- [20] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo e S. J. van Deventer,(2007). "GEOPOLYMERS TECHNOLOGY: THE CURRENT STATE OF ART", *Advances in Geopolymer Science & Technology, J Mater Sci* (2007) 42, pp. 2917-2933.
- [21] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Criado, M., (2004). "MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH CEMENT: A DESCRIPTIVE MODEL." *Cement and Concrete Research* 35 (2004) pp 1204-10209.
- [22] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, (2002). "THE EFFECT OF IONIC CONTAMINANTS ON THE EARLY-AGE OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH-BASED CEMENTS." *Cem. Concr.Res.* 32 (4) (2002). pp 577-584.
- [23] H. Wang, H. Li, F. Yan, (2005). "REDUCTION IN WEAR OF METAKAOLINITE-BASED GEOPOLYMER COMPOSITE THROUGH FILLING OF PTFE." *Wear* 258 (10) (2005) pp 1562-1566.

- [24] R.E. Lyon, P.N. Balaguru, A. Foden, U. Sorathia, J. Davidovits, M. Davidovics, (1997) .“FIRE-RESISTANT ALUMINOSILICATE COMPOSITES”. *Fire Mater.* 21 (2) (1997). pp 67–73.
- [25] J. Davidovits, (1991) .“GEOPOLYMERS-INORGANIC NEW MATERIALS”, *J. Therm. Anal.* 37 (8) (1991) pp 1633–1656.
- [26] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck, (1999) .“CHEMICAL STABILITY OF CEMENTITIOUS MATERIALS ON METAKAOLIN.” *Cem. Concr. Res.* 29 (7) (1999) pp 997–1004.
- [27] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, (2007). “ALKALI-AGGREGATE REACTION IN ACTIVATED FLY ASH SYSTEMS”. *Cem. Concr. Res.* 37 (2) (2007) pp 175–183.
- [28] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, (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.
- [29] J.L. Bell, M. Gordon, W.M. Kriven, (2005). “USE OF GEOPOLYMERIC CEMENTS AS A REFRACTORY ADHESIVE FOR METAL AND CERAMIC JOINS”. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 26 (3) (2005) pp 407–413.
- [30] J.M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J.A. González, A. Palomo, (2005). “CORROSION RESISTANCE IN ACTIVATED FLY ASH MORTARTS”. *Cem. Concr. Res.* 35 (6) (2005) pp 1210–1217.
- [31] Y. Muntingh, “DURABILITY AND DIFFUSIVE BEHAVIOUR EVALUATION OF GEOPOLYMERIC MATERIAL”, *M.Sc. Thesis, University of Stellenbosch, South Africa, 200.*
- [32] L. Provis and S. J. van Deventer “GEOPOLYMERS STRUCTURE, PROCESSING, AND PROPERTIES AND INDUSTRIAL APPLICATIONS” Woodhead Publishing in Materials.
- [33] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer “THE POTENTIAL USE OF GEOPOLYMER MATERIALS TO IMMOBILISE TOXIC METALS” *Theory and applications.*
- [34] Chindaprasirt P., Chareerat T., Sirivatnanon V. (2007) “WORKABILITY AND STRENGHT OF COARSE HIGH CALCIUM FLY ASH GEOPOLYMER” *Cement & Concrete Composites* 29 (2007) pp 224-229.
- [35] Centeio J. (2011), “PROPRIEDADES FÍSICAS DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA” *Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior.*

- [36] Bakharev T., Sanjayan J., Cheng Y. (2000) "EFFECT OF ADMIXTURES ON PROPERTIES OF ALKALI-ACTIVATED SLAG CONCRETE" *Cement and Concrete Research* 30 (2000) pp 1367 -1374.
- [37] Palacios M., Puertas F. (2005). "EFFECT OF SUPERPLASTICIZER AND SHRINKAGE-REDUCING ADMIXTURES ON ALKALI-ACTIVATED SLAG PASTES AND MORTARS". *Cement and Concrete Research* 35 (2005) pp 1358– 1367.
- [38] Zivica V. (2007). "EFFECTS OF TYPE AND DOSAGE OF ALKALINE ACTIVATOR AND TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF ALKALI-ACTIVATED SLAG ADMIXTURES" . *Construction and Building Materials* 21 (2007) pp 1463–1469
- [39] Sathansaowaphak A., Chindaprasit P., Pimraksa K., (2009). "WORKABILITY AND STRENGTH OF LIGNITE BOTTOM ASH GEOPOLYMER MORTAR". *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) pp 44–50.
- [40] Kealy T. (2011). "HOW TO MEASURE FLOW AND VISCOSITY CURVES FOR BUILDING AND CONSTRUCTION INDUSTRIES". <http://www.rheologysolutions.com>.
- [41] Pessoa M., Brito P., Pinho de Almeida F. (2002) ."SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SUPERPLASTIFICANTE PARA BETÃO". *Faculdade e Tecnologia da Universidade de Coimbra*.
- [42] Hartmann, Carine T. (2001). "AVALIAÇÃO DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES BASE POLICARBOXILATOS DESTINADOS A CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND" .*Universidade de São Paulo Brasil*.
- [43] Ficha de Produto Sika ViscoCrete 3005, Superplastificante de alto desempenho, Dezembro 2008.
- [44] LNEC E 374 Especificação do LNEC E374 - 1993 - Adjuvantes para argamassas e betões: Características e Verificação da Conformidade.
- [45]] Ficha de Produto BASF RHEOBUILD 1000, High-Range Water-Reducing Admixture, 2007
- [46] Norma Portuguesa Definitiva - NP EN 196-3 – Determinação de uma pasta de cimento de consistência normal. IGPAI, Lisboa, 1996.
- [47] British Standart – BS EN 1015-3 – Methods of test for fresh mortar for masonry Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). UK 1999.

[48] Cardoso, F. A. (2009). "Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico". *São Paulo. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.*

[49] Manual de instruções: VISKOMAT NT.

[50] Norma Portuguesa Definitiva - NP EN 445 – Caldas de injeção para armaduras de pré-esforço. IGPAI, Lisboa, 2000.

[51] European Standart – EN 1015-11 – Methods of test for mortarfor masonry Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. 1999.

[52] Pereira de Oliveira, L. A. (2009). *Reologia de argamassas e betões auto compactáveis: modelos de representação*. 5ª Conferência de Engenharia'2009 Inovação & Desenvolvimento. Universidade da Beira Interior, Artigo 242, 5 p.

