



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Monitorização da temperatura em ligantes geopoliméricos

Flávio Daniel Martins Lacão

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil
(Ciclo de Estudos Integrado)

Orientador: Prof. Doutor João Paulo de Castro Gomes
Coorientador: Prof. Doutor Marcin Gorski (Silesian University of Technology, Polónia)

Covilhã, junho de 2015

Agradecimentos

Ao Professor Doutor João Paulo de Castro Gomes, do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade da Beira Interior, pela orientação científica, disponibilidade, incentivo, comentários e sugestões ao longo da elaboração da presente dissertação.

Ao Professor Doutor Marcin Gorski, da Silesian University of Technology, pela colaboração enquanto coorientador científico, e pelas sugestões na realização do presente trabalho.

Ao projecto REMINE "Horizon 2020 MARIE Skłodowska-CURIE Research and Innovation Staff Exchange", Projecto N° 645696, pelo apoio parcial na realização do presente trabalho.

À Mestre Ana Paula Gomes, do Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior, pelo apoio prestado na análise de microscopia dos materiais utilizados no presente trabalho.

Aos Professores Doutores João Carlos Gonçalves Lanzinha, Miguel Costa Santos Nepomuceno e Abílio Manuel Pereira da Silva dos Departamentos de Engenharia Civil e Arquitetura e de Engenharia Eletromecânica, da Universidade da Beira Interior, pela disponibilização da câmara termográfica utilizada, pela disponibilização das cinzas volantes, bem como da sua composição química, e pela disponibilização do equipamento de ensaio de granulometria a laser, respetivamente, utilizados no presente trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios dos Departamentos de Engenharia Civil e Arquitetura e de Engenharia Eletromecânica, da Universidade da Beira Interior, Albino Alves, Jorge Barros e João Correia, pela ajuda na elaboração dos ensaios realizados.

Ao Jorge Bento, Técnico do Laboratório de Durabilidade, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade da Beira Interior, pela ajuda prestada no decorrer de toda a dissertação.

Aos meus colegas de curso e amigos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho, em especial à Marta e ao Mohammad, agradeço a amizade e todo o apoio prestado durante a elaboração do presente trabalho.

À Filipa pelo apoio e compreensão, bem como pela preciosa ajuda prestada na elaboração do presente trabalho.

A toda a minha família que ao longo destes anos me apoiou, em especial aos meus pais, pelo apoio, compreensão e pelos esforços que fizeram, para que tudo isto se tornasse possível.

A todos, Um Muito Obrigado!

Resumo

As lamas residuais das minas da Panasqueira são um material que apresenta características que permitem que sejam ativadas alcalinamente, pois são ricas em aluminossilicatos, formando geopolímeros que apresentam boas características físicas e mecânicas. As lamas residuais são um resíduo industrial, resultante da exploração mineira. Estas são depositadas à superfície, ano após ano, em grandes quantidades e o seu reaproveitamento leva a que se minimizem os impactos ambientais da sua deposição. Além disso, os geopolímeros apresentam-se como uma boa alternativa ao cimento Portland, que gera toneladas de CO₂ todos os anos, sendo o CO₂ um gás que leva ao aquecimento global e conseqüente efeito de estufa. Assim sendo, o presente trabalho insere-se numa perspetiva de desenvolvimento sustentável de novos materiais de construção, neste caso de novos ligantes de ativação alcalina. Apesar de virem sendo estudados há vários anos, os geopolímeros ainda não são muito utilizados na indústria, pois ainda existe algum desconhecimento da existência deste tipo de materiais, por parte da população, aliado a um custo de produção superior aos cimentos tradicionais, e ao desconhecimento de algumas partes do seu processo de formação, bem como à falta de normalização técnica para a sua utilização, o que limita a sua produção em larga escala. Assim sendo, o presente trabalho teve o objetivo de estudar o processo de ativação alcalina de geopolímeros obtidos através de lamas residuais, juntamente com vidro moído, metacaulino ou cinzas volantes, numa solução alcalina constituída por uma mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio, através da monitorização de temperatura interior das misturas, com a inserção de termopares no seu interior, com o objetivo de verificar os parâmetros intervenientes na reação bem como a influência que estes têm nas fases da ativação alcalina dos geopolímeros, a dissolução, a indução e a policondensação. Para se chegar a esse fim foram realizadas avaliações da influência de parâmetros como a quantidade de ativadores e concentração molar de NaOH, o volume de mistura, as diferentes misturas de precursores elaboradas, as razões molares de óxidos ideais propostas por Joseph Davidovits, a adição de regranulado de cortiça expandida e diferentes tipos de cura. Realizaram-se ainda ensaios de resistência à compressão, em algumas das misturas elaboradas.

Palavras-chave

Geopolímero, lamas residuais, sensor, temperatura, ativação.

Abstract

The waste mud of Panasqueira mines are a material which have characteristics that allow them to be alkali-activated, once they are rich in aluminosilicates. In this way, these waste mud form geopolymers which exhibit good physical and mechanical characteristics. These materials are resulting from mining industrial waste, and they are deposited on the surface, year after year, in a large quantities. This sequential deposition cause serious environmental problems, so the waste mud reuse leads to the minimization of this negative environmental impact. Furthermore, geopolymers are presented as a good alternative to Portland cement, which generates, every year, tons of CO₂, a gas that leads to global warming and consequent greenhouse effect. Therefore, this study is part of a sustainable perspective to develop new building materials, in this case, new alkali-activated binders. Geopolymers have been studied for many years, however, they are not yet widely used in industry, because the population is still unaware about this kind of material. In addition, there are some factors which limit geopolymers large-scale production, such as the fact of these being more expensive, when compared with traditional cements and the fact of the formation process not be fully understood, as well as the lack of technical normalization for the use of these materials. Thus, this work aimed the study of alkaline activation process of geopolymers. The geopolymers were obtained from the mixture of waste mud with milled glass, metakaolin or fly ashes in an alkaline solution of sodium hydroxide and sodium silicate. The activation process was evaluated by monitoring the internal temperature of the mixtures, by the insertion of thermocouples within the samples. This monitoring was made in order to understand the parameters involved in the all process and the influence that they have in the geopolymers alkaline activation, dissolution, induction and polycondensation. The parameters studied were the activators amount and the NaOH molar concentration, the mixture volume, mixtures with different precursors, the optimal oxides molar ratios, proposed by Joseph Davidovits, the addition of regranulated of expanded cork and different conditions of cure. Were also performed compressive strength tests on some developed mixtures.

Keywords

Geopolymer, waste mud, sensor, temperature, activation.

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Enquadramento do tema	1
1.2. Objetivos do estudo	2
1.3. Estrutura do trabalho	3
Capítulo 2 - Ligantes geopoliméricos	5
2.1. Geopolímero	5
2.2. Vantagens e desvantagens dos geopolímeros	6
2.3. Aplicações dos geopolímeros	7
2.4. Mecanismo de geopolimerização	9
2.4.1. Precursores	13
2.4.2. Ativadores	14
2.4.3. Características da microestrutura	15
2.4.4. Influência da temperatura e humidade	23
Capítulo 3 - Estudo dos materiais utilizados	27
3.1. Considerações gerais	27
3.2. Precursores	27
3.2.1. Lamas residuais	27
3.2.2. Vidro moído	30
3.2.3. Metacaulino	31
3.2.4. Cinzas volantes	31
3.3. Ativadores	32
3.3.1. Hidróxido de sódio	32
3.3.2. Silicato de sódio	33
3.4. Regranulado de cortiça expandida	34
3.5. Cimento Portland	35
3.6. Areia	35
3.7. Brita	36

Capítulo 4 - Trabalho experimental	37
4.1. Considerações gerais	37
4.2. Processamento e caracterização dos materiais	38
4.2.1. Moagem	38
4.2.2. Peneiração	39
4.2.3. Composição química	40
4.2.4. Densidade	42
4.2.5. Superfície específica	43
4.2.6. Granulometria	45
4.3. Ensaio preliminares de temperatura e humidade com argamassas de cimento	48
4.3.1. Medições com higrómetro <i>data logger</i>	50
4.3.2. Medições com higrómetro <i>data logger</i> e termopares tipo K	53
4.3.3. Medições com termopares tipo K	55
4.4. Monitorização de temperatura em geopolímeros	56
4.4.1. Programa de cálculo para a composição das misturas	57
4.4.2. Elaboração dos elementos de estudo	59
4.4.3. Monitorização de temperatura	65
4.5. Ensaio de termografia	67
4.6. Ensaio de resistência à compressão	68
Capítulo 5 - Análise e discussão de resultados	71
5.1. Monitorização de temperatura em geopolímeros	71
5.1.1. Influência da quantidade de ativadores e concentração molar de NaOH	71
5.1.2. Influência do volume de mistura	74
5.1.3. Influência dos diferentes precursores	77
5.1.4. Influência das razões molares de Joseph Davidovits	82
5.1.5. Influência da adição de regranulado de cortiça expandida	84
5.1.6. Influência da cura com temperatura aproximada de 36°C	86
5.1.7. Síntese dos resultados	87
5.2. Ensaio de termografia	91
5.3. Resistência à compressão	94
x	

Capítulo 6 - Conclusões finais	99
6.1. Considerações finais	99
6.2. Propostas de trabalhos futuros	101
Referências Bibliográficas	103
Anexos	111
Anexo I - Resultados dos ensaios de caracterização dos precursores.	113
Anexo II - Composições das misturas geopoliméricas elaboradas.	115
Anexo III - Resultados dos ensaios com ligantes geopoliméricos.	119

Lista de Figuras

Figura 2.1: Libertação de calor em amostras ativadas com hidróxido de sódio com concentração 5, 10, 12, 15 e 18 M (adaptado de Alonso e Palomo [27]).	10
Figura 2.2: Tipos de polissialato (adaptado de Joseph Davidovits [4]).	11
Figura 2.3. Espectros de difração de raios-X obtidos por Vargas <i>et al.</i> [42].	16
Figura 2.4: Espectros de difração de raios-X obtidos por Silva <i>et al.</i> [43,44].	17
Figura 2.5: Espectros de infravermelhos obtidos por Vargas <i>et al.</i> [42].	17
Figura 2.6: Espectros de infravermelhos obtidos por Silva <i>et al.</i> [43,44].	18
Figura 2.7: Microestrutura das lamas residuais das minas da Panasqueira obtida por Centeio [15].	19
Figura 2.8: Microestrutura do vidro moído obtida por Filipe [16].	19
Figura 2.9: Microestruturas obtidas através do SEM por Vargas <i>et al.</i> aos 91 dias [42].	20
Figura 2.10: Microestrutura da mistura com cinzas pesadas e metacaulino após ativação: a) fratura com aumento de 100x, b) fratura com aumento 1000x, c) superfície com aumento 100x e d) análise quantitativa por EDX [14].	21
Figura 2.11: Imagens SEM obtidas por Fernández-Jiménez <i>et al.</i> [45]: (a) cinzas volantes originais, (b) cinzas volantes ativadas com NaOH ao fim de 5h.	21
Figura 2.12: Imagens SEM obtidas por Fernández-Jiménez <i>et al.</i> [45] das cinzas volantes ativadas com NaOH ao fim de 20h; (a) processo reativo das esferas maiores, (b) detalhes da reação de algumas esferas pequenas.	22
Figura 2.13: Imagem de TEM da ativação das cinzas volantes com NaOH [45].	22
Figura 2.14: Imagem obtida através de TEM para geopolímeros com razão Si/Al 2.15 [46].	23
Figura 2.15: Variação de temperatura interior de geopolímeros, a) mistura geopolimérica com 5L de volume, num período de 24h e b) mistura geopolimérica com 1 m ³ de volume, num período de 12 dias, adaptado de Vaidya <i>et al.</i> [4].	25
Figura 2.16: Perda de peso dos ligantes geopoliméricos medidos da temperatura ambiente até 1000°C. A seta indica o aumento da taxa de perda de peso com o aumento das razões Si/Al 1,15-2,15 [48].	25
Figura 2.17: Impedância em função da humidade relativa para sais e ácidos alcalinos [56].	26
Figura 3.1: Vistas das escombrelas das minas da Panasqueira.	28
Figura 3.2: Minas da Panasqueira, a) vista do topo das escombrelas e b) zona de descarga de lamas do interior da mina, no momento da recolha.	28

Figura 3.3: Vista aérea das minas da Panasqueira com a localização das 3 barragens. Fonte Google Maps, retirado em setembro de 2014.	29
Figura 3.4: Localização das amostras recolhidas na barragem nº 2, a) vista aérea obtida através do Google Maps, em setembro de 2014 e b) vista no local no dia da recolha.	29
Figura 3.5: Aspeto das lamas residuais das minas da Panasqueira, a) no momento da recolha, b) após secagem, c) após moagem e d) após peneiração.	30
Figura 3.6: Aspeto do vidro moído utilizado.	31
Figura 3.7: Aspeto do metacaulino utilizado.	31
Figura 3.8: Aspeto das cinzas volantes utilizadas.	32
Figura 3.9: Regranulado de cortiça expandida utilizado.	34
Figura 3.10: Aspeto da areia utilizada.	36
Figura 3.11: Aspeto das britas utilizadas, a) brita 3/6 e b) brita 6/15.	36
Figura 4.1: Los Angeles, a) vista do interior cuba, b) vista geral do moinho de bolas e c) bolas de aço colocadas no interior para moer os materiais, comparadas com a dimensão de uma moeda de € 0,10.	38
Figura 4.2: Peneiros utilizados na preparação dos materiais.	39
Figura 4.3: Equipamento de microscopia eletrónica de varrimento, Hitachi S-3400N.	40
Figura 4.4: Picnómetro de hélio, Micromeritics AccuPyc 1330.	42
Figura 4.5: Permeabilímetro de Blaine, ACMEL LABO BSA1.	44
Figura 4.6: Equipamento de granulometria a laser, Beckman Coulter, modelo LS 200.	46
Figura 4.7: Análise granulométrica das lamas residuais.	46
Figura 4.8: Análise granulométrica do vidro moído.	47
Figura 4.9: Análise granulométrica do metacaulino.	47
Figura 4.10: Análise granulométrica das cinzas volantes.	48
Figura 4.11: Resultados da humidade e temperatura interiores de uma mistura de cimento Portland, adaptado de Barroca <i>et al.</i> [68].	49
Figura 4.12: Higrómetro <i>data logger</i> utilizado, a) base do aparelho com o copo e uma mistura no interior, b) colocação da sonda por cima da base, c) colocação da base e da sonda dentro da caixa de esferovite e d) colocação da tampa da caixa para isolar a mistura do exterior.	50
Figura 4.13: Esquema representativo do funcionamento do higrómetro, a) identificação dos diferentes componentes do aparelho e intervenientes na medição e b) esquema do equipamento aquando da realização de medições.	51

Figura 4.14: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 1, a) num período de 6 dias e b) nas primeiras 24h.	51
Figura 4.15: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 2.	52
Figura 4.16: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 3, a) num período de 7 dias e b) nas primeiras 24h.	53
Figura 4.17: <i>Data logger</i> de aquisição de dados e misturas elaboradas, a) <i>data logger</i> de aquisição de dados com o termopar inserido na mistura, b) vista ampliada da inserção do termopar no interior da mistura e c) exemplo de corpo de prova elaborado nesta fase.	53
Figura 4.18: Esquema representativo das medições realizadas nesta fase do estudo, a) identificação dos componentes do <i>data logger</i> de aquisição de dados e b) esquema dos equipamentos aquando da realização de medições.	54
Figura 4.19: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 4.	54
Figura 4.20: Variação de temperatura da mistura preliminar 5.	56
Figura 4.21: <i>Layout</i> do programa GEOPOLYMIX.	58
Figura 4.22: Pesagem dos constituintes, a) balança RADWAG PS6000/C/2, b) pesagem do vidro moído, c) pesagem das lamas residuais, d) pesagem do hidróxido de sódio e e) pesagem do silicato de sódio.	64
Figura 4.23: Processo de elaboração das misturas, a) mistura dos ativadores, b) mistura dos precursores, c) colocação dos precursores junto com os ativadores e d) mistura dos precursores com os ativadores.	64
Figura 4.24: Colocação da argamassa no molde para ensaio de temperatura, a) colocação da mistura com ajuda de espátula, b) colocação do termopar e c) aspeto final.	65
Figura 4.25: Colocação e compactação da argamassa para ensaios de resistência à compressão.	65
Figura 4.26: Caixa de XPS elaborada para os ensaios de medição de temperatura, a) dimensões em corte e b) dimensões em vista lateral.	66
Figura 4.27: Esquema do processo e equipamentos utilizados para a monitorização de temperatura dos ligantes geopoliméricos.	66
Figura 4.28: Processo de colocação das misturas no interior da caixa de XPS para monitorizar a temperatura interior em ambiente controlado.	67
Figura 4.29: Ensaio termográfico.	67
Figura 4.30: Elaboração das misturas para os ensaios de resistência à compressão.	68
Figura 4.31: Corpos de prova colocados nos moldes, dentro de estufa.	69

Figura 4.32: Prensa de ensaio de resistência à compressão e acessório para provetes de dimensões reduzidas.	69
Figura 5.1: Exemplos dos corpos de prova de 4 cm de aresta, elaborados neste estudo.	72
Figura 5.2: Variação de temperatura interior das misturas para diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH.	73
Figura 5.3: Medição da temperatura em dois moldes de diferentes volumes, um de 50 cm ³ e outro de 4000 cm ³	75
Figura 5.4: Variação de temperatura interior de misturas em dois moldes de diferentes volumes, um de 50 cm ³ e outro de 4000 cm ³ , durante um período de 5 dias.	75
Figura 5.5: Variação de temperatura interior de misturas em dois moldes de diferentes volumes, um de 50 cm ³ e outro de 4000 cm ³ , durante um período de 48h.	76
Figura 5.6: Problemas verificados com algumas das misturas, a) e b) exsudação de líquidos para o topo da mistura e c) formação de cristais nas superfícies da mistura.	77
Figura 5.7: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes precursores (lamas + vidro e lamas + cinzas) e concentração de hidróxido 10M.	78
Figura 5.8: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes precursores (lamas + vidro e lamas + cinzas) e concentração de hidróxido 15M.	79
Figura 5.9: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes precursores (lamas + cinzas e lamas + metacaulino).	81
Figura 5.10: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes quantidades de ativadores, a) misturas com lamas e cinzas e b) misturas com lamas e metacaulino.	81
Figura 5.11: Variação de temperatura interior das misturas com valores dentro dos intervalos ideais, propostos por Davidovits.	83
Figura 5.12: Variação de temperatura interior das misturas com regranulado de cortiça.	85
Figura 5.13: Variação de temperatura interior das misturas com cura a 36 ± 2°C.	86
Figura 5.14: Imagens de termografia da mistura sem cortiça nos 6 momentos de medição.	92
Figura 5.15: Imagens de termografia da mistura com cortiça nos 6 momentos de medição.	93
Figura 5.16: Rotura típica no ensaio de resistência à compressão, a) 25L75C e b) 80L20V.	95
Figura 5.17: Evolução da resistência à compressão das misturas curadas com temperatura ambiente.	95
Figura 5.18: Evolução da resistência à compressão das misturas curadas a 36 ± 2°C durante 3 dias.	96
Figura 5.19: Evolução da resistência à compressão das misturas curadas a de 36 ± 2°C.	97

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Composição química do silicato de sódio (valores em percentagem).	34
Tabela 3.2: Características técnicas do regranulado de cortiça expandida.	34
Tabela 3.3: Características do cimento Portland CEM I 42,5R [61].	35
Tabela 4.1: Composição química elementar das lamas residuais e do vidro moído.	41
Tabela 4.2: Composição química de óxidos dos precursores.	41
Tabela 4.3: Densidade dos precursores utilizados.	43
Tabela 4.4: Superfície específica dos precursores utilizados.	44
Tabela 4.5: Composição da mistura preliminar 5.	55
Tabela 4.6: Razões molares propostas por Joseph Davidovits e por Kamaloo <i>et al.</i>	57
Tabela 4.7: Dimensões e formas dos corpos de prova elaborados.	59
Tabela 4.8: Composição das misturas com diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH.	60
Tabela 4.9: Composição das misturas com diferentes volumes.	60
Tabela 4.10: Composição Razões de óxidos das misturas com diferentes precursores.	61
Tabela 4.11: Composição das misturas com valores dentro dos intervalos ideais, propostos por Davidovits.	62
Tabela 4.12: Composição das misturas com regranulado de cortiça.	62
Tabela 4.13: Composição das misturas curadas a temperatura de $36 \pm 2^\circ\text{C}$.	63
Tabela 4.14: Composição das misturas para ensaios termográficos.	63
Tabela 4.15: Composição das misturas para ensaios de resistência à compressão.	63
Tabela 5.1: Razões de óxidos das misturas com diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH.	72
Tabela 5.2: Razões de óxidos das misturas com diferentes volumes.	74
Tabela 5.3: Razões de óxidos das misturas com diferentes precursores.	78
Tabela 5.4: Razões de óxidos das misturas com valores dentro dos intervalos ideais, propostos por Davidovits.	82
Tabela 5.5: Razões de óxidos das misturas com regranulado de cortiça expandida.	84
Tabela 5.6: Razões de óxidos das misturas com cura a temperatura controlada de $36 \pm 2^\circ\text{C}$.	86

Tabela 5.7: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a influência das diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH (provetes cúbicos com 4 cm de aresta).	89
Tabela 5.8: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a influência de diferentes volumes de mistura.	89
Tabela 5.9: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a influência dos diferentes precursores utilizados (provetes cúbicos com um volume de 500 cm ³).	89
Tabela 5.10: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a inserção de regranulado de cortiça expandida (provetes cúbicos com um volume de 500 cm ³).	90
Tabela 5.11: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a cura a temperatura controlada de 36 ± 2°C (provetes cúbicos com um volume de 500 cm ³).	90

Lista de Acrónimos

Al	Alumínio
AlO ₄	Aluminato
Al ₂ O ₃	Alumina - óxido de alumínio
Ca	Cálcio
CaO	Cal - óxido de cálcio
Ca(OH) ₂	Cal hidratada - hidróxido de cálcio
CO ₂	Dióxido de carbono
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DECA	Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EN	Norma Europeia
Fe ₂ O ₃	Hematita - óxido de ferro
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos por transposta de Fourier
H ₂ O	Água
H ₃ O	Hidrónio
K	Potássio
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Mg	Magnésio
MgO	Óxido de magnésio
Na	Sódio
NaOH	Soda cáustica - hidróxido de sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
NH ₄	Amónio
NP	Norma Portuguesa
O	Oxigénio
pH	Potencial hidrogeniónico
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
Si	Silício
SiO ₂	Sílica - dióxido de silício
SO ₃	Óxido sulfúrico
TEM	Microscopia eletrónica de transmissão
UBI	Universidade da Beira Interior
XRD	Difração de raios-X
°C	Graus celsius

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Enquadramento do tema

Desde sempre o Homem procurou adaptar-se ao mundo e às suas condições, criando e recriando técnicas para obter o seu bem-estar e satisfazer as suas necessidades básicas. Os materiais que utiliza foram sendo adaptados à medida das tecnologias desenvolvidas bem como às necessidades e metas que a Humanidade vai estabelecendo.

No final do século passado emergiu um forte movimento em defesa da natureza e iniciou-se a discussão em torno da poupança de energia e dos recursos naturais do planeta, o que fez despertar a consciência social acerca da fragilidade do planeta. O termo ecologia surgiu com a entrada em vigor do Protocolo de Quioto, que levou a várias mudanças, desde logo na construção onde foi necessário não só repensar a energia despendida na utilização dos edifícios como também reduzir as emissões de gases com efeito de estufa na produção dos materiais que os compõem [1].

A indústria da construção é um dos principais responsáveis pelas emissões de gases com efeito de estufa, onde o cimento Portland, material bastante utilizado e conhecido por apresentar um fraco desempenho ambiental, é um dos principais responsáveis. Assim sendo, foram desenvolvidas estratégias que permitissem o estudo e o aparecimento de novas tecnologias construtivas e de novos materiais que ultrapassassem esse problema.

Foi nesse seguimento que se iniciaram os estudos acerca dos ligantes ativados alcalinamente, sendo o termo geopolímero introduzido por Joseph Davidovits em 1979, pioneiro no estudo deste tipo de materiais. Os geopolímeros resultam da ligação de aluminossilicatos com uma solução alcalina, dando origem a uma mistura de estrutura amorfa a semi-cristalina, de presa rápida e com elevada resistência num curto espaço de tempo. Caracterizam-se por serem materiais mais eficientes ecologicamente em relação ao cimento Portland, além de apresentarem ainda características físicas e mecânicas superiores [2].

Apesar de os geopolímeros terem vindo a ser estudados há vários anos, ainda não são muito utilizados na indústria, devido ao seu superior custo de produção aliado ao desconhecimento de algumas partes do seu processo de formação, bem como à falta de normalização técnica para a sua utilização. Assim sendo, os estudos acerca destes ligantes têm sido contínuos e cada vez mais frequentes, para melhor compreender os processos intervenientes na sua formação, com o objetivo de que este tipo de ligantes seja passível de utilização na indústria como alternativa ao cimento Portland.

Em alguns desses estudos têm sido utilizados resíduos de variadas indústrias, como é o caso da indústria mineira e é nesse sentido que se tem vindo a utilizar resíduos da exploração das minas da Panasqueira, onde estes são acumulados de ano para ano. Essa utilização foca o seu reaproveitamento e valorização com o intuito de minimizar o impacto negativo no ambiente. Assim sendo, pode dizer-se que a utilização das lamas residuais das minas da Panasqueira, na elaboração de geopolímeros, insere-se numa perspetiva ecológica, pois permite diminuir o impacto ambiental da sua deposição à superfície.

As lamas residuais estão incluídas no grupo de materiais que podem ser ativados alcalinamente, pois exibem uma composição química predominantemente constituída por aluminossilicatos, embora apresentem algumas limitações, como é o caso da sua limitada reatividade [3].

Como já foi referido, uma das limitações da fabricação dos ligantes geopoliméricos é o desconhecimento de algumas partes do seu processo de formação, e assim sendo, têm sido elaborados estudos para que se compreendam melhor quais os parâmetros intervenientes nesse processo, e uma vez que este se dá através de uma reação exotérmica, verificar qua a influencia destes no aumento de temperatura interior verificado, resultante da reação de ativação alcalina dos geopolímeros [4].

Este trabalho teve então o objetivo de continuar o estudo acerca deste tipo de ligantes, tentando compreender melhor os mecanismos de ativação dos geopolímeros constituídos por lamas residuais, misturadas com outros precursores como vidro moído, metacaulino e cinzas volantes, e ativados com soluções de hidróxido de sódio e silicato de sódio, através da monitorização da sua temperatura interior, para que se consiga estabelecer uma relação entre as temperaturas interiores atingidas e a qualidade de ativação dos ligantes.

1.2. Objetivos do estudo

O objetivo principal do presente trabalho é estudar o processo de ativação alcalina de ligantes geopoliméricos elaborados a partir de lamas residuais das minas da Panasqueira. Numa perspetiva de tentar compreender melhor este processo, ir-se-á proceder à monitorização da temperatura interior de variadas misturas, gerada através de reações exotérmicas que este tipo de ligantes produz, aquando da sua ativação.

Para se obter um método de medição ideal e para *a posteriori* se elaborar uma comparação entre a temperatura interior gerada durante a fase de hidratação do cimento Portland e a temperatura interior gerada durante a fase de ativação dos geopolímeros, foram realizados diversos ensaios preliminares com argamassas de cimento.

De forma a atingir-se o objetivo final do presente trabalho estudou-se a influência dos seguintes parâmetros intervenientes na ativação dos ligantes geopoliméricos:

- Quantidade e concentração de ativadores presentes nas misturas;
- Comparação entre diferentes volumes de mistura;
- Diferentes precursores utilizados e misturados;
- Intervalos propostos por Joseph Davidovits para as razões molares de óxidos ideais;
- Adição de regranulado de cortiça expandida nas misturas;
- Cura a temperatura controlada, superior à temperatura ambiente.

Para facilitar na análise dos resultados obtidos bem como na elaboração das conclusões estudaram-se ainda mais dois parâmetros:

- Homogeneidade das misturas em termos térmicos e de ativação;
- Resistência à compressão das misturas desenvolvidas.

As composições das misturas foram obtidas através do *software* GEOPOLY MIX, desenvolvido no decorrer do presente trabalho. Este *software* permite calcular as massas finais de cada componente da mistura tendo em conta as suas características físicas e o tipo de mistura que se pretende realizar. As misturas foram escolhidas tendo em conta os objetivos pretendidos, os valores dos intervalos de razões molares de óxidos ideais propostos por Joseph Davidovits, assim como trabalhos anteriormente realizados com estes materiais.

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho apresenta-se estruturado por capítulos, estando dividido em 6 capítulos principais.

No primeiro capítulo do presente trabalho procedeu-se a uma descrição geral do trabalho, apresentando o seu enquadramento, os objetivos do trabalho e a organização do mesmo.

Num segundo capítulo foi elaborada uma revisão de publicações científicas acerca dos ligantes geopoliméricos, começando pela origem e definição do termo geopolímero, passando para as vantagens na utilização destes materiais e suas aplicações, sendo em seguida abordado o mecanismo de geopolimerização, onde se descreve todo o processo químico que leva à formação destes ligantes, com uma apresentação dos precursores e ativadores, e a análise da sua microestrutura, terminando com a influência da temperatura e humidade neste processo.

No terceiro capítulo procedeu-se à apresentação e estudo teórico dos materiais utilizados no presente trabalho, como precursores, ativadores, regranulado de cortiça expandida, entre outros.

Num quarto capítulo foi descrito todo o procedimento experimental realizado, iniciando com o processamento e caracterização dos materiais utilizados, passando para os ensaios preliminares de temperatura e humidade realizados com argamassas de cimento Portland, seguidos da monitorização de temperatura em ligantes geopoliméricos e por fim com os ensaios de resistência à compressão das misturas desenvolvidas.

No quinto capítulo elaborou-se a análise e discussão de resultados obtidos nos ensaios realizados no decorrer do presente estudo.

Por fim, no sexto capítulo são apresentadas as conclusões finais e propostas de trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Ligantes geopoliméricos

2.1. Geopolímero

É conhecido que o cimento Portland, além de uma deficiente durabilidade, apresenta um fraco desempenho ambiental aquando da sua produção, com altas emissões de dióxido de carbono (CO_2). Tendo em conta essas desvantagens, a comunidade científica tem vindo a desenvolver estudos sobre materiais poliméricos inorgânicos de ativação alcalina que sejam passíveis de ser utilizados como alternativa ao cimento Portland.

O primeiro estudo acerca deste tipo de materiais foi realizado por Purdon [5] em 1940. Este autor utilizou escórias de alto-forno ativadas através de uma solução alcalina e afirmou que na primeira fase da ativação ocorria a libertação de sílica, alumina e hidróxido de cálcio e numa segunda fase se verificava a formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) bem como a regeneração da solução alcalina, concluindo assim, que hidróxidos alcalinos atuavam como catalisadores. Em 1959, Glukhovsky [6] foi o pioneiro no estudo dos ligantes utilizados nas edificações romanas e nas pirâmides egípcias, tendo concluído que estas eram compostas por aluminossilicatos cálcicos hidratados, idênticos aos do cimento Portland, e ainda por fases cristalinas de analcite, uma rocha natural que seria o motivo da durabilidade destes. No decorrer do seu trabalho, desenvolveu um novo ligante formado por aluminossilicatos moídos e resíduos industriais de origem alcalina, que denominou de “solo-cimento” [7].

Contudo, foi na sequência de vários incêndios catastróficos em França, nos anos 70, envolvendo materiais de construção comuns, que surgiu a necessidade da comunidade científica procurar e desenvolver um novo material que apresentasse grande capacidade de resistência ao calor e que em simultâneo fosse anti inflamável. Foi esse facto que levou ao grande impulso no desenvolvimento dos ligantes de ativação alcalina, através dos trabalhos desenvolvidos pelo engenheiro químico Joseph Davidovits. No decorrer dos seus estudos, este autor concluiu que as pirâmides egípcias teriam sido construídas com ligantes produzidos à mão, obtidos através de uma mistura de calcário proveniente de Gizé com hidróxido de sódio previamente produzido, misturando água, cal e carbonato de sódio [2].

No seguimento dos seus trabalhos, Davidovits desenvolveu e patenteou os ligantes de ativação alcalina, tendo criado em 1979, o termo “geopolímero” para caracterizar estes novos materiais de estrutura amorfa que, tal como os polímeros, possuem a capacidade de se transformar, policondensar e adotar diferentes formas a baixas temperaturas. Sendo denominada de geopolimerização a reação química produzida num meio altamente alcalino, onde a sílica e a alumina reagem e criam polímeros com ligações do tipo polissialato (Si-O-Al-O), [2,8].

Os geopolímeros podem assim definir-se como sendo polímeros inorgânicos e de estrutura amorfa a semi-cristalina, obtidos a partir da polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica (precursores). Este contém um elevado teor de aluminossilicatos, que são ativados por uma solução aquosa de elevada alcalinidade (ativadores). O mecanismo de geopolimerização, denominado de ativação alcalina, consiste na dissolução e policondensação, ocorridos através de uma reação exotérmica.

A composição química e mineralógica dos precursores, quantidade e concentração dos compostos alcalinos, temperatura e idade de cura condicionam a qualidade do geopolímero. Os produtos obtidos por calcinação, como cinzas volantes, metacaulino ou lamas residuais originam geopolímeros com boas características, visto serem ricos em aluminossilicatos. O ativador pode ser simples, constituído por uma única substância, ou composto, constituído por várias substâncias [9,10].

2.2. Vantagens e desvantagens dos geopolímeros

Como já foi referido, o cimento Portland além de uma deficiente durabilidade, apresenta um fraco desempenho ambiental aquando da sua produção, pois são emitidas para a atmosfera grandes quantidades de CO₂. O CO₂ é um gás prejudicial ao ambiente, pois representa 60% das emissões de gases que levam ao aquecimento global e conseqüente efeito de estufa. A indústria do cimento é responsável por 5% das emissões mundiais de CO₂ e, desta forma, o desenvolvimento dos geopolímeros nasce da necessidade de descobrir um material com melhores capacidades mecânicas bem como de melhores características ecológicas [1,8], uma vez que se verifica que na produção de uma tonelada de cimento Portland é libertada uma tonelada de CO₂ para a atmosfera, enquanto para produzir uma tonelada de ligantes ativados a partir de metacaulino são produzidas 0,180 toneladas de CO₂ e, se os ligantes forem produzidos com cinzas volantes a emissão é nove vezes menor que as emissões do cimento Portland [2].

Outra das vantagens dos geopolímeros é o facto de poderem ser produzidos a partir de resíduos industriais com aluminossilicatos amorfos na sua constituição, sendo assim uma boa alternativa aos cimentos tradicionais, uma vez que se minimizam os impactos ambientais da deposição destes materiais [2,11]. Para além disso, cerca de 55% da crosta terrestre é constituída por aluminossilicatos, presentes na maioria das rochas e dos solos resultantes da desagregação física e química destas, logo a matéria-prima para obtenção dos geopolímeros é praticamente inesgotável [2].

É ainda referido que outra das vantagens da fabricação dos geopolímeros deve-se ao facto de poderem incorporar metais tóxicos na sua constituição, pois as propriedades físicas e químicas dos geopolímeros sugerem que as matrizes da sua estrutura são adequados para a imobilização

destes. Embora esta incorporação só possa ser aplicada de forma otimizada, os testes de libertação de metais realizados após a imobilização na matriz geopolimérica apresentaram resultados positivos [12-14].

É ainda importante referir que os geopolímeros possuem uma estrutura inorgânica, que lhes permite adquirir uma excelente estabilidade e uma baixa condutividade térmica, o que leva a que apresentem melhores desempenhos energéticos do que o cimento Portland e que sejam passíveis de utilização em locais onde seja necessária resistência a altas temperaturas [3,15-17].

Além das vantagens já referidas são ainda apontadas outras tais como:

- Cura e endurecimento célere mas controlável e boa capacidade de moldagem na produção de diferentes formas superficiais [8];
- Resistência à ação de soluções ácidas e salinas [18];
- Resistência à abrasão e à ação de cloretos e preservação natural dos aços devido ao elevado pH [11,19];
- Resistência térmica até 1000°C sem emissão de gases tóxicos no seu aquecimento, baixa condutividade térmica e baixa retração [20];
- Resistências à compressão superiores ao cimento Portland [16].

Os materiais utilizados no decorrer do presente trabalho, como é o caso das lamas residuais, vidro moído, metacaulino e cinzas volantes, são resíduos industriais e o seu reaproveitamento permite diminuir o impacto ambiental negativo da sua deposição à superfície e contribui para a diminuição do nível de emissões de gases para o efeito de estufa [15].

Em termos de desvantagens deste tipo de ligantes prendem-se essencialmente com o custo de fabrico superior ao cimento Portland, o conhecimento limitado do seu processo de formação, devido à grande complexidade e variedade de composições químicas e mineralógicas dos constituintes, a necessidade de utilização de soluções alcalinas com hidróxidos e silicatos, que são prejudiciais para a saúde, o aparecimento de eflorescências devido à presença das soluções alcalinas e a falta de normalização técnica para a sua utilização [16,21-24].

2.3. Aplicações dos geopolímeros

Os geopolímeros apresentam um grande potencial em termos de sustentabilidade ecológica quando comparados com os cimentos correntes, sendo bastantes as áreas científicas onde podem ser utilizados.

Joseph Davidovits [2] apresentou uma vasta lista de aplicações possíveis dos ligantes geopoliméricos, que dependem das estruturas químicas destes. Essa lista apresenta aplicações como:

- Materiais resistentes ao fogo;
- Isolamento térmico de painéis e paredes;
- Artefactos decorativos;
- Materiais de construção e pavimentação;
- Tijolos e telhas cerâmicos;
- Itens refratários resistentes ao choque térmico;
- Materiais de fundição;
- Argamassas e betões geopoliméricos;
- Materiais compósitos resistentes ao fogo;
- Infraestruturas de reparação e reforço;
- Aplicações de alta tecnologia à prova de fogo;
- Indústria aeronáutica e automóvel.

Segundo van Jaarsveld *et al.* [12,23] é recomendada a utilização de ligantes geopoliméricos quando surge a necessidade de estabilizar grandes volumes de resíduos, o que faz com que estes sejam opções atraentes para as aplicações industriais simples. Ainda segundo este autor, os ligantes geopoliméricos podem ser utilizados em diversas funções tais como [12]:

- Barragens e estabilização de taludes;
- Cofragens de elementos estruturais simples;
- Superfícies impermeáveis para aterros ou reservatórios;
- Superfícies de cobertura para lixeiras com capacidade de resistência suficiente para suportar a ações inerentes;
- Reforço de túneis para a segurança necessária na atividade mineira;
- Construções de superfícies estruturais como lajes e aplicação em estradas;
- Barreiras intermitentes horizontais em grandes massas de resíduo;
- Preenchimentos de vazios em minas.

De acordo com Mendonça [13] perspectiva-se a utilização de ligantes geopoliméricos em funções não estruturais, pois observou-se que estes materiais têm melhores características que os betões convencionais em termos de isolamento térmico e acústico.

2.4. Mecanismo de geopolimerização

O mecanismo de ativação alcalina defendido por vários autores é o processo de policondensação e depende das características dos precursores e dos ativadores alcalinos. Então, a escolha dos precursores, que são materiais ricos em aluminossilicatos, bem como dos ativadores alcalinos, determinam a qualidade da ativação alcalina.

Segundo Glukhovsky *et al.* [25], o mecanismo de ativação alcalina consiste em reações de destruição-condensação. Este processo tem início com a ruptura das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al devido ao aumento do pH aquando da adição de metais alcalinos à solução. Desta forma, originam-se unidades estruturais instáveis que sofrem interações entre si, formando uma estrutura coagulada a partir da qual ocorrem processos de policondensação. Numa terceira fase, estes processos de policondensação conduzem à formação de uma estrutura condensada.

Semelhante mecanismo se verificou na ativação do metacaulino e das cinzas volantes em soluções de elevada alcalinidade. O mecanismo de ativação tem início através de um processo exotérmico de dissolução, onde se dá a ruptura das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al, seguido da destruição das estruturas, designado por indução, e por fim dá-se a condensação originando uma estrutura polimérica ordenada com elevada resistência mecânica. Observou-se ainda que este mecanismo é semelhante ao processo de formação dos zeólitos, embora dando origem a polímeros com estrutura amorfa a semi-cristalina [18,23,26].

Este mecanismo de ativação alcalina foi estudado através de testes de libertação de calor, por calorimetria de condução isotérmica, durante a ativação alcalina do metacaulino com hidróxido de sódio. Nesta análise, foram identificados vários picos de libertação calor. O primeiro pico deve-se à dissolução do metacaulino, em seguida verifica-se um período de indução com baixa libertação de calor e por fim, verifica-se a ocorrência de um pico exotérmico bem definido relacionado com a formação da estrutura final, dependente da concentração do NaOH. Além disso, é importante salientar que quando a concentração de NaOH é maior ou igual a 10M os perfis das curvas são muito semelhantes, tal como se pode ver na figura 2.1 [27].

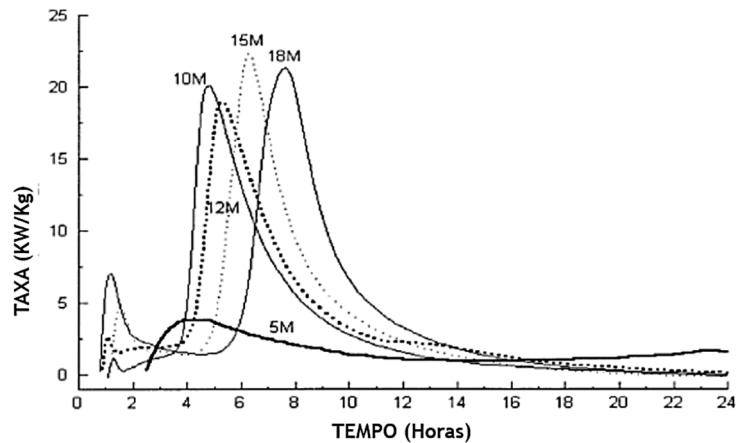


Figura 2.1: Liberação de calor em amostras ativadas com hidróxido de sódio com concentração 5, 10, 12, 15 e 18 M (adaptado de Alonso e Palomo [27]).

Segundo Krizan e Zivanovic [28], que estudaram a liberação de calor através calorimetria de condução isotérmica em escórias de alto-forno ativadas alcalinamente, o processo de hidratação é influenciado pelo teor de sódio e de sílica, pois quanto maiores estes forem maior será o nível de hidratação. Estes autores concluíram que o processo tem início com a destruição das ligações Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si, Ca-O e Mg-O da escória, seguida de uma segunda fase onde se forma uma camada de Si-Al em toda a superfície dos grãos da escória e por fim dá-se a formação dos produtos de hidratação.

De acordo com Joseph Davidovits [2,8], o processo químico da geopolimerização baseia-se em materiais como silico-aluminatos e polissialatos (grande cadeia molecular constituída de silício, oxigénio e alumínio), onde sialato é uma abreviatura de óxido aluminossilicato. Os polissialatos são polímeros em cadeia e anel, com Si^{4+} e Al^{3+} , em coordenação tetraédrica com oxigénio, variando entre o estado amorfo e semi-cristalino. Segundo este autor os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigénios.

Para estes estados, Joseph Davidovits determinou e denominou as estruturas tridimensionais silico-aluminato dos geopolímeros, como pode ver-se na figura 2.2:

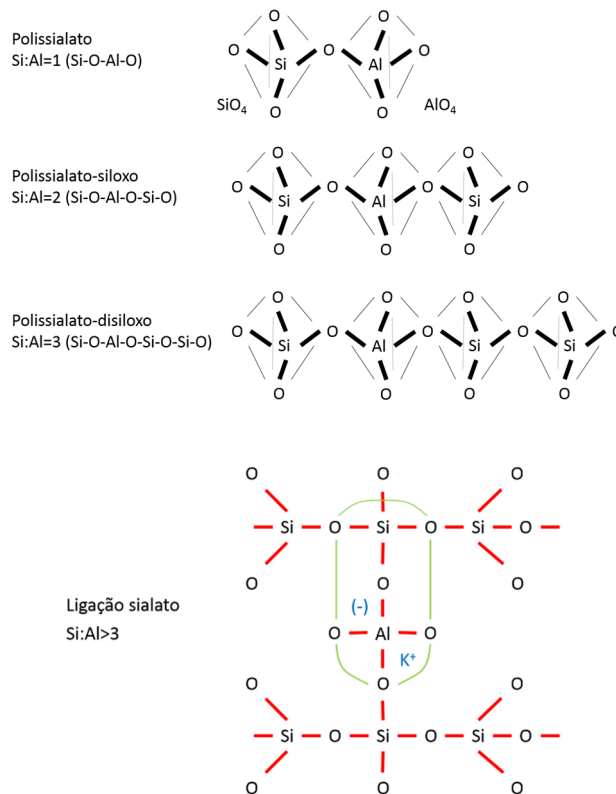


Figura 2.2: Tipos de polissialato (adaptado de Joseph Davidovits [4]).

A rede sialato consiste em aniões $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ com ligação tetraédrica alternada, partilhando oxigénios nos vértices. Esta rede necessita de iões positivos na estrutura, tais como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ , para compensar a sua carga elétrica negativa. Os polissialatos têm as seguintes fórmulas empíricas [2,8]:

$$M_n\{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2\}_n, w\text{H}_2 \quad (2.1)$$

Onde M é um catião como Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , n é o grau de polimerização, z é um número inteiro 1, 2, 3, ou superior, que determina o tipo de resultado geopolimérico, isto é, se z é igual a 1, a rede será um polissialato padrão, se z é igual a 2, a rede será um polissialato-siloxo, se z é igual a 3, a rede será polissialato-disiloxo, e se z for maior que 3 a rede será uma ligação sialato e w é o número de moléculas de água associadas (grau de hidratação) [2,8].

Torgal [3] estudou a ativação alcalina das lamas residuais das minas da Panasqueira e observou que existe uma grande complexidade nesta reação, pois as fases de dissolução e de condensação acontecem quase em simultâneo. Esse facto impede que seja possível proceder à análise de cada uma delas em separado, pela impossibilidade de se conseguir “congelar” a reação. Este autor utilizou uma quantidade de sódio superior à de outros autores devido à baixa superfície específica das lamas e à necessidade de ativadores com elevadas concentrações para se conseguir um aumento da dissolução.

Zhang *et al.* [29] utilizaram uma mistura composta por lamas residuais e cinzas volantes, ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio, e concluíram que a razão Si/Al e a concentração do hidróxido de sódio têm um efeito significativo nas propriedades mecânicas e microestruturais dos geopolímeros. A razão Si/Al deve ser controlada, sendo ideal ter uma razão Si/Al igual a 1,2 ou 3 para se obterem melhores propriedades. Já em relação à concentração do hidróxido de sódio, quanto maior esta for, maior será a resistência apresentada pela mistura.

Por seu lado, Kamaloo *et al.* [30], realizaram estudos acerca do efeito das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ e $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde R é o Na ou o K, em ligantes geopoliméricos ativados a partir de metacaulino, e concluíram que as condições otimizadas eram 1,0-1,2; 0,6-1; 10-11 e 3,6-3,8, respetivamente.

Assim, tendo em conta tudo o que foi acima mencionado, defende-se que o mecanismo de ativação alcalina ocorre através de uma reação exotérmica num meio altamente alcalino, onde se desenvolve uma reação de polimerização de compostos ricos em aluminossilicatos segundo a seguinte cronologia [9]:

- 1) Fase de dissolução - destruição das ligações covalentes devido aos iões hidróxido OH⁻ do ativador alcalino;
- 2) Fase de orientação e transporte - destruição da estrutura química inicial e formação de uma mistura de iões que são sujeitos a processos de orientação e transporte, onde a fase líquida tem particular importância;
- 3) Fase de policondensação - formação de pequenos núcleos de coagulação que evoluem para processos de precipitação massiva de gel, rapidamente endurecidos, levando a uma estrutura final praticamente amorfa.

Além disso, verificou-se que os geopolímeros apresentam composição química idêntica à dos zeólitos, mas com estrutura amorfa. Os zeólitos formam-se na natureza através da deposição de cinzas vulcânicas em meios líquidos alcalinos e definem-se como um sendo aluminossilicatos cristalinos hidratados, de metais alcalinos ou alcalinoterrosos, como sódio, potássio ou cálcio, com estrutura química constituída por tetraedros de sílica e alumina, ligados por iões de oxigénio. Uma das diferenças é que no caso dos zeólitos a reação é lenta e em fase aquosa abundante, o que favorece a formação de cristais, enquanto no caso dos geopolímeros a reação é rápida e em fase líquida mínima, por isso são praticamente amorfos. Outra diferença é que enquanto os zeólitos se formam em sistemas hidrotérmicos fechados, os geopolímeros podem formar-se em condições de temperatura e pressão ambientes [7].

A temperatura de cura e a escolha da solução alcalina são essenciais na ativação dos geopolímeros, pois interferem na rapidez das reações. Soluções com hidróxidos desenvolvem-se mais lentamente do que soluções com silicatos solúveis, onde as reações se sobrepõem originando em simultâneo, a dissolução das ligações covalentes, a acumulação dos produtos de

reação e a policondensação das estruturas [16]. As condições de temperatura ideais para a produção de geopolímeros variam entre 15 a 90°C em condições de pressão atmosférica [15].

2.4.1. Precursores

Com o decorrer de um grande número de estudos que se vêm desenvolvendo acerca dos ligantes geopoliméricos, verifica-se uma ampla gama de materiais utilizados como precursores desde escórias de alto-forno, cinzas volantes, metacaulino, lamas residuais, argilas, entre outros, materiais que têm na sua constituição sílica e alumina em quantidades elevadas, sendo ideais para que se dê a geopolimerização.

As escórias de alto-forno possuem como seus principais constituintes SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO e Fe_2O_3 , e são produzidas pela indústria siderúrgica que utiliza o minério de ferro como matéria-prima para a produção do aço. Além da sua composição química rica em aluminossilicatos, apresentam uma elevada reatividade, e quando são arrefecidas rapidamente possuem na sua microestrutura cerca de 95% de material vítreo, características que as torna propícias para a ativação alcalina. Para além disso, apresentam a vantagem de serem rentáveis e poderem ser produzidas num curto espaço de tempos e a temperatura ambiente [31].

As cinzas volantes têm origem na combustão do carvão mineral. Estas são habitualmente utilizadas na indústria cimenteira e são compostas predominantemente por aluminossilicatos amorfos, sendo assim um material com excelentes capacidades para gerar a geopolimerização [32-34]. Vargas *et al.* [35], desenvolveram um trabalho acerca de argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes, ativadas alcalinamente com uma solução combinada de NaOH e Ca(OH)_2 expostas a diferentes condições de cura e verificaram que estas desenvolviam boas capacidades mecânicas, com resistências iniciais elevadas, embora verificando, em alguns casos, um decréscimo ao longo do tempo.

O metacaulino é um material obtido através da queima do caulino, que é exposto a um tratamento térmico, cujas temperaturas variam entre os 600 e 800°C. Este é muito utilizado em ligantes ativados alcalinamente, pois é composto essencialmente por SiO_2 e Al_2O_3 [36]. Joseph Davidovits [37] utilizou o metacaulino como fonte de aluminossilicatos na produção de geopolímeros e concluiu que o método de calcinação do caulino é simples e que quando se expõe o metacaulino a uma temperatura de 800°C durante um período de 6 horas, este apresenta as características ideais para ser utilizado na produção de geopolímeros, pois a sua reatividade é incrementada. O processo de ativação alcalina do metacaulino também foi estudado por Palomo *et al.* [18]. Estes autores analisaram a estabilidade destes materiais quando expostos a soluções agressivas tais como, água desionizada, água do mar, soluções de sulfato de sódio e soluções de ácido sulfúrico e observaram que estes agentes agressivos tinham pouco efeito negativo sobre a evolução da microestrutura e da resistência destes materiais.

Num estudo comparativo entre geopolímeros fabricados com cinzas volantes e com metacaulino, expostos a elevadas temperaturas, concluiu-se que em ambos os casos se verificavam boas características de resistência. Contudo, ao contrário do que acontece com os geopolímeros resultantes do metacaulino, os geopolímeros fabricados com cinzas volantes apresentam um grande número de pequenos poros que permite a fácil libertação de humidade quando aquecidos, fazendo com que os danos da matriz geopolimérica sejam mínimos [36].

As lamas residuais resultam da atividade mineira e têm sido alvo de vários estudos com vista à sua utilização como precursores no processo de ativação alcalina. Estas apresentam um elevado teor de silício e alumínio e representam um grave problema ambiental e ecológico, uma vez que, o armazenamento deste material ocupa grandes áreas de terra e leva a elevados custos monetários. Em estudos com lamas residuais das minas da Panasqueira, ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, concluiu-se que estas apresentam excelentes qualidades na produção de geopolímeros, apesar de não serem totalmente reativas [3,15].

Recentemente têm sido feitos estudos com a mistura de mais do que um precursor no processo de ativação alcalina, bem como com calcinação dos precursores, o que permite aumentar a reatividade dos materiais com aluminossilicatos, e por consequência, aumentar a capacidade do geopolímero, obtendo-se para ambos os casos resultados satisfatórios [16]. Num desses estudos, Zhang *et al.* [29], para além das lamas residuais, misturaram cinzas volantes e utilizaram hidróxido de sódio como ativador alcalino. Este autor tinha como objetivo medir as propriedades físicas e mecânicas do geopolímero, efeito da razão Si/Al, a alcalinidade e o efeito do tempo de cura e concluiu que as lamas residuais são um material de construção viável e promissor no processo de ativação alcalina devido ao seu forte teor de aluminossilicatos. Filipe [16] estudou a ativação alcalina de argamassas geopoliméricas produzidas com lamas residuais das minas da Panasqueira incorporando diferentes percentagens de vidro moído na mistura e aplicando diferentes condições de cura às amostras. Foram utilizadas lamas naturais e lamas com tratamento térmico, e concluiu que as que apresentavam melhores resultados eram as primeiras. Concluiu ainda que as misturas com percentagens de vidro moído inferiores a 25% apresentam melhores características mecânicas.

2.4.2. Ativadores

Como já foi referido, o mecanismo de ativação alcalina é uma reação de polimerização de precursores ricos em aluminossilicatos que ocorre em meio alcalino. Os precursores reagem com as substâncias alcalinas originando um rápido endurecimento da mistura [18]. Este facto despertou o interesse da comunidade científica, que vem estudando desde há alguns anos a ativação alcalina, focando-se essencialmente nas ligações de materiais ricos em aluminossilicatos [5].

O tipo de ativador alcalino é fundamental na formação e desempenho dos geopolímeros e estes podem ser classificados como ativadores simples (com apenas um ativador) ou compostos (com mais do que um ativador). Os ativadores compostos geralmente apresentam melhores características, em relação aos ativadores simples sem silicato. Na presença deste composto, a reação de ativação dá-se de uma forma mais rápida, vez que estes contêm uma maior quantidade de sílica, originando-se assim, um geopolímero com melhores características [18]. Para além disso, a necessidade de equilibrar as cargas negativas provocadas pelos iões Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros, torna a escolha do ativador e respetiva concentração variável, uma vez que a utilização excessiva de ativador pode originar formação de carbonato de sódio, caso a mistura se encontre em contacto com o ar [38].

Outro fator importante para a qualidade final dos geopolímeros reside na concentração de hidróxido de sódio utilizada. É recomendado utilizar uma concentração entre os 8 e 12M e combinar o hidróxido de sódio com silicato de sódio, uma vez que dá origem a uma mistura com forte ligação entre a matriz geopolimérica e os agregados e com poucos poros [32,39].

Por seu lado, Torgal *et al.* [3,24], desenvolveram ligantes obtidos por ativação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira e concluíram que o tipo de ativador, sólido ou líquido, a concentração do hidróxido e a razão entre silicatos e hidróxidos têm que ser bem definidos. Refere ainda que perante razões mássicas silicato de sódio/hidróxido de sódio de 2:1 e 1,5:1 e 3:1, as presas são quase instantâneas, não podendo sequer ser moldadas, pois possivelmente contêm uma maior quantidade de material não hidratado devido ao menor tempo de dissolução e à viscosidade do silicato de sódio.

2.4.3. Características da microestrutura

A difração de raios-X (XRD), a espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e a microscopia eletrónica de transmissão (TEM) são técnicas muito utilizadas na análise das características microestruturais e mineralógicas de ligantes geopoliméricos. Contudo, a aplicação destas técnicas nem sempre é fácil, sendo que muitas vezes é difícil chegar a conclusões, pois as amostras de ligantes geopoliméricos apresentam um elevado grau de amorfismo e uma grande complexidade microestrutural [13].

A XRD ocorre quando um feixe de raios-X é difratado após embater num cristal, de seguida, os ângulos de refração podem ser medidos e a informação obtida permite-nos analisar a estrutura dos materiais. Desta forma, conclui-se que esta técnica é muito importante na identificação de compostos cristalinos, assim como na determinação do tamanho, perfeição e orientação dos cristais. A XRD é bastante utilizada em aluminossilicatos ativados alcalinamente, pois é útil para identificar novas fases na microestrutura dos materiais e também para definir o grau da

reação de formação de novos materiais, sendo ainda possível, através dessa técnica, avaliar o grau de amorfismo em qualquer zona do espectro [40]. Através desta técnica é possível observar características da reação de polimerização, porém a quantidade de informações obtida é limitada, devido à natureza amorfa dos geopolímeros [38]. Materiais não cristalinos apresentam geralmente um halo difuso entre $2\theta = 20$ e 45 [41].

Através da XRD concluiu-se que a geopolimerização das cinzas volantes não dissolve os cristais, pois ao comparamos os espectros do gel, resultante da ativação alcalina dos aluminossilicatos, com os dos geopolímeros já endurecidos, verificou-se que as fases onde se encontravam os cristais permaneceram [32]. Para além disso, através da XRD, também foram identificados na microestrutura da matriz geopolimérica, quartzo, mulita, hematita e trona, fases cristalinas comuns nas cinzas volantes, no entanto, verificou-se a existência de reduções significativas nos picos característicos destes compostos [42].

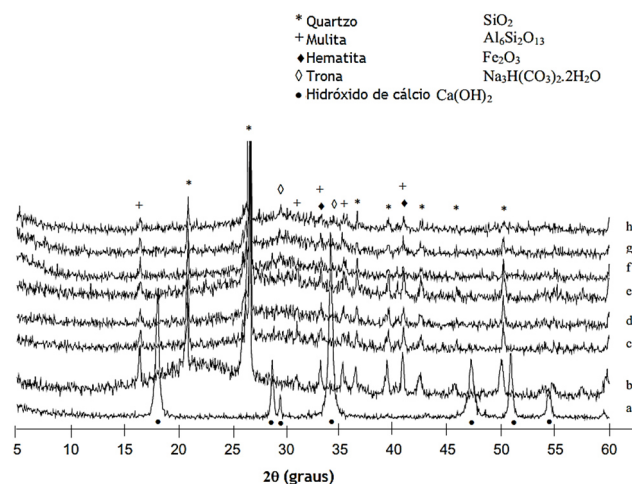


Figura 2.3. Espectros de difração de raios-X obtidos por Vargas *et al.* [42].

Também foram realizados estudos de XDR em materiais geopoliméricos produzidos a partir de lamas residuais. Nestes, pretendia-se confirmar a presença da fase cristalina dos materiais alcalinos. Tal como no caso dos materiais geopoliméricos resultantes de cinzas volantes, determinou-se que as fases cristalinas (quartzo e muscovita) detetadas inicialmente nas lamas residuais, permaneceram aparentemente inalteradas após a ativação alcalina. Também se verificou que as amostras continham principalmente SiO₂ e Al₂O₃. Por fim, concluiu-se que após a ativação se verificava uma diminuição na razão SiO₂/Al₂O₃ e aparecimento de Na₂O, resultante da adição do ativador de NaOH à mistura. Verificou-se ainda que após 7 dias de imersão em água o SO₃ não era detetado, indicando assim que este foi completamente dissolvido em água, enquanto o Na₂O é reduzido substancialmente depois de 21 dias de imersão em água, o que indica que a maior parte dos cátions Na⁺ não se combinam integralmente durante a reação química de geopolimerização [43,44].

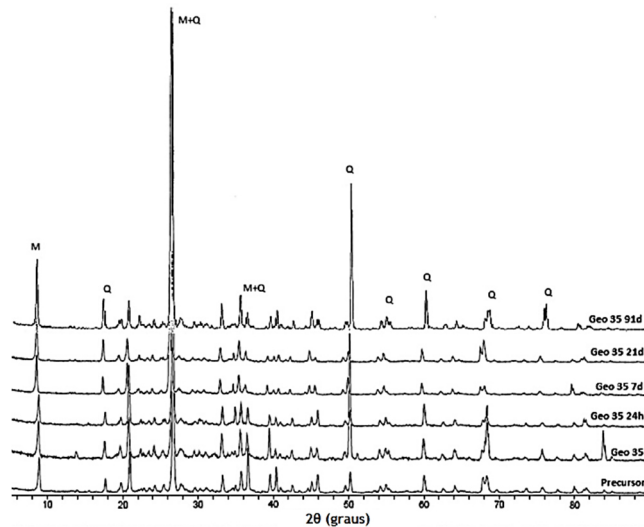


Figura 2.4: Espectros de difração de raios-X obtidos por Silva *et al.* [43,44].

Outra análise possível é através da utilização de FTIR, onde se podem determinar os grupos funcionais e arranjos entre átomos de aluminossilicatos presentes nos materiais geopoliméricos. Geralmente as bandas vibracionais entre Al-OH encontram-se nos intervalos de 915-920 cm^{-1} , entre as ligações de Si-O nos intervalos 693-710, 752-760 e 1010-1110 cm^{-1} , dos grupos hidroxilos ficam entre 3500-4000 cm^{-1} e a banda indicada de Si-O-Al fica em 810 cm^{-1} [41]. Vargas *et al.* [42] utilizaram análises de FTIR para compreensão do desenvolvimento das características microestruturais e mineralógicas durante a ativação alcalina de cinzas volantes. Este estudo revelou vibrações na banda 1000 cm^{-1} do espectro de uma das amostras. Isto indica a ocorrência de reações que podem conduzir a alterações na microestrutura do gel de silicato de alumínio (ν Si-O-Al), levando a que a resistência das amostras diminua ao longo do tempo.

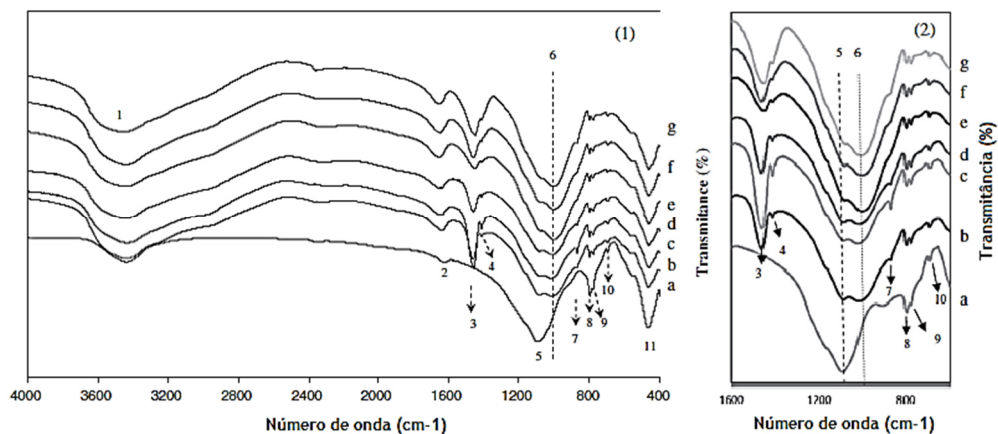


Figura 2.5: Espectros de infravermelhos obtidos por Vargas *et al.* [42].

De acordo com a análise FTIR realizada em amostras de lamas residuais das minas da Panasqueira e geopolímeros com diferentes condições de cura, Silva *et al.* verificaram que a vibração mais forte ocorreu na banda 950-1200 cm^{-1} . Esta banda é característica de ligações T-

O-T (T representa Al ou Si) e de vibrações de alongamento assimétricas Si-O, embora a posição desta dependa da razão Si/Al da mistura. Os autores observaram que a dissolução do precursor na solução alcalina leva ao desenvolvimento de um gel cimentício rico em Al e Si, justificado pelo elevado teor de íons Al_3^+ e Si_4^+ na fase inicial da geopolimerização e pelo aparecimento de vibrações na bandas 950 e 1000 cm^{-1} , características de ligações Si-O-Si e Al-O-Si [43,44].

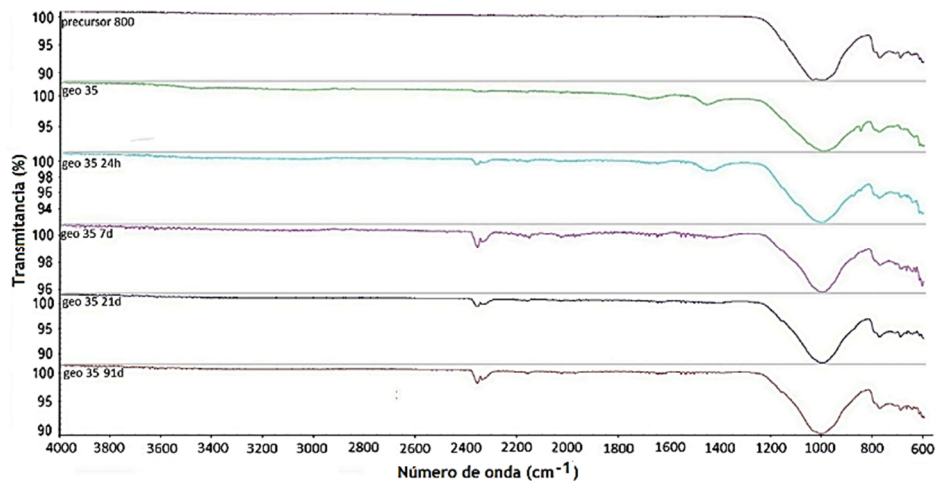


Figura 2.6: Espectros de infravermelhos obtidos por Silva *et al.* [43,44].

Por seu lado, as técnicas de microscopia, como o SEM e o TEM, fornecem uma descrição visual da microestrutura, o que torna possível visualizar regiões detalhadas que são resultado do processo de geopolimerização. Através do SEM pode também ser realizada uma análise de EDX, técnica que permite uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) permite analisar o material em micrómetros e com isso é possível adquirir informações e descrições físicas e mecânicas da microestrutura de materiais cristalinos e amorfos [38].

Vários estudos têm sido realizados visando analisar a morfologia dos materiais que originam os geopolímeros. Um desses estudos foi realizado por Centeio [15] onde este autor analisou a morfologia das partículas das lamas residuais das minas da Panasqueira e verificou que estas apresentam preferencialmente partículas com formato arredondado, com diversas dimensões, podendo no entanto verificar-se a presença de partículas de formato alongado.

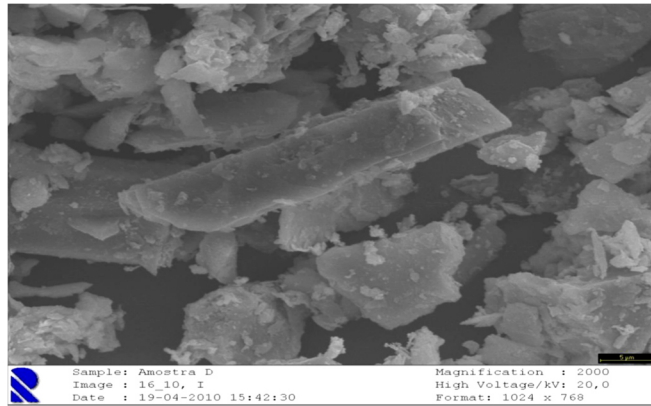


Figura 2.7: Microestrutura das lamas residuais das minas da Panasqueira obtida por Centeio [15].

A morfologia do vidro moído foi também analisada e verificou-se que este apresenta partículas com formatos irregulares, mas que contudo existe uma predominância de partículas alongadas e pontiagudas, verificando-se também uma aglutinação das partículas de menores dimensões. O autor observou ainda que o vidro moído apresentava um tamanho de partículas muito inferior em relação às lamas residuais das minas da Panasqueira [16].

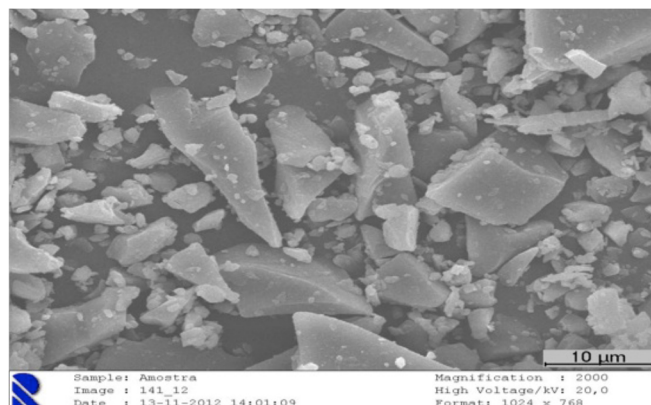


Figura 2.8: Microestrutura do vidro moído obtida por Filipe [16].

Através de outros estudos realizados com SEM, também foi possível concluir que materiais sintetizados com diferentes tipos de matérias-primas são estruturalmente semelhantes, porém é possível identificar as mudanças que neles ocorrem. As estruturas dos geopolímeros sintetizados com cinzas geralmente são mais fortes e duras e contêm um maior número de partículas que não reagem, enquanto os materiais sintetizados com metacaulino possuem uma estrutura mais densa e com raras partículas de matéria-prima que não reagem, no entanto em ambos os materiais é possível identificar a fase gel que se forma, observando-se uma mudança na estrutura do material de origem [20,22].

Vargas *et al.* [42], efetuaram uma análise SEM das matrizes de duas misturas com cinzas volantes, ativadas a partir de diferentes quantidades de Ca(OH)_2 e verificaram a presença de

dois géis de aluminossilicato. Por um lado a primeira amostra, com menor quantidade de Ca(OH)_2 , desenvolveu um gel maciço de aluminossilicato ao longo do tempo, enquanto a segunda amostra, com maior quantidade de Ca(OH)_2 , exibiu um gel esponjoso a partir dos 28 dias, resultando num material com piores características.

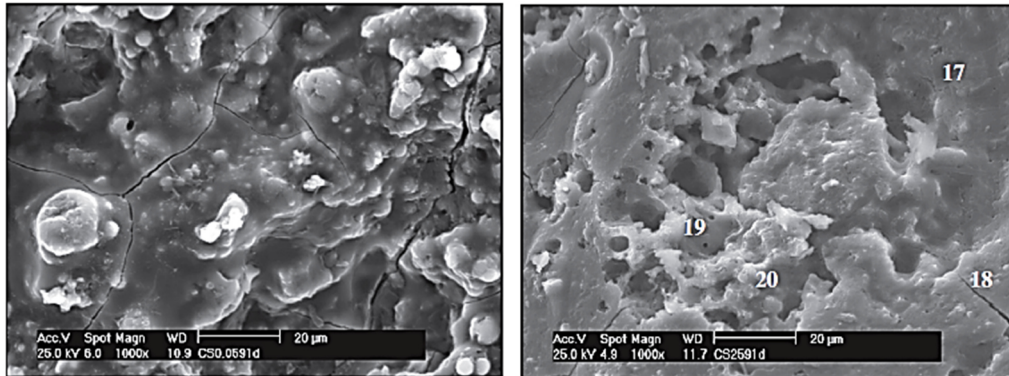


Figura 2.9: Microestruturas obtidas através do SEM por Vargas *et al.* aos 91 dias [42].

De acordo com Boca Santa [14], que estudou o desenvolvimento de geopolímeros obtidos através de cinzas pesadas e metacaulino através da análise de SEM, é possível observar que as amostras com menores concentrações de NaOH apresentam fissuras e material que não reagiu, enquanto nas amostras com maior concentração de NaOH se verifica que a matéria-prima reagiu em maior proporção, formando uma matriz mais densa e com maior grau de geopolimerização. Os poros que aparecem nas amostras são típicos de geopolímeros sintetizados com cinzas, pois as cinzas possuem na sua microestrutura algumas partículas ocas que reagem parcialmente ao serem ativadas, formando poros na matriz geopolimérica.

Ainda de acordo com o mesmo autor, através da análise de EDX é possível identificar os principais componentes existentes nos geopolímeros: Si e Al, em maiores proporções e, pequenas quantidades de Na, Fe e Ca [39].

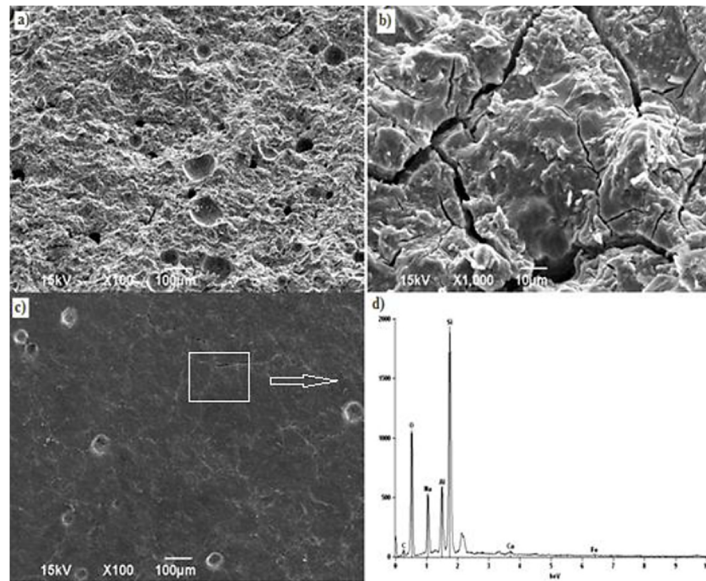


Figura 2.10: Microestrutura da mistura com cinzas pesadas e metacaulino após ativação: a) fratura com aumento de 100x, b) fratura com aumento 1000x, c) superfície com aumento 100x e d) análise quantitativa por EDX [14].

Na figura 2.11 obtida através de SEM por Fernández-Jiménez *et al.*, podem observar-se em (a) as características morfológicas originais das cinzas volantes que consistem em séries de partículas esféricas vítreas de diferentes dimensões, geralmente ocas, embora algumas contenham outras partículas de dimensão inferior no seu interior. Em (b) observam-se as primeiras alterações detetadas na microestrutura das cinzas resultantes da dissolução alcalina, onde as esferas menores estão quase intactas ou aparecem dentro de outras esferas maiores, dependendo do grau e local de reação. Nesta fase inicial do processo, a solução alcalina dissolve parte da casca das esferas, expondo as pequenas partículas ao ataque alcalino [45].

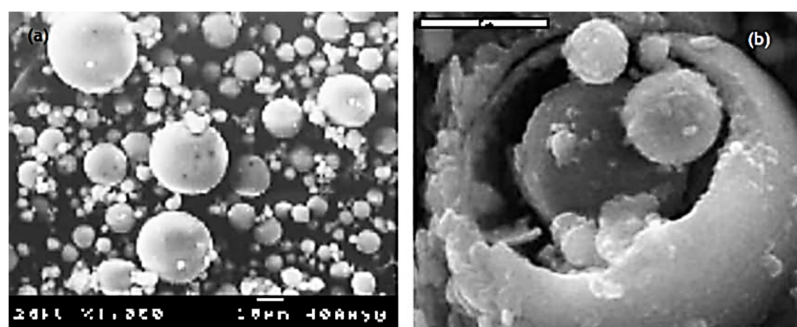


Figura 2.11: Imagens SEM obtidas por Fernández-Jiménez *et al.* [45]: (a) cinzas volantes originais, (b) cinzas volantes ativadas com NaOH ao fim de 5h.

Na figura 2.12 observam-se as cinzas numa fase mais adiantada da reação. Em (a) verifica-se que o produto principal da reação é um gel aluminossilicato de sódio que vai originar uma matriz cimentícia. Observa-se ainda que nem todas as partículas pequenas reagiram com a solução alcalina, sendo observável três tipos de comportamentos, as partículas que reagiram,

partículas que reagiram parcialmente e partículas que não reagiram. Em (b) observa-se que as esferas vão reagindo lentamente e, além disso, nesta fase verifica-se uma ausência de reação nas concavidades das partículas, estando estas vazias ou com as partículas no seu interior agora a reagir, indicando uma reação completa [45].

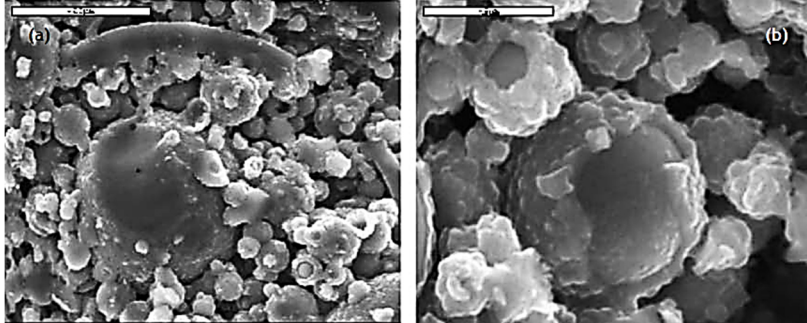


Figura 2.12: Imagens SEM obtidas por Fernández-Jiménez *et al.* [45] das cinzas volantes ativadas com NaOH ao fim de 20h; (a) processo reativo das esferas maiores, (b) detalhes da reação de algumas esferas pequenas.

Para além de SEM, Fernández-Jiménez *et al.* também efetuaram estudos em TEM. A figura 2.13 é uma imagem de TEM das cinzas volantes ativadas com NaOH onde se observa que a morfologia esférica de algumas partículas das cinzas volantes é evidente. As características mais interessantes observadas são obtidas a partir da observação dos restos de uma grande partícula esférica de cinzas volantes, que foram submetidos a um longo processo de reação, sendo que estes incluem uma crosta semicircular, parcialmente permeável. Na parte interior da partícula grande verificam-se algumas partículas pequenas, com cerca de 25-35 μm de diâmetro, que estão indicadas com setas e que estão incorporados no gel de aluminossilicato de sódio produzido durante o processo de reação [45].

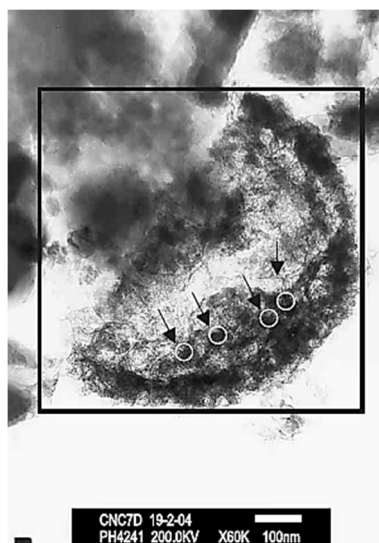


Figura 2.13: Imagem de TEM da ativação das cinzas volantes com NaOH [45].

Duxson *et al.* [46], realizaram uma análise de TEM num betão geopolimérico obtido a partir de metacaulino com uma razão Si/Al de 2,15. Verificaram pequenos grupos de gel de aluminossilicato dispersos no interior de uma rede altamente porosa, confirmando as expectativas da morfologia da estrutura em gel. Os tamanhos destes grupos são, em média, cerca de 5-10 μm . Embora a estrutura dos geopolímeros seja habitualmente amorfa, verificaram-se fases cristalinas nas misturas efetuadas.

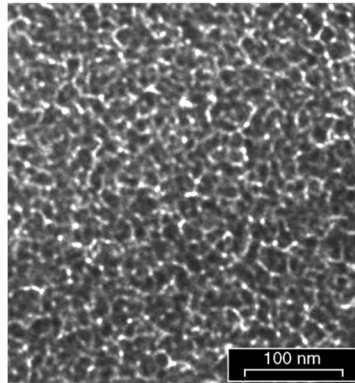


Figura 2.14: Imagem obtida através de TEM para geopolímeros com razão Si/Al 2.15 [46].

2.4.4. Influência da temperatura e humidade

Como já foi referido o termo geopolímero caracteriza materiais que têm capacidade de se transformar e ser trabalhados a baixas temperaturas e com elevada resistência térmica, sendo que o mecanismo de geopolimerização ocorre através de uma reação exotérmica. A composição química e mineralógica do material precursor, temperatura, idade de cura e concentração de compostos alcalinos condicionam a qualidade dos geopolímeros.

A temperatura de cura e a escolha da solução alcalina são essenciais na ativação alcalina dos geopolímeros, pois interferem na velocidade das reações [16], sendo que as condições de temperatura ideais na produção de geopolímeros variam entre 15 a 90°C em condições de pressão atmosférica [15]. Desta forma, pode-se dizer que a temperatura é um fator muito importante no processo de geopolimerização pois o aumento da temperatura acelera a velocidade de reação o que resulta numa maior capacidade de resistência. A cura acelerada aumenta a resistência mecânica uma vez que a energia necessária para a dissolução dos materiais aluminossilicatos se trata de um processo endotérmico. Contudo um aumento acentuado da temperatura provoca uma redução rápida de humidade o que se torna prejudicial na formação dos geopolímeros [47].

As propriedades térmicas dos ligantes geopoliméricos ainda não são totalmente compreendidas e assim sendo, é fundamental aperfeiçoar esse conhecimento para atender às necessidades das aplicações a dar a estes materiais. Portanto, é importante compreender a evolução dos ligantes

geopoliméricos durante a exposição térmica, incluindo encolhimento térmico, cristalização, condutividade térmica e resistência mecânica a temperaturas elevadas [48].

Assim, a evolução dos ligantes geopoliméricos durante o aquecimento é um fator crítico na determinação da sua adequação e desempenho para as aplicações a que se destinam. Num estudo com ligantes geopoliméricos obtidos através de metacaulino, com razões Si/Al entre 1,15 e 2,15 verificou-se que o aumento da razão Si/Al diminui a temperatura inicial [49]. Para conhecer a evolução das misturas realizou-se um estudo com taxas de aquecimento entre 1 e 20°C min⁻¹ onde se concluiu que a densificação aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, provavelmente devido à retenção de água na mistura [50].

Pavel Rovnanik [51] estudou o efeito da temperatura e do tempo de cura no desenvolvimento da resistência mecânica de geopolímeros à base de metacaulino e concluiu que a temperatura e o tempo de cura têm um papel importante, fundamentalmente na definição e endurecimento das argamassas. As argamassas curadas a temperatura elevada atingiram a definição e endurecimento em apenas 4 horas, enquanto as argamassas curadas a 10°C demoraram 4 dias. No entanto, as argamassas curadas a temperaturas elevadas apresentaram um maior volume de poros e logo menor resistência mecânica final.

Também foram realizados outros estudos que visavam medir a capacidade dos ligantes geopoliméricos para resistirem a altas temperaturas, onde se concluiu que estes são extremamente resistentes a altas temperaturas e apresentam poucas ou nenhuma alteração, numa observação realizada até 1400°C. Em contraste, ligantes geopoliméricos ativados com misturas com sódio apresentavam uma retração linear quando expostos a temperaturas elevadas, onde se observaram duas regiões distintas de encolhimento, a partir de aproximadamente 100°C e 600°C, sendo estas regiões de mudança física indicativas de mudanças estruturais que ocorrem no interior do material [52,53].

Num estudo acerca da temperatura de reação da ativação alcalina dos geopolímeros foram utilizados termopares, embebidos no interior da mistura. O estudo dividiu-se em três etapas, sendo que numa primeira se tentou perceber se a reação que ocorre no interior da mistura era uniforme, seguindo-se uma fase em que se estudou se o volume de mistura influencia as medições, terminando com uma fase em que foi simulada a história da temperatura medida na fase anterior, através de um banho de água quente. Nesse estudo concluiu-se então que o perfil de temperatura interior da mistura é uniforme e que essa temperatura interior é tanto maior quanto maior for o volume da mistura. [4].

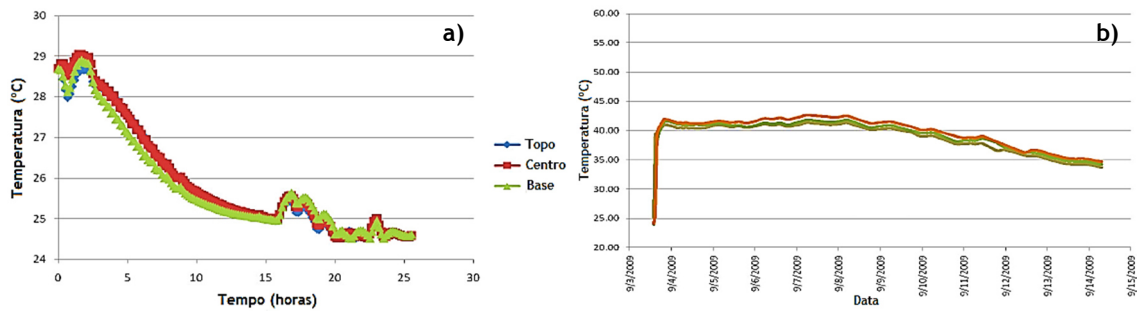


Figura 2.15: Variação de temperatura interior de geopolímeros, a) mistura geopolimérica com 5L de volume, num período de 24h e b) mistura geopolimérica com 1 m³ de volume, num período de 12 dias, adaptado de Vaidya *et al.* [4].

Num estudo acerca da evolução térmica de geopolímeros obtidos a partir de metacaulino, verificou-se que a perda de peso dos geopolímeros pode ser assumida como sendo dependente da perda de água, ou por evaporação de água livre ou condensação de grupos hidroxilo, sendo que este valor aumenta com a razão Si/Al. O limite superior da temperatura de perda de peso diminui à medida que a razão Si/Al das misturas aumenta [48].

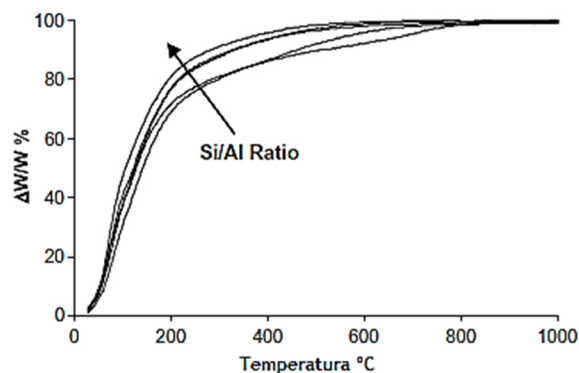


Figura 2.16: Perda de peso dos ligantes geopoliméricos medidos da temperatura ambiente até 1000°C. A seta indica o aumento da taxa de perda de peso com o aumento das razões Si/Al 1,15-2,15 [48].

Por seu lado Skavára *et al.* [54] estudaram as propriedades de betão geopolimérico derivado de cinzas volantes. As amostras foram curadas de duas formas, uma a temperatura ambiente e 40% de humidade relativa e outra em soluções de NaCl, MgSO₄, e NaSO₄. Não houve perda de massa devido ao ciclo gelo/degelo, no entanto, foi verificada uma perda da sua resistência de cerca de 70%, após 150 ciclos. Quando o betão geopolimérico foi exposto a altas temperaturas apresentou uma rotura dúctil.

Num estudo acerca das propriedades de retenção de água em geopolímeros porosos à base de metacaulino, para o uso em aplicações de refrigeração, concluiu-se que as propriedades físicas e mecânicas são afetadas pela razão H₂O/Al₂O₃, onde o aumento desta razão leva a um aumento

da absorção de água e volume de poros, originando uma diminuição da densidade e da resistência mecânica. A retenção de água depende do tamanho dos poros, pois quanto maiores estes forem maior será a taxa de libertação de água [55].

Foi realizado um outro trabalho acerca das impedâncias de sais e ácidos alcalinos para avaliar a possibilidade de medição da humidade relativa das amostras através de sensores. As impedâncias foram medidas a várias temperaturas e humidades. Os resultados deste trabalho estão representados graficamente na figura 2.17, onde se verifica que os valores de impedância dos sais e ácidos analisados têm a seguinte ordem $H < Cs < Rb < K < Na < Li$. Esta ordem é inversa á ordem da condutividade elétrica destes sais e ácidos [56].

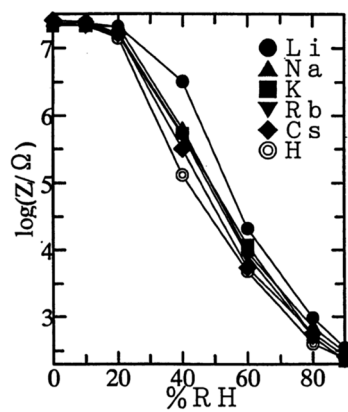


Figura 2.17: Impedância em função da humidade relativa para sais e ácidos alcalinos [56].

Capítulo 3 - Estudo dos materiais utilizados

3.1. Considerações gerais

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados no decorrer do trabalho, desde materiais como lamas residuais das minas da Panasqueira, vidro moído, metacaulino, cinzas volantes, cortiça e ativadores alcalinos como silicato e hidróxido de sódio, entre outros materiais.

Tal como já foi referido no capítulo anterior, Torgal [3] utilizou lamas residuais das minas da Panasqueira ativadas com silicato e hidróxido de sódio, utilizando apenas lamas calcinadas na produção de ligantes geopoliméricos. Por outro lado, Centeio [15] e Filipe [16] elaboraram nos seus estudos, misturas ativadas alcalinamente com lamas calcinadas e lamas no seu estado natural, apenas desagregadas, e concluíram que em ambos os casos se verificavam boas características mecânicas.

Os processos de ativação alcalina são bastantes diversificados e dependem do tipo e concentração do ativador e da utilização de ativadores simples ou compostos. Pinto [41] estudou dois grupos de ativadores alcalinos, os ativadores simples com hidróxido de sódio ou de potássio e os ativadores compostos, formados por misturas de hidróxido e silicato de sódio. Segundo Palombo [26], as soluções alcalinas com silicatos solúveis de sódio ou de potássio, apresentam reações com taxas mais elevadas que as soluções com apenas hidróxidos e desse modo, o desenvolvimento mecânico é mais rápido em soluções com silicatos solúveis.

3.2. Precursores

Tendo em conta estudos realizados anteriormente, utilizou-se como precursor principal lamas residuais de minas, mais concretamente lamas residuais das minas da Panasqueira, mas devido ao grau de amorfismo, bem como à reatividade limitada deste material, utilizou-se uma mistura de precursores para corrigir essas limitações. Os restantes precursores escolhidos, de forma a incrementar a reatividade das misturas, foram vidro moído, metacaulino e cinzas volantes.

3.2.1. Lamas residuais

As lamas residuais utilizadas no presente trabalho são obtidas através da exploração das minas da Panasqueira. Estas provêm da produção de concentrado de volfrâmio, também denominado de “ouro negro” devido à importância económica que teve em tempos passados, e cassiteritas.



Figura 3.1: Vistas das escombreyras das minas da Panasqueira.

As minas localizam-se nos contrafortes sul da Serra da Estrela, no concelho da Covilhã, entre os maciços de S. Pedro do Açor e da Gardunha, a poente da depressão da Cova da Beira. O nome das minas deriva de uma planta herbácea da família das gramíneas, denominada de panasco, muito frequente na região onde estas se encontram [57].



Figura 3.2: Minas da Panasqueira, a) vista do topo das escombreyras e b) zona de descarga de lamas do interior da mina, no momento da recolha.

A história das minas está extremamente ligada à história do país, sendo influenciadas por fatores económicos, desenvolvimento da sociedade e pelas grandes Guerras, entre outros. A exploração da mina teve o seu início em 1898, e tornou-se conhecida como uma das maiores a nível mundial na exploração de volfrâmio, sendo o auge de exploração durante as duas Guerras Mundiais (1914-1918 e 1939-1945) e a Guerra da Coreia (1950-1953), pois o volfrâmio é um conhecido endurecedor de aços, utilizado no fabrico de armamento. Apesar já não ter o fulgor do passado, são ainda extraídas anualmente grandes quantidades de agregados, das quais grande parte são lamas residuais, que não têm qualquer tipo de aproveitamento e que são depositadas nas barragens das minas. Atualmente essas descargas são efetuadas na barragem nº 2, sendo que a barragem nº 1 já se encontra desativada e a barragem nº 3 encontra-se ainda inativa [57], informação que pode ser visualizada na figura 3.3.



Figura 3.3: Vista aérea das minas da Panasqueira com a localização das 3 barragens. Fonte Google Maps, retirado em setembro de 2014.

A recolha das lamas realizou-se no dia 2 de junho de 2014, na barragem nº 2, próximo da zona de descarga que se verificava na altura, de modo a obter uma amostragem o mais fresca possível. Procedeu-se ainda à recolha de 6 amostras diferenciadas, em zonas diferentes da barragem, para se proceder a uma análise comparativa de constituição química entre elas. A localização dos pontos de recolha das 6 amostras pode ser visualizada na figura 3.4.

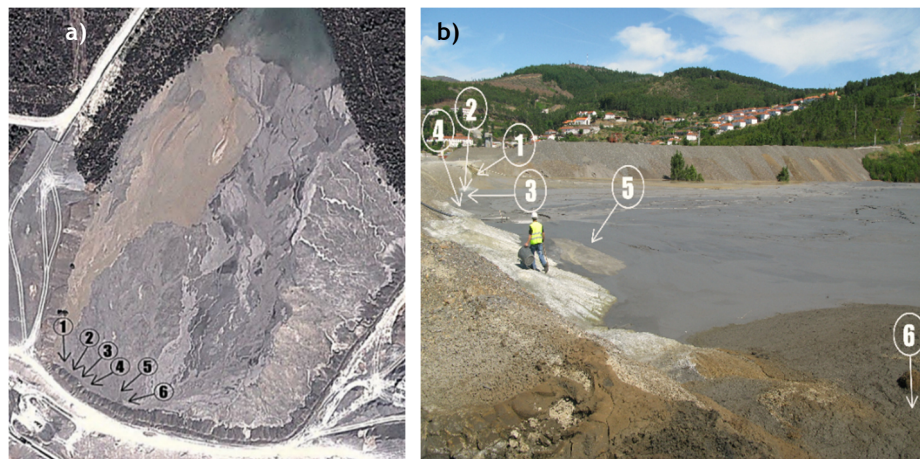


Figura 3.4: Localização das amostras recolhidas na barragem nº 2, a) vista aérea obtida através do Google Maps, em setembro de 2014 e b) vista no local no dia da recolha.

Foram recolhidos cerca de 300 kg de lamas destinadas à execução de provetes para os estudos do presente trabalho, bem como cerca de 0,5 kg de cada uma das 6 amostras diferenciadas. A

amostragem maior, de 300 kg, utilizada na elaboração dos provetes do presente trabalho, foi recolhida junto às zonas assinaladas com os números 2, 3 e 4 na figura 3.4.

As lamas recolhidas foram tratadas de modo a serem utilizadas no presente trabalho, passando por vários processos, desde secagem em estufa, moagem em moinho de bolas e finalmente peneiração no peneiro de 250 μm , sendo a sua granulometria abaixo desse valor, uma vez que quanto mais fino for este material maior será a sua reatividade. O aspeto das lamas residuais no decorrer do seu processamento é apresentado na figura 3.5.

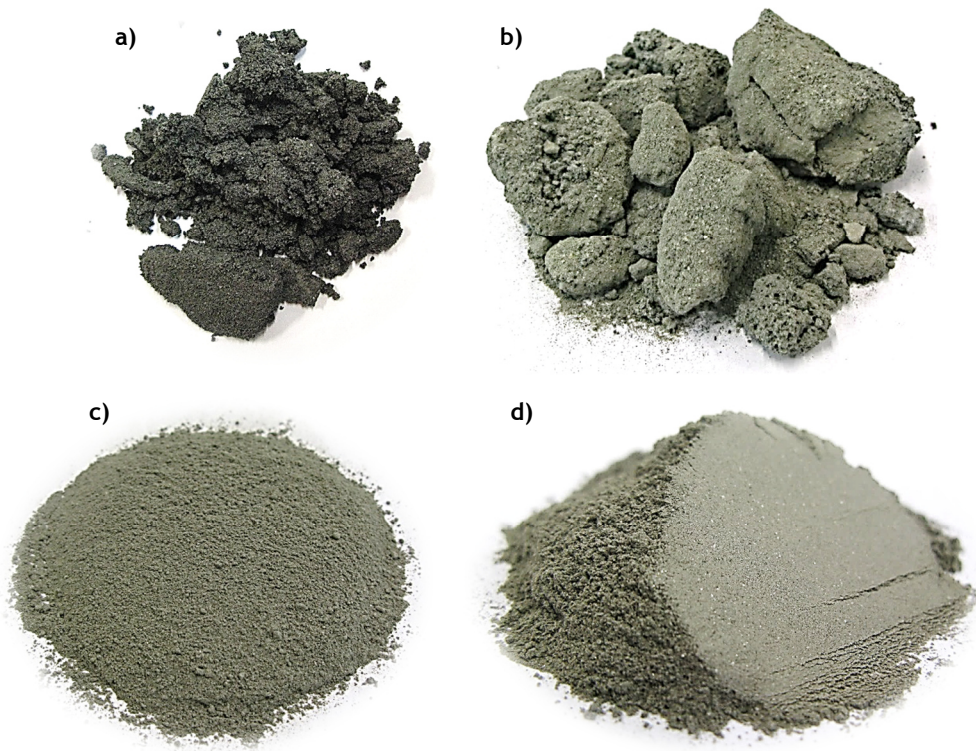


Figura 3.5: Aspeto das lamas residuais das minas da Panasqueira, a) no momento da recolha, b) após secagem, c) após moagem e d) após peneiração.

3.2.2. Vidro moído

Para a obtenção do vidro moído utilizado, procedeu-se a uma recolha e reciclagem de garrafas de vidro de variadas colorações. O processo de reciclagem inicia com a retirada de rótulos, colas e quaisquer materiais não vítreos, seguindo-se um processo de secagem e, após as garrafas estarem devidamente secas, são quebradas. Posteriormente os vidros partidos são colocados no moinho de bolas para se obter um material mais fino e homogéneo. Após estar moído, o vidro foi peneirado, sendo neste trabalho utilizado o vidro que passou no peneiro de 125 μm .



Figura 3.6: Aspeto do vidro moído utilizado.

3.2.3. Metacaulino

O metacaulino obtém-se através de desidroxilação do caulino, processo no qual se verifica uma perda de água substancial na constituição deste, o que leva a uma alteração da coordenação do alumínio com o oxigénio. O metacaulino é um produto amorfo, de características pozolânicas, que quando misturado com NaOH origina um material cimentício [41].

Caracteriza-se por ser um pó branco, que contem uma percentagem significativa de partículas inferiores a 2 μm , com uma finura compreendida entre a das cinzas volantes e a do fumo de sílica. As propriedades pozolânicas do metacaulino dependem da natureza dos minerais argilosos, do tipo de tratamento térmico e da finura do material, sendo que quando mais esbranquiçada for a cor do metacaulino maior será o seu grau de pureza [58].



Figura 3.7: Aspeto do metacaulino utilizado.

3.2.4. Cinzas volantes

As cinzas volantes são um subproduto obtido nas centrais termoelétricas a partir da queima de carvões pulverizados, por precipitação electrostática ou mecânica das poeiras arrastadas pelos gases de combustão da queima. Este material apresenta propriedades pozolânicas e reage na

presença de hidróxidos e água. A qualidade das cinzas volantes depende do tipo de carvão e da caldeira utilizada, sendo que as cinzas que apresentam propriedades pozolânicas podem ser utilizadas na produção de betões. São constituídas por um pó fino, formado por partículas esféricas e vítreas, composto essencialmente por sílica e alumina, compostos essenciais no processo de geopolimerização [59].

As cinzas volantes utilizadas no presente trabalho foram utilizadas em trabalhos experimentais anteriores realizados na Universidade da Beira Interior (UBI) [60]. Estas cinzas foram cedidas pela central de betão pronto, Betão Liz, situada no concelho da Covilhã e foram produzidas na central termoelétrica do Pego, em Abrantes. O aspeto das cinzas é apresentado na figura 3.8.



Figura 3.8: Aspeto das cinzas volantes utilizadas.

3.3. Ativadores

Os ativadores geopoliméricos podem ser simples, constituídos por uma única substância, ou compostos, constituídos por duas ou mais substâncias, sendo que os ativadores compostos apresentam melhores características em relação a ativadores simples pois a reação dá-se de uma forma mais rápida porque contém uma maior quantidade de sílica, o que origina um geopolímero com melhores características [18].

Assim sendo, e tendo em conta estudos realizados anteriormente optou-se por utilizar como ativador geopolimérico uma mistura composta com hidróxido e silicato de sódio.

3.3.1. Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio para além de dissolver os aluminossilicatos pelo aumento do pH também compensa a carga elétrica dos aluminatos e a utilização deste produto em combinação com silicato de sódio, forma um ativador alcalino mais eficaz.

Todas as soluções de hidróxido de sódio utilizadas neste trabalho foram produzidas no Laboratório de Durabilidade do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura (DECA), na UBI. Para o cálculo da quantidade de NaOH teve-se em conta o seu grau de pureza de 97,5%, presente em cada uma das concentrações utilizadas. O procedimento de cálculo foi o seguinte:

$$C = \frac{n}{v} \leftrightarrow n = C * v \quad (3.1)$$

$$n = \frac{m}{M} \leftrightarrow m = n * M \quad (3.2)$$

Para cada uma das concentrações foi produzido 1L de NaOH, o que dá um volume (v) de 1dm³. Para a massa molar (M) do NaOH considerou-se 40 g/mol, e assim sendo, para uma concentração (c) de 10M, por exemplo, obtém-se:

$$n = 10 * 1 = 10 \text{ mol de NaOH} \quad (3.3)$$

$$m = 10 * 40 = 400 \text{ g de NaOH} \quad (3.4)$$

Como a pureza do NaOH é de 97,7% obteve-se um valor de 410,26 g de NaOH para um volume de 1L e uma concentração de 10M. Em seguida colocou-se a o NaOH juntamente com cerca de 800 mL de água destilada num copo com um agitador magnético, e ligou-se o agitador até o hidróxido de sódio se dissolver completamente. Após esta operação colocou-se a solução num balão volumétrico e por fim adicionou-se os mL de água destilada necessários para preencher o balão volumétrico de 1L.

Nas restantes concentrações utilizou-se o mesmo processo, alterando unicamente a quantidade de NaOH, sendo que tudo o resto se manteve igual ao exemplo anterior.

3.3.2. Silicato de sódio

A necessidade da utilização do silicato de sódio prende-se com o facto da maioria dos materiais precursores não conterem sílica reativa em quantidade suficiente para a geopolimerização, o que se verifica com as lamas residuais, como é mostrado por Torgal [3], durante os estudos realizados sobre a reatividade deste material, onde concluiu ser indispensável o uso deste ativador na composição das misturas com este material.

O silicato de sódio é obtido através da fusão da areia siliciosa (SiO₂) com carbonato de sódio ou potássio (Na₂CO₃ ou K₂CO₃) entre 1100 e 1200 °C e, onde o vidro resultante é dissolvido com vapor de alta pressão, formando um líquido transparente viscoso. Também pode ser obtido a partir de carbonato de sódio e dióxido de silício, com libertação de dióxido de carbono.

O silicato de sódio utilizado no presente trabalho foi fornecido pela LuxCitania e possui a designação silicato de sódio D40, tendo uma aparência transparente viscosa. Na tabela 3.1, fornecida pelo fabricante na ficha técnica do produto, é apresentada a sua composição química:

Tabela 3.1: Composição química do silicato de sódio (valores em percentagem).

Composto	%
SiO ₂	27,3 a 28,3
Na ₂ O	8,2 a 8,6
Al ₂ O ₃	< 0,4

Como se pode verificar, o silicato de sódio possui uma quantidade considerável de sílica e óxido de sódio, compostos benéficos para o processo de geopolimerização.

3.4. Regranulado de cortiça expandida

O regranulado de cortiça expandida é um produto resultante do fabrico de placas de aglomerado de cortiça expandida. Este material foi fornecido em sacas de +/- 50L pela Sociedade Central de Produtos de Cortiça, Lda - Sofalca, localizada no concelho de Abrantes.



Figura 3.9: Regranulado de cortiça expandida utilizado.

O regranulado de cortiça expandida possui diversas aplicações quer no setor da construção, quer em outros setores como a agricultura, por exemplo, apresentando as seguintes características técnicas:

Tabela 3.2: Características técnicas do regranulado de cortiça expandida.

Caraterísticas técnicas	
Peso específico	70 a 80 Kg/m ³
Coefficiente de condutividade térmica	0,044 W/mK
Granulometrias possíveis	0/2 0/15 0/10 1/2 2/4 2/9 4/8 3/15 mm

No caso do presente trabalho, utilizou-se regranulado de cortiça expandida com uma granulometria de 2 a 9 mm, sendo aconselhável humedecer as superfícies da cortiça antes de adicioná-las às misturas quer de cimento ou de outros tipos de argamassas.

3.5. Cimento Portland

No presente trabalho utilizou-se cimento Portland para a elaboração de algumas misturas. O cimento utilizado foi um cimento Portland CEM I 42,5R da Secil, que apresenta como constituição química, 95 - 100 % de clínquer Portland e 0 - 5 % de outros constituintes, e é apresentado como tendo um elevado calor de hidratação [61].

Tabela 3.3: Características do cimento Portland CEM I 42,5R [61].

Características químicas		
Propriedades	Método de Ensaio	Valor Especificado
Perda ao Fogo	NP EN 196-2	≤ 5,0 %
Resíduo Insolúvel	NP EN 196-2	≤ 5,0 %
Teor de Sulfatos (em SO ₃)	NP EN 196-2	≤ 4,0 %
Teor de Cloretos	NP EN 196-21	≤ 0,1 %
Características Mecânicas		
Resistência à Compressão (MPa)		
Resistência aos primeiros dias	Resistência de referência	NP EN 196-1
2 dias	28 dias	
≥ 20	≥ 42,5 e ≤ 62,5	
Características Físicas		
Propriedades	Método de Ensaio	Valor Especificado
Princípio de Presa	NP EN 196-3	≥ 60 min
Expansibilidade	NP EN 196-3	≤ 10 mm

3.6. Areia

Para a elaboração das misturas com cimento Portland surgiu a necessidade de utilizar areia. A areia utilizada, trata-se de uma areia 0/4, natural rolada, proveniente do rio Tejo, recolhida na zona de Abrantes. Foi cedida pela empresa de betão pronto, Betão Liz, localizada no Parque Industrial do Canhoso, concelho da Covilhã.



Figura 3.10: Aspeto da areia utilizada.

3.7. Brita

Foi utilizada brita com as granulometrias de 3/6 e 6/15 mm, para a elaboração das misturas com cimento Portland. A brita utilizada foi fornecida pela pedreira da Capinha, localizada no concelho do Fundão, e é resultante da exploração de granito realizada por esta pedreira.



Figura 3.11: Aspeto das britas utilizadas, a) brita 3/6 e b) brita 6/15.

Capítulo 4 - Trabalho experimental

4.1. Considerações gerais

Neste capítulo, numa primeira fase, procede-se à caracterização física dos materiais utilizados no decorrer do trabalho, informação fundamental para uma correta interpretação dos resultados obtidos. Materiais como lamas residuais das minas da Panasqueira, vidro moído, metacaulino, cinzas volantes e cortiça e ativadores alcalinos como silicato e hidróxido de sódio, entre outros, foram objeto de estudo neste capítulo.

Ao mesmo tempo, apresentam-se também os ensaios realizados e equipamentos utilizados para tal. Diversos ensaios e equipamentos são apresentados neste capítulo, desde moinhos de bolas, um microscópio eletrónico de varrimento, um picnómetro a hélio, um permeabilímetro de Blaine, um equipamento de granulometria a laser, termopares, um *data logger* de aquisição de dados, um higrómetro *data logger* e uma câmara termográfica.

Numa segunda fase, procede-se à descrição dos ensaios preliminares do trabalho, realizados para se obter uma metodologia que permita concretizar o objetivo do presente trabalho. Os ensaios preliminares consistiram em medições de humidade e temperatura com argamassas de cimento Portland, medidas durante a fase de hidratação do cimento, para uma posterior comparação entre esta argamassa e as misturas geopoliméricas. Estes trabalhos iniciaram com a utilização de um higrómetro *data logger* que permite a medição conjunta de temperatura e humidade relativa das misturas. Em seguida, passou-se para a utilização conjunta do higrómetro e de termopares tipo K, para uma observação e comparação dos resultados e problemas verificados na fase anterior. Por fim, passou-se para a utilização unicamente de termopares tipo K, com as argamassas de maiores dimensões.

Finalmente, procedeu-se à monitorização de temperatura em ligantes geopoliméricas, utilizando a metodologia que se considerou mais correta nos passos anteriores. As misturas apresentavam um volume de 500 cm³, sendo colocadas no interior de uma caixa de XPS, para evitar uma influência exterior. Em cada mistura, foram colocados termopares no seu interior para monitorizar a temperatura, sendo também colocado um termopar a medir a temperatura exterior e outro a medir a temperatura no interior da caixa. Foram ainda realizados ensaios termográficos, para uma análise da homogeneidade das misturas, e de resistência à compressão, para uma análise da qualidade das misturas desenvolvidas.

4.2. Processamento e caracterização dos materiais

Neste ponto procede-se à descrição dos equipamentos, bem como dos ensaios realizados para se proceder à caracterização dos materiais utilizados, apresentando-se os resultados obtidos.

Como já foi referido, as características dos ligantes geopoliméricos dependem de diversos fatores, tais como a composição da mistura e as condições a que a mesma é exposta, por exemplo. Em estudos anteriores acerca de ligantes geopoliméricos é indicado que estes dependam das seguintes premissas [50,51]:

- Natureza dos materiais constituintes (precursor, ativador e agregados);
- Finura dos materiais, quanto mais fino for o material maior será a sua superfície específica, e assim, maior será a sua reatividade, o origina um melhor geopolímero;
- A razão entre o silicato de sódio e o hidróxido de sódio;
- Condições de cura, como temperatura e tempo de cura.

4.2.1. Moagem

Para se proceder ao processamento das lamas residuais e do vidro moído, recorreu-se a moinhos de bolas. Para as lamas residuais utilizou-se um moinho de bolas, para se obter uma maior finura do material e assim aumentar a sua reatividade. Já para o vidro moído, de forma a quebrar e moer este material, recorreu-se a um moinho de bolas, denominado de Los Angeles, existente no Laboratório de Construção do DECA da UBI, que pode ser visto na figura 4.1.



Figura 4.1: Los Angeles, a) vista do interior cuba, b) vista geral do moinho de bolas e c) bolas de aço colocadas no interior para moer os materiais, comparadas com a dimensão de uma moeda de € 0,10.

O moinho de bolas é um dispositivo tubular oco rotativo, revestido a Neoprene e é utilizado em diversas indústrias, tais como as do cimento, as dos metais não ferrosos, as dos vidros e das cerâmicas. A moagem pode ser realizada em ambiente húmido ou seco, sendo que no presente trabalho se optou pelo ambiente seco.

O processo de moagem do vidro inicia com a retirada de rótulos, colas e quaisquer materiais não vítreos, seguindo-se um processo de secagem. Após as garrafas estarem secas, são quebradas em pedaços e colocadas dentro da cuba, juntamente com as bolas de aço, apresentadas na figura 4.1 c). Após várias horas de moagem, obtém-se uma mistura mais ou menos homogênea de um pó fino de vidro, sendo que quanto maior for o ciclo de moagem, menor será a dimensão média das partículas, além disso, a dureza do material e a dimensão média pretendida são também determinantes para a determinação do ciclo de moagem. No presente trabalho optou-se por um ciclo de moagem de 24h.

4.2.2. Peneiração

No processamento das lamas residuais e do vidro moído, realizou-se uma peneiração destes materiais, com o objetivo de reduzir a granulometria destes e obter um material mais homogêneo, de forma a aumentar a sua superfície específica e como tal a sua reatividade, parâmetro determinante no processo de geopolimerização.



Figura 4.2: Peneiros utilizados na preparação dos materiais.

O processo de peneiração foi realizado através de peneiros ISO [62], com 20 cm de diâmetro, previamente limpos. Para o vidro moído recorreu-se a vibração mecânica, utilizando os peneiros de 250 e 125 μm , sendo o material utilizado o que passou no peneiro de 125 μm . No caso das lamas residuais optou-se por uma peneiração manual, começando por peneirar as lamas no peneiro de 500 μm para as desagregar e por fim no peneiro de 250 μm para obter o material final a utilizar no presente trabalho. Ambos os materiais foram previamente secos em estufa a 100°C durante um período de 24h.

4.2.3. Composição química

As composições químicas das lamas residuais, do vidro moído e do metacaulino foram obtidas através de um ensaio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), no Centro de Ótica da UBI, através de um Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM), o microscópio eletrónico Hitachi S-3400N. Por sua vez, a composição química das cinzas volantes foi fornecida pelo fabricante, a partir de ensaios de autocontrolo efetuados por esta entidade.

O microscópio eletrónico de varrimento consiste numa câmara para colocação da amostra, que funciona em vácuo e num sistema eletrónico e de obtenção de imagens. Após secagem, os corpos de prova são colocados em resina epóxi de baixa viscosidade, que preenche os vazios e consolida a estrutura do provete, seguidamente são submetidos a vácuo, e por fim são polidos para eliminar o excesso de resina. Depois, para assegurar uma boa impregnação após a fase polimento, as amostras voltam novamente a ser colocadas em resina seguindo todos os passos subsequentes, descritos anteriormente [63].

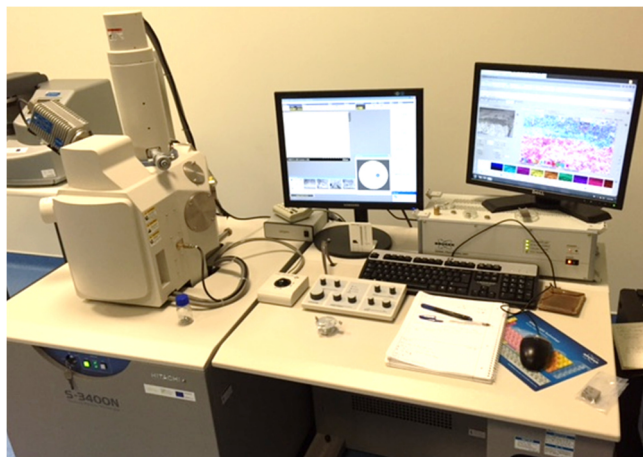


Figura 4.3: Equipamento de microscopia eletrónica de varrimento, Hitachi S-3400N.

O ensaio consiste na incidência de um feixe de eletrões sobre a amostra, que faz com que os eletrões externos dos átomos e os iões constituintes sejam excitados, mudando por consequência de nível energético. Ao retornarem a posição inicial, libertam a energia adquirida, que por sua vez é emitida em comprimento de onda pelo espectro de raios-X, sendo então medida a energia associada a esse eletrão. Os eletrões dos átomos possuem energias diferentes e, deste modo, através do ponto de incidência do feixe, é possível determinar quais os elementos químicos presentes num determinado local, e assim definir a composição química dos materiais [64].

Na tabela 4.1 apresenta-se a composição química elementar das lamas residuais e do vidro moído.

Tabela 4.1: Composição química elementar das lamas residuais e do vidro moído.

Amostras	Lamas Residuais							Vidro moído
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Média	
Elemento	%	%	%	%	%	%	%	%
Na	2,81	1,33	1,51	0,60	0,00	0,00	1,04	-
Mg	4,46	2,36	0,00	1,21	0,00	0,00	1,34	-
Al	11,83	12,84	10,10	9,72	12,60	10,46	11,26	-
Si	20,91	22,46	22,30	24,13	23,85	19,34	22,17	34,50
S	3,34	2,55	4,42	3,65	2,35	5,34	3,61	-
K	3,21	4,45	2,90	3,39	3,39	3,46	3,47	0,58
Ca	0,00	1,92	0,71	0,00	0,54	0,74	0,65	7,06
Ti	0,00	0,39	0,38	0,40	0,65	0,40	0,37	0,03
Fe	5,88	4,53	8,48	6,98	6,97	9,96	7,13	0,27
Zn	0,00	0,00	0,00	1,05	0,42	1,54	0,50	0,00
As	0,00	0,00	2,30	2,05	1,66	2,85	1,48	-

Observa-se que as amostras das lamas residuais apresentam composições elementares semelhantes, sendo os compostos mais significativos silício e alumínio. As amostras 2 e 5 apresentam valores superiores relativamente às restantes, enquanto a amostra 6 apresenta os valores mais baixos, considerando valores combinados entre os dois compostos referidos. Há ainda a notar a presença de ferro e potássio e que existe uma quantidade de enxofre nas amostras que não pode ser desprezável, pois é prejudicial à qualidade das misturas.

Verifica-se também que o vidro moído, que é um material pertencente da classe dos sodocálcicos, é composto essencialmente por silício e cálcio. Na tabela 4.2 é apresentada a composição química de óxidos dos diferentes precursores.

Tabela 4.2: Composição química de óxidos dos precursores.

Amostras	Lamas residuais							Vidro moído	Metacaulino	Cinzas volantes
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Média			
Composto	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Na ₂ O	3,79	1,79	2,03	0,82	0,00	0,00	1,41	9,72	0,10	1,10
MgO	7,39	3,91	0,00	2,01	0,00	0,00	2,22	-	0,16	0,65
Al ₂ O ₃	22,36	24,26	19,09	18,37	23,80	19,76	21,27	-	27,00	20,36
SiO ₂	44,74	48,04	47,72	51,61	51,02	41,38	47,42	73,93	61,26	57,77
SO ₃	8,33	6,37	11,03	9,11	5,88	13,33	9,01	-	0,33	0,33
K ₂ O	3,86	5,36	3,50	4,08	5,31	4,16	4,38	0,69	0,05	2,44
Fe ₂ O ₃	8,40	6,48	12,12	9,98	9,96	14,25	10,20	0,40	0,99	7,64
CaO	0,00	2,69	1,00	0,00	0,76	1,04	0,92	12,83	6,62	1,82
TiO ₂	0,00	0,65	0,63	0,67	1,08	0,66	0,62	-	0,16	0,67
ZnO	0,00	0,00	0,00	1,30	0,53	1,92	0,63	-	-	-

Verifica-se que as lamas residuais apresentam composições de óxidos semelhantes, sendo os óxidos mais representados a sílica e a alumina. Como era expectável, as amostras 2 e 5 apresentam valores combinados superiores desses dois compostos relativamente às amostras restantes enquanto a amostra 6 apresenta os piores valores. A sílica e a alumina são óxidos fundamentais para que exista o processo de geopolimerização, o que torna as lamas um bom material precursor para os geopolímeros. Observa-se ainda a presença de óxido sulfúrico numa quantidade que não pode ser desprezada pois vai interferir na qualidade das misturas.

O vidro moído apresenta essencialmente sílica, cal e óxido de sódio na sua composição de óxidos. A sílica, como já foi referido, é o composto fundamental para a geopolimerização e o óxido de sódio é também favorável a este processo, o que torna o vidro moído um excelente material precursor, embora por outro lado, a cal seja um composto prejudicial ao processo de geopolimerização.

Quanto ao metacaulino, este apresenta essencialmente sílica e alumina na sua composição de óxidos, compostos favoráveis para o processo de geopolimerização, contendo ainda assim uma pequena mas não desprezável percentagem de cal, material prejudicial para os geopolímeros.

Por sua vez, as cinzas volantes apresentam essencialmente sílica e alumina na sua composição química, compostos fundamentais para o processo de ativação dos geopolímeros, contendo ainda uma percentagem considerável de hematita na sua composição, composto também favorável ao processo da geopolimerização.

4.2.4. Densidade

Para a determinação da densidade dos precursores utilizados neste trabalho foi utilizado um equipamento de ensaio picnómetro de hélio, o Micromeritics AccuPyc 1330, existente no Laboratório de Durabilidade do DECA, na UBI, que é apresentado na figura 4.4.

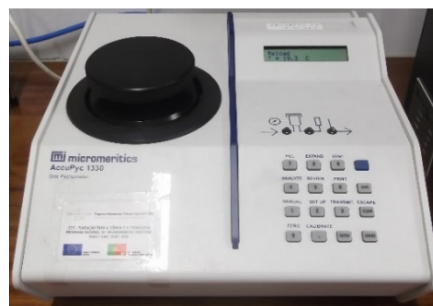


Figura 4.4: Picnómetro de hélio, Micromeritics AccuPyc 1330.

O ensaio consiste na medição da variação de pressão do hélio num volume calibrado, determinando o volume de amostra em estudo, sendo a densidade determinada de forma

automática pelo equipamento através da relação entre o volume e a massa da amostra que é introduzida inicialmente. O aparelho realiza três medições para cada amostra, fornecendo para cada uma o valor da densidade e do desvio padrão, sendo então escolhido como densidade do material o valor que possui um menor desvio padrão.

A tabela 4.3 apresenta os valores médios da densidade dos precursores utilizados.

Tabela 4.3: Densidade dos precursores utilizados.

Precursor	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão
Lamas residuais	3,0790	-0,0094
Vidro moído	2,5280	0,0029
Metacaulino	2,6834	0,0117
Cinzas volantes	2,5273	-0,0208

O valor obtido para a densidade das lamas residuais de 3,079 g/cm³ é coerente com os valores obtidos por outros autores em trabalhos realizados anteriormente com o mesmo material [3,15,16], prendendo-se as diferenças com o processamento que o material teve em cada trabalho.

O valor obtido para a densidade do vidro moído de 2,528 g/cm³ é, também, coerente com o valor obtido num dos trabalhos anteriores, acima citado, com o mesmo material [16].

Também o valor da densidade obtido para o metacaulino, que foi de 2,6834 g/cm³, é um valor de acordo com os valores obtidos por outros autores em trabalhos consultados na bibliografia.

Por sua vez, valor da densidade obtido para as cinzas volantes foi de 2,5273 g/cm³. Na bibliografia encontram-se valores diferentes deste mas na mesma ordem de grandeza, bem como valores semelhantes, sendo esta variabilidade resultante do material de origem, bem como dos processos de obtenção e processamento das cinzas.

4.2.5. Superfície específica

A superfície específica dos materiais utilizados como precursores neste trabalho foi determinada através de um permeabilímetro de Blaine, o Blaine ACMEL LABO BSA1, existente no Laboratório de Durabilidade do DECA, na UBI, de acordo com a norma NP EN 196-6 [65]. O permeabilímetro de Baine utilizado é apresentado na figura 4.5.



Figura 4.5: Permeabilímetro de Blaine, ACMEL LABO BSA1.

O ensaio consiste em fazer passar um determinado volume de ar com uma pressão pré-definida, através de uma amostra compactada de dimensões específicas. A massa da amostra necessária é calculada com base na sua densidade e o valor da superfície específica resulta do tempo que o ar demora a atravessar a amostra, sendo obtido através da comparação desse tempo com o de uma amostra de cimento padrão para as mesmas condições de ensaio do material em estudo.

A tabela 4.4 apresenta os valores médios da superfície específica dos precursores utilizados.

Tabela 4.4: Superfície específica dos precursores utilizados.

Precursor	Tempo (s)	S (20 °C) (cm ² /g)
Lamas residuais	17,475	1421
Vidro moído	22,135	2510
Metacaulino	391,815	12758
Cinzas volantes	189,900	4386

O valor obtido para a superfície específica das lamas residuais foi inferior aos valores obtidos em trabalhos anteriores com este material, que variaram entre 1750 e 7490 cm²/g [3,15,16]. Essa diferença de valores é justificada pela diferença de dimensão dos grãos das lamas nos diferentes estudos bem como do tratamento térmico ou não que as lamas sofreram no decorrer dos diversos estudos, fatores influentes no parâmetro em questão. O valor da superfície específica é ainda indicativo da reatividade das lamas, sendo que quanto maior for a superfície específica de um determinado material maior será a sua reatividade, o que indica uma menor reatividade deste material quando comparado com os trabalhos anteriores.

Por seu lado, o valor obtido para a superfície específica do vidro moído é bastante superior ao valor obtido no trabalho anterior, acima citado, com este material [16]. O valor da superfície específica depende de fatores como a dimensão dos grãos e porosidade do material,

temperatura e viscosidade do ar, sendo ainda indicador do grau de amorfismo ou cristalinidade e da reatividade do material.

Elaborando uma comparação entre as lamas residuais e o vidro moído, ambos são materiais com elevado grau de amorfismo e a temperatura e viscosidade do ar são constantes para ambos, levando a que as variáveis deste processo sejam a dimensão e porosidade dos materiais bem como a sua reatividade. Quanto menor for a dimensão dos grãos de um material menor será a sua porosidade, o que é indicativo de um valor maior de superfície específica desse material. Tendo em conta que as lamas residuais foram peneiradas no peneiro de 250 μm e o vidro moído no peneiro de 125 μm e que o vidro moído é um material mais reativo que as lamas residuais, o valor da superfície específica do vidro moído será, previsivelmente, maior que o das lamas residuais, o que se verifica no presente trabalho, contrariamente ao que sucedia no trabalho anterior, o que leva a que se considerem os valores obtidos neste trabalho coerentes e corretos.

O valor da superfície específica obtido para o metacaulino é muito superior comparativamente com os restantes materiais utilizados no decorrer do presente trabalho, o que era expectável devido à grande finura do metacaulino bem como à sua elevada reatividade. Este valor vai ao encontro dos valores encontrados na bibliografia consultada.

O valor obtido para a superfície específica das cinzas volantes vai ao encontro dos valores encontrados na bibliografia e é um valor acima do valor indicado como mínimo para um material com capacidade pozolânica, o que indica que este material apresenta boa capacidade reativa.

4.2.6. Granulometria

Para a caracterização da distribuição granulométrica dos materiais utilizados como precursores no presente trabalho utilizou-se um equipamento de granulometria a laser, o Beckman Coulter, modelo LS 200, existente no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Eletromecânica, na UBI, apresentado na figura 4.6. Este equipamento baseia-se nas teorias de espalhamento de luz de Fraunhofer e Mie, utiliza 92 canais de deteção e pode medir partículas com dimensões entre 0,374 e 2000 μm em cada digitalização.

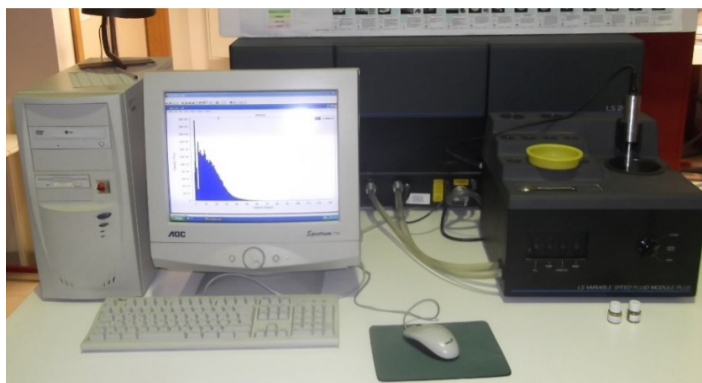


Figura 4.6: Equipamento de granulometria a laser, Beckman Coulter, modelo LS 200.

A técnica de análise por difração a laser é um método no qual as partículas são dispersas num fluido em movimento o que causa descontinuidades no fluxo deste, que são detetadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho das partículas. O princípio do método é que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Detetores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada, sendo o sinal dos detetores convertido para a distribuição de tamanho de partícula através *software* matemático. O *software* utilizado para a análise dos dados medidos pelo equipamento foi o programa LS32, fornecido pelo fabricante do equipamento.

A figura 4.7 representa o gráfico de variação de diâmetro de partículas das lamas residuais.

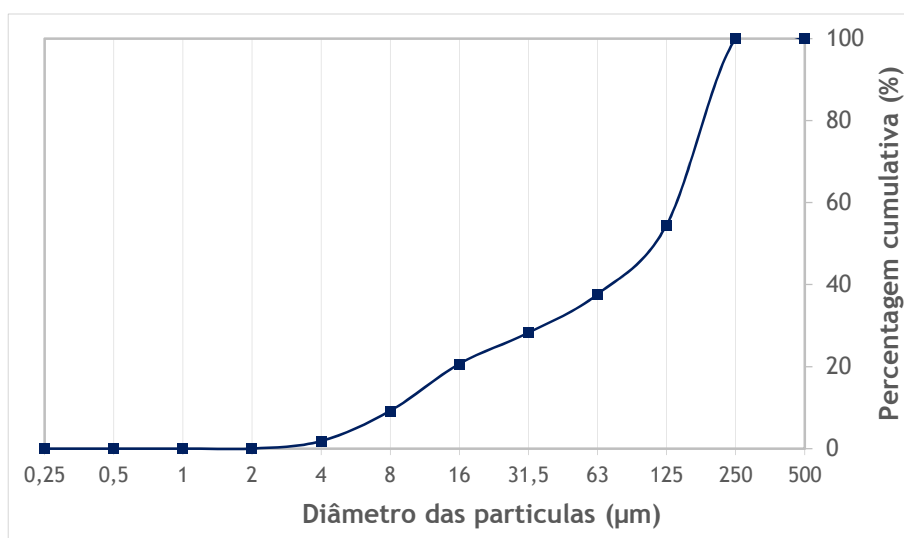


Figura 4.7: Análise granulométrica das lamas residuais.

Na figura 4.7 pode observar-se a distribuição da granulometria das partículas das lamas residuais. Estas apresentam partículas que vão desde 2,92 a 248,9 µm, uma dimensão média das partículas de 63,15 µm, uma mediana de 107,1 µm, moda de 223,4 µm, variância de 13,08 µm, um desvio padrão de 3,617 µm e 80% das partículas têm dimensão inferior a 202,1 µm.

A figura 4.8 representa o gráfico de variação de diâmetro de partículas do vidro moído.

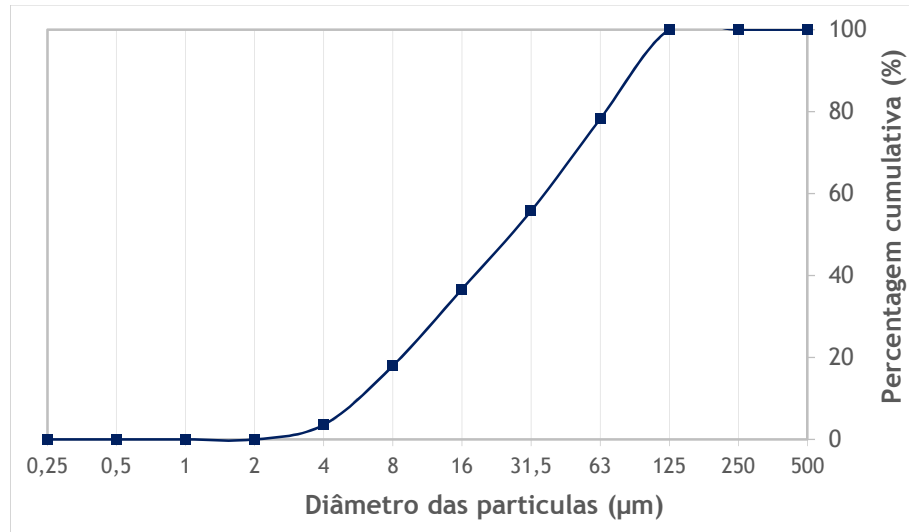


Figura 4.8: Análise granulométrica do vidro moído.

Na figura 4.8 pode observar-se a distribuição da granulometria das partículas do vidro moído. Este material apresenta partículas que vão desde 2,207 a 118,9 µm, uma dimensão média das partículas de 23,08 µm, uma mediana de 27,02 µm, moda de 72,94 µm, variância de 6,999 µm, um desvio padrão de 2,646 µm e 80% das partículas têm dimensão inferior a 60,87 µm.

A figura 4.9 representa o gráfico de variação de diâmetro de partículas do metacaulino.

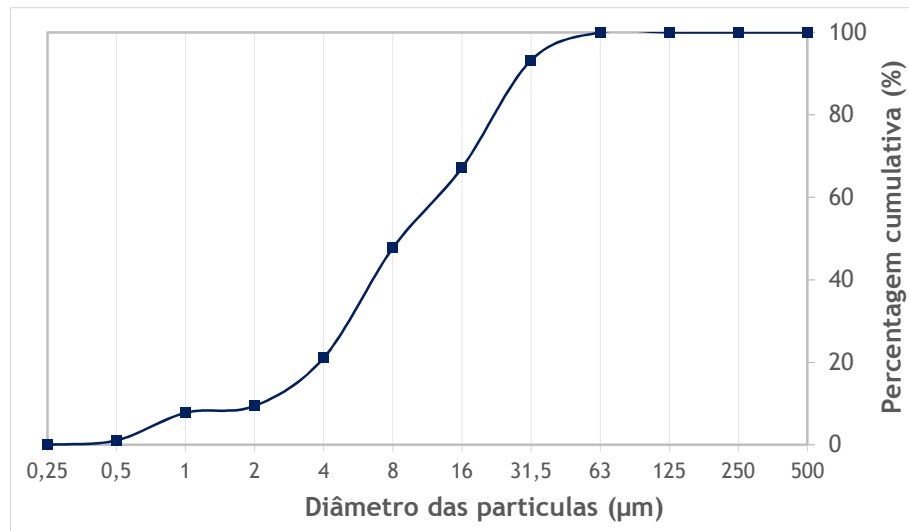


Figura 4.9: Análise granulométrica do metacaulino.

Na figura 4.9 pode observar-se a distribuição da granulometria das partículas do metacaulino. Este material apresenta partículas que vão desde 0,375 a 47,94 µm, uma dimensão média das

partículas de 8,109 μm , uma mediana de 8,666 μm , moda de 19,76 μm , variância de 8,618 μm , um desvio padrão de 2,936 μm e 80% das partículas têm dimensão inferior a 21,59 μm .

A figura 4.10 representa o gráfico de variação de diâmetro de partículas das cinzas volantes.

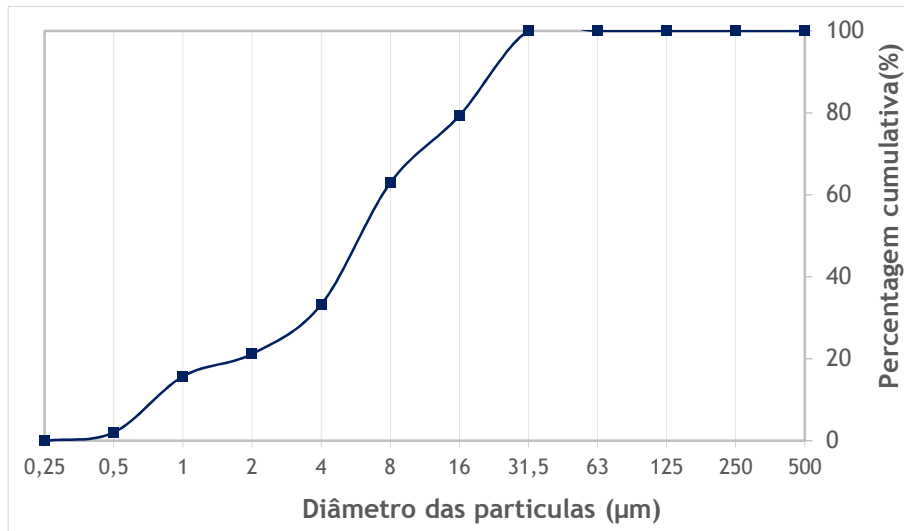


Figura 4.10: Análise granulométrica das cinzas volantes.

Na figura 4.10 pode observar-se a distribuição da granulometria das partículas das cinzas volantes. Estas apresentam partículas que vão desde 0,375 a 28,39 μm , uma dimensão média das partículas de 5,044 μm , uma mediana de 5,693 μm , moda de 19,76 μm , variância de 9,822 μm , um desvio padrão de 3,134 μm e 80% das partículas têm dimensão inferior a 16,34 μm .

4.3. Ensaios preliminares de temperatura e humidade com argamassas de cimento

Para se obter uma metodologia de medição que permitisse concretizar os objetivos do estudo, foi necessário realizar alguns ensaios preliminares, que consistiram em medições de temperatura e humidade em argamassas de cimento Portland, durante a fase de hidratação.

É conhecido que a reação química resultante da mistura entre o cimento Portland e a água é uma reação exotérmica, com libertação de calor, denominando-se esse calor por calor de hidratação. Em construções de grandes dimensões o calor não é libertado facilmente, o que leva a que o betão atinja altas temperaturas internas [66], sendo assim os efeitos térmicos no interior das estruturas de betão fundamentais para a saúde estrutural destas [67].

Elaboraram-se então medições em argamassas de cimento Portland tendo em conta metodologias utilizadas e resultados obtidos em estudos anteriores. As medições focaram a fase

de hidratação do cimento Portland sendo comparadas com os resultados de estudos anteriores e, para posteriormente serem também comparados com os resultados obtidos neste estudo, que abordaram a fase de ativação alcalina das misturas geopoliméricas.

Num desses estudos, realizado por Barroca *et al.* [68], foi realizada uma medição de temperatura e humidade interiores de uma argamassa de cimento Portland durante 6 dias, o que pode ser observado na figura 4.11.

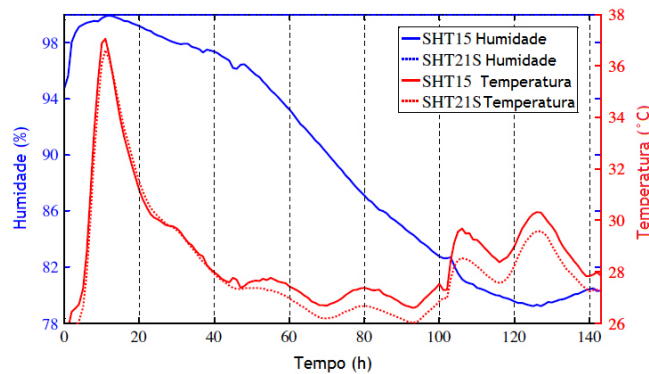


Figura 4.11: Resultados da humidade e temperatura interiores de uma mistura de cimento Portland, adaptado de Barroca *et al.* [68].

Verifica-se que durante o processo de hidratação do cimento existe um pico de temperatura interior nas primeiras horas de medição, resultante das reações químicas que acontecem na argamassa, sendo a temperatura interior máxima atingida de cerca de 37 °C, perto das 11 horas de medição. Quanto à humidade verifica-se que durante as primeiras 12 horas de medição há um aumento, atingindo o valor de 100%, seguido de um decréscimo quase constante desde esse momento até ao final.

Numa primeira fase dos ensaios preliminares, testou-se a utilização de um higrómetro *data logger* que permite a medição conjunta de temperatura e humidade relativa das misturas, sendo as misturas expostas a diferentes condições, dentro ou fora de uma caixa de esferovite, e tendo as amostras um volume de cerca de 50 cm³.

Em seguida testou-se a utilização conjunta do higrómetro e de termopares, para uma observação e comparação dos resultados e problemas verificados com as medições da fase anterior, repetindo as misturas e condições da fase anterior.

Por fim, e tendo em conta os resultados obtidos e os problemas verificados nas fases anteriores, testou-se a utilização unicamente de termopares. Os corpos de prova nesta fase foram cubos de 15 cm de aresta, equivalente a 3375 cm³.

O cimento utilizado, para todas as argamassas realizadas nesta fase do estudo, foi um cimento Portland, CEM I 42,5R da Secil. Utilizaram-se ainda equipamentos como um higrómetro *data logger*, um *data logger* de aquisição de dados, termopares tipo K, entre outros equipamentos necessários para o manuseamento dos materiais e para elaboração das misturas.

4.3.1. Medições com higrómetro *data logger*

Como foi referido, na primeira fase dos ensaios preliminares, testou-se a utilização de um higrómetro *data logger* que possibilita a medição conjunta de temperatura e humidade relativa.

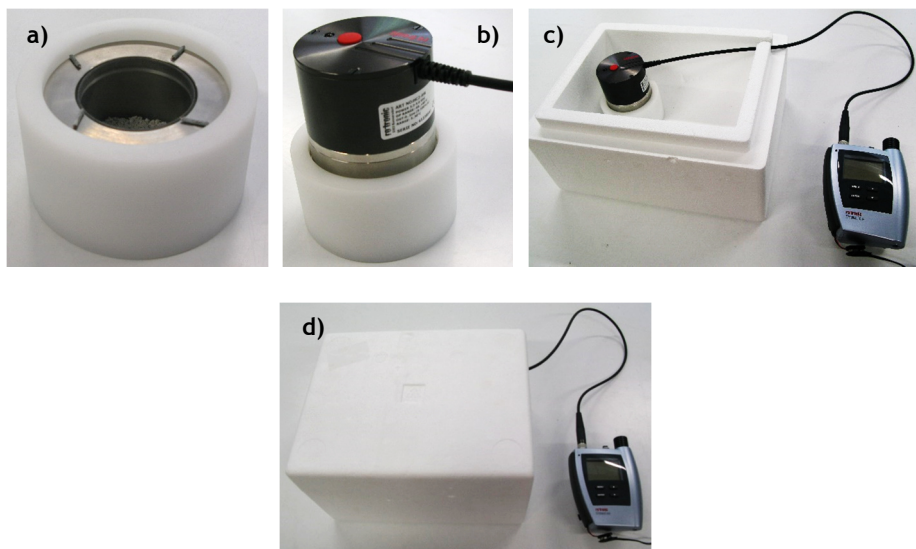


Figura 4.12: Higrómetro *data logger* utilizado, a) base do aparelho com o copo e uma mistura no interior, b) colocação da sonda por cima da base, c) colocação da base e da sonda dentro da caixa de esferovite e d) colocação da tampa da caixa para isolar a mistura do exterior.

O higrómetro *data logger* utilizado foi um HygroLogNT, modelo HygroLog HL-NT3-DP, da Rotronic, aparelho que permite a medição de humidade, temperatura e condensação, com um mínimo de 1 valor medido por segundo. A gama de utilização do aparelho é de 0 a 100 %RH e de -50 a 150 °C com uma precisão de $\pm 0,8$ %RH e $\pm 0,1$ °C. A sonda utilizada foi a sonda HC2-AW, da mesma marca do higrómetro, a Rotronic. Esta sonda permite medir a humidade relativa, a temperatura e a condensação. A gama de utilização da sonda é de 0 a 100 %RH, de -40 a 85 °C com uma precisão de $\pm 0,8$ %RH e $\pm 0,1$ °C. O higrómetro e a sonda podem ser visualizados na figura 4.12, e o esquema de funcionamento dos mesmos pode ser visualizado na figura 4.13.

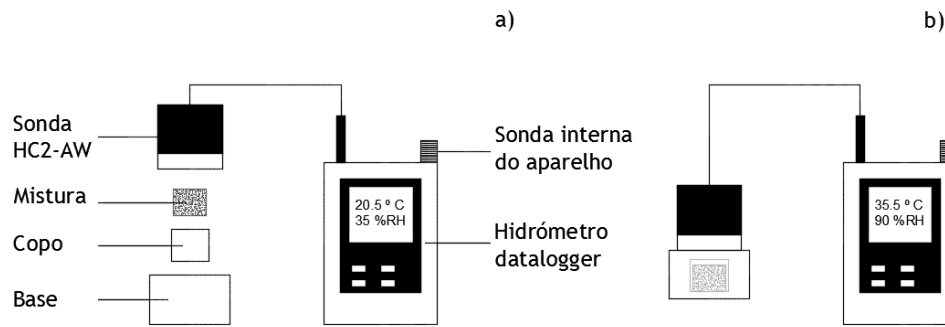


Figura 4.13: Esquema representativo do funcionamento do higrómetro, a) identificação dos diferentes componentes do aparelho e intervenientes na medição e b) esquema do equipamento aquando da realização de medições.

As misturas realizadas nesta fase foram colocadas no interior de um recipiente de plástico cilíndrico com cerca de 50 cm³. As misturas foram expostas a diferentes condições, dentro ou fora da caixa de esferovite, de forma a verificar se havia influência de condições exteriores.

A primeira medição foi realizada com uma argamassa constituída por cimento Portland e areia, com um traço ½ e uma razão água/cimento de 0,4. A amostra foi colocada no interior do recipiente de plástico e colocada imediatamente a medir por um período de 6 dias, no interior da caixa de esferovite, completamente fechada.

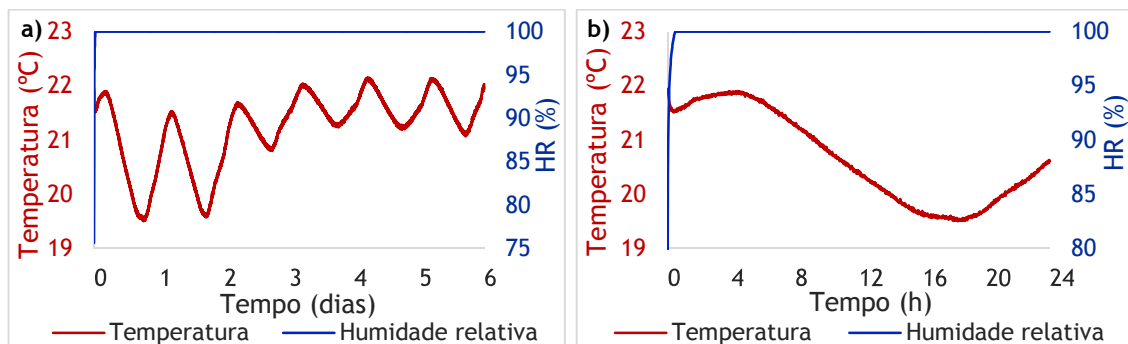


Figura 4.14: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 1, a) num período de 6 dias e b) nas primeiras 24h.

Como se pode observar na figura 4.14, o valor medido para a humidade relativa atingiu os 100% ao fim de cerca de 20 min, após o início da medição, e manteve-se nesse valor durante todo o ensaio, o que leva a que possa concluir-se que a humidade presente na amostra, resultante da água adicionada à mistura, não tem possibilidade de sair para o exterior, uma vez que o sistema de medição é fechado.

Por sua vez, os valores da temperatura apresentam uma variação, influenciada pela temperatura exterior. Na figura 4.14 b), tendo em conta que a medição iniciou às 12:30h, pode visualizar-se que nas primeiras horas há um ligeiro acréscimo de temperatura, coincidente com

o período da tarde, seguido de um decréscimo de temperatura, coincidente com o final da tarde e período noturno e por fim um novo acréscimo de temperatura coincidente com o período matinal do dia seguinte, não sendo observável qualquer pico de temperatura resultante do processo de hidratação do cimento.

Assim sendo, pode concluir-se que a caixa de esferovite não isolou o sistema de medição em relação às condições exteriores, bem como que, uma vez que o sistema de medição é fechado, a humidade relativa interior mantém-se constante, num ambiente em que o ar se encontra saturado e sem possibilidade de perder a água que contém.

Para se verificar a influência que a caixa de esferovite tinha ou não sobre as medições, realizou-se outra mistura, igual à anterior, mas colocada fora da caixa de esferovite, sujeita às condições do Laboratório de Durabilidade do DECA da UBI, onde se verifica uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. A amostra foi colocada no interior do recipiente de plástico e colocada imediatamente a medir, por um período de 24h.

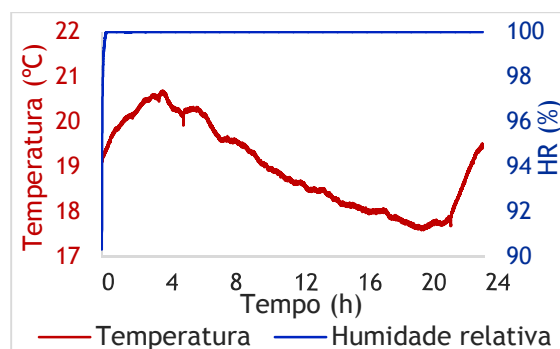


Figura 4.15: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 2.

Como se pode observar na figura 4.15, e comparando com a figura 4.14 b), o comportamento foi idêntico. A curva da temperatura tem um aspeto mais irregular, uma vez que a mistura estava mais exposta às condições exteriores, mas esta comparação levou a que se pudesse confirmar que a caixa de esferovite não isolou de forma eficaz o sistema.

Para possibilitar a saída da humidade da mistura, e verificar se a temperatura medida era ou não influenciada por estar num ambiente saturado, procedeu-se à colocação de 4 pedaços de arame no topo da base do aparelho, na zona que serve de apoio à sonda, situação que pode ser observada na figura 4.12 a), e realizou-se a mesma mistura das situações anteriores, colocada no interior da caixa de esferovite durante 7 dias.

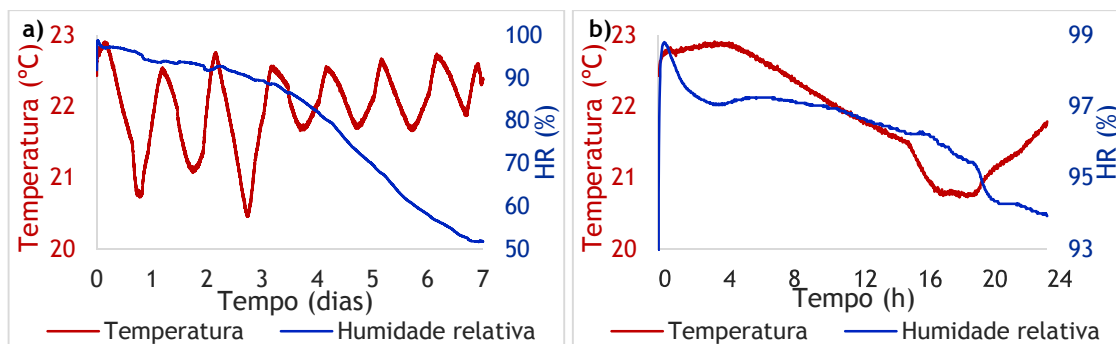


Figura 4.16: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 3, a) num período de 7 dias e b) nas primeiras 24h.

Como se observa na figura 4.16, com este sistema já existe um decréscimo de humidade relativa ao longo do tempo, o que era esperado. Ainda assim, observando as figuras, e comprando com as anteriores verifica-se que o comportamento em termos de temperatura medida mantém-se idêntico, sendo ainda assim mais influenciado pelo exterior do que no caso da primeira mistura.

Após a realização destes testes, e depois analisados os resultados obtidos chegou-se à conclusão de que este aparelho de medição poderia não ser passível de utilização para os objetivos do presente trabalho, bem como que a caixa de esferovite não isola o sistema eficientemente.

4.3.2. Medições com higrómetro *data logger* e termopares tipo K

Testou-se, em seguida, a utilização conjunta do higrómetro e de termopares tipo K, para uma observação e comparação dos problemas verificados com as medições da fase anterior.

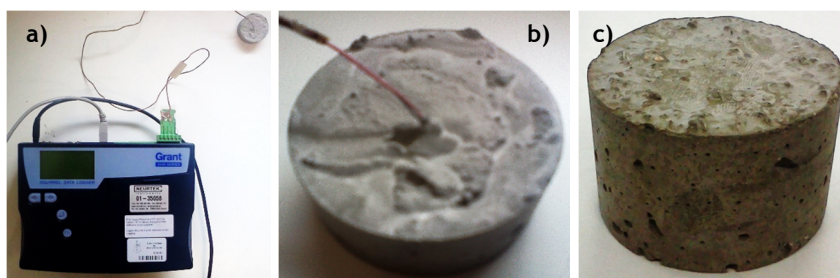


Figura 4.17: *Data logger* de aquisição de dados e misturas elaboradas, a) *data logger* de aquisição de dados com o termopar inserido na mistura, b) vista ampliada da inserção do termopar no interior da mistura e c) exemplo de corpo de prova elaborado nesta fase.

Os termopares são os sensores de temperatura mais utilizados devido à simplicidade de utilização e confiabilidade de resultados. São constituídos por dois metais distintos, unidos nas extremidades através de soldadura, formando um circuito fechado, que consegue realizar medições de temperatura quando ligada a um instrumento de leitura [69].

Existem vários tipos de termopares, sendo que os utilizados neste trabalho foram termopares tipo K, que são constituídos por dois fios metálicos distintos, chamados de termoelementos, sendo o termoelemento positivo (KP) constituído por uma liga de 90% de níquel e 10% de cromo, denominado por cromel e o termoelemento negativo (KN) constituído por uma liga de 95% de níquel e 5% alumínio, denominada por almel. Os termopares tipo K possuem uma gama de utilização que vai dos -200 aos 1260 °C com um limite de erro de $\pm 2,2$ °C ou 2% [69].

O equipamento de aquisição de dados utilizado para leitura dos valores medidos pelos termopares foi um Squirrel Data Logger, modelo SQ 2040 Series da Grant, que pode ser visualizado na figura 4.17 a) e está esquematizado na figura 4.18. Este *data logger* tem capacidade para ligação de até 32 termopares em simultâneo e possibilita até 100 leituras por segundo num limite total de 14 milhões de leituras, num ambiente de trabalho de -30 a 65 °C e uma humidade relativa até 95%, apresentando uma precisão de 0,05%.

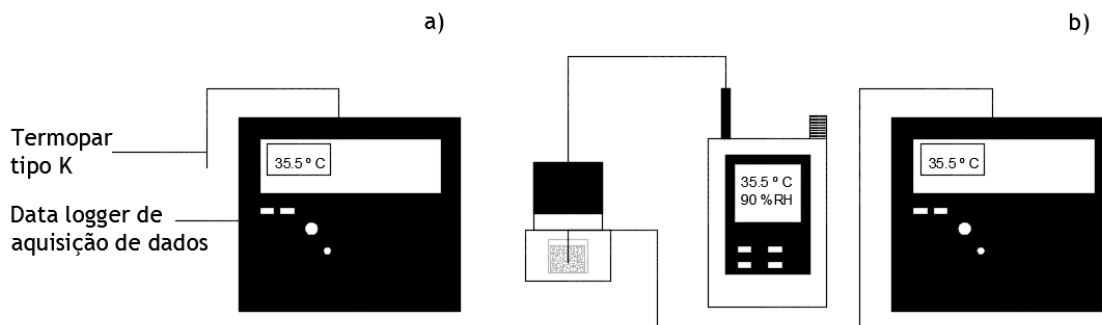


Figura 4.18: Esquema representativo das medições realizadas nesta fase do estudo, a) identificação dos componentes do *data logger* de aquisição de dados e b) esquema dos equipamentos aquando da realização de medições.

Nesta fase procedeu-se à repetição da mistura e condições da mistura preliminar 3, mas com a inserção de um termopar no interior da mistura, para comparação com os valores medidos por este com os valores medidos pela sonda do higrómetro, sendo esta mistura colocada a medir por um período de 24 horas e sendo colocada no interior da caixa de esferovite.

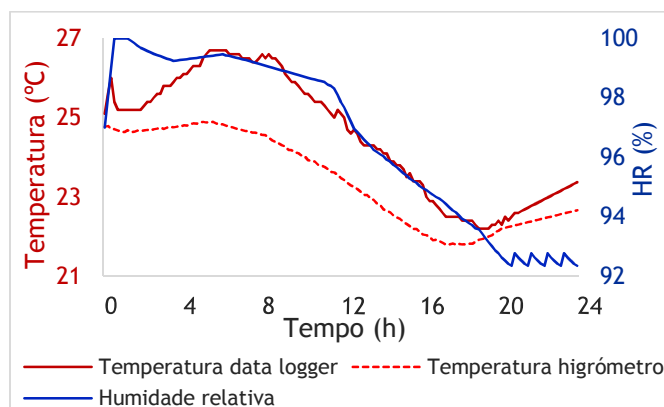


Figura 4.19: Variação de temperatura e humidade relativa da mistura preliminar 4.

É importante referir neste ponto, que a sonda do higrómetro se encontra sobre a superfície da mistura mas sem qualquer contacto com esta, já o termopar encontra-se colocado no interior da mistura, como se pode observar no esquema da figura 4.18 b), o que leva desde logo a que as leituras tratem de diferentes temperaturas. A sonda mede a temperatura superficial da mistura, ou seja, a temperatura que a mistura liberta para o exterior, enquanto o termopar mede a temperatura interior da mistura, sendo assim mais sensível a variações que possam ocorrer no interior da mistura decorrentes das reações químicas que ocorrem no seu interior.

Observa-se que o termopar é mais sensível às variações de temperatura ocorridas pelas reações químicas que ocorrem no interior da mistura, apresentando um ligeiro pico de temperatura entre as 3 e as 9 horas de medição, mas ainda não atinge os valores esperados para a temperatura da hidratação do cimento Portland. Os valores medidos por este sistema são bastante influenciados pelo ambiente exterior, pois como se pode observar na figura 4.19 verificam-se comportamentos semelhantes em termos de temperaturas medidas por este sistema e pelo sistema da fase anterior.

4.3.3. Medições com termopares tipo K

Por fim testou-se a utilização unicamente de termopares tipo K, passando a utilizar-se corpos de prova de maiores dimensões, pois quanto maior for a quantidade de mistura menor será a influência que esta sofre do exterior, bem como maior será a reação química que ocorre do interior desta, sendo nesta fase realizados provetes cúbicos de 15 cm de aresta, semelhantes aos provetes realizados no estudo com o qual se efetua a comparação de resultados.

Nesta fase realizou-se um betão de cimento Portland calculada através do *software* automático BECOMP do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). A composição da mistura é apresentada na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Composição da mistura preliminar 5.

Materiais	Quantidades
Cimento Portland CEM I 42,5R	1,50 Kg
Areia	1,54 Kg
Brita 3/6	0,42 Kg
Brita 6/15	1,54 Kg
Água	0,78 L

A mistura foi colocada no interior de um molde de madeira e deixada a medir por um período de 48 horas numa câmara climática com temperatura controlada a 20 ± 2 °C.

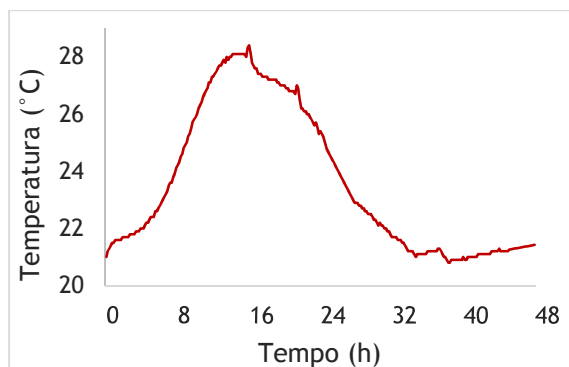


Figura 4.20: Variação de temperatura da mistura preliminar 5.

Observando a figura 4.20, verifica-se que com este processo já foi possível observar e quantificar o aumento de temperatura interior gerado pelo processo de hidratação do cimento Portland. A curva da temperatura obtida tem um comportamento semelhante ao da curva de temperatura obtido por Barroca *et al.* [68], para as primeiras 48 horas, o que era o pretendido com estes ensaios preliminares. Embora o comportamento das curvas seja idêntico há no entanto diferenças, resultantes de diversos fatores tais como temperatura ambiente, condições de exposição, composição da mistura e tipo de sensor utilizado.

Estes resultados levam a que se tenha escolhido este método de medição como o mais correto para o presente estudo, abandonando assim o higrómetro *data logger*. Assim sendo, os termopares foram escolhidos para serem utilizados na elaboração de todos os ensaios de monitorização de temperatura dos ligantes geopoliméricos.

4.4. Monitorização de temperatura em geopolímeros

Para a elaboração dos ligantes geopoliméricos estudados no presente trabalho, teve-se em conta vários estudos anteriores, realizados com os mesmos materiais, como lamas residuais, vidro moído, metacaulino, cinzas volantes, silicato de sódio e hidróxido de sódio, regranulado de cortiça, assim como ensaios de medição de temperatura com este tipo de ligantes.

Nos estudos de base para o presente trabalho focaram-se os estudos realizados por Torgal e Centeio acerca das propriedades físicas e químicas das lamas residuais das minas da Panasqueira e da ativação alcalina deste material aquando da junção de silicato de sódio e hidróxido de sódio, bem como os estudos elaborados por Filipe e Salazar, onde estes autores adicionaram às misturas outros precursores, tais como vidro moído e metacaulino, respetivamente, para estudar e melhorar a reatividade e a ativação destas. Teve-se também em atenção o projeto GEOGREEN, desenvolvido pelo Centre of Materials and Building Technologies (C-MADE), liderado por João Castro Gomes e onde, se utilizou também cortiça para melhorar o comportamento térmico dos geopolímeros. Neste trabalho optou-se ainda por

utilizar também cinzas volantes, material muito utilizado na bibliografia consultada [3,10,15,16,24,39,45,70].

Tendo em conta esses estudos anteriores e os objetivos do presente estudo, foi necessário, numa primeira fase, estudar e estabelecer as percentagens de materiais utilizados nas misturas, tanto precursores como ativadores, para que as misturas apresentassem uma boa ativação. Foram tidas em conta as razões molares de óxidos propostas por Joseph Davidovits e Kamaloo *et al.*, essencialmente os intervalos propostos pelo primeiro autor [8,30,31].

Tabela 4.6: Razões molares propostas por Joseph Davidovits e por Kamaloo *et al.*

Autor	Razões molares				
Kamaloo <i>et al.</i>	Ra ₂ O/SiO ₂	Ra ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Ra ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O
	0,31 ≤ X ≤ 0,41	1,0 ≤ X ≤ 1,2	3,6 ≤ X ≤ 3,8	10 ≤ X ≤ 11	0,6 ≤ X ≤ 1,0
Davidovits	Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		
	0,31 ≤ X ≤ 0,41	1,5 ≤ X ≤ 2,42	4,86 ≤ X ≤ 5,9	Nota: Ra = Na ou K	

Em relação à monitorização de temperaturas teve-se em conta o trabalho desenvolvido por Vaidya *et al.*, onde este autor estudou o efeito do volume de mistura elaborada, a uniformidade da mistura e a ativação com temperatura controlada [4].

Inicialmente estava previsto utilizar-se concentrações de hidróxido de sódio entre 8 e 12M, mas verificou-se que para se atingirem os intervalos propostos por Joseph Davidovits e com os materiais utilizados no presente estudo, era necessário não só uma quantidade maior de ativador em relação aos estudos anteriores já citados como também uma concentração de hidróxido de sódio superior. Assim sendo optou-se por se realizar misturas com hidróxido de sódio com as concentrações de 10 e 15M, para se efetuarem comparações.

4.4.1. Programa de cálculo para a composição das misturas

Inicialmente, em alguns dos estudos consultados foi utilizado o *software* automático Alkal para obtenção das quantidades de materiais necessárias para a elaboração das misturas. Esse *software* calcula as quantidades de silicato de sódio e hidróxido de sódio tendo em conta as razões silicato de sódio/hidróxido de sódio e precursor/silicato de sódio, partindo da quantidade total de precursor da mistura [15].

Contudo, num trabalho seguinte, Filipe deparou-se com um problema devido à impossibilidade deste *software* calcular as quantidades da mistura com mais que um precursor, o que levou este autor à criação de um novo programa que permitisse ultrapassar esse problema. O novo programa, denominado GEOALKAL MIX, teve como base o *software* Alkal e as razões molares de óxidos apresentadas na tabela 4.6. O programa GEOALKAL MIX exhibe células de cor amarela que

têm como função a introdução de dados, sendo no quadro inferior esquerdo facultadas as massas a pesar para a mistura e nos dois quadros do canto inferior direito é possível saber de imediato se as razões molares da mistura a elaborar se encontram de acordo com os intervalos apresentados na tabela 4.6 [16].

No presente trabalho efetuaram-se geopolímeros utilizando misturas de 4 precursores e, uma vez que se realizaram misturas incorporando regranulado de cortiça, que não é nem um precursor nem um ativador, surgiu a necessidade de se proceder a pequenas alterações no programa, sendo que todas as fórmulas existentes foram mantidas, tal como o *layout* geral do programa. O *layout* final do programa, depois das alterações efetuadas, é apresentado na figura 4.21 e foi denominado de GEOPOLYMIX.

Composição da Mistura Geopolimérica																																																																																											
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Na₂O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Concentração</td> <td>15 Al</td> </tr> <tr> <td>Densidade</td> <td>1,4767 g/cm³</td> </tr> <tr> <td>Massa Na₂O em função da razão Silicato/Na₂O</td> <td>197,92 g</td> </tr> <tr> <td>Volume Na₂O em função da razão Silicato/Na₂O</td> <td>134,03 cm³</td> </tr> </tbody> </table>		Na ₂ O		Concentração	15 Al	Densidade	1,4767 g/cm ³	Massa Na ₂ O em função da razão Silicato/Na ₂ O	197,92 g	Volume Na ₂ O em função da razão Silicato/Na ₂ O	134,03 cm ³	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Precursores</th> <th>%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lamas residuais</td> <td>80</td> </tr> <tr> <td>Vidro moído</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>Metacaulino</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Cinzas volantes</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		Precursores	%	Lamas residuais	80	Vidro moído	20	Metacaulino	0	Cinzas volantes	0	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="6">Composição Química dos Precursores (%)</th> <th rowspan="2">Densidade [g/cm³]</th> </tr> <tr> <th>Na₂O</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>K₂O</th> <th>CaO</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lamas residuais</td> <td>1,41</td> <td>47,42</td> <td>21,27</td> <td>0,00</td> <td>4,38</td> <td>0,92</td> <td>3,0790</td> </tr> <tr> <td>Vidro moído</td> <td>9,72</td> <td>73,93</td> <td>0,00</td> <td>0,00</td> <td>0,69</td> <td>12,83</td> <td>2,5280</td> </tr> <tr> <td>Metacaulino</td> <td>0,10</td> <td>61,26</td> <td>27,00</td> <td>0,00</td> <td>0,05</td> <td>6,62</td> <td>2,6834</td> </tr> <tr> <td>Cinzas volantes</td> <td>1,10</td> <td>57,77</td> <td>20,36</td> <td>0,00</td> <td>2,44</td> <td>1,82</td> <td>2,5273</td> </tr> <tr> <td colspan="8" style="text-align:center">Cortiça</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>3,07</td> <td>52,72</td> <td>17,02</td> <td>0,00</td> <td>3,64</td> <td>3,30</td> <td>0,0750</td> </tr> </tbody> </table>							Composição Química dos Precursores (%)						Densidade [g/cm ³]	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Lamas residuais	1,41	47,42	21,27	0,00	4,38	0,92	3,0790	Vidro moído	9,72	73,93	0,00	0,00	0,69	12,83	2,5280	Metacaulino	0,10	61,26	27,00	0,00	0,05	6,62	2,6834	Cinzas volantes	1,10	57,77	20,36	0,00	2,44	1,82	2,5273	Cortiça								Total	3,07	52,72	17,02	0,00	3,64	3,30	0,0750
Na ₂ O																																																																																											
Concentração	15 Al																																																																																										
Densidade	1,4767 g/cm ³																																																																																										
Massa Na ₂ O em função da razão Silicato/Na ₂ O	197,92 g																																																																																										
Volume Na ₂ O em função da razão Silicato/Na ₂ O	134,03 cm ³																																																																																										
Precursores	%																																																																																										
Lamas residuais	80																																																																																										
Vidro moído	20																																																																																										
Metacaulino	0																																																																																										
Cinzas volantes	0																																																																																										
	Composição Química dos Precursores (%)						Densidade [g/cm ³]																																																																																				
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO																																																																																					
Lamas residuais	1,41	47,42	21,27	0,00	4,38	0,92	3,0790																																																																																				
Vidro moído	9,72	73,93	0,00	0,00	0,69	12,83	2,5280																																																																																				
Metacaulino	0,10	61,26	27,00	0,00	0,05	6,62	2,6834																																																																																				
Cinzas volantes	1,10	57,77	20,36	0,00	2,44	1,82	2,5273																																																																																				
Cortiça																																																																																											
Total	3,07	52,72	17,02	0,00	3,64	3,30	0,0750																																																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Para Massa de Na₂O (B6)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NaOH (g)</td> <td>87,01 g</td> </tr> <tr> <td>H₂O (g)</td> <td>110,91 g</td> </tr> </tbody> </table>		Para Massa de Na ₂ O (B6)		NaOH (g)	87,01 g	H ₂ O (g)	110,91 g	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Nº de amostras</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		Nº de amostras			1	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Composição Química do Ativador Composto (g)</th> </tr> <tr> <th></th> <th>Na₂O</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>K₂O</th> <th>CaO</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Silicato</td> <td>8,511</td> <td>27,511</td> <td>0,396</td> <td>62,543</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido</td> <td>67,409</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>130,489</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> </tr> </tbody> </table>						Composição Química do Ativador Composto (g)								Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000																																												
Para Massa de Na ₂ O (B6)																																																																																											
NaOH (g)	87,01 g																																																																																										
H ₂ O (g)	110,91 g																																																																																										
Nº de amostras																																																																																											
	1																																																																																										
Composição Química do Ativador Composto (g)																																																																																											
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO																																																																																					
Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000																																																																																					
Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000																																																																																					
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Para 100g de NaOH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NaOH (g)</td> <td>43,96 g</td> </tr> <tr> <td>H₂O (g)</td> <td>56,04 g</td> </tr> </tbody> </table>		Para 100g de NaOH		NaOH (g)	43,96 g	H ₂ O (g)	56,04 g	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Massa dos Precursores</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>791,60 g</td> </tr> </tbody> </table>		Massa dos Precursores			791,60 g	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Composição Precursor + Ativador (g)</th> </tr> <tr> <th></th> <th>Na₂O</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>K₂O</th> <th>CaO</th> <th>Na₂O*</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Silicato</td> <td>8,511</td> <td>27,511</td> <td>0,396</td> <td>62,543</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>8,511</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido</td> <td>67,409</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>130,489</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>67,409</td> </tr> <tr> <td>Precursores</td> <td>24,320</td> <td>417,390</td> <td>134,712</td> <td>0,000</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>53,153</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100,240</td> <td>444,900</td> <td>135,108</td> <td>193,032</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>129,073</td> </tr> <tr> <td>Total (mol)</td> <td>1,617</td> <td>7,404</td> <td>1,325</td> <td>10,724</td> <td>0,306</td> <td>0,502</td> <td>1,923</td> </tr> </tbody> </table>						Composição Precursor + Ativador (g)								Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*	Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511	Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409	Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153	Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073	Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																	
Para 100g de NaOH																																																																																											
NaOH (g)	43,96 g																																																																																										
H ₂ O (g)	56,04 g																																																																																										
Massa dos Precursores																																																																																											
	791,60 g																																																																																										
Composição Precursor + Ativador (g)																																																																																											
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*																																																																																				
Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511																																																																																				
Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409																																																																																				
Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153																																																																																				
Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073																																																																																				
Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																																																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Número de moles para a Massa de Na₂O (B6)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NaOH</td> <td>2,1752 mol</td> </tr> <tr> <td>H₂O</td> <td>6,1618 mol</td> </tr> </tbody> </table>		Número de moles para a Massa de Na ₂ O (B6)		NaOH	2,1752 mol	H ₂ O	6,1618 mol	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Na₂O₂ / NaOH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>0,5</td> </tr> </tbody> </table>		Na ₂ O ₂ / NaOH			0,5	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Composição Precursor + Ativador (g)</th> </tr> <tr> <th></th> <th>Na₂O</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>K₂O</th> <th>CaO</th> <th>Na₂O*</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Silicato</td> <td>8,511</td> <td>27,511</td> <td>0,396</td> <td>62,543</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>8,511</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido</td> <td>67,409</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>130,489</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>67,409</td> </tr> <tr> <td>Precursores</td> <td>24,320</td> <td>417,390</td> <td>134,712</td> <td>0,000</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>53,153</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100,240</td> <td>444,900</td> <td>135,108</td> <td>193,032</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>129,073</td> </tr> <tr> <td>Total (mol)</td> <td>1,617</td> <td>7,404</td> <td>1,325</td> <td>10,724</td> <td>0,306</td> <td>0,502</td> <td>1,923</td> </tr> </tbody> </table>						Composição Precursor + Ativador (g)								Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*	Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511	Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409	Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153	Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073	Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																	
Número de moles para a Massa de Na ₂ O (B6)																																																																																											
NaOH	2,1752 mol																																																																																										
H ₂ O	6,1618 mol																																																																																										
Na ₂ O ₂ / NaOH																																																																																											
	0,5																																																																																										
Composição Precursor + Ativador (g)																																																																																											
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*																																																																																				
Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511																																																																																				
Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409																																																																																				
Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153																																																																																				
Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073																																																																																				
Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																																																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Número de moles/massas totais</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H₂O</td> <td>7,2494 mol</td> </tr> <tr> <td>Massa (H₂O)</td> <td>130,49 g</td> </tr> <tr> <td>Massa (Na₂O)</td> <td>67,41 g</td> </tr> </tbody> </table>		Número de moles/massas totais		H ₂ O	7,2494 mol	Massa (H ₂ O)	130,49 g	Massa (Na ₂ O)	67,41 g	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Precursor / Na₂O₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>8,0</td> </tr> </tbody> </table>		Precursor / Na ₂ O ₂			8,0	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Composição Precursor + Ativador (g)</th> </tr> <tr> <th></th> <th>Na₂O</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>K₂O</th> <th>CaO</th> <th>Na₂O*</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Silicato</td> <td>8,511</td> <td>27,511</td> <td>0,396</td> <td>62,543</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>8,511</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido</td> <td>67,409</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>130,489</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>67,409</td> </tr> <tr> <td>Precursores</td> <td>24,320</td> <td>417,390</td> <td>134,712</td> <td>0,000</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>53,153</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100,240</td> <td>444,900</td> <td>135,108</td> <td>193,032</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>129,073</td> </tr> <tr> <td>Total (mol)</td> <td>1,617</td> <td>7,404</td> <td>1,325</td> <td>10,724</td> <td>0,306</td> <td>0,502</td> <td>1,923</td> </tr> </tbody> </table>						Composição Precursor + Ativador (g)								Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*	Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511	Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409	Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153	Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073	Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923															
Número de moles/massas totais																																																																																											
H ₂ O	7,2494 mol																																																																																										
Massa (H ₂ O)	130,49 g																																																																																										
Massa (Na ₂ O)	67,41 g																																																																																										
Precursor / Na ₂ O ₂																																																																																											
	8,0																																																																																										
Composição Precursor + Ativador (g)																																																																																											
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*																																																																																				
Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511																																																																																				
Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409																																																																																				
Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153																																																																																				
Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073																																																																																				
Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																																																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Quantidades</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Precursores</td> <td>100 %</td> </tr> <tr> <td>Cortiça</td> <td>0 %</td> </tr> </tbody> </table>		Quantidades		Precursores	100 %	Cortiça	0 %	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Volume Total da Amostra</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>400,00 cm³</td> </tr> </tbody> </table>		Volume Total da Amostra			400,00 cm ³	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Composição Precursor + Ativador (g)</th> </tr> <tr> <th></th> <th>Na₂O</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>K₂O</th> <th>CaO</th> <th>Na₂O*</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Silicato</td> <td>8,511</td> <td>27,511</td> <td>0,396</td> <td>62,543</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>8,511</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido</td> <td>67,409</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>130,489</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>67,409</td> </tr> <tr> <td>Precursores</td> <td>24,320</td> <td>417,390</td> <td>134,712</td> <td>0,000</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>53,153</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100,240</td> <td>444,900</td> <td>135,108</td> <td>193,032</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>129,073</td> </tr> <tr> <td>Total (mol)</td> <td>1,617</td> <td>7,404</td> <td>1,325</td> <td>10,724</td> <td>0,306</td> <td>0,502</td> <td>1,923</td> </tr> </tbody> </table>						Composição Precursor + Ativador (g)								Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*	Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511	Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409	Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153	Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073	Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																	
Quantidades																																																																																											
Precursores	100 %																																																																																										
Cortiça	0 %																																																																																										
Volume Total da Amostra																																																																																											
	400,00 cm ³																																																																																										
Composição Precursor + Ativador (g)																																																																																											
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*																																																																																				
Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511																																																																																				
Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409																																																																																				
Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153																																																																																				
Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073																																																																																				
Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																																																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Massas Finais para a Mistura</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lamas residuais</td> <td>656,85 g</td> </tr> <tr> <td>Vidro moído</td> <td>134,83 g</td> </tr> <tr> <td>Metacaulino</td> <td>0,00 g</td> </tr> <tr> <td>Cinzas volantes</td> <td>0,00 g</td> </tr> <tr> <td>Silicato de sódio</td> <td>98,96 g</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido de sódio</td> <td>197,92 g</td> </tr> <tr> <td>Cortiça</td> <td>0,00 g</td> </tr> </tbody> </table>		Massas Finais para a Mistura		Lamas residuais	656,85 g	Vidro moído	134,83 g	Metacaulino	0,00 g	Cinzas volantes	0,00 g	Silicato de sódio	98,96 g	Hidróxido de sódio	197,92 g	Cortiça	0,00 g	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Volume Real da Amostra</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>463,63 cm³</td> </tr> </tbody> </table>		Volume Real da Amostra			463,63 cm ³	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Composição Precursor + Ativador (g)</th> </tr> <tr> <th></th> <th>Na₂O</th> <th>SiO₂</th> <th>Al₂O₃</th> <th>H₂O</th> <th>K₂O</th> <th>CaO</th> <th>Na₂O*</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Silicato</td> <td>8,511</td> <td>27,511</td> <td>0,396</td> <td>62,543</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>8,511</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido</td> <td>67,409</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>130,489</td> <td>0,000</td> <td>0,000</td> <td>67,409</td> </tr> <tr> <td>Precursores</td> <td>24,320</td> <td>417,390</td> <td>134,712</td> <td>0,000</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>53,153</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100,240</td> <td>444,900</td> <td>135,108</td> <td>193,032</td> <td>28,833</td> <td>26,141</td> <td>129,073</td> </tr> <tr> <td>Total (mol)</td> <td>1,617</td> <td>7,404</td> <td>1,325</td> <td>10,724</td> <td>0,306</td> <td>0,502</td> <td>1,923</td> </tr> </tbody> </table>						Composição Precursor + Ativador (g)								Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*	Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511	Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409	Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153	Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073	Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923							
Massas Finais para a Mistura																																																																																											
Lamas residuais	656,85 g																																																																																										
Vidro moído	134,83 g																																																																																										
Metacaulino	0,00 g																																																																																										
Cinzas volantes	0,00 g																																																																																										
Silicato de sódio	98,96 g																																																																																										
Hidróxido de sódio	197,92 g																																																																																										
Cortiça	0,00 g																																																																																										
Volume Real da Amostra																																																																																											
	463,63 cm ³																																																																																										
Composição Precursor + Ativador (g)																																																																																											
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Na ₂ O*																																																																																				
Silicato	8,511	27,511	0,396	62,543	0,000	0,000	8,511																																																																																				
Hidróxido	67,409	0,000	0,000	130,489	0,000	0,000	67,409																																																																																				
Precursores	24,320	417,390	134,712	0,000	28,833	26,141	53,153																																																																																				
Total	100,240	444,900	135,108	193,032	28,833	26,141	129,073																																																																																				
Total (mol)	1,617	7,404	1,325	10,724	0,306	0,502	1,923																																																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Densidade Na₂O₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>1,5725 [g/cm³]</td> </tr> </tbody> </table>		Densidade Na ₂ O ₂			1,5725 [g/cm ³]	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th>Na₂O/SiO₂</th> <th>Na₂O/Al₂O₃</th> <th>SiO₂/Al₂O₃</th> <th>H₂O/Na₂O</th> <th>Na₂O/K₂O</th> <th>CaO/Na₂O</th> <th>SiO₂/CaO</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2"></td> <td>0,218</td> <td>1,221</td> <td>5,587</td> <td>6,631</td> <td>0,261</td> <td>0,310</td> <td>14,750</td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td>0,31x<0,41</td> <td>1,5x<2,42</td> <td>4,86x<5,9</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td>FALSO</td> <td>FALSO</td> <td>VERDADEIRO</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>										Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	CaO/Na ₂ O	SiO ₂ /CaO			0,218	1,221	5,587	6,631	0,261	0,310	14,750			0,31x<0,41	1,5x<2,42	4,86x<5,9							FALSO	FALSO	VERDADEIRO																																														
Densidade Na ₂ O ₂																																																																																											
	1,5725 [g/cm ³]																																																																																										
		Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	CaO/Na ₂ O	SiO ₂ /CaO																																																																																			
		0,218	1,221	5,587	6,631	0,261	0,310	14,750																																																																																			
		0,31x<0,41	1,5x<2,42	4,86x<5,9																																																																																							
		FALSO	FALSO	VERDADEIRO																																																																																							
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Densidade Na₂O₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>1,5725 [g/cm³]</td> </tr> </tbody> </table>		Densidade Na ₂ O ₂			1,5725 [g/cm ³]	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th>Na₂O/SiO₂</th> <th>Na₂O/Al₂O₃</th> <th>SiO₂/Al₂O₃</th> <th>H₂O/Na₂O</th> <th>Na₂O/K₂O</th> <th>CaO/Na₂O</th> <th>SiO₂/CaO</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2"></td> <td>0,218</td> <td>1,221</td> <td>5,587</td> <td>6,631</td> <td>0,261</td> <td>0,310</td> <td>14,750</td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td>0,31x<0,41</td> <td>1,5x<2,42</td> <td>4,86x<5,9</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td>FALSO</td> <td>FALSO</td> <td>VERDADEIRO</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>										Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	CaO/Na ₂ O	SiO ₂ /CaO			0,218	1,221	5,587	6,631	0,261	0,310	14,750			0,31x<0,41	1,5x<2,42	4,86x<5,9							FALSO	FALSO	VERDADEIRO																																														
Densidade Na ₂ O ₂																																																																																											
	1,5725 [g/cm ³]																																																																																										
		Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	CaO/Na ₂ O	SiO ₂ /CaO																																																																																			
		0,218	1,221	5,587	6,631	0,261	0,310	14,750																																																																																			
		0,31x<0,41	1,5x<2,42	4,86x<5,9																																																																																							
		FALSO	FALSO	VERDADEIRO																																																																																							

Figura 4.21: *Layout* do programa GEOPOLYMIX.

As alterações na ala esquerda do programa consistiram na inserção de um quadro que permite incorporar cortiça, ou qualquer outro material que se pretenda inserir na mistura, não sendo este material nem um precursor nem um ativador, sendo este inserido em percentagem em relação à quantidade total da mistura. Adicionou-se também uma linha para os precursores no quadro dos das quantidades a pesar para a mistura, uma vez que o programa original apenas possibilitava três precursores, bem como uma linha no mesmo quadro para a cortiça que tem em conta a densidade total dos materiais da mistura, a densidade do material a inserir e o volume total da mistura.

Na zona central do programa acrescentou-se uma linha para os precursores, na parte das percentagens de cada precursor pretendido, e procedeu-se a uma alteração dos quadros anteriormente denominados de “Nº de cubos” e “Volume total Nº de cubos”. Anteriormente inseria-se o nº de cubos (40 x 40 x 40 mm) pretendidos e no outro quadro era apresentado o 58

volume do total de cubos. Agora, e uma vez que os provetes nem sempre são cubos de 4 cm de aresta, insere-se o volume total da amostra e o número de amostras a elaborar nos mesmos quadros que passaram a ser denominados de “Nº de amostras” e “Volume Total da Amostra”.

Por fim, na ala direita do programa inseriram-se duas linhas no quadro da composição química dos precursores, uma para um 4º precursor utilizado e outra para a cortiça, não pela composição química deste material mas sim pela densidade que entra no cálculo das massas finais da mistura, como já foi referido.

4.4.2. Elaboração dos elementos de estudo

4.4.2.1. Dimensões e formas

Os corpos de prova elaborados no decorrer do presente trabalho apresentaram diferentes dimensões e formas e foram elaborados e tratados no Laboratório de Durabilidade do DECA da UBI. Foram elaborados corpos de prova em moldes de acrílico e em recipientes de plástico de tamanho pequeno, médio e grande, tendo as seguintes formas e dimensões:

Tabela 4.7: Dimensões e formas dos corpos de prova elaborados.

Molde	Forma	Dimensões (mm)	Volume (cm ³)	Quantidade (un)
Molde de acrílico	Cubo	c = l = h = 40	64	(14) 98
Recipiente de plástico pequeno	Cilindro	r = 2,05 h = 3,8	50	4
Recipiente de plástico médio	Cilindro	r = 40 h = 100	500	63
Recipiente de plástico grande	Paralelepípedo	c = 150 l = 120 h = 220	4000	2

Estas formas e dimensões foram escolhidas por diferentes fatores, desde logo pela comparação entre misturas com maior e menor volume, tal como pela quantidade necessária de argamassa para que esta obtenha ativação sem ser necessário adicionar temperatura exterior. Foram também realizados cubos de 4 cm de aresta para se realizarem ensaios de compressão.

4.4.2.2. Composição das argamassas

Na composição das misturas variou-se diversos parâmetros como os precursores utilizados, bem como na razão entre estes, sendo que as lamas residuais se encontram presentes em todas as misturas, juntamente com um dos outros precursores. Os ativadores utilizados foram o silicato de sódio e hidróxido de sódio, fazendo-se variar as razões entre estes bem como a razão entre a quantidade de precursores e de ativadores. Algumas misturas incorporaram ainda regranulado de cortiça expandida.

Na nomenclatura das misturas optou-se por colocar toda a informação relevante de forma resumida. Assim sendo, “L” representa as lamas residuais, “V” o vidro moído, “C” as cinzas volantes, “M” o metacaulino, “10M” e “15M” a concentração de hidróxido de sódio utilizada, “3,5 | 4,0”, por exemplo, a proporção entre o silicato de sódio e o hidróxido de sódio e entre os precursores e o silicato de sódio, respetivamente e “TG” o ensaio de termografia. Assim sendo numa mistura que tenha a nomenclatura de 80L20V 10M - 3,5 | 4,0, temos 80% de lamas residuais, 20% de vidro moído, concentração do hidróxido de sódio 10M, razão entre silicato de sódio e hidróxido de sódio de 3,5 e entre os precursores e silicato de sódio de 4,0.

Numa primeira fase tentou-se compreender a influência dos diferentes precursores, com diferentes composições químicas, assim como da quantidade e concentração de ativadores presentes nas misturas, em termos de temperatura interior atingida e de razões molares de óxidos destas. Nesta fase de estudo foram elaboradas misturas com as seguintes composições:

Tabela 4.8: Composição das misturas com diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO					
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Metacaulino (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio	
					(g)	(M)
80L20V 10M 3,5 4,0	105,10	21,57	-	31,67	9,05	10
80L20V 10M 3,5 2,0	105,10	21,57	-	63,33	31,67	10
80L20V 15M 3,5 2,0	105,10	21,57	-	63,33	31,67	15
80M20V 15M 3,5 4,0	21,57	-	91,59	28,29	8,08	15
80M20V 15M 3,5 2,0	21,57	-	91,59	56,58	28,29	15

Na segunda fase de estudo realizaram-se misturas de diferentes volumes, para tentar compreender qual a influência desse fator, compostas por lamas residuais e vidro moído, com adição regranulado de cortiça, numa proporção de 50% em relação ao volume total. A composição das misturas elaboradas nesta fase de estudo são apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Composição das misturas com diferentes volumes.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO						
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio		Volume (cm ³)
					(g)	(M)	
GEOP_V 50 cm ³	34,90	7,16	1,91	5,26	10,51	15	50
GEOP_V 4000 cm ³	2791,63	573,01	153,00	420,58	841,16	15	4000

Na terceira fase de estudos variou-se nos precursores utilizados bem como nas percentagens utilizadas de cada um deles, estando as lamas residuais presentes em todas as misturas juntamente com um dos outros precursores, alternadamente, e nas razões silicato de sódio/hidróxido de sódio e precursor/silicato de sódio. As misturas foram realizadas com hidróxido de sódio com concentrações de 10 e 15M. Algumas misturas elaboradas nesta fase não ativaram corretamente, não sendo então analisados os seus comportamentos térmicos. As composições das misturas realizadas nesta fase que ativaram corretamente são apresentadas na tabela 4.10, sendo as restantes apresentadas no anexo II.

Tabela 4.10: Composição Razões de óxidos das misturas com diferentes precursores.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO						
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Metacaulino (g)	Cinzas volantes (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio	
						(g)	(M)
75L25V 15M 0,5 8,0	615,80	168,53	-	-	98,04	196,08	15
75L25V 10M 0,5 8,0	615,80	168,53	-	-	98,04	196,08	10
80L20V 15M 0,5 8,0	656,85	134,83	-	-	98,96	197,92	15
80L20V 10M 0,5 8,0	656,85	134,83	-	-	98,96	197,92	10
75L25C 15M 0,5 8,0	615,80	-	-	168,49	98,04	196,07	15
75L25C 10M 0,5 8,0	615,80	-	-	168,49	98,04	196,07	10
25L75C 15M 3,0 4,0	205,27	-	-	505,46	177,68	59,23	15
25L75C 15M 2,0 4,0	205,27	-	-	505,46	177,68	88,84	15
25L75C 15M 0,5 8,0	205,27	-	-	505,46	88,84	177,68	15
25L75C 10M 0,5 8,0	205,27	-	-	505,46	88,84	177,68	10
75L25M 15M 2,0 4,0	615,80	-	178,89	-	198,67	99,34	15
75L25M 15M 1,0 4,0	615,80	-	178,89	-	198,67	198,67	15

Na quarta fase de estudo elaboraram-se misturas com lamas residuais e vidro moído, as quais apresentavam razões molares de óxidos dentro dos intervalos estabelecidos como ótimos por Joseph Davidovits, e uma mistura sem silicato de sódio, com uma relação precursores/hidróxido de sódio de 2,5, que cumpre também esses mesmos intervalos.

Tabela 4.11: Composição das misturas com valores dentro dos intervalos ideais, propostos por Davidovits.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO				
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio	
				(g)	(M)
75L25V 15M 0,33 8,0	615,80	168,53	98,04	294,13	15
75L25V 15M 0,6 4,1	615,80	168,53	191,30	318,83	15
80L20V 15M 0,33 8,0	656,85	134,83	98,96	296,88	15
80L20V 15M 0,6 4,1	656,85	134,83	193,09	321,82	15
75L25V 15M PREC/ATIV = 2,5	615,80	168,53	-	318,83	15

Em seguida, na quarta fase de estudo, realizaram-se misturas escolhidas entre as misturas que continham lamas residuais e vidro moído, que melhor comportamento apresentaram na fase anterior, com 50% do seu volume ocupado por regranulado de cortiça para visualizar que efeito tem este material no processo de ativação dos geopolímeros.

Tabela 4.12: Composição das misturas com regranulado de cortiça.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO					
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio	
					(g)	(M)
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	307,90	84,27	18,00	49,02	98,04	15
50% (75L25V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	307,90	84,27	18,00	49,02	98,04	10
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	328,43	67,42	18,00	49,48	98,96	15
50% (80L20V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	328,43	67,42	18,00	49,48	98,96	10

Na sexta fase de estudo foram elaboradas misturas com cura controlada à temperatura de $36 \pm 2^\circ\text{C}$ para verificar a influência do acréscimo de temperatura de cura na ativação destes ligantes. As misturas escolhidas foram duas das melhores misturas da terceira fase de estudo juntamente com as mesmas misturas com 50% de regranulado de cortiça.

Tabela 4.13: Composição das misturas curadas a temperatura de $36 \pm 2^\circ\text{C}$.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO					
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio	
					(g)	(M)
75L25V 15M 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	615,80	168,53	-	196,08	196,08	15
80L20V 15M 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	656,85	134,83	-	197,92	197,92	15
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	307,90	84,265	18,00	98,04	98,04	15
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	328,43	67,415	18,00	98,96	98,96	15

Por fim elaboraram-se misturas, escolhidas como sendo as que apresentavam melhores comportamentos das fases anteriores, para elaborar ensaios de termografia e de compressão.

Tabela 4.14: Composição das misturas para ensaios termográficos.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO					
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio	
					(g)	(M)
80L20V 15M 0,5 8,0 TG	656,85	134,83	-	197,92	197,92	15
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 TG	328,43	67,415	18,00	98,96	98,96	15

Tabela 4.15: Composição das misturas para ensaios de resistência à compressão.

Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO					
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cinzas volantes (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio	
					(g)	(M)
80L20V 15M 0,5 8,0	656,85	134,83	-	197,92	197,92	15
25L75V 15M 0,5 8,0	328,43	67,415	18,00	98,96	98,96	15

4.4.2.3. Pesagem dos materiais constituintes

A pesagem dos materiais foi realizada através de uma balança RADWAG PS6000/C/2 existente no Laboratório de Durabilidade do DECA da UBI, apresentada na figura 4.22. As massas de materiais a pesar foram fornecidas pelo programa de cálculo desenvolvido, o GEOPOLYMIX, que tem em conta a densidade dos materiais, o volume de mistura pretendido e a quantidade de precursor e ativador a adicionar consoante as razões pretendidas entre os diferentes materiais.

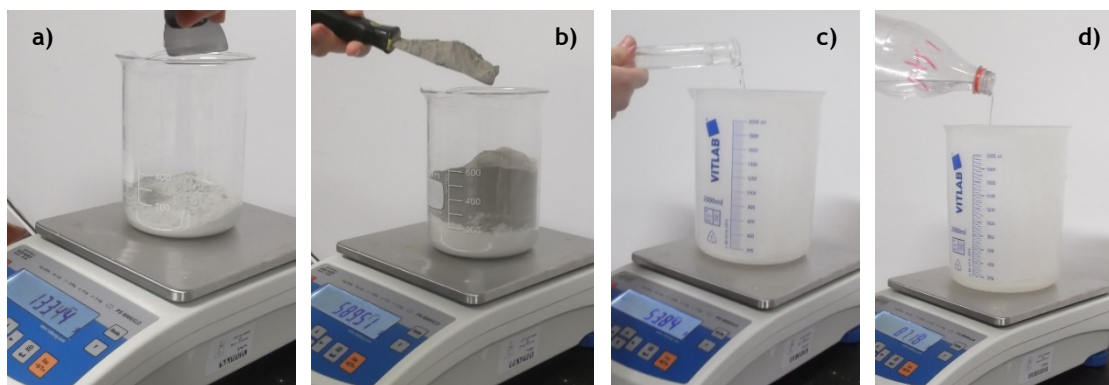


Figura 4.22: Pesagem dos constituintes, a) balança RADWAG PS6000/C/2, b) pesagem do vidro moído, c) pesagem das lamas residuais, d) pesagem do hidróxido de sódio e e) pesagem do silicato de sódio.

4.4.2.4. Elaboração das argamassas

A elaboração das argamassas iniciou com a mistura entre os ativadores, realizada com auxílio de um agitador magnético, SELECTA Agimatic-E, ou de uma misturadora, KitchenAid Classic, durante cerca de 3-4 minutos. Enquanto isso, procede-se manualmente à mistura entre os precursores, para obter um material tão homogêneo quanto possível. Por fim junta-se lentamente a mistura de precursores à mistura de ativadores, sempre sujeitos a um movimento constante para que a mistura se torne homogênea, mantendo a mistura na misturadora ou sob movimento manual constante durante cerca de 4-5 minutos.

Nas argamassas com regranulado de cortiça, procedeu-se primeiro a um humedecimento da superfície deste material para se obter uma melhor aderência à argamassa geopolimérica e por fim, depois de estarem concluídos os passos anteriores, coloca-se este material na mistura.



Figura 4.23: Processo de elaboração das misturas, a) mistura dos ativadores, b) mistura dos precursores, c) colocação dos precursores junto com os ativadores e d) mistura dos precursores com os ativadores.

4.4.2.5. Colocação das argamassas nos moldes

A colocação das misturas nos moldes, tanto para os ensaios de medição de temperatura como para os ensaios de resistência à compressão foi realizada rapidamente logo que o processo de mistura estivesse finalizado, com o auxílio de uma espátula.

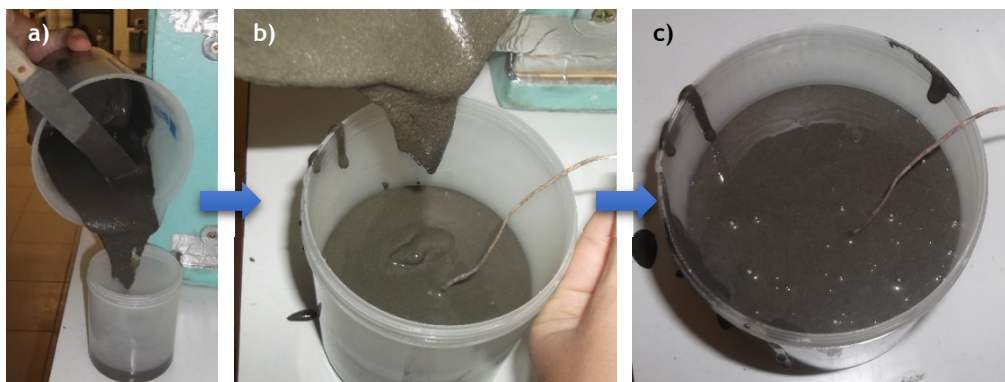


Figura 4.24: Colocação da argamassa no molde para ensaio de temperatura, a) colocação da mistura com ajuda de espátula, b) colocação do termopar e c) aspecto final.

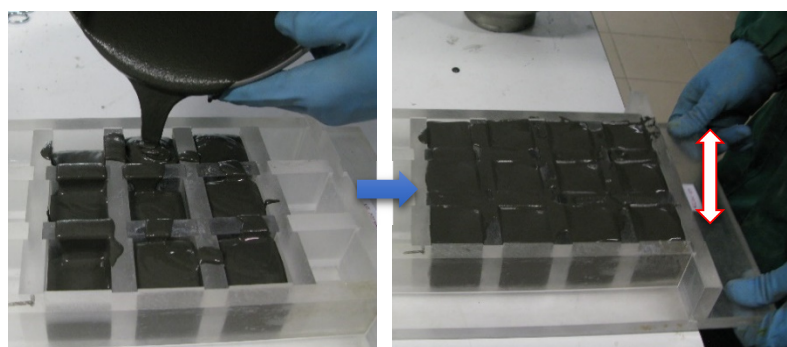


Figura 4.25: Colocação e compactação da argamassa para ensaios de resistência à compressão.

4.4.3. Monitorização de temperatura

A monitorização da temperatura interior das argamassas geopoliméricas teve início imediatamente após a colocação das mesmas nos moldes, por forma a medir a temperatura desde o início da ativação alcalina, sendo realizada no Laboratório de Durabilidade do DECA da UBI, onde se verifica uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para evitar uma influência de fatores exteriores nos resultados obtidos e, por forma a obter um ambiente com uma temperatura aproximadamente constante, foram desenvolvidas duas caixas em poliestireno extrudido (XPS), onde foram colocadas as misturas durante as fases de medição. O processo de elaboração das caixas consistiu em cortar 6 placas quadrangulares de XPS com

30 cm de aresta e 5 cm de espessura e colar 5 delas formando um cubo, sendo a dimensão interior desse cubo de 20 cm, como pode ser observado na figura 4.26.

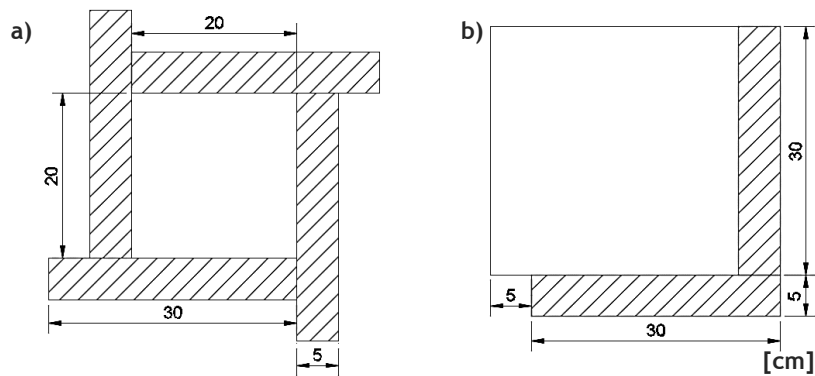


Figura 4.26: Caixa de XPS elaborada para os ensaios de medição de temperatura, a) dimensões em corte e b) dimensões em vista lateral.

A 6ª placa de XPS foi utilizada como tampa para isolar o sistema, sendo para tal cortada para que no seu centro, apresentasse uma saliência quadrangular de cerca de 20 cm de aresta e 1,5 cm de espessura de forma a encaixar no espaço interior da caixa e assim isolar o sistema.

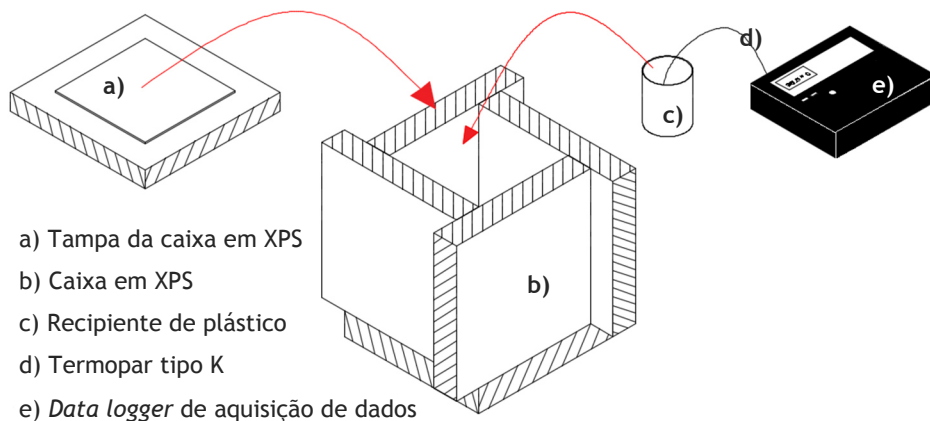


Figura 4.27: Esquema do processo e equipamentos utilizados para a monitorização de temperatura dos ligantes geopoliméricos.

Na figura 4.27 é apresentado o esquema e os equipamentos utilizados para monitorizar a temperatura interior das argamassas geopoliméricas. Uma vez elaborada a mistura e colocada dentro do molde, inseriu-se um termopar no seu interior e procedeu-se à colocação de uma tampa no molde. Posteriormente, colocou-se no interior da caixa de XPS desenvolvida e fechou-se a caixa de XPS com a tampa, para isolar o sistema, tendo nesse momento início a medição da temperatura interior da argamassa através do *data logger* de aquisição de dados.

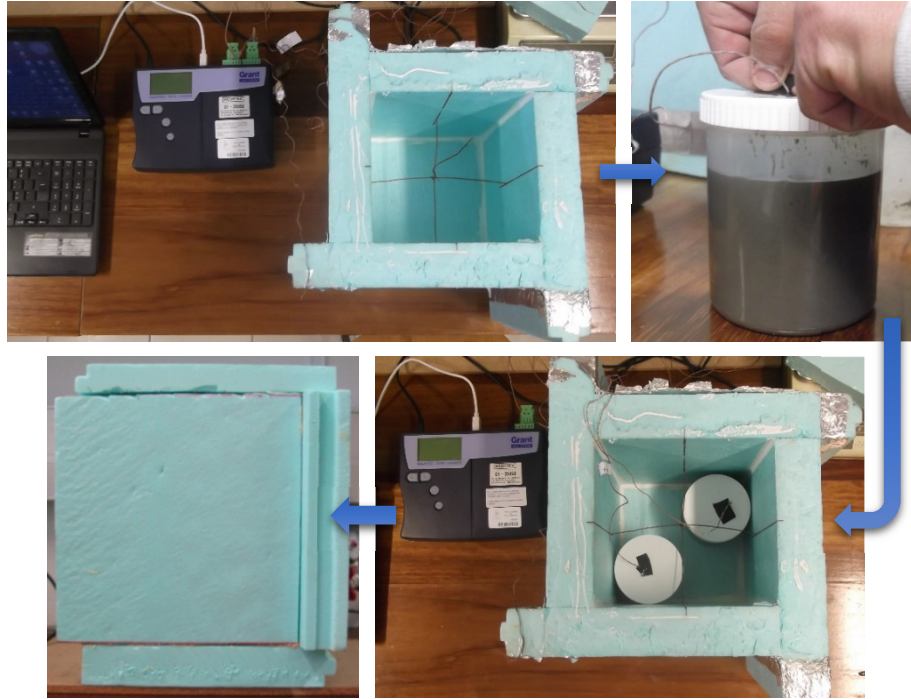


Figura 4.28: Processo de colocação das misturas no interior da caixa de XPS para monitorizar a temperatura interior em ambiente controlado.

4.5. Ensaios de termografia

Realizaram-se ensaios de termografia com o auxílio de uma câmara termográfica, Testo 885, com o objetivo de verificar se as misturas eram homogêneas no seu interior, isto é, se não se verificam variações de temperatura do interior da mistura para as faces da mesma, faces essas que se encontram contacto com o recipiente de plástico.

Esta câmara termográfica permite realizar testes sem provocar danos nos materiais e componentes, com uma resolução de 320 x 240 pixéis, bem como detetar com confiança pontos fracos e problemas em edifícios e diversas outras indústrias.



Figura 4.29: Ensaio termográfico.

O eixo da câmara foi posicionado perpendicularmente à superfície em estudo, a uma distância de aproximadamente 1 metro, sendo a câmara calibrada com a temperatura e humidade relativa ambiente. O *software* utilizado para a análise e tratamento das imagens obtidas foi o IRSoft, disponibilizado pela marca da câmara termográfica utilizada.

4.6. Ensaios de resistência à compressão

Para se observar a evolução das propriedades mecânicas das misturas desenvolvidas, realizaram-se ensaios de resistência à compressão de acordo com a norma EN 1015 - 11 [71], seleccionando algumas das misturas que apresentaram melhores comportamentos nos ensaios de monitorização de temperatura.

Na elaboração dos corpos de prova nesta fase do trabalho seguiu-se o procedimento descrito anteriormente para a elaboração das argamassas sendo que os corpos de prova foram cubos com 4 cm de aresta.



Figura 4.30: Elaboração das misturas para os ensaios de resistência à compressão.

A cura dos corpos de prova foi dividida em três fases. Uma primeira fase com cura a temperatura ambiente, outra fase com cura a temperatura controlada, dentro de estufa, a $36 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 3 dias e após esse tempo a temperatura ambiente e uma terceira fase sempre com cura a temperatura controlada, dentro de estufa, a $36 \pm 2^\circ\text{C}$. Optou-se por essa temperatura através da observação dos resultados dos ensaios de monitorização de temperatura, tentando simular a temperatura gerada por essas misturas, de maiores dimensões.

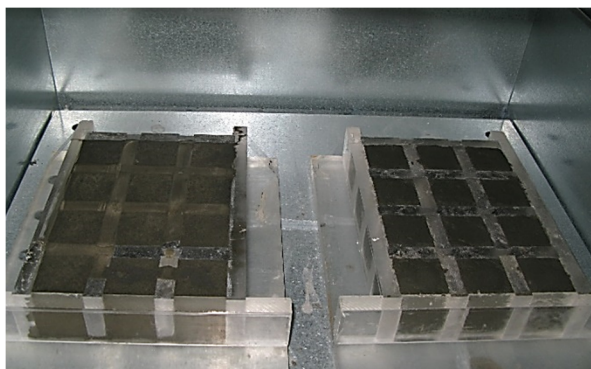


Figura 4.31: Corpos de prova colocados nos moldes, dentro de estufa.

No ensaio de resistência à compressão utilizou-se uma prensa de ensaio ELE 3000kN, existente no laboratório de construção da UBI. Foi também utilizado o acessório para provetes de dimensões reduzidas de forma a permitir uma correta colocação e posicionamento dos corpos de prova, o que garante uma aplicação precisa da carga.



Figura 4.32: Prensa de ensaio de resistência à compressão e acessório para provetes de dimensões reduzidas.

Este ensaio para além de permitir avaliar a resistência à compressão dos provetes, permite também identificar misturas com pouca reatividade ou com problemas de ativação, devido a apresentarem baixos valores de resistência à compressão.

Para se obter o valor da resistência à compressão é utilizada a seguinte fórmula de cálculo:

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ [MPa]} \quad (4.1)$$

Sendo F a carga máxima aplicada (kN), e A a área de contacto da amostra com a prensa (m²).

Capítulo 5 - Análise e discussão de resultados

5.1. Monitorização de temperatura em geopolímeros

O presente trabalho teve como objetivo monitorizar a temperatura interior gerada na fase inicial de ativação dos geopolímeros. Como já foi referido, na elaboração das misturas tiveram-se em conta os intervalos ideais propostos por Joseph Davidovits para as razões molares de óxidos procurando-se elaborar misturas com razões molares de óxidos dentro desses intervalos.

Procurou-se compreender os mecanismos de ativação dos geopolímeros, estabelecendo uma relação entre a temperatura interior gerada por estes com o grau de ativação. Também se procurou aferir qual a influência de diferentes parâmetros intervenientes na ativação como precursores, ativadores, temperatura de cura e volume de mistura, tal como se a temperatura interior gerada origina ativação sem necessidade de se adicionar temperatura externa.

As fases de formação dos geopolímeros são referidas como sendo uma fase dissolução, onde se dá a quebra de ligações dos materiais de origem, seguida de uma fase de indução (também denominada de orientação e transporte), onde se dá a destruição da estrutura química inicial e a formação de uma mistura de iões, e por fim, uma fase de policondensação, onde se originam os produtos da reação.

A temperatura das misturas foi medida através de termopares tipo k, ligados a um *data logger* de aquisição de dados, em intervalos de 10 segundos. Após a elaboração das misturas, estas foram colocadas dentro dos moldes e estes colocados dentro da caixa de XPS, começando a medição nesse instante, tal como está demonstrado no capítulo anterior.

5.1.1. Influência da quantidade de ativadores e concentração molar de NaOH

Para se analisar a influência da quantidade de ativadores e concentração molar do NaOH na temperatura interior gerada pelas misturas, elaboraram-se corpos de prova com diferentes composições, quer em termos de precursores utilizados, quer em termos de quantidade de ativadores (32 e 64% em massa em relação aos precursores) e concentração molar de NaOH (10M e 15M) que foram submetidos a ensaios de temperatura com a inserção de termopares tipo k no seu interior durante as primeiras 24h de ativação. Foram elaborados cubos com 4 cm de aresta, com as composições indicadas na tabela 4.8.

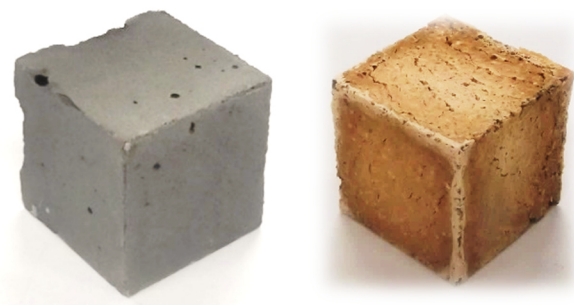


Figura 5.1: Exemplos dos corpos de prova de 4 cm de aresta, elaborados neste estudo.

Optou-se por misturas com lamas residuais e vidro moído e misturas com metacaulino e vidro moído devido às diferentes características destes materiais, pois o metacaulino apresenta uma maior quantidade de aluminossilicatos na sua composição química, relativamente às lamas residuais, bem como uma superfície específica bastante superior, logo uma maior reatividade, o que pressupõe uma melhor ativação alcalina. Por outro lado, parte da sílica presente nas lamas residuais não está num estado amorfo, como no caso de metacaulino [3].

As razões de óxidos das misturas elaboradas são apresentadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Razões de óxidos das misturas com diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH.

Identificação da amostra	RAZÕES DE ÓXIDOS (intervalos ideais de Davidovits)		
	$0,31 \leq \frac{Na_2O}{SiO_2} \leq 0,41$	$1,50 \leq \frac{Na_2O}{Al_2O_3} \leq 2,42$	$4,86 \leq \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \leq 5,90$
80L20V 10M 3,5 4,0	0,112	0,661	5,916
80L20V 10M 3,5 2,0	0,155	1,020	6,566
80L20V 15M 3,5 2,0	0,178	1,169	6,566
80M20V 15M 3,5 4,0	0,090	0,501	5,532
80M20V 15M 3,5 2,0	0,140	0,844	6,047

Nota: Os valores dentro dos intervalos ideais referidos estão representados a negrito nas tabelas das razões de óxidos apresentadas neste capítulo.

Na figura 5.2 pode observar-se o comportamento em termos de temperatura das misturas elaboradas durante as primeiras 4h de medição, ponto a partir do qual a temperatura interior destas estabilizou na temperatura ambiente verificada no laboratório.

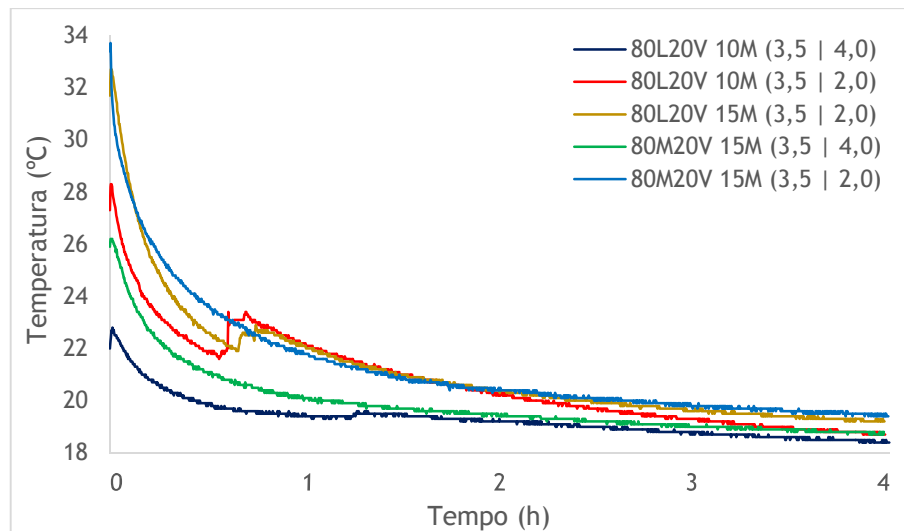


Figura 5.2: Variação de temperatura interior das misturas para diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH.

Através da observação da figura 5.2 podem visualizar-se os diferentes comportamentos térmicos das misturas. Em geral, todas as misturas apresentam um comportamento exotérmico.

Verifica-se que a temperatura gerada é influenciada pela composição química das misturas. A temperatura inicial gerada pela reação é tanto maior quanto maiores forem as razões molares combinadas $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, condicionadas pela maior quantidade de sódio, que origina temperaturas elevadas aquando da sua dissolução. Relativamente à razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, verifica-se uma diminuição de temperatura inicial gerada com o aumento dessa razão, o que confirma o que foi concluído por outros autores [49].

Ainda assim, as misturas com metacaulino são as que geram maior temperatura inicial, apesar de apresentarem valores de razões molares inferiores aos valores das misturas com lamas. Esse comportamento é justificado pela maior reatividade do metacaulino pois, uma vez que este material é muito reativo, assim que se elabora a mistura todo o material começa imediatamente a reagir e, conseqüentemente, a ativar, o que origina uma maior temperatura interior e uma reação exotérmica com um comportamento com uma cadência constante.

Já no caso de dois tipos de misturas com lamas residuais (com maiores quantidades de ativador) verifica-se um ligeiro aumento de temperatura a cerca de 40 minutos após mistura, o que pode corresponder, neste casos, a uma maior formação de produtos de reação que ocorre simultaneamente nesse período. Aparentemente é identificável o momento que ocorre maior formação de produtos de reação. Uma vez que as lamas não são totalmente reativas, a fase de dissolução demora mais tempo a desenvolver-se, o que pode levar a uma formação de produtos de reação em determinado tardia e concentrada num determinado momento, detetados, através dos picos de temperatura.

Também a presença de CaO, devido à adição do vidro, pode afetar a temperatura interior das misturas. O CaO, presente nas misturas até uma certa percentagem, tem um efeito benéfico na geopolimerização pois é um composto alcalino e contribui para a dissolução do precursor mas, como o CaO reage em simultâneo com os silicatos e aluminatos em solução, com a formação de compostos hidratados, promove uma reação de hidratação que pode levar a um aumento de temperatura. Por outro lado, a presença de CaO nas misturas numa percentagem superior a 10%, tem um efeito deletério e provoca diminuição de resistência, pois a formação de hidróxidos e silicatos de cálcio interfere com a formação do geopolímero, impedindo a perfeita formação da sua estrutura [14,35,72].

Em qualquer dos casos, ou seja, independentemente do precursor, verifica-se de acordo com a figura 5.2 que para maiores quantidades de ativadores e maior concentração molar de NaOH registaram-se sempre maiores temperaturas iniciais. Por exemplo, entre a mistura de lamas 80L20V 10M (3,5|4,0), com 32% de ativador, e a mistura de lamas 80L20V 10M (3,5|2,0), com 64% de ativador, verificou-se um aumento de temperatura inicial de 23 para 28°C. O mesmo acontece para as misturas análogas com metacaulino, com 32% e 64% de ativador, verificando-se um aumento de temperatura de 26 para 34°C. Em termos de concentração molar do NaOH, entre a mistura de lamas 80L20V 10M (3,5|2,0), com concentração de NaOH de 10M, e a mistura de lamas 80L20V 15M (3,5|2,0), com concentração de NaOH de 15M, verificou-se um aumento de temperatura inicial de 28 para 33°C.

5.1.2. Influência do volume de mistura

Para se analisar a influência do volume de mistura de argamassa geopolimérica na temperatura interior gerada por esta e, dessa forma, verificar se a ativação é condicionada por esse fator, realizou-se uma mistura com uma composição que é mostrada na tabela 4.9 e que foi colocada em dois moldes de diferentes volumes, um de 50 cm³ e outro de 4000 cm³.

Tabela 5.2: Razões de óxidos das misturas com diferentes volumes.

Identificação da amostra	RAZÕES DE ÓXIDOS (intervalos ideais de Davidovits)		
	$0,31 \leq \frac{Na_2O}{SiO_2} \leq 0,41$	$1,50 \leq \frac{Na_2O}{Al_2O_3} \leq 2,42$	$4,86 \leq \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \leq 5,90$
GEOP_V	0,218	1,221	5,587

A mistura escolhida é composta por 80% de lamas residuais e 20% de vidro moído, sendo ainda adicionado regranulado de cortiça, numa proporção de 50% do volume total de precursores.



Figura 5.3: Medição da temperatura em dois moldes de diferentes volumes, um de 50 cm³ e outro de 4000 cm³

Procedeu-se a uma medição durante um período de 5 dias, com a colocação de um termopar no interior da mistura de 50 cm³ e três termopares no interior da mistura de 4000cm³ para medir a temperatura desta, e verificar se a mistura apresenta homogeneidade. Assim sendo, na mistura de 4000 cm³ foi colocado um termopar no topo da mistura (T1), outro termopar no centro da mistura (T2) e um terceiro termopar na base da mistura (T3).

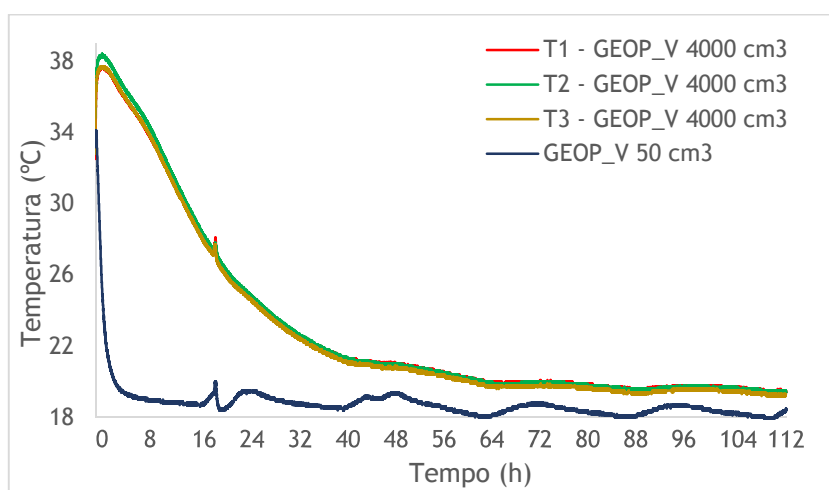


Figura 5.4: Variação de temperatura interior de misturas em dois moldes de diferentes volumes, um de 50 cm³ e outro de 4000 cm³, durante um período de 5 dias.

Como se pode observar na figura 5.4 e 5.5, ambas as misturas apresentam um comportamento exotérmico desde o a fase inicial da medição. A redução de temperatura é bastante mais rápida no caso da mistura de 50 cm³ do que no caso da mistura de 4000 cm³, o que confirma os resultados obtidos num trabalho anterior já referido [4], que mostram que com maiores volumes de mistura geopolimérica, geram-se não só maiores temperaturas de reação, como também que as misturas mantêm essas temperaturas por um período maior de tempo, o que ajuda positivamente o processo de geopolimerização.

Também se observa no caso da mistura de 4000 cm³ onde foram colocados os três termopares, que as temperaturas medidas por cada um deles é idêntica, sendo que as curvas praticamente se sobrepõem umas às outras no gráfico, o que mostra que a mistura é homogênea no seu interior, como também é dito no trabalho consultado e citado no parágrafo anterior.

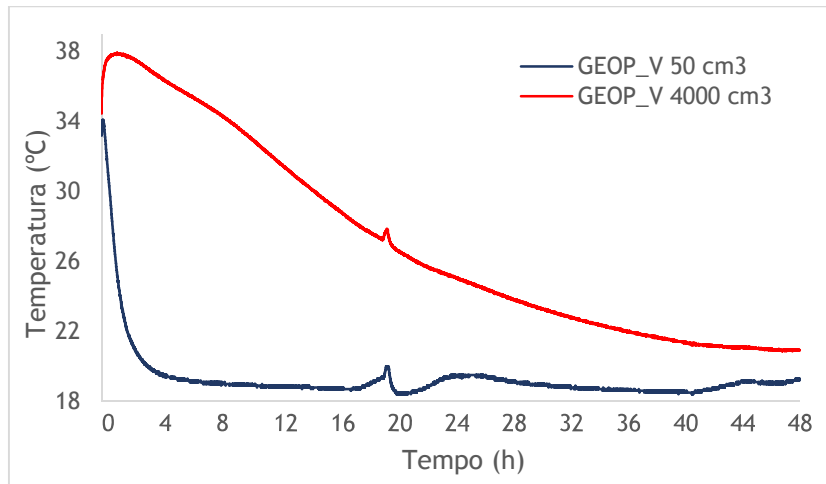


Figura 5.5: Variação de temperatura interior de misturas em dois moldes de diferentes volumes, um de 50 cm³ e outro de 4000 cm³, durante um período de 48h.

Na figura 5.5, são mostradas as curvas de temperatura das duas misturas, num período de 48 horas, momento a partir do qual a mistura de 4000 cm³ estabiliza a uma temperatura próxima da temperatura verificada no laboratório, de cerca de 20°C. Pode observar-se que a mistura de 50 cm³ atinge uma temperatura de 34°C e que a redução de temperatura desta ocorre num período de aproximadamente 2h. Por seu lado, a mistura de 4000 cm³ atinge uma temperatura de 38°C e não existiu redução de temperatura nas primeiras 2h de medição, mas sim aumento de temperatura, resultante das reações químicas que estão a ocorrer em grande número no interior da mistura, sendo que a redução de temperatura ocorre num período superior a 24h.

O aumento do volume da mistura faz acelerar a reação, e o aceleração da reação faz aumentar a temperatura interior da mistura, sendo que o inverso também é verdade, pois com o aumento da temperatura a reação dá-se de forma mais rápida. Uma maior quantidade de mistura leva a que exista um maior número de pontos de reação a acontecer no seu interior o que origina uma maior temperatura, e como o volume de mistura é grande, é também menos condicionado pelo exterior. Todos esses factos interligados levam a que a mistura de maiores dimensões atinja não só uma maior temperatura como que mantenha essa temperatura superior à temperatura exterior durante um maior período de tempo.

Quando foi dado como terminado o teste, ao final de 5 dias, ambas as misturas tinham ativado, embora a mistura de 50 cm³ não aparentasse grande resistência (i.e. quebrava-se com o manuseamento), enquanto no caso da mistura de 4000 cm³ a mistura aparentava ter tido maior

ganho de resistência (i.e. não se conseguiu quebrar manualmente). Assim sendo, apesar de não terem sido feitos testes de resistência à compressão, pôde concluir-se nesta fase que com um maior volume de mistura tem-se uma melhor ativação, sendo que o ganho de resistência da argamassa é mais eficaz quando o volume da mistura é maior.

5.1.3. Influência dos diferentes precursores

A terceira fase de estudo foi a fase mais longa do presente estudo, onde se realizaram mais misturas e medições e onde se fizeram variar mais parâmetros. Foram elaboradas um total de 43 misturas diferentes, onde se fez variar desde precursores (lamas residuais, vidro moído, metacaulino e cinzas volantes), bem como as percentagens de cada um (75% - 25% e 80% - 20% em massa), às quantidades e de ativadores (33%, 37,5% e 50% em massa em relação aos precursores) e concentração de hidróxido (10M e 15M). O período de medição foi de 24h, sendo apresentados os gráficos das primeiras 15h de medição, período a partir do qual se dá a estabilização da temperatura perto da temperatura verificada no exterior. As composições das misturas estão apresentadas na tabela 4.10.

Das 43 misturas elaboradas apenas 24 obtiveram ativação, sendo que as restantes 19 misturas não ativaram. De entre as 24 misturas que obtiveram ativação 12 delas apresentaram exsudação, ou seja, subida de líquidos para o topo das misturas, bem como formação de cristais nas superfícies destas após a ativação, resultantes de excesso de ativadores. A formação de materiais cristalinos por excesso de ativadores, quando em contacto com o ar é conhecida [38].

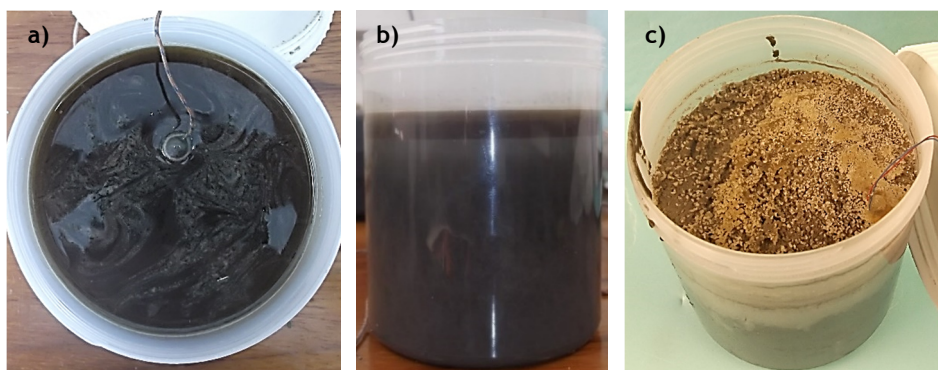


Figura 5.6: Problemas verificados com algumas das misturas, a) e b) exsudação de líquidos para o topo da mistura e c) formação de cristais nas superfícies da mistura.

Na tabela 5.3 são apresentadas as razões de óxidos das 12 misturas que obtiveram boa ativação, que são alvo de estudo neste ponto. Nesta fase, tal como nas fases 5.1.4., 5.1.5. e 5.1.6., os corpos de prova têm um volume de 500 cm³. As razões de óxidos das restantes misturas desta fase podem ser consultadas no anexo II.

Tabela 5.3: Razões de óxidos das misturas com diferentes precursores.

Identificação da amostra	RAZÕES DE ÓXIDOS (intervalos ideais de Davidovits)		
	$0,31 \leq \frac{Na_2O}{SiO_2} \leq 0,41$	$1,50 \leq \frac{Na_2O}{Al_2O_3} \leq 2,42$	$4,86 \leq \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \leq 5,90$
75L25V 15M 0,5 8,0	0,220	1,344	6,099
75L25V 10M 0,5 8,0	0,174	1,064	6,099
80L20V 15M 0,5 8,0	0,218	1,221	5,587
80L20V 10M 0,5 8,0	0,171	0,957	5,587
75L25C 15M 0,5 8,0	0,198	0,852	4,302
75L25C 10M 0,5 8,0	0,148	0,639	4,302
25L75C 15M 3,0 4,0	0,096	0,490	5,096
25L75C 15M 2,0 4,0	0,118	0,603	5,096
25L75C 15M 0,5 8,0	0,178	0,858	4,823
25L75C 10M 0,5 8,0	0,133	0,641	4,823
75L25M 15M 2,0 4,0	0,126	0,540	4,303
75L25M 15M 1,0 4,0	0,197	0,847	4,303

Na figura 5.7 podem observar-se os comportamentos em termos de variação de temperatura interior de misturas elaboradas a partir de lamas residuais, com a adição de vidro moído e cinzas volantes, ativadas com hidróxido de sódio com uma concentração 10M.

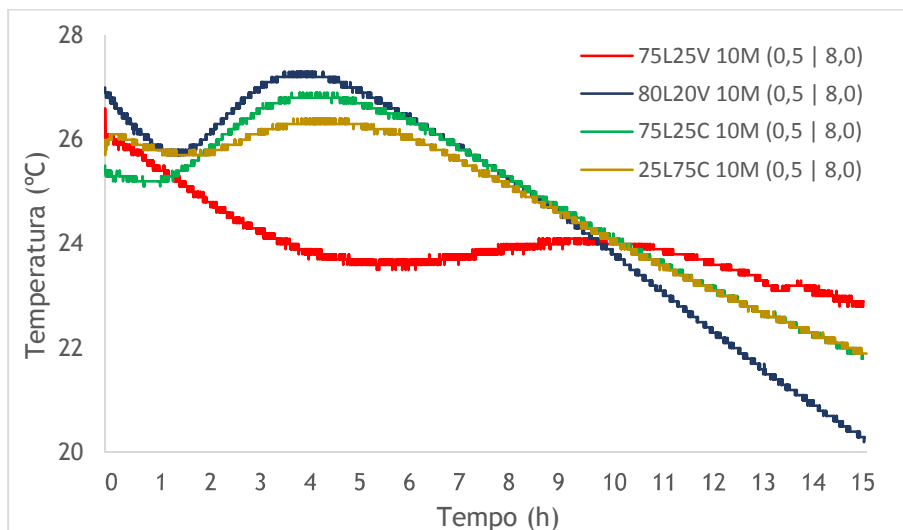


Figura 5.7: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes precursores (lamas + vidro e lamas + cinzas) e concentração de hidróxido 10M.

Embora com valores bastante semelhantes, verifica-se que a mistura com 80L20V é a que atinge maior temperatura inicial, cerca de 27°C, seguida das misturas 75L25V e 25L75C com cerca de 26,5°C e 26°C, respetivamente, e por fim, a mistura 75L25C com cerca de 25,5°C. As misturas 80L20V, 75L25C e 25L75C apresentam um aumento de temperatura interior que coincide praticamente no mesmo instante (a cerca das 4h de medição), que pode resultar da formação dos produtos de reação, a ocorrer nesse instante. Por seu lado, a mistura 75L25V apresenta um menor aumento de temperatura e esse aumento dá-se mais tarde que nas restantes. A este aumento de temperatura pode corresponder à formação tardia de produtos de reação.

Mais uma vez se verificam as observações feitas em 5.1.1., relativamente às razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A única exceção é a mistura 75L25V, que apresenta os maiores valores dessas razões molares, mas não é a que gera maior temperatura. A diferença de comportamento que esta mistura apresenta, relativamente às restantes, está relacionado com a maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentada por esta e pode, uma vez mais, estar também relacionado com a presença de maior quantidade de CaO (proveniente do vidro) relativamente às outras, que interfere no aumento de temperatura do processo de ativação.

Relativamente aos precursores, observa-se que as misturas que contêm vidro moído geram maior temperatura inicial do que as misturas que contêm cinzas volantes, apesar das diferenças não serem muito significativas. De entre as misturas com vidro moído, a que gera maior temperatura é a que contém menor quantidade deste composto. Por seu lado, entre as misturas com cinzas volantes, a que gera maior temperatura é a que contém maior quantidade destas.

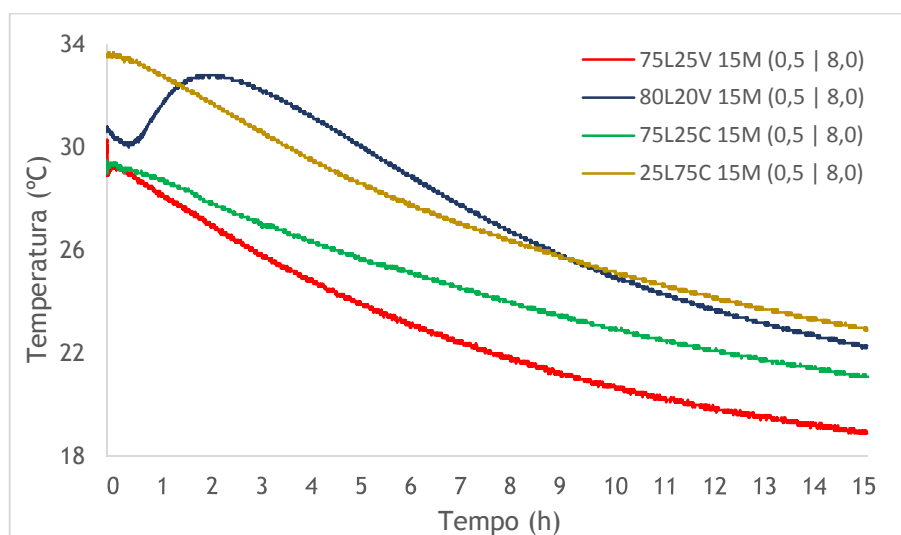


Figura 5.8: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes precursores (lamas + vidro e lamas + cinzas) e concentração de hidróxido 15M.

Na figura 5.8 podem observar-se os comportamentos em termos de variação de temperatura interior de misturas elaboradas a partir de lamas residuais, com a adição de vidro moído e cinzas volantes, ativadas com hidróxido de sódio com uma concentração 15M.

Verifica-se que as misturas 80L20V, 75L25V e 75L25C atingem semelhantes temperaturas iniciais (cerca de 30°C), sendo a ordem descrita da mistura que atinge maior temperatura para a que atinge menor temperatura. Por seu lado a mistura 25L75C apresenta uma maior temperatura inicial que as restantes, aproximadamente 34°C, o que pode indicar uma fase de dissolução mais forte (ou seja, maior quantidade de dissolução) e que o início da formação dos produtos da reação ativação acontece de forma mais célere. À exceção da mistura 80L20V, a fase de formação dos produtos da reação já não é identificável no gráfico, o que confirma que uma maior concentração do hidróxido de sódio dá origem a uma reação mais rápida. O diferente comportamento desta mistura pode estar relacionado com a presença de CaO bem como com a reatividade limitada das lamas, como foi referido em 5.1.1.

Observa-se ainda que todas as misturas apresentaram maiores temperaturas iniciais do que no caso das misturas ativadas com hidróxido 10M, o que confirma também o que foi referido no ponto 5.1.1., ou seja, que independentemente do precursor, verifica-se que para maior concentração molar de NaOH registaram-se sempre maiores temperaturas iniciais.

O que foi dito em 5.1.1., acerca das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ verifica-se uma vez mais. Neste caso as exceções são as misturas que incorporam vidro, que apesar de apresentarem os maiores valores dessas razões molares, apresentam comportamentos diferenciados, embora a mistura 80L20V passadas cerca de 2h de medição apresente um aumento de temperatura e apresente por algumas horas uma temperatura superior às restantes. No caso da mistura 75L25V, mistura que apresenta os valores das razões de óxidos mais elevados, é a que gera durante quase todo o ensaio uma menor temperatura, o que, tal como no caso da mistura com 10M, está relacionado com a maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentada por esta mistura e com a presença de CaO em maior quantidade na matriz da estrutura, que interfere na temperatura durante a ativação.

Relativamente aos precursores, verifica-se uma diferença relativamente às misturas com hidróxido 10M. Neste caso, observa-se que as misturas que contêm vidro moído geram menor temperatura inicial do que as misturas que contêm cinzas volantes.

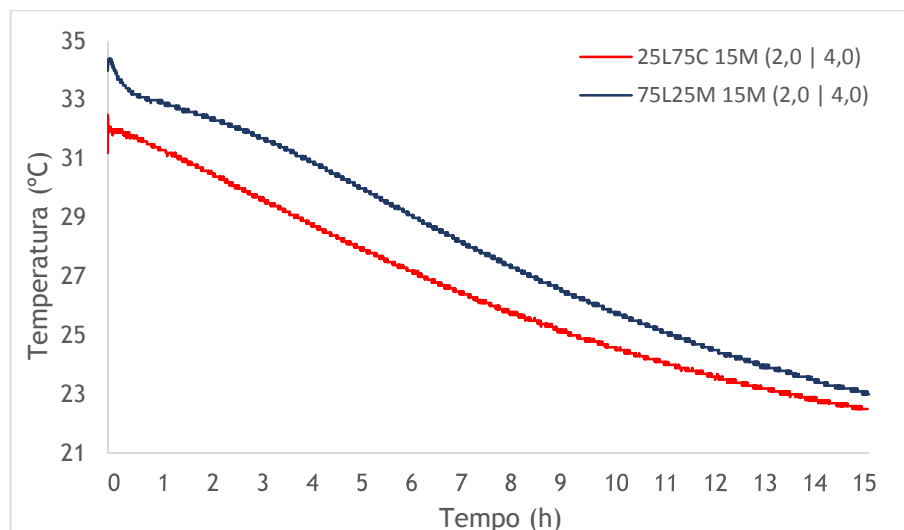


Figura 5.9: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes precursores (lamas + cinzas e lamas + metacaulino).

Na figura 5.9 podem observar-se os comportamentos térmicos de misturas elaboradas a partir de lamas residuais, com a adição de cinzas volantes e metacaulino, ativadas com hidróxido de sódio com concentração 15M. Pode observar-se que a mistura com metacaulino apresenta uma maior temperatura inicial (cerca de 35°C) do que a mistura com cinzas (cerca de 32°C), embora as misturas com metacaulino apresentem valores de razões molares menores. Esse facto é justificado pela reatividade do material, comprovado pela sua maior superfície específica.

Embora tenham apresentado maiores temperaturas, a ativação das misturas com metacaulino foi a que apresentou mais problemas. A explicação desse facto pode ser a composição química deste material. Uma vez que este é mais rico em aluminossilicatos, necessita de uma maior quantidade de ativador, pois possui um maior número de iões de silício e alumínio e assim, a necessitar dos iões provenientes dos ativadores, em especial dos iões de oxigénio, e dos iões de sódio para compensar o excesso de carga negativa na matriz geopolimérica.

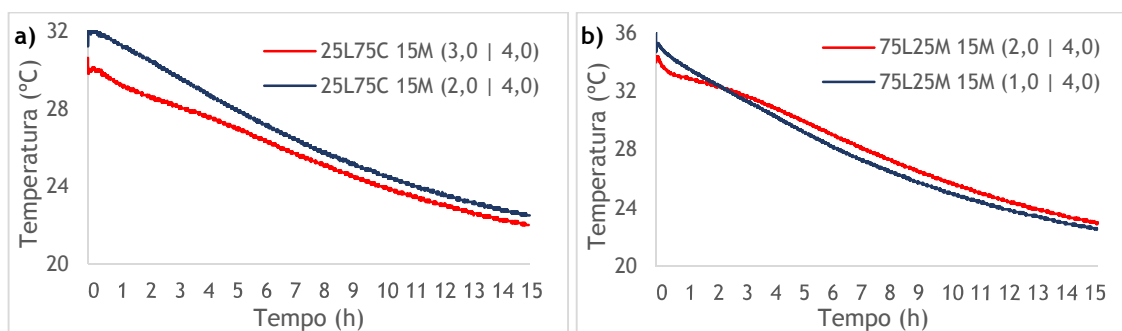


Figura 5.10: Variação de temperatura interior de misturas com diferentes quantidades de ativadores, a) misturas com lamas e cinzas e b) misturas com lamas e metacaulino.

As curvas apresentadas na figura 5.10 mostram as curvas das restantes duas misturas que obtiveram ativação, as misturas 25L75C 15M (3,0|4,0) e 75L25M 15 (1,0|4,0). Procedeu-se ainda a uma comparação entre estas curvas e as curvas de outras duas misturas, já apresentadas na figura 5.9. Através da comparação das curvas, confirmam-se, mais uma vez, as observações anteriores quanto à quantidade de ativadores (maior quantidade de ativadores gera uma maior temperatura) e quanto à diferença de temperatura gerada por misturas com metacaulino e por misturas com cinzas volantes (maior com metacaulino).

5.1.4. Influência das razões molares de Joseph Davidovits

Para se avaliar o comportamento de misturas com razões molares dentro dos intervalos ideais propostos por Davidovits, elaboram-se 4 misturas com lamas residuais e vidro moído, diferindo das misturas da fase anterior pelas maiores quantidades de ativadores, necessárias para se atingirem os intervalos referidos. Realizou-se ainda uma mistura ativada apenas com hidróxido de sódio, com valores de razões de óxidos dentro dos intervalos referidos, para avaliar se este fator afeta a temperatura e qualidade da ativação. As composições das misturas são apresentadas na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Razões de óxidos das misturas com valores dentro dos intervalos ideais, propostos por Davidovits.

Identificação da amostra	RAZÕES DE ÓXIDOS (intervalos ideais de Davidovits)		
	$0,31 \leq \frac{Na_2O}{SiO_2} \leq 0,41$	$1,50 \leq \frac{Na_2O}{Al_2O_3} \leq 2,42$	$4,86 \leq \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \leq 5,90$
75L25V 15M 0,33 8,0	0,292	1,782	6,099
75L25V 15M 0,6 4,1	0,310	1,992	6,431
80L20V 15M 0,33 8,0	0,292	1,631	5,587
80L20V 15M 0,6 4,1	0,310	1,828	5,900
75L25V15M PREC/ATIV = 2,5	0,310	1,782	5,749

Como se pode observar na tabela 5.4, bem como nas restantes tabelas apresentadas neste capítulo e nas tabelas apresentadas no anexo II, as razões de óxidos ideais propostas por Davidovits não são fáceis de atingir com estes materiais. Verificou-se ainda que algumas das misturas que não obtiveram ativação apresentavam valores mais próximos desses intervalos do que as 12 misturas que ativaram, o que leva a que se possa dizer que estes intervalos podem não ser ideais para estes precursores.

As misturas com NaOH 15M apresentam valores mais próximos dos intervalos ideais propostos por Joseph Davidovits para as razões molares Na_2O/SiO_2 e Na_2O/Al_2O_3 , pois está-se a adicionar uma maior quantidade de iões Na^+ à mistura. Por seu lado, a razão molar SiO_2/Al_2O_3 é

essencialmente condicionada pelo tipo de precursor adicionado e pelo silicato de sódio, sendo maior perante precursores com maior quantidade de sílica e em misturas com maior quantidade de silicato de sódio.

Ao fim das 24 horas de medição as misturas não apresentaram boa ativação, sendo então deixadas a ativar por um período de 7 dias. No final desse tempo as misturas ainda não tinham ativado, apresentando problemas relacionados com o excesso de ativador, como relatado no ponto anterior.

No caso da mistura sem silicato esta não ganhou resistência ao fim dos 7 dias, apresentando-se sempre líquida nesse período. Este comportamento confirma a baixa quantidade de sílica reativa das lamas residuais, que mesmo com a incorporação de 25% de vidro não permite a sua geopolimerização. Esta constatação está de acordo com as conclusões de outro autor [3], sendo indispensável a utilização de silicato de sódio devido à baixa quantidade de sílica reativa destes precursores.

Apesar dos problemas de ativação das misturas realizadas nesta fase de estudo, apresenta-se na figura 5.11 a variação de temperatura interior destas.

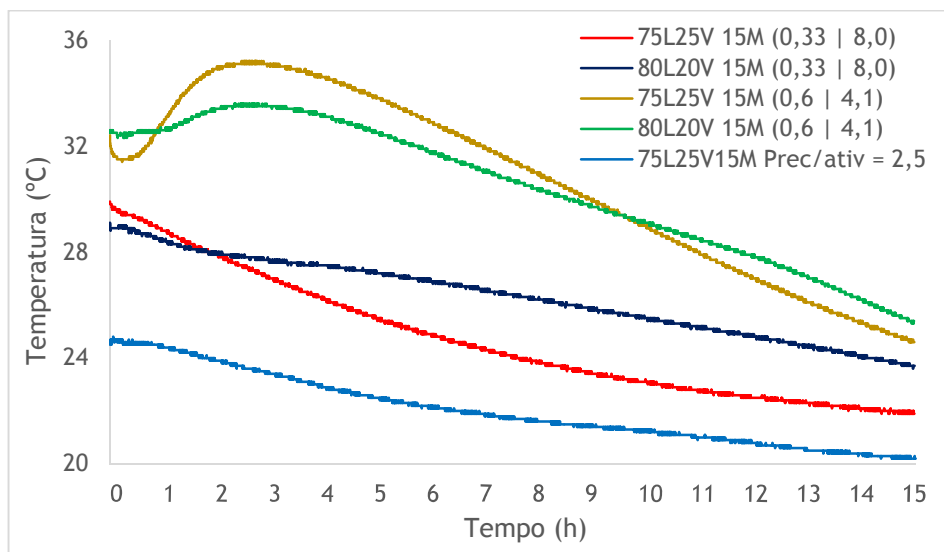


Figura 5.11: Variação de temperatura interior das misturas com valores dentro dos intervalos ideais, propostos por Davidovits.

As duas misturas com maior quantidade de ativadores apresentam temperaturas superiores às restantes, sendo também observável um aumento de temperatura nestas, por volta das 3 horas de medição, o que poderia ser relacionado com a formação de produtos de reação. Tal facto não se verificou pois nenhuma das misturas obteve ativação. A mistura sem silicato foi a que apresentou menor temperatura interior, sendo que nem sequer obteve ganho de consistência.

Verifica-se então que as misturas com estes precursores e esta quantidade de ativadores, não apresentam uma boa ativação, pois apresentam problemas de geopolimerização ou nem sequer ativam, o que está relacionado com o excesso de ativadores. Assim sendo pode dizer-se que estes intervalos de razões molares de óxidos não são adequados para estas misturas, embora possam ser considerados em parte, pois algumas das misturas que obtiveram ativação aproximam-se dos valores destes intervalos.

Assim sendo, realça-se que é importante fazer aumentar os valores das razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ das misturas, mas sem que para isso seja necessário aumentar a quantidade de ativadores, levando a que a mistura se torne excessivamente líquida. Como aumento razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ leva a menores temperaturas iniciais geradas, é importante controlar esse valor, bem como estabelecer limites para o mesmo. Essa limitação pode ser ultrapassada adicionando-se às misturas materiais que contenham na sua composição alguma quantidade de iões Na^+ , em vez de se adicionarem grandes quantidades de ativadores, mas tendo também em atenção outros compostos que possam ser prejudiciais à geopolimerização, como por exemplo o caso do CaO no vidro moído.

5.1.5. Influência da adição de regranulado de cortiça expandida

Outro dos objetivos do trabalho foi verificar a influência, durante a fase de ativação, que resulta da adição de regranulado de cortiça expandida às misturas. Realizaram-se as 4 misturas com lamas residuais e vidro moído que ativaram na terceira fase de estudo mas com a incorporação de regranulado de cortiça no seu interior, numa proporção de 50% do seu volume.

Tabela 5.5: Razões de óxidos das misturas com regranulado de cortiça expandida.

Identificação da amostra	RAZÕES DE ÓXIDOS (intervalos ideais de Davidovits)		
	$0,31 \leq \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 0,41$	$1,50 \leq \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 2,42$	$4,86 \leq \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 5,90$
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	0,220	1,344	6,099
50% (75L25V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	0,174	1,064	6,099
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	0,218	1,221	5,587
50% (80L20V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	0,171	0,957	5,587

As razões molares de óxidos das misturas já são conhecidas, pois não sofrem alterações para estas misturas, relativamente às mesmas misturas realizadas na terceira fase de estudo sem

regranulado de cortiça, uma vez que a cortiça funciona como um agregado que não apresenta comportamento ativo no processo de geopolimerização.

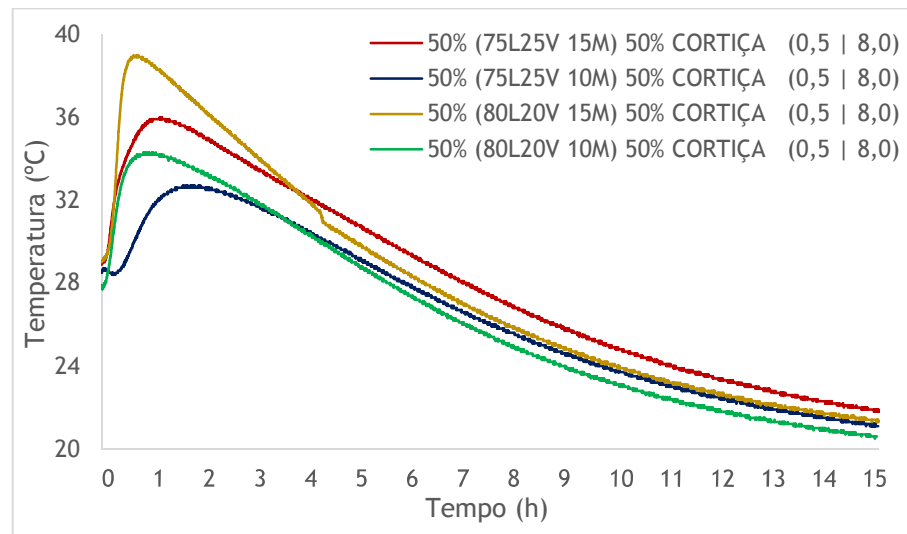


Figura 5.12: Variação de temperatura interior das misturas com regranulado de cortiça.

Contrariamente ao que acontecia nas fases anteriores com misturas de lamas residuais e vidro moído, onde os comportamentos em termos térmicos eram irregulares, com a adição de cortiça às misturas já se verificaram comportamentos regulares.

Numa fase inicial observa-se um aumento de temperatura interior, provocado pelas reações químicas resultantes da ativação, durante cerca de 1 a 2 horas e, após esse momento, há um comportamento exotérmico quase constante em todas as misturas. Esse aumento de temperatura origina temperaturas interiores superiores relativamente às mesmas misturas sem cortiça, o que pode ser justificado com a baixa condutividade térmica da cortiça. Devido a essa baixa condutividade térmica, a temperatura que se gera no interior da mistura tem maior dificuldade em ser libertada, o que origina um maior teor de reação. Um maior teor de reação origina também, por sua vez, uma maior temperatura.

Apesar de apresentarem uma temperatura mais elevada, a ativação não se mostrou tão eficaz, condicionada pela presença da cortiça, que não ajuda a reação a originar endurecimento, originando um geopolímero mais frágil, aquando do final do ensaio.

Também aqui as misturas 15M apresentam temperaturas superiores às misturas 10M, tal como observado nas fases anteriores. Também nesta fase se verifica que as misturas 80L20V apresentam temperaturas iniciais superiores relativamente às misturas 75L25V, comportamento idêntico ao observado no ponto 5.1.3.

5.1.6. Influência da cura com temperatura aproximada de 36°C

Por fim, com o objetivo de verificar se a qualidade de ativação das misturas era influenciado por um maior período de tempo de exposição a estas temperaturas, realizaram-se as mesmas misturas da fase anterior, com hidróxido de sódio 15M, com e sem a adição de regranulado de cortiça. As misturas foram colocadas dentro de uma câmara climatérica com uma temperatura de $36 \pm 2^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas.

Tabela 5.6: Razões de óxidos das misturas com cura a temperatura controlada de $36 \pm 2^\circ\text{C}$.

Identificação da amostra	RAZÕES DE ÓXIDOS (intervalos ideais de Davidovits)		
	$0,31 \leq \frac{Na_2O}{SiO_2} \leq 0,41$	$1,50 \leq \frac{Na_2O}{Al_2O_3} \leq 2,42$	$4,86 \leq \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \leq 5,90$
75L25V 15M 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	0,225	1,450	6,448
80L20V 15M 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	0,218	1,221	5,587
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	0,225	1,450	6,448
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 $36 \pm 2^\circ\text{C}$	0,218	1,221	5,587

Relativamente às razões molares de óxidos estas mantêm-se da fase anterior, como já foi referido, uma vez que se tratam das mesmas misturas, não diferindo com o facto possuírem ou não o regranulado de cortiça.

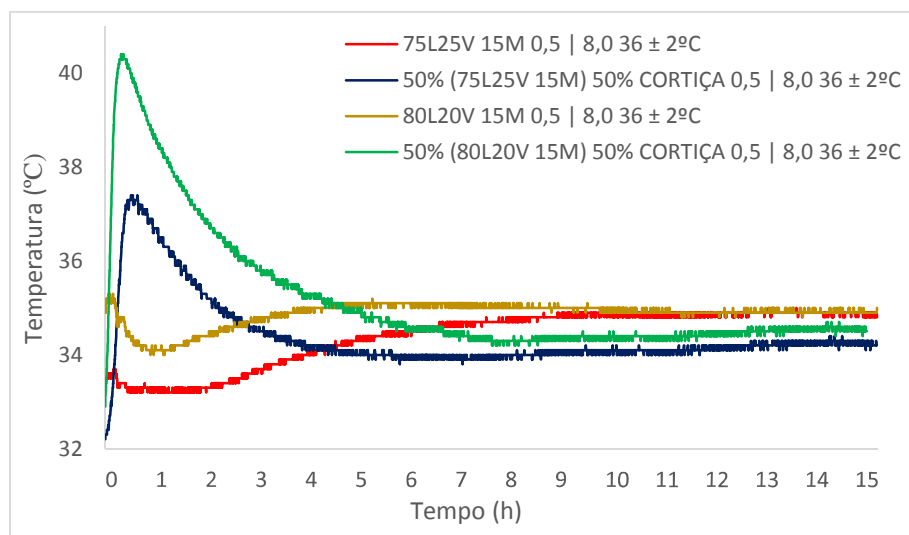


Figura 5.13: Variação de temperatura interior das misturas com cura a $36 \pm 2^\circ\text{C}$.

A figura 5.13 mostra a variação de temperatura interior destas misturas, curadas a uma temperatura de $36 \pm 2^\circ\text{C}$, e é possível observar que as misturas apresentam diferentes comportamentos com o facto de terem ou não a cortiça introduzida.

As misturas sem cortiça apresentam temperaturas iniciais superiores mas têm uma ligeira redução de temperatura na primeira hora de medição, ao passo que as misturas com cortiça apresentam uma temperatura inicial inferior mas ao fim de cerca de 20 minutos já apresentam valores de temperatura superiores às anteriores e mantêm esse aumento durante um período de cerca de 1 hora, momento em que atingem o valor máximo de temperatura. Uma vez mais, essa maior temperatura atingida pelas misturas com cortiça pode ser justificada com a baixa condutividade térmica da cortiça, como foi explicado no ponto 5.1.5. A partir 1 a 2 horas de medição a temperatura de todas as misturas vai ao encontro da temperatura exterior, neste caso cerca de 36°C .

As misturas 80L20V apresentam maiores temperaturas ($40,5^\circ\text{C}$ na mistura com cortiça e 35°C na mistura sem cortiça) do que as misturas 75L25V ($37,5^\circ\text{C}$ na mistura com cortiça e $33,5^\circ\text{C}$ na mistura sem cortiça).

Neste tipo de cura as misturas, ao fim das 24 horas de medição, apresentavam uma consistência bastante superior ao verificado com as misturas curadas a temperatura ambiente. Esse facto leva a que possa dizer-se, tal como foi referido no ponto 5.1.2. que, não só o valor da temperatura que a mistura experimenta durante a ativação é determinante, como também o período de tempo em que as misturas se encontram expostas a essa mesma temperatura, pois quanto maiores forem estes dois fatores melhor será a ativação.

5.1.7. Síntese dos resultados

Depois de analisadas todas estas seis fases de estudo de monitorização de temperatura interior dos ligantes geopoliméricos, pode elaborar-se uma síntese de observações efetuadas no decorrer das mesmas, apresentadas em seguida.

- Uma maior quantidade de ativadores e uma maior concentração do NaOH originam uma maior temperatura inicial;
- Nas misturas com NaOH 15M, as reações químicas de formação da estrutura do geopolímero (dissolução, indução e policondensação) deverão coincidir no instante da elaboração da mistura, porque não são identificáveis picos de temperatura nos gráficos;
- Nas misturas com NaOH 10M é possível identificar o momento onde ocorre maior formação de produtos da reação, através de um pico de temperatura no gráfico a partir de certo momento, o que indica que essa fase acontece mais tarde;

- Com um maior volume de mistura originam-se temperaturas iniciais superiores, que se mantêm elevadas durante um maior período de tempo, e o período de tempo em que a reação se dá é maior, o que origina uma melhor ativação;
- As misturas apresentam uniformidade em termos de valores da sua temperatura interior, o que indica que a ativação acontece de forma homogênea em toda a mistura;
- As misturas com lamas residuais apresentam maiores temperaturas iniciais quando misturadas com metacaulino, devido à grande reatividade deste. Por seu lado, quando misturadas com vidro moído apresentam os valores mais baixos, sendo que quando misturadas com cinzas volantes apresentam comportamento intermédio;
- As misturas apresentam decréscimos regulares de temperatura, à exceção das misturas com vidro moído, devido à limitada reatividade das lamas em conjunto com a presença de CaO na composição do vidro;
- As misturas com cinzas foram as que melhor ativação alcançaram. Pelo contrário as misturas com metacaulino foram as que pior ativaram, o que pode estar relacionado com a necessidade de maiores quantidades de ativadores;
- Os intervalos de razões molares ideais propostos por Davidovits não são adequados para estas misturas, pois existe a necessidade de grandes quantidades de ativadores (o que se verificou prejudicial), embora possam ser considerados em parte, pois as misturas que tendem a aproximar-se desses intervalos apresentam melhores comportamentos;
- Misturas com estes precursores necessitam sempre de silicato de sódio para ativarem, pois não possuem sílica reativa suficiente na sua composição;
- A temperatura inicial gerada pela reação é tanto maior quanto maiores forem as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, condicionadas pela maior quantidade de iões Na^+ . Por outro lado, uma maior razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ origina uma menor temperatura inicial;
- Misturas com regranulado de cortiça expandida geram maiores temperaturas iniciais, mas a ativação não se mostra tão eficaz, pois origina um geopolímero mais frágil;
- As misturas curadas com uma temperatura de 36°C, durante 24h, apresentaram mais consistência que as misturas curadas a temperatura ambiente. Os picos de temperatura inicial das misturas com regranulado de cortiça excede o valor da temperatura de cura.

Em seguida são apresentadas as temperaturas atingidas (inicial, final e máxima) pelas misturas das diferentes fases de estudo (exceto da fase 5.1.4., pois não ativaram), bem como os tempos de reação alcalina (início, fim e duração). Nas misturas com reações que não se dão completamente, e em simultâneo, aquando da sua elaboração, o tempo início corresponde ao tempo em que se começa a verificar o aparecimento do pico e a temperatura máxima corresponde ao valor do topo do pico.

Tabela 5.7: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a influência das diferentes quantidades de ativadores e concentração molar do NaOH (provetes cúbicos com 4 cm de aresta).

Identificação da amostra	TEMPERATURA (°C)			TEMPO DE REAÇÃO (hh:mm)		
	Inicial	Final	Máxima	Início	Fim	Duração
80L20V 10M 3,5 4,0	22,0	20,0	22,8	00:00	00:25	00:25
80L20V 10M 3,5 2,0	27,3	20,0	28,3	00:00	02:17	02:17
80L20V 15M 3,5 2,0	31,7	20,0	32,7	00:00	02:14	02:14
80M20V 15M 3,5 4,0	25,9	20,0	26,2	00:00	01:04	01:04
80M20V 15M 3,5 2,0	33,4	20,0	33,7	00:00	02:39	02:39

Tabela 5.8: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a influência de diferentes volumes de mistura.

Identificação da amostra	TEMPERATURA (°C)			TEMPO DE REAÇÃO (hh:mm)		
	Inicial	Final	Máxima	Início	Fim	Duração
GEOP_V 50 cm ³	33,2	20,0	34,1	00:00	03:18	03:18
GEOP_V 4000 cm ³	34,5	20,0	38,0	00:00	63:12	63:12

Tabela 5.9: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a influência dos diferentes precursores utilizados (provetes cúbicos com um volume de 500 cm³).

Identificação da amostra	TEMPERATURA (°C)			TEMPO DE REAÇÃO (hh:mm)		
	Inicial	Final	Máxima	Início	Fim	Duração
75L25V 10M 0,5 8,0	26,6	22,0	26,6	06:12	15:17	09:05
80L20V 10M 0,5 8,0	27,0	20,0	27,3	01:22	13:02	11:40
75L25C 10M 0,5 8,0	25,5	21,5	26,9	01:07	12:24	11:17
25L75C 10M 0,5 8,0	25,8	21,5	26,4	01:51	13:01	11:10
75L25V 15M 0,5 8,0	30,3	19,5	30,3	00:00	12:46	12:46
80L20V 15M 0,5 8,0	30,8	22,0	32,8	00:26	14:06	13:40
75L25C 15M 0,5 8,0	29,5	21,5	29,5	00:00	13:52	13:52
25L75C 15M 0,5 8,0	33,8	22,0	33,8	00:00	17:59	17:59
25L75C 15M 3,0 4,0	30,6	22,0	30,6	00:00	16:36	16:36
25L75C 15M 2,0 4,0	32,5	22,0	32,5	00:00	18:28	18:29
75L25M 15M 2,0 4,0	34,4	22,0	34,4	00:00	18:16	18:16
75L25M 15M 1,0 4,0	36,4	22,0	36,4	00:00	17:11	17:11

Tabela 5.10: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a inserção de regranulado de cortiça expandida (provetes cúbicos com um volume de 500 cm³).

Identificação da amostra	TEMPERATURA (° C)			TEMPO DE REAÇÃO (hh:mm)		
	Inicial	Final	Máxima	Início	Fim	Duração
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	29,0	22,0	36,0	00:00	14:47	14:47
50% (75L25V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	28,5	22,0	32,7	00:22	13:33	13:03
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	28,8	22,0	39,0	00:00	13:26	13:26
50% (80L20V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	27,9	22,0	34,3	00:00	11:54	11:54

Tabela 5.11: Temperaturas e tempos de reação das misturas onde se estudou a cura a temperatura controlada de 36 ± 2°C (provete cúbico com um volume de 500 cm³).

Identificação da amostra	TEMPERATURA (° C)			TEMPO DE REAÇÃO (hh:mm)		
	Inicial	Final	Máxima	Início	Fim	Duração
75L25V 15M 0,5 8,0 36 ± 2°C	33,3	35,0	35,0	01:51	08:43	06:52
80L20V 15M 0,5 8,0 36 ± 2°C	34,9	35,0	35,3	00:58	02:40	01:42
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 36 ± 2°C	32,2	35,0	37,4	00:00	03:08	03:08
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 36 ± 2°C	32,9	35,0	40,4	00:00	04:49	04:49

Através da observação das tabelas 5.7 a 5.11, verifica-se que com maiores temperaturas interiores geradas pelas misturas geopoliméricas, o tempo de reação é também maior. Estes dois fatores estão diretamente ligados, como já foi referido neste capítulo. As maiores temperaturas geradas levam a um aumento da velocidade da reação e, essa maior velocidade de reação origina um aumento de temperatura. O aumento de temperatura, provocado por estes acontecimentos, origina uma melhor formação da estrutura do geopolímero. Assim sendo, uma vez que com estas condições, praticamente todo o material reativo se encontra a fornecer capacidade resistente ao geopolímero, este processo é mais demorado, ou seja, ocorre num maior período de tempo, o que se traduz num aumento de resistência mecânica nessas misturas.

Adicionalmente, também é possível estabelecer uma comparação entre o processo de ativação deste tipo de materiais e a fase de hidratação do cimento Portland. Enquanto na fase de hidratação do cimento Portland a temperatura aumenta durante as primeiras horas de medição, atingido o seu pico por volta das 12-16 horas, no caso da ativação dos ligantes geopoliméricos esse aumento de temperatura acontece mais cedo, na grande maioria das misturas é ainda

durante a fase de mistura dos constituintes. Em termos de temperaturas interiores máximas atingidas pelos dois tipos de materiais, verifica-se que os ligantes geopoliméricas apresentam temperaturas de reação superiores ao cimento Portland (no caso do valor obtido na fase 4.3.3.). Se forem comparados com o valor obtido por outro autor, referido no ponto 4.3., ambos os materiais atingem valores semelhantes.

5.2. Ensaio de termografia

No ponto 5.1.2. um dos parâmetros estudados foi a uniformidade das misturas em termos de temperatura interior atingida, para dessa forma se tentar perceber se a ativação era também uniforme em toda a mistura. Através da colocação de 3 termopares no interior da mistura, em diferentes locais desta, observou-se que a mistura seria uniforme. De forma a confirmar estes resultados, procedeu-se a um ensaio de termografia. Este ensaio permite uma análise gráfica mais detalhada e mais fácil de ser visualizada para chegar a tais conclusões.

A mistura elaborada nesta fase foi a mistura que foi considerada como sendo a que melhor comportamento apresentou do conjunto de fases anteriores, contendo lamas residuais e vidro moído. Como tal, escolheu-se uma mistura com 80L20V 15M (0,5|8,0) (mesma mistura da fase 5.1.2). A mistura foi dividida em duas, sendo analisada uma mistura sem cortiça e outra com cortiça, de forma a visualizar se a cortiça apresenta alguma interferência nesse parâmetro.

Foram tiradas 12 imagens de cada mistura, em 6 momentos distintos, no momento da colocação das misturas no molde, aos 30 minutos, 1h, 3h, 7h e 24h de medição. Em cada momento foram tiradas duas fotos de cada mistura, uma da superfície superior e outra da superfície lateral.

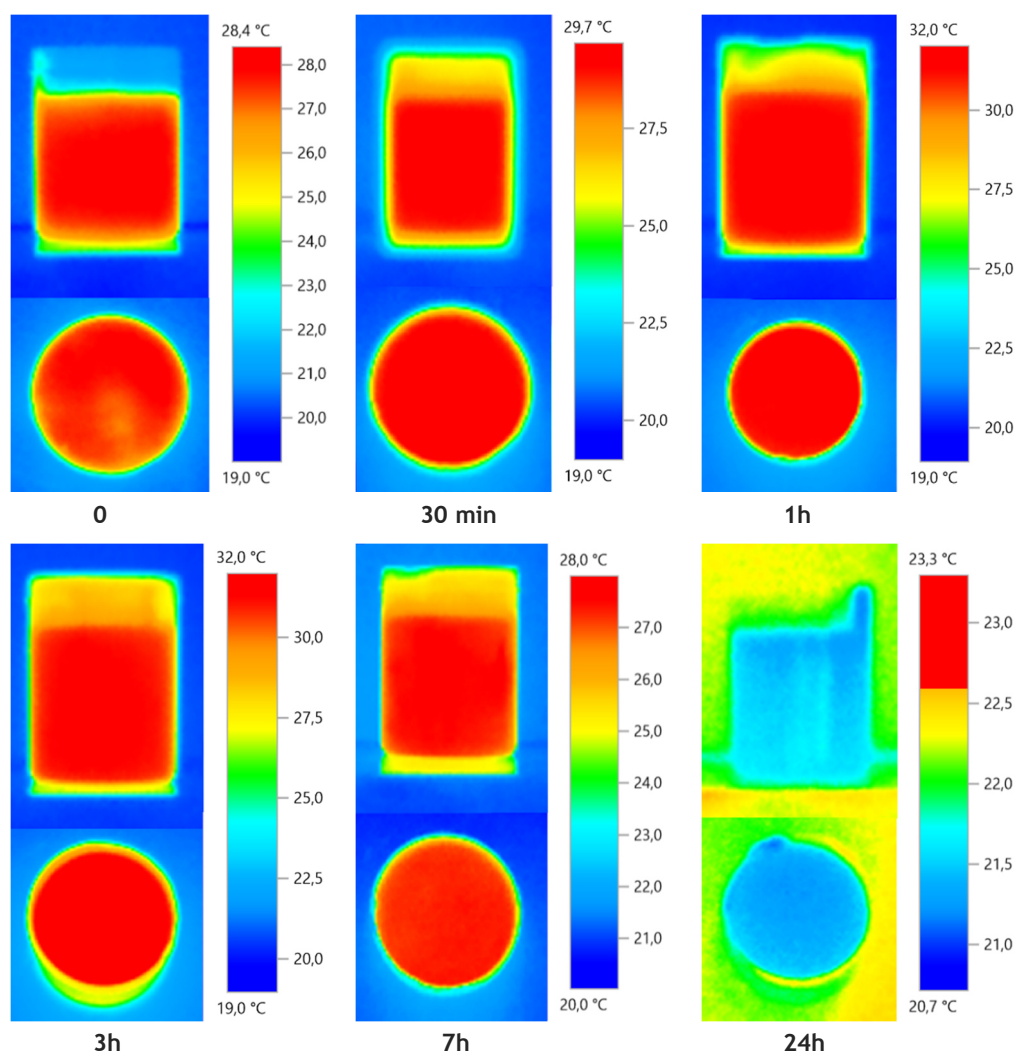


Figura 5.14: Imagens de termografia da mistura sem cortiça nos 6 momentos de medição.

Através da observação da figura 5.14, pode dizer-se que a mistura sem cortiça apresenta homogeneidade em termos térmicos no seu interior. A diferença máxima de temperatura interior medida nos 6 momentos de medição foi de 1,5°C no instante 0. Nesse instante, a mistura apresenta uma temperatura máxima de 28,4°C.

Ao fim de 30 minutos, a mistura já apresenta homogeneidade, com um aumento da temperatura máxima para 29,7°C, o que indica que neste momento as reações químicas no interior da mistura se estão a dar de igual forma em toda a mistura. O mesmo comportamento é verificado após 1 e 3 horas, continuando a mistura a aumentar a sua temperatura e apresentando nestas fases uma temperatura máxima de 32°C.

Ao final de 7 horas de medição, a mistura já apresenta comportamento exotérmico, tendo nesta fase uma temperatura máxima para 28°C, que indica que as reações no interior da mistura começam a abrandar, e já se começam a visualizar pequenas diferenças na mistura.

Na fase final do ensaio verifica-se que a mistura já libertou toda a sua temperatura interior, apresentando uma temperatura de cerca de 21,5°C, sinal de que as reações químicas no interior da mistura já se efetuam em ritmo mais reduzido nesta fase.

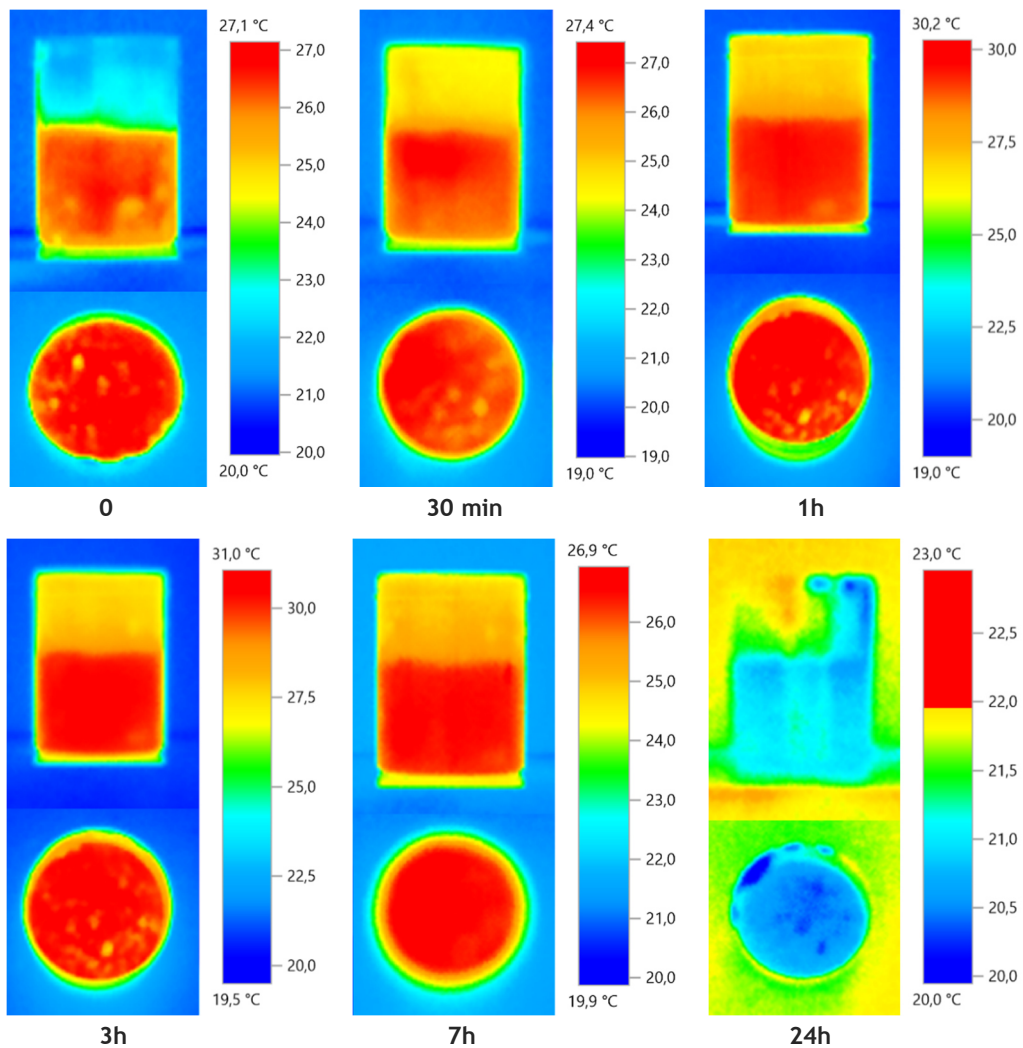


Figura 5.15: Imagens de termografia da mistura com cortiça nos 6 momentos de medição.

Através da observação da figura 5.15 pode dizer-se que a mistura com cortiça também apresenta homogeneidade no seu interior, apesar de algumas partes menos quentes coincidentes com a cortiça inserida. Tal como na mistura anterior, também a diferença máxima de temperatura interior medida nos 6 momentos de medição foi de 1,5°C, quer no instante 0, quer aos 30 minutos de medição.

Tal como na mistura anterior também se passou por uma fase inicial com um aumento de temperatura e após as 3 horas de medição passou a existir um comportamento exotérmico. As temperaturas máximas atingidas nos 6 momentos de medição foram 27,1°C, 27,4°C, 30,2°C, 31°C, 26,9°C e 21°C, respetivamente.

Em todos os momentos de medição nesta fase é possível identificar, mais facilmente numas do que noutras, pequenas circunferências que apresentam diferente temperatura. Estas representam a cortiça introduzida nas misturas, devido à resistência térmica deste material.

Através destes ensaios, para além de confirmar a homogeneidade das misturas, também é possível confirmar os valores medidos pelos termopares para estas misturas. No caso da mistura sem cortiça os valores confirma-se mas, por seu lado, no caso da mistura com cortiça verificam-se menores valores neste ensaio, comparativamente com o ensaio de monitorização de temperatura. Esse facto pode ser influenciado pelo facto de que enquanto os termopares fazem medições no interior da mistura, a câmara termográfica analisa sobretudo a superfície da mistura, o que pode influenciar esse parâmetro.

5.3. Resistência à compressão

Para avaliar e quantificar a qualidade de ativação, analisou-se a evolução da resistência à compressão de algumas das misturas. Estas misturas foram escolhidas entre as que melhores comportamentos apresentaram nas fases anteriores do presente trabalho. Esta análise foi efetuada através de ensaios com cubos com 4 cm de lado, realizados aos 7 e 28 dias de cura. As misturas elaboradas foram as misturas 75L25V 15M, 80L20V 15M, 80L20V 10M, 25L75C 15M e 80L20V 15M + 50% de cortiça, todas com razões silicato/hidróxido e precursores/ativadores de 0,5 e 8,0, respetivamente.

A rotura típica dos provetes no ensaio de compressão foi em forma de cone invertido, idêntica à rotura típica dos provetes de cimento Portland, sendo esse tipo de rotura mais visível nas misturas com cinzas volantes.

Os valores de resistência obtidos têm apenas carácter informativo, pois os ensaios para a obtenção de valores característicos de resistências à compressão devem ser elaborados com provetes cúbicos de 15 cm de aresta. Assim sendo, estes valores servem para aferir o aumento de resistência das misturas ao longo do tempo, bem como relacionar este parâmetro com a temperatura de cura.



Figura 5.16: Rotura típica no ensaio de resistência à compressão, a) 25L75C e b) 80L20V.

Realizaram-se três tipos de cura diferentes, sendo o primeiro uma cura a temperatura ambiente, em que os resultados são apresentados na figura 5.17.

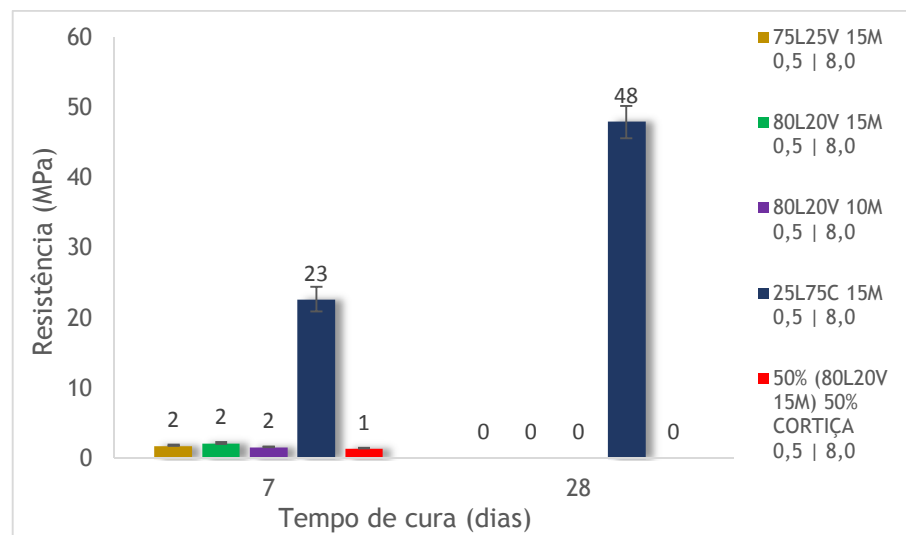


Figura 5.17: Evolução da resistência à compressão das misturas curadas com temperatura ambiente.

Através da observação da figura 5.17 pode visualizar-se que, com uma cura com temperatura ambiente, a mistura com cinzas volantes foi a única a apresentar boas características mecânicas, demonstrando uma melhor ativação relativamente às misturas com vidro moído, o que vai ao encontro dos resultados dos ensaios de monitorização de temperatura.

A mistura com cinzas volantes apresentou aos 7 dias de cura uma resistência de 23 MPa. Aos 28 dias de cura esta mistura apresentou um grande aumento de resistência, para os 48 MPa.

As misturas com lamas e vidro curadas a temperatura ambiente não obtiveram uma boa ativação, pois apresentaram-se demasiado frágeis, sendo no entanto testadas, mas apenas aos 7 dias de cura. A partir desse momento a estrutura destas misturas encontrava-se muito

danificada, de tal forma que o ensaio já não era possível de realizar. A resistência obtida para os 7 dias de cura foi muito baixa, o que indica uma má ativação.

Esse facto pode estar relacionado com a dimensão das amostras, pois uma vez que se tratam de cubos de 4 cm de lado, as temperaturas interiores geradas são menores, tal como o período de tempo que estas mantêm essas temperaturas, como explicado no ponto 5.1.2. Também a reatividade das lamas aliada à presença de CaO na mistura, devido à adição do vidro, podem levar a este mau comportamento de ativação.

O segundo tipo de cura estudado foi uma cura a temperatura controlada de $36 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 3 dias e depois a temperatura ambiente, sendo os resultados apresentados na figura 5.18.

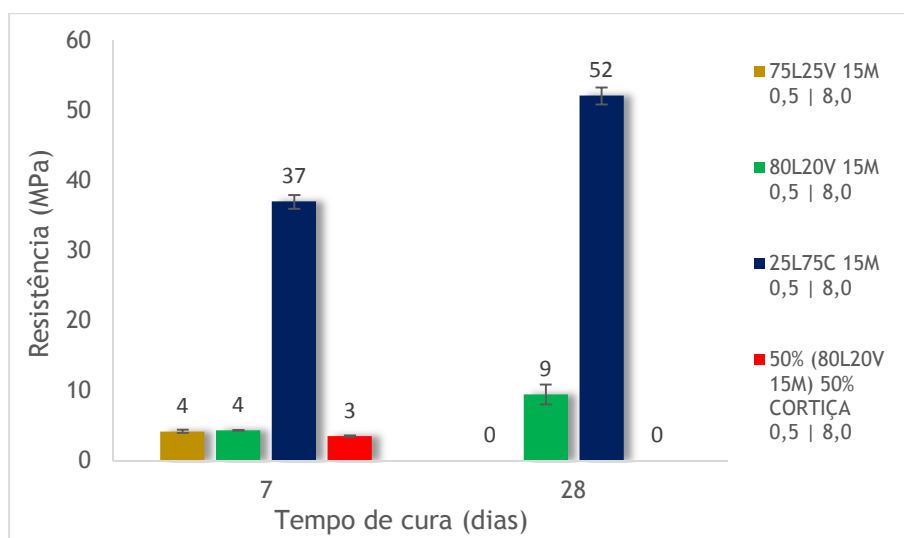


Figura 5.18: Evolução da resistência à compressão das misturas curadas a $36 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 3 dias.

Nesta fase e na seguinte, optou-se por não se realizar a mistura 80L20V 10M. Esta temperatura de cura foi, tal como no ponto 5.1.6., escolhida com base nos resultados obtidos nos ensaios de monitorização de temperatura. Uma vez mais, verifica-se que a mistura com cinzas é a que apresenta melhores características mecânicas. Este tipo de cura foi benéfico em relação à cura a temperatura ambiente, pois houve um incremento de resistência em todas as misturas, o que vai ao encontro do que foi dito anteriormente, ou seja, da necessidade de maior temperatura e durante um período maior de tempo para que a ativação se dê de uma forma eficaz.

A mistura com cinzas apresentou uma resistência à compressão de 37 MPa aos 7 dias de cura. Aos 28 dias verificou-se um aumento de resistência, para os 52 MPa. Em relação à mistura com cura a temperatura ambiente houve um aumento de resistência, sendo este aumento superior aos 7 dias de cura, o que mostra que este tipo de cura é determinante numa fase inicial, pois é nesse momento que se forma a estrutura do geopolímero.

Mais uma vez as misturas com lamas e vidro não obtiveram uma boa ativação, embora melhor do que na fase anterior. O incremento de resistência aos 7 dias de cura foi maior nas misturas 75L25V e 80L20V. Ainda assim são valores bastante baixos, quando comparados com a mistura com cinzas, pois apresentam apenas 8 a 11% da resistência desta, o que indica, uma vez mais, existência de problemas na ativação. Aos 28 dias de cura apenas a mistura 80L20V se encontrava apta para ser testada, sendo que as restantes apresentaram os mesmos problemas verificados no tipo de cura anterior. Na mistura 80L20V verificou-se também um aumento de resistência aos 28 dias, ainda assim a resistência apresentada é bastante inferior à mistura com cinzas, cerca de 17%.

Por fim elaborou-se uma cura com temperatura controlada a $36 \pm 2^\circ\text{C}$, sendo os resultados obtidos mostrados na figura 5.19.

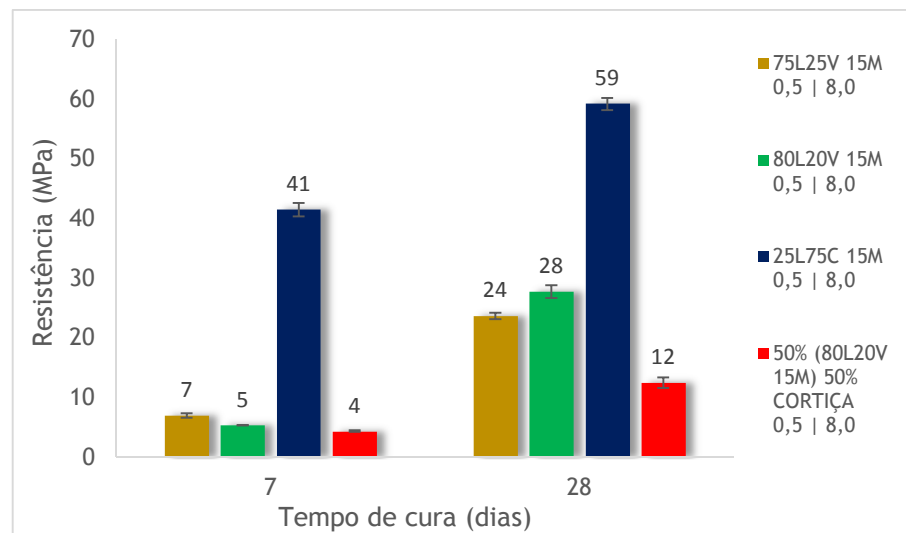


Figura 5.19: Evolução da resistência à compressão das misturas curadas a de $36 \pm 2^\circ\text{C}$.

Também nesta fase a mistura com cinzas apresenta os melhores valores de resistência à compressão. Houve um incremento de resistência em todas as misturas em relação às fases anteriores, o que leva a crer que este processo é benéfico e confirma que quanto mais tempo as misturas mantiverem a sua temperatura elevada maior será a qualidade da ativação. Esse facto também vai ao encontro do que foi observado por outros autores, que na presença de uma maior temperatura origina-se uma reação mais rápida, originando uma maior resistência.

A mistura com cinzas apresentou uma resistência à compressão de 41 MPa aos 7 dias de cura. Aos 28 dias verificou-se um aumento da sua resistência, para 59 MPa. Em relação às fases anteriores verificou-se um aumento de resistência, sendo este aumento superior aos 28 dias de cura, o que mostra que este tipo de cura leva a que a reação se continue a dar por um maior período de tempo, originando assim uma maior resistência mecânica.

Contrariamente ao que sucedia nas fases anteriores, as misturas com lamas e vidro já obtiveram uma boa ativação. Nesta fase a mistura 75L25V foi a que obteve um maior aumento de resistência aos 7 dias de cura. Quando comparados com a mistura com cinzas, as misturas com vidro moído apresentam cerca de 10 a 17% da resistência desta, um pouco superior ao sucedido na fase anterior. Com este tipo de cura, os problemas verificados nas fases anteriores com estas misturas aos 28 dias de cura, já não ocorreram, o que mais uma vez vai ao encontro do que foi dito atrás, acerca da necessidade de temperatura na ativação destas misturas. Nesta fase de cura, as misturas com vidro apresentam cerca de 41 a 47% da resistência da mistura com cinzas (20% no caso da mistura com regranulado de cortiça).

Observa-se que este tipo de cura foi benéfico para as misturas com maiores quantidades de lamas residuais, uma vez que as misturas com lamas e vidro apresentaram, nesta fase, comportamentos bastante melhores do que nos casos anteriores. Isso leva a que se possa dizer que as lamas apresentam uma maior necessidade de temperaturas elevadas para ativarem, e por um maior período de tempo, do que as cinzas, pois a sua ativação é mais fraca e retardada.

Capítulo 6 - Conclusões finais

6.1. Considerações finais

Os geopolímeros são referidos, em muitos casos, como sendo materiais que possuem características que permitem que a ativação se dê a condições de temperatura ambiente. No caso dos geopolímeros ativados a partir de lamas residuais das minas da Panasqueira, a ativação nessas condições é difícil de ser atingida, de forma a que se originem boas capacidades físicas e mecânicas no geopolímero, estando esse comportamento relacionado com a baixa reatividade deste precursor. Para superar essa limitação juntam-se outros precursores ricos em sílica.

Assim sendo, no presente estudo elaboraram-se ensaios que incidiram sobre diversos parâmetros influentes na fase de ativação alcalina dos geopolímeros, elaborados a partir de lamas residuais das minas da Panasqueira, juntamente com outro precursor como vidro moído, metacaulino ou cinzas volantes, ativados através de uma solução alcalina que resulta de uma mistura de hidróxido de sódio com silicato de sódio, verificando qual a influência desses parâmetros nas temperaturas interiores geradas pela reação exotérmica de geopolimerização. Foi possível elaborar conclusões acerca da importância da temperatura de cura na ativação dos ligantes geopoliméricos, bem como acerca da forma como as misturas apresentam, melhores características com as diferentes exposições a essa temperatura e, estabeleceu-se uma ligação entre a reação da geopolimerização com a temperatura interior atingida por estes ligantes.

Para se elaborar a medição da temperatura interior dos ligantes geopoliméricos, utilizaram-se termopares tipo k, embebidos nas misturas a partir do momento em que estas eram colocadas nos moldes, para que se medisse a temperatura de reação desde o início da ativação alcalina, que se verifica em grande parte deste tipo de misturas, no momento em que se procede à mistura dos componentes.

O trabalho foi dividido em seis fases principais de trabalhos, iniciando com a verificação da influência da quantidade de ativadores e concentração molar do NaOH, passando para a influência do volume de mistura, seguido da influência dos diferentes precursores utilizados, sendo que depois se analisou a influência das razões molares de óxidos ideais propostas por Davidovits, seguindo-se uma análise da influência da adição de regranulado de cortiça expandida e por fim, uma verificação da influência da cura a temperatura aproximada de 36°C. Realizaram-se ainda ensaios complementares de termografia e de resistência à compressão, para confirmar as observações efetuadas nas fases anteriores. As composições das misturas foram obtidas com auxílio de um *software*, o GEOPOLYMIX, desenvolvido no presente trabalho, com base num outro *software* utilizado em trabalhos anteriores.

No presente trabalho concluiu-se que, na presença de uma maior quantidade de ativadores e de maior concentração de NaOH, originam-se maiores temperaturas iniciais. À exceção da mistura 80L20V, as misturas elaboradas com NaOH 15M apresentam reações de formação da estrutura do geopolímero que coincidem com o instante em que se elabora a mistura, o que leva a que não sejam identificáveis picos de temperatura nos gráficos. Já no caso das misturas elaboradas com NaOH 10M é possível identificar o momento onde ocorre uma maior formação de produtos da reação, através de um pico de temperatura no gráfico.

Concluiu-se também, que com um maior volume de mistura são originadas temperaturas iniciais superiores e que estas se mantêm elevadas durante um maior período de tempo, sendo que o período de tempo em que a reação se dá é então também maior, o que origina uma melhor ativação. As misturas geopoliméricas apresentam uniformidade em termos de temperatura interior, o que indica que a ativação acontece de forma homogénea em toda a mistura. Esta conclusão foi confirmada através do ensaio de termografia realizado.

Chegou-se à conclusão que as misturas elaboradas a partir de lamas residuais apresentam maiores temperaturas iniciais quando são misturadas com metacaulino, devido à grande reatividade deste precursor. Por seu lado, quando são misturadas com vidro moído estas misturas apresentam os valores mais baixos, sendo que quando são misturadas com cinzas volantes apresentam comportamento intermédio. As misturas apresentam comportamentos exotérmicos constantes, à exceção das misturas elaboradas com lamas residuais e vidro moído, devido à baixa reatividade das lamas e da presença de CaO na estrutura do vidro. Por seu lado, as misturas elaboradas com lamas residuais e cinzas volantes foram as que melhor ativação alcançaram. Pelo contrário, as misturas elaboradas com lamas residuais e metacaulino foram as que obtiveram pior ativação, indicando uma necessidade de maior quantidade de ativadores.

Conclui-se ainda que os intervalos de razões molares ideais propostos por Davidovits não são adequados para estas misturas, pois verifica-se a necessidade de se adicionarem grandes quantidades de ativadores às misturas. Essas grandes quantidades de ativadores verificaram-se prejudiciais, pois as misturas não obtiveram ativação, porque se tornaram muito líquidas e também pelo facto das lamas não serem totalmente reativas, apenas uma parte destas é reativa. Ainda assim esses intervalos podem ser considerados em parte, pois as misturas que tendem a aproximar-se destes apresentam melhores comportamentos. As misturas elaboradas com estes precursores necessitam sempre de silicato de sódio para ativarem, pois não possuem sílica reativa suficiente na sua composição para que ativem em boas condições.

Foi também possível concluir que a temperatura inicial gerada pela reação é tanto maior quanto maiores forem as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, devido à maior quantidade de iões Na^+ presentes nas misturas. Por outro lado, uma maior razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ origina uma menor temperatura inicial. As misturas elaboradas com uma quantidade de regranulado de cortiça expandida, numa proporção de 50% em volume, geram maiores temperaturas iniciais,

mas a ativação não se mostra tão eficaz, pois dão origem a um geopolímero mais frágil. Por outro lado, as misturas curadas com uma temperatura de aproximadamente 36°C, durante 24 horas, apresentaram mais consistência que as misturas curadas a temperatura ambiente. Os picos de temperatura inicial das misturas com regranulado de cortiça excede o valor da temperatura de cura nesta fase, o que indica uma melhor reação de geopolimerização.

Concluiu-se ainda que as temperaturas interiores geradas pelas misturas e o tempo de reação estão interligados. Na presença de maiores temperaturas, a reação dá-se de forma mais eficaz e por um maior período de tempo, o que se traduz num aumento de resistência mecânica nessas misturas. Confirmou-se esta premissa com os ensaios de resistência à compressão, em que as misturas apresentaram aumentos de resistência dos 7 para os 28 dias. As temperaturas de cura foram numa primeira fase, temperatura ambiente, numa segunda fase 36°C durante 3 dias e em seguida temperatura ambiente e uma terceira fase sempre a 36°C e as resistências apresentadas aumentaram da primeira para a segunda fase, e desta para a terceira.

Adicionalmente, verificou-se também que enquanto na fase de hidratação do cimento Portland a temperatura aumenta durante as primeiras horas de medição, no caso da ativação dos ligantes geopoliméricos esse aumento de temperatura acontece mais cedo, na grande maioria das misturas durante a fase de mistura dos constituintes e atinge valores mais elevados.

6.2. Propostas de trabalhos futuros

Como se foi observando com o decorrer do presente trabalho, há alguns aspetos que podem ser aprofundados, tanto no que diz respeito à temperatura interior gerada, como na quantidade de calor libertado durante a reação, e devem ser alvo de estudos no futuro, tais como:

- Estudo aprofundado de misturas com lamas residuais das minas da Panasqueira e cinzas volantes, com estabelecimento de relações ideais entre precursores e entre precursores e ativadores;
- Desenvolvimento de misturas com lamas residuais das minas da Panasqueira com metacaulino, adicionando maiores quantidades de ativadores;
- Estudo acerca do caminho a seguir para se aumentarem as razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sem que para isso se esteja condicionado a maiores quantidades de ativadores, diminuindo a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Procurar ainda estabelecer quais os intervalos ideais para as razões molares de óxidos destas misturas;
- Avaliação da evolução da resistência das misturas ao longo do tempo de medição, relacionando esse parâmetro com a evolução da temperatura no mesmo instante.

Referências Bibliográficas

- [1] United Nations., “*KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE.*”, Review of European Community and International Environmental Law, 1998.
- [2] Davidovits, J., “*30 YEARS OF SUCCESSES AND FAILURES IN GEOPOLYMER APPLICATIONS. MARKET TRENDS AND POTENTIAL BREAKTHROUGHS.*”, Melbourne, Australia, Geopolymer 2002 Conference, 2002.
- [3] Torgal, F.M.A.S.P., “*DESENVOLVIMENTO DE LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA.*”, Covilhã, Tese de doutoramento em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, 2006.
- [4] Vaidya, S., E.I. Diaz, E.N. Allouche., “*EXPERIMENTAL EVALUATION OF SELF-CURE GEOPOLYMER CONCRETE FOR MASS POUR APPLICATIONS.*” World of Coal Ash (WOCA), Denver, CO, USA, 2011.
- [5] Purdon, A., “*THE ACTION OF ALKALIS ON BLAST FURNACE SLAG.*”, J Soc Chem Ind, 1940, p. 191-202.
- [6] Glukhovsky, V.D., “*SOIL SILICATES*” 1959.
- [7] Pacheco-Torgal, F., J. Castro-Gomes, S. Jalali., “*ALKALI-ACTIVATED BINDERS: A REVIEW. PART 1: HISTORICAL BACKGROUND, TERMINOLOGY, REACTION MECHANISMS AND HYDRATION PRODUCTS.*”, Construction and Building Materials, 2008, vol. 22, p. 1305-14.
- [8] Davidovits, J., “*GEOPOLYMERS: INORGANIC POLYMERIC NEW MATERIALS.*”, Journal of Thermal Analysis, 1991, vol. 37, p. 1633-56.
- [9] Sepúlveda, J., “*TUDO SOBRE ENGENHARIA CIVIL: A ARTE DO ENGENHO: GEOPOLÍMEROS*” 2007, <http://engenhariacivil.wordpress.com/2007/07/03/geopolimeros/> (accessed November 9, 2014).
- [10] Salazar, M.V.B., “*EVAPORATIVE COOLING PERFORMANCE OF ALKALI-ACTIVATED TUNGSTEN MINE WASTE MUD MORTARS.*”, Covilhã, Dissertation to obtain the degree of Master of Materials and Building Technologies, Universidade da Beira Interior, 2011.
- [11] Miranda, J.M., A. Fernández-Jiménez, J.A. González, A. Palomo., “*CORROSION RESISTANCE IN ACTIVATED FLY ASH MORTARS.*”, Cement and Concrete Research, 2005, vol. 35, p. 1210-7.
- [12] Van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. van Deventer, L. Lorenzeni., “*THE POTENTIAL USE OF GEOPOLYMERIC MATERIALS TO IMMOBILISE TOXIC METALS: PART I. THEORY AND APPLICATIONS.*”, Minerals Engineering, 1997, vol. 10, p. 659-69.

- [13] Mendonça, C.M.D., “*ACTIVAÇÃO ALCALINA E INERTIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.*”, Aveiro, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, 2007.
- [14] Boca Santa, R.A.A., “*DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS PESADAS ORIUNDAS DA QUEIMA DO CARVÃO MINERAL E METACAULIM SINTETIZADO A PARTIR DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL.*”, Florianópolis, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
- [15] Centeio, J. da C.S., “*PROPRIEDADES FÍSICAS DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA.*”, Covilhã, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, 2011.
- [16] Filipe, J.M.R., “*ATIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA INCORPORANDO VIDRO MOÍDO.*”, Covilhã, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, 2013.
- [17] Rickard, W.D.A., A. Van Riessen, P. Walls., “*THERMAL CHARACTER OF GEOPOLYMERS SYNTHESIZED FROM CLASS F FLY ASH CONTAINING HIGH CONCENTRATIONS OF IRON AND QUARTZ.*”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, vol. 7, p. 81-8.
- [18] Palomo, A., M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck., “*CHEMICAL STABILITY OF CEMENTITIOUS MATERIALS BASED ON METAKAOLIN.*”, Cement and Concrete Research, 1999, vol. 29, p. 997-1004.
- [19] Muntingh, Y., “*DURABILITY AND DIFFUSIVE BEHAVIOUR EVALUATION OF GEOPOLYMERIC MATERIAL.*”, Stellenbosch, South Africa, 2006.
- [20] Duxson, P., G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer., “*THERMAL CONDUCTIVITY OF METAKAOLIN GEOPOLYMERS USED AS A FIRST APPROXIMATION FOR DETERMINING GEL INTERCONNECTIVITY.*”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, vol. 45, p. 7781-8.
- [21] Kambic, M., J. Hammaker., “*GEOPOLYMER CONCRETE: THE FUTURE OF GREEN BUILDING MATERIALS.*”, Pittsburgh, 2012.
- [22] Van Deventer, J.S.J., J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey., “*REACTION MECHANISMS IN THE GEOPOLYMERIC CONVERSION OF INORGANIC WASTE TO USEFUL PRODUCTS.*”, Journal of Hazardous Materials, 2007, vol. 139, p. 506-13.
- [23] Van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey., “*THE EFFECT OF COMPOSITION AND TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF FLY ASH- AND KAOLINITE-BASED GEOPOLYMERS.*”, Chemical Engineering Journal, 2002, vol. 89, p. 63-73.

- [24] Pacheco-Torgal, F., J.P. Castro Gomes, S. Jalali., “*ESTUDOS SOBRE A COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSAS OBTIDAS ATRAVÉS DA ACTIVACÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DE MINAS.*”, 2007.
- [25] Glukhovskiy, V.D., G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna., “*HIGH STRENGTH SLAG-ALKALINE CEMENTS.*” Proceedings of the 7th international congress on the chemistry of cement, Paris, 1980.
- [26] Palomo, A., M.W. Grutzeck, M.T. Blanco., “*ALKALI-ACTIVATED FLY ASHES: A CEMENT FOR THE FUTURE.*”, Cement and Concrete Research, 1999, vol. 29, p. 1323-9.
- [27] Alonso, S., A. Palomo., “*CALORIMETRIC STUDY OF ALKALINE ACTIVATION OF CALCIUM HYDROXIDE-METAKAOLIN SOLID MIXTURES.*”, Cement and Concrete Research, 2001, vol. 31, p. 25-30.
- [28] Krizan, D., B. Zivanovic., “*EFFECTS OF DOSAGE AND MODULUS OF WATER GLASS ON EARLY HYDRATION OF ALKALI-SLAG CEMENTS.*”, Cement and Concrete Research, 2002, vol. 32, p. 1181-8.
- [29] Zhang, L., S. Ahmari, J. Zhang., “*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLY ASH MODIFIED MINE TAILINGS-BASED GEOPOLYMERS.*”, Construction and Building Materials, 2011, vol. 25, p. 3773-81.
- [30] Kamaloo, A., Y. Ganjkanlou, S.H. Aboutalebi, H. Nouranian., “*MODELING OF COMPRESSIVE STRENGTH OF METAKAOLIN BASED GEOPOLYMERS BY THE USE OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK.*”, IJE Transactions A: Basics, 2010, vol. 23, p. 145-52.
- [31] Davidovits, J., “*APPLICATION OF CA-BASED GEOPOLYMER WITH BLAST FURNACE SLAG , A REVIEW.*” 2nd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Bélgica, 2011.
- [32] Fernández-Jiménez, A., A. Palomo., “*COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF ALKALI ACTIVATED FLY ASH BINDER: EFFECT OF THE ACTIVATOR.*”, Cement and Concrete Research, 2005, vol. 35, p. 1984-92.
- [33] Chindapasirt, P., C. Jaturapitakkul, W. Chalee, U. Rattanasak., “*COMPARATIVE STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF FLY ASH AND BOTTOM ASH GEOPOLYMERS.*”, Waste Management, 2009, vol. 29, p. 539-43.
- [34] Fernandez-Jimenez, A., A.G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda., “*QUANTITATIVE DETERMINATION OF PHASES IN THE ALKALI ACTIVATION OF FLY ASH. PART I. POTENTIAL ASH REACTIVITY.*”, Fuel, 2006, vol. 85, p. 625-34.
- [35] Vargas, A.S., D.C.C. Dal Molin, A.C.F. Vilela, S. Jalali, J. Castro-Gomes., “*CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS COM SOLUÇÃO COMBINADA DE NaOH E Ca(OH)₂.*”, Revista Matéria, 2007, vol. 12, p. 462-9.

- [36] Kong, D.L.Y., J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil., “*COMPARATIVE PERFORMANCE OF GEOPOLYMERS MADE WITH METAKAOLIN AND FLY ASH AFTER EXPOSURE TO ELEVATED TEMPERATURES.*”, *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, p. 1583-9.
- [37] Davidovits, J., “*CHEMISTRY OF GEOPOLYMERIC SYSTEMS, TERMINOLOGY.*” *Geopolymer*, vol. 99, 1999, p. 9-40.
- [38] Komnitsas, K., D. Zaharaki., “*GEOPOLYMERISATION: A REVIEW AND PROSPECTS FOR THE MINERALS INDUSTRY.*”, *Minerals Engineering*, 2007, vol. 20, p. 1261-77.
- [39] Rattanasak, U., P. Chindaprasirt., “*INFLUENCE OF NaOH SOLUTION ON THE SYNTHESIS OF FLY ASH GEOPOLYMER.*”, *Minerals Engineering*, 2009, vol. 22, p. 1073-8.
- [40] Zaharaki, D., K. Komnitsas., “*ROLE OF ALKALI METALS ON THE SYNTHESIS OF LOW Ca FERRONICKEL SLAG-BASED INORGANIC POLYMERS.*” *Assessing the Footprint of Resource Utilization and Waste Management*, Atenas, Grécia, 3rd AMIREG International Conference, 2009, p. 1-6.
- [41] Pinto, A.T., “*SISTEMAS LIGANTES OBTIDOS POR ATIVAÇÃO ALCALINA DO METACAULINO.*”, Guimarães, Tese de doutoramento em Engenharia Civil, Universidade do Minho, 2004.
- [42] Vargas, A.S., D.C.C. Dal Molin, A.B. Masuero, A.C.F. Vilela, J. Castro-Gomes, R.M. Gutierrez., “*STRENGTH DEVELOPMENT OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH PRODUCED WITH COMBINED NaOH AND Ca(OH)₂ ACTIVATORS.*”, *Cement and Concrete Composites*, 2014, vol. 53, p. 341-9.
- [43] Silva, I., J.P. Castro-Gomes, A. Albuquerque., “*EFFECT OF IMMERSION IN WATER PARTIALLY ALKALI-ACTIVATED MATERIALS OBTAINED OF TUNGSTEN MINE WASTE MUD.*”, *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 35, p. 117-24.
- [44] Silva, I.C.C., “*DESENVOLVIMENTO DE AGREGADOS ARTIFICIAIS POR ATIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS.*”, Covilhã, Tese de doutoramento em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, 2013.
- [45] Fernández-Jiménez, A., A. Palomo, M. Criado., “*MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH CEMENT: A DESCRIPTIVE MODEL.*”, *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, p. 1204-9.
- [46] Duxson, P., J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer., “*UNDERSTANDING THE RELATIONSHIP BETWEEN GEOPOLYMER COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES.*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, vol. 269, p. 47-58.

- [47] Hardjito, D., B. V. Rangan., “*DEVELOPMENT OF FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE: PROGRESS AND RESEARCH NEEDS.*”, Bali, Indonesia, 2nd Asian Concrete Federation Conference, 2006.
- [48] Duxson, P., G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer., “*THERMAL EVOLUTION OF METAKAOLIN GEOPOLYMERS: PART 1 - PHYSICAL EVOLUTION.*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, vol. 352, p. 5541-55.
- [49] Duxson, P., G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer., “*PHYSICAL EVOLUTION OF NA-GEOPOLYMER DERIVED FROM METAKAOLIN UP TO 1000 °C.*”, Journal of Materials Science, 2007, vol. 42, p. 3044-54.
- [50] Duxson, P., S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer., “*THE EFFECT OF ALKALI AND Si/AL RATIO ON THE DEVELOPMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMERS.*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, vol. 292, p. 8-20.
- [51] Rovnaník, P., “*EFFECT OF CURING TEMPERATURE ON THE DEVELOPMENT OF HARD STRUCTURE OF METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMER.*”, Construction and Building Materials, 2010, vol. 24, p. 1176-83.
- [52] Barbosa, V.F.F., K.J.D. MacKenzie., “*SYNTHESIS AND THERMAL BEHAVIOUR OF POTASSIUM SIALATE GEOPOLYMERS.*”, Materials Letters, 2003, vol. 57, p. 1477-82.
- [53] Barbosa, V.F.F., K.J.D. MacKenzie., “*THERMAL BEHAVIOUR OF INORGANIC GEOPOLYMERS AND COMPOSITES DERIVED FROM SODIUM POLYSIALATE.*”, Materials Research Bulletin, 2003, vol. 38, p. 319-31.
- [54] Škvára, F., J. Doležal, P. Svoboda, L. Kopecký, S. Pawlasová, M. Lucuk, et al., “*CONCRETE BASED ON FLY ASH GEOPOLYMERS.*”, Mechanical and engineering properties of geopolymers materials based on alkali activated ashes - CEZ: MSM 6046137302., 2006.
- [55] Okada, K., A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K.J.D. MacKenzie., “*WATER RETENTION PROPERTIES OF POROUS GEOPOLYMERS FOR USE IN COOLING APPLICATIONS.*”, Journal of the European Ceramic Society, 2009, vol. 29, p. 1917-23.
- [56] Sakai, Y., M. Matsuguchi, N. Yonesato., “*HUMIDITY SENSOR BASED ON ALKALI SALTS OF POLY(2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE SULFONIC ACID).*”, Electrochimica Acta, 2001, vol. 46, p. 1509-14.
- [57] Lourenço, A., “*AS MINAS DA PANASQUEIRA.*”, Centro de Geologia da Universidade do Porto, 2008.

- [58] Kakali, G., T. Perraki, S. Tsvilis, E. Badogiannis., “*THERMAL TREATMENT OF KAOLIN: THE EFFECT OF MINERALOGY ON THE POZZOLANIC ACTIVITY.*”, Applied Clay Science, 2001, vol. 20, p. 73-80.
- [59] Gomes, A., F. Pinto, R. Nogueira., “*SEBENTA DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO II: BETÃO - PARTE II.*”, Lisboa, Instituto Superior Técnico, 2007.
- [60] Pinto, H.A.S., “*PROPRIEDADES DO BETÃO AUTO-COMPACTÁVEL COM INCORPORAÇÃO DE AGREGADOS FINOS RECICLADOS.*”, Covilhã, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, 2011.
- [61] Secil., “*FICHA TÉCNICA - CIMENTO PORTLAND CEM I 42,5R.*”, Portugal, 2004.
- [62] American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM E11-1987., “*STANDARD SPECIFICATION FOR WIRE CLOTH AND SIEVES FOR TESTING PURPOSES,*” 1987.
- [63] Brough, A.R., A. Atkinson., “*AUTOMATED IDENTIFICATION OF THE AGGREGATE-PASTE INTERFACIAL TRANSITION ZONE IN MORTARS OF SILICA SAND WITH PORTLAND OR ALKALI-ACTIVATED SLAG CEMENT PASTE.*”, Cement and Concrete Research, 2000, vol. 30, p. 849-54.
- [64] Scrivener, K.L., “*BACKSCATTERED ELECTRON IMAGING OF CEMENTITIOUS MICROSTRUCTURES: UNDERSTANDING AND QUANTIFICATION.*”, Cement and Concrete Composites, 2004, vol. 26, p. 935-45.
- [65] European Committee for Standardization (CEN)., “*NP EN 196-6:1990 - MÉTODOS DE ENSAIOS DE CIMENTO: DETERMINAÇÃO DA FINURA*” 1990.
- [66] Portland Cement Association., “*PORTLAND CEMENT, CONCRETE, AND HEAT OF HYDRATION.*”, Concrete Technology Today, 1997, vol. 18.
- [67] Zou, X., A. Chao, Y. Tian, N. Wu, H. Zhang, T. Yu, et al., “*AN EXPERIMENTAL STUDY ON THE CONCRETE HYDRATION PROCESS USING FABRY - PEROT FIBER OPTIC TEMPERATURE SENSORS.*”, Measurement, 2012, vol. 45, p. 1077-82.
- [68] Barroca, N., L.M. Borges, F.J. Velez, F. Monteiro, M. Górski, J. Castro-Gomes., “*WIRELESS SENSOR NETWORKS FOR TEMPERATURE AND HUMIDITY MONITORING WITHIN CONCRETE STRUCTURES.*”, Construction and Building Materials, 2013, vol. 40, p. 1156-66.
- [69] Moreira, L., “*MEDIÇÃO DE TEMPERATURA USANDO-SE TERMOPAR.*”, Cerâmica Industrial, 2002, vol. 7, p. 51-3.

- [70] Manso, M., J. Castro-Gomes, P.D. Silva, A.L. Virtudes, F. Delgado., “*MODULAR SYSTEM DESIGN FOR VEGETATED SURFACES: A PROPOSAL FOR ENERGY-EFFICIENT BUILDINGS.*”, Advancing Towards Net Zero, 2013.
- [71] European Committee for Standardization (CEN)., “*EN 1015-3:1999 - METHODS OF TEST FOR MORTAR MASONRY - PART 3: DETERMINATION OF CONSISTENCE OF FRESH MORTAR (BY FLOW TABLE)*” 1999.
- [72] Duxson, P., A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer., “*GEOPOLYMER TECHNOLOGY: THE CURRENT STATE OF THE ART.*”, Journal of Materials Science, 2006, vol. 42, p. 2917-33.

Anexos

Anexo I - Resultados dos ensaios de caracterização dos precursores.

Anexo II - Composições das misturas geopoliméricas elaboradas.

Anexo III - Resultados dos ensaios com ligantes geopoliméricos.

Anexo I - Resultados dos ensaios de caracterização dos precursores.

Tabela 1: Composição química de óxidos das lamas residuais das minas da Panasqueira.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	ZnO
A1	3,79	7,39	22,36	44,74	8,33	3,86	8,40	0,00	0,00	0,00	0,00
A2	1,79	3,91	24,26	48,04	6,37	5,36	6,48	0,44	2,69	0,65	0,00
A3	2,03	0,00	19,09	47,72	11,03	3,50	12,12	0,59	1,00	0,63	0,00
A4	0,82	2,01	18,37	51,61	9,11	4,08	9,98	0,00	0,00	0,67	1,30
A5	0,00	0,00	23,80	51,02	5,88	5,31	9,96	0,00	0,76	1,08	0,53
A6	0,00	0,00	19,76	41,38	13,33	4,16	14,25	0,00	1,04	0,66	1,92
Média	1,41	2,22	21,27	47,42	9,01	4,38	10,20	0,17	0,92	0,62	0,63
Mediana	1,31	1,01	21,06	47,88	8,72	4,12	9,97	0,00	0,88	0,66	0,27
Desvio padrão	1,45	2,98	2,53	3,86	2,83	0,78	2,73	0,27	0,99	0,35	0,81
Variância	2,10	8,88	6,39	14,93	8,00	0,60	7,45	0,07	0,97	0,12	0,66
Mínimo	0,00	0,00	18,37	41,38	5,88	3,50	6,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Máximo	3,79	7,39	24,26	51,61	13,33	5,36	14,25	0,59	2,69	1,08	1,92
Confiança (95,0%)	1,52	3,13	2,65	4,06	2,97	0,81	2,87	0,28	1,04	0,36	0,85

Tabela 2: Composição química de óxidos do vidro moído, metacaulino e cinzas volantes.

Vidro Moído		Metacaulino		Cinzas volantes	
SiO ₂	73,93	Na ₂ O	0,10	SiO ₂	57,77
K ₂ O	0,69	MgO	0,16	Al ₂ O ₃	20,36
CaO	12,83	Al ₂ O ₃	27,00	Fe ₂ O ₃	7,64
Fe ₂ O ₃	0,40	SiO ₂	61,26	Na ₂ O	1,10
Na ₂ O	9,72	SO ₃	0,33	K ₂ O	2,44
		K ₂ O	0,05	MgO	0,65
		CaO	6,62	SO ₃	0,33
		TiO ₂	0,16	P ₂ O ₅	0,16
		Fe ₂ O ₃	0,99	TiO ₂	0,67
				CaO	1,82

Tabela 3: Densidade dos precursores utilizados.

Lamas Residuais		Vidro Moído		Metacaulino		Cinzas volantes	
Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão
3,0441	-0,0443	2,5303	0,0051	2,6897	0,0180	2,6002	0,0522
3,1422	0,0537	2,5280	0,0029	2,6834	0,0117	2,5273	-0,0208
3,0790	-0,0094	2,5172	-0,0080	2,6419	-0,0298	2,5166	-0,0314

Tabela 4: Superfície específica dos precursores utilizados.

Lamas Residuais		Vidro Moído		Metacaulino		Cinzas volantes	
Tempo (s)	S (20°C) (cm ² /g)	Tempo (s)	S (20°C) (cm ² /g)	Tempo (s)	S (20°C) (cm ² /g)	Tempo (s)	S (20°C) (cm ² /g)
17,475	1421	22,135	2510	391,850	12758	189,900	3308

Tabela 5: Granulometria dos precursores utilizados.

Precursor Diâmetro (µm)	Volume de passados (%)			
	Lamas	Vidro moído	Metacaulino	Cinzas volantes
500	100,00	100,00	100,00	100,00
250	100,00	100,00	100,00	100,00
125	54,58	100,00	100,00	100,00
63	37,65	78,18	100,00	100,00
31,5	28,25	55,76	93,22	100,00
16	20,66	36,67	67,18	79,28
8	9,19	17,97	47,73	62,89
4	1,82	3,58	21,11	33,19
2	0,00	0,00	9,45	21,19
1	0,00	0,00	7,77	15,70
0,5	0,00	0,00	1,09	2,04
0,25	0,00	0,00	0,00	0,00

Anexo II - Composições das misturas geopoliméricas elaboradas.

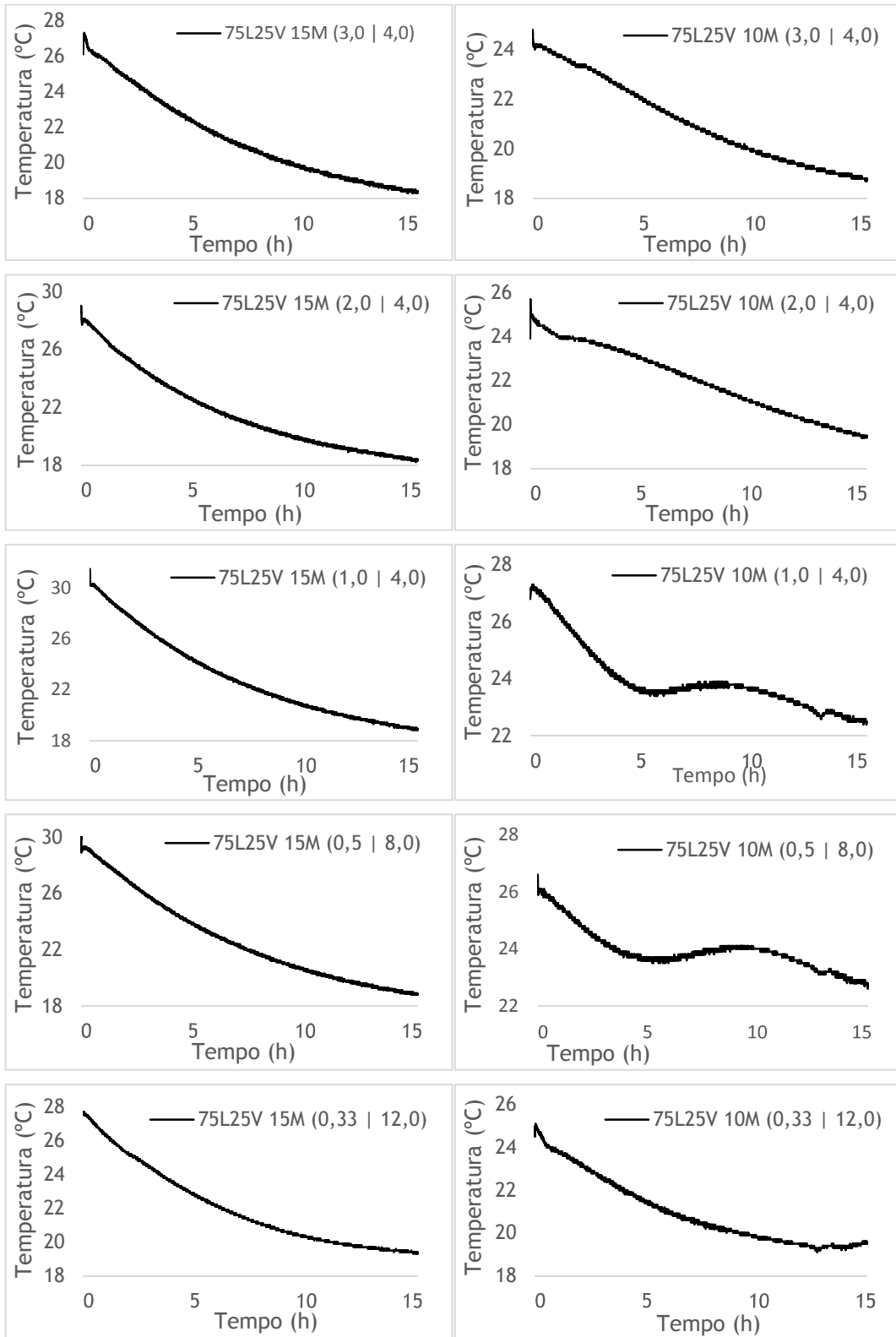
Identificação da amostra	COMPOSIÇÃO						RAZÕES DE ÓXIDOS		
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cinzas volantes (g)	Metacaulino (g)	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio (g)	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
75L25V 15M 3,0 4,0	615,80	168,53	-	-	196,08	65,36	0,135	0,869	6,448
75L25V 15M 2,0 4,0	615,80	168,53	-	-	196,08	98,04	0,157	1,014	6,448
75L25V 15M 1,0 4,0	615,80	168,53	-	-	196,08	196,08	0,225	1,450	6,448
75L25V 15M 0,5 8,0	615,80	168,53	-	-	98,04	196,08	0,220	1,344	6,099
75L25V 15M 0,33 12,0	615,80	168,53	-	-	65,36	196,08	0,219	1,309	5,983
75L25V 10M 3,0 4,0	615,80	168,53	-	-	196,08	65,36	0,120	0,775	6,448
75L25V 10M 2,0 4,0	615,80	168,53	-	-	196,08	98,04	0,136	0,874	6,448
75L25V 10M 1,0 4,0	615,80	168,53	-	-	196,08	196,08	0,182	1,170	6,448
75L25V 10M 0,5 8,0	615,80	168,53	-	-	98,04	196,08	0,174	1,064	6,099
75L25V 10M 0,33 12,0	615,80	168,53	-	-	65,36	196,08	0,172	1,028	5,983
25L75V 15M 3,0 4,0	205,27	505,60	-	-	177,72	59,24	0,165	3,835	23,257
80L20V 15M 3,0 4,0	656,85	134,83	-	-	197,92	65,97	0,131	0,775	5,916
80L20V 15M 2,0 4,0	656,85	134,83	-	-	197,92	98,96	0,154	0,911	5,916
80L20V 15M 1,0 4,0	656,85	134,83	-	-	197,92	197,92	0,223	1,320	5,916
80L20V 15M 0,5 8,0	656,85	134,83	-	-	98,96	197,92	0,218	1,221	5,587
80L20V 15M 0,33 12,0	656,85	134,83	-	-	65,97	197,92	0,217	1,187	5,478
80L20V 10M 2,0 4,0	656,85	134,83	-	-	197,92	98,96	0,132	0,780	5,916
80L20V 10M 1,0 4,0	656,85	134,83	-	-	197,92	197,92	0,179	1,058	5,916
80L20V 10M 0,5 8,0	656,85	134,83	-	-	98,96	197,92	0,171	0,957	5,587
75L25C 15M 2,0 4,0	615,80	-	168,49	-	196,07	98,04	0,132	0,602	4,571
75L25C 15M 1,0 4,0	615,80	-	168,49	-	196,07	196,07	0,204	0,933	4,571
75L25C 15M 0,5 8,0	615,80	-	168,49	-	98,04	196,07	0,198	0,852	4,302
75L25C 10M 2,0 4,0	615,80	-	168,49	-	196,07	98,04	0,109	0,496	4,571
75L25C 10M 1,0 4,0	615,80	-	168,49	-	196,07	196,07	0,158	0,721	4,571
75L25C 10M 0,5 8,0	615,80	-	168,49	-	98,04	196,07	0,148	0,639	4,302
25L75C 15M 3,0 4,0	205,27	-	505,46	-	177,68	59,23	0,096	0,490	5,096
25L75C 15M 2,0 4,0	205,27	-	505,46	-	177,68	88,84	0,118	0,603	5,096
25L75C 15M 1,0 4,0	205,27	-	505,46	-	177,68	177,68	0,185	0,942	5,096
25L75C 15M 0,5 8,0	205,27	-	505,46	-	88,84	177,68	0,178	0,858	4,823
25L75C 15M 0,33 12,0	205,27	-	505,46	-	59,23	177,68	0,176	0,830	4,731
25L75C 10M 2,0 4,0	205,27	-	505,46	-	177,68	88,84	0,097	0,495	5,096
25L75C 10M 1,0 4,0	205,27	-	505,46	-	177,68	177,68	0,142	0,725	5,096

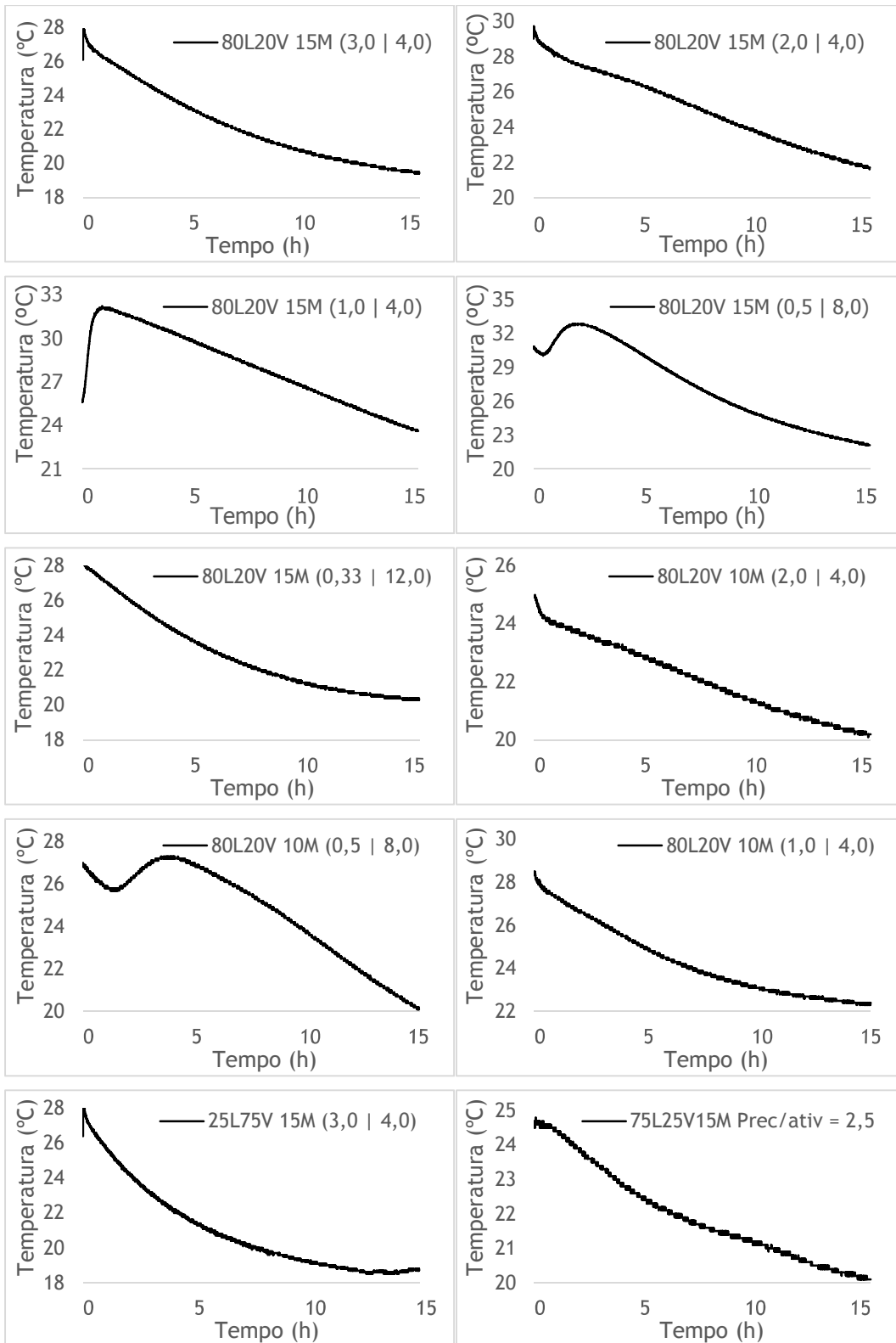
25L75C 10M 0,5 8,0	205,27	-	505,46	-	88,84	177,68	0,133	0,641	4,823
75L25M 15M 3,0 4,0	615,80	-	-	178,89	198,67	66,22	0,102	0,438	4,303
75L25M 15M 2,0 4,0	615,80	-	-	178,89	198,67	99,34	0,126	0,540	4,303
75L25M 15M 1,0 4,0	615,80	-	-	178,89	198,67	198,67	0,197	0,847	4,303
75L25M 15M 0,5 8,0	615,80	-	-	178,89	99,34	198,67	0,190	0,772	4,054
75L25M 15M 0,33 12,0	615,80	-	-	178,89	66,22	198,67	0,188	0,746	3,970
75L25M 10M 2,0 4,0	615,80	-	-	178,89	198,67	99,34	0,103	0,442	4,303
75L25M 10M 1,0 4,0	615,80	-	-	178,89	198,67	198,67	0,151	0,650	4,303
75L25M 10M 0,5 8,0	615,80	-	-	178,89	99,34	198,67	0,142	0,574	4,054
25L75M 15M 1,0 4,0	205,27	-	-	536,68	185,49	185,49	0,166	0,711	4,280
25L75M 10M 1,0 4,0	205,27	-	-	536,68	185,49	185,49	0,125	0,536	4,280
Misturas dentro dos intervalos de Davidovits									
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	-	-	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio (g)	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
75L25V 15M 0,33 8,0	615,80	168,53	-	-	98,04	294,13	0,292	1,782	6,099
75L25V 15M 0,6 4,1	615,80	168,53	-	-	191,30	318,83	0,310	1,992	6,431
80L20V 15M 0,33 8,0	656,85	134,83	-	-	98,96	296,88	0,292	1,631	5,587
80L20V 15M 0,6 4,1	656,85	134,83	-	-	193,09	321,82	0,310	1,828	5,900
Misturas com 50% de cortiça									
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	-	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio (g)	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	307,90	84,27	18,00	-	49,02	98,04	0,220	1,344	6,099
50% (75L25V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	307,90	84,27	18,00	-	49,02	98,04	0,174	1,064	6,099
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	328,43	67,42	18,00	-	49,48	98,96	0,218	1,221	5,587
50% (80L20V 10M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0	328,43	67,42	18,00	-	49,48	98,96	0,171	0,957	5,587
Mistura sem silicato de sódio									
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	-	-	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio (g)	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
75L25V15M PREC/ATIV = 2,5	615,80	168,53	-	-	-	318,83	0,310	1,782	5,749
Misturas curadas a uma temperatura de 36 ± 2°C									
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	-	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio (g)	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
75L25V 15M 0,5 8,0 36 ± 2°C	615,80	168,53	-	-	196,08	196,08	0,225	1,450	6,448
80L20V 15M 0,5 8,0 36 ± 2°C	656,85	134,83	-	-	197,92	197,92	0,218	1,221	5,587
50% (75L25V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 36 ± 2°C	307,90	84,265	18,00	-	98,04	98,04	0,225	1,450	6,448
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 36 ± 2°C	328,43	67,415	18,00	-	98,96	98,96	0,218	1,221	5,587

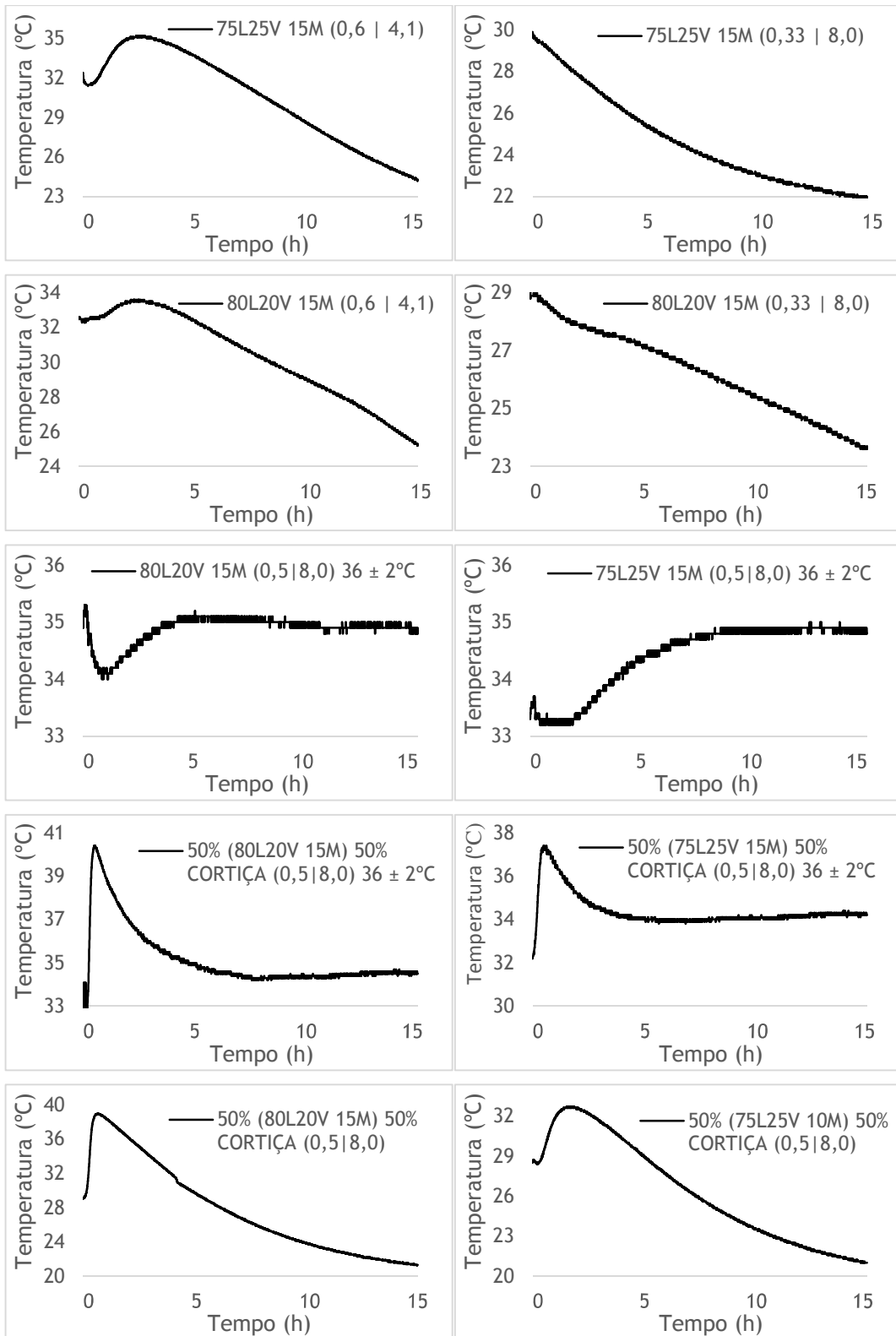
Ensaio de termogravimetria									
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	-	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio (g)	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
80L20V 15M 0,5 8,0 TG	656,85	134,83	-	-	98,96	197,92	0,218	1,221	5,587
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 TG	328,43	67,415	18,00	-	49,48	98,96	0,218	1,221	5,587
Comparação com diferentes volumes de misturas									
	Lamas residuais (g)	Vidro moído (g)	Cortiça (g)	-	Silicato de sódio (g)	Hidróxido de sódio (g)	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 50 cm ³	34,90	7,16	1,91	-	5,26	10,51	0,218	1,221	5,587
50% (80L20V 15M) 50% CORTIÇA 0,5 8,0 4000 cm ³	2791,63	573,01	153,00	-	420,58	841,16	0,218	1,221	5,587
Total de material utilizado									
TOTAIS (kg)	Lamas residuais (kg)	Vidro moído (kg)	Cinzas volantes (kg)	Metacaulino (kg)	Silicato de sódio (kg)	Hidróxido de sódio (kg)	Cortiça (kg)		
	32,45	5,59	5,05	2,50	8,61	10,23	0,28		
	64,44								

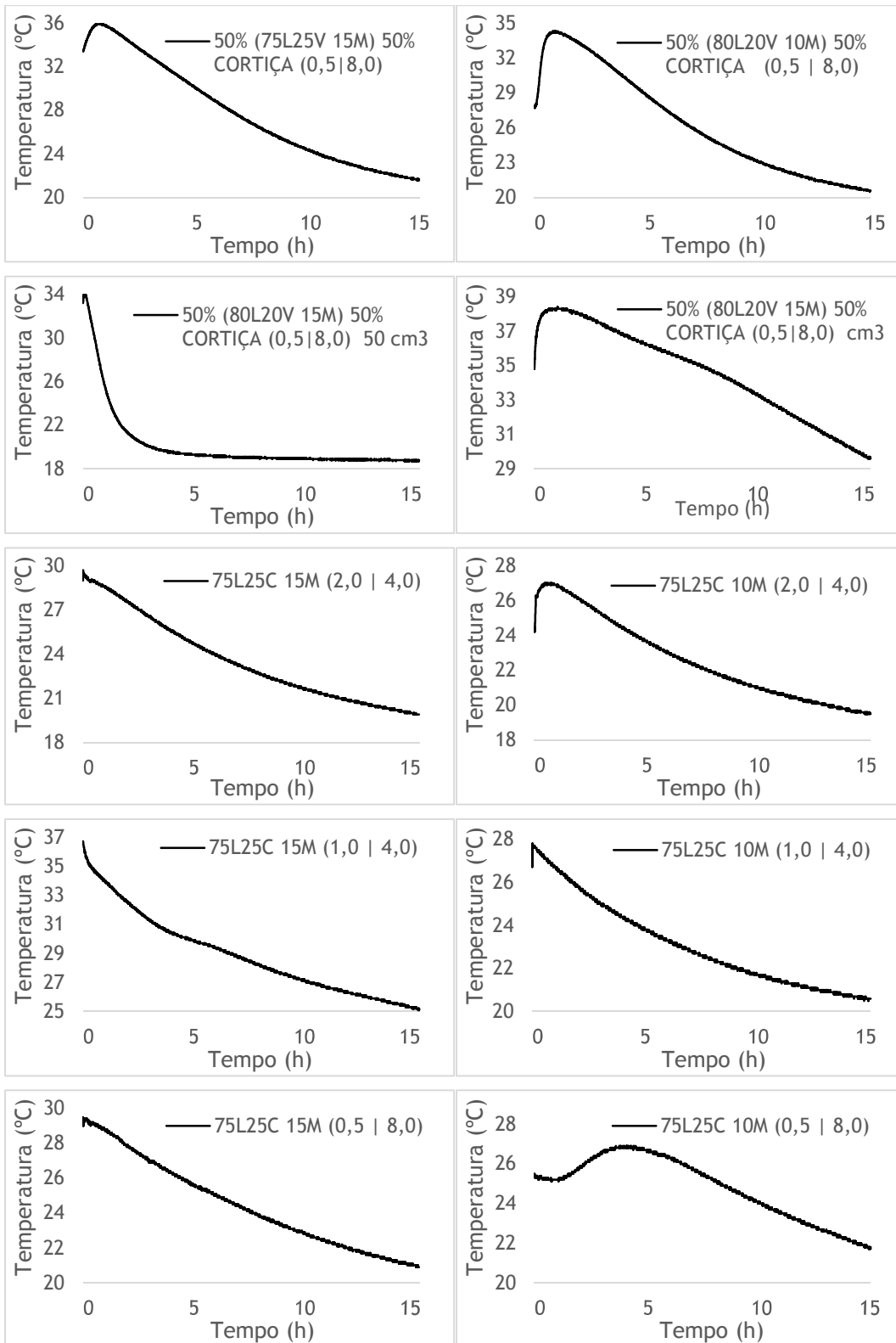
Anexo III - Resultados dos ensaios com ligantes geopoliméricos.

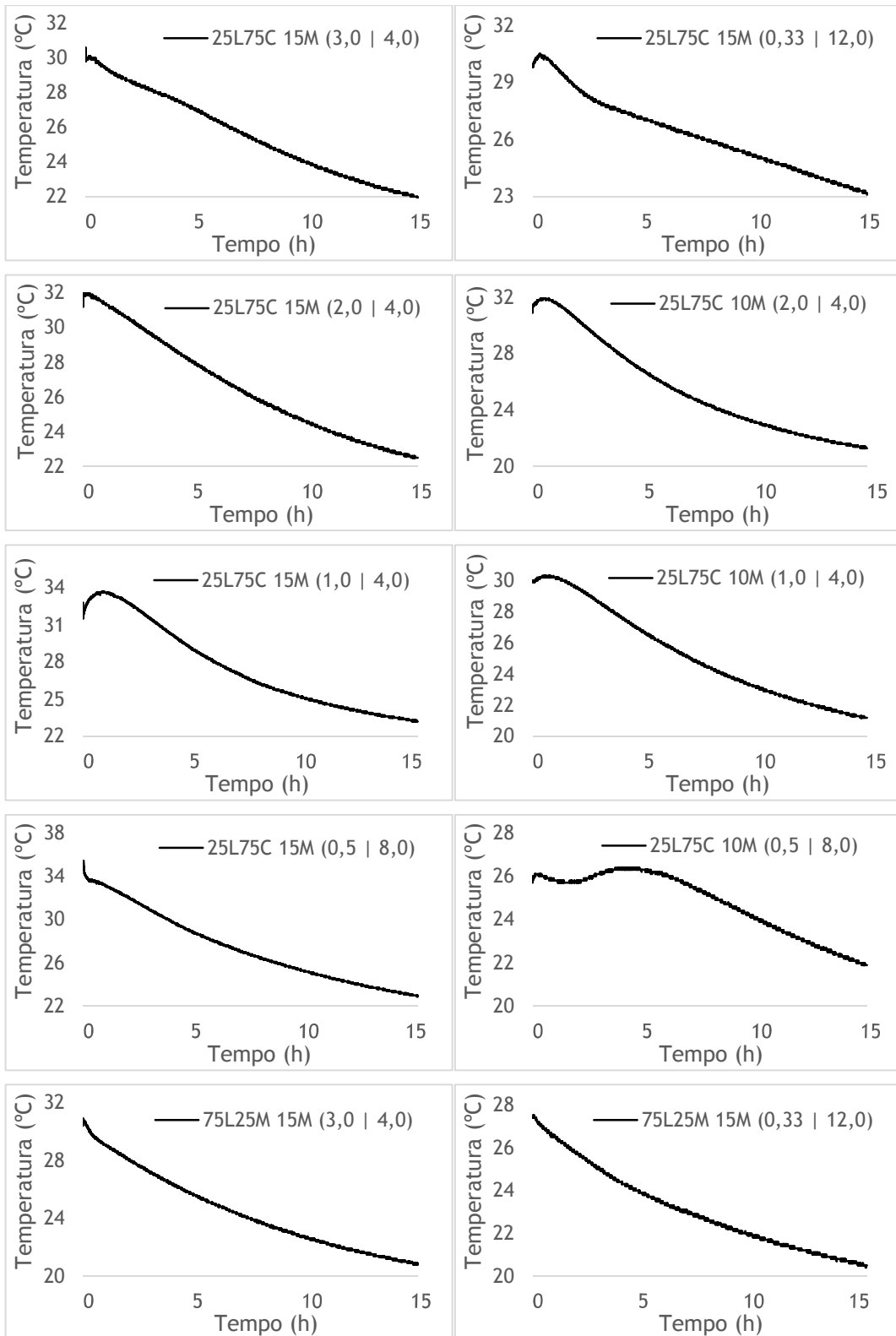
Resultados dos ensaios de monitorização de temperatura.

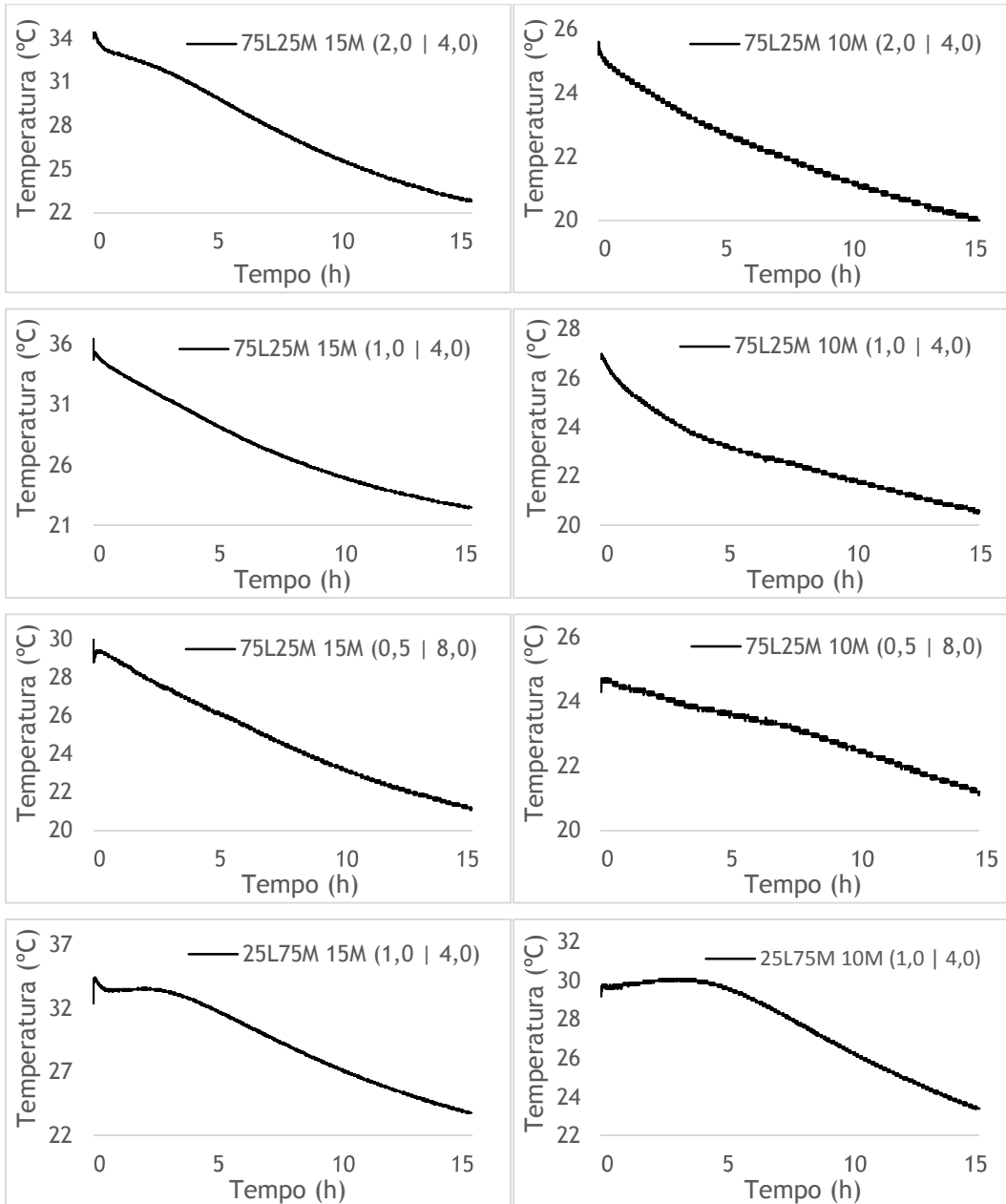












Resultados dos ensaios de resistência à compressão.

CURA A TEMPERATURA AMBIENTE			CURA COM 3 DIAS A 36 ± 2 °C					CURA SEMPRE A 36 ± 2 °C							
Identificação da amostra	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)		RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)					RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)							
	7	28	7	28			7	28							
75L25V 15M 0,5 8,0	2	2	PROBLEMAS ATIVAÇÃO		4	4	PROBLEMAS ATIVAÇÃO			7	7	24	23	24	
80L20V 15M 0,5 8,0	2	2			4	4	9	11	8	5	5	28	29	27	
25L75C 15M 0,5 8,0	24	21	50	49	45	38	3	52	1	53	42	41	60	59	58
50%(80L20V 15M) 50%CORTIÇA 0,5 8,0	1	1	PROBLEMAS ATIVAÇÃO		4	3	PROBLEMAS ATIVAÇÃO			4	4	13	12	12	
80L20V 10M 0,5 8,0	2	2			4	3	PROBLEMAS ATIVAÇÃO			4	4	13	12	12	