

LIGANTES OBTIDOS POR ACTIVAÇÃO ALCALINA DE LAMAS RESIDUAIS DAS MINAS DA PANASQUEIRA. PARTE I. PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

F.PachecoTorgal, J.P. de Castro Gomes, Said Jalali

Instituto Politécnico de Castelo Branco, Universidade da Beira Interior, Universidade do Minho
fernandotorgal@est.ipcb.pt, castro.gomes@ubi.pt, said@civil.uminho.pt

Resumo

Este artigo apresenta resultados relativos a um projecto de investigação sobre o desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira (AALRM). Descreve-se sucintamente o comportamento do novo ligante em termos da sua caracterização no estado fresco (trabalhabilidade e tempo de presa) bem como no estado endurecido (retracção, módulo de elasticidade e resistência à flexão).

Palavras-chave: activação alcalina, tempo de presa, retracção, resistência, módulo de elasticidade

1 Introdução

As investigações sobre cimentos activados alcalinamente, tiveram um desenvolvimento com alguma expressão na antiga União Soviética, nos países escandinavos e em alguns países do Leste da Europa. Glukhovsky foi o primeiro investigador que enfatizou as diferenças entre a composição do cimento portland, CSH and Ca(OH)_2 , e a composição básica dos minerais da crosta terrestre, materiais zeolíticos contendo metais alcalinos [1]. Mais tarde Davidovits desenvolveu e patenteou cimentos activados alcalinamente designados por geopolimeros. O processo de polimerização envolve uma reacção química em meio de elevada alcalinidade, que gera ligações amorfas poliméricas Si-O-Al-O, as quais seguem uma fórmula empírica $\text{Mn} [-(\text{Si} - \text{O}_2)_z - \text{Al} - \text{O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde n é o grau de polimerização, z é 1, 2 or 3, e M é um ião alcalino, como sódio ou potássio [2,3]. Alguns geopolimeros são semelhantes a zeolitos amorfos nos quais a fase de cristalização não foi atingida, devido a uma reacção muito rápida durante a dissolução e condensação e uma reacção muito lenta quando o endurecimento ocorre [4]. A maioria das investigações sobre ligantes activados alcalinamente usam sub-produtos como escórias de alto forno ou cinzas volantes, já que estes

materiais não necessitam de operações de moagem ou de tratamento térmico [5]. Alguns investigadores avaliaram a possibilidade da activação de diversos minerais aluminossilicatados [6]. Contudo esses estudos usaram materiais com um elevado grau de pureza, não sendo de esperar que resíduos de minas apresentem o mesmo comportamento. Investigações recentes mostram que a partir da activação das lamas residuais das Minas da Panasqueira é possível sintetizar um ligante de características geopoliméricas (AALRM), com elevadas resistências quer iniciais quer a longo prazo [7]. O objectivo do presente artigo é nessa sequência de apresentar resultados em termos das propriedades físicas e mecânicas desse novo tipo de ligantes.

2 Programa experimental

2.1 Materiais

A argamassa geopolimérica AALRM, foi obtida a partir da activação de lamas residuais das Minas da Panasqueira. Em termos mineralógicos as lamas são constituídas por muscovite e quartzo, sendo a sua composição química apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química das lamas

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SO ₄	TiO ₂	As	Outros óxidos
52,0	19,1	11,4	8,0	0,3	1,4	2,9	1,3	0,6	3,0

As lamas foram submetidas previamente a um tratamento térmico com uma temperatura de 950 °C durante 2 horas, a fim de se conseguir aumentar a sua reactividade por desidroxilação. As transformações estruturais provocadas pela fase de calcinação foram publicadas noutro artigo [8].

2.2 Composição, execução e cura dos provetes

A argamassa AALRM é constituída por uma mistura de agregados, lamas, hidróxido de cálcio, activador alcalino e água. A razão mássica entre agregados, lamas, hidróxido de cálcio e activador alcalino é 1,5:0,9:0,1:1. As composições aparecem referenciadas pelo tipo de agregado utilizado (XS – agreg. xisto, GR – agreg. granito e CL – agreg. calcário). O activador alcalino é constituído por hidróxido de sódio com uma concentração de (24M) e silicato de sódio, sendo utilizados numa proporção mássica de 1:2,5. Investigações sobre os ligantes AALRM revelaram que estas condições de composição revelaram ser aquelas que maximizam a resistência [7]. A execução do activador alcalino inicia-se com a operação de dissolução do hidróxido de sódio em palhetas, tendo-se utilizado água destilada para evitar o efeito de contaminantes desconhecidos da água da rede. O activador alcalino é composto por silicato e hidróxido de sódio, sendo preparado previamente pela mistura dos dois compostos, antes da sua mistura aos componentes sólidos. Os agregados, as lamas e o hidróxido de cálcio são misturados á parte antes da adição do activador alcalino, pelo facto desta ordem de mistura dos componentes se ter revelado como a mais adequada. Para a obtenção de uma mistura com alguma trabalhabilidade, utilizou-se água extra, água que é adicionada à mistura, após todos os componentes já estarem misturados. A razão mássica água/sólidos (agregados e ligante) foi de 1,8% para a maioria das composições, com excepção daquelas que apresentam uma razão mássica agregado ligante igual a 1,5 ou 1,7. Na execução dessas composições utilizaram-se percentagens de água extra de 2,9 e 3,3%.

2.3 Condições experimentais

2.3.1 Trabalhabilidade

No presente trabalho a avaliação da trabalhabilidade foi feita com recurso a um aparelho de *flow table* normalizado pela EN 1015-3. Neste ensaio as misturas são colocadas no cone em duas camadas compactadas com 10 apiloamentos com barra normalizada, após levantamento do cone gira-se a manivela para obter 15 ressaltos e mede-se o diâmetro de espalhamento da argamassa.

2.3.2 Tempo de presa

No presente trabalho o tempo de presa foi avaliado com recurso ao ensaio de penetração com a agulha de Vicat que se encontra normalizado através da E329-1979 do LNEC para pastas à base de cimento portland normal (CPN). O ensaio utiliza duas agulhas destinadas a medir respectivamente o início e fim de presa que quando aplicadas em conjunto com uma massa metálica totalizam uma massa final de 300g. A leitura das penetrações das agulhas foi levada a cabo em períodos espaçados entre si de 5 minutos. Este é um equipamento utilizado pela tecnologia dos ligantes à base de CPN e define com uma relativa certeza, qual o tempo em que a mistura se considera estar ainda em condições de ser colocada nos moldes (início de presa) e também o tempo para o qual a mistura já atingiu um certo grau de consistência (fim de presa).

2.3.3 Retracção

A retracção dos ligantes AALRM, foi determinada a partir da adaptação da norma E398-1993 do LNEC, conforme se descreve: Foram betonados provetes com as dimensões $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, tendo sido descofrados ao fim de 24 horas e envolvidos em filme de polietileno. A retracção foi medida através da variação da dimensão longitudinal dos provetes com recurso a um deflectómetro digital. As leituras foram feitas de hora a hora nas primeiras 10 horas, depois de 3 em 3 horas nos seis dias seguintes e 2 vezes por dia nos restantes dias. Os resultados são apresentados em função da idade de cura e da extensão de retracção, como definida por [9], do inglês “*microstrain* ($\times 10^{-6}$)” em vez da variação da dimensão longitudinal medida, pois esta não permite comparações de resultados.

2.3.4 Resistência à flexão

A resistência á flexão dos ligantes AALRM foi feita com provetes de dimensões $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ e seguindo o disposto na norma EN 1015-11.

2.3.5 Módulo de elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade dos ligantes AALRM foi feita com provetes de dimensões $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ e seguindo o disposto na norma ASTM C469 e na norma E397-1993 do LNEC. O ciclo inicial de carga/descarga foi repetido duas vezes antes do carregamento até ao nível máximo de um terço da carga máxima de rotura em compressão, previamente determinada. Para medição da carga e das deformações foi utilizado um *Data Logger* associado a dois deflectómetros mecânicos do tipo

LVDT colocados em faces opostas dos provetes a ensaiar, pois este procedimento também foi utilizado por outros autores, os quais obtiveram resultados com um nível de reprodutibilidade tão elevado quanto o obtido com os extensómetros, não apresentando contudo os inconvenientes destes como o facto de serem dispendiosos, e obrigarem a operações de colagem muito demoradas [10,12]. O cálculo do módulo de elasticidade em compressão em GPa é obtido do quociente entre a tensão e a extensão registadas na parte linear da curva tensão/extensão ou na sua ausência da tangente à curva na origem, ou ainda da secante à curva relativa à carga em fase elástica.

3 Resultados e discussão

3.1 Trabalhabilidade

Não foi possível quantificar a trabalhabilidade através do ensaio de flow-table, das composições utilizadas devido à sua elevada viscosidade. De facto a utilização do conceito de água extra (água adicionada à mistura após todos os constituintes já terem sido misturados, conduz a um aumento da trabalhabilidade (sem perda de resistência se for mantida a razão água/sódio). Contudo nos presentes trabalhos, após a colocação de uma porção de pasta ou argamassa no interior do cone relativo ao ensaio do “flow table”, esta aderiu às faces do mesmo, pelo que quando aquele era levantado, não era possível a realização do ensaio devido ao facto de uma parte substancial do material ligante ficar ainda no interior do cone. Este facto não se alterou nem com utilização do superplastificante à base de carboxilatos (ViscoCrete), muito embora se tenha notado uma diminuição da viscosidade, que se comprova fisicamente pelo aumento da compactidade e aumento das resistências das composições contendo este adjuvante.

3.2 Tempo de presa

O tempo de presa medido através da agulha de Vicat, da pasta AALRM com uma percentagem de substituição de 10% de lamas por hidróxido de cálcio, com uma razão mássica silicato/hidróxido de 2,5 (hidróxido de sódio a 24M) e para uma razão activador/ligante=1, foi respectivamente de 125 minutos e de 145 minutos para o início e fim da presa. Este resultado é bastante mais longo que os obtidos por outros autores, pois Pinto [13] refere um início de presa ao fim de 28 minutos para a activação alcalina de metacaulino, com a mesma percentagem de substituição de hidróxido de cálcio. Contudo é difícil o estabelecimento de paralelos entre diversos materiais de partida. O metacaulino é um material muito reactivo o que não sucede com as lamas utilizadas no presente trabalho, a que não é alheia o grau de pureza geológica e o teor de fases reactivas daquele material. Sendo que a activação das lamas só foi possível com recurso ao uso de sílica solúvel fornecida pelo silicato de sódio e ao uso de hidróxido de cálcio que contribui de forma decisiva para o aumento da resistência. Além disso no fabrico das misturas utilizou-se água livre que as tornava mais trabalháveis o que poderá retardar a reacção, a este facto deve somar-se também, a influência devida ao facto da água extra ser misturada mais tarde ou mais cedo, ou seja quando a quantidade de material aluminosilicatado exposto ao ataque dos alcális for maior ou menor, pois consoante a altura em que essa água é adicionada à mistura, o grau de dissolução das lamas será diferente, pois essa água irá diminuir a concentração do hidróxido de sódio. Contrariamente aos ligantes CPN, onde o tempo de presa da pasta fornece uma boa indicação da velocidade de reacção do fenómeno de presa quando se utilizam betões, no caso dos ligantes activados alcalinamente essa extrapolação não é possível, o que se comprova pela elevada quantidade

de misturas realizadas durante a fase do estudo da composição que não puderam sequer ser colocadas nos moldes devido à ocorrência de uma presa muito rápida.

3.3 Retracção

Na Figura 1 apresentam-se os resultados do ensaio de retracção para cinco composições, sendo três de argamassas com agregados graníticos (GR), uma de agregados calcários (CL) e uma de pasta.

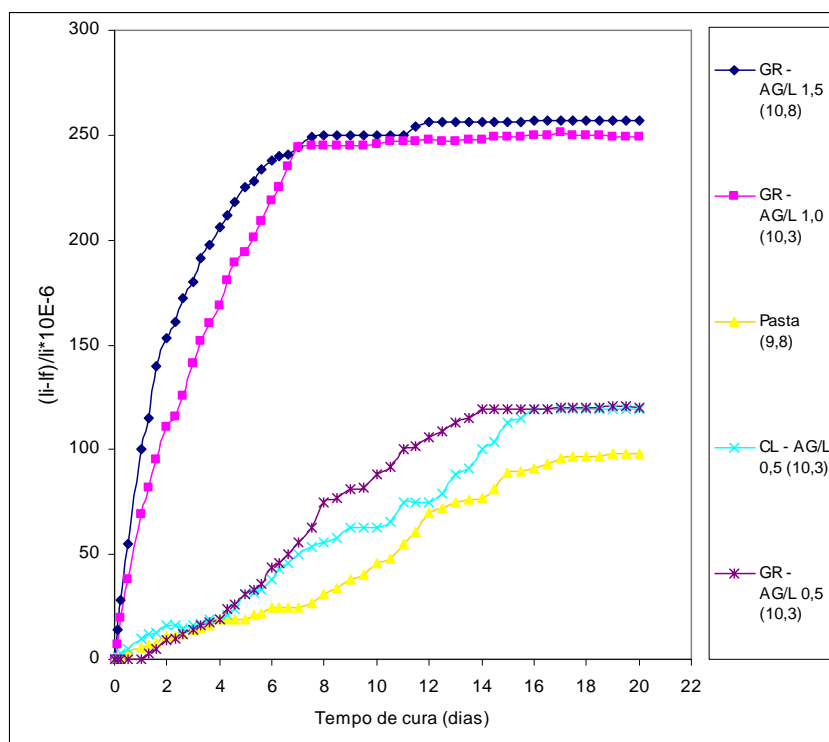


Figura 1 – Retracção de pasta e argamassas AALRM

Como se pode observar é perceptível um comportamento bastante distinto entre as argamassas com uma razão agregado/ligante a variar entre 1,0 e 1,5 e as argamassas com uma razão agregado/ligante = 0,5. Enquanto que as argamassas com agregados graníticos (razão agregado/ligante de 1,0 e 1,5) apresentam um comportamento similar com a retracção a estabilizar por volta dos 8 dias, com um valor em torno de 250×10^{-6} , já as argamassas de calcário e granito (razão agregado/ligante=0,5) tem uma retracção semelhante até aos 6 dias. A partir daí e até aos 16 dias a composição de granito apresenta uma retracção mais rápida, mas a retracção estabiliza ao fim de 16 dias para ambas com um valor de 120×10^{-6} , um valor que é quase metade da retracção observada para as argamassas de granito com uma razão agregado/ligante superior. Quanto à retracção da pasta, esta é semelhante até aos 4 dias à das argamassas de menor razão agregado/ligante, evolui a partir dessa altura, com uma retracção ligeiramente inferior à da argamassa com agregados calcários, estabilizando por volta dos 18 dias, com um valor de retracção de 97×10^{-6} .

Sendo a percentagem de inclusão de agregados bastante menor que a utilizada num betão CPN, com uma razão agregado/ligante usualmente a variar entre 4 a 5:1, os agregados não conseguem constituir um esqueleto rígido que diminua a retracção [14], mas antes distribuem-se aleatoriamente no meio da pasta, pelo que o aumento da percentagem de agregados, em termos de razão agregado/ligante de 0,5

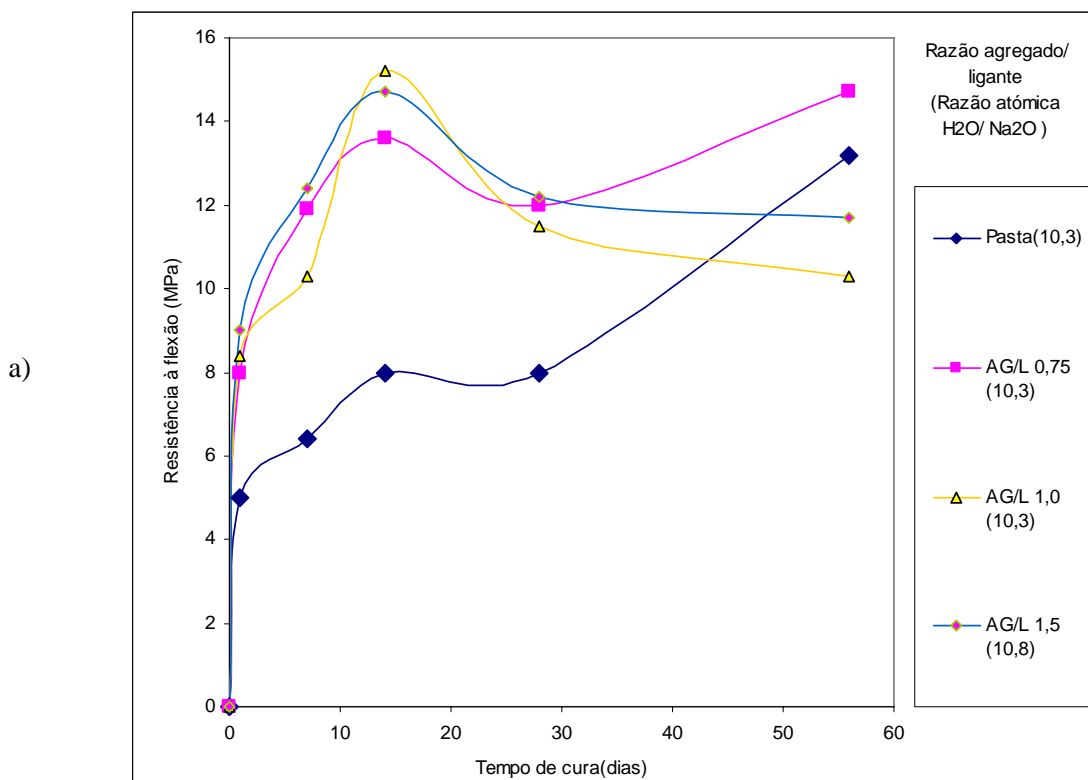
para 1,5 não é suficiente para conseguir contribuir para a diminuição da retracção por via desse efeito. Para betões à base de CPN, também outros autores confirmam a influência da quantidade de agregados na retracção, impedindo a retracção da pasta [15].

A confirmação desta hipótese tornaria necessário que se conseguisse analisar a retracção logo a partir do início da presa do ligante, o que não é possível com o presente ensaio. Pois o presente ensaio é um ensaio destinado a betões correntes à base de CPN, onde se admite como sem expressão a retracção durante as primeiras 24 horas. Pelo que se pensa que nesse período terá lugar um valor de retracção significativo, que influencia o valor global da retracção autogénea.

3.4 Resistência à flexão

Apresenta-se na Figura 2 os valores médios da resistência á flexão individualizada de acordo com a natureza do agregado (xisto, calcário e granito), sendo que as misturas analisadas apresentam composições com variação da razão massa de agregado/ligante e da razão atómica água/sódio.

A resistência á flexão da pasta é menor que a das argamassas, e isto independentemente do tipo de agregado utilizado, à semelhança do comportamento em compressão das argamassas com diferentes agregados. Contudo os diferentes agregados utilizados influenciam de maneira diferente a resistência à flexão, embora este comportamento seja por sua vez também influenciado pelo tempo de cura.



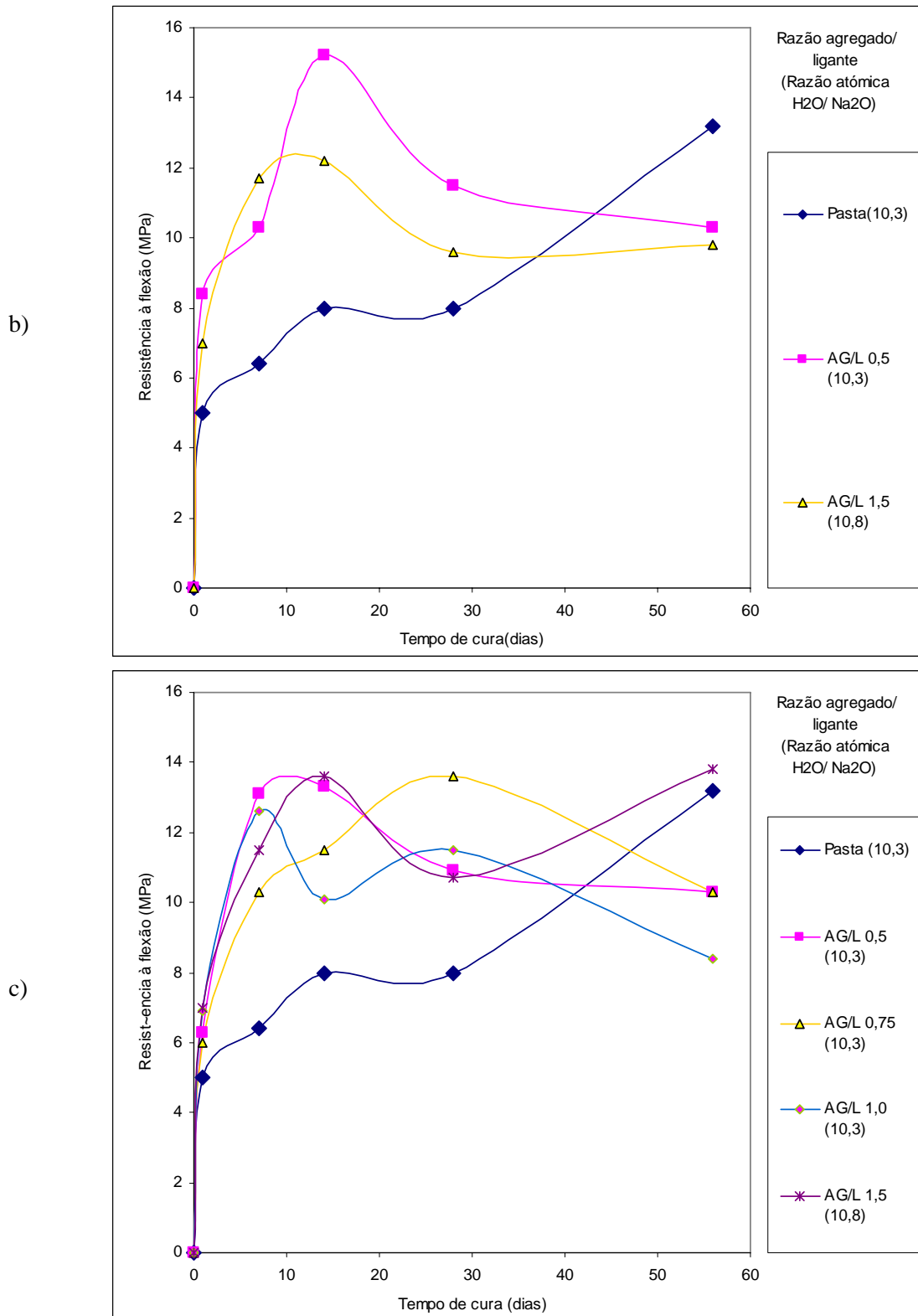


Figura 2 – Resistência à flexão em ligantes AALRM para diferentes composições:
 a) com agregados de xisto; b) com agregados de calcário;
 c) com agregados de granito

Os resultados indicam que as argamassas possuem elevada resistência á flexão (pelo menos até aos 56 dias), quando comparada com a obtida em betões correntes à base de CPN, para os quais a resistência à flexão raramente excede 10 MPa e varia normalmente entre 10 a 15% da resistência à compressão.

Enquanto que as argamassas AALRM atingem rapidamente o seu valor máximo da resistência aos 14 dias, perdendo alguma da sua resistência a partir dessa altura, a resistência da pasta caracteriza-se por uma resistência crescente, sendo mais rápida a partir dos 28 dias de cura. Este resultado faz sentido tendo em conta que a resistência à tracção do ligante é superior à resistência à tracção da ligação pasta/agregado, pelo que a sua ausência contribui para uma maior resistência à flexão.

Nas argamassas com agregados de xisto, um aumento do volume de agregados conduz a um aumento da resistência á flexão. Note-se que estes agregados tem um módulo de finura de 2,4, contra 5,2 dos agregados graníticos e calcários, pelo que o efeito relativo à dimensão dos agregados descrito no parágrafo anterior, parece estar dependente da dimensão dos agregados. Como estes agregados tem uma maior superfície específica, tem mais superfície de contacto pasta/agregado, originando uma maior resistência global à tracção. No entanto argamassas com uma razão agregado/ligante=1,5 apresentam uma diminuição da resistência que é devida ao aumento da razão atómica H_2O/Na_2O de 10,3 para 10,8 pelo facto de se aumentar a quantidade de água na mistura a fim de se manter o mesmo nível de trabalhabilidade. Pelo que o comportamento à flexão dos ligantes AALRM está dependente simultaneamente quer da dimensão dos agregados, quer da razão atómica H_2O/Na_2O .

O mesmo fenómeno acontece para as argamassas com agregados de calcário (Figura 2 b). Contudo para as argamassas com agregados de granito obtém-se resultados com algum grau de aleatoriedade. A resistência máxima ocorre aos 7 dias de cura, quer para um baixo volume de agregados (agregado/ligante=0,5) quer para um volume bastante superior (agregado/ligante=1,5). Enquanto que para o menor valor de agregados a resistência baixa a partir dessa altura, para o volume de agregados superior desce até aos 28 dias para voltar a subir, podendo a explicação para este comportamento residir na diferença de razão água sódio das duas composições. A argamassa com uma razão agregado/ligante=0,75 apresenta uma baixa resistência aos 7 dias mas com tendência crescente até aos 28 dias, baixando a partir daí.

A resistência á flexão decresce a partir dos 14 dias de cura em todas as situações analisadas com excepção das argamassas com agregados graníticos e razão agregado/ligante=1,5. Este facto pode ficar a dever-se ao aparecimento de fissuras por retracção, o que de alguma forma se coaduna com o nível de retracção já observado anteriormente que atingia o valor máximo e estabilizava a partir dos 14 dias. Embora não se afaste também a hipótese da possibilidade de ocorrência de alguma reacção do tipo alcáli-silica.

As argamassas com areia de xisto são aquelas que apresentam o comportamento mecânico mais regular o que se pensa ser devido à sua menor dimensão. Este comportamento evidencia o papel da dimensão dos agregados na resistência á flexão de ligantes AALRM que não tem equivalente nos ligantes à base de CPN.

3.5 Módulo de elasticidade

Os valores do módulo de elasticidade foram obtidos a partir do valor médio de dois provetes, do quociente entre a tensão e a extensão registadas na curva tensão/extensão. Na Tabela 2, apresenta-se o módulo de elasticidade para as três composições analisadas, duas com agregados de granito (GR) e uma com agregados de xisto (XS).

Tabela 2 – Módulo de elasticidade de ligantes AALRM

Composição	XS – AG/L 0,75	GR – AG/L 0,75	GR – AG/L 1,5
Módulo de elasticidade (GPa)	34,9	29,7	34,0

Os resultados embora escassos permitem distinguir claramente o comportamento das composições com brita granítica (GR) da composição com areia de xisto (XS). Para composições com a mesma percentagem de agregados em massa, os valores são distintos em termos de módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade da composição com brita granítica é 85% da sua composição equivalente com areia de xisto, o que poderá ter que ver com a dimensão dos agregados. Sendo que a utilização de agregados com maiores dimensões mas em menor volume implicam provetes com menor módulo de elasticidade.

Para as composições com brita granítica, um aumento na quantidade de agregados em 100% implica um maior módulo de elasticidade do provete em apenas 14,5%. Note-se que a quantidade de agregados utilizada é muito inferior à utilizada para betões em que é usual a utilização de razões mássicas agregado /ligante próximas de 4,5. Pelo que os agregados funcionam fisicamente como núcleos dispersos na matriz e não como um esqueleto pétreo, não influenciando assim de forma significativa a elasticidade do material.

Através da análise da microestrutura de amostras semelhantes de AALRM, obteve-se por EDS os valores respectivamente de Si/Al =3,3 para uma zona da pasta de uma amostra (GR – AG/L 1,5) e de Si/Al=3,2 para uma zona da pasta de uma amostra (XS – AG/L 1,5).

Os trabalhos de Davidovits [16] apontam para um aumento da ductilidade do ligante com o aumento da razão Si/Al para valores acima de 3, o que é também confirmado pelos trabalhos de Fletcher et al. [17], sendo que este investigador refere que o aumento da ductilidade só tem expressão a partir de uma razão Si/Al superior a 24. Os resultados obtidos no presente trabalho não confirmam o aumento da ductilidade que seria de esperar segundo os limites propostos por Davidovits. Pensa-se que tal comportamento se fica a dever ao facto dos materiais de partida utilizados serem diferentes, assim como também os produtos de hidratação, pelo que o será também o arranjo estrutural, não sendo assim desta forma possível extrapolar os resultados obtidos por aquele investigador. Por outro lado os limites dos arranjos estruturais propostos por Davidovits devem ser encarados como valores meramente informativos já que não são confirmados pelos resultados de outros investigadores [17].

4 Conclusões

- Não é possível proceder à quantificação da trabalhabilidade, quer através de ensaios de abaixamento, nem através de ensaios de escoamento, ficando este facto a dever-se à utilização do silicato de sódio que é muito viscoso.
- A tecnologia correntemente utilizada para a medição do tempo de presa com recurso a ensaios de penetração, não fornece bons resultados porquanto é utilizada em pastas, apresentando estas valores de presa que diferem de modo significativo do tempo de presa do ligante com crescentes incorporações de agregados.
- O nível de retracção dos ligantes AALRM analisados, varia entre $97-250 \times 10^{-6}$ sendo bastante mais baixo que o dos ligantes à base de CPN, sendo mesmo inferior ao de alguns ligantes

activados alcalinamente, contudo a análise deste parâmetro está condicionada pelo facto de não se conhecer a retracção desde o momento da betonagem até ao momento da descofragem, altura a partir da qual se começou a medir a retracção, pelo que este facto influencia o conhecimento do valor real da retracção autogénea.

- Em termos de resistência à flexão, os novos ligantes caracterizam-se por elevadas resistências, muito acima quer das resistências dos ligantes correntes à base de CPN, quer mesmo de alguns ligantes obtidos por activação alcalina, sendo este parâmetro revelador do elevado desempenho deste material. Apesar disso a resistência à flexão apresenta para algumas composições perdas aos 14 dias, que se pensa ficarem a dever-se à retracção da pasta induzindo fissuração junto aos agregados, embora não se possa afastar a hipótese de esse fenómeno se poder ficar a dever à ocorrência de uma reacção do tipo alcáli-silica. Confirmou-se que a resistência à flexão dos ligantes AALRM está dependente simultaneamente quer da dimensão dos agregados, quer da razão atómica H_2O/Na_2O .
- Não se confirmou um aumento do módulo de elasticidade dos ligantes AALRM da ductilidade com o aumento da razão Al/Si utilizada, como proposto por outros autores, por razões que se devem à impossibilidade de extrapolar os modelos desenvolvidos por esses autores quando se utilizam diferentes materiais de partida.

Referências

- [1] Glukhovskiy, V. D. *Soil Silicates*. Gostroiizdat Publish (1959). Kiev, USSR.
- [2] Davidovits, J. Mineral polymers and methods of making them. U.S. Patent 4349386. 1982.
- [3] Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* Vol.37, 1991, 1633-1656.
- [4] Fernandez-Jimenez, A.;Palomo – Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research* Vol. 35, 2005, pp.1984-1992
- [5] Roy, Della M. Alkali – activated cements. Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research* Vol. 29, 1999, pp.249-254.
- [6] Xu, Hua; Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate mineral. *International Journal of Mineral Processing* Vol. 59, 2000, pp.247-266.
- [7] Torgal, F. Pacheco, *Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira*, Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Julho de 2007, Covilhã
- [8] Torgal, F. Pacheco, Castro-Gomes, J.P., Jalali, Said, Geopolymeric binder using tungsten mine waste, *In Proceedings of Geopolymer 2005 World Congress*, pp.93-98, S.Quentin, France
- [9] Mehta, P.K.; Monteiro, P. - *Concrete: Structure, properties and materials*. Ed. PINI, 1994, S.Paulo
- [10] Beshr, H.; Almusallam, A.A.; Maslehuddin, M. Effect of coarse aggregate quality on the

- mechanical properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials* Vol.17, 2003, pp.97-103.
- [11] Aitcin, P.C. *High performance concrete*. Modern Concrete Technology 5 E& FN Spon. 2001.
- [12] Valls, S.; Yague, A.; Vazquez, E.; Mariscal, C. Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant. *Cement and Concrete Research* Vol. 34, 2004, pp.2203-2208.
- [13] Pinto, Amândio Teixeira, Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina de metacaulino, Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade do Minho, 2004, Guimarães
- [14] Tazawa, E.; Myazawa, Experimental study on mechanism of autogenous concrete shrinkage of concrete. *Cement and Concrete Research* Vol. 25, 1995, pp.1633-1638
- [15] Santos, J.R.; Branco, F.; Brito, J. Compressive strength, modulus of elasticity and drying shrinkage of concrete with coarse recycled concrete. *XXX IAHS – World Congress on Housing Housing Construction - An Interdisciplinary Task* pp.1685 – 1691, 2002, Coimbra.
- [16] Davidovits, J. Chemistry of geopolymeric systems. Terminology. *Proceedings of 99 Geopolymere Conference*.1999 pp.9-40.
- [17] Fletcher, Ross A.; Mackenzie, Kenneth J. D.; Nicholson, Catherine L.; Shimada, Shiro The composition range of alumino silicate geopolymers. *Journal of European Ceramic Society* Vol. 25,2004, pp. 1471-1477.