



Universidade do Minho

Departamento de Engenharia Civil

Samuel Henrique da Silva Pereira Pires

**Pastas Ativadas Alcalinamente com Cinzas  
Volantes e com Incorporação de Resíduos de  
Construção**

Julho de 2021



Universidade do Minho

Departamento de Engenharia Civil

Samuel Henrique da Silva Pereira Pires

**Pastas Ativadas Alcalinamente com Cinzas  
Volantes e com Incorporação de Resíduos de  
Construção**

Dissertação de Mestrado

Ciclo de Estudos Integrados em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação do

**Professor Aires F. Camões de Azevedo**

Julho de 2021

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do Repositório da Universidade do Minho.

*Licença concedida aos utilizadores deste trabalho*



Atribuição  
CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à minha família por todo o apoio prestado durante este longo percurso universitário, uma vez que sempre estiverem presentes nas várias etapas e sempre me motivaram nos momentos mais difíceis.

Também quero deixar uma palavra de apreço ao meu orientador, nomeadamente o professor Aires Camões e o engenheiro Carlos Jesus, peças fundamentais no desenvolvimento da presente dissertação. Foram sempre muito prestáveis e ativos durante o desenvolvimento da mesma, sempre com um sentido crítico muito assertivo e sempre com uma disponibilidade tremenda em ajudar em todas as situações que foram surgindo ao longo do tempo.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer aos meus amigos, tanto aqueles que me acompanharam durante os vários anos do Mestrado, como também aqueles que me acompanharam na fase final, mais precisamente na dissertação. Sempre me motivaram nos momentos mais complicados e me motivaram quando estava mais em baixo. Sem eles não seria possível ter conseguido terminar esta importante etapa na minha vida.

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## Pastas Ativadas Alcalinamente com Cinzas Volantes e com Incorporação de Resíduos de Construção

### RESUMO

A presente dissertação aborda e valida o uso de diferentes resíduos, nomeadamente de tijolos, resíduos de betão, resíduos cerâmicos e resíduos de vidro e a sua valorização no uso de materiais de construção ativados alcalinamente. A produção das referidas de pastas ativadas alcalinamente com uma ação conjunta desses vários resíduos com a cinza volante, teve como objetivo a otimização e obtenção de um bom desempenho mecânico para uso nos materiais de construção. Na realização das pastas ativadas alcalinamente foram usados ativadores alcalinos, nomeadamente o hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Neste estudo foi realizada uma otimização das pastas ativadas alcalinamente com cinza volante da classe F com o modelo de superfície de resposta, usando como suporte essa otimização para a incorporação dos diferentes resíduos do estudo, procurando assim as melhores propriedades mecânicas para cada resíduo. Os resíduos foram misturados em diversas proporções, nomeadamente entre 5 e 50% de substituição do precursor usado nas pastas, conferindo os 20% de substituição com o melhor desempenho mecânico na maioria dos resíduos, exceto o resíduo de tijolo que foi na ordem dos 50% de substituição, provando estes materiais uma boa sinergia para o fabrico de pastas ativadas alcalinamente. O precursor (CV) do estudo obteve as melhores resistências mecânicas na ordem dos 40 MPa em relação a pastas com os diferentes tipos de resíduos, situando-se estas na ordem dos 20 MPa. No entanto, verificaram um desempenho mecânico satisfatório para o uso de novos materiais de construção.

#### **PALAVRAS-CHAVE:**

Resíduos de construção e demolição, Resíduos de tijolo, Resíduos de betão, Resíduos de vidro, Resíduos de cerâmico, Ativação alcalina, Geopolímeros, Reciclagem de materiais

**Pastas Ativadas Alcalinamente com Cinzas Volantes e com Incorporação de Resíduos de  
Construção**

**ABSTRACT**

This dissertation addresses and validates the use of different waste, namely bricks, concrete waste, ceramic waste and glass waste and its valorization in the use of alkaline activated building materials. The production of referred to alkaline activated pastes with a joint action of these various residues with fly ash, aimed to optimize and obtain a good mechanical performance for use in construction materials. In making the alkaline activated pastes, alkaline activators were used, namely sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).

In this study, an optimization of the F-class alkaline activated fly ash pastes was performed with the response surface model, using as support this optimization for the incorporation of the different residues of the study, thus looking for the best mechanical properties for each residue. The residues were mixed in different proportions, namely between 5 and 50% replacement of the precursor used in the pulps, giving the 20% replacement with the best mechanical performance in most residues, except for the brick residue, which was around 50% these materials prove a good synergy for the manufacture of alkaline activated pastes. The precursor (CV) of the study obtained the best mechanical strengths in the order of 40 MPa in relation to pulps with different types of residues, these being in the order of 20 MPa. However, they found a satisfactory mechanical performance for the use of new construction materials.

**KEYWORDS:**

Construction and demolition waste, Brick waste, Concrete waste, Glass waste, Ceramic waste, Alkali activated cements, Geopolymers, Material recycling.

**ÍNDICE**

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Motivação .....	1
1.3. Objetivos .....	2
1.4. Descrição da Dissertação .....	2
<b>2. ESTADO DO CONHECIMENTO .....</b>	<b>4</b>
2.1. Ativação Alcalina .....	4
2.1.1. Introdução .....	4
2.1.2. Sistemas com Alto Teor de Cálcio .....	5
2.1.3. Sistemas com Baixo Teor de Cálcio .....	6
2.2. Geopolímero.....	7
2.3. Ativadores Alcalinos.....	9
2.3.1. Introdução .....	9
2.3.2. Hidróxido de Sódio .....	10
2.3.3. Silicato de Sódio .....	12
2.4. Precursores.....	13
2.4.1. Introdução .....	13
2.4.2. Cinza volante .....	13
2.5. Adições de Materiais Reciclados .....	14
2.5.1. Introdução .....	14
2.5.2. Resíduo de Vidro .....	15
2.5.3. Resíduo de Tijolo.....	16
2.5.4. Resíduo de Cerâmica .....	19
2.5.5. Resíduo de Betão .....	20
2.6. Cura Térmica dos Materiais Ativados Alcalinamente e o seu Efeito .....	22
2.7. Durabilidade dos Materiais Ativados Alcalinamente .....	24
2.8. Retração .....	24
2.9. Resistências mecânicas.....	27
<b>3. DIMENSIONAMENTO DE PASTAS ATIVADAS ALCALINAMENTE .....</b>	<b>30</b>
3.1. Introdução.....	30



3.2. Caracterização dos Materiais .....	30
3.2.1. Caraterização Química/Física.....	30
3.3. Dimensionamento .....	31
3.3.1. <i>Minitab</i> .....	35
3.4. Realização das Pastas ativadas alcalinamente.....	39
3.4.1. Procedimento .....	39
<b>4. PROCEDIMENTO DE ENSAIO.....</b>	<b>44</b>
4.1. Introdução.....	44
4.2. Ensaio Químicos.....	44
4.2.1. DRX.....	44
4.2.2. EDS.....	45
4.3. Caraterísticas Mecânicas.....	46
4.3.1. Resistência à Compressão .....	46
4.3.2. Resistência à Flexão.....	48
4.4. Caraterísticas Físicas.....	49
4.4.1. Densidades.....	49
4.4.2. Análise Granulométrica .....	51
4.4.3. Absorção por Imersão .....	53
4.4.4. Retração .....	53
<b>5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS .....</b>	<b>56</b>
5.1. DRX .....	56
5.2. EDS .....	58
5.3. Resistência Mecânica à Compressão .....	60
5.4. Resistência Mecânica à Flexão.....	65
5.5. Densidades .....	67
5.6. Absorção por Imersão .....	68
5.7. Retração .....	69
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
6.1. Introdução.....	72
6.2. Principais Conclusões.....	73
6.3. Desenvolvimentos Futuros.....	74

7. BIBLIOGRAFIA..... 75

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura tridimensional do gel C-A-S-H [17] .....	6
Figura 2.2 - Estrutura tridimensional do gel N-A-S-H [17] .....	6
Figura 2.3 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente, comparando com OPC e com sulfoaluminossilicatos [18].....	7
Figura 2.4 - Esquema do processo da eletrólise de salmoura - [26] .....	11
Figura 2.6 - Variação da retração de pastas de escória ativadas alcalinamente - [58] .....	26
Figura 2.7 - Variação da retração das argamassas de escória ativadas alcalinamente - [58] .....	27
Figura 3.1 - Introdução dos intervalos dos módulos da mistura no <i>Minitab</i> .....	36
Figura 3.2 - Resultado da corrida estatística obtida no <i>Minitab</i> .....	36
Figura 3.3 - Gráfico com os módulos molares das misturas obtidas no <i>Minitab</i> .....	37
Figura 3.4 - Precisa XT 2220m-DR.....	40
Figura 3.5 - Misturadora <i>Controls</i> .....	40
Figura 3.6 - Exemplo de uma barra com fissuração devido à retração de secagem .....	41
Figura 4.1 – Equipamento de difração de raios X (DRX).....	45
Figura 4.2 – Setup do Equipamento de EDS .....	46
Figura 4.3 – Equipamento para ensaios mecânicos Lloyd LR50k Plus, com limite máximo de 50 kN.....	47
Figura 4.4 – a) Demonstração de um ensaio para a determinação da resistência à compressão; b) Exemplo de um provete fissurado, após ensaio de resistência à compressão.....	48
Figura 4.5 – a) Provetes submetidos ao ensaio de resistência à flexão; b) Equipamento Lloyd LR50k Plus com o devido acessório de flexão na realização do ensaio de flexão .....	49

---

Figura 4.6 – a) Demonstração do densímetro; b) Densímetro com o solvente e a amostra de betão .....	51
Figura 4.7 – Análise granulométrica a laser dos materiais do estudo .....	52
Figura 4.8 - Aplicação de parafina nas barras produzidas .....	54
Figura 4.9 – a) Aparelho de aquisição de dados; b) Estrutura porticada para medição dos provetes da retração dotada de LVDT para medição do comprimento do provete .....	55
Figura 5.1 - DRX obtido do pó de betão .....	56
Figura 5.2 - DRX obtido do pó de vidro .....	56
Figura 5.3 – DRX obtido do pó de tijolo .....	57
Figura 5.4 - DRX obtido do pó de cerâmico .....	57
Figura 5.5 - DRX obtido da cinza volante .....	58
Figura 5.5 – a) Foto microscópica do pó de vidro; b) Foto microscópica do pó de cerâmico; c) Foto microscópica do pó de tijolo; d) Foto microscópica da cinza volante .....	60
Figura 5.7 – Resumo da resistência à compressão do estudo de curas realizado .....	63
Figura 5.7 – Resumo dos resultados obtidos da resistência à compressão para os diferentes pós em estudo .....	64
Figura 5.8 – Resumo da resistência à flexão do estudo de curas realizado para uma mistura composta por 100% CV.....	66
Figura 5.9 – Resumo dos resultados obtidos da resistência à flexão para os diferentes pós em estudo .....	67
Figura 5.10 - Gráfico com os valores da densidade obtidos de cada material em estudo .....	68
Figura 5.11 – Resultados da absorção por imersão .....	69
Figura 5.12 – Resultados da retração em provetes não selados (retração total) .....	70

Figura 5.13 – Resultados da retração em provetes selados ..... 71

---

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 – Composição química para diferentes tipos de vidro - [46] .....	16
Quadro 3.1 – Quantidades dos materiais a utilizar em cada mistura.....	38
Quadro 5.1 - Resultados obtidos através do ensaio EDS nos materiais em estudo.....	59
Quadro 5.2 - Resumo dos resultados obtidos da resistência à compressão aos 7 dias com diferentes temperaturas de cura .....	61
Quadro 5.3 - Resumo da resistência à compressão do estudo de curas realizado .....	62
Quadro 5.4 - Resumo dos resultados obtidos da resistência à compressão para os diferentes pós em estudo .....	64
Quadro 5.5 - Resumo da resistência à flexão do estudo de curas realizado para uma mistura composta por 100% CV.....	65
Quadro 5.6 - Resumo dos resultados obtidos da resistência à flexão para os diferentes pós em estudo .....	66
Quadro 5.7 - Valores da densidade obtidos dos materiais em estudo .....	67

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

- EN – Norma Europeia
- NP – Norma Portuguesa
- LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
- CV – Cinza Volante
- MAA – Materiais Ativados Alcalinamente
- OPC – *Ordinary Portland Cement*
- PAA – Pastas Ativadas Alcalinamente
- C-A-S-H – Gel aluminossilicato cálcico hidratado
- N-A-S-H – Gel aluminossilicato amorfo
- DRX – Difração de Raio-X
- EDS – Espectroscopia de Dispersão de Raio-X
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*





# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento

O estudo da sustentabilidade dos diversos materiais utilizados nas diversas áreas da indústria não é um assunto recente, mas é um assunto premente. Cada vez mais existe a preocupação em preservar o meio ambiente através do recurso a várias técnicas, sejam estas a utilização de materiais com uma menor pegada ecológica, materiais que sejam sustentáveis e duráveis para o tempo de vida útil previsto.

Sendo a construção civil uma das principais áreas poluentes, torna-se imperativo adotar uma política de sustentabilidade, com o intuito de diminuir o impacto ambiental que a construção civil provoca.

A produção de cimento é responsável por cerca de 8% das emissões globais de CO<sub>2</sub>, sendo este gás um dos principais responsáveis pelo aquecimento global [1].

Com o foco em reduzir a utilização deste material, vários estudos e soluções têm sido, ao longo dos anos, investigadas e aprimoradas, com a intenção de reduzir a sua utilização o máximo possível, através de materiais que assegurem as mesmas propriedades e especificações, mas com menos emissões de CO<sub>2</sub> inerentes.

Assim, os geopolímeros, que são materiais ativados alcalinamente, são uma possível alternativa à utilização de cimento na construção. De uma maneira geral, os geopolímeros resultam da ligação de aluminossilicatos com uma solução alcalina, dando origem a uma mistura amorfa e semi-cristalina, de presa rápida e com elevada resistência mecânica em idades muito inferiores, comparando com as idades dos betões [2].

## 1.2. Motivação

Sendo o aquecimento global um dos problemas de maior relevo e preocupação a nível global, urge a necessidade em encontrar soluções “amigas” do ambiente.

Com a incorporação dos geopolímeros na construção civil, este problema poderá ser atenuado e, caso se verifique, poderão ser encontradas soluções com um desempenho superior às comumente praticadas.

### 1.3. Objetivos

Como principal objetivo da presente dissertação, pretende-se determinar e produzir uma pasta ativada alcalinamente com cinzas volantes e adições, sendo substituído totalmente o uso de cimento por cinzas volantes numa primeira instância e, posteriormente, substituir as cinzas volantes por diferentes percentagens de resíduos, mais concretamente resíduos de vidro, resíduos de cerâmica branca, resíduos de tijolo e resíduos de betão.

Será considerada como mistura de referência uma mistura cujo ligante seja 100% composto por cinzas volantes e todas as restantes misturas serão compostas por diferentes percentagens de resíduos, sendo assim possível a comparação.

O objetivo inicial será determinar e otimizar a mistura composta por 100% de cinzas volantes e, posteriormente, substituir o uso das cinzas volantes por diferentes percentagens de resíduos, mais concretamente 5%, 10%, 20% e 50%.

Um dos objetivos mais aliciantes será determinar o tipo de cura que deverá ser implementado no presente estudo. A primeira fase terá o foco em alternar as temperaturas de cura, mais precisamente a cura a temperatura ambiente, cura a 40°C, cura a 60°C e cura a 80°C. Após analisar e determinar qual a temperatura que conduz a resultados mais satisfatórios, será testada a cura com a variação de humidade e com o uso (ou não), de película aderente durante o processo de cura. Com estes resultados será possível determinar qual a mistura ótima e, assim, prosseguir para a substituição da cinza volante por resíduos.

### 1.4. Descrição da Dissertação

A presente dissertação será dividida em 7 capítulos, permitindo assim uma estruturação coerente e organizada.

Os conteúdos abordados em cada capítulo são:

- Capítulo 1 – Introdução. Este capítulo apresenta o tema em estudo e os objetivos da investigação, assim como o enquadramento da situação que originou o desenvolvimento desta.

- Capítulo 2 – Estado do Conhecimento. Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica através dos estudos realizados por outros investigadores.
- Capítulo 3 – Dimensionamento da Pasta Ativada Alcalinamente – Este capítulo centra-se nos materiais que foram utilizados na presente dissertação, assim como o método utilizado para o dimensionamento da ativação alcalina.
- Capítulo 4 – Procedimento de Ensaio – Neste capítulo serão descritos todos os ensaios realizados durante a presente investigação.
- Capítulo 5 – Apresentação e Análise de Resultados – Este capítulo será composto pelos resultados obtidos nos diversos ensaios realizados ao longo da investigação, assim como uma análise cuidada e fundamentada dos mesmos.
- Capítulo 6 – Conclusões – Neste capítulo serão apresentadas todas as conclusões obtidas com a realização da investigação em causa, assim como possíveis desenvolvimentos futuros na área.
- Capítulo 7 – Bibliografia – Neste capítulo estão disponíveis todas as fontes utilizadas como fundamento da dissertação em causa.

## 2. ESTADO DO CONHECIMENTO

### 2.1. Ativação Alcalina

#### 2.1.1. Introdução

A ativação alcalina é a reação de síntese dos geopolímeros, sendo geralmente definida como a reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias alcalinas ou alcalinoterrosas.

O principal responsável no desenvolvimento da ativação alcalina foi Joseph Davidovits, na sequência de vários incêndios ocorridos em França, na década de 1970 [3].

Joseph Davidovits, em 1972, iniciou a sua pesquisa com o intuito de obter materiais não inflamáveis, não combustíveis e resistentes ao fogo. Como resultado dessa pesquisa obteve um material amorfo, semi-cristalino, com estruturas tridimensionais de aluminossilicatos, sendo este material denominado de geopolímero.

Em 1979, Davidovits fundou a *Geopolymer Institute*, uma fundação sem fins lucrativos, na qual, desde então, desenvolveu várias pesquisas e solicitou vários pedidos de patentes sobre o tema.

Apesar de Joseph Davidovits ter sido o principal impulsionador no tema, este já tinha sido estudado na década de 1950 na União Soviética, através do ucraniano Viktor Glukhovsky [4], [5] que, através das suas pesquisas, sintetizou um material com propriedades cimentícias, rico em cálcio, ao qual denominou como “solo-cimento”. O termo “solo” provém da semelhança com rochas naturais e “cimento” devido às suas propriedades ligantes.

De uma forma geral, dependendo da seleção de materiais e das condições de processo, os materiais ativados alcalinamente podem apresentar uma vasta diversidade de propriedades, tais como elevada resistência à compressão, baixa retração, cura rápida ou lenta, resistência a ácidos e fogo e baixa condutividade térmica [6], [7].

Para criar uma ativação alcalina é necessário haver, pelo menos, um ativador alcalino, um precursor e, se interessante, alguma adição.

Os materiais alcalinos podem incluir hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos ou óxidos, sendo uma qualquer substância solúvel onde seja possível misturar catiões de metais alcalinos, elevar o pH da mistura e acelerar a dissolução do precursor sólido [8].

Apesar dos geopolímeros e os materiais ativados alcalinamente serem comumente considerados o mesmo, note-se que os geopolímeros são uma pequena parte de uma ampla gama de materiais ativados alcalinamente.

De uma maneira geral, os materiais ativados alcalinamente podem ser divididos em três diferentes categorias, nomeadamente:

- Sistemas com alto teor de cálcio;
- Sistemas com baixo teor de cálcio;
- Sistemas híbridos.

Neste contexto, os geopolímeros enquadram-se na categoria dos sistemas com baixo teor de cálcio.

### **2.1.2. Sistemas com Alto Teor de Cálcio**

Os sistemas ativados alcalinamente com alto teor de cálcio são obtidos por processos heterogêneos e seguem quatro fases distintas, nomeadamente: dissolução das partículas vítreas precursoras, nucleação e crescimento das fases sólidas iniciais; interações e ligações mecânicas nos limites das fases formadas; reações em curso através de equilíbrios químicos; e da difusão das espécies reativas através dos produtos de reação formados em idades avançadas de cura [9], [10].

Tendo como precursor escórias de alto-forno, o produto gerado na ativação alcalina é um gel aluminossilicato cálcico hidratado (C-A-S-H), que é um gel parecido com o gel encontrado durante a hidratação do cimento Portland (C-(A)-S-H), mas com razões menores de C/S, que, normalmente, variam entre 0,9 e 1,2 [11]–[14].

A estrutura e composição do gel C-A-S-H formado através da ativação da escória de alto-forno depende da natureza do ativador utilizado. Se for utilizado como ativador o hidróxido de sódio, verifica-se uma relação C/S maior e uma estrutura mais ordenada que o tipo de gel C-A-S-H formado quando os ativadores alcalinos utilizados são silicatos [15], [16].

Também foi verificado que os géis C-A-S-H obtidos através da ativação com silicato de sódio possuem uma estrutura comparável à da tobermorita [11].

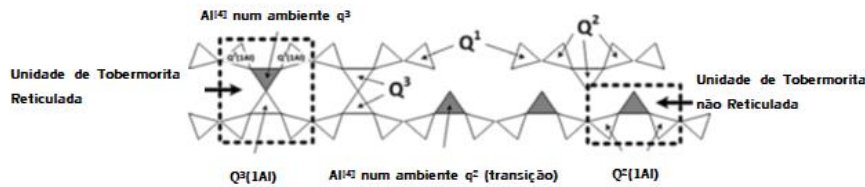


Figura 2.1 - Estrutura tridimensional do gel C-A-S-H [17]

### 2.1.3. Sistemas com Baixo Teor de Cálcio

Considerando como precursor a cinza volante ou o metacaulino, o produto de reação resultante da ativação alcalina é um gel, mais precisamente um aluminossilicato sódico amorfo (N-A-S-H), composto por tetraedros de silício e alumínio, distribuídos aleatoriamente nas cadeias poliméricas, que se cruzam e formam uma estrutura tridimensional [6], [12].

Inúmeros estudos efetuados por vários investigadores demonstraram que a temperatura de cura e a cinética da reação, dependendo do ativador alcalino utilizado, são fatores muito importantes a ter em conta, uma vez que os produtos obtidos (gel N-A-S-H) podem ser diferentes. Para grandes tempos de cura verifica-se a formação de produtos ricos em sílica, favorecendo o desenvolvimento das resistências finais do material [17].

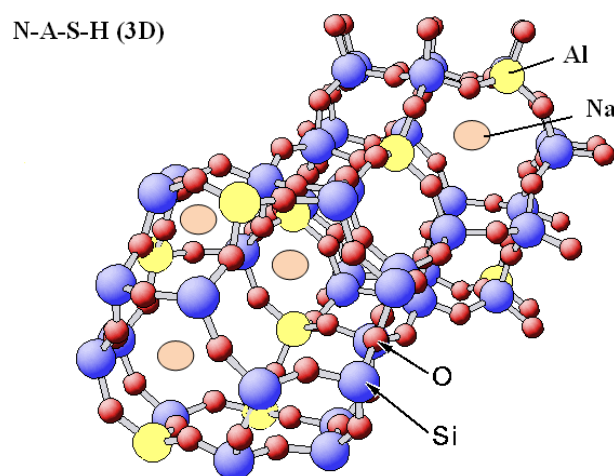


Figura 2.2 - Estrutura tridimensional do gel N-A-S-H [17]

No entanto, a matéria-prima não é a única razão para a formação do gel N-A-S-H como principal produto de reação, pois o ativador alcalino utilizado também tem um papel importante, pois este influencia a razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  e, conseqüentemente, condiciona a estrutura dos géis nas diversas etapas da formação do gel N-A-S-H.

## 2.2. Geopolímero

Conforme referido, o termo geopolímero foi introduzido na década de 1970 por Joseph Davidovits. No entanto, tem sido, erradamente, confundido como uma simples ativação alcalina.

A ativação alcalina requer condições corrosivas, é um sistema hostil ao utilizador. Por outro lado, o geopolímero é realizado em condições favoráveis.

Os geopolímeros são geralmente classificados como um subconjunto dos materiais ativados alcalinamente.

O processo de geopolimerização envolve uma reação química que se produz num meio altamente alcalino, onde certos materiais, como a sílica e a alumina, reagem, criando polímeros com ligações do tipo Si-O-Al-O [2].

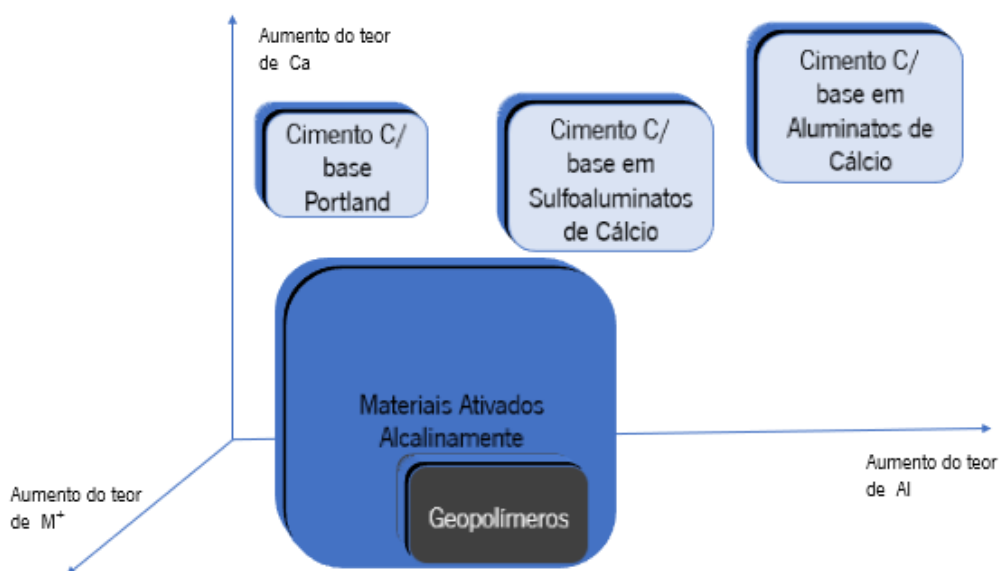


Figura 2.3 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente, comparando com OPC e com sulfoaluminossilicatos [18]

Atualmente existem quatro diferentes classes de geopolímero:

- polissiloxo e derivados;
- polissialato e derivados;
- polifosfatos e derivados;
- geopolímero organo-mineral.

Geopolímeros são polímeros inorgânicos produzidos a baixas temperaturas, geralmente abaixo dos 100°C. São compostos formados por uma fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos e uma solução ativadora alcalina. Têm uma composição química semelhante às zeólitas, mas com microestrutura mista, isto é, amorfa e cristalina [19].

O termo “geopolímero” deriva de “geo”, devido à semelhança com os materiais geológicos e “polímero”, baseado na química dos sílico-aluminatos.

O teor de cálcio dos materiais reagentes pode ser baixo, formando-se estruturas zeolíticas em vez das cadeias características normalmente encontradas nos hidratos de silicato de cálcio e, assim, no gel principal [20].

A composição química dos geopolímeros é semelhante à dos zeólitos (pedra que ferve, traduzindo do grego), apesar de possuir uma microestrutura amorfa. Os zeólitos são um conjunto de aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos. A sua estrutura química é essencialmente constituída por tetraedros de sílica e alumina, ligados entre si por iões de oxigénio.

Os zeólitos são encontrados na natureza, por exemplo, através da deposição de cinzas vulcânicas num meio líquido com alta alcalinidade ou através de inundações em depósitos de cinzas vulcânicas por águas com elevada alcalinidade [2].

Geralmente, o ativador é um hidróxido de silicato de metal alcalino e os precursores mais utilizados na síntese do geopolímero são as cinzas volantes com baixo teor de cálcio e as argilas calcinadas.

O ativador pode ser simples ou composto, dependendo se a substância alcalina for constituída por uma ou várias substâncias.



A qualidade do geopolímero depende principalmente da natureza do material de origem. Se os materiais forem obtidos por calcinação, tal como o metacaulino ou as cinzas volantes, o geopolímero apresentará boas características mecânicas, comparando com materiais de origem não calcinada.

Os campos de aplicação dos geopolímeros são vastos, podendo serem criados produtos compósitos com elevada resistência ao fogo e ao calor, produtos cerâmicos, etc.

O seu campo de aplicação será definido em função da composição química do material de origem e do tipo de ativador utilizado [20].

## **2.3. Ativadores Alcalinos**

### **2.3.1. Introdução**

Os ativadores alcalinos são uma componente bastante importante no desenvolvimento de pastas ativadas alcalinamente.

Os ativadores alcalinos mais utilizados em materiais com base em aluminossilicatos (cinzas volantes, por exemplo) são os hidróxidos ou silicatos alcalinos, ou até uma mistura dos dois, de maneira a se obter um meio altamente alcalino.

Para a execução de pasta ativadas alcalinamente, deve ser tido em conta o teor de CaO (óxido de cálcio). Se o teor em causa for elevado (escórias), o meio alcalino deverá ser mais moderado, sendo necessário utilizar sais ácidos mais fracos, tais como  $R_2CO_3$ ,  $R_2D$  ou  $RF$  (em que R são os iões alcalinos/alcalinoterrosos, tais como Na, K, Li ou Ca) ou sais ácidos fortes, como sulfato de sódio ou sulfato de cálcio [21].

Uma característica interessante a realçar é que misturar diferentes ativadores alcalinos tem efeitos positivos no desenvolvimento das resistências mecânicas. Ao combinar silicato de sódio com hidróxido de sódio, verificaram-se materiais com uma boa relação entre as resistências mecânicas e o custo de produção [6], [22].

Atualmente existe uma ampla gama de ativadores alcalinos. No entanto, os mais utilizados são o hidróxido de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio e sulfato de sódio [17]. Entre estes, o

mais utilizado na ativação alcalina é o hidróxido de sódio, pois este apresenta uma baixa viscosidade e baixo custo [21].

Apesar dos ativadores alcalinos descritos acima, também têm sido utilizados em laboratório compostos de potássio, uma vez que estes apresentam propriedades muito semelhantes às presentes nos compostos de sódio. Porém, devido à sua disponibilidade e custo, as suas aplicações são mais limitadas [17].

### **2.3.2. Hidróxido de Sódio**

Como referido anteriormente, o hidróxido de sódio, vulgarmente conhecido por soda cáustica, é o ativador alcalino mais utilizado, devido ao seu baixo custo e à baixa viscosidade apresentada.

O hidróxido de sódio é um produto sólido, geralmente com forma de esferas ou lascas, possui uma cor branca, uma estrutura cristalina, é um produto bastante tóxico e corrosivo e tem um ponto de fusão de 318°C.

Quando misturado com água, verifica-se que é um produto bastante solúvel e provoca uma reação exotérmica, isto é, provoca a libertação de energia na forma de calor.

Atualmente, o hidróxido de sódio é um produto muito utilizado para a produção de vários compostos orgânicos, nomeadamente sabão, seda artificial, papel, celulose e celofane. Além destes exemplos, também pode ser usado na purificação de óleos vegetais e derivados de petróleo.

Devido à natureza altamente corrosiva do hidróxido de sódio, para uma produção em grande escala de geopolímeros (materiais ativados alcalinamente com baixo teor de cálcio), é necessário ter equipamentos especializados [23].

Ao utilizar hidróxido de sódio como ativador alcalino em geopolímeros, verifica-se a formação de estruturas zeolíticas, principalmente quando o tempo de cura em condições húmidas é elevado, ou num curto tempo de cura se a temperatura for elevada [24]

Já foram realizadas investigações relativas a esse fenómeno, de modo a verificar se esse estaria relacionado com alguma mudança no comportamento do material, pois foi observada uma certa correlação entre a formação de zeólitos e a diminuição da resistência [24]. Contudo, ainda não é

sabido se a formação de zeólitos leva a uma perda de resistência ou se será um fator (ou uma combinação de fatores) que produzem esse fenômeno de perda de resistência.

Outro problema encontrado em materiais ativados alcalinamente com uma elevada concentração de hidróxido de sódio é o aparecimento de eflorescências, que é a formação de cristais brancos de carbonato de sódio ou bicarbonato. Este processo ocorre devido à reação do dióxido de carbono presente na atmosfera com o excesso de álcalis presente na solução [25].

O hidróxido de sódio é um material produzido pelas indústrias cloro-álcali através da eletrólise do cloreto de sódio com elétrodos inertes, ao mesmo tempo em que é produzido gás cloro no elétrodo positivo e gás hidrogénio no elétrodo negativo. A sua reação é violenta com alumínio e água para resultar em gás hidrogénio.

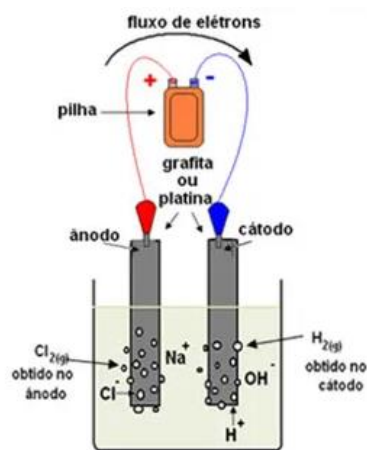


Figura 2.4 - Esquema do processo da eletrólise de salmoura - [26]

Sendo o hidróxido de sódio um material altamente corrosivo e tóxico, o manuseio deste deve ser feito com bastante cuidado. O contato pode acontecer de diversas formas, tais como por ingestão, inalação, contato com a pele e contato com os olhos. Ao ingerir hidróxido de sódio, este pode provocar graves queimaduras e até perfurar a boca, a garganta, o esófago e o estômago. Caso seja inalado, este pode provocar irritações caso a exposição seja menor. Para o caso de ocorrer exposição em doses elevadas, esta poderá ser mortal. O hidróxido de sódio em contato com a pele e olhos também deve ser evitado, pois poderão resultar queimaduras muito graves e provocar cegueira.

Assim, quando se pretende manusear hidróxido de sódio, deverá ser sempre utilizado equipamento de proteção. Este equipamento é composto por óculos de segurança, roupa de proteção química, luvas resistentes a produtos químicos e máscara facial [27].

O hidróxido de sódio é um material que pode variar o seu grau de pureza. Geralmente, o grau de pureza associado a este material para a produção de materiais ativados alcalinamente está compreendido entre os 97% e os 99% [28]–[32].

### 2.3.3. Silicato de Sódio

O silicato de sódio é uma solução aquosa constituída por  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sódio).

É um produto de fácil manipulação, não é inflamável nem tóxico e tem um vasto leque de aplicações, entre as quais o tratamento de águas, produção de pigmentos, indústria têxtil, química, na consolidação de solos, detergentes, entre muitos outros usos.

Este material já foi descoberto há quase 400 anos, mais precisamente por Van Helmont, em 1640, ao combinar sílica com um excesso de álcalis, obtendo um líquido.

Os ativadores alcalinos com base em silicato de sódio promovem uma aceleração na reação polimérica, pois a sílica presente inicia a reação com a alumina livre na reação. O silicato favorece o processo de polimerização, originando um produto de reação com mais quantidade de Si e maior resistência mecânica.

O processo de produção do silicato de sódio é considerado altamente poluente. Isto pode ser verificado devido à elevada emissão de gases para a atmosfera durante o processo, assim como às emissões referentes ao processo de transporte.

O processo de produção do silicato de sódio utiliza 3 diferentes materiais, sendo eles o hidróxido de sódio, areia (sílica) e água. Assim, a areia (composta por 70% a 75 de sílica) é fundida em água em temperaturas compreendidas entre os  $1400^\circ\text{C}$  e os  $1600^\circ\text{C}$ , promovendo o seu derretimento. Posteriormente, o vidro é arrefecido para ser partido em partes cujas dimensões sejam o menor possíveis, facilitando, assim, a dissolução. O material obtido será dissolvido em água numa autoclave, que é um recipiente de pressão selada e aquecido, utilizando hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, obtendo-se, assim, o silicato de sódio [33].

Quanto à composição química do silicato de sódio, o componente maioritário presente é a  $\text{SiO}_2$ , cuja percentagem ronda os 27%-35%, seguindo-se a  $\text{Na}_2\text{O}$ , representando aproximadamente 8%-15% [28, 32, 34].

## 2.4. Precursores

### 2.4.1. Introdução

De uma maneira geral, qualquer material que tenha na sua composição silício e alumínio pode ser utilizado como fonte precursora para a geopolimerização.

Apesar das características macroscópicas serem parecidas entre os geopolímeros com diferentes fontes de aluminossilicatos, o produto final varia consideravelmente, em função da microestrutura e das diversas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas.

Devido a uma elevada variedade presente na composição química encontrada nas diversas fontes disponíveis em cada região do mundo, torna-se difícil comparar dados encontrados na literatura. Assim, a seleção de uma fonte ideal depende do tipo de aplicação e dos objetivos específicos do produto final [35].

Entre os precursores sólidos mais utilizados, encontram-se as escórias granuladas de alto-forno, as cinzas volantes e o metacaulino.

Estes materiais podem ser divididos em precursores com elevado teor de cálcio ou com baixo teor de cálcio.

Os precursores com elevado teor de cálcio contêm uma presença significativa de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Os precursores com baixo teor de cálcio são os mais utilizados como precursores para geopolímeros [32].

### 2.4.2. Cinza volante

O termo "volante" provém da leveza das partículas das cinzas, pois se estas não fossem filtradas nas centrais termoelétricas a carvão, seriam conduzidas para a atmosfera através dos gases.

Estas partículas apresentam dimensões compreendidas entre os 0,5  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ , sendo um material sólido em forma de pó mineral fino, com forma aproximadamente esférica e estrutura amorfa.

As cinzas volantes resultam da fusão e calcinação das impurezas incombustíveis presentes no carvão ao ser queimado a elevadas pressões e temperaturas.

Devido ao fato de as cinzas volantes serem provenientes das impurezas minerais presentes no carvão, estas são predominantemente constituídas por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), constituindo assim uma excelente fonte de silício e alumínio para os geopolímeros.

Este material é considerado como uma pozolana e pode ser classificado, segundo a norma ASTM C618 [36], em cinza volante de classe C ou F, sendo a principal diferença entre elas o teor de cálcio, sílica, alumina e ferro presente na sua composição química.

Quanto à composição química das cinzas volantes, destacam-se dois componentes majoritários, mais precisamente o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estes componentes estão geralmente compreendidos entre 49%-55% de  $\text{SiO}_2$  e os 20%-27% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [28]–[31], [34], [37]–[41].

## 2.5. Adições de Materiais Reciclados

### 2.5.1. Introdução

Como ponto fundamental da presente dissertação, pretende-se averiguar a viabilidade da incorporação de materiais reciclados na produção de pastas ativadas alcalinamente.

Sendo a construção uma área que produz imensos resíduos (provenientes da construção, demolição, reabilitação e outras atividades relacionadas), esta tem um elevado impacto ambiental.

Como alternativa, serão estudados 4 resíduos provenientes das atividades de construção, de maneira a perceber qual a sinergia que estes terão na produção de pastas ativadas alcalinamente.

Atualmente, na indústria da construção, os resíduos de construção e demolição, normalmente denominados por RCD, detêm uma percentagem compreendida entre os 25% e 30% entre todos

os resíduos produzidos na União Europeia, resíduos estes com um enorme potencial de reciclagem e reutilização [42].

Com o objetivo de valorizar os resíduos de construção e demolição, o Parlamento Europeu publicou uma diretiva (Diretiva 2008/98/CE de 19 de novembro[43]) que visa cumprir o objetivo de valorizar, pelo menos, 70% destes resíduos até 2020.

Apesar desta ambiciosa meta estar em vigor, Portugal ainda recicla ou reutiliza uma pequena percentagem, ficando assim aquém dos objetivos [42].

### **2.5.2. Resíduo de Vidro**

Por definição, o vidro é um material sólido, com uma estrutura amorfa, geralmente transparente e é obtido através do arrefecimento de uma massa líquida à base de sílica.

Quando este material está numa forma pura, é considerado um óxido metálico transparente, com uma elevada dureza, fundamentalmente inerte e biologicamente inativo. Pode ser fabricado em todo o tipo de formas, sendo geralmente superfícies muito lisas e com um vasto leque de aplicações, tais como janelas, varandas, coberturas, entre outros.

Apesar do vidro apresentar uma elevada dureza, também é um material frágil e, conseqüentemente, perigoso, podendo originar acidentes quando mal aplicados ou utilizados.

O processo de produção do vidro deriva da moagem das seguintes matérias-primas: sílica, óxido de cálcio e óxido de sódio. Posteriormente, o produto resultante da moagem é homogeneizado e cozido num forno, com o intuito de perder toda a água presente, sendo a temperatura elevada até 1400°C, dependendo da composição da matéria-prima. A fase seguinte consiste em baixar a temperatura para valores compreendidos entre os 400°C e os 800°C, tomando, assim, o vidro uma forma pastosa e, conseqüentemente, ser moldado conforme o produto final desejado.

Apesar do vidro ser um material presente em todo o tipo de lugares e no quotidiano de cada pessoa, este material já é milenar. O processo de fabrico terá sido iniciado na Mesopotâmia há, pelo menos, 4000 anos. Foram encontradas gravuras que datam 1400 a.C. (há 3400 anos), provenientes dos egípcios, que retratam o processo de fabrico do vidro.

Uns séculos mais tarde, aproximadamente no ano 100 d.C., com a descoberta de uma cana de vidro, demonstrou-se que o processo já era bastante antigo e que os produtos finais já teriam uma panóplia de formas.

Entre o século 17 e 18 deu-se a industrialização do processo de fabrico do vidro, iniciando-se a produção de vidros planos para a área da construção e também para a decoração de interiores.

A partir de 1920, o processo intensificou-se e as técnicas utilizadas evoluíram, sendo hoje em dia um material com características únicas e com o destaque evidente que tem.

Relativamente à composição química do vidro, surge em destaque a  $\text{SiO}_2$  com uma percentagem de 72,27%, seguido pela  $\text{Na}_2\text{O}$  com 13,37% e a  $\text{CaO}$ , cuja percentagem é de 11,15% [44], [45].

Também Liu *et al.* fez um estudo sobre a composição química de vários tipos de vidro, no qual se destaca a variação dos vários componentes presentes, como se pode verificar no seguinte Quadro 2.1:

Quadro 2.1 – Composição química para diferentes tipos de vidro - [46]

Waste glass sources	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	LOI*	Ref.
Urban waste glass	2.72	54.44	27.51	1.51	6.38	1.51	3.13	1.27	2.1	Torres-Carrasco and Puertas (2015)
Urban waste glass	11.20	72.10	1.73	0.70	0.28	13.15	0.63	0.05	0	Torres-Carrasco et al. (2015b)
Urban and industrial waste glass	12.53	83.57	2.43	-	0.86	-	0.33	-	-	Arulrajah et al. (2017)
Waste LCD glass	2.70	64.28	16.67	0.20	9.41	0.64	1.37	0.01	-	Wang et al. (2017)
Waste LCD glass	8.61	71.10	16.50	1.23	0.27	0.04	0.04	-	-	Lo et al. (2018)
Bottle glass	22.06	65.60	2.37	2.17	2.40	1.99	0.86	-	2.00	Zhang et al. (2017b)
Bottle glass	9.83	67.79	3.90	1.97	0.93	13.83	0.68	0.10	-	Song (2013)
Bottle glass	9.44	70.00	3.51	0.87	0.52	13.89	0.86	0.06	-	Song (2013)
Bottle glass	11.15	72.27	1.49	-	-	13.37	-	-	-	Rivera et al. (2018)
Fluorescent lamp glass	7.43	68.80	2.40	2.70	0.11	15.18	1.42	-	0.66	Tho-In et al. (2018)
Lamp glass	5.98	74.00	2.04	-	-	12.45	-	-	-	Rivera et al. (2018)
Ground container glass	12.30	70.30	1.90	1.68	0.42	12.80	0.23	-	0.68	Tho-In et al. (2018)
Recycling facility glass	8.85	71.65	2.12	7.55	0.16	0.30	-	-	0.50	Zhang and Yue (2018)
By-product of industrial glass bead	9.70	72.50	0.40	3.30	0.20	13.70	0.10	-	-	Redden and Neithalath (2014)
Window glass	8.77	74.40	1.34	-	-	11.47	-	-	-	Rivera et al. (2018)

A introdução de resíduo de vidro promove uma maior coesão nas interfaces partícula-matriz. Este efeito é promovido pelas partículas anidras de vidro, pois estas podem formar géis álcali-silica na superfície como se fossem agregado reativo, apesar de não ser expansivo [44].

### 2.5.3. Resíduo de Tijolo

Apesar do tijolo ser um material ainda muito comum e utilizado na construção, existem vestígios de tijolos que datam de 7500 a.C. (há 9500 anos), encontrados em Çayönü, na Turquia. Este tipo de tijolo era feito de adobe e seco ao sol, ao contrário dos tijolos produzidos atualmente.



A invenção do tijolo foi uma inovação tecnológica muito importante, pois permitiu a construção de edifícios resistentes à temperatura e humidade, numa altura em que o Homem deixou de ser nómada e nasceu a necessidade de criar construções resistentes e duráveis.

Apesar dos primórdios do tijolo remontarem a 7500 a.C., apenas por volta de 1200 a.C. é que o seu fabrico se generalizou na Europa e na Ásia.

Ao longo dos séculos o seu processo de conceção tem sido aprimorado, sendo impulsionado pelo desenvolvimento tecnológico, tendo em conta os materiais encontrados em cada região.

O tijolo tradicional é um material cerâmico, geralmente avermelhado devido ao seu cozimento, com forma de paralelepípedo, com vários tamanhos e podendo ser furado, maciço, burro, tosco ou oco.

Podem ser fabricados a partir de argila, argila xistosa, silicato de cálcio ou cimento, sendo a argila a matéria-prima mais comum e utilizada.

Hoje em dia, o tijolo é um material bastante utilizado na construção e o seu processo já está bastante otimizado. Assim, o processo inicia-se na sua matéria-prima, mais concretamente, na argila. Esta é um material extremamente fino, com dimensões a rondar os 0,005mm.

Após a sua extração, procede-se a mistura de vários tipos de argilas em depósitos específicos para o efeito. O passo seguinte dá-se num misturador, onde são controlados os níveis de humidade da argila. Quando a argila toma uma forma pastosa, utilizam-se dois cilindros laminadores de ferro fundido, com o intuito de triturar por esmagamento quaisquer resíduos de argila mais grossos. Faz-se uma nova mistura, sendo adicionada água à mistura anterior e coloca-se esta nova mistura numa máquina de fabricar tijolos por extrusão.

Sucedem-se, assim, o corte da mistura obtida, em dimensões que variam dependendo da procura do mercado.

Por fim, as peças são levadas para fornos, empilhadas e calcinadas, com o intuito de ganharem uma forma homogénea. Retiram-se as peças do forno, deixam-se repousar à temperatura ambiente e obtém-se, assim, o produto final, restando apenas verificar se a qualidade do tijolo está de acordo com as normas e com o pretendido pelo consumidor final.

Quanto à composição química do tijolo, verifica-se a presença de três componentes majoritários, sendo estes a  $\text{SiO}_2$ , a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tendo estes valores próximos de 50%-65%, 16%-20% e 6%-9%, respectivamente [44], [45], [47]–[49].

O resíduo de tijolo é uma adição polimineral ativada física e quimicamente que pode substituir até 60% das escórias de alto forno em pastas ativadas alcalinamente e argamassas, além de poderem aumentar a resistência à compressão. Este resíduo pode apresentar diferentes atividades num meio alcalino, podendo ser fisicamente ativo, fisicamente ativo e reativo e quimicamente ativo [50].

#### 2.5.4. Resíduo de Cerâmica

A cerâmica é um dos materiais mais antigos do mundo, sendo tradicionalmente utilizada ao longo dos séculos. É um tipo de material com uma enorme gama de aplicações, que vão desde utensílios de cozinha, decoração, aparelhos de casa de banho, azulejos, entre muitos outros.

É um tipo de material com uma estrutura que pode ser cristalina, ou não, (dependendo do produto final pretendido), com um tempo de vida útil elevado, elevada durabilidade e dureza e os agentes químicos pouco afetam o material

As matérias-primas para a produção de louças sanitárias cerâmicas são de origem natural, tais como a caulinite, o grés, o feldspato e a areia de quartzo.

A cerâmica pode ser classificada de várias formas, tais como:

- Composição química: Óxidos, Carbetos, Nitretos e Oxinitretos;
- Origem mineralógica: Quartzo, bauxita, Mulita, Apatita, Zircónia, etc.;
- Método de moldagem: Compressão isostática, Colagem por barbotina, Extrusão, Calandragem, etc.

O processo de fabrico de peças cerâmicas inicia-se na extração e preparação da matéria-prima, mais precisamente a argila. A argila deve ser triturada e moída em equipamentos específicos para o efeito, com o objetivo de tornar a argila mais homogénea e com dimensões dos grãos menores.

Segue-se a preparação da massa, onde se coloca a argila em misturadores e se mistura com água e, quando se torna interessante ou necessário, poderão ser adicionados alguns aditivos.

O passo seguinte é o processo de formação das peças, compreendendo este a laminação e a extrusão. Na laminação compacta-se a argila, reduzindo assim os poros. Encaminha-se a massa para uma extrusora, obtendo-se uma coluna contínua com um formato desejado.

Dá-se o corte com as dimensões pretendidas, utilizando fios metálicos que cortam a secção de forma contínua.

Com as peças obtidas, sucede-se a secagem destas, podendo ser à temperatura ambiente ou em estufas próprias de secagem rápida. Conduzem-se as peças para fornos e queimam-se a altas temperaturas, ganhando resistência mecânica e dureza.

Por fim, as peças passam por um controlo de qualidade e são armazenadas para posterior distribuição.

A composição química do cerâmico depende diretamente do tipo de argila utilizada para a sua produção. De uma maneira geral, encontram-se três componentes maioritários, mais precisamente a  $\text{SiO}_2$ , a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estes valores variam de acordo com a argila utilizada, mas, como referência, podem ser considerados valores de  $\text{SiO}_2$  compreendidos entre os 65% e os 75%, valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a variar dos 13% aos 28% e valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre os 1% e os 5% [51].

### **2.5.5. Resíduo de Betão**

O betão é, atualmente, o material mais utilizado na construção, sendo aplicado numa panóplia de construções, tais como edifícios de habitação, hospitais, barragens, pontes, estradas, parques de estacionamento, passeios, entre muitos outros.

Este material é composto pela mistura de diversos materiais, sendo estes divididos em agregados, tais como areia e brita, cimento, água, adições, como pozolanas, cinzas volantes, entre outros, e adjuvantes, sempre que se achar necessário.

Combinando estes materiais, com as devidas proporções, forma-se uma pasta que, depois de endurecida, verifica níveis de coesão e resistências que a capacitam para ser utilizada como material de construção [52].

A história do betão não é recente, uma vez que existem vestígios da utilização deste material que remetem à data de 7000 a.C., nomeadamente numa estrada da Galileia. O betão encontrado no local é um betão de cal, obtido através de pedra calcária, que, combinada com brita e água, endurecia, obtendo-se assim betão.

Também para as pirâmides de Gizé, no Egito, se acredita que o betão foi um dos materiais utilizados, através da mistura de agregados com um ligante, acreditando-se que o ligante em causa tenha sido cal ou gesso. As construções destas emblemáticas estruturas datam de 2500 a.C.

Os Romanos foram outra civilização que utilizou o betão nas suas construções, entre as quais se enumeram a construções de aquedutos, pontes e edifícios. Para o betão em causa, este era constituído por areias, brita, água e cal.

A utilização deste material manteve-se na Idade Média e Renascimento, tendo sido empregue na construção de fundações e pavimentos térreos.

Após o desenvolvimento do Cimento Portland, verificou-se que a utilização do betão se tornou mais corrente, devido à sua rapidez de endurecimento.

O betão pode ser classificado dependendo de várias características, tais como resistência mecânica, massa volúmica, cor, etc.

Relativamente à massa volúmica, o betão pode ser considerado leve, normal ou pesado. Se o betão possuir uma massa volúmica inferior a  $2000 \text{ kg/m}^3$ , este é considerado leve. Para o betão cuja massa volúmica esteja compreendido entre  $2000 \text{ kg/m}^3$  e  $2800 \text{ kg/m}^3$ , este é considerado normal. Os restantes casos, mais precisamente o betão com massa volúmica superior a  $2800 \text{ kg/m}^3$ , é classificado como betão pesado.

A classificação do betão mais comum é a da resistência mecânica, sendo esta feita através de intervalos de resistências, denominadas classes, sendo estas resistências obtidas através do ensaio de provetes cúbicos ou cilíndricos. Tomando por exemplo um betão cuja classe de resistência seja C20/25, a resistência característica mínima à compressão aos 28 dias de idade em cilindros é de 20 MPa e em cubos é de 25 MPa.

A produção de betão tem um grande impacte ambiental, tanto a nível de poluição, como a nível paisagístico. A areia é retirada dos rios e praias, a brita provém das pedreiras e por fim, o que tem maior impacte sobre o ambiente, que é o cimento, uma vez que este consome elevadas quantidades de energia na sua produção.

O processo de produção do cimento inicia-se na extração das matérias-primas, normalmente em pedreiras, recorrendo ao uso de explosivos, até se obter um material com dimensão inferior a  $1 \text{ m}^3$ . Com o material com as dimensões inferiores a  $1 \text{ m}^3$ , este é colocado em britadores com o objetivo em reduzir as suas dimensões, até ser obtida uma granulometria adequada.

Dependendo da qualidade do produto que se pretende obter, mais precisamente o clínquer, determina-se o doseamento das matérias-primas.

Com a dosagem das matérias-primas adequadamente determinada, as matérias-primas são colocadas num moinho com o intuito de obter o “cru”, que é o resultado dos materiais finamente moídos.

Após se obter o cru, este é colocado em fornos a 1450°C, provocando reações químicas que originam o clínquer.

Segue-se o processo de arrefecimento, que consiste em reduzir a temperatura até aos 200°C, de maneira a melhorar a qualidade do clínquer e a tornar possível o transporte para silos ou armazéns.

Para se conseguir o produto final, isto é, o cimento, procede-se à moagem fina dos vários componentes, sendo o componente em maior percentagem o clínquer. Este processo é realizado em moinhos tubulares.

## **2.6. Cura Térmica dos Materiais Ativados Alcalinamente e o seu Efeito**

A cura térmica na ativação alcalina depende de vários fatores, tais como a temperatura, o tempo e a humidade durante o processo. Estes fatores têm uma grande influência nas propriedades mecânicas e químicas dos materiais ativados alcalinamente, podendo, assim, serem produzidos inúmeros geopolímeros, dependendo dos objetivos finais pretendidos.

Normalmente, os geopolímeros são curados a temperatura ambiente. No entanto, com um aumento ponderado da temperatura, as suas propriedades podem ser melhoradas.

Até ao momento, já foram realizados diversos estudos de geopolímeros constituídos por uma solução ativadora de hidróxido de sódio e silicato de sódio e como precursor a cinza volante. Estes estudos demonstram que, quando as amostras são curadas a 60°C, apresentam maiores valores de resistência à compressão em comparação com outras temperaturas de cura [40], [41].

Na produção de geopolímeros, se a temperatura de cura for excessivamente elevada, os materiais não apresentarão grandes resistências mecânicas, uma vez que a humidade presente na mistura não é suficiente [5].

Por outro lado, se a temperatura de cura for demasiado baixa, não é possível a produção deste tipo de materiais, devido ao elevado tempo de cura necessário para que a reação se inicie.

Se na produção de materiais ativados alcalinamente as condições de cura forem inapropriadas, pode ser iniciado um processo de carbonatação, o que baixa o nível do pH da mistura e atrasa a ativação das cinzas volantes, além da perda de água associada e também da presença de um elevado teor de alumínio no gel formado durante a ativação alcalina.

Com estas condições indesejáveis, o material final será caracterizado por uma baixa resistência mecânica e com aspeto granular e poroso [53].

O tempo de cura também é um dos fenómenos com impacto direto no processo de geopolimerização.

Se, para elevadas temperaturas, o tempo de cura for elevado, verifica-se uma distorção nas reações de síntese, o que origina evaporação da água presente na mistura e, conseqüentemente, o aparecimento de microcavidades que provocam o aparecimento de fissuras.

De uma maneira geral, para elevados tempos de cura, devem ser aplicados menores temperaturas e para tempos de cura inferiores, a temperatura deverá ser aumentada.

Durante o processo de cura, deve ser tido o cuidado de garantir a presença de água no material para evitar o aparecimento de fissuras.

Sendo a humidade outro fator importante no processo de cura dos materiais ativados alcalinamente, o teor de humidade deve ser bastante controlado para o adequado desenvolvimento das resistências mecânicas dos geopolímeros.

Estudos de geopolímeros que utilizam, como ativadores alcalinos, hidróxido de sódio e silicato de sódio e como precursor cinzas volantes, quando sujeitos a temperaturas de 80°C e com humidade relativa controlada, compreendida entre os 40% e os 100%, demonstram que os materiais obtidos possuem elevadas resistências mecânicas, principalmente para materiais submetidos a humidade relativa elevada, entre 90% e 100%.

A humidade relativa deve ser controlada desde o início do processo de cura, prevenindo assim que a microestrutura do material final perca a sua integridade e também prevenindo o aparecimento de microfissuras.

## 2.7. Durabilidade dos Materiais Ativados Alcalinamente

A durabilidade dos materiais é uma característica cada vez mais importante no mundo atual. Quando um material é produzido, deve ser tido em conta que as suas características sejam, pelo menos, equivalentes aos já existentes e também que sejam duráveis [5].

Para um material ser considerado durável, este deve, durante a sua vida útil, manter a sua capacidade de resistência e a integridade estrutural às várias ações previstas, sejam estas através de fenómenos físicos e químicos inerentes ao meio ambiente, como também por intervenção humana [54].

A durabilidade dos materiais ativados alcalinamente tem sido estudada, cada vez mais, ao longo do tempo, devido à sua elevada importância.

De uma maneira geral, os materiais são submetidos a ambientes agressivos, tais como ácidos (sulfúrico e acético), sulfatos, cloretos, ciclos de molhagem e secagem, carbonatação, entre outros.

Os métodos de ensaio de durabilidade usados nos materiais ativados alcalinamente devem ser o mais semelhantes possíveis com os utilizados no cimento Portland, de maneira a criarem credibilidade no processo. Além disso, os testes só deverão ser minimamente modificados quando necessário, possibilitando assim a criação das condições necessárias nos materiais ativados alcalinamente. De notar que as modificações efetuadas nos processos de ensaio deverão ser restritas apenas à preparação da amostra e à cura, descartando-se assim o método de testagem em si [18].

## 2.8. Retração

Por definição, a retração é o processo de redução de volume na massa de betão, devido à perda da água excedente da mistura, durante o processo de evaporação. Geralmente, este fenómeno



manifesta-se através do aparecimento de fissuras de retração, sendo comum e visível em inúmeras situações. É um fenómeno que pode comprometer toda a estrutura.

Estas fissuras de retração também podem ter várias origens, entre as quais: retração por secagem, retração plástica, retração química, retração térmica e retração autogénea.

A retração plástica é provocada pela perda da água presente no betão através da exsudação (libertação da água presente no betão no sentido ascendente), e a retração por secagem acontece quando o betão está num estado endurecido. A retração pode ser provocada por erros na dosagem ou por uma cura não controlada nas idades iniciais.

A retração plástica é muito semelhante à retração por secagem, diferindo que esta se dá quando o betão está ainda num estado plástico. É o tipo de retração mais comum e pode acontecer devido à exposição do material a ventos fortes, a calor excessivo ou a uma baixa humidade relativa do ar.

A retração química dá-se desde o momento em que se inicia a hidratação do cimento, uma vez que os elementos que são gerados nessa reação têm volumes inferiores em relação àqueles que os originaram, provocando, assim, uma redução no seu volume.

A retração térmica é provocada pela libertação de calor na reação de hidratação do betão, pois a reação é exotérmica. O calor presente provoca a expansão no betão e, ao arrefecer perde volume.

A retração autogénea compreende duas componentes, a retração química e a autodessecação, ambas originando perda de volume.

De maneira a evitar que este fenómeno surja, deve-se ter o cuidado de utilizar uma relação água/ligante adequada, garantir humidade suficiente durante o período de cura, evitar a exposição do material à ação do vento e da radiação solar, utilizar adições expansivas em situações críticas e recorrer ao uso de adjuvantes redutores de retração, se necessário [55].

Kani e Allahverdi definiram que o tipo de cura e a composição química dos materiais afetam a retração. Além disso, acrescentam que a razão Si/Na está diretamente relacionada com a retração [56].

O decréscimo da concentração de hidróxido de sódio reduz a retração por secagem de pastas geopoliméricas de cinzas volantes com alto teor de cálcio [57].

A retração obtida em betão geopolimérico com cinzas volantes teve um valor de 400  $\mu$ strain/ano, que é um valor inferior a 700  $\mu$ strain/ano definido pela norma AS3600 [58].

Jin *et al.* mostraram que 2,5% do MgO altamente reativo provocava retração por secagem devido à aceleração precoce da hidratação da escória ativada alcalinamente, mas, excedendo esta quantidade, surgiram fendas superficiais nas amostras [59].

He *et al.* concluiu que a adição de cal hidratada promove o desenvolvimento da resistência mecânica, especialmente em idades precoces. Ao aumentar a quantidade de cal hidratada de 0% para 12%, verificou que a resistência mecânica das argamassas aumentou inicialmente, depois diminuiu e depois voltou a atingir um valor máximo, valor este obtido para uma quantidade de 5% de cal hidratada. Também foi verificado que, ao aumentar a quantidade de cal hidratada de 3% para 10%, a retração de secagem das argamassas ativadas alcalinamente desceram significativamente. Por um lado, deveu-se ao aumento de produtos cristalinos, o que favoreceu o aumento da rigidez do sistema. Por outro lado, também foi devido ao decréscimo dos poros, o que está ligado à redução da pressão capilar [60].

Na Figura 2.5, são mostrados diferentes valores de retração para diferentes misturas de pastas geopoliméricas com valores indicativos bastante elevados.

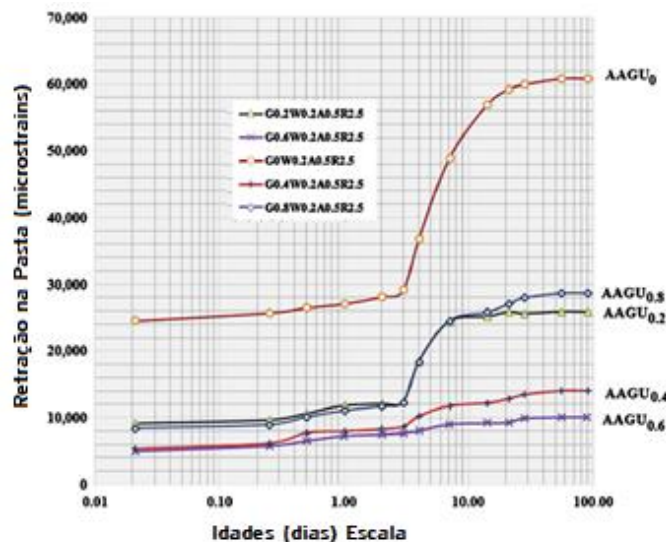


Figura 2.5 - Variação da retração de pastas de escória ativadas alcalinamente - [58]

Na Figura 2.6, o gráfico apresentado já é relativamente a valores de retração para diferentes misturas de argamassas geopoliméricas. Os valores indicados já diminuíram comparativamente

com os valores obtidos em pastas, isto devido à introdução de agregados nas misturas geopoliméricas.

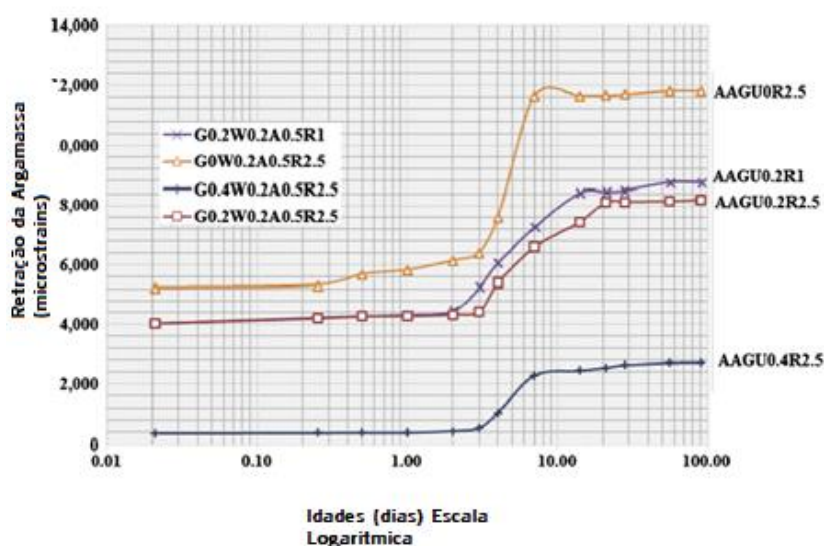


Figura 2.6 - Variação da retração das argamassas de escória ativadas alcalinamente - [58]

## 2.9. Resistências mecânicas

De um modo geral, os materiais ativados alcalinamente podem apresentar uma grande dispersão de resultados de resistências mecânicas, dependendo dos materiais utilizados, das condições de cura aplicadas e da idade de ensaio.

Segundo Azevedo *et al.*, os valores obtidos para a resistência à compressão foram de 28 MPa ao fim de 24h e de 48 MPa aos 28 dias, em amostras ativadas com uma solução cuja razão de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  foi igual a 1 [28].

Palomo *et al.*, em 2007, estudaram uma pasta híbrida composta por 30% de cimento Portland e 70% de cinzas volantes. Estes materiais cimentícios foram misturados de 3 maneiras distintas, nomeadamente com água desionizada (L1), hidróxido de sódio (L2) e uma mistura de hidróxido e sódio e silicato de sódio (L3). Os resultados obtidos, ao fim de 28 dias, para as misturas L1 e L2 foram bastante próximos, estando as resistências à compressão compreendidas entre os 24 MPa e os 28 MPa. No entanto, para a mistura L3, verificou-se uma resistência à compressão de 37 MPa [4].

Em 2017, Thais utilizou 4 matrizes distintas, com diferentes soluções ativadoras alcalinas. Foi concluído que as 4 argamassas conduziram a resistências à compressão na ordem dos 80 MPa, apesar de apresentarem morfologias diferentes [19].

Vargas *et al.*, em 2007, realizaram estudos na área, utilizando como precursor a cinza volante e como solução ativadora uma combinação de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio. As condições de cura foram realizadas de duas formas distintas, sendo que na primeira os provetes foram submetidos a temperaturas de 70°C durante as primeiras 12h e depois colocados numa sala climatizada até aos 28 dias. Já para a segunda condição foram produzidos novos provetes com as mesmas razões molares, mas foram submetidos a temperaturas de 70°C até aos 28 dias. Como resultados de resistências à compressão, a primeira condição conduziu a valores de resistências na ordem dos 20 MPa para uma idade de 48 horas, mas com posterior decréscimo de resistência até aos 28 dias. Já a segunda condição de cura conduziu a resistências na ordem dos 21 MPa ao fim de 24h, mas também se verificou um decréscimo de resistência à compressão até aos 28 dias [29].

Em 2014, Oliveira realizou um estudo de geopolímeros, tendo como precursor o metacaulino e como solução ativadora uma combinação de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Com os ensaios feitos, Oliveira concluiu que as resistências aumentaram consideravelmente até aos 7 dias, obtendo valores normalmente conseguidos em betões convencionais aos 28 dias de idade. Foram conseguidas resistências a rondar os 29 MPa aos 28 dias [54].

Palomo *et al.* realizaram estudos na área da ativação alcalina. Para esse mesmo estudo, utilizaram como material precursor cinzas volantes e 4 diferentes tipos de soluções ativadoras, sendo estas hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio combinado com silicato de sódio e hidróxido de potássio combinado com silicato de potássio, respetivamente. Quanto às condições de cura, foram utilizadas duas temperaturas diferentes, mais precisamente cura em estufa a 65°C e a 85°C, com diferentes tempos de cura, sendo estes de 2 horas, 5 horas e 24 horas. Além destas condições, foram utilizadas duas razões entre o ativador e a cinza volante, mais precisamente de 0,25 e 0,30. O resultado da resistência à compressão mais elevado conseguido foi de 68,7 MPa, proveniente da utilização da solução 3 (combinação de hidróxido de sódio com silicato de sódio), cujos provetes foram submetidos a uma temperatura de 85°C durante 24 horas e cuja razão ativador/cinza volante foi igual a 0,3 [38].

Kovalchuk *et al.*, em 2008, estudaram as resistências à compressão de geopolímeros com cinzas volantes como precursor e como solução ativadora silicato de sódio combinado com hidróxido de sódio. Foram concebidas 9 misturas com diferentes módulos molares, sendo que o hidróxido de sódio foi utilizado com o intuito de alterar a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . As pastas foram, inicialmente, seladas em sacos individuais, de maneira a prevenir a evaporação de água e posteriormente foram submetidas a temperaturas de 60 e 95°C durante 6h ou 8h, dependendo da mistura. O maior valor obtido para a resistência à compressão foi próximo dos 102 MPa [30].

Em 2004, Hardjito *et al.* estudaram geopolímeros cujo precursor foi a cinza volante e como solução ativadora uma combinação de silicato de sódio e hidróxido de sódio. Foram preparadas 4 misturas com diferentes rácios entre o silicato de sódio e o hidróxido de sódio, tendo estes valores sido de 0,4 ou 2,5. Os provetes foram ensaiados aos 7 dias e foram submetidos a condições de cura cuja temperatura era de 60°C durante 24 horas. Foram conseguidas resistências à compressão superiores para as misturas cujos rácios eram de 2,5, originando resistências de 67 MPa [40].

Fernández-Jiménez *et al.*, realizaram estudos de geopolímeros com cinzas volantes como material precursor e hidróxido de sódio como ativador alcalino, em 2003. Os provetes concebidos foram submetidos a temperaturas de 85°C durante 20h e foram ensaiados às 24h e aos 28 dias. Como resistência à compressão máxima obtida, foi conseguido um valor a rondar os 70 MPa [12].

### 3. DIMENSIONAMENTO DE PASTAS ATIVADAS ALCALINAMENTE

#### 3.1. Introdução

Para o dimensionamento das pastas ativadas alcalinamente é necessário determinar a composição química dos vários materiais utilizados para a preparação da mesma. Através do ensaio DRX (Difração de Raio X), é possível determinar quais os elementos químicos presentes em cada material e qual a sua percentagem. Esta informação é necessária para proceder ao cálculo molar dos vários elementos químicos presentes no precursor, com o objetivo de se obterem os módulos molares da mistura.

Com o módulo molar da mistura determinado, este será convertido num intervalo, sendo o valor médio obtido denominado como módulo central.

Com o recurso a uma ferramenta de cálculo estatístico, mais precisamente o *Minitab*, será realizada uma análise das misturas compreendidas no intervalo determinado previamente, sendo determinadas 13 misturas, das quais 5 são iguais (mistura central) e 8 diferentes, variando a composição entre estas.

Posteriormente, será explicado todo o processo efetuado para a determinação dos vários parâmetros determinados.

#### 3.2. Caracterização dos Materiais

Para a caracterização dos vários materiais utilizados na presente dissertação, foram realizados ensaios com o intuito de determinar as suas propriedades químicas e físicas.

##### 3.2.1. Caracterização Química/Física

A caracterização química foi determinada com o recurso a um ensaio denominado DRX, que significa Difração de Raio X, e através do EDS, que significa *Energy Dispersive Spectroscopy*, que traduzido para português resulta em Espectroscopia por Dispersão de Eletrões.

Quanto à caracterização física dos materiais, foram realizados ensaios para determinar a granulometria dos vários materiais utilizados. Também foi calculada a densidade para cada material.

### 3.3. Dimensionamento

Como mencionado anteriormente, o dimensionamento foi determinado com o recurso ao *Minitab*.

Para isso, foram consideradas 3 razões molares diferentes, características dos materiais ativados alcalinamente, que são a razão Si/Al, Na/Si e L/S.

Com base nas composições químicas de cada material já determinadas, torna-se necessário definir uma razão L/S (líquidos/sólidos). Assim, neste estudo, foi definida uma razão L/S inicial de 0,3.

Com estas 3 razões molares determinadas e definidas, todo o dimensionamento foi calculado com base em 100g de precursor, sendo que na presente dissertação, o precursor utilizado foi a cinza volante. De notar que as quantidades de ativador a utilizar estão diretamente ligadas às razões molares de precursor utilizado.

Sabendo que as cinzas volantes são constituídas por 59,55% de SiO<sub>2</sub>, 24,79% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,43% Na<sub>2</sub>O (estes valores serão apresentados posteriormente na presente dissertação, no ponto 4.2), torna-se possível determinar as razões molares em questão.

- Cálculo molar das cinzas volantes

$$\text{massa molar de SiO}_2(\text{mol}) = \frac{\%SiO_2}{\% \text{ massa molar}} = 0,991 \quad (3.1)$$

$$\text{massa molar de Al}_2\text{O}_3(\text{mol}) = \frac{\%Al_2O_3}{\% \text{ massa molar}} = 0,243 \quad (3.2)$$

$$\text{massa molar de Na}_2\text{O}(\text{mol}) = \frac{\%Na_2O}{\% \text{ massa molar}} = 0,023 \quad (3.3)$$

Com as razões molares definidas, torna-se possível calcular os módulos da mistura. Para isso, começa-se por determinar a razão Si/Al e a razão Na/Si através de:

$$\frac{\text{mol SiO}_2}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} = 4,08 \quad (3.4)$$

$$\frac{\text{mol } Na_2O}{\text{mol } SiO_2} = 0,023 \quad (3.5)$$

Com os módulos molares determinados, estes serão convertidos num intervalo, como descrito anteriormente. Assim, para o módulo molar Si/Al, o intervalo definido foi definido como 4,4 a 5,6 e o módulo molar Na/Si definido como 0,1 a 0,3. De notar que o valor inicial é superior às razões molares determinadas previamente.

Atentando aos intervalos, conclui-se que os pontos médios dos intervalos são 5,0 e 0,2, valores estes correspondentes aos módulos molares de Si/Al e Na/Si, respetivamente. Estes dois valores são os módulos centrais da mistura. Deve ser tido em conta que estes valores correspondem ao pré-dimensionamento, uma vez que estes podem sofrer alterações posteriores.

A etapa seguinte do dimensionamento consiste em determinar a quantidade de silicato de sódio e água extra a utilizar na mistura, com o intuito de se manter a razão L/S admitida inicialmente, cujo valor é de 0,3, e garantir que o precursor é ativado.

Como o silicato de sódio é constituído maioritariamente por água (o silicato de sódio utilizado é constituído por cerca de 60% de água, 26,5% de SiO<sub>2</sub> e 13,5% de Na<sub>2</sub>O), deve ser verificado se a quantidade de água presente neste é suficiente para se obter a razão L/S definida ou se será necessário adicionar água extra à mistura.

Com estes valores do silicato de sódio, segue-se o cálculo molar dos constituintes deste.

$$\text{massa molar de } SiO_2(\text{mol}) = \frac{\%SiO_2}{\% \text{ massa molar}} = 0,441 \quad (3.6)$$

$$\text{massa molar de } Na_2O(\text{mol}) = \frac{\%Na_2O}{\% \text{ massa molar}} = 0,218 \quad (3.7)$$

$$\text{massa molar de } H_2O(\text{mol}) = \frac{\%H_2O}{\% \text{ massa molar}} = 3,331 \quad (3.8)$$

Quanto à determinação das quantidades de silicato de sódio a utilizar durante a mistura, serão tidas em conta as razões molares do precursor (cinzas volantes) calculadas anteriormente, através de uma regra de três simples. O passo seguinte consiste no cálculo das quantidades de SiO<sub>2</sub>



necessárias para ativar o precursor. Como calculado anteriormente, a razão Si/Al é de 5,0. Além desse valor, o cálculo molar do  $Al_2O_3$  também já foi determinado, tornando, assim, possível o cálculo das moles totais de  $SiO_2$ .

Para determinar as moles totais de  $SiO_2$  necessárias para ativar a cinza volante, utiliza-se a seguinte equação:

$$mol \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 5,0 \quad (3.9)$$

Substituindo o valor de  $Al_2O_3$  na equação anterior, obtém-se:

$$mol \frac{SiO_2}{0,243} = 5,0 \quad (3.10)$$

Assim, as moles totais de  $SiO_2$  necessárias para ativar as cinzas volantes são 1,215.

Com este valor torna-se possível determinar as moles em falta de  $SiO_2$  através de:

$$M SiO_{2totalis} - SiO_{2CV} = SiO_{2falta} \quad (3.10)$$

Substituindo os valores conhecidos na equação anterior, conclui-se que as moles de  $SiO_2$  em falta são 0,224, como se pode verificar na seguinte equação:

$$1,215 - 0,991 = SiO_{2falta} \quad (3.11)$$

Tendo as moles de  $SiO_2$  em falta determinadas, já é possível determinar a quantidade de silicato de sódio a utilizar na mistura. Este cálculo será feito através de uma regra de 3 simples, para o qual temos 100g de silicato de sódio a corresponder à sua respetiva massa molar, que é 0,441 e a as moles em falta de  $SiO_2$ , cujo valor é 0,224. Com isto, A quantidade de silicato de sódio necessário para ativar a cinza volante será de 50,79g.

Para a determinação das moles de  $Na_2O$  necessárias para ativar a cinza volante, será utilizado um processo análogo ao utilizado para o cálculo das moles de  $SiO_2$ . Assim, sabe-se que as moles de  $SiO_2$  são 1,215 e o módulo central da razão Na/Si é 0,2.

Através da seguinte equação é possível determinar quantas moles de  $Na_2O$  são necessárias para ativar a cinza volante:

$$\text{mol } \frac{Na_2O}{SiO_2} = 0,2 \quad (3.12)$$

Substituindo  $SiO_2$  por 1,215 , conclui-se que são necessárias 0,243 moles de  $Na_2O$  para ativar o precursor.

Sabendo as moles necessárias para ativar o precursor, procede-se à determinação das moles de  $Na_2O$  fornecidas pelo silicato de sódio com o objetivo de determinar as moles que estão em falta no sistema para ativar a cinza volante.

Para determinar quantas moles de  $Na_2O$  são fornecidas ao sistema pelo silicato de sódio recorre-se novamente a uma regra de 3 simples, na qual sabemos que 100g de cinza volante correspondem a uma massa molar de  $Na_2O$  cujo valor é de 0,218 (valor determinado na equação 3.7). Além disso, sabemos que a quantidade necessária de silicato de sódio para ativar a cinza volante é de 50,79g. Assim, conclui-se que são fornecidas 0,111 moles de  $Na_2O$  ao sistema através do silicato de sódio.

O passo seguinte consiste na determinação das moles de  $Na_2O$  em falta. Recorrendo à seguinte equação, é possível determinar este parâmetro:

$$M Na_2O_{totais} - Na_2O_{SS} = Na_2O_{falta} \quad (3.13)$$

Sendo as moles totais de  $Na_2O$  0,243 e as moles de  $Na_2O$  fornecidas pelo silicato de sódio 0,111, conclui-se que as moles de  $Na_2O$  em falta no sistema são 0,132.

Posto isto, torna-se possível calcular a quantidade de hidróxido de sódio que irá colmatar as moles de  $Na_2O$  em falta ao sistema. Para isso, recorre-se à seguinte equação:

$$\text{mol } Na_2O_{falta} \times \text{mol } Na_2O \times \frac{2 \text{ mol } NaOH}{\text{mol } Na_2O} = \text{quantidade de } NaOH \quad (3.14)$$

Sabendo que cada mol de  $NaOH$  corresponde uma massa molar de 40g/mol e substituindo na equação anterior, conclui-se que a quantidade necessária de hidróxido de sódio necessária para preencher a quantidade de  $Na_2O$  em falta ao sistema é de 10,56g.

Com isto, resta apenas determinar qual a quantidade de silicato de sódio anidro para determinar a quantidade de água extra a adicionar ao sistema. Como referido anteriormente, sabemos que o silicato de sódio utilizado contém 60% de água na sua composição e, além disso, sabemos que

são utilizadas 50,79g de silicato de sódio. Assim, conclui-se que 30,474g do silicato de sódio são água, ou seja, 20,316g do silicato de sódio é anidro.

Para determinar a quantidade de água extra a adicionar ao sistema recorre-se à seguinte equação:

$$\frac{L}{S} = \frac{H_2O_{ativador} + H_2O_{extra}}{SS_{anidro} + Precursor_{sólido} + NaOH} \quad (3.15)$$

Substituindo a razão L/S por 0,3, a quantidade de água do ativador por 30,474g, a quantidade de silicato de sódio anidro por 20,316g, a quantidade de precursor sólido por 100g de cinza volante e a quantidade de hidróxido de sódio por 10,56g, conclui-se que a quantidade de água extra necessária a adicionar ao sistema é de 8,789g.

### 3.3.1. Minitab

Como referido anteriormente, o *software* utilizado para o dimensionamento das misturas foi o *Minitab*. Com os módulos da mistura já determinados, os intervalos definidos e os módulos centrais calculados, já é possível introduzir todos estes parâmetros no *Minitab*, de maneira a que este *software* faça uma leitura e forneça um conjunto de misturas (um total de 13 misturas, sendo 9 delas diferentes entre si).

Assim, o primeiro passo consiste na introdução dos intervalos no *software*, como pode ser observado na seguinte figura:

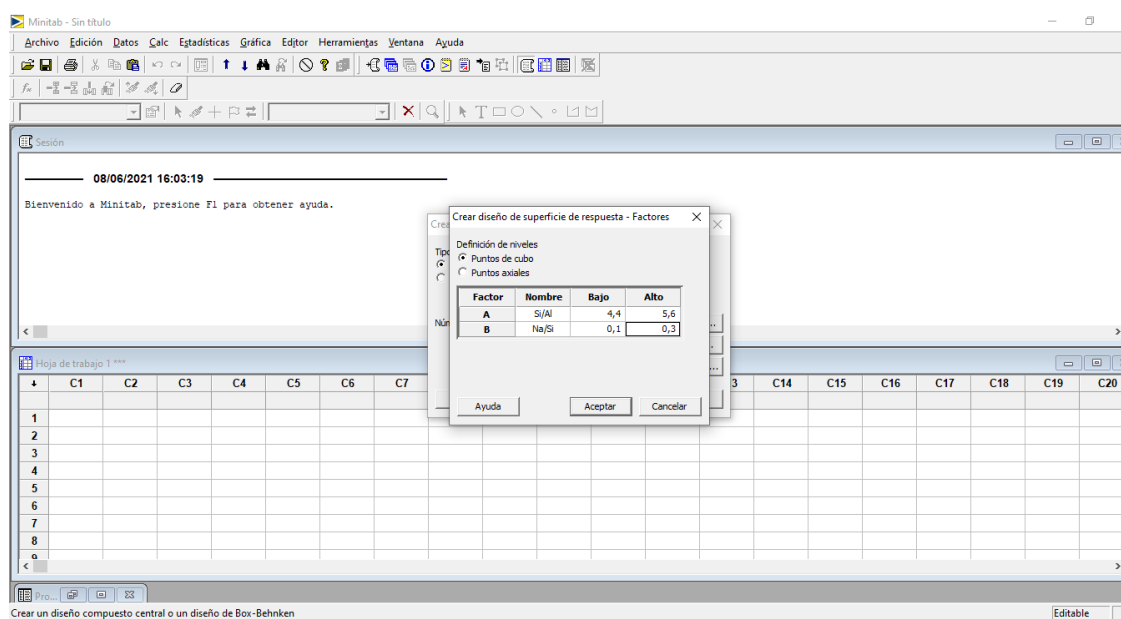


Figura 3.1 - Introdução dos intervalos dos módulos da mistura no *Minitab*

Após a introdução destes valores, a Figura 3.1 ilustra o resultado obtido após a corrida estatística realizada pelo *Minitab*:

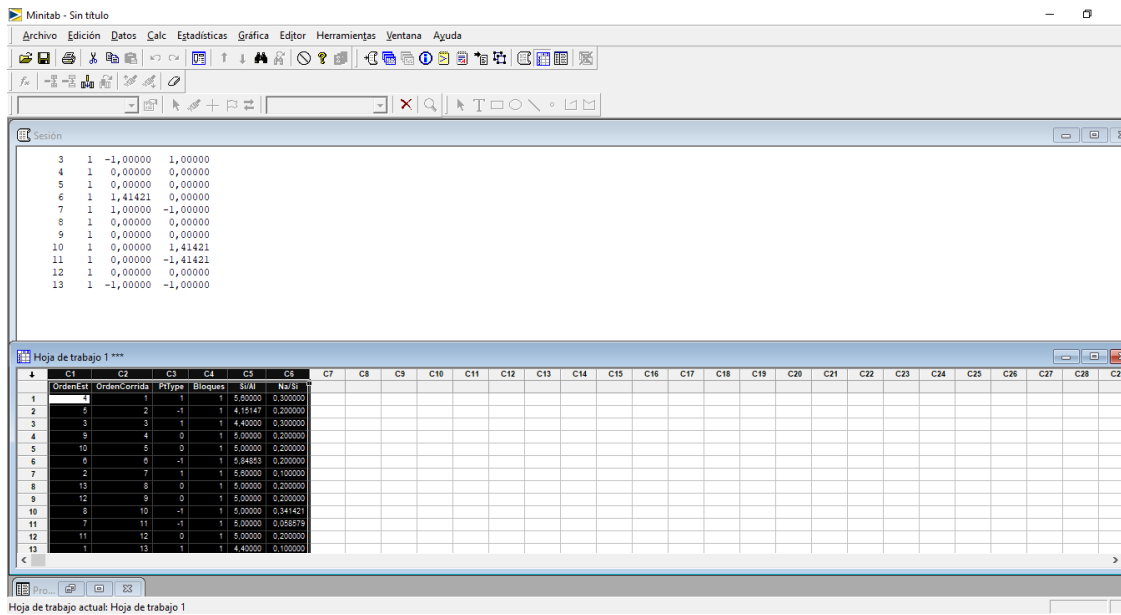


Figura 3.2 - Resultado da corrida estatística obtida no *Minitab*

Estes dados podem ser traduzidos pela seguinte Figura 3.3:

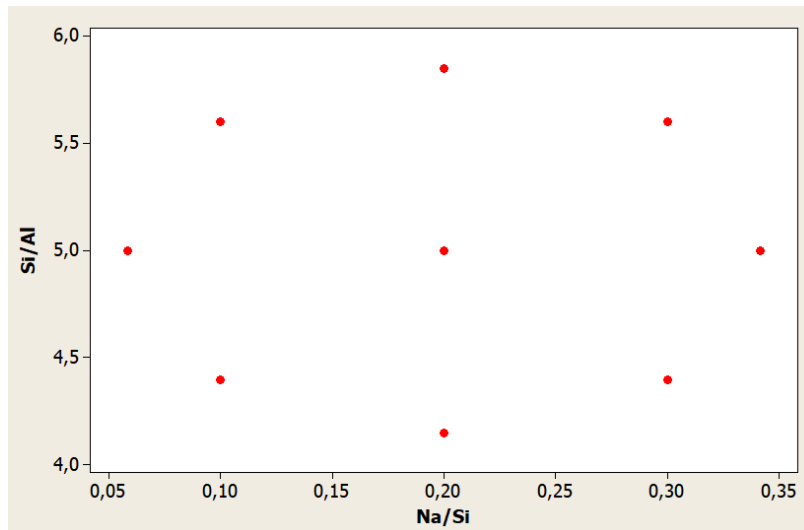


Figura 3.3 - Gráfico com os módulos molares das misturas obtidas no *Minitab*

Assim, é possível observar as 9 misturas apresentadas pelo Minitab, nas quais todas elas apresentam diferentes razões molares para os intervalos definidos. De realçar que a mistura que se encontra no centro é a mistura central, cujos valores são os valores definidos como módulo central (Si/Al igual a 5,0 e Na/Si igual a 0,2).

Como estas misturas apresentam diferentes razões molares, estas vão ter diferentes composições e diferentes quantidades de ativadores e água extra, o que fará com que elas apresentem diferentes resistências mecânicas, diferentes curas, diferentes tempos de presa, entre outras.

Estes valores dos módulos molares foram introduzidos numa folha de cálculo, Quadro 3.1, que possibilita determinar a composição de cada mistura, isto é, calcula a quantidade de silicato de sódio, hidróxido de sódio e água a utilizar em cada mistura (de notar que a quantidade de cinza volante está fixa em 100g).

Quadro 3.1 – Quantidades dos materiais a utilizar em cada mistura

Quantidade de Precursor (g)		100			
Módulo SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	( 4,4 5,6 )	Módulo Central SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00		
Módulo Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	( 0,1 0,3 )	Módulo Central Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	0,20		
L/S	0,300				

Mistura Central				Dimensionamento de Misturas Estatísticas							
Módulo		Massa dos Ativadores (g)		Número de Misturas	Módulos Molares			Massa dos Ativadores (g)		Água da Mistura (g)	L / S
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		Si/Al	Na/Si	Na/Al	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH		
5,00	0,20	10,56	50,79	3	4,40	0,30	1,32	15,46	23,835	16,00	0,300
				10	5,00	0,20	1,00	44,12	14,200	13,10	0,300
				2	5,60	0,10	0,56	72,79	2,230	9,60	0,300
				8	5,00	0,34	1,71	44,12	27,953	17,30	0,300
				13	5,00	0,20	1,00	44,12	14,200	13,14	0,300
				1	4,40	0,10	0,44	15,46	6,718	10,90	0,300
				5	4,15	0,20	0,83	3,59	15,723	13,60	0,300
				11	5,00	0,20	1,00	44,12	14,200	13,10	0,300
				12	5,00	0,20	1,00	44,12	14,200	13,10	0,300
				4	5,60	0,30	1,68	72,79	24,015	16,10	0,300
				9	5,00	0,20	1,00	44,12	14,200	13,10	0,300
				6	5,85	0,20	1,17	84,66	12,676	12,70	0,300
				7	5,00	0,06	0,29	44,12	0,446	9,00	0,300

Após a preparação destas misturas, elas serão ensaiadas aos 7 dias e aos 28 dias e, posteriormente, serão introduzidos no *Minitab* os valores das resistências à compressão obtidas, com o objetivo de otimizar as misturas, obtendo-se as razões molares ótimas a adotar.

### 3.4. Realização das Pastas ativadas alcalinamente

Esta dissertação pode ser dividida em duas diferentes fases, em que a primeira consiste na preparação de pastas ativadas alcalinamente cujo precursor seja composto apenas por cinzas volantes e a segunda fase consiste na preparação de pastas ativadas alcalinamente, mas em que o precursor é composto por cinzas volantes e diferentes percentagens de adições, em que as adições utilizadas são o pó de tijolo, pó de vidro, pó de cerâmico e pó de betão.

Na primeira fase pretende-se otimizar as misturas e também o processo de cura. Quanto à segunda fase, parte da cinza volante será substituída pelos diferentes pós e serão aplicadas as condições ótimas obtidas na primeira fase.

Assim, para a primeira fase, os materiais utilizados foram a cinza volante, o silicato de sódio, o hidróxido de sódio e a água, como referido previamente na presente dissertação.

Antes de iniciar o processo de preparação das pastas, deve ser tido o cuidado de limpar todos os utensílios que serão utilizados, com o intuito de não haver erros nas pesagens nem resultados adulterados.

Quanto ao manuseio dos materiais, realça-se especial cuidado na utilização do hidróxido de sódio. Este material, ao reagir com a água, provoca uma reação exotérmica, que pode provocar queimaduras ao utilizador. O silicato de sódio também foi vibrado antes de ser utilizado, de maneira a tornar a solução mais homogénea

#### 3.4.1. Procedimento

Para a primeira fase, o primeiro passo para preparar as misturas, após todos os utensílios estarem devidamente limpos e secos, consistiu na pesagem dos vários materiais. Para isso, foi utilizada uma balança, com precisão às décimas de grama, da marca Precisa e cujo modelo é XT 2220M-DR, tal como indicado na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Precisa XT 2220m-DR

Com todos os diferentes materiais devidamente pesados, o passo seguinte consistiu em misturar o hidróxido de sódio com a água, com o intuito de o diluir. Como referido anteriormente, ao misturar estes dois materiais ocorre uma reação exotérmica, por isso, após misturar estes dois materiais, deve-se esperar algum tempo até estes estarem à temperatura ambiente.

Com estas condições reunidas, todos os materiais serão devidamente misturados, com uma sequência e temporização específica, numa misturadora da marca *Controls*, tal como na Figura 3.5. Esta misturadora possui duas velocidades de mistura, mais precisamente uma velocidade lenta e uma velocidade rápida. Além disso, a capacidade desta é de 3 litros.



Figura 3.5 - Misturadora *Controls*



Assim, começa-se por introduzir a cinza volante no balde e deixa-se misturar durante 1 minuto, de maneira a triturar qualquer grumo presente. O passo seguinte consiste na adição do silicato de sódio no balde e deixar misturar durante 1 minuto, até se obter uma mistura homogénea. Depois, adiciona-se a solução de hidróxido de sódio e água, já diluída e arrefecida, no balde e deixa-se misturar durante mais 1 minuto. De notar que até ao momento, a mistura foi realizada apenas em velocidade lenta. Neste momento, pára-se a misturadora, mexe-se durante 15 segundos manualmente e depois mexe-se durante 30 segundos em velocidade rápida, estando, assim, concluída a mistura.

Com a mistura pronta, esta é colocada nos moldes previamente limpos, secos e com uma quantidade mínima de óleo desmoldante, para que seja possível retirar os provetes mais facilmente e sem os danificar.

Após colocar a pasta nos moldes, estes foram vibrados durante um minuto e depois conduzidos a uma estufa para se proceder à cura térmica.

Nesta fase foram aplicadas 4 curas distintas, sendo estas a temperatura ambiente, cura em estufa a 40°C, cura em estufa a 60°C e cura em estufa a 80°C. O tempo de cura aplicado inicialmente foi de 24h.

Após 24h, procede-se ao desmolde dos provetes, para que estes continuem a sua cura à temperatura ambiente até à idade de ensaio, ou seja, até aos 7 dias e aos 28 dias.



Figura 3.6 - Exemplo de uma barra com fissuração devido à retração de secagem

Nesta fase verificaram-se alguns problemas nos provetes, uma vez que estes apresentaram fissuração devido a retração excessiva, tal como observado na Figura 3.6. Este problema requereu um estudo complementar, que consistiu em submeter as misturas às temperaturas citadas anteriormente, mas com diferentes tempos e com a utilização de película aderente nos moldes. A alteração no tempo de cura em estufa e na utilização de película aderente justifica-se pelo facto da fissuração ocorrer devido à retração de secagem. Ao submeter os provetes a altas temperaturas durante tempos elevados facilita-se a libertação de toda a água presente na mistura, provocando, assim, a fissuração verificada. Ao utilizar película aderente a envolver o molde, verificou-se que parte da água ficava retida entre o provete e a película.

De todas as temperaturas testadas, verificou-se que a cura que melhor comportamento teve, tendo em conta a resistência à compressão, foi a cura cuja temperatura em estufa era de 80°C.

Posto isto, foram testados 4 tipos de cura distintos, sendo estes:

- Cura térmica a 80°C, durante 6 horas em estufa, com película aderente e sem controlo da humidade relativa ambiente;
- Cura térmica a 80°C, durante 24 horas em estufa, com película aderente e com humidade relativa elevada e controlada, compreendida entre os 90% e os 100%;
- Cura térmica a 80°C, durante 24 horas em estufa, sem película aderente e sem controlo da humidade relativa ambiente;
- Cura térmica a 80°C, durante 24 horas em estufa, com película aderente e sem controlo da humidade relativa ambiente.

Foram preparados provetes cúbicos, com 2 cm de aresta, para testar à compressão, e provetes prismáticos, com 25cm de comprimento e 2,5cm de aresta da base, para testar à flexão.

As idades de ensaio aplicadas, tanto aos cubos, como aos prismas, foram as mesmas adotadas previamente, isto é, aos 7 dias e aos 28 dias.

Assim, ao fim dos 28 dias, foram realizados os últimos ensaios de resistência à compressão e flexão dos cubos e prismas, respetivamente, concluindo-se que a cura térmica a 80°C em estufa, durante 6 horas, com película aderente e sem humidade relativa era a mais adequada.

Todos os resultados obtidos nesta fase serão apresentados posteriormente.

Concluída a primeira fase, iniciou-se a segunda. Como referido anteriormente, esta fase tem em conta a adição de 4 diferentes tipos de pós, provenientes de resíduos de construção e demolição.

Antes de se iniciar a produção das misturas foi necessário tratar todos os resíduos em estudo. Para isto, foi necessário partir os resíduos até atingirem dimensões pequenas o suficiente para ser possível triturar numa trituradora de agregados, com o objetivo de se reduzirem os resíduos a grãos. Quando se conseguir uma quantidade considerável de grãos, estes são colocados num moinho de esferas, com o objetivo de os reduzir a pó, durante ciclos de moagem de 15 minutos.

Com os resíduos reduzidos a pó, procede-se à peneiração destes, de maneira a garantir que apenas serão utilizados nas misturas partículas a parcela com dimensões inferiores a 75 $\mu$ m.

Para peneirar os pós referidos, foram utilizados peneiros que seguem a norma NP EN 933-2 [61].

Concluída a peneiração dos 4 pós, procedeu-se à preparação das misturas. Para incorporar as adições dos pós nas misturas, foram utilizadas 4 percentagens diferentes de cada pó, mais precisamente 5%, 10%, 20% e 50%.

O objetivo da incorporação dos pós foi para averiguar se existe uma boa sinergia entre estes e a cinza volante, assim como verificar se era possível obter resistências com valores próximos das obtidas na primeira fase ou se havia uma grande variação dos resultados.

Os pós foram aplicados por substituição direta (substituição em volume) na cinza volante e o processo de produção dos provetes cúbicos e das barras é análogo ao aplicado na primeira fase, mas a cura térmica utilizada nesta fase foi aquela que conduziu a melhores resultados de resistência à compressão obtidos previamente, isto é, cura térmica a 80°C em estufa, durante 6 horas, com película aderente e sem controlo da humidade relativa na estufa.

Os provetes e as barras foram ensaiadas aos 7 dias e aos 28 dias, de maneira a ser possível comparar os resultados obtidos na primeira fase com os obtidos na segunda.

Apesar de serem obtidos resultados satisfatórios nos valores de resistência à compressão, verificou-se um decréscimo de resistência geral. Constatou-se que nos provetes com pó de betão, vidro e cerâmico, a percentagem que melhor se comportou foi de 20% e nos provetes com pó de tijolo a percentagem que melhor se comportou foi 50%.

## 4. PROCEDIMENTO DE ENSAIO

### 4.1. Introdução

Neste capítulo será feita uma explicação detalhada dos ensaios físicos e químicos realizados aos materiais utilizados na dissertação, mais precisamente à cinza volante, ao silicato de sódio e aos 4 pós utilizados, ou seja, pó de vidro, pó de tijolo, pó de cerâmico e pó de betão. Os procedimentos de ensaio utilizados para caracterizar os materiais ativados alcalinamente produzidos serão, também, aqui descritos.

### 4.2. Ensaio Químicos

Quanto aos ensaios químicos realizados na presente dissertação, foram efetuados o DRX e o EDS.

#### 4.2.1. DRX

O DRX (Difração de Raio X) é um ensaio que permite determinar a estrutura cristalina de diferentes materiais. Este método, além de fornecer várias informações relativas à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes num material, permite realizar análises não destrutivas. Em contrapartida, não é possível realizar análises em materiais não cristalinos.

O ensaio baseia-se no facto que os raios X são difratados pela matéria cristalina do material, seguindo orientações bem definidas. Isto é possível uma vez que os comprimentos de onda são comparáveis com o espaçamento interatômico dos sólidos cristalinos, que estão compreendidos entre os 0,2 e os 10 nm. É uma técnica que mede o espaçamento médio entre as camadas ou colunas de átomos.

Esta técnica é bastante versátil, podendo ser aplicada em vários campos da engenharia, ciências de materiais e geociências.

Os resultados obtidos através deste método permitem identificar as fases minerais presentes no material, sendo assim possível quantificar essas fases e avaliar o grau de cristalinidade do material.

Cada difratograma (resultado obtido através desta técnica) é característico de uma substância, pois evidencia o padrão de difração dessa mesma substância cristalina, resultando numa sucessão de

picos, distribuídos em função de um valor de  $2\theta$ , que corresponde à reflexão obtida pela incidência da radiação X, segundo um determinado comprimento de onda.

Assim, é possível fazer uma comparação direta entre os difratogramas com fichas de difração, que são previamente conhecidas e específicas para cada grupo mineral. Estas fichas permitem a interpretação dos resultados obtidos, mais precisamente a identificação do tipo de minerais presentes e também as suas fases cristalinas, tornando assim possível tirar conclusões sobre as condições de processamento, isto é, atmosfera e temperatura, e distinguir os tipos de agregados e ligantes com fases cristalinas.

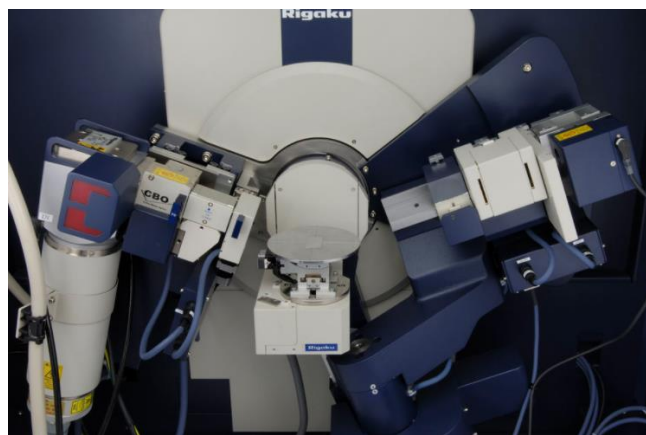


Figura 4.1 – Equipamento de difração de raios X (DRX)

Este método, além de fornecer várias informações relativas à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes num material, permite realizar análises não destrutivas. Em contrapartida, não é possível realizar análises em materiais não cristalinos.

Para a presente dissertação, foram preparadas 4 amostras com os diferentes pós em estudo, isto é, pó de vidro, pó de tijolo, pó de cerâmico e pó de betão e estas foram ensaiadas no Instituto Politécnico de Viana do Castelo (IPVC).

#### 4.2.2. EDS

O EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é um ensaio que permite determinar e quantificar os elementos químicos presentes numa pequena amostra de material.

O equipamento EDS, tal como mostra a Figura 4.2, engloba uma metodologia que se baseia na interação de uma fonte de raios-X e a amostra e o princípio fundamental da caracterização deve-se

ao facto de cada elemento possuir uma estrutura atómica diferente, o que possibilita um conjunto de picos do espectro eletromagnético único.

Para a realização do método EDS, foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento (MEV), da marca Hitachi SU1510, equipado com espectroscopia dispersiva de raios X (EDX), com detetor da marca Bruker AXS. Este ainda possuía um *software* específico, mais precisamente o *Quantax*, para análises de homogeneidade química, tal como pode ser observado na Figura 4.2.

A primeira fase do ensaio consiste em avaliar as amostras sem qualquer tipo de tratamento, com o intuito de maximizar a análise EDX. Feita a análise química representativa de todos os materiais, com uma ampliação abrangente de 100 vezes, as amostras são submetidas a pulverização catódica, sendo depositada uma camada fina de carbono sobre a sua superfície, melhorando-se, assim, a qualidade das imagens.



Figura 4.2 – Setup do Equipamento de EDS

### 4.3. Características Mecânicas

#### 4.3.1. Resistência à Compressão

Para se determinar a resistência à compressão, devem ser submetidos provetes, cuja forma pode ser cilíndrica, cúbica ou prismática, a um ensaio no qual se aplica uma força axial, durante um curto período de tempo, até que os provetes fissurem e percam a sua capacidade de resistir às cargas aplicadas.

Assim, para o estudo em causa, foram produzidos provetes cúbicos, com 2 cm de aresta.

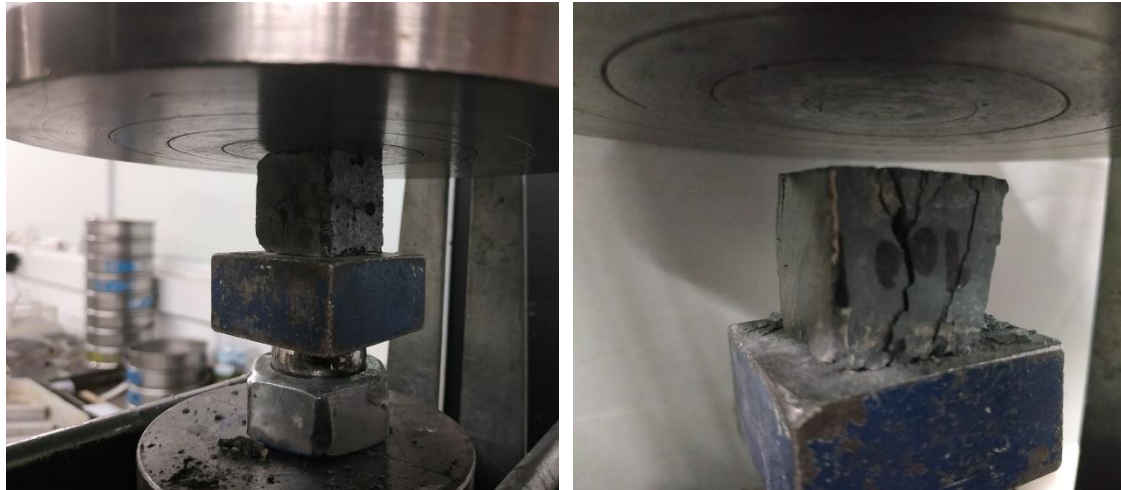
Os ensaios para a determinação da resistência à compressão foram realizados numa prensa universal, mais precisamente uma Lloyd LR50k Plus, como observamos na Figura 4.3. Esta prensa tem a capacidade de aplicar forças até 50 kN.

Para a realização destes ensaios, além do equipamento necessário, isto é, a Lloyd LR50k Plus, também foi utilizado um *software* próprio, que permite acompanhar, em tempo real, a evolução da força aplicada aos provetes e, ao mesmo tempo, traçar uma curva com a evolução da mesma.

Durante o ensaio foram tidos alguns cuidados, de maneira a garantir a credibilidade do ensaio, como por exemplo a utilização de rótulas, que permitem que a força aplicada pela máquina no provete seja aplicada em toda a secção do provete. A prensa também foi limpa para ensaiar cada provete e o procedimento aplicado teve como base a norma NP EN 196-1 [62].



Figura 4.3 – Equipamento para ensaios mecânicos Lloyd LR50k Plus, com limite máximo de 50 kN



a)

b)

Figura 4.4 – a) Demonstração de um ensaio para a determinação da resistência à compressão; b) Exemplo de um provete fissurado, após ensaio de resistência à compressão

Após a realização dos ensaios em todos os provetes, os dados obtidos pelo *software* foram extraídos e tratados, de maneira a obter a resistência à compressão de cada provete. Estes dados serão apresentados posteriormente.

#### 4.3.2. Resistência à Flexão

Para a realização destes ensaios recorreu-se à mesma prensa utilizada para a determinação da resistência à compressão, sendo apenas diferente a peça que permite aplicar a carga e os apoios dos provetes.

Para este ensaio foram produzidos provetes prismáticos, cujas dimensões foram 25x2,5x2,5 cm<sup>3</sup>.

Para a realização dos ensaios para a determinação da resistência à flexão, depois de ter a máquina calibrada, devidamente limpa e pronta a ensaiar, foram colocados os provetes, cuidadosamente centrados e orientados, de maneira a garantir a credibilidade do ensaio e este obedecer as normas em vigor, mais precisamente a NP EN 196-1.





Figura 4.5 – a) Provetes submetidos ao ensaio de resistência à flexão; b) Equipamento Lloyd LR50k Plus com o devido acessório de flexão na realização do ensaio de flexão

## 4.4. Características Físicas

### 4.4.1. Densidades

A densidade ou massa volúmica é uma propriedade traduzida pelo quociente entre a massa e o volume de um material, permitindo, assim, medir o grau de concentração de uma massa num determinado volume.

Para a determinação da densidade dos materiais em estudo, mais precisamente os pós de vidro, tijolo, cerâmico, betão e cinza volante, realizou-se um ensaio específico para o efeito, respeitando a norma LNEC E64-1979 [63].

Para cada material foram realizadas duas leituras, com o intuito de obter um valor mais preciso.

Os instrumentos utilizados durante as medições foram os seguintes:

- Balança milimétrica, da marca Mettler Toledo PB153-S/FACT;
- Densímetro de *Le Châtelier*;
- Estufa para secagem, com temperatura compreendida entre os 105°C e os 110°C;
- Recipiente que possibilite a imersão do densímetro em água, com uma temperatura de 20°C e uma variação de 0,2°C, no máximo;
- Termómetro graduado em 0,1°C;
- Copo de vidro com capacidade suficiente para a amostra;

- Funil de vidro, de tubo longo, para enchimento da ampola do densímetro com o líquido auxiliar;
- Funil, de tubo curto, para introdução do material no densímetro.

O líquido auxiliar utilizado durante o processo foi a gasolina, pois é um dos materiais mais acessíveis e a própria norma permite a sua utilização.

Os procedimentos de ensaio para a determinação da densidade utilizados foram os seguintes:

- Coletar uma amostra de 100g de cada pó e colocar em estufa, cuja temperatura esteja compreendida entre os 105°C e os 110°C, até se obter uma massa constante;
- Garantir que todos os instrumentos foram devidamente lavados e secos, de maneira a não haver contaminação da amostra nem adulteração dos resultados;
- Recorrendo a um funil de tubo longo, encher a ampola do densímetro, com gasolina, até um nível compreendido entre zero e um da escala do densímetro. Tapar o densímetro com uma rolha e colocar no recipiente com água, até a temperatura chegar aos 20°C, com uma variação de 0,2°C. Quando se atingirem as condições especificadas, retirar o densímetro e ler o valor da escala;
- Recorrendo ao funil de tubo curto, introduzir a amostra, lentamente, tendo o cuidado para que a amostra não fique aderente às paredes do densímetro;
- Inclinar ligeiramente o densímetro e rodar alternadamente num e noutro sentido, com o objetivo de favorecer a libertação de bolhas de ar aderentes às partículas da amostra. Quando não se observar a existência de bolhas de ar, colocar novamente o densímetro na vertical, rolar e colocar novamente no recipiente com água, até que a temperatura estabilize numa temperatura compreendida entre os 19,8°C e os 20,2°C. Quando esta condição estiver satisfeita, retirar o densímetro do recipiente com água e ler o valor da escala.



a)

b)

Figura 4.6 – a) Demonstração do densímetro; b) Densímetro com o solvente e a amostra de betão

Para a determinação do valor da densidade recorreu-se à seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1} \quad (4.1)$$

Na qual  $m$  corresponde à massa da amostra,  $V_2$  corresponde ao volume final lido no densímetro e  $V_1$  corresponde ao valor inicial lido no densímetro.

Os resultados obtidos para os materiais em estudo serão apresentados posteriormente.

#### 4.4.2. Análise Granulométrica

A análise granulométrica, vulgarmente denominada granulometria, é o estudo da distribuição das dimensões das partículas de um material granular.

Esta análise tem como principal objetivo obter uma curva, que representa a distribuição granulométrica do material em estudo, tornando assim possível obter uma determinação geral das suas características físicas.

A análise granulométrica pode ser efetuada através dos seguintes métodos:

- Peneiração, quando os materiais são granulares, como por exemplo areias ou pedras;
- Sedimentação, quando os materiais são argilosos;

- Pela combinação de ambos os processos;
- Através do método DRX;
- Por imagem, através de fotografia e *software* de análise granulométrica;
- Por intermédio do uso de um granulômetro laser.

No caso em estudo, a análise granulométrica dos pós em estudo foi realizada no IPVC, recorrendo a um granulômetro a laser, por via húmida. Já a análise granulométrica da cinza volante foi realizada pelo Laboratório de Ensaio de Materiais de Construção da FEUP (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto).

Na Figura 4.7 são apresentados os resultados obtidos para a cinza volante. Este material apresenta uma curva no qual podemos observar uma distribuição bem definida quando comparado com os restantes materiais, podendo este fator estar relacionado com os bons resultados mecânicos que a cinza vai apresentado ao longo deste estudo.

Para os restantes materiais, nomeadamente o resíduo de vidro, de betão, de tijolo e de cerâmico, as curvas presentes na Figura 4.7 demonstram que já não tem uma uniformidade extensa como a observada na cinza volante, podendo esta razão ser uma possível justificação para os resultados que não sejam tao satisfatórios como os da CV.

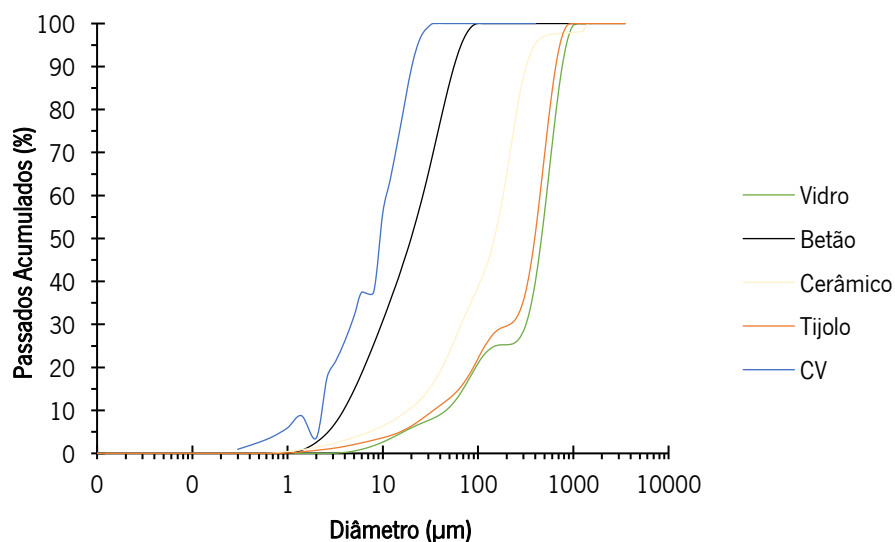


Figura 4.7 – Análise granulométrica a laser dos materiais do estudo

#### 4.4.3. Absorção por Imersão

Resumidamente, o ensaio de absorção por imersão baseia-se em medir a massa dos provetes antes e depois da imersão destes num recipiente com água e o seu resultado permite aferir a porosidade aberta dos provetes.

O ensaio de absorção por imersão seguiu a norma NP EN 1015-10 [64]. Para isso, devem ser seguidas algumas etapas, sendo a primeira a colocação dos provetes em estufa, de maneira a estes estarem submetidos a condições de humidade e temperatura constantes, até se obter uma massa constante.

Quando se obtém uma massa constante, estes são colocados num recipiente com água, com altura suficiente, de modo a garantir que os provetes ficam totalmente imersos em água, durante 24 horas, no mínimo.

Quando os provetes estiverem totalmente saturados, estes são retirados do recipiente e procede-se à determinação das respetivas massas saturadas.

Com isto, a absorção de água de cada provete pode ser obtida através do percentual da diferença de massa, antes e após a imersão.

Os resultados obtidos através deste ensaio serão apresentados posteriormente.

#### 4.4.4. Retração

Para avaliar a retração dos materiais em estudo foi seguida a norma ASTM C490-17 [65]. No ensaio foram produzidos provetes prismáticos, para cada material ativado alcalinamente com incorporação de adições em pó, tendo em conta as percentagens que conduziram aos melhores para cada respetivo pó, isto é, 20% de pó de vidro, 20% de pó de cerâmico, 20% de pó de betão e 50% de pó de tijolo.

Além destas quatro misturas diferentes, também foi produzida uma composta por 100% de cinzas volantes, sendo esta considerada a de referência.

Assim, tendo em conta as cinco misturas em estudo, foram produzidos 10 prismas, em que a cada mistura correspondem dois prismas, possibilitando, assim, comparar a variação na retração de cada barra em dois casos distintos, mais precisamente com a barra selada com parafina (retração autógena) ou não (retração total).

Os prismas produzidos têm como dimensões  $25 \times 2,5 \times 2,5\text{cm}^3$  e foram produzidos nas mesmas condições, com os mesmos materiais e submetidos às mesmas condições de cura, utilizando os mesmos moldes que foram utilizados nas fases anteriores, diferindo apenas a introdução de um parafuso em cada uma das extremidades de cada barra, de maneira a possibilitar a realização deste ensaio.

Com as barras produzidas e após a cura térmica, começou-se por colocar parafina numa barra de cada mistura, como pode ser observado através da seguinte figura:



Figura 4.8 - Aplicação de parafina nas barras produzidas

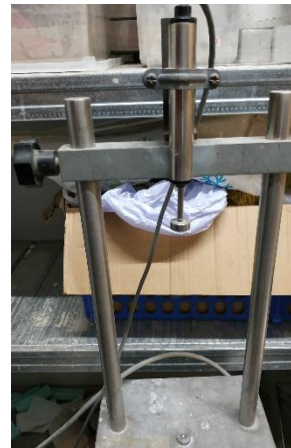
O passo seguinte consistiu na medição periódica da variação do comprimento de cada barra e na variação da massa.

Para determinar a variação do comprimento de cada barra, foi utilizado um equipamento específico, mais precisamente um pórtico dotado de um LVDT ligado a um sistema de aquisição

de dados Astech 16SG. Este equipamento tem um grau de precisão que vai até ao micron. Todas as medições foram efetuadas numa sala com humidade (HR =55%) e temperatura controladas ( $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e constantes e os prismas estiveram sempre no interior da sala durante a duração do ensaio, isto é, desde a primeira leitura até à última.



a)



b)

Figura 4.9 – a) Aparelho de aquisição de dados; b) Estrutura porticada para medição dos provetes da retração dotada de LVDT para medição do comprimento do provete

Para a determinação da variação de massa das barras em estudo, recorreu-se a uma balança milimétrica. As medições do comprimento dos prismas e da respetiva massa foram feitas em simultâneo, de maneira a garantir uma possível correlação entre a variação de comprimento e massa de cada barra.

Todos os resultados obtidos nas medições da variação de comprimento e de massa serão apresentados posteriormente.

## 5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

### 5.1. DRX

Na Figura 5.1, verifica-se que o pó de betão tem na sua constituição quartzo, albite, microclina, muscovita, portlandite e calcite. Quanto ao DRX obtido, é possível afirmar que a estrutura deste pó é cristalina e bem definida, uma vez que o halo obtido é praticamente inexistente.

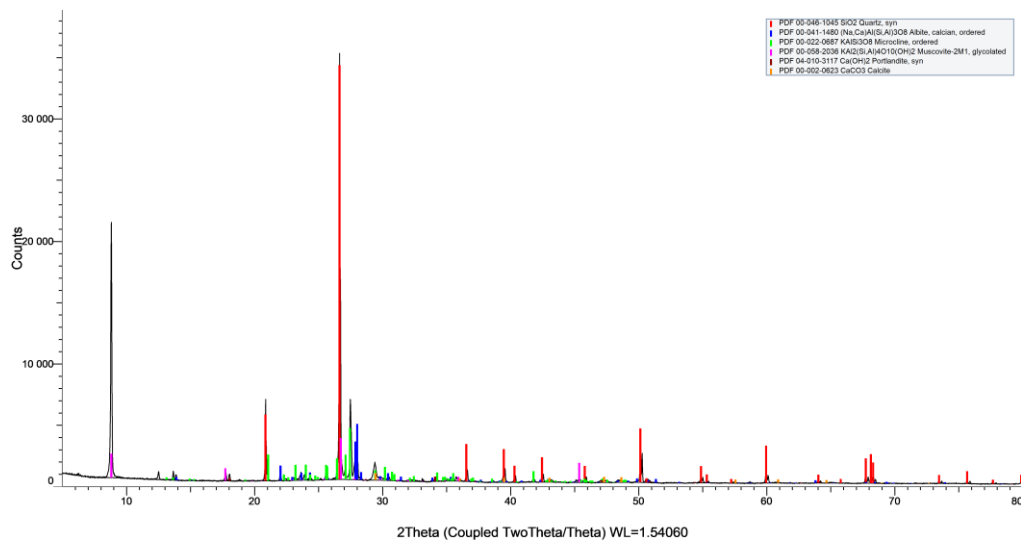


Figura 5.1 - DRX obtido do pó de betão

Através da Figura 5.2 é possível concluir que o vidro tem uma estrutura amorfa, pois o halo obtido através do DRX tem curvas acentuadas e não apresenta “picos” bem definidos.

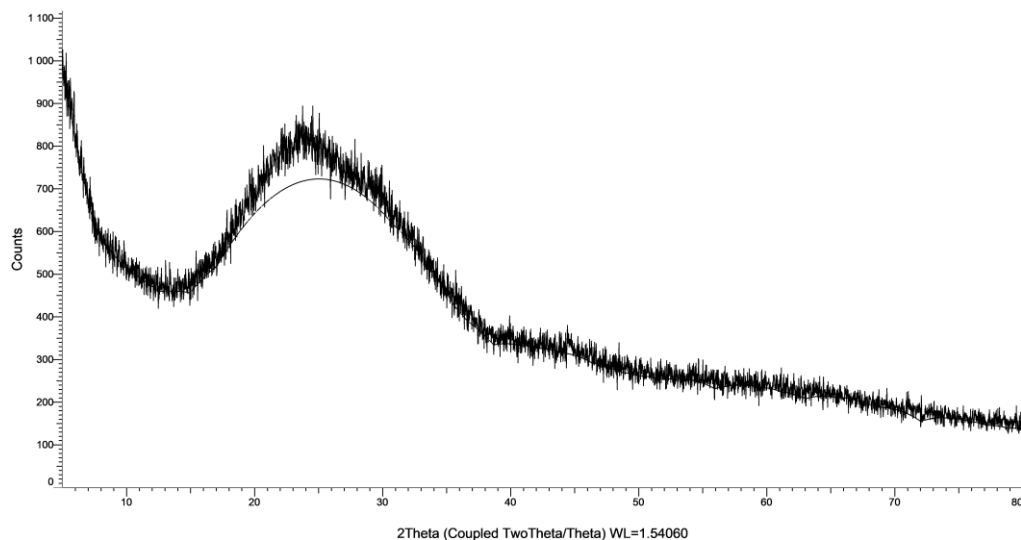


Figura 5.2 - DRX obtido do pó de vidro



Em contrapartida, os restantes pós têm uma estrutura cristalina e os picos observados representam os cristais presentes na sua estrutura.

Quanto à Figura 5.3 foi possível verificar a presença de quartzo, potássio mica e muscovita. Tal como se verificou no DRX do pó de betão, o halo obtido também é praticamente inexistente, o que se traduz igualmente numa estrutura cristalina e bem definida.

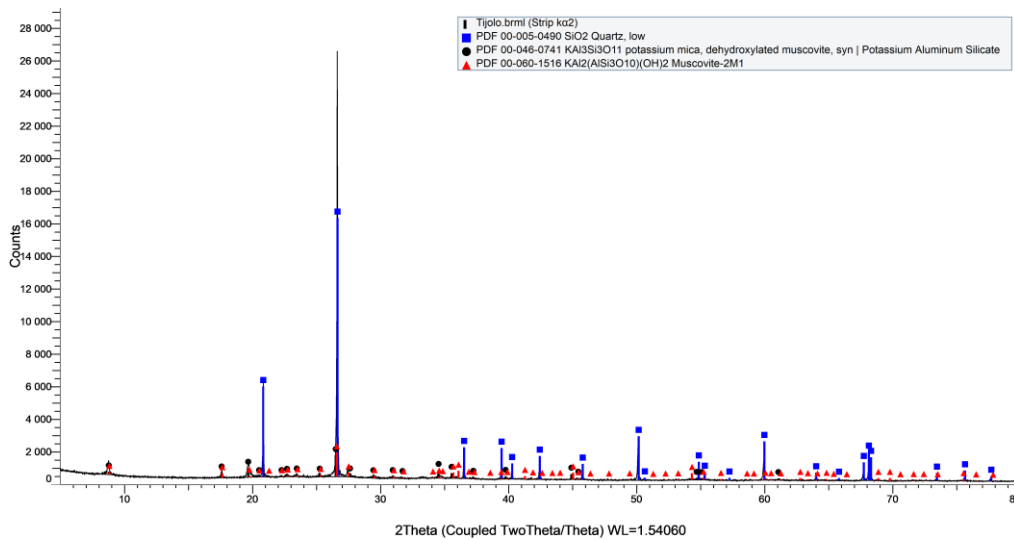


Figura 5.3 – DRX obtido do pó de tijolo

Pela Figura 5.4 verifica-se a presença de quartzo e mulite.

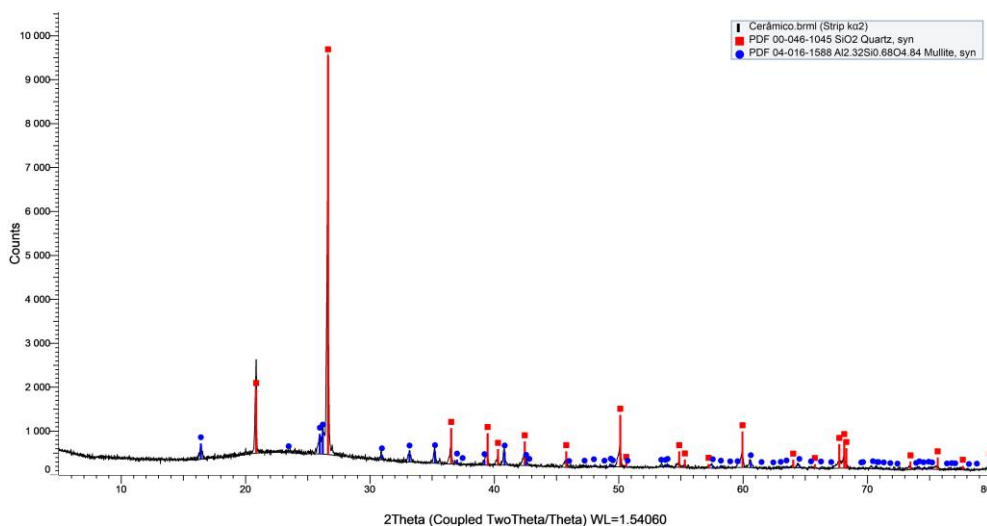


Figura 5.4 - DRX obtido do pó de cerâmico

Quanto ao DRX obtido do pó de cerâmico, neste já é possível detetar um halo, o que pode significar que parte do material não terá uma estrutura completamente cristalina.

Comparando o pó de cerâmico com o pó de betão e tijolo, a estrutura não é tão cristalina como a verificada nesses pós, mas também não é tão amorfa como na encontrada no pó de vidro. Figura 5.2.

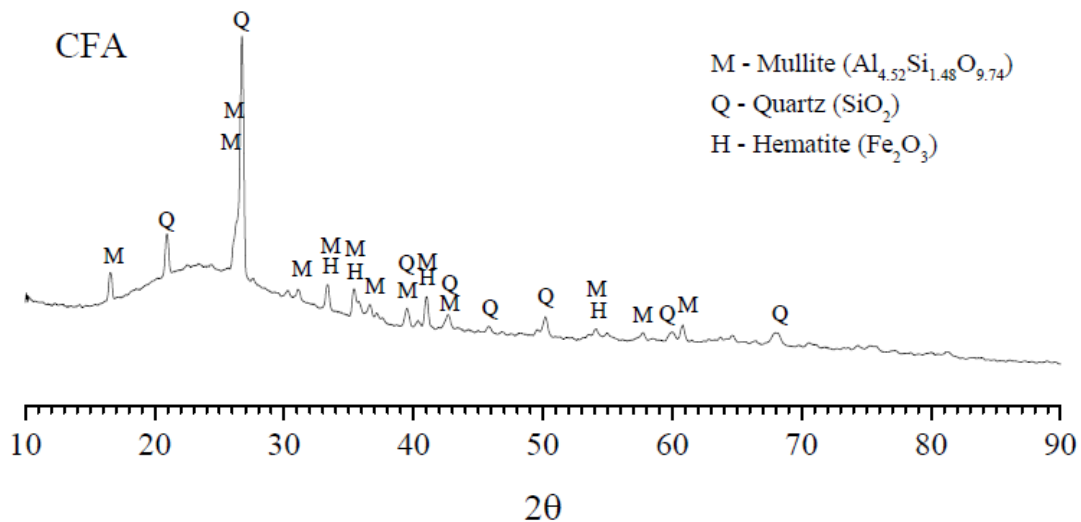


Figura 5.5 - DRX obtido da cinza volante

Na Figura 5.5, verifica-se que a cinza volante tem na sua constituição mulite, quartzo e hematite. Através da curva apresentada na Figura 5.5, é possível concluir que a cinza volante tem uma estrutura mais amorfa que a verificada nos restantes resíduos, com a exceção do vidro, devido ao halo que esta apresenta.

## 5.2. EDS

Tendo os pós analisados recorrendo a esta técnica, os resultados obtidos podem ser observados através da seguinte figura:

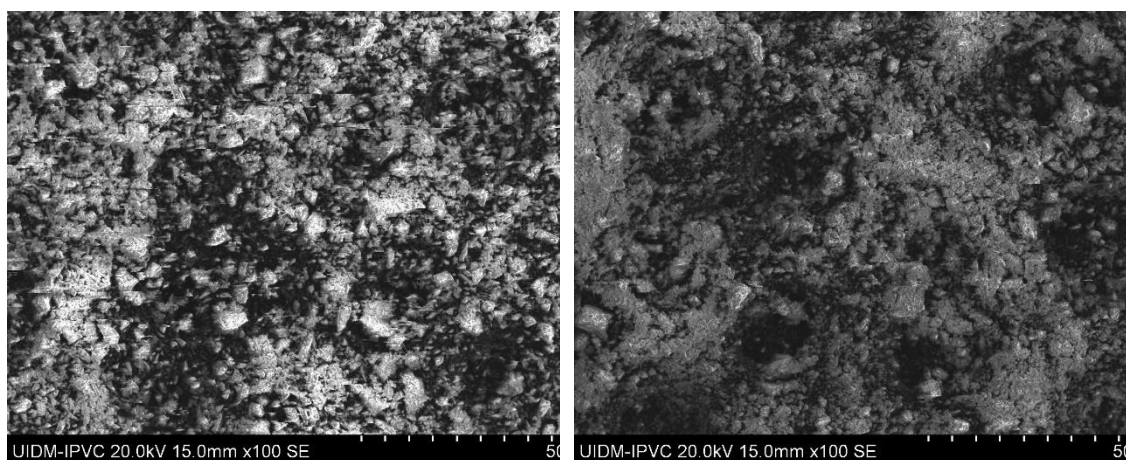
Quadro 5.1 - Resultados obtidos através do ensaio EDS nos materiais em estudo

Elementos químicos	Elementos Químicos Compostos em óxidos (%)				
	Tipos de Resíduo				
	Cinza Volante	Tijolo	Cerâmico	Vidro	Betão
Na <sub>2</sub> O	1,43	0,42	1,34	14,43	1,09
MgO	2,11	1,59	0,18	0,82	0,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,79	25,39	23,74	2,43	11,03
SiO <sub>2</sub>	59,55	58,83	64,74	64,95	55,47
K <sub>2</sub> O	3,10	4,13	5,85	0,31	4,06
CaO	0,81	0,50	0,62	15,73	21,91
TiO <sub>2</sub>	1,15	1,22	0,68	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,06	7,92	2,86	1,34	5,45

Através da análise do Quadro 5.1 é possível verificar que nos 5 materiais em estudo, o elemento químico com maior percentagem é a sílica. Também se verifica uma presença acentuada de alumina em todos os materiais, com a exceção do vidro. Por fim, destaca-se a presença em maior quantidade de óxido de cálcio no pó de vidro e betão e também de óxido de sódio no vidro.

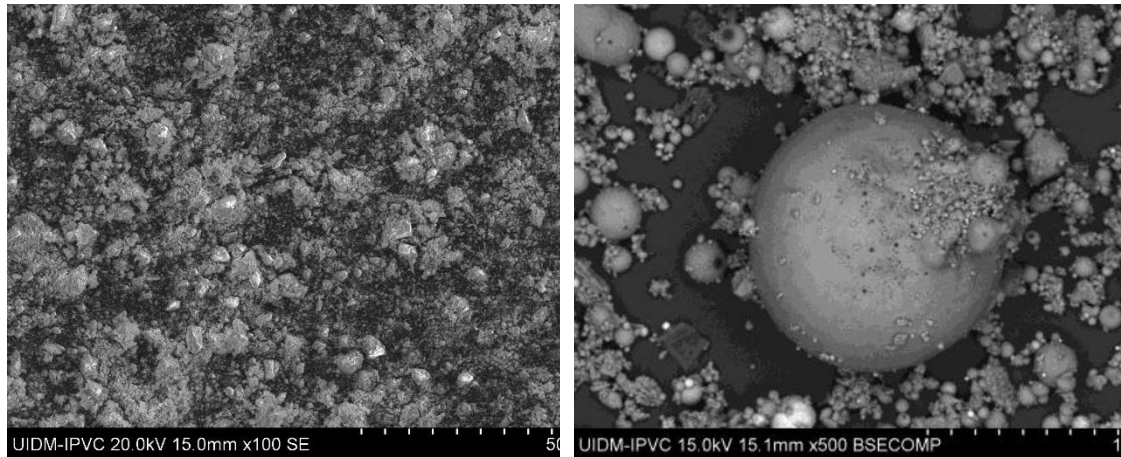
Além destes valores, aquando da realização dos EDS, o MEV também fornece imagens microscópicas da estrutura de cada pó em estudo.

Seguem-se alguns exemplos das imagens obtidas, como se observa na Figura 5.6, com uma ampliação de 100X.



a)

b)



c)

d)

Figura 5.6 – a) Foto microscópica do pó de vidro; b) Foto microscópica do pó de cerâmico; c) Foto microscópica do pó de tijolo; d) Foto microscópica da cinza volante

Nas imagens microscópicas poderemos comentar a sua forma apresentada relacionada com a estrutura de cada material. A cinza volante apresenta uma forma circular bem definida, o que não se verifica com os restantes materiais. Este fator poderá estar diretamente relacionado com os valores obtidos nas resistências mecânicas, nos quais se verificou maior resistência nas misturas compostas por 100% de cinzas volantes.

### 5.3. Resistência Mecânica à Compressão

Durante a presente dissertação, foram realizados ensaios em centenas de provetes cúbicos, provenientes das várias misturas estudadas nas diferentes fases. Por uma questão prática e para uma leitura mais fácil, apenas serão apresentados os resultados relevantes de cada etapa e as respetivas análises.

Quadro 5.2 - Resumo dos resultados obtidos da resistência à compressão aos 7 dias com diferentes temperaturas de cura

Modulo Molar [Si/Al - Na/Si]	Temperatura de Cura (°C)	Mistura	Tensão de rotura à compressão (MPa)	Desvio Padrão	CV
5.0 - 0.2 T <sub>AMB.</sub>	Ambiente	M1	3.8	0.5	13%
		M2	1.6	0.1	9%
		M3	0.0	0.0	45%
		M4	1.5	0.1	5%
		M5	0.4	0.1	25%
		M6	-	-	-
		M7	3.5	0.7	20%
		M8	1.0	0.2	23%
		M9	-	-	-
5.0 - 0.2 T <sub>40 °C</sub>	40	M1	11.6	1.2	10%
		M2	7.8	0.5	7%
		M3	7.0	0.3	4%
		M4	9.4	0.7	7%
		M5	2.0	0.2	11%
		M6	15.0	1.7	11%
		M7	18.2	1.9	10%
		M8	3.2	0.3	10%
		M9	2.5	0.1	6%
5.0 - 0.2 T <sub>60 °C</sub>	60	M1	9.8	1.4	15%
		M2	12.5	1.5	12%
		M3	3.1	0.5	15%
		M4	2.9	0.3	12%
		M5	8.6	0.9	10%
		M6	5.4	1.2	23%
		M7	9.8	1.5	16%
		M8	0.7	0.0	7%
		M9	12.3	1.7	14%
5.0 - 0.2 T <sub>80 °C</sub>	80	M1	8.0	0.3	4%
		M2	15.4	0.9	6%
		M3	22.5	1.5	7%
		M4	8.3	1.1	13%
		M5	12.4	1.5	12%
		M6	12.9	1.2	10%
		M7	23.0	2.2	10%
		M8	16.9	1.4	8%
		M9	28.2	5.0	18%

Assim, a primeira fase iniciou-se com um estudo de várias misturas a diferentes temperaturas, com o objetivo de determinar qual a temperatura que conduzia a melhores resultados. De notar que na primeira fase não foram utilizados os diferentes materiais em pó, sendo a cinza volante o único precursor utilizado.

Através do Quadro 5.2 é possível concluir que a cura térmica a 80°C conduz a resistências à compressão, ao fim de 7 dias, superiores às restantes temperaturas de cura. Também é possível observar quais os módulos molares otimizados em cada mistura, verificando-se que, para uma cura térmica a 80°C, os módulos molares mantêm-se praticamente constantes, o que traduz que a mistura já está quase nos níveis de melhor desempenho. De realçar que os valores dos módulos otimizados foram obtidos através do *software Minitab*.

Com a temperatura de cura definida em 80°C, verificou-se que alguns provetes apresentaram fissuras devido a retração durante a cura. Assim, tornou-se imperativo fazer um estudo complementar para determinar quais as condições de cura mais adequadas para realizar as misturas.

Quadro 5.3 - Resumo da resistência à compressão do estudo de curas realizado

Módulo molar [Si/Al - Na/Si]	Mistura	Tempo de cura (d)	Tensão média à compressão (MPa)	Desvio padrão	CV (%)
[4.97 - 0.2]	6H CP SHR	7	45.15	3.58	7.90%
		28	54.24	4.24	7.80%
[4.97 - 0.2]	24H CP CHR	7	50.86	3.68	7.20%
		28	51.17	4.15	8.10%
[4.97 - 0.2]	24H CP SHR	7	22.17	2.18	9.80%
		28	22.41	1.55	6.90%
[4.97 - 0.2]	24H SP SHR	7	26.65	2.21	8.30%
		28	37.16	4.61	12.40%

No Quadro 5.3 são apresentados os valores da resistência à compressão obtidos para as 4 condições de cura em estudo, para os 7 dias e 28 dias. Como pode ser observado, constata-se que as duas condições que melhores resultados apresentaram foram: 6 horas em estufa a 80°C, com película aderente e sem humidade relativa e 24 horas em estufa a 80°C, com película aderente e com humidade relativa de 100%.

Apesar das resistências das 6H CP SHR comparadas com as 24H CP CHR serem semelhantes, optou-se por escolher a de 6 horas em estufa a 80°C, com película aderente e sem humidade relativa, uma vez que esta apresenta uma cura mais rápida, com condições menos exigentes e também é aquela que consome menos energia.

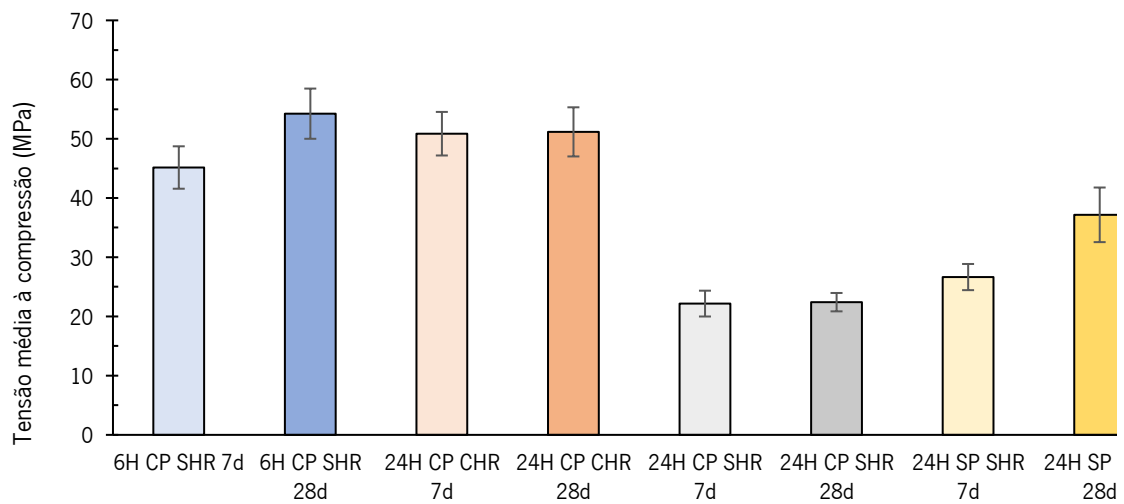


Figura 5.7 – Resumo da resistência à compressão do estudo de curas realizado

Quanto à segunda fase, destaca-se a introdução dos pós dos diferentes materiais como adições.

No Quadro 5.4 seguem os resultados da resistência à compressão obtidos das misturas com as melhores percentagens resultantes das adições de pós dos diferentes materiais, para os 7 dias e 28 dias.

Através da análise do Quadro 5.4, destaca-se que a adição de pó de tijolo obteve melhores resultados para uma percentagem de substituição de 50%, ao contrário das restantes, cujas percentagens que conduziram a melhores resultados de resistência à compressão foram de 20% de substituição.

Quadro 5.4 - Resumo dos resultados obtidos da resistência à compressão para os diferentes pós em estudo

Módulo molar [Si/Al - Na/Si]	Mistura	Tempo de cura (d)	Tensão média à compressão (MPa)	Desvio padrão	CV (%)
[4.97 - 0.2]	100%CV	7	45.15	3.58	7.90%
		28	54.24	4.24	7.80%
	20% R <sub>b</sub>	7	14.89	1.41	9.50%
		28	15.94	1.60	10.00%
	50% R <sub>t</sub>	7	9.64	0.71	7.40%
		28	25.26	1.89	7.50%
	20% R <sub>c</sub>	7	21.91	1.36	6.20%
		28	27.85	2.78	10.00%
	20% R <sub>v</sub>	7	18.01	0.82	4.50%
		28	26.84	2.31	8.60%

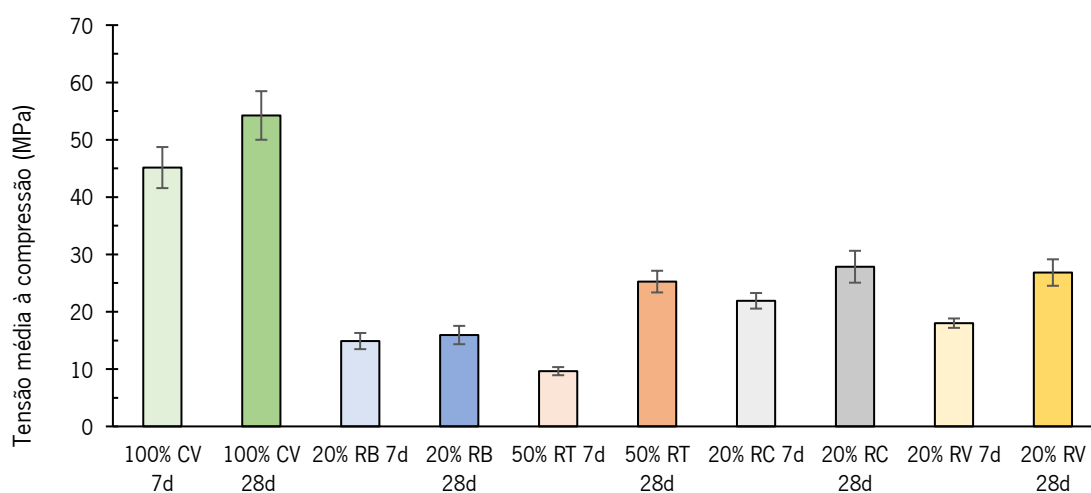


Figura 5.8 – Resumo dos resultados obtidos da resistência à compressão para os diferentes pós em estudo

Analisando a Figura 5.8, começa-se por destacar que as misturas preparadas com 100% de cinza volante foram as que conduziram a melhores resultados, tendo sido conseguidos valores de resistência à compressão na ordem dos 54 MPa (aproximadamente o dobro do da melhor mistura com pós). Por outro lado, a utilização de 20% pó de betão produziu os resultados mais baixos deste estudo, com uma resistência à compressão na ordem dos 15 MPa. Quanto às restantes misturas, mais precisamente ao pó de cerâmico, pó de tijolo e pó de vidro, cujas percentagens de substituição foram de 20%, conduziram a resultados similares, estando estes compreendidos entre os 25 MPa e os 27 MPa.



Os valores da resistência à compressão mencionados anteriormente dizem respeito aos ensaios realizados aos 28 dias, pois esta é a idade de referência.

#### 5.4. Resistência Mecânica à Flexão

Analogamente ao processo adotado para os ensaios de resistência à compressão, foram testadas 5 misturas diferentes, sendo estas as que contêm os 4 pós em estudo e a de referência, composta por 100% de cinza volante.

Como referido anteriormente, foi realizado um estudo para determinar qual a melhor cura a aplicar nos provetes em estudo. Os resultados obtidos para a resistência à flexão para os ensaios realizados aos 7 dias e aos 28 dias são apresentados no Quadro 5.5.

Quadro 5.5 - Resumo da resistência à flexão do estudo de curas realizado para uma mistura composta por 100% CV

Módulo molar [Si/Al - Na/Si]	Mistura	Tempo de cura (d)	Tensão média à flexão (MPa)	Desvio padrão	CV (%)
[4.97 - 0.2]	6H CP SHR	7	3.89	0.12	3.00%
		28	4.03	0.51	12.70%
[4.97 - 0.2]	24H CP CHR	7	4.59	0.21	4.60%
		28	3.58	0.30	8.50%
[4.97 - 0.2]	24H CP SHR	7	2.22	0.10	4.70%
		28	0.61	0.18	30.60%
[4.97 - 0.2]	24H SP SHR	7	3.06	0.24	7.70%
		28	1.83	0.16	8.70%

Analisando a Figura 5.9, verifica-se que os melhores resultados obtidos para a resistência à flexão correspondem às curas que também conduziram aos melhores resultados para a resistência à compressão, o que se traduz numa maior confiança na escolha adotada, isto é, a cura durante 6h em estufa a 80°C, com película e sem controlo da humidade relativa. Curiosamente, esta cura foi a única na qual se verificou um aumento de resistência à flexão entre os 7 dias e os 28 dias.

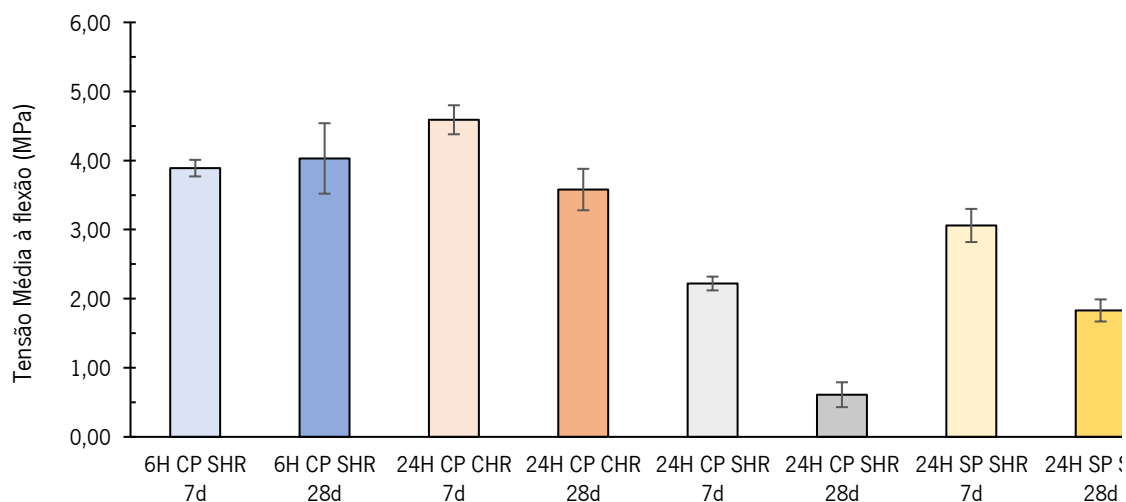


Figura 5.9 – Resumo da resistência à flexão do estudo de curas realizado para uma mistura composta por 100% CV

Quanto à segunda fase, isto é, numa fase em que já estavam determinadas quais as melhores condições de cura a aplicar nos provetes, são apresentados os resultados obtidos dos ensaios de resistência à flexão obtidos para os 4 pós em estudo, para os 7 dias e 28 dias.

Quadro 5.6 - Resumo dos resultados obtidos da resistência à flexão para os diferentes pós em estudo

Módulo molar [Si/Al - Na/Si]	Mistura	Tempo de cura (d)	Tensão média à flexão (MPa)	Desvio padrão	CV (%)
[4.97 - 0.2]	100%CV	7	3.89	0.12	3.00%
		28	4.03	0.51	12.70%
	50% R <sub>b</sub>	7	0.69	0.06	9.35%
		28	1.61	0.21	12.93%
	50% R <sub>t</sub>	7	1.14	0.04	3.30%
		28	2.45	0.16	6.40%
	50% R <sub>c</sub>	7	0.87	0.02	1.80%
		28	2.67	0.18	6.70%
	50% R <sub>v</sub>	7	0.93	0.07	7.60%
		28	2.32	0.09	4.10%

Através da análise da Figura 5.9, verifica-se que, tal como nos resultados obtidos para a resistência à compressão, os melhores resultados foram obtidos para a mistura de referência, isto é, para a

mistura composta por 100% de cinza volante, cuja resistência à flexão obteve valores a rondar os 4 MPa.

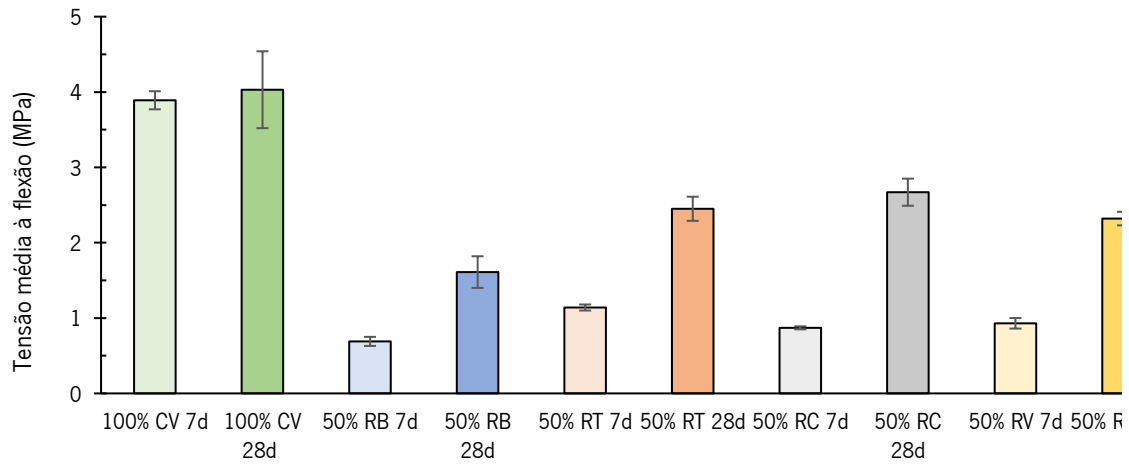


Figura 5.10 – Resumo dos resultados obtidos da resistência à flexão para os diferentes pós em estudo

Também se realça que os resultados apresentados para a resistência à flexão apresentam uma substituição de 50% de cada pó, coisa que só se verificou para o pó de tijolo na resistência à compressão, pois foram os que apresentaram os resultados mais satisfatórios aos 28 dias. Os resultados apresentados com uma substituição de 50% justifica-se pelo facto de este valor apresentar os valores de resistência à flexão superior à verificada em todas as outras percentagens em estudo ( 5%, 10% e 20%), para todos os pós.

### 5.5. Densidades

Os resultados obtidos para o cálculo das densidades foram os seguintes apresentados no Quadro 5.7.

Quadro 5.7 - Valores da densidade obtidos dos materiais em estudo

Propriedades físicas	Material				
	Cerâmico	Tijolo	Vidro	Betão	Cinza Volante
Densidade média (kg/m³)	2587,17	2682,24	2600,81	2500,56	2352,78
Desvio Padrão (kg/m³)	19,84	7,11	6,91	0,00	2,78

Coefficiente de Variação (%)	0,77%	0,27%	0,27%	0,00%	0,12%
------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Através da Figura 5.11 é possível comprovar que os valores da densidade obtidos para as 5 misturas são bastante próximos uns dos outros e são de acordo com os valores esperados.

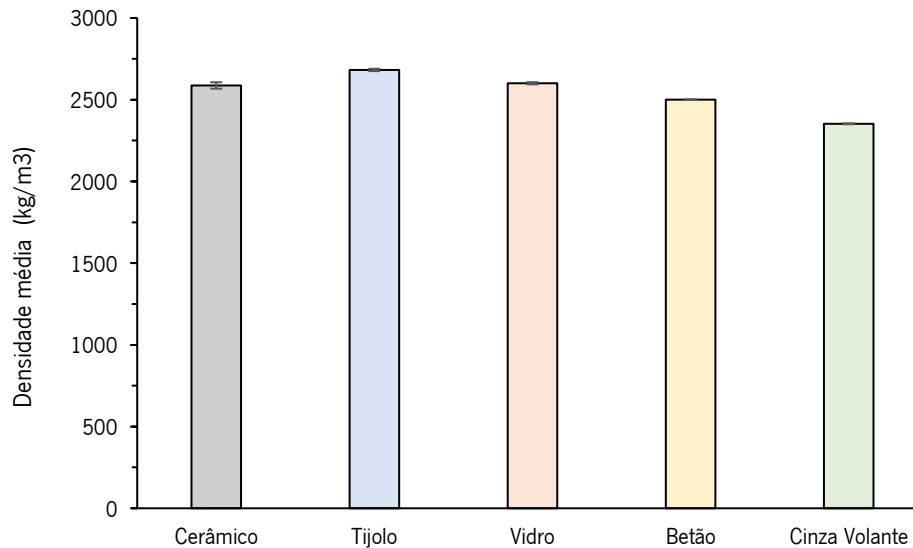


Figura 5.11 - Gráfico com os valores da densidade obtidos de cada material em estudo

## 5.6. Absorção por Imersão

Os ensaios da absorção por imersão para as 5 misturas foram realizados em provetes com mais de 28 dias de idade, não havendo a possibilidade de realização aos 7 e 28 dias. Os valores são apresentados na seguinte Figura 5.12.

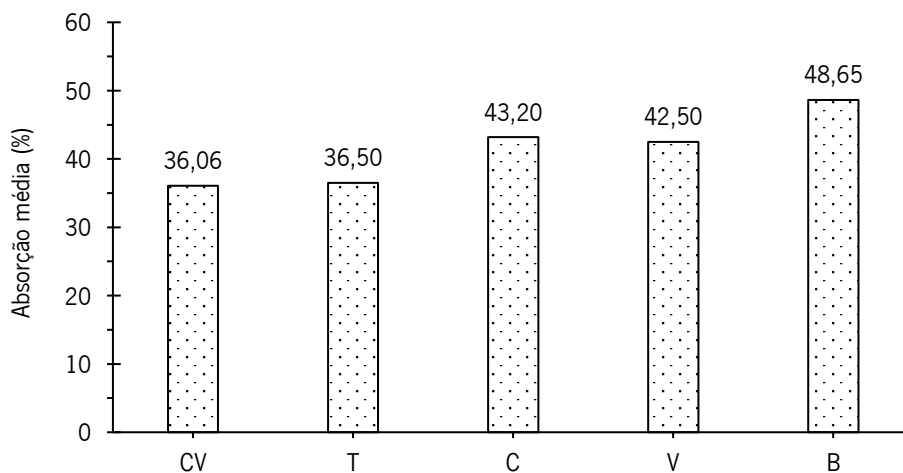


Figura 5.12 – Resultados da absorção por imersão

Através da análise da Figura 5.12, é possível concluir que o valor mais elevado foi observado para os provetes compostos por resíduo de betão, a rondar os 48%, e o valor mais baixo está presente para os provetes realizados com 100% de CV, cujo valor ronda os 36%. Quanto aos restantes valores, mais precisamente os que correspondem às misturas compostas por 20% de pó de tijolo, 20% de pó de cerâmico e 20% de pó de vidro, verifica-se que os valores estão compreendidos entre a CV e o resíduo de Betão.

De uma maneira geral, os valores da absorção por imersão são congruentes com as resistências mecânicas obtidas e permitem observar que a incorporação de adições reduz significativamente o desempenho das composições, aumentando a sua porosidade aberta. Tal deverá ser devido à diminuição do ligante nas composições (CV), substituído por um material que, aparentemente, se comporta como inerte, ou muito mais perto disso. Mais ainda, os valores obtidos são bastante elevados para valores de referência de pastas. No entanto, estes valores justificam-se devido ao ganho de microfendilhação e evolução da retração excessiva ao longo do tempo, sendo normais para este tipo de materiais ativados alcalinamente.

## 5.7. Retração

As medições para determinar a retração foram realizadas ao longo de 3 meses, iniciando-se no momento em que foram retirados da estufa, no qual se efetuaram medições de hora a hora, sendo

que, ao longo do tempo, o intervalo entre cada medição foi aumentando. Lembra-se que foram selados provetes, recorrendo à utilização de parafina, de maneira a tentar perceber o quanto é que o facto de o provete estar ou não selado pode influenciar os valores de retração.

Assim, os resultados da retração obtidos para as 5 misturas são apresentados na Figura 5.13 e na Figura 5.14.

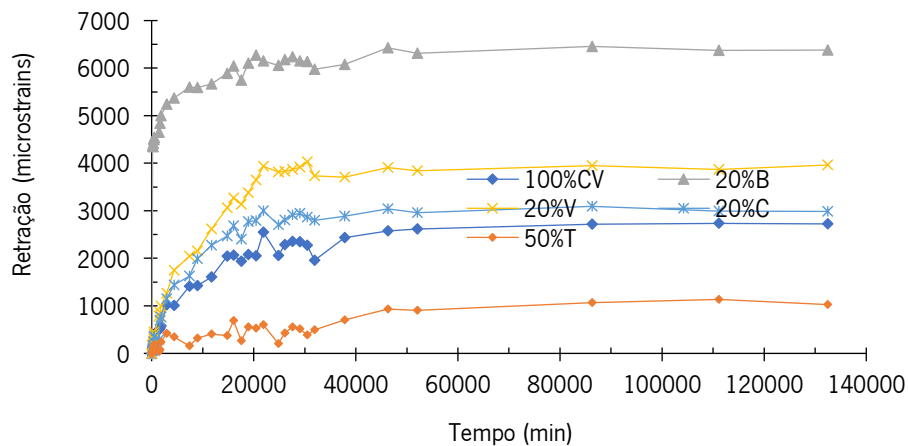


Figura 5.13 – Resultados da retração em provetes não selados (retração total)

Na Figura 5.13 é possível verificar que a retração no provete com 50% de pó de tijolo tem valores de retração muito inferiores aos demais, tendo o seu valor máximo 1136 microstrains. Por sua vez, para os provetes verifica-se que estão com valores próximos entre si, com a exceção do contendo resíduos de betão.

Analisando a Figura 5.14 é possível constatar que todas as misturas, com a exceção do betão, possuem valores de retração autógena (provetes selados) bastante similares entre si.

Analisando ambas as condições de selagem, é possível afirmar que a retração em provetes selados é inferior à observada em provetes não selados, isto para as 5 misturas em estudo.

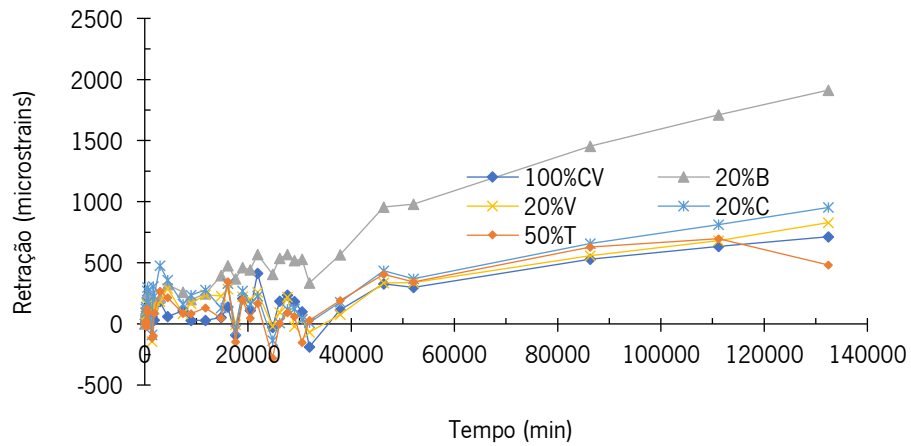


Figura 5.14 – Resultados da retração em provetes selados

Também é possível constatar que, tanto para os provetes selados como para os não selados, o betão foi aquele que apresentou maiores valores de retração, no qual se verificou um máximo de 6456 microstrains para provetes não selados e 1913 microstrains para provetes selados. A elevada retração autógena dos provetes com resíduos de betão explica a mais elevada retração total e pode ser devido à presença de grãos de cimento que ainda não tinham hidratado e que só agora reagiram.

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1. Introdução

Como objetivo desta dissertação estava definido averiguar a viabilidade da introdução de resíduos de construção e demolição em pastas compostas por cinza volante, com o intuito de encontrar uma alternativa à utilização do cimento numa primeira instância e também encontrar alternativas para resíduos provenientes da área da construção, permitindo assim a possibilidade de encontrar soluções com uma menor pegada ecológica.

Sendo os geopolímeros uma classe de materiais que permitem obter grandes resistências em idades precoces, a ativação alcalina surge com uma alternativa viável, pois permite o alcance de resistências bastante elevadas, mesmo com materiais menos convencionais.

Assim, começou-se por dimensionar e fabricar 9 misturas com base na utilização de 100% de cinza volante, com o objetivo de as otimizar posteriormente, de maneira a obter as melhores resistências possíveis.

Tendo uma mistura otimizada, seguiu-se a parte da introdução dos resíduos em estudo (tijolo, vidro, cerâmico e betão), em diferentes percentagens, compreendidas entre os 5% e os 50%, de maneira a perceber se estes possuíam, ou não, uma boa sinergia com a cinza volante.

Para isso, foram realizados ensaios específicos, entre os quais se destacam o ensaio de resistência à compressão e o ensaio de resistência à flexão.

Como trabalho complementar, foi realizado um estudo de curas térmicas, para determinar quais as condições que melhor se adequam ao tipo de materiais em estudo e tentar perceber como é que a variação de certos fatores, tais como a humidade, a temperatura e o tempo de exposição afetam os valores das resistências mecânicas.

Por fim, foi produzido um exemplo de aplicação com os materiais estudados, tendo sido utilizado o material que melhor resultados obteve, ou seja, a mistura composta por 100% de cinza volante.



## 6.2. Principais Conclusões

As condições de cura são um fator bastante importante no desenvolvimento de materiais ativados alcalinamente. Neste caso, nos geopolímeros, devem ser tidas em conta as variáveis tempo, temperatura e humidade relativa. Verificou-se que, quanto maior for a temperatura aplicada, menor será o tempo de exposição em estufa necessário. Também, a utilização de película aderente foi um fator predominante no estudo, pois este permitiu que, durante o processo de cura em estufa, fosse possível reter água nos provetes, resolvendo assim os problemas de fissuração que existiam previamente devido à rápida evaporação de água e consequente retração.

Para as misturas compostas por 100% de cinza volante, na primeira fase foi obtida uma resistência à compressão de 28 MPa aos 7 dias de idade, para uma cura térmica de 80°C em estufa, sem a utilização de película. A introdução de película permitiu aumentar a resistência à compressão aos 7 dias de 45 MPa, o que significa um aumento de 60%. Aos 28 dias de idade verificou-se um aumento da resistência à compressão para os 54 MPa, ou seja, um acréscimo de 20%. Este é um comportamento típico nos materiais ativados alcalinamente, nos quais a resistência aumenta bruscamente nas idades menores, mas, ao longo do tempo, tende a estabilizar.

Por outro lado, a substituição parcial da cinza volante por resíduos provocou um decréscimo em todas as resistências à compressão, tanto aos 7 dias, como aos 28 dias. Verificou-se que, com a exceção do tijolo, que exibiu melhores resultados de resistência à compressão nos provetes cuja substituição foi de 50% de pó de tijolo, todos os resíduos se comportaram melhor mecanicamente quando se substituíram 20% da cinza volante pelos pós dos resíduos.

Assim, para a mistura de referência, que aos 28 dias de idade apresentou uma resistência à compressão de 54 MPa, a substituição de 50% da cinza volante por pó de tijolo permitiu alcançar resistências de 25 MPa, ou seja, só foi possível obter 46% da resistência à compressão, quando comparada com a de referência.

Quanto à substituição de 20% da cinza volante por pó de vidro e pó de cerâmico, foi possível obter resistências à compressão a rondar os 27 MPa, ou seja, 50% da conseguida utilizando apenas cinza volante. Apesar da resistência à compressão ser metade da conseguida originalmente, estas resistências são interessantes e podem permitir uma aplicação deste tipo de resíduos em produtos cuja resistência à compressão requerida não seja tão exigente.

Os valores de resistência à compressão obtidos na substituição de 20% de cinza volante por resíduo de betão foram os mais baixos, apresentando valores, aos 28 dias, a rondar os 15 MPa, o que representa sensivelmente 28% da resistência obtida pela mistura de referência e que parece indiciar alguma incompatibilidade entre este resíduo e a ativação alcalina efetuada.

### 6.3. Desenvolvimentos Futuros

Ao longo do desenvolvimento deste estudo foram surgindo ideias às quais não foi possível dar a devida atenção, entre os quais se destacam:

- Estudo relativo ao tempo de presa utilizando como ativadores alcalinos uma mistura de silicato de sódio e hidróxido de sódio e como precursor a cinza volante;
- Estudo de materiais ativados alcalinamente com a introdução de outros resíduos provenientes da área da construção civil;

Estudo de materiais ativados alcalinamente, tendo como fonte precursora a cinza volante e como ativador alcalino a mistura de silicato de sódio e hidróxido de sódio, introduzindo resíduos provenientes da área da construção civil e adicionando fibras de vidro.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Lehne and F. Preston, *Chatham House Report Making Concrete Change Innovation in Low-carbon Cement and Concrete #ConcreteChange*.
- [2] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications / Joseph Davidovits.*, no. April. 2011.
- [3] J. Davidovits, "Geopolymers - Inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [4] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, and A. Fernández-Jiménez, "A review on alkaline activation: New analytical perspectives," *Mater. Constr.*, vol. 64, no. 315, 2014.
- [5] C. G. S. Severo, D. L. Costa, I. M. T. Bezerra, R. R. Menezes, and G. A. Neves, "Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 82, pp. 55–67, 2013.
- [6] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [7] A. Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro, and A. Palomo, "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3055–3065, 2007.
- [8] J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, and D. G. Brice, "Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 1, no. 1, pp. 145–155, 2010.
- [9] A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, and A. Arteaga, "Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 52, no. 3, pp. 945–955, 1998.
- [10] S. A. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez, A. L. Pedraza, J. L. Provis, E. D. Rodriguez, and S. Delvasto, "Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–8, 2011.
- [11] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, pp. 2043–2056, 2011.
- [12] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements," *Fuel*, vol. 82, no. 18, pp. 2259–2265, 2003.
- [13] S. D. Wang and K. L. Scrivener, "Hydration products of alkali activated slag cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 3, pp. 561–571, 1995.
- [14] R. J. Myers, S. A. Bernal, R. San Nicolas, and J. L. Provis, "Generalized structural description of C-(N)-A-S-H gels: The crosslinked substituted tobermorite model," *Langmuir*, vol. 29, p. 5494, 2013.
- [15] A. Ferra, "Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in.pdf," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 8, pp. 1389–1394, 2003.
- [16] J. I. Escalante-García, A. F. Fuentes, A. Gorokhovskiy, P. E. Fraire-Luna, and G. Mendoza-Suarez, "Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 12, pp. 2148–2153, 2003.
- [17] M. T. Carrasco, "Manuel Torres Carrasco," 2015.
- [18] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, *Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, 1st ed. 20. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [19] T. da S. Rocha, "Ativadores Alcalinos E Seus Comportamentos Frente À Elevação da Temperatura," 2017.
- [20] A. Manuel and F. Marinho, "Alexandre Manuel Fonseca Marinho OTIMIZAÇÃO DE

- COMPOSIÇÕES ATIVADAS ALCALINAMENTE,” 2019.
- [21] F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, “Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 29, pp. 512–519, 2012.
- [22] R. J. Flatt, N. Roussel, and C. R. Cheeseman, “Concrete: An eco material that needs to be improved,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 11, pp. 2787–2798, 2012.
- [23] S. V. Petrenko and K. S. Pitzer, “Thermodynamics of aqueous NaOH over the complete composition range and to 523 K and 400 MPa,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 18, pp. 3589–3595, 1997.
- [24] J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 3075–3085, 2005.
- [25] S. A. Bernal, J. L. Provis, R. Mejía de Gutiérrez, and J. S. J. van Deventer, “Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: effect of exposure conditions,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 48, no. 3, pp. 653–669, 2014.
- [26] J. R. V. Fogaça, “Hidróxido de Sódio.” [Online]. Available: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-inorganica/hidroxido-sodio.htm>. [Accessed: 12-Apr-2021].
- [27] L. Ferreira, “Soda Cáustica.” [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/LarissaFerreira33/soda-custica>. [Accessed: 12-Apr-2021].
- [28] G. S. De Azevedo, K. Strecker, A. G. De Araújo, and C. A. Da Silva, “Produção de geopolímeros à base de cinza volante usando soluções ativadoras com diferentes composições de Na<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,” *Cerâmica*, vol. 63, no. 366, pp. 143–151, 2017.
- [29] A. S. Vargas, D. C. C. Dal Molin, A. C. F. Vilela, S. Jalali, and J. C. Castro-Gomes, “Fly ash alkali-activated with NaOH and Ca(OH)<sub>2</sub> solution,” *Rev. Matéria*, vol. 12, no. 3, pp. 462–469, 2007.
- [30] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry,” *Mater. Construcción*, vol. 58, no. 291, pp. 35–52, 2008.
- [31] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development - Part II,” *Fuel*, vol. 86, no. 3, pp. 315–322, 2007.
- [32] M. A. Longhi, “Álcali-Ativação De Lodo De Caulim Calcinado E Cinza Pesada Com Ativadores Convencionais E Silicato De Sódio Alternativo,” *RILEM Bookseries*, vol. 16, no. June, p. 182, 2018.
- [33] “Basic Information on Water Glass,” 2014. [Online]. Available: <http://www.vodnisklo.cz/en/articles/basic-information-on-water-glass>. [Accessed: 12-Apr-2021].
- [34] G. Görhan and G. Kürklü, “The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 371–377, 2014.
- [35] P. Duxson and J. L. Provis, “Designing precursors for geopolymer cements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 12, pp. 3864–3869, 2008.
- [36] ASTM C618 - 19, “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.” ASTM, p. 5, 2019.
- [37] A. Palomo, A. Fernández-jiménez, S. Alonso, and A. Fernandez-jime, “Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products,” *J. ...*, vol. 1145, no. November 2015, pp. 1141–1145, 2008.
- [38] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, “Alkali-activated fly ashes: A cement for the

- future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, 1999.
- [39] A. Fernández-Jiménez, J. Y. Pastor, A. Martín, and A. Palomo, “High-temperature resistance in alkali-activated cement,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3411–3417, 2010.
- [40] D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw, and B. V. Rangan, “On the development of fly ash-based geopolymer concrete,” *ACI Mater. J.*, vol. 101, no. 6, pp. 467–472, 2004.
- [41] A. M. Mustafa Al Bakria, H. Kamarudin, M. Bin Hussain, I. Khairul Nizar, Y. Zarina, and A. R. Rafiza, “The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers,” *Phys. Procedia*, vol. 22, no. January, pp. 286–291, 2011.
- [42] AMP, “No Title,” *Plano de Ação para a Gestão Sustentável dos RCD na AMP*, 2020. [Online]. Available: [http://portal.amp.pt/media/documents/2020/09/21/1\\_Plano\\_de\\_Acao\\_para\\_os\\_RCD\\_versaofinal.pdf](http://portal.amp.pt/media/documents/2020/09/21/1_Plano_de_Acao_para_os_RCD_versaofinal.pdf). [Accessed: 13-Apr-2021].
- [43] Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, “DIRECTIVA 2008/98/CE de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas,” *J. Of. da União Eur.*, vol. 9, pp. 3–30, 2008.
- [44] R. A. Robayo-Salazar, J. F. Rivera, and R. Mejía de Gutiérrez, “Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 149, pp. 130–138, 2017.
- [45] R. A. Robayo, A. Mulford, J. Munera, and R. Mejía de Gutiérrez, “Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 128, pp. 163–169, 2016.
- [46] Y. Liu, C. Shi, Z. Zhang, and N. Li, “An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 144, no. February, pp. 297–309, 2019.
- [47] R. A. Robayo-Salazar, J. M. Mejía-Arcila, and R. Mejía de Gutiérrez, “Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials,” *J. Clean. Prod.*, vol. 166, pp. 242–252, 2017.
- [48] R. A. Robayo Salazar, R. Mejía de Gutiérrez, and A. J. Mulford Carvajal, “Producción de elementos constructivos a partir de residuos de ladrillo activados alcalinamente,” *Rev. Fac. Ing. (Rev. Fac. Ing.*, vol. 25, no. 43, pp. 21–30, 2016.
- [49] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, “Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, pp. 98–106, 2013.
- [50] N. R. Rakhimova and R. Z. Rakhimov, “Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste,” *Mater. Des.*, vol. 85, pp. 324–331, 2015.
- [51] J. R. R. Silva and K. F. Portella, “Caracterização Físico-Química de Massas Cerâmicas e suas Influências nas Propriedades Finais de Revestimentos Cerâmicos,” *Cerâmica Ind.*, vol. 10, no. 5/6, pp. 12–18, 2005.
- [52] A. de Sousa Coutinho, *Fabrico e propriedades do betão*, 2nd ed. Lisboa, 1988.
- [53] N. A. Jaya, M. M. Al Bakri Abdullah, and R. Ahmad, “Reviews on clay geopolymer ceramic using powder metallurgy method,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 803, pp. 81–87, 2015.
- [54] M. Oliveira, “Caracterização do Comportamento Mecânico de Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina ; Evolução Temporal e Composição de Activador,” *Diss. Mestr. em Eng. Civ.*, p. 80, 2014.
- [55] M. V. C. Barbosa, “O betão : Definição , caracterização e propriedades,” pp. 1–171, 2013.
- [56] E. N. Kani and A. Allahverdi, “Investigating shrinkage changes of natural pozzolan based geopolymer cementpaste,” *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 50–60, 2011.
- [57] P. Kamhangrittirong, P. Suwanvitaya, W. Witayakul, P. Suwanvitaya, and P. Chindaprasirt, “Factors influence on shrinkage of high calcium fly ash geopolymer paste,” *Adv. Mater.*

- Res.*, vol. 610–613, pp. 2275–2281, 2013.
- [58] M. O. Yusuf, M. A. Megat Johari, Z. A. Ahmad, and M. Maslehuddin, “Shrinkage and strength of alkaline activated ground steel slag/ultrafine palm oil fuel ash pastes and mortars,” *Mater. Des.*, vol. 63, pp. 710–718, 2014.
- [59] B. W. Jin and K. W. Lee, “A study of key management protocol for secure communication in Personal Cloud Environment,” *Int. J. Secur. its Appl.*, vol. 8, no. 5, pp. 303–310, 2014.
- [60] J. He, W. Bai, W. Zheng, J. He, and G. Sang, “Influence of hydrated lime on mechanical and shrinkage properties of alkali-activated slag cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 289, p. 123201, Jun. 2021.
- [61] NP EN 933-2, “Agregados peneiros.” IPQ, p. 7, 1999.
- [62] NP EN 196-1, “Métodos de ensaio de cimentos. Parte 3: Determinação das resistências mecânicas,” *Norma Portuguesa*. IPQ, Lisboa, p. 37, 2006.
- [63] LNEC E64, “Determinação da massa volúmica.” LNEC, Lisboa, 1974.
- [64] EN 1015-10:1999/A1:2006-EN, “Methods of test for mortar for masonry Part 10 : Determination of dry bulk.” BS, p. 1, 1999.
- [65] ASTM C490, “Standard practice for use of apparatus for the determination of length change of hardened cement paste , mortar , and concrete,” *Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials*. ASTM, pp. 1–5, 2017.