



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
ENGENHARIA

Estudo da lixiviação por medição de pH e condutividade elétrica de materiais de ativação alcalina

Versão final após defesa

Ana Catarina Cordeiro Fernandes

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Civil

(ciclo de estudos integrado)

Orientador: Prof. Doutor João Paulo de Castro Gomes
Coorientador: Prof. Doutor Manuel João Cordeiro Magrinho

Covilhã, Agosto de 2018

Agradecimentos

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

Ao Professor Doutor Manuel Magrinho do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, agradeço por toda colaboração quer enquanto coorientador científico do presente trabalho, quer no sentido de ajudar a ultrapassar as dificuldades surgidas ao longo deste trabalho.

Á Mestre Ana Paula Gomes do Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior, pelo apoio na determinação da composição de óxidos e na obtenção de imagem microscópica de todas as amostras preconizadas neste trabalho.

Agradece-se também o financiamento da Comissão Europeia no âmbito do projeto H2020-RISE-2014 “*REMINE - Reuse of Mining Waste into Innovative Geopolymeric-based Structural Panels, Precast, Ready Mixes and Insitu Applications*”, projecto no. 645696, coordenado pela Universidade da Beira Interior (PT).

Aos meus colegas de curso que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A toda a minha família que ao longo destes anos me deu o apoio e sempre esteve disponível para prestar toda a ajuda necessária.

Deixo um especial agradecimento aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio constante ao longo do meu trajeto académico, sem eles nada teria sido possível. Nunca esquecerei tudo o que fizeram por mim. Um muito obrigado.

Resumo

A aposta em materiais cimentícios alternativos ao cimento Portland, cuja produção é responsável por cerca de 7% das emissões globais de gases de efeito de estufa e, simultaneamente, em materiais obtidos a partir de resíduos minerais e industriais, produzidos em quantidades significativas nos Países em desenvolvimento, é cada vez mais necessária para a sustentabilidade do Planeta. Como tal, com o intuito de contribuir para os objetivos do Desenvolvimento Sustentável, promover a utilização de materiais residuais e reduzir o uso de cimento Portland, e que demonstrem bons comportamentos mecânicos, químicos, físicos e de durabilidade, surgem todos os dias estudos sobre novos materiais com base em ligantes de ativação alcalina.

Assim sendo este trabalho assenta sobre o estudo e caracterização de misturas de ativação alcalina, com diferentes percentagens mássicas de lamas residuais provenientes das Minas da Panasqueira, vidro moído e metacaulino. Nas misturas, as percentagens de lamas residuais utilizadas foram de 20%, 50%, 80% e 100%, de vidro moído de 10%, 20%, 50% e 100 % e de metacaulino de 10% e 100%.

De modo a avaliar as características das misturas efetuadas, procedeu-se à realização a um conjunto de ensaios. Para avaliar o comportamento mecânico das argamassas recorreu-se à realização de ensaios de resistência à compressão. Para analisar a composição química e a formação de compostos inorgânicos, efetuaram-se análises de Espectroscopia de dispersão de raio-x (EDX), Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR) e microscopia de eletrões retrodifundidos (BSE).

E, por fim, de modo a avaliar o comportamento das diferentes misturas, em termos de lixiviação, efetuaram medições simultâneas de condutividade elétrica e de pH.

Palavras-chave

Ativação alcalina; Lamas residuais; Vidro moído; Metacaulino, Resistência à compressão; Rácios; Lixiviação

Abstract

The bet on materials alternative to Portland cement is increasing. To promote the use of residual materials and reduce the use of Portland cement, and that demonstrate good mechanical, chemical, physical and durability behavior, studies on compositions with alkaline activating binders appear every day.

Therefore, this work is based on the study of mixtures with different percentages of residual sludge from Minas de Panasqueira, ground glass and metakaolin. The percentages of 20%, 50%, 80% and 100% residual slurries of 10%, 20%, 50% and 100% ground glass and of 10% and 100% metakaolin.

To evaluate the characteristics of the samples, a battery of tests was carried out.

To evaluate the mechanical behavior of the mortars using compressive strength tests.

To analyze the chemical composition and the formation of inorganic compounds were carried out by means of EDX, FTIR and BSE analyzes.

Finally, to evaluate the behavior of the samples in terms of leaching, they carried out simultaneous measurements of electrical conductivity and pH.

Keywords

Alkaline activation; Mining waste; Glass ground; Metacaulino, Compressive strength; Ratios; Leaching

Índice

Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objetivos do trabalho	2
1.3 Estrutura e conteúdo do trabalho	3
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	5
2.1 Enquadramento.....	5
2.2 Ativação alcalina	5
2.3 Cimento (tradicional) Portland versus ativação alcalina.....	9
2.4 Influência da temperatura e da cura	13
2.5 Resistência à compressão.....	14
2.6 Tipos de ativadores alcalinos	14
2.7 Misturas e percursores	16
2.8 Análise FTIR-ATR	17
2.9 Lixiviação - Condutividade e pH.....	18
Capítulo 3. Procedimento experimental.....	22
3.1 Descrição geral da metodologia	22
3.2 Preparação/processamento e caracterização dos materiais	23
3.2.1 Secagem em estufa das lamas residuais	24
3.2.2 Análise granulométrica	24
3.2.3 Limpeza das garrafas, da qual proveio o vidro	24
3.2.4 Moagem	25
3.2.5 Peneiração das lamas residuais e do vidro moído	25
3.2.6 Preparação dos hidróxidos de sódio e potássio	25
3.2.7 Produção e definição das misturas	26
3.2.8 Ensaios de resistência à compressão	30
3.2.9 Análise EDX	31
3.2.10. Análise da microestrutura, BSE	31
3.2.11. Estudo dos rácios entre elementos químicos	31

3.2.12. Estudo FTIR-ATR	32
3.2.13. Medição da condutividade elétrica e do pH (lixiviação)	32
3.3 Materiais - Origem e características químicas e físicas	33
3.3.1 Materiais precursores	33
3.3.1.1 Origem das lamas residuais.....	33
3.3.1.2 Origem do vidro	33
3.3.1.3 Origem do metacaulino	33
3.3.1.4 Características químicas dos precursores	33
3.3.2 Materiais ativadores.....	34
3.3.2.1 Considerações gerais	34
3.3.2.2 Caracterização do hidróxido de sódio e silicato de sódio.....	34
3.3.2.3 Caracterização do silicato de potássio e hidróxido de potássio	35
Capítulo 4. Análise de rácios molares	36
4.1 Enquadramento.....	36
4.2 Cálculo e análise de razões molares das misturas	39
4.2.1 Rácios obtidos com a folha de cálculo ALKAL MIX.....	39
4.2.2 Rácios obtidos com a folha de cálculo REMINE MIX.....	45
Capítulo 5. Resultados de ensaios e discussão.....	52
5.1 Análise granulométrica.....	52
5.2 Ensaio de resistência à compressão axial.....	52
5.2.1 Resistência à compressão versus rácios elementares	
a1) Misturas GEO, rácio Si/Al	56
a2) Misturas GEO, rácio Si/Ca	58
a3) Misturas GEO, rácio Si/Na	59
a4) Misturas GEO, rácio Si/K	60
b1) Misturas GEO, rácio Si/Al	61
b2) Misturas GEO, rácio Si/Ca	62
b3) Misturas GEO, rácio Si/Na	63
b4) Misturas GEO, rácio Si/K	64
c) Misturas GEO e GEOK com maior resistência e respetivos rácios.....	65
5.3 Análise dos elementos químicos, EDX	66
d) Cálculo de rácios EDX versus rácios REMINE MIX	68
5.4 Análise da microestrutura, BSE	69
5.5 Análise FTIR-ATR	78
5.6 Lixiviação - ensaios de condutividade elétrica e pH.....	93

5.6.1 Condutividade vs. rácios elementares para as misturas GEO	95
5.6.1 Condutividade vs. rácios elementares para as misturas GEO	96
Capítulo 6 - Síntese e conclusões	98
6.1 Conclusões.....	98
6.2 Propostas para trabalhos futuros.....	101
Referências	103
Anexos	107

Lista de Figuras

Figura 2. 1 Modelo conceptual de Duxson, adaptado de [7]	8
Figura 2. 2 Detalhe de ferrite de cálcio hidratada. Adaptado de [12]	10
Figura 2. 3 Detalhe do silicato de cálcio hidratado (1 e 2), presente numa amostra de escória EAF. Adaptado de [12]	11
Figura 2. 4 Detalhe do silicato de sódio dicálcico (1 e 3) e silicato tricálcico (2) numa amostra de escória LD. Adaptado de [12]	11
Figura 2. 5 Unidades base para a formação de ligantes de ativação alcalina. Adaptado de [15].	12
Figura 3.1 Exemplo de folha de cálculo das quantidades de materiais necessários para uma amostra (neste caso, GEO80L-10V-10MTC-10M), com a folha de cálculo GEOKAL MIX	27
Figura 3. 2 Homogeneização/mistura do ativador composto	28
Figura 3. 3 Colocação da mistura no molde	29
Figura 3. 4 Exemplo de provetes após desmoldagem (neste caso GEO80L-10V-10MTC-10M) ..	29
Figura 3. 5 Imagem das sondas de condutividade e pH durante as medições dos lixiviados de uma das misturas.	32
Figura 4. 1 Aplicações gerais de ligantes de ativação alcalina em função da razão Si/Al dos precursores. Adaptado de [44]	38
Figura 5.1 Resultado da análise granulométrica das lamas residuais.....	52
Figura 5.2 Evolução da resistência à compressão para cada uma das misturas GEO para as idades de 3, 7,14 e 28 dias.....	53
Figura 5.3 Evolução da resistência à compressão para cada uma das misturas GEOK para as idades de 3, 7,14 e 28 dias.....	55
Figura 5.4 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Al56	
Figura 5.5 Evolução da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Ca	58
Figura 5.6 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Na	59
Figura 5.7 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/K	60
Figura 5.8 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Al	61
Figura 5.9 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Ca	62
Figura 5.10 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Na	63

Figura 5.11 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/K	64
Figura 5.12 BSE GEO20L-80V-10M	70
Figura 5.13 BSE GEO50L-50V-10M-A	71
Figura 5.14 BSE GEO50L-50V-10M-B	71
Figura 5.15 BSE GEO80L-20V-10M	72
Figura 5.16 BSE GEO80L-10V-10MTC-10M.....	72
Figura 5.17 BSE GEO100L-10M-A	73
Figura 5.18 BSE GEO100L-10M-B	73
Figura 5.19 BSE GEO10MTC-10M-A	74
Figura 5.20 BSE GEO10MTC-10M-B	74
Figura 5.21 BSE GEOK20L-80V-10M	75
Figura 5.22 BSE GEOK50L-50V-10M-A.....	75
Figura 5.23 BSE GEOK80L-20V-10M	76
Figura 5.24 BSE para GEOK80L-10V-10MTC-10M.....	76
Figura 5.25 BSE GEOK 100L-10M.....	77
Figura 5.26 BSE para a GEOK100V-10M.....	77
Figura 5.27 BSE GEOK100MTC-10M.....	78
Figura 5.28 Representação da molécula e do arranjo espacial dos tetraedros formando a estrutura de ativação alcalina [6]	79
Figura 5.29 FTIR GEO20L-80V-10M.....	80
Figura 5.30 FTIR GEO50L-50V-10M.	81
Figura 5.31 FTIR GEO80L-20V-10M.	82
Figura 5.32 FTIR GEO80L-10V-10MTC-10M.....	82
Figura 5.33 FTIR GEO100L-10M.	83
Figura 5.34 FTIR GEO100V-10M.....	84
Figura 5.35 FTIR GEO100MTC-10M.	85
Figura 5.36 FTIR GEOk20L-80V-10M.	86
Figura 5.37 FTIR GEOk50L-50V-10M.	86
Figura 5.38 FTIR GEOk80L-20V-10M.	87
Figura 5.39 FTIR GEOk80L-10V-10MTC-10M.	88
Figura 5.40 FTIR GEOk100L-10M.....	88
Figura 5.41 FTIR GEOk100V-10M.	89
Figura 5.42 FTIR GEOk100MTC-10M.....	89
Figura 5.43 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEO com quantidade crescente de lamas das minas.	91
Figura 5.44 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEOK com quantidade crescente de lamas das minas.	91
Figura 5.45 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEO com quantidade crescente de lamas das minas.	92

Figura 5.46 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEOK com quantidade crescente de lamas das minas.	92
Figura 5.47 Condutividade para as diferentes amostras	94
Figura 5.48 Condutividade versus rácios elementares para as misturas GEO	95
Figura 5.49 Condutividade versus rácios elementares para as misturas GEOK	96

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Percentagem ponderada de óxidos existentes no Cimento Portland corrente Adaptado de [11]	10
Tabela 2.2 Resistência à compressão para ligantes de ativação alcalina produzidos com diferentes precursores e com curas a diferentes temperaturas.....	13
Tabela 2.3 Número de comprimento de onda característico para cada tipo de vibração. Adaptado de [31]	17
Tabela 2.4 Frequência de vibração de espectros infravermelhos, típicas de minerais e outros materiais orgânicos [21]	18
Tabela 2.5 Valores-limite de lixiviação para resíduos granulares inertes. Adaptado de [32] ..	19
Tabela 2.6 Valores limite de lixiviados para materiais granulares inertes. Adaptado [33]	20
Tabela 3.1 Nomenclatura e percentagens mássicas das misturas	30
Tabela 3.2 Composição e superfície específica dos materiais precursores.....	34
Tabela 3.3 Composição química dos ativadores hidróxido e silicato de sódio	34
Tabela 4.1 Comparação dos rácios obtidos com a folha de cálculo ALKAL MIX e os rácios propostos pelo autor Davidovits.....	40
Tabela 4.2. Parte 1. Comparação dos rácios obtidos com a folha de cálculo ALKAL MIX e os rácios propostos pelos autores Kamalloo et al. (Ra_2O/SiO_2 , Ra_2O/Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3).....	42
Tabela 4.3 Exemplo da folha de cálculo REMINE MIX (desenvolvida pelo Professor Doutor Manuel Magrinho do departamento de química da UBI).	46
Tabela 4.4 Resultados dos rácios obtidos pela folha de cálculo REMINE MIX.....	47
Tabela 4.5 Comparação dos rácios elementares obtidos com a folha de cálculo REMINE MIX e os rácios propostos pelos autores Davidovits e Kamalloo et al.	49
Tabela 5.1 Resultados dos ensaios de resistência à compressão das misturas GEO.....	53
Tabela 5.2 Resultados dos ensaios de resistência à compressão das misturas GEOK, para as idades de 3, 7, 14 e 28 dias.....	54
Tabela 5.3 Síntese dos rácios das 3 amostras com maiores valores de resistência à compressão	65
Tabela 5.4 Resultados do EDX de amostras GEO. Elementos O, Na, Al, Si, S e K.	66
Tabela 5.5 Resultados do EDX de amostras GEO. Elementos, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn e As.....	67
Tabela 5.6 Resultados do EDX de amostras GEOK. Elementos O, Na, Mg, Al, Si, S e K.....	67
Tabela 5.7 Resultados do EDX de amostras GEOK. Elementos, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn e As	68
Tabela 5.8 Rácios EDX versus rácios REMINE MIX.....	69
Tabela 5.9 Resultados dos ensaios de condutividade e de pH (lixiviação)	93

Lista de Acrónimos

BSE	Microscopia de elétrons retrodifundidos
EDX	Espectroscopia de dispersão de raio-x
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier com reflectância total atenuada
GEO	Misturas com ativador composto de hidróxido de sódio e silicato de sódio
GEOK	Misturas com ativador composto de hidróxido de potássio e silicato de potássio
L	Lamas residuais
MTC	Metacaulino
Ra	Álcali usado com ativador
V	Vidro moído

Capítulo 1. Introdução

1.1 Enquadramento

Nos últimos anos o estudo de ligantes de ativação alcalina tem sido cada vez mais preconizado pela Comunidade Científica. Estes ligantes apresentam características de grande durabilidade e uso destes torna-se mais económico do que o uso do tradicional cimento Portland, porque este requer muita energia na sua produção. Os ligantes de ativação alcalina para além de apresentarem características consideráveis de durabilidade, também são “*eco-friendly*”, pois, ao contrário do que acontece com o cimento Portland que é produzido com recurso a extração de meios naturais e a sua produção leva a elevada quantidade de emissões de CO₂ para a atmosfera (cerca de 7% das emissões globais), os ligantes de ativação alcalina podem ser obtidos com materiais residuais de processos industriais, tais como, cinzas volantes, escórias de alto forno, ou mesmo a partir de lamas residuais da exploração mineira, ou de resíduos domésticos, como vidro de uso corrente, entre outros. Ou seja, podem ser obtidos com materiais, provenientes de variadas origens, sendo o requisito fundamental na definição do resíduo a usar, que na sua composição estejam presentes aluminossilicatos, pois estes são fundamentais à formação do gel de ativação alcalina.

Devido à proximidade à Cidade da Covilhã, local onde se desenvolveu este estudo, e enquadrado no âmbito do projeto H2020-RISE-2014 “*REMINE - Reuse of Mining Waste into Innovative Geopolymeric-based Structural Panels, Precast, Ready Mixes and Insitu Applications*”, projecto no. 645696, coordenado pela Universidade da Beira Interior, foram utilizadas lamas residuais provenientes das Minas da Panasqueira, como material precursor. Foi também adotado, neste estudo, o vidro moído residual proveniente de garrafas de uso corrente e ainda metacaulino, em diferentes percentagens, como materiais ricos em sílica e alumina no estado amorfo, com o intuito de aumentar a reação alcalina das misturas com lamas residuais. Bem como, de estudar quais as percentagens de misturas entre lamas, vidro e metacaulino, que permitem obter melhores características, quer mecânicas quer físico-químicas. Para estudar estas propriedades efetuaram-se ensaios de resistência à compressão, análise EDX, BSE, FTIR-ATR e ensaios de condutividade e pH, estes últimos com o objetivo de avaliar a lixiviação das diferentes misturas estudadas. Como as lamas residuais são provenientes de exploração mineira, que contém na sua composição alguns metais pesados o estudo da lixiviação realizado neste trabalho, embora qualitativo, revela-se extremamente importante, numa primeira abordagem, para avaliação da eventual contaminação do Meio ambiente com o uso destes materiais alternativos ao cimento Portland.

Como já foi referido, o estudo de materiais alternativos ao cimento Portland é cada vez mais importante, pois para além de questões ambientais mais relevantes, como as emissões de CO₂ e a depredação dos recursos naturais, a utilização de materiais residuais de ativação alcalina permite o desenvolvimento de materiais de construção, com tão boas ou melhores características do que os obtidos com cimento Portland. Aliás a preocupação de utilização de materiais residuais não é recente. Por exemplo, Mehta e Monteiro, há mais de 20 anos, já consideravam que a curto prazo, as duas melhores estratégias para se obter uma maior redução nas emissões de dióxido de carbono associadas à produção de cimento passaria por reduzir a quantidade de clínquer no produto final, tanto quanto possível, por meio da maximização da proporção de adições minerais e aumentar o uso de cimentos compostos na construção em geral [1].

1.2 Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem como principais objetivos a avaliação da ativação alcalina de lamas residuais provenientes das Minas da Panasqueira, incorporadas em vidro moído e metacaulino (percursores), combinados entre si em diferentes percentagens, e com diferentes combinações de ativadores (ativadores compostos NaOH/Na₂SiO₃ e KOH/K₂SiO₃). E ainda a avaliação da lixiviação das diferentes misturas produzidas. Assim, o presente trabalho orientou-se para os seguintes objetivos específicos:

- a) Em concreto pretende-se avaliar, para as diferentes argamassas de ativação alcalina, qual a melhor combinação em termos de percentagens entre os três percursores;
- b) Avaliar, quais das duas combinações de ativadores (hidróxido de sódio + silicato de sódio ou hidróxido de potássio + silicato de potássio), apresentam melhores resultados em termos de ativação alcalina;
- c) Avaliar da resistência à compressão;
- d) Determinar os rácios entre elementos constituintes das argamassas e comparar com o definido pelos autores Davidovits e Kamaloo et. Al., tendo em vista a confirmação ou não dos rácios teóricos por estes propostos;
- e) Analisar a composição química a microestrutura, das misturas;
- f) Estudar a condutividade elétrica e PH dos lixiviados, das diferentes misturas, por meios de sondas, com o intuito de avaliar a lixiviação das mesmas.

Para a realização das diferentes argamassas, foram usadas percentagens de lamas residuais 20%, 50%, 80% e 100%, vidro moído nas percentagens de 10%, 20%, 50%, 80% e 100%, e no caso do metacaulino nas percentagens de 10% e 100%, considerando a totalidade da massa dos percursores.

De modo a avaliar a evolução do comportamento mecânico das diferentes argamassas, estas foram sujeitas a ensaios de compressão uniaxial aos 3, 7, 14 e 28 dias de cura.

Todas as argamassas efetuadas foram submetidas ao processo de cura inicial de 3 dias em estufa, a qual se encontrava a (60 ± 5) °C, e os moldes acondicionados em película protetora para não evaporar a água das misturas.

No que respeita à concentração molar dos ativadores, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio foi usada a concentração molar de 10 M, pois a literatura indica para concentrações molares adequadas de forma a obter melhores resultados de resistência à compressão, o intervalo 8 M a 12 M, tendo-se optado neste estudo pelo valor médio do intervalo indicado.

Para a análise da microestrutura efetuaram-se análises de EDX, BSE e FTIR-ATR, que nos permitem uma análise mais detalhada dos componentes de cada uma das argamassas.

Para determinar o rácio entre os diferentes elementos presentes em cada uma das argamassas propostos por Davidovits (Davidovits 2015) , foi usado o programa GEOKAL MIX que se baseia nas quantidades de cada um dos materiais percursores e ativadores necessários à produção das mesmas, e também nas densidades de cada um dos materiais e também nos compostos dos mesmos, bem como na concentração molar dos ativadores, que neste estudo foi de 10 M em todos os casos. Os resultados obtidos com o programa GEOKAL foram comparados com os valores obtidos com uma folha de cálculo desenvolvida pelo Professor Manuel Magrinho da Universidade da Beira Interior, a qual se apresenta mais à frente neste trabalho.

Por último, para a análise da microestrutura efetuaram análises de EDX, BSE e FTIR-ATR e ensaio de medição da condutividade e pH (lixiviação).

1.3 Estrutura e conteúdo do trabalho

Este trabalho é apresentado sobre a forma de capítulos, de um a seis. No final do trabalho são apresentados as referências bibliográficas e os anexos que se tomaram como convenientes de ser apresentados.

Capítulo 1: No capítulo são feitas considerações sobre o porquê do tema e são enumerados os objetivos deste trabalho. São ainda enunciados de forma sucinta quais os materiais percursores usados e uma breve justificação do porquê do uso destes.

Capítulo 2: Neste capítulo feito a revisão bibliográfica acerca do tema, onde se refere com mais detalhe, a reação de ativação alcalina e aos parâmetros que afetam a mesma. E, faz-se também, uma breve introdução a como variam os parâmetros das misturas consoantes os tipos de materiais usados.

Capítulo 3: Este contém o procedimento experimental efetuado e as características dos materiais usados.

Capítulo 4: Este capítulo contem a análise de como os rácios molares interferem nas caraterísticas dos ligantes de ativação alcalina propostos pelos autores Davidovits e Kamaloo et al, a variação destes rácios, e como interferem cada um deles nas caraterísticas dos ligantes de ativação alcalina.

Capítulo 5: Neste capítulo são apresentados todos os resultados sobre os ensaios realizados no presente trabalho. Os ensaios/análises considerados incluem a análise granulométrica, ensaios EDX, BSE, FTIR-ATR, analise de rácios entre elementos, e o ensaio de condutividade e pH dos lixiviados com o intuito de medir a lixiviação de elementos químicos (incluindo metais pesados).

Capítulo 6: Neste capítulo são apresentadas as conclusões e sínteses de todos os ensaios efetuados e também feitas propostas para trabalhos futuros. Neste capítulo tem-se em consideração todos os ensaios/análises efetuadas de modo a aferir qual a melhor das misturas executadas, em termos de desempenho mecânico e de desenvolvimento da reação de ativação alcalina.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

2.1 Enquadramento

Tendo em conta os objetivos de Desenvolvimento Sustentável e, com a cada vez maior preocupação de encontrar soluções alternativas ao uso do cimento Portland tradicional, devido, entre outros, ao gasto energético associado à sua produção e consequentemente custo económico e, visando também, a proteção do meio ambiente nomeadamente no que diz respeito às emissões de CO₂ (sendo as diretivas ambientais cada vez mais restritivas nesse sentido) foi necessário desenvolver cimentos compostos com incorporação de resíduos provenientes de diferentes indústrias (subprodutos), e também com o intuito de obter cimentos compostos, que apresentem melhores características de resistência aos ataques por parte do meio ambiente às estruturas de betão (e.g. carbonatação, resistência ao fogo, lixiviação, permeabilidade, entre outros).

Por outro lado, tem-se apostado investigação de novos cimentos inovadores, como é o caso dos ligantes de ativação alcalina, como alternativa ao uso do cimento Portland. Estes apresentam resistências à compressão, trabalhabilidade e durabilidade que as tornam passíveis de serem usadas, com cada vez mais certeza, em aplicações em Engenharia Civil.

Neste capítulo serão abordados a origem dos ligantes obtidos por ativação alcalina, o processo de formação dos ligantes alcalinos, as diferenças entre os ligantes alcalinos o cimento Portland e, ainda, as principais vantagens da utilização dos mesmos.

2.2 Ativação alcalina

2.2.1 Considerações gerais

A ativação alcalina surgiu começou a ser enfatizada com estudos realizados por Purdon na década de 40 na Bélgica, onde este procedeu à ativação alcalina de escórias de alto-forno com hidróxido de sódio. O produto gerado pelas escórias de alto-forno combinadas com o hidróxido de sódio processa-se em 2 fases distintas, a primeira em que há libertação de sílica, alumina e hidróxido de cálcio através da dissolução gerada pelo hidróxido de sódio, e a segunda, em que são formados silicatos e aluminatos de cálcio hidratados devido à regeneração dos compostos dissolvidos.

Com o conhecimento adquirido em estudos de cimentos antigos Glukhovsky propõe uma nova geração de ligantes, o qual designa por “solo-cimentos”, uma vez que estes possuem formação análoga à de muitos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, onde intervêm óxidos de metais alcalinos e alcalinoterrosos. Uma vez que os “solo-cimentos”

possuem uma quantidade bastante significativa de materiais alcalinos (3% a 20%), sob a forma de NaOH e KOH, que lhe conferem as suas propriedades como ligantes. A formação dos ligantes dos “solo-cimentos”, podem concretizar-se através de um dos dois tipos de compostos que em seguida se descrevem:

- Compostos solúveis de metais alcalinos combinados com sistemas de aluminossilicatos, onde não está presente cálcio, sendo estes sistemas ricos em SiO_2 e Al_2O_3 , com a seguinte composição: $\text{Na}_2\text{OH}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$
- Compostos ricos em cálcio, com composição química do tipo: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Davidovits, que em 1972, em resposta a uma sequência de incêndios devastadores ocorridos em França envolvendo plásticos orgânicos inflamáveis, iniciou o estudo de novos materiais que apresentassem propriedades que os tornassem resistentes ao calor. Assim, Davidovits juntamente com uma equipa de investigadores, desenvolveu estudos de materiais inorgânicos, não inflamáveis e resistentes ao fogo, tendo chegado a um material silico-aluminoso ativado alcalinamente - que designou de geopolímero [5].

Davidovits trabalhou com a ativação de materiais ricos em sílica e alumina (caulino e metacaulino), adaptando, segundo o autor, de ligantes estruturais já antes usados pelos Romanos e Egípcios, que se baseou em estudos químicos e mineralógicos efetuados em blocos das pirâmides do Egito, em que se questiona a hipótese dos blocos não serem de rocha calcária, mas sim de um ligante originado a partir de uma mistura de calcário oriundo de Gizé com NaOH, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água [3].

Em 1999 Palomo desenvolve estudos sobre ativação envolvendo misturas de cinzas volantes do tipo F, para os quais obteve valores de resistências apreciáveis. Em geral a literatura, refere as cinzas volantes como um excelente precursor para obtenção de ligantes de ativação alcalina.

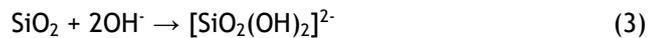
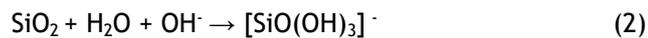
De entre vários fatores que pode afetar a ativação alcalina são de salientar, o tipo e a precedência das matérias-primas, as proporções de aluminossilicatos e de material amorfo, o metal alcalino, a molaridade da solução ativadora, as proporções entre o material sólido e ativador, o tamanho das partículas das matérias-primas, o tempo e a temperatura de cura [6].

2.2.2 Formação das argamassas de ativação alcalina

A síntese das argamassas de ativação alcalina compreende as seguintes etapas [3]:

- I. Dissolução, que compreende a hidrolisação da superfície do mineral por parte da solução alcalina e desta forma dissolver pequenas quantidades de Al e Si;
- II. Reação de Al e Si com iões silicato já dissolvidos e polimerização por meio de reações de condensação;
- III. Formação de um gel;
- IV. Organização/rearranjo dos aluminossilicatos dissolvidos;
- V. Estrutura final da síntese, que pode ocorrer por dissolução e outro processo de cristalização ou por um mecanismo no estado sólido.

As equações seguintes, apresentam a dissolução e hidrólise de aluminossilicatos, tendo apenas em conta o balanço entre carga e massa [5]:



Duxson propõe o modelo para a ativação alcalina, que é ilustrado na figura 2.1, e que vai de encontro ao citado por Van Jaarveld e Van Deventer [7], [8].

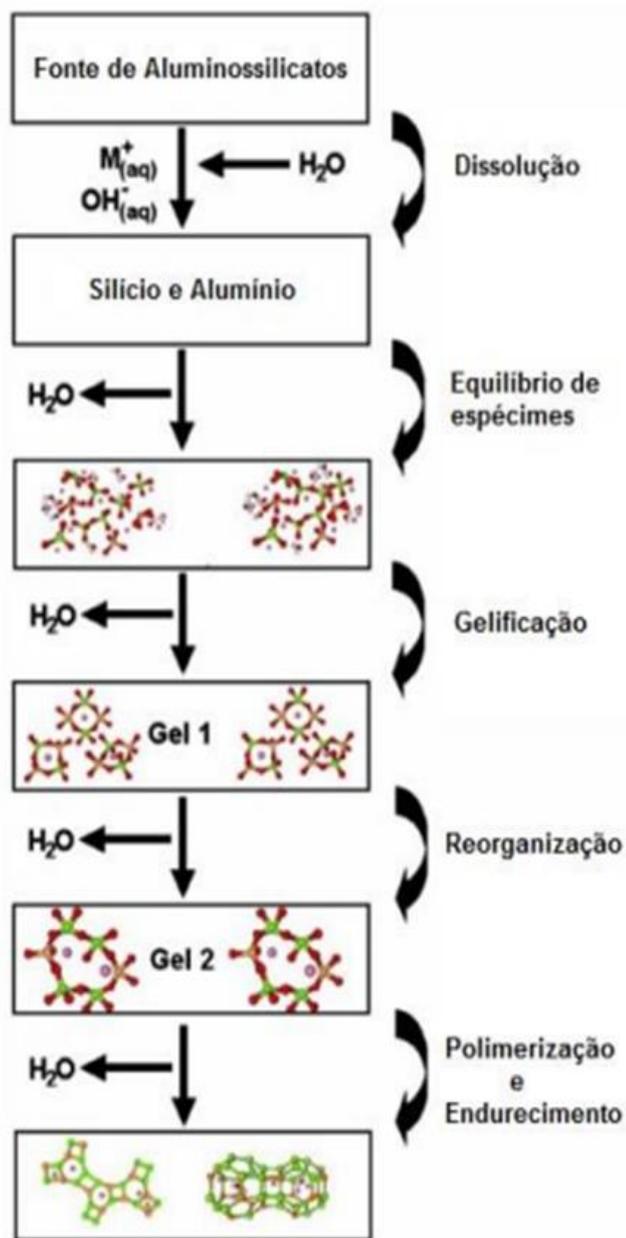


Figura 2. 1 Modelo conceitual de Duxson, adaptado de [7]

Já Glukhovsky descreve o processo de ativação alcalina como sendo um aglomerado de reações de destruição-condensação, ou seja, as ligações covalentes são quebradas e, em resposta ao aumento do pH da solução pela adição de metais alcalinos, leva à formação de unidades de estruturais frágeis que interagem entre si, formando uma estrutura coagulada, a partir da qual ocorrem processos de policondensação, que numa fase final geram a condensação da estrutura, citado de Filipe 2013 [9].

2.3 Cimento (tradicional) Portland versus ativação alcalina

O processo de obtenção do cimento Portland é feito através da exploração de matérias-primas que contêm na sua composição química cálcio, sílica, alumina e ferro e engloba as seguintes fases:

- Extração;
- Britagem;
- Moagem do cru;
- Cozedura
- Moagem do cimento;
- Embalagem e expedição.

No interior do forno aquando da cozedura, a sílica, a alumina, o óxido de ferro e a cal reagem, dando origem ao clínquer, cujos compostos principais são os seguintes [10]:

- Silicato tricálcico: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- Silicato dicálcico: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- Aluminato tricálcico: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
- Ferro aluminato tetracálcico: $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

Todos estes compostos (ver tabela 2.1) reagem em presença de água, dando origem ao processo de hidrólise aquando da hidratação do betão. A variação das percentagens destes componentes no cimento Portland é dependente da matéria-prima, das condições de cozedura e de arrefecimento. São os compostos resultantes da hidratação que conferem a resistência ao cimento Portland.

A hidratação do cimento pode ser enquadrada em 3 etapas principais, a primeira que ocorre praticamente com a adição de água onde os sulfatos presentes no clínquer se dissolvem na água, tal como a gipsita e aos álcalis presentes no cimento, resultando uma solução aquosa com pH alcalino e rica em sulfatos. A segunda etapa engloba compreende uma reação exotérmica, em que os aluminossilicatos reagem com a água e formam um gel abundante em alumínio, que reage com os sulfatos resultantes da hidratação, originando cristais de etringite. Por último, a terceira etapa caracteriza-se pela formação de silicato de cálcio hidratado através da reação da alita e belita existente no clínquer, marcando assim um ganho elevado de resistência da mistura [10].

Neville [11] apresenta de forma sintetizada a reação química de hidratação do cimento:

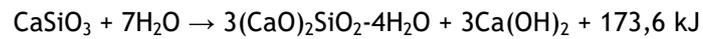


Tabela 2.1 Percentagem ponderada de óxidos existentes no Cimento Portland corrente Adaptado de [11]

	Óxidos	% Ponderal
Principais	CaO	60 a 68%
Secundários	SiO ₂	17% a 25%
	Al ₂ O ₃	2% a 9%
	Fe ₂ O ₃	0,5% a 6%
	MgO	0,1% a 4%
	SO ₃	0,1% a 4%
	Na ₂ O ₃	1% a 3%
	K ₂ O ₃	0,5 a 1,5%

Nas Figuras 2.2, 2.3 e 2.4 são apresentados alguns produtos resultantes da hidratação do cimento

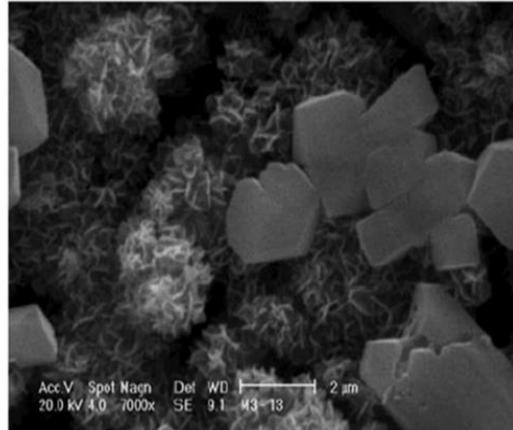


Figura 2. 2 Detalhe de ferrite de cálcio hidratada. Adaptado de [12]

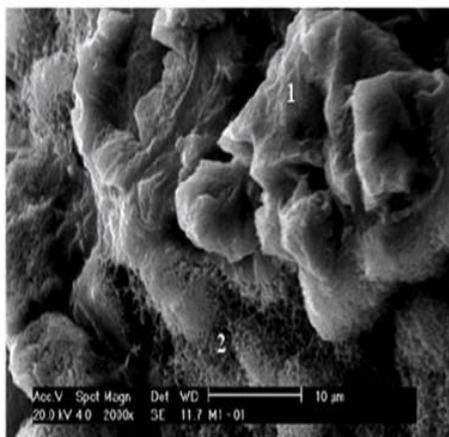


Figura 2. 3 Detalhe do silicato de cálcio hidratado (1 e 2), presente numa amostra de escória EAF. Adaptado de [12]

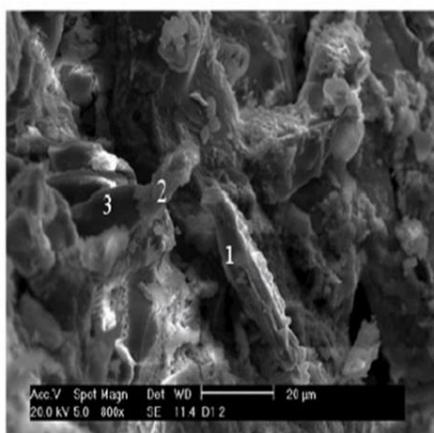


Figura 2. 4 Detalhe do silicato de sódio dicálcico (1 e 3) e silicato tricálcico (2) numa amostra de escória LD. Adaptado de [12]

Por sua vez a resistência dos ligantes de ativação alcalina é conferida pela dissolução das partículas de sílica e alumina através do processo de dissolução em meio alcalino.

A ativação alcalina resulta da libertação à superfície de partículas de sílica e alumina. Com a dissolução do aluminossilicato amorfo em que é gerada uma solução extremamente saturada de sílica e alumina que em soluções concentradas resulta na formação de um gel com oligômeros de tamanho sucessivamente superior, e finalmente, por condensação originam-se grandes redes estruturais [2]

A reação de ativação alcalina é de forma simplista uma reação de hidratação que se verifica entre alguns dos óxidos que constituem os aluminossilicatos em presença de um meio fortemente alcalino. A reação processa-se segundo uma determinada cronologia que está mais ou menos bem identificada, conforme apresentado de seguida [13]:

2.4 Influência da temperatura e da cura

As condições de temperatura e cura, nas quais as diferentes misturas são submetidas podem influenciar substancialmente as características quer mecânicas quer químicas das mesmas. Por exemplo,

Fernandez-Jimenez et al. refere que ligantes ativados com escórias apresentam perda de resistência com o aumento de temperatura, quando é usado o ativador composto de silicato de sódio e hidróxido de sódio [9]

Estudos sobre influência da temperatura e tempo de cura indicam que para misturas à base de caulinos ativadas com hidróxido de sódio e de potássio, não conseguem ser ativadas à temperatura ambiente, indicando como temperatura de 60°C e até 3 dias de cura para um ótimo desenvolvimento da microestrutura, pois aparentam possuir maior quantidade de gel na polimerização [5].

Estudos avaliaram o comportamento mecânico e macroestrutural de ligantes de ativação alcalina e de cimento Portland para temperaturas de cura de 20°C e 40°C, e verificou-se que as argamassas de ativação alcalina obtinham melhores resultados de resistência para uma cura a 40°C do que a 20°C, observando-se uma diferença substancial nos valores de resistência à compressão, uma vez que na cura a 20°C, os valores de resistência observado apresentam uma variação crescente desde a sua produção até aos 28 dias de idade e os valores apresentados variam entre cerca de 37.5 MPa e 90 MPa. Por outro lado, também apresentando a mesma tendência de variação crescente desde a sua produção até aos 28 dias de idade para a cura a 40°C, os valores de resistência variam entre cerca de 60 MPa e 110 MPa [16].

Para temperaturas até 60°C refere-se que a resistência à compressão aumenta, devido ao fato de ajudar no processo de polimerização, mas que a partir deste valor, apesar da resistência aumentar esse aumento não tem expressividade (ver tabela 2.2) [17].

Tabela 2.2 Resistência à compressão para ligantes de ativação alcalina produzidos com diferentes percursos e com curas a diferentes temperaturas

Tipo de precursor	Temperatura de cura (°C)	Resistência à compressão (Mpa)
Cinzas volantes	25	22.9
	60	67.04
Metacaulino	60	17.87
	90	13.13

	30	15
Cinzas volantes + argila caulinítica	50	26
	70	34
	40	23
Cinzas vulcânicas	90	49

Nota: Adaptado de [4].

2.5 Resistência à compressão

Uma das formas mais preconizadas de avaliação da resistência das argamassas são os ensaios de compressão axial. Um estudo em que o vidro substituiu em parte a areia natural em argamassas tradicionais (com cimento Portland), obteve para 7 e 28 dias de cura resistências na ordem dos 22 MPa e entre 32 e 35 MPa, respectivamente [18].

Misturas tendo por base metacaulino á quais foram adicionadas 1.5% de diatomita e ativadas com o ativador composto por hidróxido de potássio e silicato de potássio, atingiram resistências de cerca de 33 MPa [19].

Também para misturas de ativação alcalina com ativadores simples de NaOH ou KOH e com 100% de metacaulino, foi verificado que aquelas que foram efetuadas com o ativador NaOH apresentavam maiores resistências á compressão do que as efetuadas com KOH. A mesma tendência foi verificada para percentagens de 50% e 75% de metacaulino, nas misturas em substituição do cimento Portland.

Bernal afirma que a adição de metacaulino em misturas de ativação alcalina (meio fortemente alcalino), confere elevada resistência nas primeiras idades de cura [5].

Estudos que tiveram em conta a coloração do vidro (incolor, verde e âmbar) demonstram que esta influência a resistência à compressão, para misturas comestíveis em que existem substituição de parte de areia por vidro, verificando-se resistências da ordem dos 36 MPa aos 28 dias e 45 MPa aos 90 dias para misturas com 10% de vidro âmbar [20].

No respeitante as lamas residuais com adição de cal hidratada e ativador composto de silicato de sódio e hidróxido de sódio, estudos desenvolvidos por Torgal apresentam resultados elevados de resistência à compressão, de cerca de 90 MPa, para 58 dias [9].

2.6 Tipos de ativadores alcalinos

Para ocorrer ativação alcalina é necessário estar-se em presença de um meio altamente alcalino, daí soluções de ativadores compostos ou simples, com hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, silicato de sódio e silicato de potássio serem muito usadas, pois quer o

hidróxido de sódio quer o hidróxido de potássio se caracterizam por possuir pH da ordem de 13,5. O meio alcalino é necessário para que haja dissolução de SiO_2 e Al_2O_3 .

A utilização de soluções de ativadores compostas é mais preconizada, uma vez que quando se usam soluções simples de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio, estas não adicionam sílica para a reação, enquanto as soluções combinadas, com silicato de sódio e silicato de potássio, já possuem sílica na sua constituição que é adicionada à mistura [5]. Por isso, as soluções compostas de ativadores apresentam melhores resultados de resistência em detrimento de soluções simples.

A concentração de hidróxido de sódio também afeta significativamente a resistência à compressão e a microestrutura dos materiais de ativação alcalina [21]. A concentração de hidróxido de sódio na fase aquosa do sistema aquoso atua no processo de dissolução, bem como na ligação de partículas sólidas na estrutura final [22].

O uso de alta concentração de hidróxido de sódio leva a uma maior dissolução dos materiais sólidos iniciais e aumenta a reação de ativação alcalina e, portanto, maior resistência à compressão é alcançada [23].

Álvarez-Ayuso estudou o papel dos cátions alcalinos, Na^+ e K^+ , no processo de ativação alcalina e no formados por Na^+ maior resistência à compressão em comparação com os produzidos com K^+ , com as mesmas proporções de Si/Al e concentração de M (álcali de ativação alcalina) + (Na^+ ou K^+). Também um excesso da concentração de OH^- resulta na precipitação precoce de gel de aluminossilicato, causando menor resistência à compressão [24].

O íon OH^- atua como catalisar na reação de ativação alcalina. O íões Na^+ e K^+ , remanescentes da reação de dissolução, farão parte da estabilização da estrutura, ficando inseridos nas cavidades da rede para balancear as cargas negativas de Al. Outros íões podem também fazer parte do processo, dependendo do ativador utilizado; entre eles, podem ser citados os íões de Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ [15]. É defendido por alguns autores que o NaOH exibe maior dissolução inicial que o KOH [25], já outros [26] acreditam que o KOH se movimenta na solução em maior extensão devido ao tamanho do cátion. O cátion de Na^+ é menor que o cátion de K^+ , do que se conclui que o K^+ produz maior grau de condensação, embora o resultado seja muito semelhante. No entanto, nos estudos desenvolvidos por [7], não foi observada qualquer mudança ao trocar de cátion o K^+ , pois por ser maior, tem tendência a formar mais oligômeros, em contrapartida, o Na^+ , por ser menor, é capaz de migrar por meio da rede do gel com humidade estabilizando novas ligações [6].

2.7 Misturas e percursores

Sendo o vidro um material amorfo e contendo uma grande quantidade de silício e cálcio, o material torna-se, em teoria, pozolânico. Verificou-se que o betão produzido com vidro finamente moído ($<75 \mu\text{m}$) tinham suas propriedades mecânicas melhoradas e função das reações pozolânicas. O desenvolvimento desta reação proporciona a formação de compostos hidráulicos mais homogêneos, induzindo a diminuição dos teores de hidróxido de cálcio nos poros do betão, originando uma pasta mais densa e homogênea, onde os poros maiores são preenchidos, fazendo com que haja dificuldade do ingresso e deslocamento dos agentes agressivos para o interior da mistura [27].

Constatou-se que para vidros com granulometria grosseira ($>75 \mu\text{m}$), a reação álcali/sílica aconteceria preferencialmente, já não havendo uma participação tão forte do efeito de empacotamento. Shao verificou que para faixas mais grosseiras de betão confeccionado apresentava problemas de aumento de volume gerados pela própria reação álcali/sílica, isto se deve ao fato da granulometria mais elevada do vidro não manter as características pozolânicas. Ainda relacionado ao aumento da granulometria do agregado adicional, o uso de vidros com granulometrias grosseiras produz betões com baixa resistência à compressão, devido às características do vidro como: forma de fratura, características superficiais pobres e alta fragilidade [27].

A adição de metacaulino em misturas de ativação alcalina (meio fortemente alcalino), confere elevada resistência nas primeiras idades de cura [5]. O metacaulino tem um teor em cálcio praticamente nulo, desmaterializando-se a ideia de que os materiais ativados alcalinamente tinham de possuir cálcio na sua gênese, tal como acontecia com o cimento [28].

O metacaulino como fonte de aluminossilicatos, dá resultado a um material menos impuro e de mais fácil caracterização. Os geopolímeros (materiais de ativação alcalina obtidos com metacaulino) são considerados "sistema-modelo", sem as complexidades introduzidas pelo uso de cinzas volantes, escórias e outras matérias-primas alternativas, devido às diversas fases amorfas e de difícil caracterização [28].

O resultado final da ativação alcalina vai depender de algumas variáveis e de alguns fatores que envolvem todo o processo, e irão definir a formação da estrutura e a resistência dos materiais, entre eles, a natureza da fonte de aluminossilicato, a concentração da solução ativadora, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a razão sólido/líquido (água e ativador), a quantidade de água, a quantidade de cálcio inserido no processo, a temperatura, pressão e tempo de cura, utilização de superplastificastes, entre outros [29].

2.8 Análise FTIR-ATR

Esta técnica baseia-se no comportamento do espectral na região do infravermelho e no facto de cada composto químico possuir uma frequência própria de vibração.

A região de aquisição do espectro infravermelho vai de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Esta técnica utiliza um cristal com índice de refração extremamente elevado (superior ao da matriz a analisar) e baixa absorção no infravermelho, assim a radiação infravermelha incidente sobre a amostra em parte é absorvida e em parte transmitida. O FTIR pode fornecer através da interpretação espectral são:

- Identificar constituintes desconhecidos.
- Determinar a qualidade ou a consistência de uma amostra.
- Determinar a quantidade de componentes em uma mistura.

Como cada ligação química têm uma frequência de vibração natural característica e, mesmo havendo 2 tipos de ligações semelhantes em 2 compostos diferentes, estes apresentam padrões de absorção na região do infravermelho diferentes. O espectro infravermelho em moléculas é análogo à impressão digital nos Seres Humanos. Um uso também importante do espectro de infravermelho é o fornecimento de informação estrutural das moléculas. A análise FTIR tem como vantagens a facilidade de preparação das amostras, a quantidade reduzida de amostra necessária para realizar o ensaio, o custo reduzido e, o facto de poderem ser ensaiadas amostras sólidas, líquidas ou gasosas [30].

As moléculas podem vibrar em 6 modos, nomeadamente, através de deformação axial simétrica, de deformação axial assimétrica, deformação angular simétrica no plano, deformação angular simétrica fora do plano, deformação angular assimétrica no plano e deformação angular assimétrica fora do plano [31]. O comprimento de onda/ número de onda para cada um dos módulos, em função dos tipos de ligações moleculares, apresenta-se na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Número de comprimento de onda característico para cada tipo de vibração. Adaptado de [31]

Comprimento de onda (cm^{-1})	Tipos de vibração
460-470	Deformação angular Si-O-Si ou O-Si-O
450-650	Deformação Si-O-Si
550-750	Alongamento simétrico Si-O-Si ou Al-O-Si
780-800	Alongamento simétrico Si-O-Si
990-1090	Alongamento assimétrico Si-O-Si ou Al-O-Si
1380	Alongamento N-O
1400-1450	Alongamento C-O
2300-2500	Alongamento -OH e HOH

Tabela 2.4 Frequência de vibração de espectros infravermelhos, típicas de minerais e outros materiais orgânicos [21]

Band	Frequency, cm^{-1}	Assignment
O-H Vibrations	3700	free O-H stretch
	3675-3540	O-H stretch
	3390-2500	bonded O-H stretch
	1700-1610	H-O-H bending
O-H Liberations	950-915	Al_2OH
	950-890	$\text{Fe}^{+3}\text{AlOH}$
	950-840	MgAlOH
	950-800	$\text{MgFe}^{+3}\text{OH}$
	950-800	$\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{OH}$
Si-O Vibrations	1100-970	Si-O-Si antisymmetric stretch
	800-600	Si-O-Si symmetric stretch
	540-400	Si-O^+ miscellaneous vibrations
NH_4^+ Vibrations	3330-3030	NH-stretching
	1485-1390	NH-deformation
CO_3^{2-} Vibrations	1490-1410	asymmetric stretch
	1085-1050	asymmetric stretch
	875-860	out of plate bend
	750-860	in plane bend
SO_4^{2-} Vibrations	1180-1100	stretching
	680-580	bending
PO Vibrations	1100-1000	antisymmetric stretch
	500-635	bending

2.9 Lixiviação - Condutividade e pH

Os ensaios de lixiviação conferem importantes ferramentas no estudo da possível contaminação do Meio Ambiente por parte de resíduos de construção civil quando em contacto com água.

As misturas de ativação alcalina com resíduos de minas com pequenas percentagens de Ca(OH)_2 , apresentaram mais baixos resultados de lixiviação que as lamas residuais provenientes de minas, pois apresentam características de material inerte [32].

O artigo 16º do anexo II da Diretiva 1999/31/CE, estabelece que para admissão de resíduos inertes em aterro, em termos de lixiviação estes têm de cumprir os seguintes valores-limite de lixiviação:

Tabela 2.5 Valores-limite de lixiviação para resíduos granulares inertes. Adaptado de [32]

Componente	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C0 (ensaio de percolação)
	mg/kg de matéria seca	mg/kg de matéria seca	mg/l
As	0,1	0,5	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr total	0,2	0,5	0,1
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cloreto	550	800	460
Fluoreto	4	10	2,5
Sulfato	560 (*)	1 000 (*)	1 500
Índice de fenol	0,5	1	0,3
COD (**)	240	500	160
SDT (***)	2 500	4 000	-

(*) Se os resíduos não satisfizerem esses valores relativamente ao sulfato, poderão continuar a ser considerados conformes aos critérios de admissão desde que a lixiviação não exceda um dos seguintes valores: 1 500 mg/l como C0 a L/S = 0,1 l/kg e 6 000 mg/kg a L/S = 10 l/kg. Será necessário efetuar um ensaio de percolação a fim de determinar o valor-limite com L/S = 0,1 l/kg em condições de equilíbrio iniciais, enquanto o valor com L/S = 10 l/kg pode ser determinado quer por um ensaio de lixiviação por lote, quer por um ensaio de percolação em condições próximas do equilíbrio local.

(**) Se os resíduos não satisfizerem estes valores relativamente ao COD ao seu próprio valor de pH, estes poderão ser alternativamente verificados com L/S = 10 l/kg e a um pH entre 7,5 e 8,0. Os resíduos podem ser considerados conformes aos critérios de admissão para COD se o resultado desta determinação não exceder 500 mg/kg (está disponível um projeto de método baseado na pr EN 14429).

(***) Os valores para os sólidos dissolvidos totais (SDT) podem ser utilizados em alternativa aos valores para o sulfato e o cloreto

Mais concretamente para resíduos granulares, os valores limite de lixiviados são:

Tabela 2.6 Valores limite de lixiviados para materiais granulares inertes. Adaptado [33]

Parâmetros* (mg/kg)	Resíduos Inertes	Resíduos não perigosos	Resíduos perigosos
Carbono Orgânico Total (C)	<500	<800	<1000
Cloretos	<800	<15000	<25000
Sulfatos	<1000	<20000	<50000
Cádmio	<0,04	<1	<50
Chumbo	<0,5	<10	<50
Cobre	<2	<50	<100
Crómio Total	<0,5	<10	<70
Níquel	<0,4	<10	<40
Zinco	<4	<50	<200

No entanto, neste estudo não se utilizaram métodos de determinação quantitativa de lixiviados, tendo sido estudada a lixiviação das misturas com base em medições de condutividade e pH em função do tempo decorrido.

A condutividade caracteriza a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica e em associação ao pH, permite-nos tirar conclusões qualitativas sobre a lixiviação dos materiais.

Assim, neste estudo, parte-se do princípio que quanto menor for o valor de condutividade obtido, maior extensão de ativação alcalina a mistura possui, pois, menores os valores de condutividade elétrica, menor número de iões livres em solução. Ou seja, maior a retenção da carga iónica.

Associando o tempo de estabilização da condutividade ao pH, podemos deduzir o tipo de iões que estão a ser libertados, o ião hidróxido ou outro tipo de iões que deveriam ficar imobilizados na amostra. O tempo de estabilização da condutividade do lixiviado pode dar indicação quanto à estrutura do material. Um tempo de estabilização maior deve indicar uma estrutura mais compacta, com menos poros que facilitem a difusão da carga iónica.

Um estudo no qual avaliam a lixiviação de cimentos pozolânicos contendo pozolana natural ou cinza de carvão, a fim de verificar a existência de uma capacidade residual de ligação alcalina por cimentos pozolânicos hidratados de longa duração, e também avaliar a capacidade de retenção do ião hidróxido por cimentos pozolânicos hidratados de longa duração e a concentração de iões OH⁻ na solução de poros de tais matrizes cimentícias, em que foi efetuada uma cura acelerada a 60°C e as misturas ativadas com soluções de NaOH ou KOH em diferentes concentrações, refere a baixa capacidade destes materiais para a retenção dos iões hidróxido [34].

É referido por Isabel Silva, na sua tese de doutoramento, que estão identificados mais de 150 tipos estruturais diferentes, reproduzíveis em laboratório, dos quais apenas 39 existem

livremente na Natureza por uma boa parte dos zeólitos sintéticos não atingirem uma verdadeira fase de equilíbrio estável num período curto. Assim, pode existir uma diferença considerável entre as propriedades dos zeólitos naturais e as dos seus equivalentes sintéticos por serem fabricados num lapso de tempo incomparavelmente mais curto [35].

A lixiviação é nociva por várias razões, pois com a remoção de sólidos, ocorre redução na resistência mecânica do material e abre-se caminho para a entrada de gases e líquidos agressivos às armaduras [36], [37].

São três, os tipos de processos químicos citados para explicar o processo de lixiviação:

- Ionização e solvatação pela água: $\text{MeX(s)} = \text{Me}^{2+}(\text{aq.}) + \text{X}^{2-}(\text{aq.})$. Exemplo: CuSO_4 ;
- Ataque ácido $\text{MeO(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq.}) = \text{Me}^{++}(\text{aq.}) + \text{H}_2\text{O}$. Exemplo: ZnO ;
- Ataque alcalino $\text{Me}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-(\text{aq.}) = 2 \text{MeO}_2^-(\text{aq.}) + \text{H}_2\text{O}$. Exemplo: Al_2O_3 .

Capítulo 3. Procedimento experimental

3.1 Descrição geral da metodologia

Como já foi referido, neste trabalho desenvolveu-se um estudo e caracterização de misturas de ativação alcalina, com diferentes percentagens mássicas de lamas residuais provenientes das Minas da Panasqueira, vidro moído e metacaulino.

De modo a avaliar as características das misturas efetuadas, procedeu-se à realização a um conjunto de ensaios. O procedimento experimental compreendeu as seguintes fases:

- 1) Definição, recolha e aquisição dos materiais percursos;
- 2) Processamento dos percursos (lamas residuais e vidro moído);
- 3) Definição da dimensão das partículas de lamas residuais e vidro moído a usar (análise granulométrica);
- 4) Preparação das soluções de ativadores compostos;
- 5) Produção das misturas e moldagem dos corpos de prova;
- 6) Corte e ensaios à compressão dos corpos de prova;
- 7) Análise dos elementos químicos presentes em cada corpo de prova, através de análise EDX;
- 8) Análise da formação de compostos químicos (orgânicos) de cada corpo de prova, através de análise BSE;
- 9) Análise FTIR-ATR das diferentes amostras, de forma a caracterizar as mesmas em termos de compostos químicos formados;
- 10) Comparação entre os rácios molares propostos por Davidovits e por Kamaloo et Al. e os obtidos experimentalmente;
- 11) Medição da condutividade elétrica e do pH dos lixiviados com recurso a sondas de forma a avaliar a lixiviação das argamassas em estudo;

Em primeiro lugar definiram-se os materiais a usar nas diferentes misturas, e, assim sendo, definiu-se que iriam ser produzidas amostras com lamas residuais, vidro moído e metacaulino (percursos) em diferentes percentagens mássicas. Em termos de ativadores, foi

adotada uma combinação de hidróxido de sódio com silicato de sódio e posteriormente uma combinação de hidróxido de potássio com silicato de potássio.

Após definição dos materiais que seriam usados para a produção de cada uma das misturas, procedeu-se ao tratamento mecânico das lamas e vidro residual, através de moagem. Após moagem, e com o intuito de estabelecer a dimensão das partículas a usar e desta forma rentabilizar a amostra de lamas residuais, fez-se o estudo da análise granulométrica das mesmas.

Com base na análise granulométrica definiu-se que a dimensão máxima das partículas de lama residual a usar seria de 500 μm , e adotou-se a mesma dimensão máxima para as partículas de vidro moído. Sendo a dimensão máxima de 500 μm a maior parte das partículas de lamas residuais fica incluída na mistura. Já no respeitante ao metacaulino, a dimensão das partículas é a usada comercialmente, definida pelo fornecedor, cuja dimensão máxima das partículas é dez vezes inferior.

No total, foram produzidas 14 misturas diferentes, 7 misturas tendo como ativadores uma combinação de hidróxido de sódio e de silicato de sódio, e percentagens de lamas residuais de 20%,50%,80%,100%, de vidro moído de 10%, 20%,50%,80%,100%, e de metacaulino de 80% e 100%, e as restantes 7 misturas para as mesmas percentagens de percussores, mas neste caso, utilizando como ativadores uma solução composta de hidróxido de potássio e silicato de potássio. Em ambos os tipos de misturas, quer para o hidróxido de sódio, quer para o hidróxido de potássio, foi usada uma concentração molar de 10 M.

Para calcular as quantidades (em gramas) dos materiais a usar foi usado o programa GEOKAL MIX [9]. Todas as argamassas depois de produzidas foram colocadas em moldes de dimensões 16x2.5x2.5 cm, acondicionados em película de modo a não haver evaporação dos ativadores incorporados nas argamassas, e foram colocados posteriormente na estufa a 60°C \pm 5°C, por um período de 72 horas.

Após a cura de 72 horas na estufa, procedeu-se à desmoldagem dos corpos de prova, cortando-os posteriormente nas dimensões de 2.5x2.5x2.5 cm e ensaiados a compressão uniaxial.

Após os ensaios de resistência à compressão por forma a proceder à caracterização química das diferentes argamassas procederam-se a análises EDX, BSE e FTIR-ATR.

Por último, foi medida a condutividade elétrica e pH de todas as argamassas, com o recurso ao programa Logger Pro 3 da Vernier, com o intuito de avaliar a lixiviação nas mesmas.

3.2 Preparação/processamento e caracterização dos materiais

Os materiais percussores foram caracterizados quer física quer quimicamente, para tal procedeu-se aos seguintes ensaios/estudos que compreenderam as seguintes etapas:

- Secagem em estufa das lamas residuais;
- Análise granulométrica;
- Limpeza das garrafas, da qual proveio o vidro;
- Moagem do vidro;
- Peneiração das lamas residuais e do vidro moído;
- Preparação dos hidróxidos de sódio e potássio;
- Produção das diferentes misturas;
- Ensaio de resistência à compressão;
- Análise dos elementos químicos (EDX)
- Análise da microestrutura (BSE);
- Estudo dos rácios entre elementos químicos;
- Medição da condutividade elétrica e do pH (lixiviação).

3.2.1 Secagem em estufa das lamas residuais

Uma vez que as lamas residuais se encontravam armazenadas em local exterior, e, portanto, expostas à humidade exterior, para que se pudesse proceder à mais eficaz peneiração das mesmas estas foram colocadas em tabuleiros e em estufa durante um período de 24 horas à temperatura de 105 °C +/- 5°C.

3.2.2 Análise granulométrica

Com o objetivo de rentabilizar ao máximo a quantidade de reutilização de lamas residuais disponíveis, efetuou-se o estudo da granulometria das mesmas para definir qual a dimensão das partículas a usar. Para o estudo da granulometria foi usada a série de peneiros de 0.125 mm a 4 cm de abertura de malha, com base na Norma Portuguesa NP EN 933-1. Para tal foi considerada uma amostra total de 3073.3 g, que posteriormente foi subdividida em 7 partes, de forma a poder executar-se a curva granulométrica correspondente a essa amostra. Após esta análise foi determinado que se usariam partículas com dimensão inferior a 0.500mm, pois a percentagem das partículas com tamanho inferior a 0.5 mm corresponde a uma percentagem de 68.91% da totalidade da amostra (3073.3 g), que é, em si, uma percentagem bastante considerável da amostra, permitindo uma boa reutilização das lamas, como se pretende.

3.2.3 Limpeza das garrafas, da qual proveio o vidro

Uma vez que o vidro proveio de garrafas de uso corrente foi necessário proceder à limpeza das mesmas. Para tal, as garrafas foram submersas em água quente para retirar toda a sujidade e para permitir retirar os rótulos existentes nas garrafas.

3.2.4 Moagem

A moagem do vidro, foi efetuada com recurso de uma betoneira, com esferas metálicas no seu interior. Com a rotação da betoneira, as esferas metálicas colidem entre si, e levam à separação dos materiais percussores já referidos, acabando por levar a que as partículas destes materiais se desagregarem, tornando-as em partículas de menor dimensão. No caso do vidro, as garrafas de uso corrente das quais proveio, foram partidas numa primeira fase e só depois colocadas na betoneira para moer, com a finalidade de acelerar o processo de moagem.

3.2.5 Peneiração das lamas residuais e do vidro moído

Tal como para as lamas residuais, a peneiração foi feita com recurso à serie de peneiros de 0.125 mm a 4 cm de diâmetro. Após esta análise foi determinado que se usariam partículas com dimensão inferior a 0.500 mm também para o vidro moído, pois, de igual modo, assim permite-se reciclar uma percentagem bastante considerável da amostra, permitindo uma boa reutilização dos resíduos de vidro, como se pretende.

3.2.6 Preparação dos hidróxidos de sódio e potássio

Quer o hidróxido de sódio, quer o hidróxido de potássio foram fornecidos pela empresa Quimiamel em palhetas com pureza 98.6% e 98%, respetivamente, tendo que se proceder à dissolução destes para obter as concentrações desejadas para realizar as misturas. Neste caso a concentração molar usada para ambos os hidróxidos foi de, 10 M. Numa primeira fase uma vez que a pureza das substâncias não é de 100%, efetuaram-se cálculos da quantidade de peletes suficiente equivalente a 100% de pureza para obter uma concentração de 10 molar e para 1 litro de solução. Optou-se pela concentração molar de 10, uma vez que estudos apontam que se obtêm melhores comportamentos para misturas com concentrações de ativador entre 8 M e 12 M, tomando-se assim o valor intermédio. O cálculo consistiu numa regra de proporção que tem em consideração a pureza do material, neste caso 98.6% para o NaOH e 98% para o KOH. A título de exemplo apresentam-se os cálculos para a solução de NaOH, para MW = 40 e uma pureza de 100 % são necessárias 400 g de NaOH, logo têm-se que:

Quantidade		Pureza
400 g	→	100%
X	→	98,6%

$X = 394,4$ g. Por fim para uma solução de 10 M a quantidade necessária de NaOH é dada por $400 - X$, que será 5,6 g, assim a quantidade final necessária de NaOH perfaz um total de 405,6 g para 1 litro de solução de 10 M.

Após esta primeira fase a preparação dos hidróxidos englobou as seguintes etapas:

- 1) Pesagem da quantidade necessária de hidróxido de sódio/hidróxido de potássio;
- 2) Colocação dos peletes de hidróxido de sódio/potássio num gobelé juntamente com 800 ml de água destilada (usou-se água destilada para preparação da solução por esta ser ionicamente neutra e assim não alterar as propriedades químicas das substâncias);
- 3) Colocação do gobelé numa placa magnética, com o intuito de dissolver os peletes na água destilada e dentro do gobelé colocou-se também um agitador magnético de forma a dissolver mais rapidamente os peletes;
- 4) Obtenção de uma solução incolor, seguida de retirar o gobelé da placa magnética e adicionar água destilada até perfazer um litro;
- 5) Como a reação de dissolução é uma reação exotérmica, a água destilada foi evaporando até a solução estar completamente arrefecida. Como tal, foi-se juntando água destilada até obtermos uma solução final de hidróxido de sódio/potássio de 1 litro;

3.2.7 Produção e definição das misturas

Com base em estudos preconizados anteriormente, na UBI, por José Filipe, em misturas compostas por lamas residuais e vidro moído, decidiu-se produzir misturas com estes mesmos materiais tendo por partida a mistura com maior resistência à compressão, contendo 20% de vidro. Variando depois as proporções para extremos opostos com 80% de vidro moído e 100% e, também para a percentagem intermédia de 50% de vidro moído.

A nomenclatura usada para designar as misturas faz referência aos constituintes de cada mistura. Por exemplo, GEO80L-10V-10MTC-10M, diz respeito à mistura constituída por 80% de lamas residuais, 10% de vidro moído e 10% de metacaulino, com um ativador composto por hidróxido de sódio e silicato de sódio, com uma concentração de 10 M.

Para além do vidro moído que adiciona mais sílica amorfa na mistura, introduziu-se também o metacaulino, para aumentar a eficiência na ativação alcalina, uma vez que é um material muito fino e com elevada reatividade. A produção das misturas completou as seguintes etapas:

- 1) Cálculo das quantidades dos materiais necessários à produção de cada mistura através da folha de cálculo GEOKAL MIX (ver figura 3.1);

Composição da Mistura Geopolimérica											
NaOH - Hidróxido		Precursores	%	Composição Química dos Precursores (%)						Densidade [g/cm ³]	
Concentração	10 M	Lamas residuais	80	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO		
Densidade	1.239 g/cm ³	Vidro moído	20	Lamas residuais	1.41	47.42	21.27	0.00	4.38	0.92	1.0933
Massa NaOH em função da razão Silicato/NaOH	248.35 g	Metacaulino	0	Vidro moído	9.72	73.93	0.00	0.00	0.69	12.83	2.5280
Volume NaOH em função da razão Silicato/Na ₂ O	200.45 cm ³			Metacaulino	0.10	61.26	27.00	0.00	0.05	6.62	2.6285
Para Massa de Na ₂ O (B6)				Alumina						3.9500	
NaOH (g)	78.93 g	Nº de amostras		cortixa						0.0700	
H ₂ O (g)	169.42 g	5		Total	3.07	52.72	17.02	0.00	3.64	3.30	
Para 100g de NaOH		Massa dos Precursores		Composição Química do Ativador Composto (g)							
NaOH (g)	31.78 g	993.41 g		Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO		
H ₂ O (g)	68.22 g			Silicato	85.434	276.169	3.974	627.827	0.000	0.000	
Número de moles para a Massa de Na ₂ O (B6)		Na ₂ O/Si / NaOH		Hidróxido	39.467	0.000	0.000	187.180	0.000	0.000	
NaOH	1.97 mol	4.0		Composição Precursor + Ativador (g)							
H ₂ O	9.41 mol			Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO	Ra ₂ O*	
Número de moles/massas totais		Precursor / Na ₂ O/Si		Silicato	85.434	276.169	3.974	627.827	0.000	0.000	85.434
H ₂ O	10.40 mol	1.0		Hidróxido	39.467	0.000	0.000	187.180	0.000	0.000	39.467
Massa (H ₂ O)	187.18 g	Volume Total da Amostra		Precursores	30.518	523.747	169.039	15.000	36.180	32.803	66.698
Massa (Na ₂ O)	39.47 g	100.00 cm ³		Total	155.418	799.916	173.013	830.017	36.180	32.803	191.598
Quantidades		Volume Real da Amostra		Total (mol)	2.508	13.312	1.697	46.112	0.384	0.630	2.892
Precursores	100 %	1165.52 cm ³		Ra ₂ O/SiO ₂	0.217	1.704	7.845	15.946	6.529		
Alumina	0 %			Ra ₂ O/Al ₂ O ₃	0.313	1.2	3.6	10	0.6		
Cortixa	0 %			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	0.313	1.2	3.6	10	0.6		
Massas Finais para a Mistura		Densidade Na ₂ O/Si		H ₂ O/Ra ₂ O	0.313	1.2	3.6	10	0.6		
Lamas residuais	524.88 g	1.5725 [g/cm ³]		Na ₂ O/K ₂ O	0.313	1.2	3.6	10	0.6		
Vidro moído	188.53 g			KAMALLOO ET AL							
Metacaulino	0.00 g	SP									
Alumina	0.00 g	2% 19.86626667		Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	CaO/Ra ₂ O	CaO/Na ₂ O	SiO ₂ /CaO	
Silicato de sódio	261.42 g	1% 9.934133333		0.188	1.478	7.845	18.389	0.218	0.251	21.134	
Hidróxido de sódio	87.14 g	0.50% 4.967066667		0.313	1.2	4.86					
cortixa	0.00 g			FALSO	FALSO	FALSO					
precursor/ativador	2.85										

Figura 3.1 Exemplo de folha de cálculo das quantidades de materiais necessários para uma amostra (neste caso, GEO80L-10V-10MTC-10M), com a folha de cálculo GEOKAL MIX

2) Pesagem dos materiais percursores e ativadores;

3) Mistura dos ativadores compostos. Esta mistura preliminar, realizou-se com o auxílio de uma placa magnética e de um agitador magnético dentro da solução, sendo que os ativadores estiveram durante 5 minutos no processo de mistura, por ser o tempo em que se observou visualmente a mistura homogénea (ver figura 3.2) o que, por sua vez, levará a obter melhores resultados mecânicos e químicos das misturas;



Figura 3. 2 Homogeneização/mistura do ativador composto

- 4) Em seguida os ativadores foram adicionados aos precursores e a mistura foi efetuada com o recurso a uma batedeira até se obter uma mistura uniforme;
- 5) Após o período de mistura, cerca de 5 minutos, a pasta foi colocada em molde prismáticos de $16 \times 2.5 \times 2.5$ cm, previamente pulverizados com parafina, para posterior fácil desmolde das amostras e, os moldes cheios foram cobertos com película de plástico e colocados em estufa a 60°C .



Figura 3. 3 Colocação da mistura no molde

- 6) Após 72 horas de cura em estufa a 60 °C retiram-se os moldes e procedeu-se ao desmolde dos corpos de prova (ver figura 3.4);



Figura 3. 4 Exemplo de provetes após desmoldagem (neste caso GEO80L-10V-10MTC-10M)

- 7) Por fim cortaram-se todos os corpos de prova, em dimensões 2.5×2.5×2.5 cm, para posteriores ensaios.

Tabela 3.1 Nomenclatura e percentagens mássicas das misturas

Designação da mistura	Percursos da mistura (%)			Ativadores
	Lamas residuais	Vidro moído	Metacaulino	
GEO20L-80V-10M	20	80	-	NaOH + silicato de sódio
GEO50L-50V-10M	50	50	-	
GEO80L-20V-10M	80	20	-	
GEO80L-10V-10MTC-10M	80	10	10	
GEO100L-10M	100	-	-	
GEO100V-10M	-	100	-	
GEOK100MTC-10M	-	-	100	
GEOK20L-80V-10M	20	80	-	KOH + silicato de potássio
GEOK50L-50V-10M	50	50	-	
GEOK80L-20V-10M	80	20	-	
GEOK80L-10V-10MTC-10M	80	10	10	
GEOK100L-10M	100	-	-	
GEOK100VG-10M	-	100	-	
GEOK100MTC-10M	-	-	100	

Há ainda que referir que todas as amostras foram realizadas com uma razão precursor/ativador de 2.85 à exceção das misturas com 100% de metacaulino, que foi usada uma razão de 1.10, pois o metacaulino, devido à sua grande superfície específica, é um material muito absorvente e para a razão 2.85 não foi possível obter uma mistura plástica e trabalhável, optando-se assim pelo valor de rácio indicado, para não acrescentar água e, com isso alterar o pH da solução.

3.2.8 Ensaios de resistência à compressão

Os ensaios à compressão foram efetuados com recurso a prensa de ensaio ELE de 3000kN, existente nos laboratórios de construção da UBI. Foram submetidas à compressão corpos de prova com dimensões de 2.5×2.5×2.5 cm e foram ensaiadas de acordo com a norma EN 1015-1. A taxa de carga usada nos ensaios foi de 0.96 KN/seg e os valores de resistência à compressão foram obtidos pela fórmula: $\sigma = F/A$, em que σ é a tensão de rotura em MPa, F a força de compressão à qual o provete resiste em kN e, A, a área do provete em mm.

3.2.9 Análise EDX

O ensaio EDX (energia dispersiva de raio-x), foi efetuado no centro de ótica da UBI, com recurso ao microscópio de varrimento eletrónico. O EDX processa-se pela incidência de um feixe de eletrões sobre a amostra, em que os eletrões mais externos dos átomos e os iões constituintes são excitados ocupando um nível energético diferente. Ao retornarem à posição inicial, libertam energia que é emitida em comprimento de onda pelo espectro de raios-X e medida a energia associada a esse eletrão. Como cada eletrão possui níveis de energia de excitação diferentes, podemos obter os elementos que constituem as diferentes amostras e em que proporção se encontram presentes [9].

3.2.10. Análise da microestrutura, BSE

A análise BSE, análise de eletrões retro difundidos (“Back scattering electron”) também foi realizada no Laboratório do centro de ótica da UBI, e permitiu obter imagens, em contraste de número atómico, dos diferentes compostos presentes nas misturas, após a ativação alcalina. Através de contraste de níveis de cinzento podemos verificar qual elemento químico que se encontra em determinada zona da estrutura de uma mistura, e como este se distribui pela mesma. A imagem por BSE é formada por eletrões que aparecem à superfície após consecutivos espalhamentos elásticos essencialmente relacionados com o núcleo atómico. Neste processo, há um desvio da trajetória do eletrão por choque, sem aumentar a sua trajetória e velocidade. Como resultado do espalhamento, cerca de 30% dos eletrões incidente emergem à superfície. Como a carga mineral tem um peso atómico médio superior ao da matriz polimérica que é utilizada para embebedimento dos corpos de prova antes do polimento, o BSE revela pontos claros numa matriz escura, revelando a presença de aglomerados com dimensões indesejadas ou distribuições heterogêneas [38].

3.2.11. Estudo dos rácios entre elementos químicos

Os rácios entre elementos químicos foram efetuados através de folhas de cálculo (Excel), numa primeira fase foram calculados os rácios para cada uma das misturas abordadas neste estudo com base na folha GEOKAL MIX, desenvolvida no âmbito da dissertação de José Filipe aquando do seu trabalho de mestrado na UBI, e compararam-se os valores de rácios obtidos com os propostos pelos autores Davidovits e, numa segunda fase foram calculados os rácios entre elementos intervenientes na geopolimerização com uma folha de cálculo (REMINE MIX) desenvolvida pelo Professor Doutor Manuel Magrinho do departamento de química da UBI, no âmbito do projeto REMINE.

O primeiro método de cálculo (GEOKAL MIX) verifica-se ser pouco correto, pois apenas tem em consideração a contribuição dos percursos no processo de ativação alcalina, no que respeita aos cálculos dos rácios elementares, daí ter-se desenvolvido o segundo método de

cálculo (REMINE MIX) que, para além de ter em conta a contribuição dos precursores, inclui também a contribuição dos ativadores no processo de ativação alcalina.

3.2.12. Estudo FTIR-ATR

A espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada no departamento de química da UBI com recurso ao Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet IS10.

3.2.13. Medição da condutividade elétrica e do pH (lixiviação)

Para avaliação da lixiviação foram realizadas medições em simultâneo de condutividade elétrica e pH, através de sondas ligadas a um computador que fez registos horários dos valores. Para realizar o registo dos ensaios foi usado o programa Logger pro de Vernier. As sondas foram calibradas antes de cada um dos ensaios, sendo que a solução de calibração da sonda de condutividade possuía o valor de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e as soluções de calibração do pH, possuíam pH 7 e 10. Para iniciar as medições, um corpo de prova com dimensões de 2.5×2.5×2.5 cm fora imersas dentro de um gobelé com 150 ml de água destilada e colocadas as sondas dentro do gobelé, logo após a colocação do mesmo dentro da água destilada. O uso da água destilada deveu-se ao facto de esta ser ionicamente neutra e não alterar as propriedades dos provetes, durante as medições.



Figura 3. 5 Imagem das sondas de condutividade e pH durante as medições dos lixiviados de uma das misturas.

3.3 Materiais - Origem e características químicas e físicas

3.3.1 Materiais percursores

3.3.1.1 Origem das lamas residuais

As lamas residuais provêm das Minas da Panasqueira e são resultantes da exploração mineira. As Minas da Panasqueira situam-se na vertente mais a sul do sistema montanhoso da Serra da Estrela (Serra do Açor), cuja sede se situa na Barroca Grande, cerca de 40 Km da cidade da Covilhã, distrito de Castelo Branco, na região da Beira Baixa.

3.3.1.2 Origem do vidro

O vidro usado nas argamassas proveio de garrafas de uso corrente, que neste caso foram adquiridas no bar da Faculdades Engenharias da UBI.

3.3.1.3 Origem do metacaulino

O metacaulino foi adquirido comercialmente através da empresa BASF- the chemical company.

O metacaulino resulta da calcinação do caulino, que tem como um dos principais constituintes do caulino, a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para além de possuir na sua estrutura fontes de Si, Al, H e O. Durante a calcinação da caulinita a estrutura octaédrica do Al^{+3} passa a tetraédrica. Devido à desidroxilação esse tratamento térmico é favorável para o aumento da reatividade do material [6].

3.3.1.4 Características químicas dos percursores

A tabela 3.2 apresenta a composição química de óxidos dos percursores usados neste estudo e a superfície específica dos mesmos. A composição de óxidos foi obtida a partir da composição elemental através de espectrometria de energia dispersiva (MEV / EDS) no Centro de Ótica da UBI. A superfície específica foi obtida nos laboratórios de construção do DECA, no permeabilímetro de Blaine.

Tabela 3.2 Composição e superfície específica dos materiais precursores

Óxidos / Materiais	Constituintes (%)								Superfície específica (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	
Lamas residuais	46.67	17.01	4.90	0.85	0.69	7.90	15.47	4.83	742
Vidro moído	68.13	2.80	0.86	12.52	10.52	0.23	2.90	2.04	2665
Metacaulino	52.28	42.99	0.94	0.32	-	-	1.49	0.47	4467

3.3.2 Materiais ativadores

3.3.2.1 Considerações gerais

Os ativadores foram adquiridos comercialmente, o NaOH e o silicato de sódio (D40) foram fornecidos pela empresa José Manuel Gomes dos Santos, Lda., LUXCITANIA, Lda. O KOH e o silicato de potássio foram fornecidos pela empresa Quimiamel, sendo que os silicatos de sódio e potássio já são fornecidos prontos a ser usados e os hidróxidos de sódio e de potássio em peletes, tendo as soluções que ser preparadas em laboratório.

3.3.2.2 Caracterização do hidróxido de sódio e silicato de sódio

Na tabela 3.3 Podemos observar a constituição do hidróxido de sódio e do silicato de sódio com base na ficha técnica disponibilizada pela empresa fornecedora dos materiais referidos.

Tabela 3.3 Composição química dos ativadores hidróxido e silicato de sódio

Óxidos / Materiais	Composição química do ativador (g)					
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	CaO
Silicato de sódio	19.37	62.60	0.90	142.32	-	-
Hidróxido de sódio	13.02	0.000	0.000	43.27	-	-

3.3.2.3 Caracterização do silicato de potássio e hidróxido de potássio

A composição química do silicato de potássio e o hidróxido de potássio estão presentes nas fichas técnicas disponibilizadas pela empresa fornecedora, Quimiamel, as quais podem ser consultadas nos anexos deste estudo.

Capítulo 4. Análise de rácios molares

4.1 Enquadramento

No processo de ativação alcalina, para que se produza uma mistura com características mecânicas, físicas e químicas satisfatórias, devem verificar-se, segundo alguns trabalhos científicos, determinados rácios molares entre óxidos dos materiais precursores e das misturas aquosas. As relações molares com mais ênfase são as seguintes: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, em que M representa o catião Na ou K. A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é preponderante na resistência ao fogo e na resistência mecânica, a razão molar $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ é preponderante no grau de polimerização e a razão molar $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ intervém no controle de algumas reações, pois a carga negativa presente nos óxidos do precursor, aquando da substituição de SiO_2 por Al_2O_3 é compensada na estrutura através da presença de álcalis. Para cinzas volantes observa-se formação de materiais ativados compostos por cinzas volantes e com adição de sílica solúvel para relações molares SiO_2/Na entre 0.19 e 1.17. Em estudos efetuados por Duxson [39] concluiu-se que, em reações de ativação alcalina de metacaulino com silicato de sódio, razões Si/Al inferiores a 1.4 originam pastas com grandes poros interconectados e para relações superiores a 1.65 pastas com pequenos poros distribuídos, Já Vargas e al. (2011) em ativação de cinzas volantes com NaOH, para razões molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.2 e 0.4 há uma diferença de 10 vezes da primeira em relação à segunda em termos de resistência de compressão, para curas de 180 dias [31].

Um estudo envolvendo modelação informática tentou prever qual a relação ótima entre rácios $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SiO}_3/[\text{Na} + \text{K}]$ para geopolímeros à base de sílica e alumina, chegando aos seguintes valores ótimos, em função da melhor resistência à compressão [40]:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2.8$ a 3.8
- $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0.85$ a 1.1
- $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \rightarrow 9.7$ a 10.5
- $\text{Na}/[\text{Na} + \text{K}] \rightarrow < 0.8$, {para combinação $\text{Na}_2\text{SiO}_3/[\text{Na} + \text{K}] + \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 (>3)$ }

Aumentar a proporção da massa líquida, silicato de sódio/NaOH de 0.4, para 2.5 resulta num maior valor de resistência à compressão para concentrações molares de 8 M e 14 M. No entanto, deve ter-se em atenção que apesar do efeito benéfico da adição do silicato de sódio para pequenas dosagens, a adição de muita solução de silicato de sódio às misturas leva a perdas de resistência de compressão. De acordo com Davidovits o baixo rácio molar Si/Al ($\text{Si}/\text{Al} < 3$) fornece-nos informação sobre o funcionamento da rede da matriz tridimensional

rígida e raios elevados da razão Si/Al ($Si/Al > 15$) confere características de poliméricas aos geopolímeros [41].

Um estudo desenvolvido sobre a composição de argamassas obtidas por ativação de lamas residuais de minas, em que estas são parcialmente substituídas/combinadas por hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio refere que para diferentes tempos de cura com a diminuição da razão molar H_2O/Na_2O há ganho de resistência das misturas [42].

Apesar de serem inúmeros os estudos que afirmam que o aumento da razão molar Na_2O/Al_2O_3 , melhora o comportamento mecânico das misturas (maiores resistências à compressão), o elevado teor de álcalis [$Na_2O/Al_2O_3 = 2$ e $Na_2O/Al_2O_3 = 3$] leva a que se crie maior instabilidade na estrutura geopolimérica do que para relação [$Na_2O/Al_2O_3 = 1$]. Em contraponto é afirmado que a diminuição da razão molar Na_2O/SiO_2 , leva a um aumento de resistência em misturas com NaOH e silicato de sódio [43].

A utilização as razões de 0,365 entre K_2O/SiO_2 para obterem matrizes do tipo potássio-poli(sialato), e 0,188 para matriz potássio-poli(sialato-disiloxo), as razões entre SiO_2/Al_2O_3 foram de 4,125 e 5,32, para potássio-poli(sialato) e potássio-poli(sialato-disiloxo), respetivamente. Valores mais altos entre SiO_2/Al_2O_3 apresentam regiões onde não ocorreu a ativação alcalina [6].

Pinto (2004), indica as várias utilizações possíveis para ligantes de ativação alcalina com base no rácio Si/Al dos precursores, as quais são ilustradas na figura 4.1 [44]

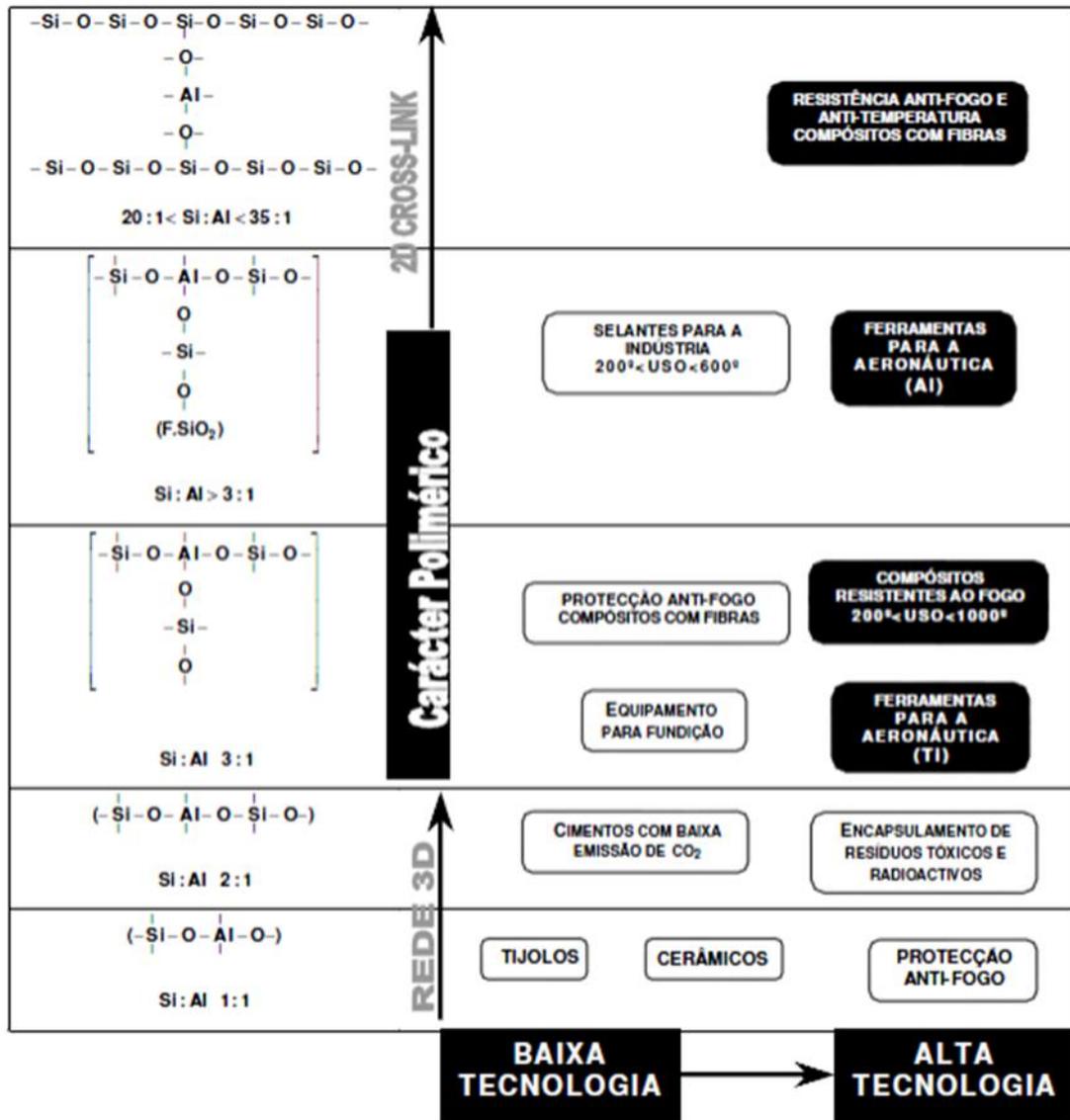


Figura 4. 1 Aplicações gerais de ligantes de ativação alcalina em função da razão Si/Al dos precursores. Adaptado de [44]

Assim, tendo em conta os inúmeros estudos publicados sobre a importância das razões molares de precursores e entre precursores e ativadores, na ativação alcalina, procedeu-se ao cálculo de razões molares, como diferentes metodologias, conforme apresentado seguidamente, nomeadamente o cálculo de rácios elementares quando presentes em solução (incluindo precursores e ativadores).

4.2 Cálculo e análise de razões molares das misturas

O cálculo de razões molares das misturas dividiu-se em duas fases, a primeira em que se utilizou a folha de cálculo GEOLKAL MIX (desenvolvida em trabalhos anteriores) para determinarem as razões molares entre diferentes elementos/compostos com maior relevância nas diferentes misturas, e compararam-se os mesmos com o proposto pelo autor Davidovits e Kamaloo et al. [2]

Numa segunda fase em que se calcularam os rácios tidos como determinantes na ativação alcalina através de uma nova folha de cálculo desenvolvida pelo Professor Doutor Manuel Magrinho do departamento de química da UBI, que se designou neste trabalho como REMINE MIX.

A nova folha de cálculo (REMINEX) apresenta como principal diferença o facto de ter em consideração a contribuição química conjuntamente dos ativadores e precursores, pois, a folha anteriormente usada (GEOKAL MIX), apenas tinha em consideração os precursores, o que não era de todo correto porque não tem em conta todos os elementos em solução, e uma vez que os ativadores usados são um dos fatores determinantes da ativação alcalina.

4.2.1 Rácios obtidos com a folha de cálculo ALKAL MIX

A tabela 4.1 compara os rácios obtidos com a folha de cálculo ALKAL MIX e os rácios propostos pelo autor Davidovits [2].

O autor Davidovits, estudou os rácios molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para os quais define os intervalos $0.31 \leq X \leq 0.41$, $1.5 \leq X \leq 2.42$ e $4.86 \leq X \leq 5.9$, respetivamente. Como se pode observar na tabela 4.16, para todas as amostras GEO(ativadas com silicato e hidróxido de sódio) foram obtidas proposições falsas, ou seja, não foram verificados os intervalos para os rácios propostos por este autor, com exceção da amostra GEO100L-10M, para o rácio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para o qual é proposto o intervalo de valores, $4.86 \leq X \leq 5.9$ (em que x, representa o rácio molar) e foi obtido o valor de 5.890.

Já no respeitante às amostras GEOK (ativadas com silicato e hidróxido de potássio), apenas as amostras GEO100L-10M e GEOK100MTC-10M obtiveram proposições verdadeiras para o rácio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para o qual o autor propõe o intervalo já referido anteriormente, para o qual se obteve o valor de 5.897 para a amostra GEO100L-10M, para a amostra GEO100MTC-10M, 5.515 e para a amostra GEOK100MTC-10M também o valor de 5.515.

Para os rácios $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para o qual o autor propõe os intervalos $0.31 \leq X \leq 0.41$ e $1.5 \leq X \leq 2.42$, respetivamente, em nenhuma das amostras foram verificados os intervalos propostos.

Tabela 4.1 Comparação dos rácios obtidos com a folha de cálculo ALKAL MIX e os rácios propostos pelo autor Davidovits.

Amostras		Rácios de DAVIDOVITS		
		Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂
GEO20L-80V-10M	Valor obtido	0.229	8.064	35.157
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO50L-50V-10M	Valor obtido	0.223	3.029	13.604
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO80L-20V-10M	Valor obtido	0.188	1.478	7.845
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO80L-10V-10MTC-10M	Valor obtido	0.206	1.379	6.685
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO100L-10M	Valor obtido	0.208	1.227	5.890
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	VERDADEIRO
GEO100V-10M	Valor obtido	0.233	100.663	431.541
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO100MTC-10M	Valor obtido	0.162	0.892	5.515
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	VERDADEIRO
GEOK20L-80V-10M	Valor obtido	0.082	3.116	37.944
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$

	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK50L-50V-10M	Valor obtido	0.062	0.861	13.909
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK80L-20V-10M	Valor obtido	0.038	0.297	7.900
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK80L-10V-10MTC-10M	Valor obtido	0.026	0.176	6.709
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK100L-10M	Valor obtido	0.018	0.109	5.897
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	VERDADEIRO
GEOK100V-10M	Valor obtido	0.094	-	-
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	-	-
GEOK100MTC-10M	Valor obtido	0.001	0.006	5.515
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,5 \leq X \leq 2,42$	$4,86 \leq X \leq 5,9$
	Proposição	FALSO	FALSO	VERDADEIRO

A tabela 4.2 compara os rácios obtidos com a folha de cáculo ALKAL MIX e os rácios propostos pelos autores Kamaloo et al. [45].

Os autores Kamaloo et al. também estudaram os rácios molares de misturas de ativa o alcalina e os rácios analisados por estes, são os rácios Ra_2O/SiO_2 , Ra_2O/Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3 , H_2O/Ra_2O , Na_2O/K_2O , em que Ra pode ser Na ou K.

Os intervalos propostos pelos autores para cada um dos rácios analisados são os seguintes:

- $Ra_2O/SiO_2 \rightarrow 0.31 \leq X \leq 0.41$
- $Ra_2O/Al_2O_3 \rightarrow 1.0 \leq X \leq 1.2$
- $SiO_2/Al_2O_3 \rightarrow 3.6 \leq X \leq 3.8$
- $H_2O/Ra_2O \rightarrow 10 \leq X \leq 11$
- $Na_2O/K_2O \rightarrow 0.6 \leq X \leq 1.0$

Na tabela seguinte (tabela 4.2 - Parte 1), pode observar-se que para todos os rácios molares propostos por Kamaloo et al. [45] e para todas as misturas GEO nenhum dos intervalos dos rácios, calculados com a folha de cálculo ALKAL MIX, é verificado. Já nas misturas GEOK, as misturas GEOK20L-80V-10M, GEOK100L-10M e GEOK100V-10M verificam alguns rácios. As misturas GEOK20L-80V-10M, e GEOK100V-10M, obtiveram proposições verdadeiras para o rácio Na_2O/K_2O , as quais apresentam os valores para o intervalo referido de 0.725 e 0.915, respetivamente. Já a mistura GEOK100V-10M, verificou o rácio Ra_2O/Al_2O_3 , para o qual apresenta o valor de 1.119. Para as restantes misturas GEOK, os rácios obtidos com ALKAL MIX não estão dentro dos limites dos rácios propostos por Kamaloo et al. [45].

Tabela 4.2. Parte 1. Comparação dos rácios obtidos com a folha de cálculo ALKAL MIX e os rácios propostos pelos autores Kamaloo et al. (Ra_2O/SiO_2 , Ra_2O/Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3).

Amostras		Rácios de Kamaloo et al.		
		Ra_2O/SiO_2	Ra_2O/Al_2O_3	SiO_2/Al_2O_3
GEO20L-80V-10M	Valor obtido	0.239	8.396	35.157
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO50L-50V-10	Valor obtido	0.241	3.278	13.604
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO80L-20V-10M	Valor obtido	0.217	1.704	7.845
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO80L-10V-10MTC-10M	Valor obtido	0.235	1.572	6.685
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO100L-10M	Valor obtido	0.246	1.446	5.890
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$

	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO100V-10M	Valor obtido	0.238	102.530	431.541
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO100MTC-10M	Valor obtido	0.162	0.894	5.515
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK20L-80V-10M	Valor obtido	0.195	7.413	37.944
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK50L-50V-10M	Valor obtido	0.194	2.692	13.909
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK80L-20V-10M	Valor obtido	0.191	1.512	7.900
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEO80L-10V-10MTC-10M	Valor obtido	0.182	1.221	6.709
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO
GEOK100L-10M	Valor obtido	0.190	1.119	5.897
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	VERDADEIRO	FALSO
GEOK100V-10M	Valor obtido	0.196	-	-
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	-	-
GEOK100MTC-10M	Valor obtido	0.114	0.628	5.515
	Intervalos propostos pelo autor	$0,31 \leq X \leq 0,41$	$1,0 \leq X \leq 1,2$	$3,6 \leq X \leq 3,8$
	Proposição	FALSO	FALSO	FALSO

Tabela 4.2. Parte 2. Comparação dos rácios obtidos com a folha de cáculo ALKAL MIX e os rácios propostos pelos autores Kamallo et al. (H_2O/Ra_2O e Na_2O/K_2O).

Amostras		R�cios de Kamallo et al.	
		H_2O/Ra_2O	Na_2O/K_2O
GEO20L-80V-10M	Valor obtido	12.140	24.282
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEO50L-50V-10	Valor obtido	13.098	12.184
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEO80L-20V-10M	Valor obtido	15.946	6.529
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEO80L-10V-10MTC-10M	Valor obtido	14.968	7.165
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEO100L-10M	Valor obtido	15.094	5.610
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEO100V-10M	Valor obtido	11.577	53.913
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEO100MTC-10M	Valor obtido	19.376	470.272
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEOK20L-80V-10M	Valor obtido	14.914	0.725
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	VERDADEIRO
GEOK50L-50V-10M	Valor obtido	16.347	0.470
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposi�o	FALSO	FALSO
GEOK80L-20V-10M	Valor obtido	18.171	0.244
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$

	autor		
	Proposição	FALSO	FALSO
GEO80L-10V-10MTC-10M	Valor obtido	19.417	0.168
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposição	FALSO	FALSO
GEOK100L-10M	Valor obtido	19.722	0.108
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposição	FALSO	FALSO
GEOK100V-10M	Valor obtido	14.014	0.915
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposição	FALSO	VERDADEIRO
GEOK100MTC-10M	Valor obtido	27.661	0.009
	Intervalos propostos pelo autor	$10 \leq X \leq 11$	$0,6 \leq X \leq 1,0$
	Proposição	FALSO	FALSO

4.2.2 Rácios obtidos com a folha de cálculo REMINE MIX

De modo, a obter os rácios de forma mais precisa, tendo em conta todos os elementos em solução, foi desenvolvida, como já foi referido, a folha de cálculo REMINE MIX, a qual se apresenta a título de exemplo para a amostra GEO20L-80V-10M, na tabela 4.4. Esta folha de cálculo foi desenvolvida tendo por base a composição química de todos os materiais da mistura (precursores e ativadores) e a sua proporção/quantidade em cada uma das misturas.

A tabela 4.5 Apresenta os resultados dos rácios calculados para todas as misturas alvo deste estudo, para a composição elementar por mol de cada um dos elementos considerados mais relevantes na formação dos materiais ativados, neste caso, os elementos Na, K, Ca, Si e Al, e os rácios Si/Al, Si/Ca, Si/Na e Si/K. Nos rácios obtidos por este método de cálculo não se consideram os rácios entre compostos químicos, mas sim entre elementos químicos, uma vez que se parte do pressuposto que oxigénio intervém por completo nas reações (reagindo na sua totalidade).

Assim, sendo analisando a tabela 4.4 podemos afirmar que em todas as 14 amostras, o elemento que existe em maior quantidade molar é o Si e que os elementos K e Ca têm pouca expressividade nas misturas. As misturas GEO20L-80V-10M, GEO50L-50V-10M, GEO100MTC-10M e GEOK20L-80V-10M, apresentam os valores mais elevados, de entre os rácios analisados, para o rácio Si/K. Por sua vez, as restantes amostras com exceção da GEO100V-10M, que apresenta

o valor de rácio mais elevado de entre todos para o rácio Si/Al, exibem de entre todos os rácios o valor mais elevado para o rácio Si/Ca.

Tabela 4.3 Exemplo da folha de cálculo REMINE MIX (desenvolvida pelo Professor Doutor Manuel Magrinho do departamento de química da UBI).

Entrada de dados									
Precusores									
Precursor		Composition / %							massa / g
Nome comum	Nº	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Lamas Residuais	1	1.41	4.38	0	0.92	47.42	21.27	0	824.88
Vidro Moído	2	9.72	0.69	0	12.83	73.93	0	0	84.27
Metacaulino	3	0.10	0.048	0	6.622	61.26	27	0	87.62
Ativadores sólidos									
Ativador	NaOH	KOH	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃			
massa / g	0.00	0	0	0	0	0			
Pureza / %	0	0	0	0	0	0			
Ativadores líquidos									
Solution	V / mL	C / (mol/L)		d / (g/mL)	C / %				
NaOH	170.46	10		1.329	30.09				
KOH	0	0		1.015	0.95				
Água									
V / mL	0			Silicato de sódio					
				Composition / %					mass / g
				Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Outros	
				8.6	27.8	0.4	63.2	0	679.61
Valores previstos para a composição do material									
Elemental Composition / mol									
	C	Na	K	Mg	Ca	Si	Al	Fe	O
	10.000	4.233	0.780	0.000	0.432	11.586	3.959	0.000	74.310
Rácios entre os elementos									
	Si/Al	Si/Ca	Si/Mg	Si/Na	Si/K	Si/Fe			
	2.93	26.85	#DIV/0!	2.74	14.85	#DIV/0!			

Tabela 4.4 Resultados dos rácios obtidos pela folha de cáculo REMINE MIX

Amostras	Valores previstos para a composi�o do material						
GEO20L-80V-10M	Composi�o Elemental / mol						
	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	3.432	0.291	1.576	10.9 95	0.879	41.229
	R�cios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
12.51	6.98	3.20	37.84				
GEO50L-50V-10M	Composi�o Elemental / mol						
	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	2.859	0.541	1.049	10.3 95	2.170	42.207
	R�cios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
4.79	9.91	3.64	19.21				
GEO80L-20V-10M	Composi�o Elemental / mol						
	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	2.285	0.792	0.521	9.794	3.462	43.185
	R�cios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
2.83	18.80	4.29	12.37				
GEO80L-10V-10MTC-10M	Composi�o Elemental / mol						
	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	4.233	0.780	0.432	11.58 6	3.959	74.536
	R�cios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
2.93	26.85	2.74	14.85				
GEO100L-10M	Composi�o Elemental / mol						
	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	1.903	0.959	0.169	9.39 4	4.323	43.746
	R�cios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
2.17	55.53	4.94	9.80				
GEO100V-10M	Composi�o Elemental / mol						
	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	3.815	0.123	1.928	11.3 95	0.017	40.504
	R�cios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
4.82	64.05	5.11	17.46				
GEO100MTC-10M	Composi�o Elemental / mol						
	C	Na	K	Ca	Si	Al	O

	10.000	3.183	0.009	1.034	11.6 98	4.687	70.206
	Rácios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
	2.50	11.31	3.67	1257.69			
GEOK20L-80V-10M	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	3.143	0.843	1.576	10. 945	0.860	39.997
	Rácios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
	12.72	6.94	3.48	12.98			
GEOK50L-50V-10M	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	2.551	1.129	1.049	10. 341	2.151	40.896
	Rácios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
	4.81	9.86	4.05	9.16			
GEOK80L-20V-10M	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	1.958	1.415	0.521	9.7 38	3.442	41.795
	Rácios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
	2.83	18.69	4.97	6.88			
GEOK80L-10V-10MTC-10M	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	1.700	1.406	0.432	9.5 98	3.906	42.039
	Rácios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
	2.46	22.24	5.64	6.83			
GEOK100L-10M	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	1.564	1.606	0.169	9.3 35	4.302	42.394
	Rácios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
	2.17	55.19	5.97	5.81			
GEOK100V-10M	C	Na	K	Ca	Si	Al	O
	10.000	1.278	1.313	0.138	7.6 29	3.516	34.646
	Rácios entre os elementos						
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K			
	2.91	5.89	3.21	17.39			

GEOK100MTC-10M	C	Na	K	Ca	Si	Al	O	
	10.000	2.437	1.434	1.035	11.569	4.640	67.229	
	Rácios entre os elementos							
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K				
	2.49	11.18	4.75	8.07				

A tabela 4.5 compara os rácios obtidos com a folha de cálculo REMINE MIX e os rácios propostos pelos autores Davidovits [2] e Kamaloo et al. [45].

Para se proceder à comparação entre os rácios obtidos pela nova folha de cálculo e os propostos pelos referidos autores teve de se converter em rácios elementares os rácios em óxidos propostos pelos autores. A tabela 4.5, apresenta os valores entre o elemento Si com os elementos Al, Na, Ca e K. Os rácios apresentados têm todos em consideração o elemento Si, pois este tem um papel essencial na ativação alcalina.

Tabela 4.5 Comparação dos rácios elementares obtidos com a folha de cálculo REMINE MIX e os rácios propostos pelos autores Davidovits e Kamaloo et al.

Amostras	Rácios de DAVIDOVITS		Rácios de KAMALLO ET AL.		Rácios obtidos com REMINE MIX			
	Si/Al	Si/Na	Si/Al	Si/Ra	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K
GEO20L-80V-10M	5.63	0.014	23.56	2.09	12.51	6.98	3.20	37.84
GEO50L-50V-10M	2.20	0.037	9.11	2.07	4.79	9.91	3.64	19.21
GEO80L-20V-10M	1.14	0.064	5.26	2.30	2.83	18.80	4.29	12.37
GEO80L-10V-10MTC-10M	1.05	0.075	4.48	2.13	2.93	26.85	2.74	14.85
GEO100L-10M	0.97	0.085	3.95	2.03	2.17	55.53	4.94	9.80
GEO100V-10M	68.70	0.001	289.13	2.10	4.82	64.05	5.11	17.46
GEO100MTC-10M	0.60	0.091	3.70	3.09	2.50	11.31	3.67	1257.69
GEOK20L-80V-10M	4.97	0.013	25.42	2.56	12.72	6.94	3.48	12.98
GEOK50L-50V-10M	1.80	0.036	9.32	2.58	4.81	9.86	4.05	9.16
GEOK80L-20V-10M	1.01	0.063	5.29	2.62	2.83	18.69	4.97	6.88
GEOK80L-10V-10MTC-10M	0.82	0.075	4.50	2.75	2.46	22.24	5.64	6.83
GEOK100L-10M	0.75	0.085	3.95	2.63	2.17	55.19	5.97	5.81

GEOK100V-10M	-	-	-	2.55	2.91	5.89	3.21	17.39
GEOK100MTC-10M	0.0040	0.091	3.70	4.39	2.49	11.18	4.75	8.07

Nota: Na tabela 4.5 Ra pode tomar a designação de Ca e K

Pelo apresentado na tabela 4.6, pode afirmar-se que pela nova folha de cálculo REMINE MIX obtêm-se maiores valores dos rácios Si/Al, Si/Na, Si/Ca e Si/K, em comparação com o proposto pelo autor Davidovits [2].

O rácio Si/Al apresenta valores mais elevados pela folha de cálculo REMINE MIX em comparação com o que foi calculado com a folha de cálculo inicial (GEOAKAL MIX), com exceção da mistura GEO100V-10M que apresenta um valor mais elevado, 68.70, pela folha de cálculo inicial, no respeitante ao proposto por Davidovits.

Em relação ao proposto por Kamalloo et al. [45] o rácio Si/Al, apresenta valores mais elevados com ALKAL MIX do que com REMINE MIX para todas as misturas, observando-se também o maior valor de rácio Si/Al para a mistura GEO100V-10M (289.13, pela folha de cálculo GEOKAL MIX).

Para os rácios Si/Na, Si/Ca e Si/K a nova folha de cálculo apresenta valores mais elevados para todas as misturas, do que a folha de cálculo inicial.

O rácio Si/Na, no âmbito dos limites propostos por Davidovits apresenta os menores valores de entre todos os rácios, variando entre 0.001 e 0.091.

Para o rácio Si/Ca é verificado, pelo cálculo efetuado com a nova folha de cálculo, um decréscimo deste com a diminuição da percentagem de lamas residuais nas misturas.

Para os rácios propostos pelo autor Davidovits as misturas GEOK apresentam valores iguais ou superiores em termos de rácio Si/Al em comparação com as misturas GEO:

- As misturas GEOK exibem valores substancialmente mais elevados do que as misturas GEO para o rácio Si/Na (os rácios Na/Si apresentados correspondem ao inverso), nos rácios propostos por Davidovits.
- Em relação aos limites propostos por Kamallo et al., para o rácio Si/Al as misturas GEOK também exibem valores superiores ou iguais comparativamente às misturas GEO.
- As misturas GEOK apresentam valores mais elevados para o rácio Si/Na do que as amostras GEO, no proposto por Kamallo et al.
- As amostras GEO e GEOK, com percentagens de lamas residuais de 20%, 80% e 100% apresentam iguais valores de cálculo para o rácio Si/Al, quando comparado com o proposto por Davidovits e também no proposto por Kamallo et al.

- A mistura GEOK100V-10M, apresenta como valor de cálculo Si/Na, comparativamente ao proposto por Davidovits, um valor muito superior a todas as restantes misturas, i.e. $Si/Na = 1000$.
- As amostras GEO e GEOK com percentagens de vidro moído de 20%, 50% e 100% foram as que apresentaram maiores valores para o rácio Si/Al, pela forma de cálculo desenvolvida pelo Professor Doutor Manuel Magrinho, destacando-se de entre estas, as misturas GEO20L-80V-10M e GEOK20L-80V-10M, as quais apresentam os valores 12.51 e 12.72, respetivamente.
- Observou-se também que o rácio Si/Ca, aumentou com o aumento da percentagem de lamas residuais nas misturas.
- Por outro lado, a mistura GEO100MTC-10M apresenta uma razão Si/K incomum, de valor igual a 1257.69. Para as misturas sem metacaulino e à medida que aumentamos a percentagem de vidro de 20% até 80%, verifica-se um decréscimo na razão Si/K.

Capítulo 5. Resultados de ensaios e discussão

5.1 Análise granulométrica

Como se pode observar pela figura 5.1 a maior percentagem de lamas residuais ficou retida abaixo do peneiro com dimensão de malha de 0.5 mm, sendo esta percentagem correspondente a 68.91% da amostra total de 3073.3 g.

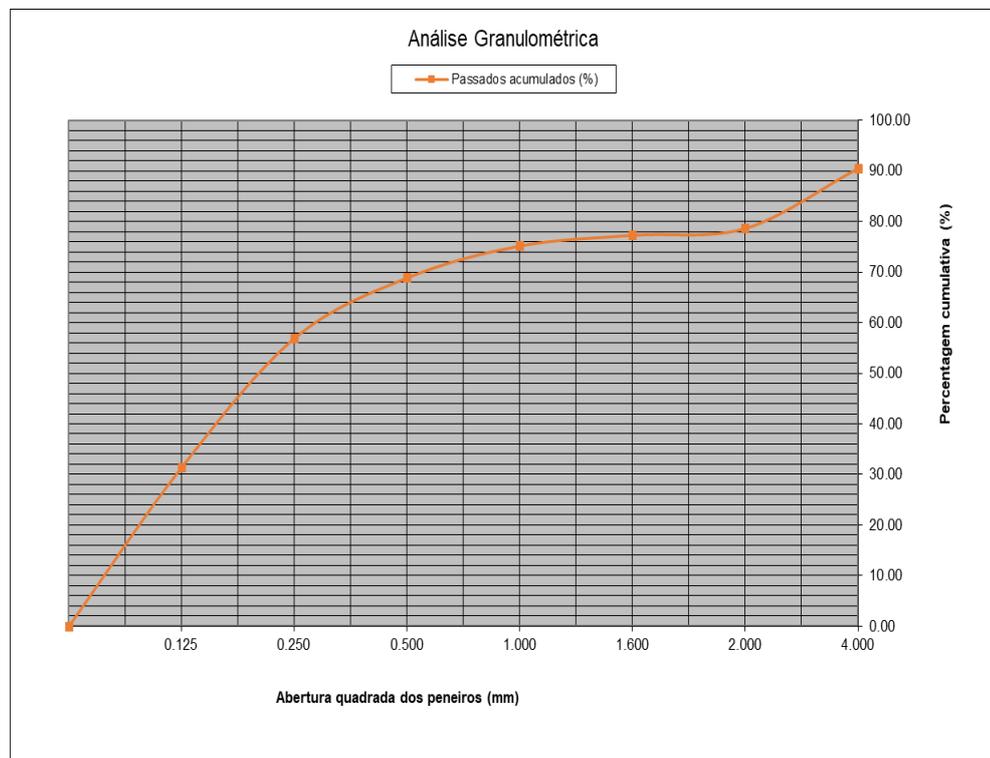


Figura 5.1 Resultado da análise granulométrica das lamas residuais

5.2 Ensaios de resistência à compressão axial

Apresenta-se na Tabela 5.1 os resultados de resistência à compressão das misturas GEO, para as idades de 3, 7, 14 e 28 dias. Os resultados apresentados foram obtidos pelo valor médio de, pelo menos, 3 corpos de prova, conforme apresentado nas tabelas 1 e 2 do Anexo.

Tabela 5.1 Resultados dos ensaios de resistência à compressão das misturas GEO

Designação da mistura	Resistência à compressão (MPa)			
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias
GEO20L-80V-10M	24.7	23.3	15.9	23.0
GEO50L-50V-10M	12.5	19.6	18.4	22.1
GEO80L-20V-10M	0.0	10.1	30.1	19.5
GEO80L-10V-10MTC-10M	17.9	18.0	20.1	16.0
GEO100L-10M	0.0	10.7	12.6	17.6
GEO100V-10M	52.7	39.8	29.4	39.5
GEO100MTC-10M	16.7	22.4	16.0	14.0

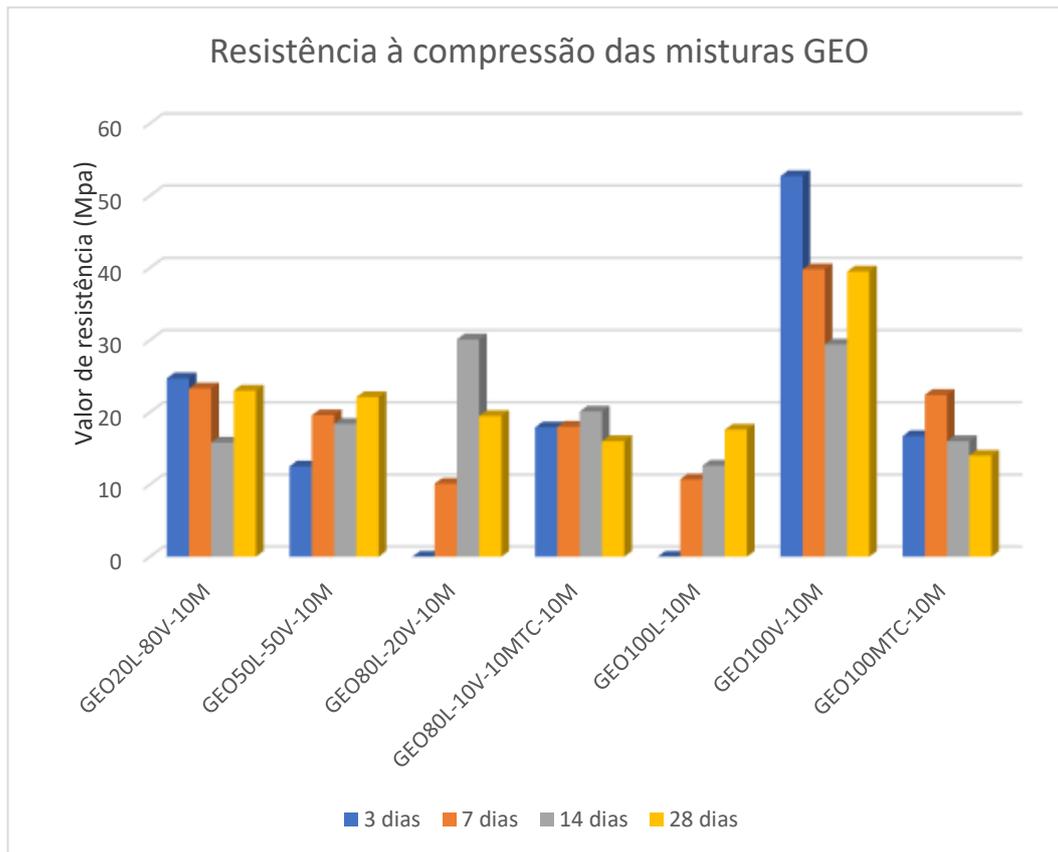


Figura 5.2 Evolução da resistência à compressão para cada uma das misturas GEO para as idades de 3, 7, 14 e 28 dias

Através dos resultados apresentados na tabela 5.1 e pela observação da figura 5.2, podemos verificar que dos 3 para os 7 dias de cura as misturas com 80% e 100% de vidro perderam resistência e que as restantes aumentaram de resistência, apesar do aumento da

GEO80L-10V-10MTC-10M ser muito pouco significativo (0.1 MPa). Podendo afirmar-se, que neste estudo, as misturas efetuadas com o ativador composto de hidróxido de sódio e silicato de sódio, com percentagens de vidro moído superior ou igual a 80%, entre os 3 e os 7 dias de cura, perderam resistência.

Entre os 3 dias e os 7 dias de idade das misturas GEO, a mistura GEO100V-10M foi a que apresentou a perda de resistência mais significativa, tendo sido esta de 12.9 MPa. Em contrapartida, a mistura GEO100L-10M, foi a que apresentou o maior ganho de resistência, no valor de 10.7 MPa, sendo que esta mistura para a idade de 3 dias apresentou um valor de resistência à compressão de 0 MPa. Dos 7 para os 14 dias houve uma redução de resistência à compressão das misturas contendo percentagens de vidro numa percentagem superior ou igual a 50%. A mistura que teve maior ganho de resistência dos 7 para os 14 dias foi a amostra GEO80L-20V-10M e a que teve maior perda de resistência a mistura GEO100V-10M.

Até aos 14 dias de idade as misturas GEO80L-10V-10MTC-10M e GEO100L-10M aumentam sempre de resistência e por seu lado a mistura GEO100V-10M diminui sempre. Dos 14 para os 28 dias as misturas GEO20L-80V-10M, GEO50L-50V-10M, GEO100L-10M e GEO100G-10M aumentaram de resistência

A mistura com maior ganho de resistência dos 14 para os 28 dias foi a mistura GEO100G-10M, que foi de 10.1 MPa e a amostra que apresentou a maior perda de resistência a GEO80L-20V-10M, que foi de 4.1 MPa.

A mistura GEO100L-10M aumentou sempre de resistência. A mistura GEO100V-10M foi a que apresentou o maior valor de resistência à compressão, enquanto que a mistura GEO100MTC-10M foi a que apresentou menor valor de resistência.

Tabela 5.2 Resultados dos ensaios de resistência à compressão das misturas GEOK, para as idades de 3, 7, 14 e 28 dias

Designação da mistura	Resistência à compressão (MPa)			
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias
GEOK20L-80V-10M	27.9	20.4	20.4	15.7
GEOK50L-50V-10M	14.3	15.3	16.0	16.6
GEOK80L-20V-10M	4.1	7.4	12.7	11.3
GEOK80L-10V-10MTC-10M	14.6	16.5	14.9	17.6
GEOK100L-10M	7.1	9.3	10.1	12.1
GEOK100V-10M	41.1	28.2	20.6	23.4
GEOK100MTC-10M	0.0	6.5	0.0	0.0



Figura 5.3 Evolução da resistência à compressão para cada uma das misturas GEOK para as idades de 3, 7, 14 e 28 dias

A mistura GEOK100MTC-10M quando da desmoldagem esta apresentou uma considerável retração no molde e fraturou ao ser cortada para realização dos ensaios à compressão às idades de 3, 14 e 28 dias.

As misturas GEOK20L-80V-10M, GEOK50L-50V-10M e GEOK100V-10M, dos 3 dias para os 7 dias diminuíram de resistência. Em contrapartida, as restantes misturas aumentaram de resistência.

A mistura que apresentou maior decréscimo de resistência dos 3 para os 7 dias é a GEOK100V-10M, no valor de 12.9 MPa, e a que apresentou maior acréscimo de resistência foi a GEOK100MTC-10M, no valor de 6.5 MPa.

Dos 7 para os 14 dias de idade a mistura GEOK20L-80V-10M manteve a resistência, as misturas GEOK50L-50V-10M, GEOK80L-20V-10M, GEOK100L-10M e GEOK100MTC-10M aumentaram a resistência e as misturas GEOK80L-10V-10MTC-10M e GEOK100V-10M diminuíram de resistência. Sendo que a mistura que apresentou maior ganho de resistência foi a GEOK80L-20V-10M, no valor de 5.3 MPa, e a que apresentou o maior decréscimo de resistência a GEOK100V-10M, no valor de 7.6 MPa.

Dos 14 para os 28 dias de idade as misturas GEOK20L-80V-10M e GEOK80L-20V-10M diminuíram de resistência, sendo que a GEOK20L-80V-10M foi a que apresentou o maior decréscimo no valor de 4.7 MPa. As restantes misturas, à exceção da mistura GEOK100MTC-10M que que fraturou aquando do corte dos corpos de prova não tendo, por isso, resistência à compressão (0 MPa), apresentaram um acréscimo de resistência, sendo a mistura GEOK100V-10M foi a que apresentou maior valor de 2.8 MPa.

Aos 28 dias de idade, a mistura que apresentou maior resistência foi a GEOK100V-10M, 23, MPa e a que apresentou menor resistência foi a GEOK100MTC-10M, de 0 MPa.

A mistura GEO100L-10M aumentou sempre de resistência, ao longo do período de cura.

5.2.1 Resistência à compressão versus rácios elementares

Apresenta-se, seguidamente, uma análise da resistência à compressão versus rácios elementares obtidos com a folha de cálculo REMINE MIX.

a1) Misturas GEO, rácio Si/Al

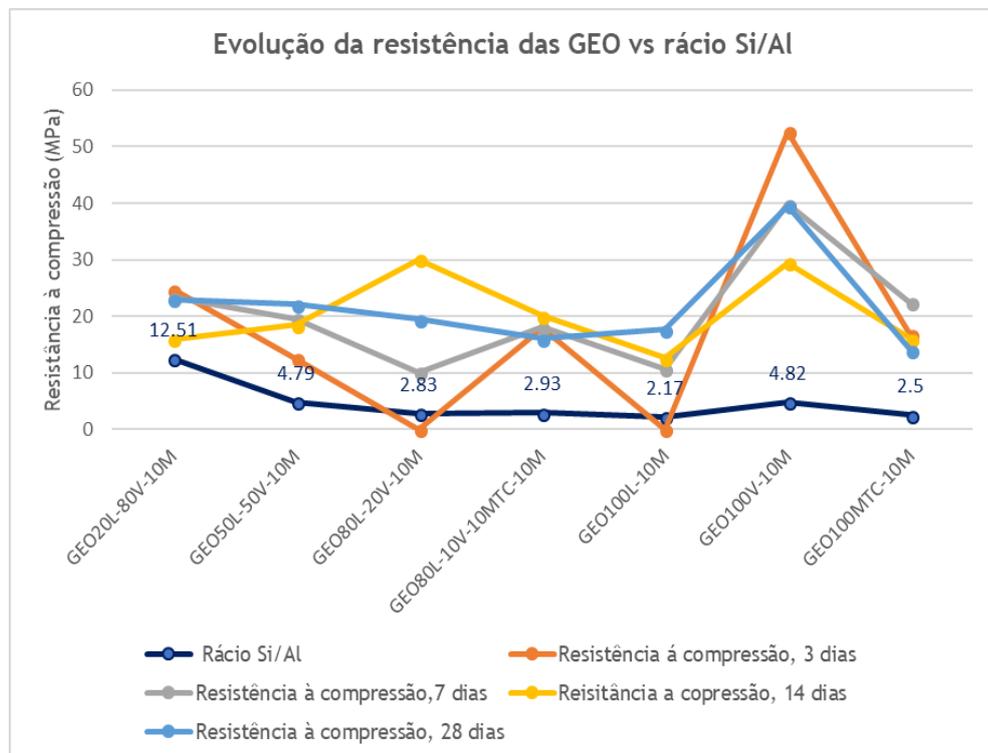


Figura 5.4 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Al

O desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Al é apresentado na figura 5.4.

Pela observação da Figura 5.4 é visível que a mistura GEO20I-80V-10M apresentou maior valor de resistência para o rácio [Si/Al = 12.51], que corresponde a 3 dias de idade da amostra. Esta mistura foi a que apresentou o maior valor de rácio Si/Al de entre todas as misturas.

A mistura GEO50L-50V-10M, apresentou maior valor de resistência aos 28 dias de idade para o rácio [Si/Al = 4.79]. A mistura GEO80L-20V-10M, apresentou maior valor de resistência para o rácio [Si/Al = 2.83], correspondente a 14 dias de idade. A mistura GEO80L-10V-10M, obteve um maior valor de resistência para o rácio [Si/Al = 2.93], correspondente à idade de 14 dias. A mistura GEO100L-10M, apresentou maior resistência de compressão aos 3 dias de idade da amostra, ao qual corresponde um valor de rácio [Si/Al = 4.82]. A mistura GEO100V-10M, que foi a que apresentou maior resistência aos 28 dias de idade da amostra, obteve o maior valor de rácio Si/Al, para a idade de 3 dias que corresponde a um valor de rácio [Si/Al = 4.82]. A mistura GEO100MTC-10M, foi a única que apresentou o valor de resistência mais elevado aos 7 dias de idade, ao qual corresponde um valora de rácio [Si/Al = 2.5].

Pode então afirmar-se, também pela observação do gráfico 5.2, que o rácio elementar Si/Al influencia bastante as características mecânicas (resistência à compressão) das amostras em todas as idades, verificando-se que o rácio [Si/Al = 4.82] obteve os melhores valores de resistência à compressão, os quais correspondem à mistura GEO100V-10M. Para esta mistura a única idade em que não se verifica o melhor comportamento em termos de resistência foi para idade de 14 dias, para o qual de verificou o valor de rácio de [Si/Al = 2.83].

a2) Misturas GEO, rácio Si/Ca

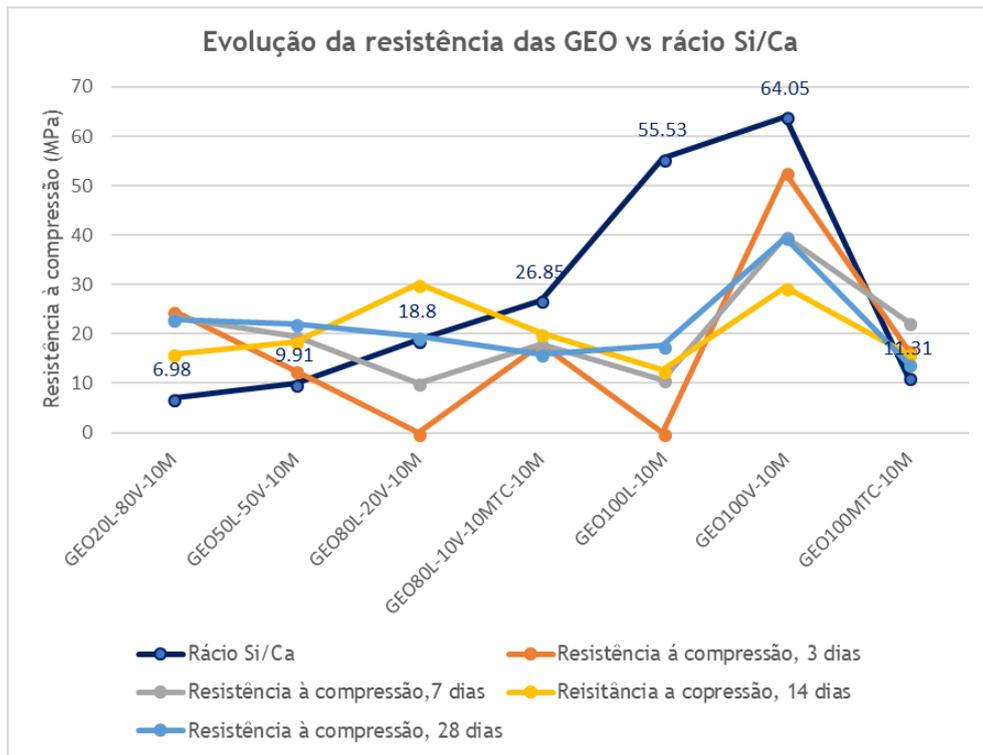


Figura 5.5 Evolução da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Ca

O desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Ca é apresentado na figura 5.5.

Em termos de rácio Si/Ca a mistura GEO80L-20V-10M, apresentou o maior valor de resistência à compressão para a idade de 3 dias o qual corresponde um valor de rácio de [Si/Ca = 6.98]. Para a mistura GEO50L-50V-10M, verifica-se um valor de resistência mais elevado para os 14 dias de idade da amostra, ao qual corresponde um rácio [Si/Ca = 9.91]. A mistura GEO80L-20V-10M, apresentou o valor de resistência mais elevado para o rácio [Si/Ca = 18.8], também correspondente a 14 dias de idade da amostra. No respeitante à mistura GEO80L-10V-10MTC-10M, a maior resistência à compressão foi verificada aos 14 dias de idade da amostra, ao qual corresponde um valor de rácio de [Si/Ca = 26.85]. A mistura GEO100L-10M, apresentou valor mais elevado de resistência para a idade de 28 dias, ao qual corresponde um rácio de [Si/Ca = 55.53]. A mistura GEO100V-10M, que foi a que apresentou maior resistência aos 28 dias de idade da amostra, obteve o maior valor de rácio Si/Ca, para a idade de 3 dias, que corresponde a um valor de rácio [Si/Ca = 64.05]. Por último, a mistura GEO100MTC-10M, apresentou um valor mais elevado de resistência aos 7 dias de idade para um rácio [Si/Ca = 11.31].

a3) Misturas GEO, rácio Si/Na

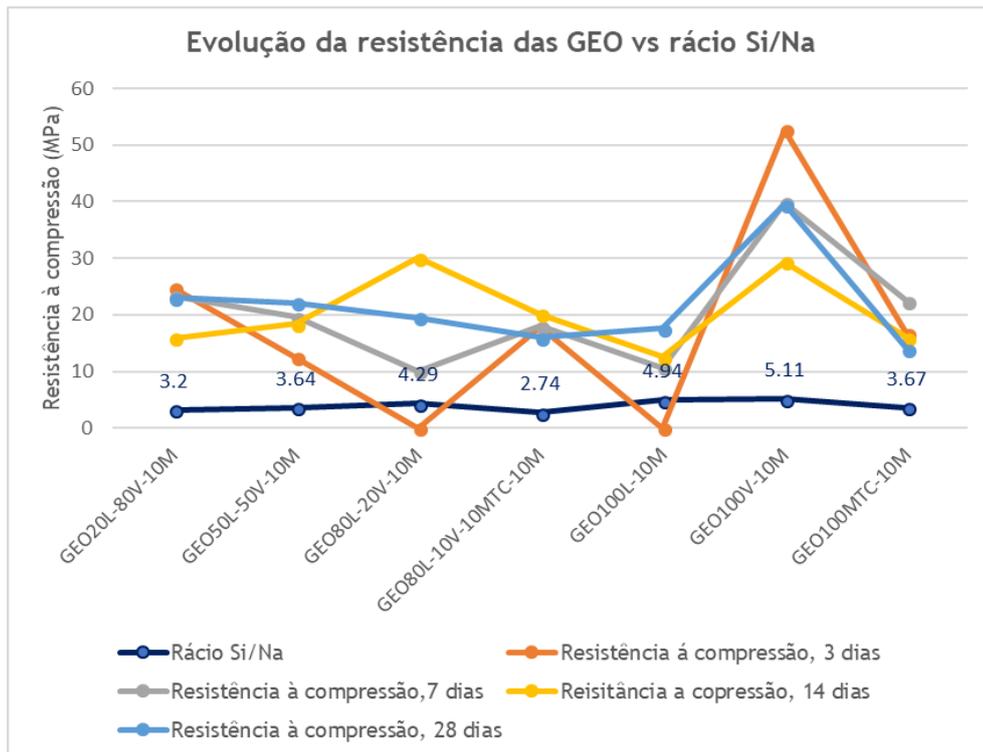


Figura 5.6 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Na

Na figura 5.6. é apresentado o desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/Na.

A mistura GEO20L-80V-10M, apresentou para a idade que obteve valor mais elevado de resistência (3 dias), um valor de rácio [Si/Na = 3.2]. A mistura GEO50L-50V-10M, apresentou aos 28 dias o valor mais elevado de resistência, ao qual corresponde um valor de rácio [Si/Na = 3.64]. A mistura GEO80L-20V-10M, apresentou aos 14 dias o valor mais elevado de resistência, ao qual corresponde um valor de rácio [Si/Na = 4.29]. Para a mistura GEO80L-10V-10MTC-10M, a resistência mais elevada verificou-se aos 14 dias, para um valor de rácio de [Si/Na = 2.74]. No que respeita à mistura GEO100L-10M, para maior resistência (28 dias) verificou-se um valor de rácio de [Si/Na = 4.94]. A mistura GEO100V-10M, apresentou um valor de rácio de [Si/Na = 5.11], para a idade de 3 dias, idade onde se verificou o valor máximo de resistência para esta amostra.

Pode-se afirmar ainda que, para o valor mais elevado de rácio [Si/Na = 5.11], obtiveram-se melhores resultados de resistência à compressão, com a exceção da idade de 14 dias, para a amostra com valores de resistência à compressão mais elevados (GEO100V-10M).

a4) Misturas GEO, rácio Si/K

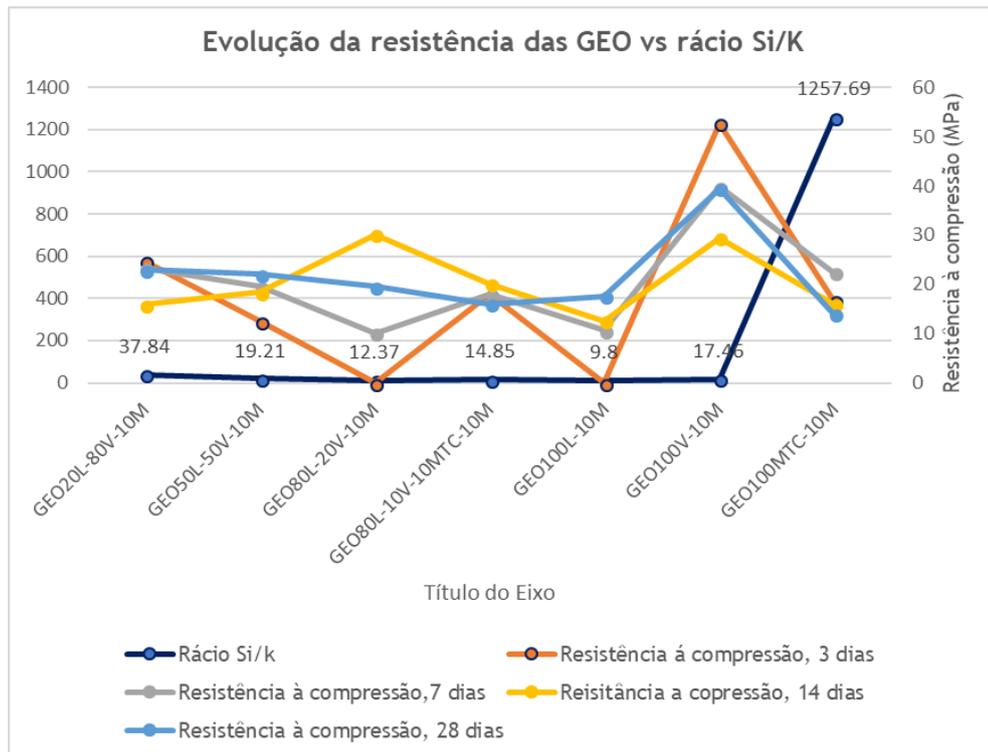


Figura 5.7 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/K

O desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEO versus rácio Si/K é apresentado na figura 5.7.

A amostra GEO 80L-20V-10M, apresentou um rácio de [Si/K = 37.87], valor de rácio esse que corresponde nesta amostra ao valor mais elevado de resistência, 3 dias de idade da amostra. Para mistura GEO50L-50V-10M, verificou-se o valor de rácio [Si/K = 19.21], para a idade de 28 dias (idade onde se apresenta maior valor de resistência desta amostra). No caso da mistura GEO80L-20V-10M, o maior valor de resistência, que se verificou aos 14 dias de idade, apresentou um valor de rácio de [Si/K = 12.37]. A mistura GEO80L-10V-10MTC-10M, apresentou o valor de rácio [Si/K = 14.85], para a idade de 14 dias, a qual corresponde a máxima resistência á compressão desta amostra. A mistura GEO100L-10M, apresentou um valor de rácio de [Si/K = 9.8], para o valor mais elevado de resistência à compressão (28 dias). A mistura GEO100V-10M, apresentou aos 3 dias (valor máximo de resistência), um rácio de [Si/K = 17.46].

E a mistura GEO100MTC-10M, apresentou para a máxima resistência à compressão (7 dias), um valor de rácio de [Si/K = 1257.69], apresentando esta maior valor de rácio Si/K. Esta diferencial abismal de rácio em comparação com as restantes misturas pode dever-se ao facto de se ter alterado o rácio precursor/ativador de 2.85 para 1.10 nesta mistura, para se conseguir ter trabalhabilidade adequada.

E a mistura GEO100MTC-10M, apresentou para a máxima resistência à compressão (7 dias), um valor de rácio de $[Si/K = 1257.69]$, apresentando esta maior valor de rácio Si/K. Esta diferencial abismal de rácio em comparação com as restantes misturas pode dever-se ao facto de se ter alterado o rácio precursor/ativador de 2.85 para 1.10 nesta mistura, para se conseguir ter trabalhabilidade adequada.

b1) Misturas GEOK, rácio Si/Al

O Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Al é apresentado na figura 5.8.

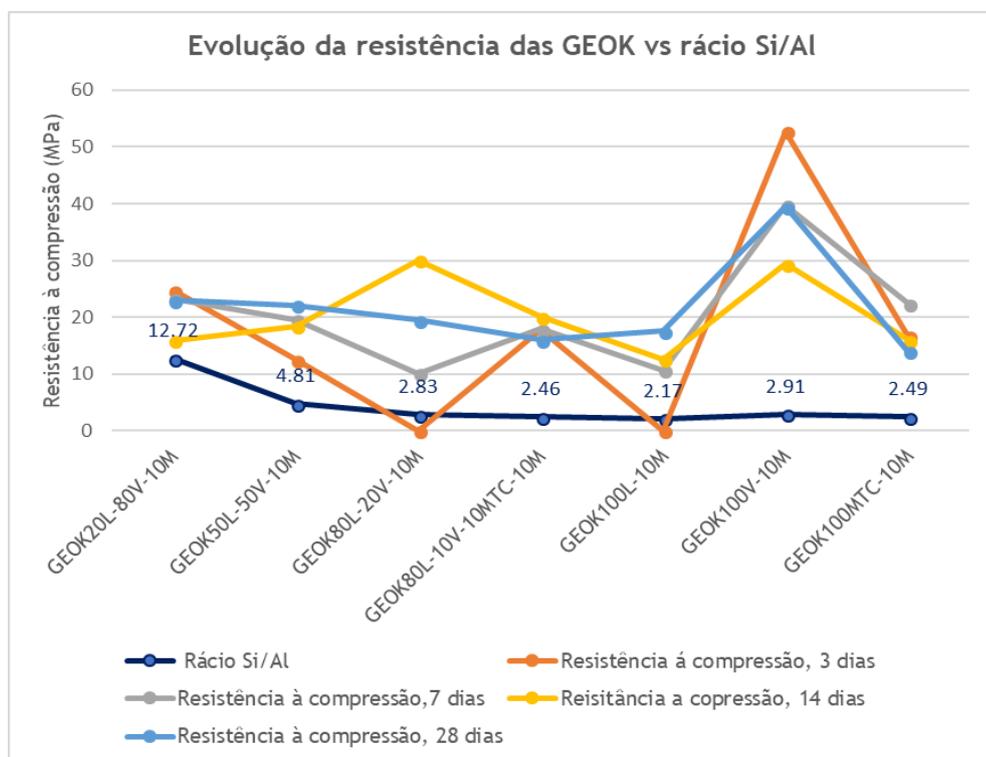


Figura 5.8 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Al

A mistura GEOK20L-80V-10M, apresentou um valor de rácio de $[Si/Al = 12.72]$ para a idade que apresentou maior valor de resistência à compressão (3dias).

A mistura GEOK50L-50V-10M, apresentou o valor de rácio $[Si/Al = 4.81]$ para a idade de 28 dias da amostra (idade para a qual se verificou a máxima resistência desta amostra).

A mistura GEOK80L-20V-10M, apresentou o valor de rácio $[Si/Al = 2.83]$ para a idade de 14 dias da amostra (idade para a qual se verificou a máxima resistência desta amostra).

A mistura GEOK80L-10V-10MTC-10M, para a idade de resistência à compressão mais elevada (14 dias), apresentou o valor de rácio $[Si/Al = 2.46]$.

Para a idade de maior resistência à compressão (28 dias), a mistura GEOK100L-10M, apresentou um valor de rácio de $[Si/Al = 2.17]$.

A mistura GEOK100V-10M, apresentou para o rácio, já referido anteriormente um valor de $[Si/Al = 2.91]$ para a idade de 3 dias da amostra (idade para a qual se verificou a máxima resistência nesta amostra).

Para finalizar a análise da evolução da resistência á compressão com a interferência desta por parte do rácio Si/Al a amostra GEOK100MTC-10M, apresentou um valor de rácio de $[Si/Al = 2.49]$ para a idade para a qual se obteve a resistência mais elevada nesta amostra (7 dias).

b2) Misturas GEOK, rácio Si/Ca

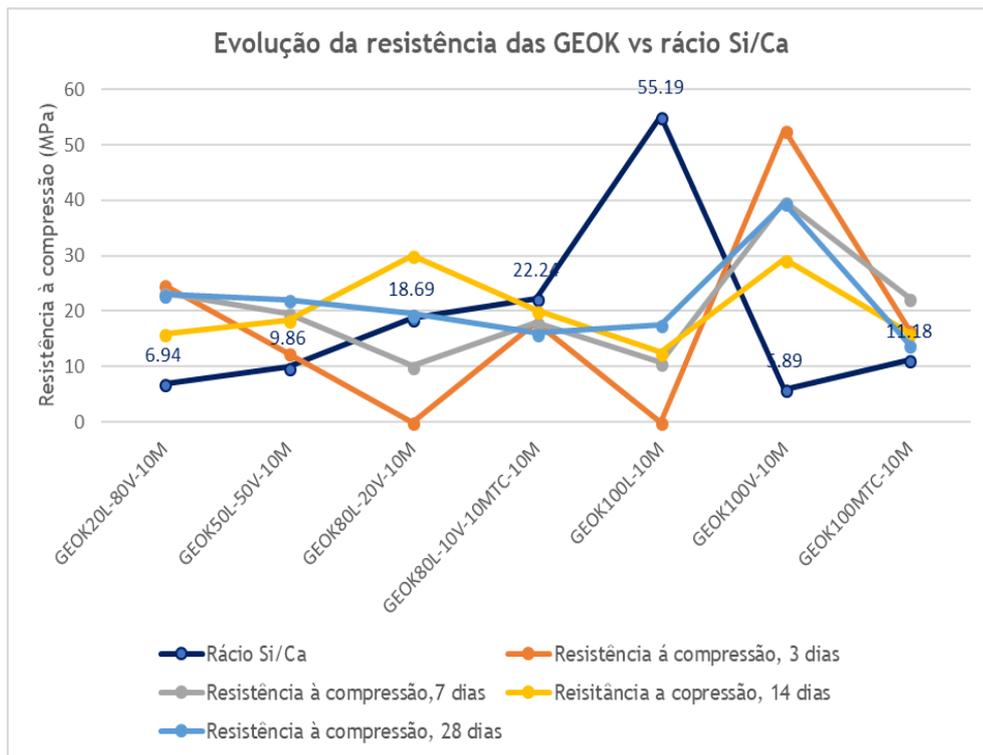


Figura 5.9 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Ca

O desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Ca é apresentado na figura 5.9.

Para a mistura GEOK80L-20V-10M, à idade de maior resistência para esta amostra (3dias), apresentou um valor de rácio de $[Si/Ca = 6.94]$. A mistura GEOK50L-50V-10M,

apresentou um valor de rácio de $[Si/Ca = 9.85]$, para a idade de 28 dias (idade correspondente ao valor máximo de resistência da referida amostra). Para a mistura GEOK80L-20V-10M, foi obtido um valor de rácio de $[Si/Ca = 18.69]$ para a idade correspondente ao máximo valor de resistência da amostra (14 dias). A mistura GEOK80L-10V-10MTC-10M, apresentou o valor de rácio de $[Si/Ca = 22.24]$, aos 14 dias de idade (idade de máxima resistência da amostra).

A mistura GEOK100L-10M, apresentou o valor de rácio $[Si/Ca = 55.19]$, para a idade resistência máxima na amostra (28 dias). Esta foi a amostra que apresentou o rácio mais elevado de entre todas as amostras para o rácio Si/Ca. A mistura GEO100V-10M (amostra de maior valor de resistência aos 28 dias de idade), apresentou um rácio de $[Si/Ca = 5.89]$, para a idade de maior resistência da amostra (3 dias). Por último, a amostra GEOK100MTC-10M, apresentou um rácio de $[Si/Ca = 11.18]$, aos 7 dias de idade (idade de maior resistência).

b3) Misturas GEOK, rácio Si/Na

O Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Na é apresentado na figura 5.10.

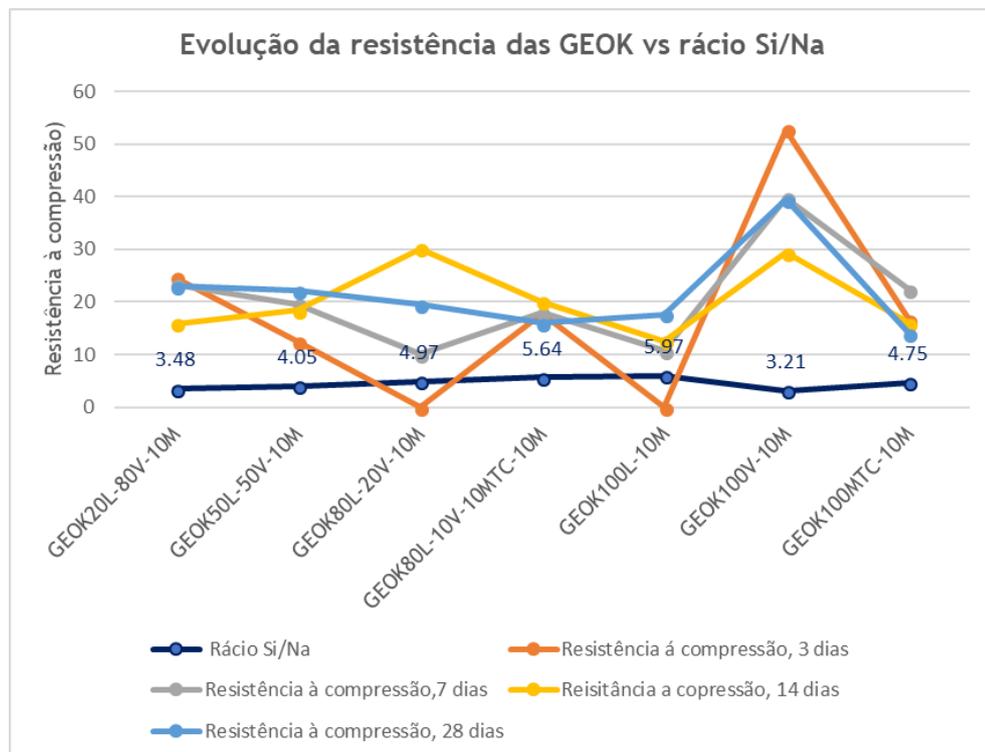


Figura 5.10 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/Na

Neste caso, a mistura GEOK20L-80V-10M, apresentou para o rácio Si/Na o valor $[Si/Na = 3.48]$, para a idade de 3 dias (idade em que se apresenta a resistência à compressão mais elevada para a mistura referida. Para a idade que apresenta resistência à compressão mais

elevada (28 dias), a amostra GEOK50L-50V-10M apresentou o valor de rácio [Si/Na = 4.05]. A mistura GEOK80L-20V-10M, apresentou o valo de rácio [Si/Na = 4.97], para a idade de resistência à compressão mais elevada da amostra (14 dias). A amostra GEOK80L-10V-1MTC-10M, também apresentou a maior resistência aos 14 dias de idade, para a qual apresentou um valor de rácio, [Si/Na = 5.64]. Para a mistura GEOK100L-10M, o rácio apresentado para a idade onde foi verificada a maior resistência (28 dias), o rácio foi de [Si/Na = 5.97]. Quanto à mistura GEOK100V-10M, esta apresentou um rácio de [Si/Na =3.21], para a idade onde se verificou a máxima resistência na amostra (3 dias). Finalmente, para a amostra GEOK100MTC-10M, o rácio obtido foi de [Si/Na = 4.75], para a idade onde se verificou a máxima resistência da amostra referida (7 dias).

b4) Misturas GEOK, rácio Si/K

Na figura 5.11 apresenta-se o desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/K.

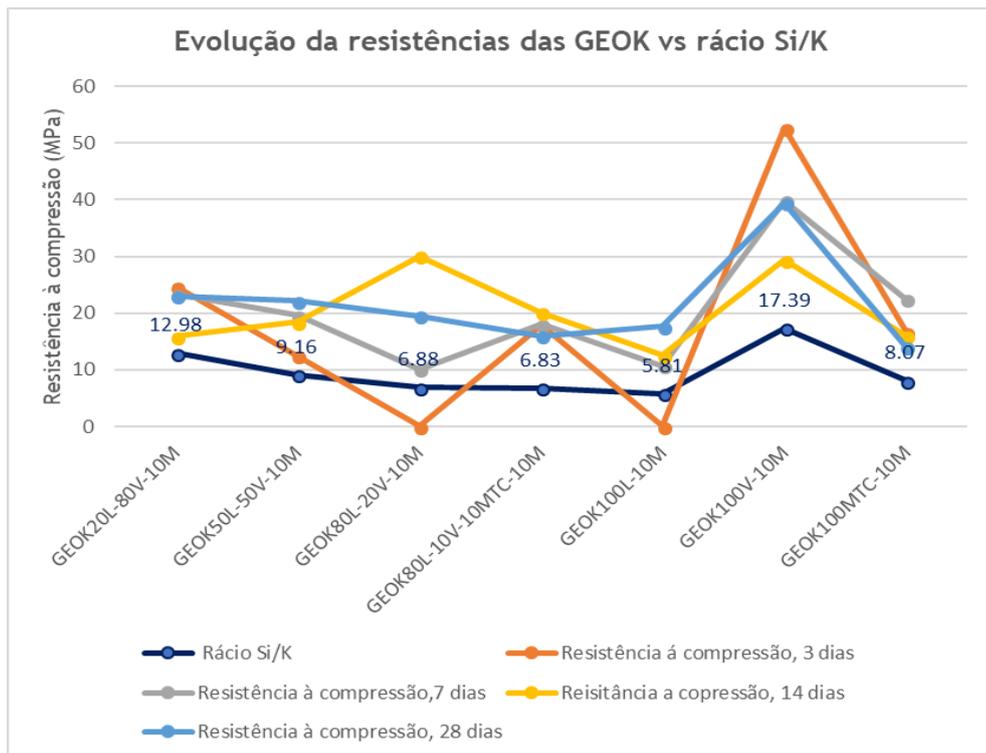


Figura 5.11 Desenvolvimento da resistência à compressão das misturas GEOK versus rácio Si/K

A mistura GEOK80L-20V-10M, apresentou para a idade de máxima resistência da mistura (3 dias) o rácio de [Si/K =12.98]. A mistura GEOK50L-50V-10M, um rácio de [Si/K = 9.16], aos 28 dias de idade (idade de máxima resistência da mistura). Para a mistura GEOK80L-20V-10M, obteve o rácio [Si/Na = 6.88], para a idade de máxima resistência á compressão (14 dias). A

mistura GEOK80L-10V-10MTC, apresentou o rácio [Si/Na = 6.83], para a idade de máxima resistência (14 dias). A mistura GEOK100L-10M, foi a que apresentou menor rácio Si/K de entre todas as amostras GEOK, apresentando este rácio o valor, [Si/Na = 5.81], para a idade de máxima resistência da amostra (28 dias). Por outro lado, a mistura GEOK100V-10M, foi a que apresentou maior valor de rácio Si/K de entre todas as amostras GEOK, esse valor foi de [Si/Na = 17.39], para a idade de máxima resistência da amostra 83 dias). E finalmente, a mistura GEOK100MTC-10M, apresentou um valor de rácio de [Si/Na = 8.07], para a idade de maior valor de resistência à compressão (7 dias).

c) Misturas GEO e GEOK com maior resistência e respetivos rácios

Na tabela 5.3 é apresentada uma síntese dos valores de rácios para os rácios Si/Al, Si/Ca, Si/Na e Si/K para as 3 misturas que apresentaram maiores valores de resistência à compressão aos 28 dias, GEO100V-10M, GEO20L-80V-10M E GEOK100V-10M.

Tabela 5.3 Síntese dos rácios das 3 amostras com maiores valores de resistência à compressão

Amostra	Resistência à compressão aos 28 dias (Mpa)	Rácio Si/Al	Rácio Si/Ca	Rácio Si/Na	Rácio Si/K
GEO100V-10M	39.5	12.51	6.98	3.20	37.84
GEOK20L-80V-10M	23.0	4.82	64.05	5.11	17.46
GEOK100V-10M	23.4	2.91	5.89	3.21	5.81

Pelo apresentado na tabela 5.3, pode verificar-se que a mistura de entre as 3 com maior valor de resistência à compressão, GEO100V-10M, apresenta os maiores valores de rácios, para os rácios Si/Al e Si/k, em relação às misturas GEO20L-80V-10M e GEOK100V-10M. A mistura GEO20L-80V-10M, apresenta os valores mais elevados para os rácios Si/Ca e Si/Na de entre as 3 misturas referidas.

É também verificado, pela tabela 5.3 que a resistência à compressão diminui com a diminuição dos rácios Si/Al, Si/Na e Si/K, quando se comparam as 2 misturas GEOK.

5.3 Análise dos elementos químicos, EDX

As tabelas 5.4 e 5.5 apresentam as percentagens de elementos obtidos por EDX, em todas as amostras GEO, à idade de 21 dias.

Tabela 5.4 Resultados do EDX de amostras GEO. Elementos O, Na, Al, Si, S e K.

Amostra	C norm. [wt. %], elementos					
	O	Na	Al	Si	S	K
GEO20L-80V-10M	44.36	12.78	2.31	28.65	0.72	1.18
GEO50L-50V-10M	43.37	16.12	3.52	25.43	1.28	1.34
GEO80L-20V-10M	43.12	11.86	6.09	22.79	2.26	2.04
GEO80L-10V-10MTC-10M	44.42	10.49	8.79	23.20	1.92	1.93
GEO100L-10M	43.86	11.58	6.69	23.15	2.29	2.13
GEO100V-10M	43.76	16.60	1.17	29.22	0.10	0.70
GEO100MTC-10M	46.90	9.91	16.76	24.19	0.04	0.50

Como se pode observar na tabela 5.3 os elementos químicos de maior relevância para o comportamento das misturas GEO, presentes nas mesmas, são o Na, Al e Si. A mistura GEO50L-50V-10M é aquela que apresenta as maiores percentagens dos elementos referidos. A mistura GEO100MTC-10M, em relação às restantes, é a que apresenta a menor percentagem de Na, 9.91%. Enquanto que a amostra GEO100V-10M, em oposto, é aquela que apresenta maior percentagem de Na, 16.60%. O elemento Al está presente em maior percentagem na mistura GEO100MTC-10M, 16.76%, e em menor percentagem na mistura GEO100V-10M, 1.17%. Já, por outro lado, o elemento Si apresenta-se em maior percentagem na mistura GEO100V-10M, 29.22%, e em menor percentagem na mistura GEO80L-20V-10M, 22.79%.

Tabela 5.5 Resultados do EDX de amostras GEO. Elementos, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn e As

Amostra	C norm. [wt. %], elementos					
	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	As
GEO20L-80V-10M	7.58	0.08	1.76	-	0.19	0.38
GEO50L-50V-10M	4.26	0.14	3.57	0.10	0.47	0.11
GEO80L-20V-10M	1.11	0.22	6.74	0.43	0.88	2.28
GEO80L-10V-10MTC-10M	1.38	0.45	5.08	0.13	0.81	1.40
GEO100L-10M	0.30	0.29	7.22	0.20	0.81	1.48
GEO100V-10M	7.76	0.04	0.50	0.05	0.06	0.04
GEO100MTC-10M	0.07	0.73	0.67	-	0.06	0.17

As tabelas 5.6 e 5.7 apresentam as percentagens de elementos obtidos por EDX, em todas as amostras GEOK, também obtidas à idade de 21 dias.

Tabela 5.6 Resultados do EDX de amostras GEOK. Elementos O, Na, Mg, Al, Si, S e K

Amostra	C norm. [wt. %], elementos						
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K
GEOK20L-80V-10M	41.96	8.28	0.85	2.57	25.93	0.59	8.90
GEOK50L-50V-10M	39.71	8.06	0.99	2.43	23.43	0.89	16.77
GEOK80L-20V-10M	39.81	2.44	1.06	4.36	19.66	3.24	20.84
GEOK80L-10V-10MTC-10M	43.08	1.63	1.00	7.11	22.86	2.22	11.81
GEOK100L-10M	42.86	1.76	1.85	5.60	25.02	1.44	11.95
GEOK100V-10M	38.98	11.88	0.62	1.29	23.06	0.23	14.84
GEOK100MTC-10M	46.41	1.14	0.61	14.34	26.57	-	10.19

Tabela 5.7 Resultados do EDX de amostras GEOK. Elementos, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn e As

Amostra	C norm. [wt. %], elementos					
	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	As
GEOK20L-80V-10M	7.21	0.03	2.30	1.40	-	7.21
GEOK50L-50V-10M	3.46	-	2.51	1.54	0.19	3.46
GEOK80L-20V-10M	1.94	0.12	4.07	1.99	0.46	1.94
GEOK80L-10V-10MTC-10M	3.30	0.20	4.90	1.63	0.26	3.30
GEOK100L-10M	0.57	0.23	5.12	3.03	0.58	0.57
GEOK100V-10M	8.81	-	0.29	-	-	8.81
GEOK100MTC-10M	-	0.74	-	-	-	-

Como se pode observar na tabela 5.5 os elementos químicos de maior relevância na composição das misturas GEOK são o K, Al e Si. A GEOK80L-20V-10M é aquela que apresenta a maior percentagem de K, 20.84%, e a amostra GEOK20L-80V-10M, em oposição, é aquela que apresenta menor percentagem, de 8.90%. O elemento Al está presente em maior percentagem na mistura GEO100MTC-10M, 14.34%, e em menor percentagem na mistura GEO100V-10M, 1.29%. Já o elemento Si encontra-se em maior percentagem na mistura GEO100V-10M, 26.57%, e em menor percentagem na mistura GEO80L-20V-10M, 19.66%.

d) Cálculo de rácios EDX versus rácios REMINE MIX

Tendo em conta as percentagens de elementos obtidas por análise elementar com EDX apresenta-se na tabela 5.8, os rácios determinados com base nos valores dos elementos Si/Al, Si/Ca, Si/Na e Si/K, e também se apresentam os rácios determinados cm base na folha REMINE MIX, de modo a proceder-se a comparação entre os dois métodos de cálculo.

Tabela 5.8 Rácios EDX versus rácios REMINE MIX

Amostra	Rácios EDX				Rácios REMINE MIX			
	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K	Si/Al	Si/Ca	Si/Na	Si/K
GEO20L-80V-10M	12.40	3.78	2.24	24.28	12.51	6.98	3.2	37.84
GEO50L-50V-10M	7.22	5.97	1.58	18.98	4.79	9.91	3.64	19.21
GEO80L-20V-10M	3.74	20.53	1.92	11.17	2.83	18.8	4.29	12.37
GEO80L-10V-10MTC-10M	2.64	16.81	2.21	12.02	2.93	26.85	2.74	14.85
GEO100L-10M	3.46	77.17	2.00	10.87	2.17	55.53	4.94	9.8
GEO100V-10M	24.97	3.77	1.76	41.74	4.82	64.05	5.11	17.46
GEO100MTC-10M	1.44	345.57	2.44	48.38	2.5	11.31	3.67	1257.69
GEOK20L-80V-10M	2.57	10.09	3.60	3.13	12.72	11.31	3.67	1257.69
GEOK50L-50V-10M	2.43	9.64	6.77	2.91	4.81	6.94	3.48	12.98
GEOK80L-20V-10M	4.36	4.51	10.13	8.06	2.83	9.86	4.05	9.16
GEOK80L-10V-10MTC-10M	7.11	3.22	6.93	14.02	2.46	18.69	4.97	6.88
GEOK100L-10M	5.60	4.47	43.89	14.22	2.17	22.24	5.64	6.83
GEOK100V-10M	1.29	17.88	2.62	1.94	2.91	55.19	5.97	5.81
GEOK100MTC-10M	14.34	1.85	-	23.31	2.49	5.89	3.21	17.39

Na tabela 5.8 é possível observar que para a mistura, para a qual foi obtido o maior valor de resistência à compressão aos 28 dias, GEO100V-10M, os rácios calculados pela folha REMINE MIX, são inferiores aos calculados com base nos resultados obtidos com a análise EDX.

Por sua vez, para as misturas GEO com 50% e 80% (sem metacaulino), são verificados valores mais elevados de rácios através do cálculo efetuado com a folha REMINE MIX, com a exceção, em ambos os casos, do rácio Si/Al. Já na mistura GEOK, para as mesmas percentagens de lamas residuais verifica-se o contrário, apresentando o rácio Si/Al valores mais elevados pelo cálculo baseado nos resultados obtido na análise EDX.

5.4 Análise da microestrutura, BSE

As figuras 5.12 a 5.27 obtidas por microscopia BSE ilustram a morfologia que caracterizam cada uma das 14 amostras estudadas neste trabalho. Estas figuras foram obtidas à idade de 21 dias.

. É possível observar, através das imagens que as misturas GEO com 20% ou mais de lamas residuais e vidro moído apresentam alguma irregularidade desagregação das partículas, e estas misturas apresentam também grande porosidade. Aliás, devido á elevada porosidade que as amostras apresentavam se procedeu ao polimento da amostra de GEO100V-10M para ensaio BSE, esta fragmentou, não foi possível fazer a sua observação por esta técnica.

Nas misturas GEOK, a heterogeneidade dos componentes/partículas constituintes das amostras também é verificada para as misturas constituídas por 20% ou mais de lamas residuais e vidro moído.

No que respeita às misturas que contêm na sua composição metacaulino, estas apresentam uma estrutura interna mais homogénea, não verificando tanta desagregação entre os componentes da mistura como se verificou nas que não possuem metacaulino na sua constituição. Por outro lado, as misturas com metacaulino também apresentam os elementos químicos estudados distribuídos mais uniformemente.

Nas figuras 5.12 a 5.27, procurou-se identificar os elementos presentes nas partículas que não se dissolveram, mas que se encontram embebidas no gel alcalino. Por exemplo, na figura 5.12, são visíveis as partículas de muscovite (ricas em Al) e de ferrite (ricas em Fe + S) presentes no gel ativado, mas que não reagiram completamente.

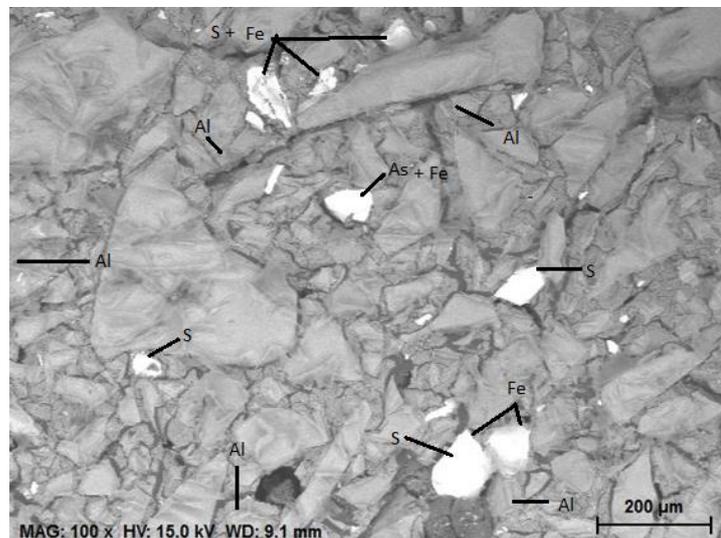


Figura 5.12 BSE GEO20L-80V-10M

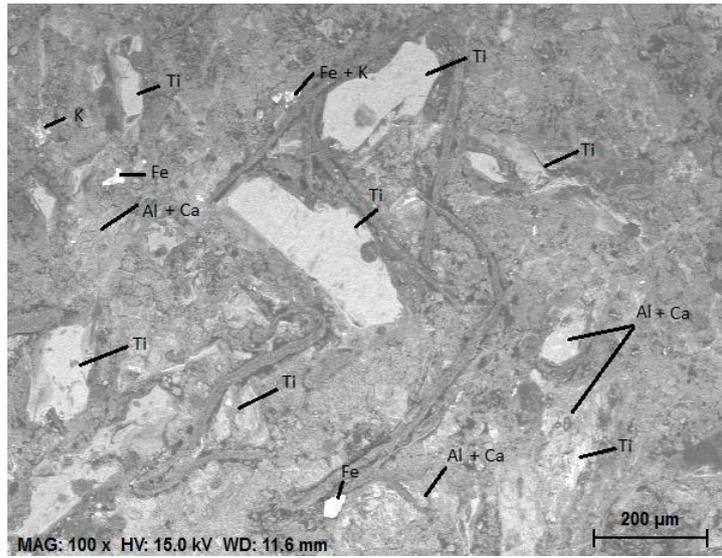


Figura 5.13 BSE GEO50L-50V-10M-A

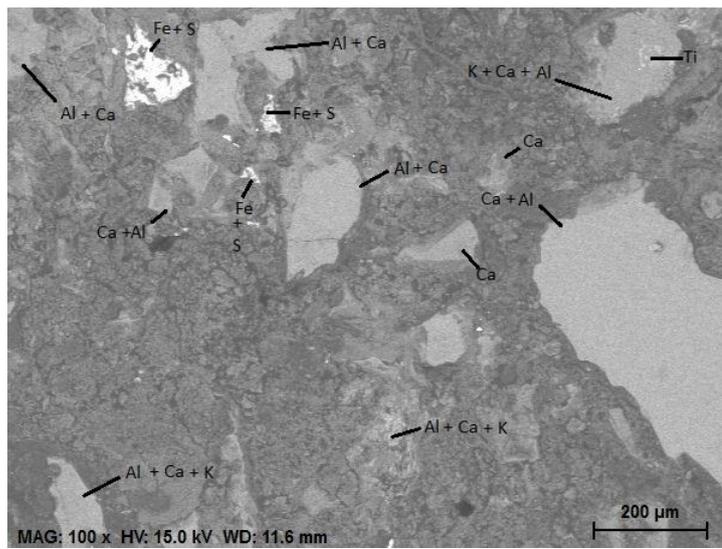


Figura 5.14 BSE GEO50L-50V-10M-B

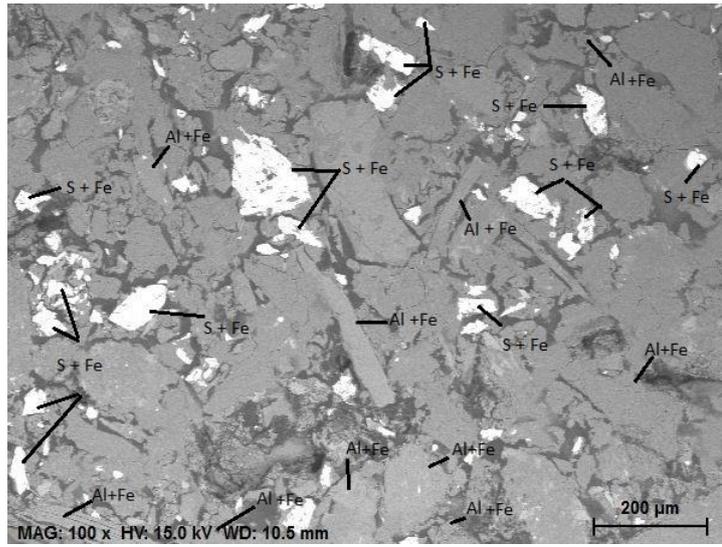


Figura 5.15 BSE GEO80L-20V-10M

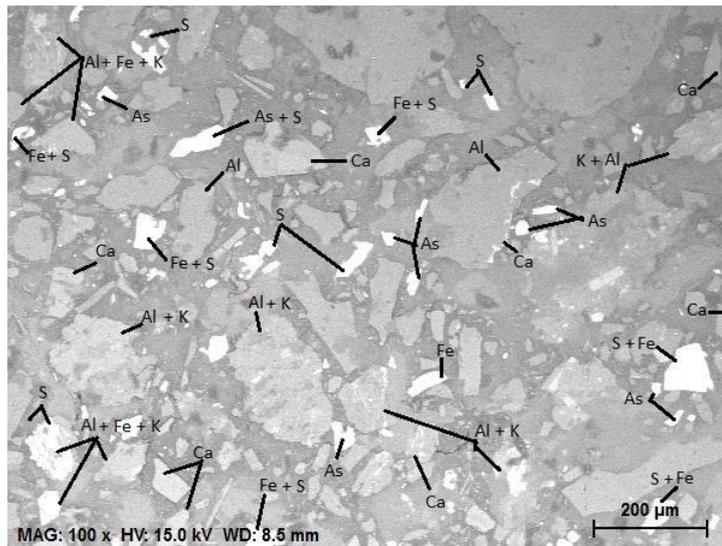


Figura 5.16 BSE GEO80L-10V-10MTC-10M

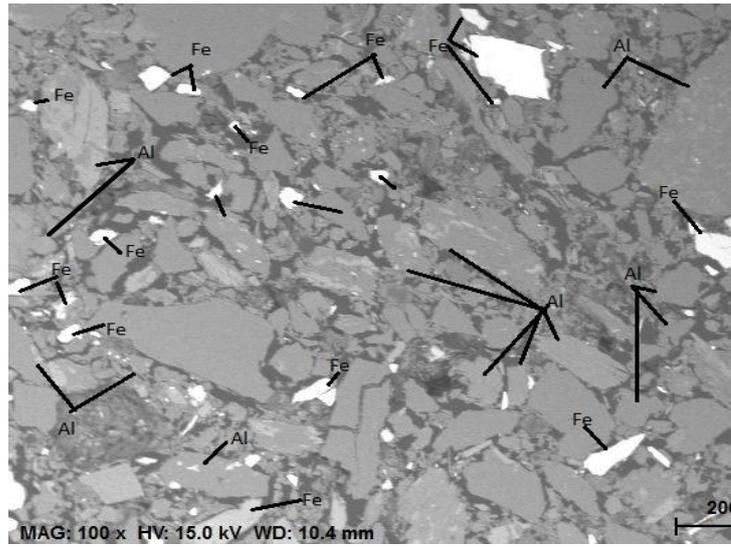


Figura 5.17 BSE GEO100L-10M-A

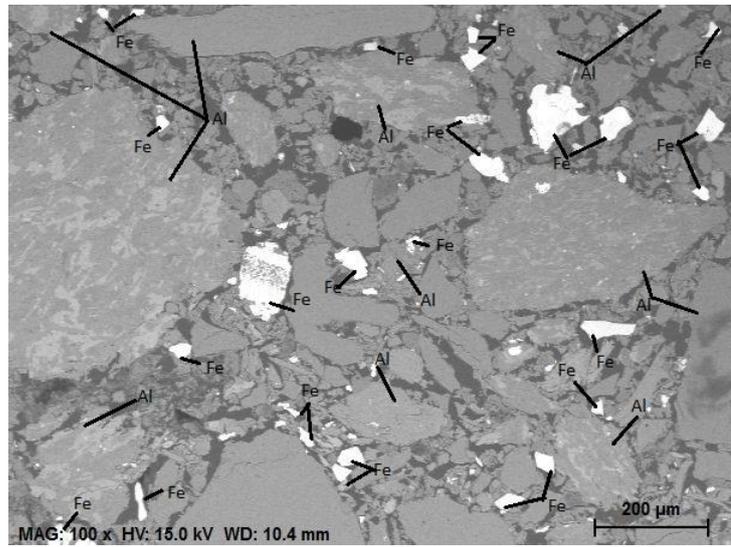


Figura 5.18 BSE GEO100L-10M-B

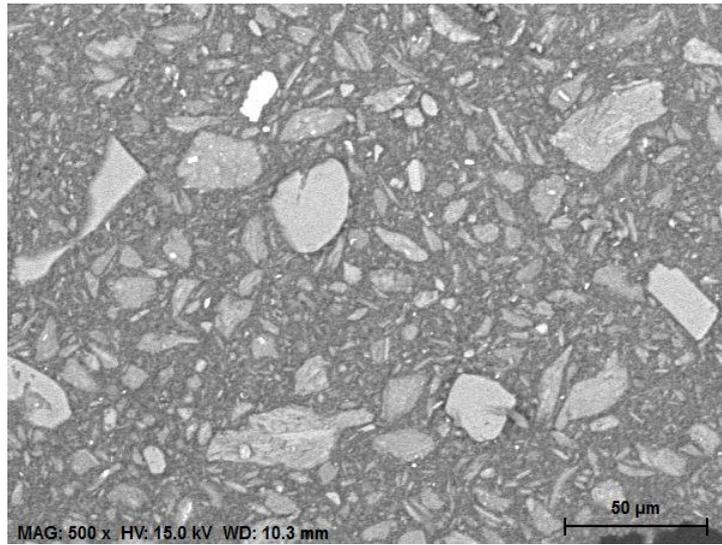


Figura 5.19 BSE GEO10MTC-10M-A

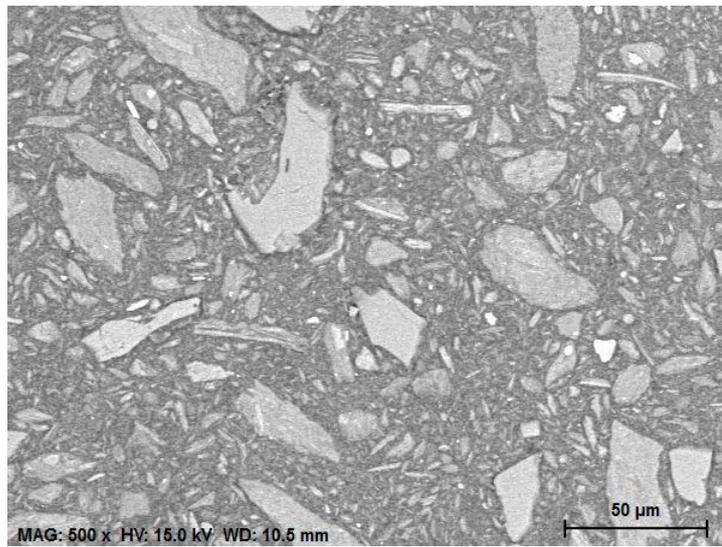


Figura 5.20 BSE GEO10MTC-10M-B

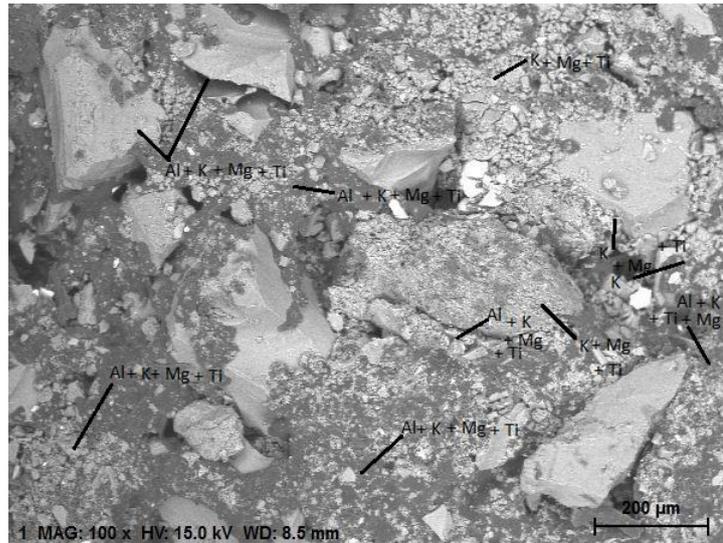


Figura 5.21 BSE GEOK20L-80V-10M

Como pode ser observado, verificou-se claramente, que na mistura GEO10MTC-10M-A os elementos Al, Ti (este último que existe em maior quantidade no metacaulino), apresentam-se distribuídas uniformemente. Do mesmo modo, os elementos Al, K, Mg e Ti apresentam-se uniformemente distribuídos em toda a amostra GEOK80L-10V-10MTC-10M.

De igual modo, nas amostras GEOK100V-10M e GEOK100MTC-10M os elementos Al, K, Mg e Ti encontram-se dispersos por toda a matriz.

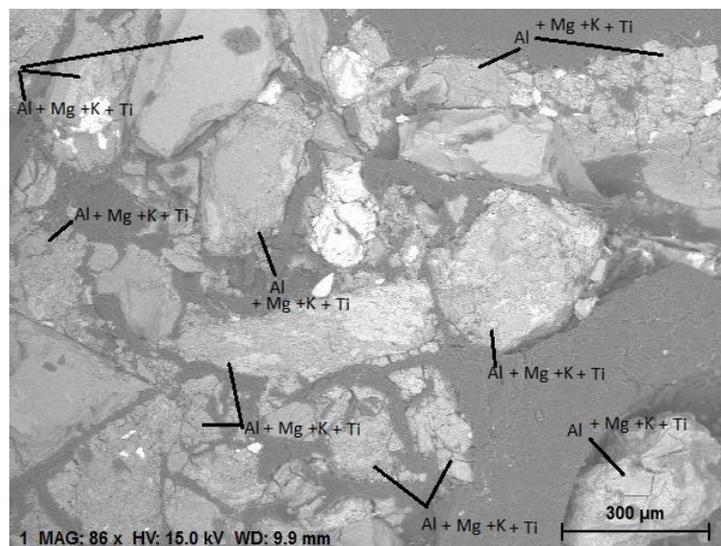


Figura 5.22 BSE GEOK50L-50V-10M-A

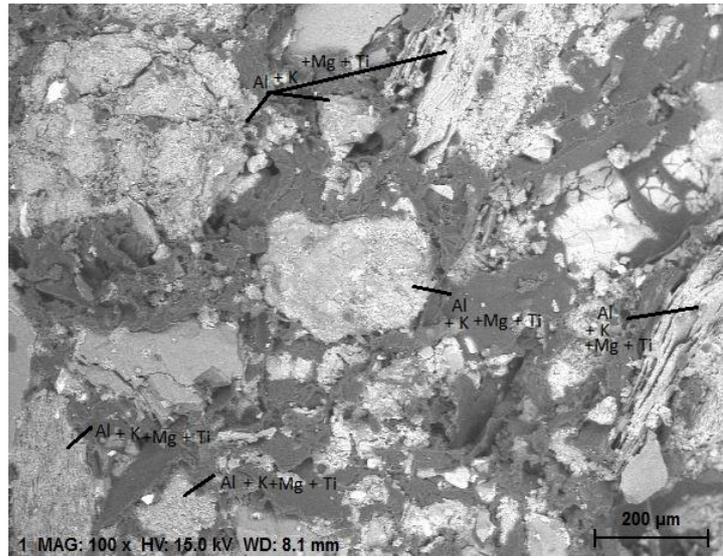


Figura 5.23 BSE GEOK80L-20V-10M

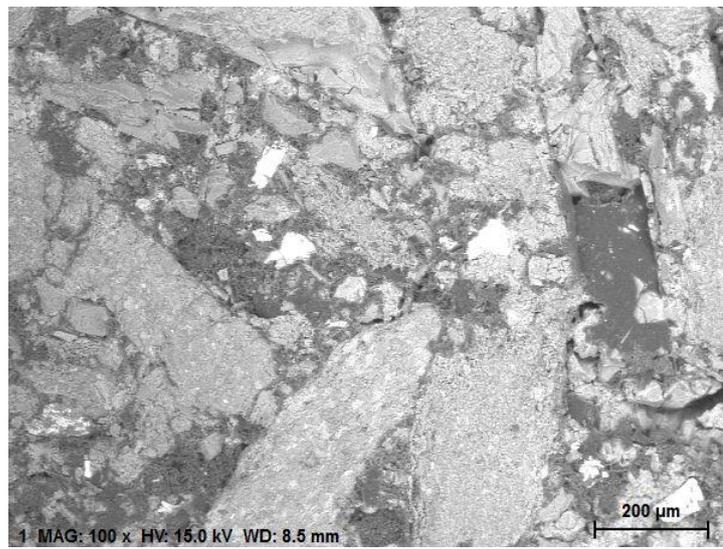


Figura 5.24 BSE para GEOK80L-10V-10MTC-10M

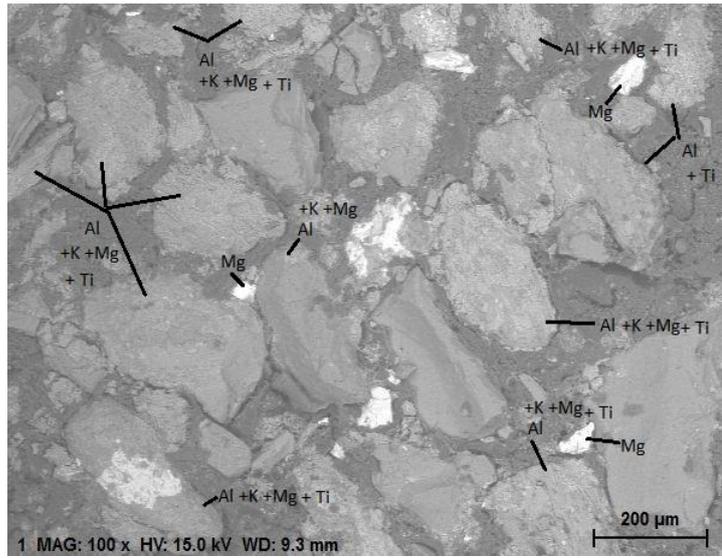


Figura 5.25 BSE GEOK 100L-10M

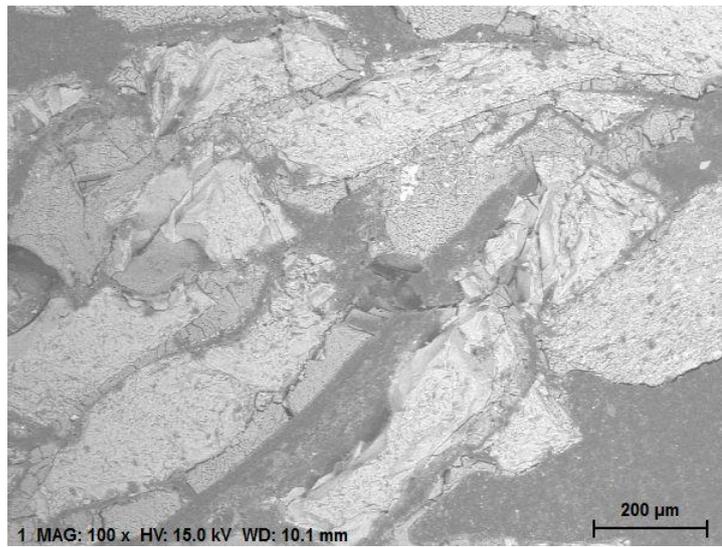


Figura 5.26 BSE para a GEOK100V-10M

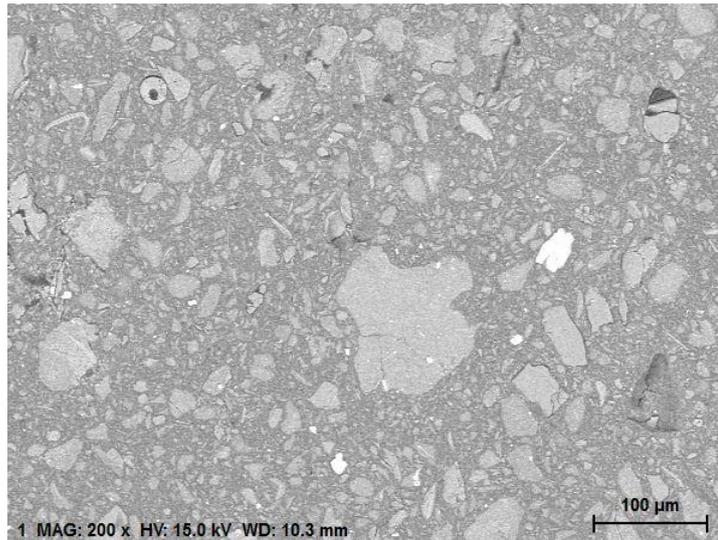


Figura 5.27 BSE GEOK100MTC-10M

5.5 Análise FTIR-ATR

AS figuras 5.28 a 5.40 ilustram o comprimento de onda, para cada uma das misturas em função da transmitância, obtidas com o equipamento FTIR-ATR Thermo Scientific Nicolet IS10. As imagens obtidas através de FTIR-ATR, foram analisadas, para todas as amostras, aos 14 dias de cura.

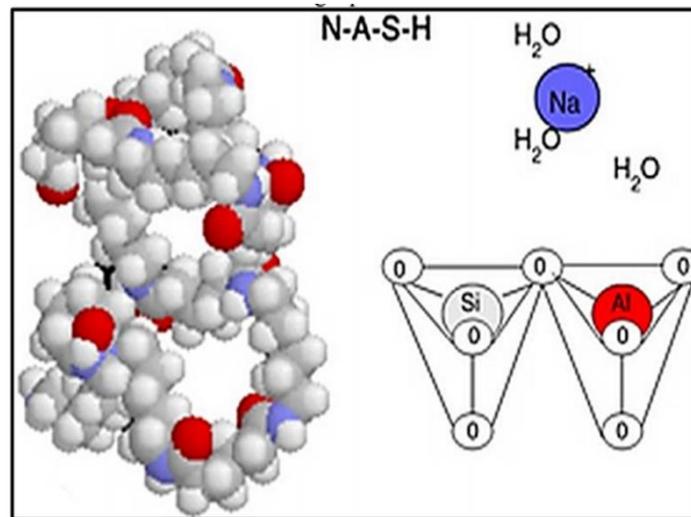
Através da observação dos gráficos espectrais obtidos para cada uma das amostras podemos verificar que a mistura GEO20L-80V-10M apresenta o valor máximo de pico de número de onda VS transmitância, o par de valores aproximados (3000 cm^{-1} ; 0.15). Esta amostra apresenta também como mais relevantes números de onda na zona dos 1400 cm^{-1} para uma absorvência de cerca de 0.03, e no intervalo entre 1000 cm^{-1} para transmitância de cerca de 0.06 (na gama de comprimento de onda entre os 1200 cm^{-1} e os 900 cm^{-1} também se verificam alguns picos, mas de menor relevância do que aqueles já referidos). E apresenta ainda um pico para o número de onda de 3650 cm^{-1} .

O pico dos 3650 cm^{-1} é respeitante ao grupo OH. Já o pico de número de onda próximo de 3000 cm^{-1} respeita à deformação axial do grupo hidroxila da água (estiramento do grupo OH e das ligações H-O-H).

O pico de 1000 cm^{-1} é indicativo da presença de grande quantidade de material cristalino também da formação de zeólitos com percussores de aluminossilicatos desordenados.

Por sua vez as bandas apresentadas entre os 1500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , onde o pico mais revelante apresentado é para 1400 cm^{-1} , respeita a vibrações típicas de CO_3^{2-} e, entre 1200 cm^{-1} e 900 cm^{-1} ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si. O pico de 950 cm^{-1}

apresentado nesta banda é característico de material rico em alumina. A alumina proporciona as condições para que haja maior rapidez da interação entre a parte dissolvida de sílica e a alumina, necessária à formação da rede tetraédrica de gel com alto teor de alumina [2,10,29,34].



Fonte: Palomo et al. (2014).

Figura 5.28 Representação da molécula e do arranjo espacial dos tetraedros formando a estrutura de ativação alcalina [6]

A figura 5.29 é ilustrativa dos resultados de comprimento de onda para a amostra GEO20L-80V-10M. Na figura 5.30 pode observar-se o resultado da análise FTIR-ATR para a mistura GEO50L-50V-10M.

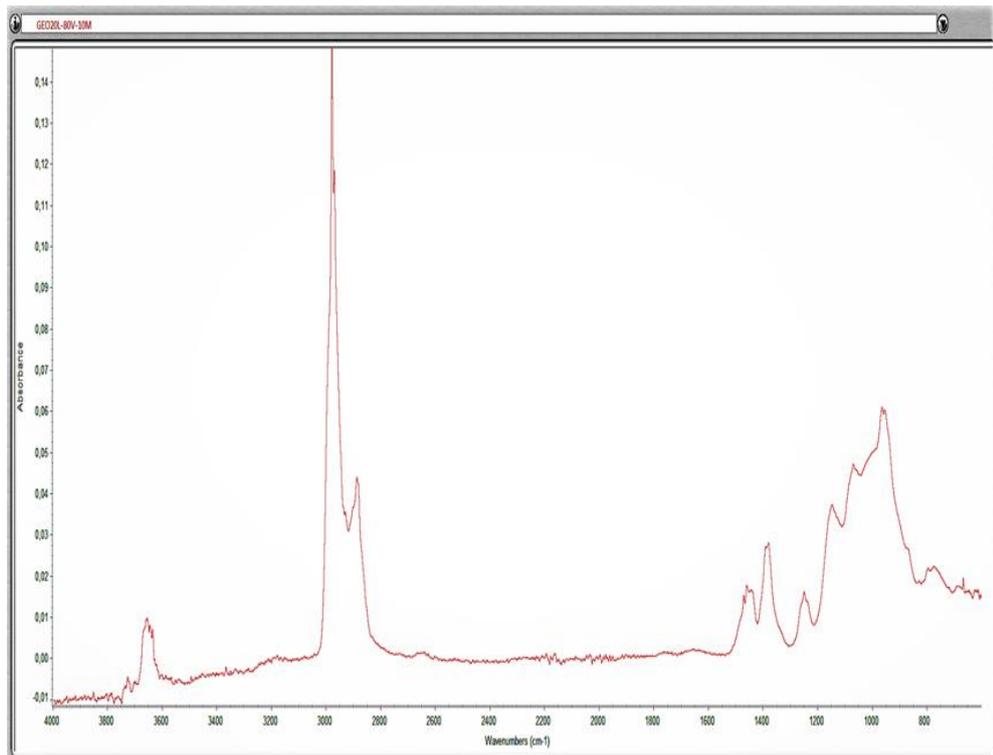


Figura 5.29 FTIR GEO20L-80V-10M

A amostra GEO50L-50V-10M apresenta o pico máximo para o número comprimento de onda de 1000 cm⁻¹ para uma transmitância de 0.065, e apresenta picos secundários para os números de onda de 800 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹, para absorvências de 0.015 e 0.020, respectivamente.

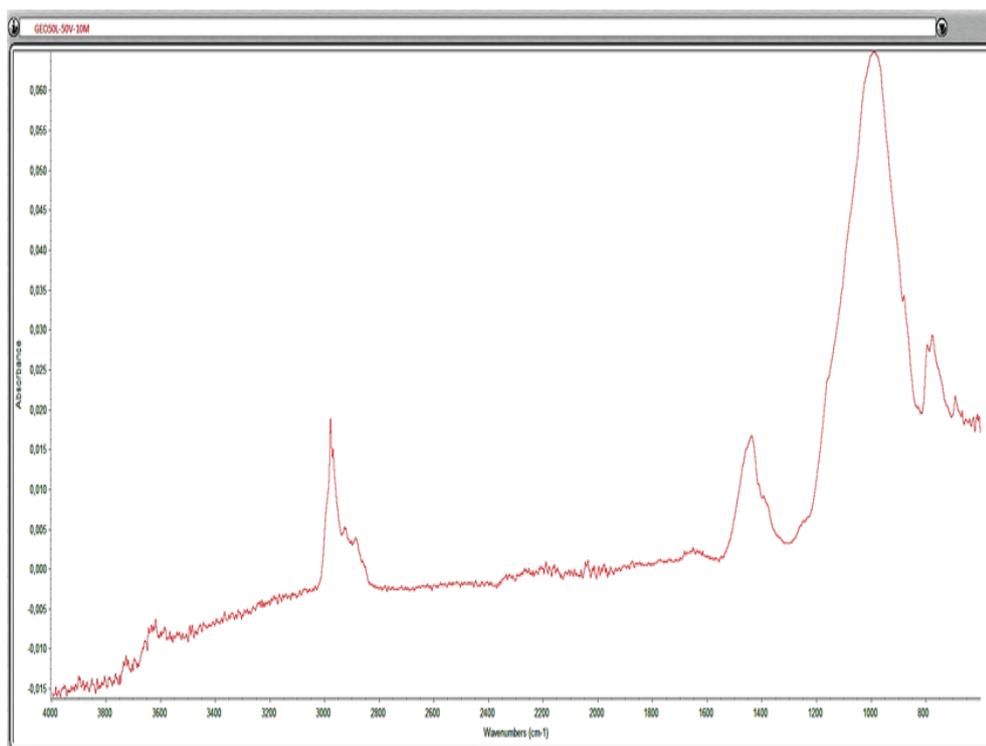


Figura 5.30 FTIR GEO50L-50V-10M.

A amostra GEO80L-20V-10M (ver figura 5.31) apresenta o pico mais expressivo de número de onda para os 3000 cm^{-1} e para uma transmitância de 0.23, e apresenta picos secundários mais relevantes para o intervalo dos 950 cm^{-1} aos 1400 cm^{-1} , com valores de absorvência entre os 0.07 e 0.05 e apresentam uma região que merece relevância para números de onda entre os 3000 cm^{-1} e os 3600 cm^{-1} , para transmitâncias entre 0.03 e 0.04.

Na amostra GEO80L-10V-10MTC-10M (ver figura 5.31), o pico mais expressivo de número de onda é para os 1000 cm^{-1} e para uma transmitância de 0.097, e apresenta picos secundários entre os 800 cm^{-1} e os 700 cm^{-1} . Esta mistura apresenta menor variabilidade no desenvolvimento gráfico do número de onda, como se pode observar pela figura 5.31.

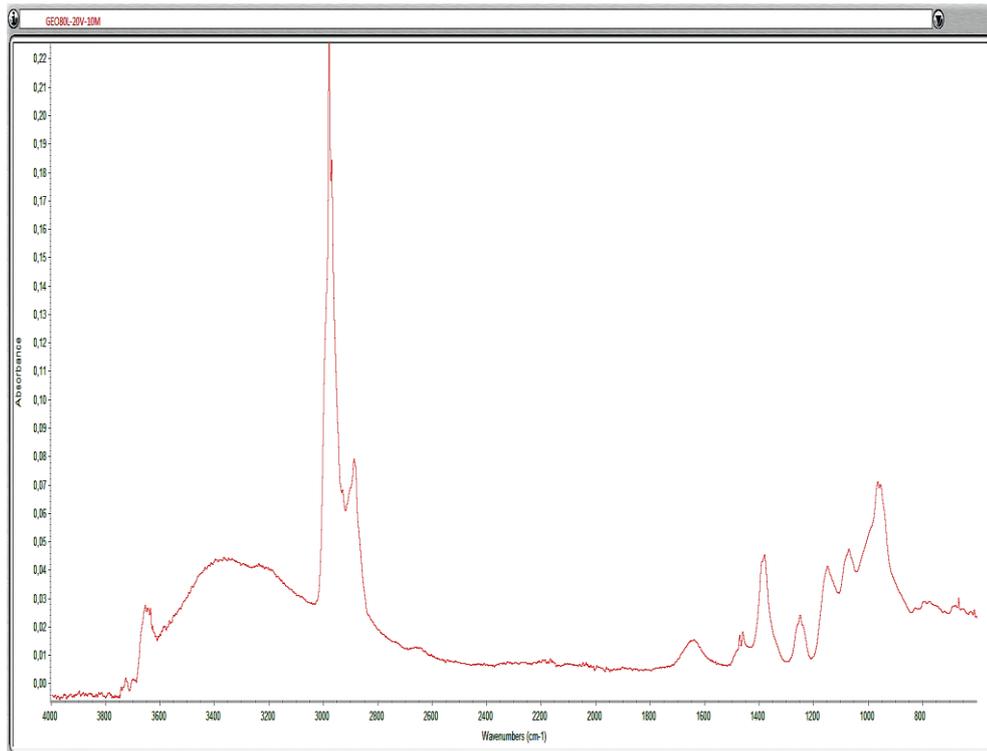


Figura 5.31 FTIR GEO80L-20V-10M.

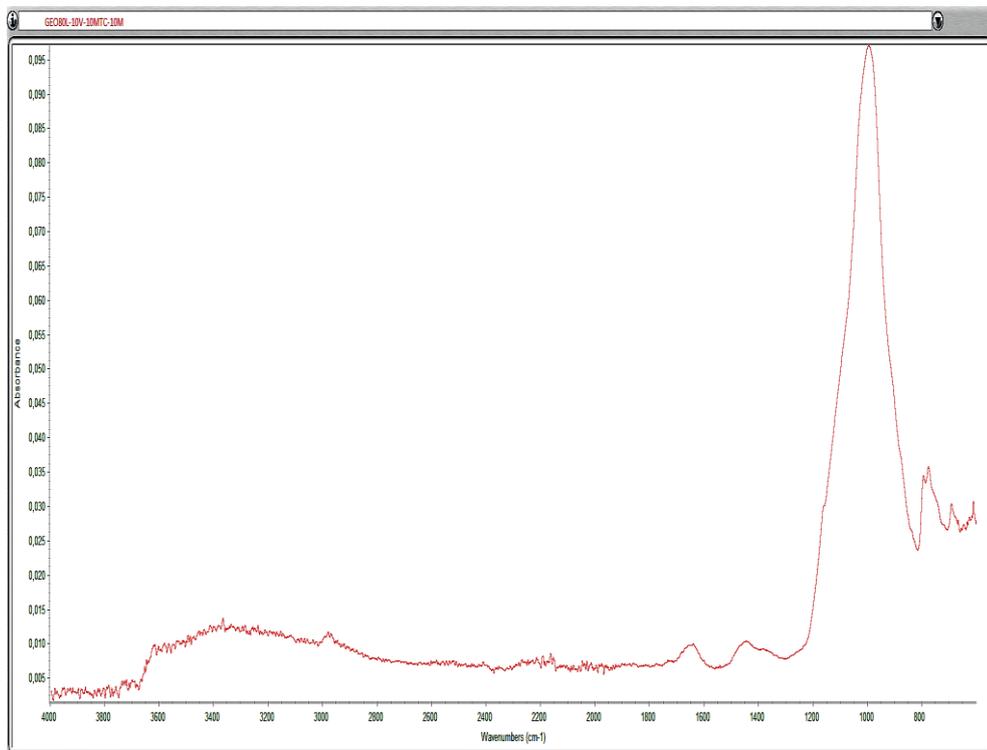


Figura 5.32 FTIR GEO80L-10V-10MTC-10M.

A amostra GEO100L-10M, conforme apresentado na figura 5.32, apresenta o pico com número de onda mais elevado para os 3000 cm^{-1} e para uma transmitância de 0.28, e apresenta picos secundários mais relevantes para o intervalo dos 950 cm^{-1} aos 1400 cm^{-1} , com

valores de transmitância entre os 0.06 e 0.04 e apresenta também um pico 3650 cm^{-1} para uma transmitância de cerca de 0.04.

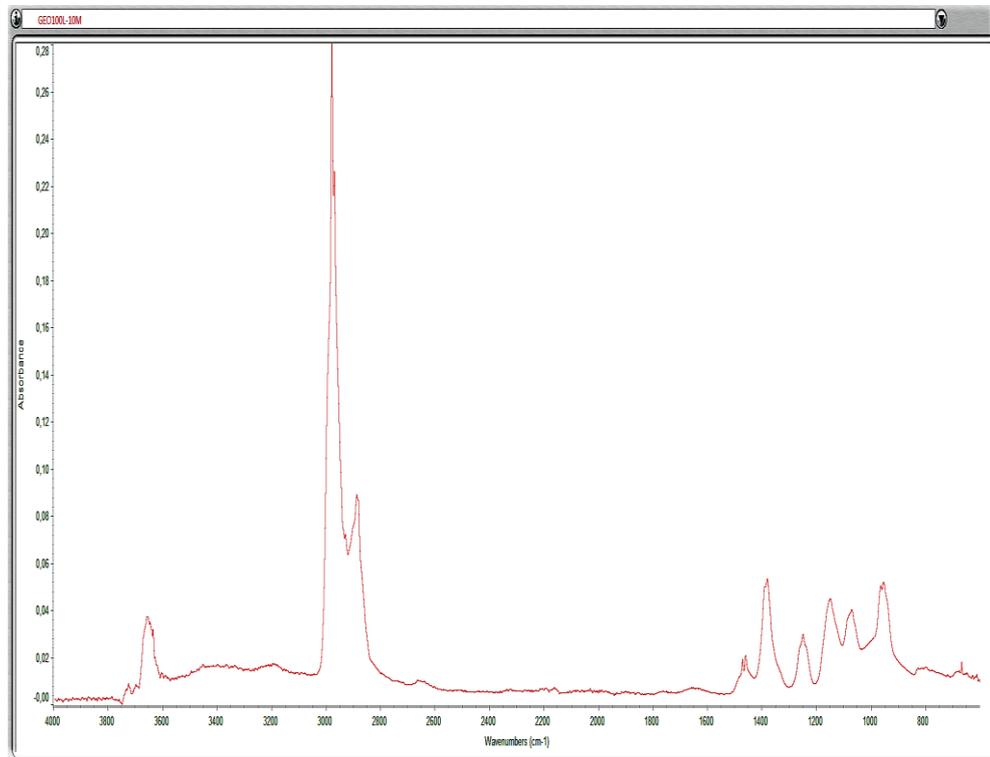


Figura 5.33 FTIR GEO100L-10M.

A amostra GEO100V-10M (ver figura 5.34), apresenta o pico com número de onda mais elevado também para os 3000 cm^{-1} e para uma transmitância de 0.09, e apresenta picos secundários mais relevantes para os 1400 cm^{-1} e para uma absorvência de 0.02, para uma zona que se situa entre os 1150 cm^{-1} e os 950 cm^{-1} , com a expressividade maior deste intervalo a ser observada para os 950 cm^{-1} , o qual apresenta uma transmitância de cerca de 0.04, e apresenta ainda um pico para os 3650 cm^{-1} para uma transmitância de cerca de 0.01.

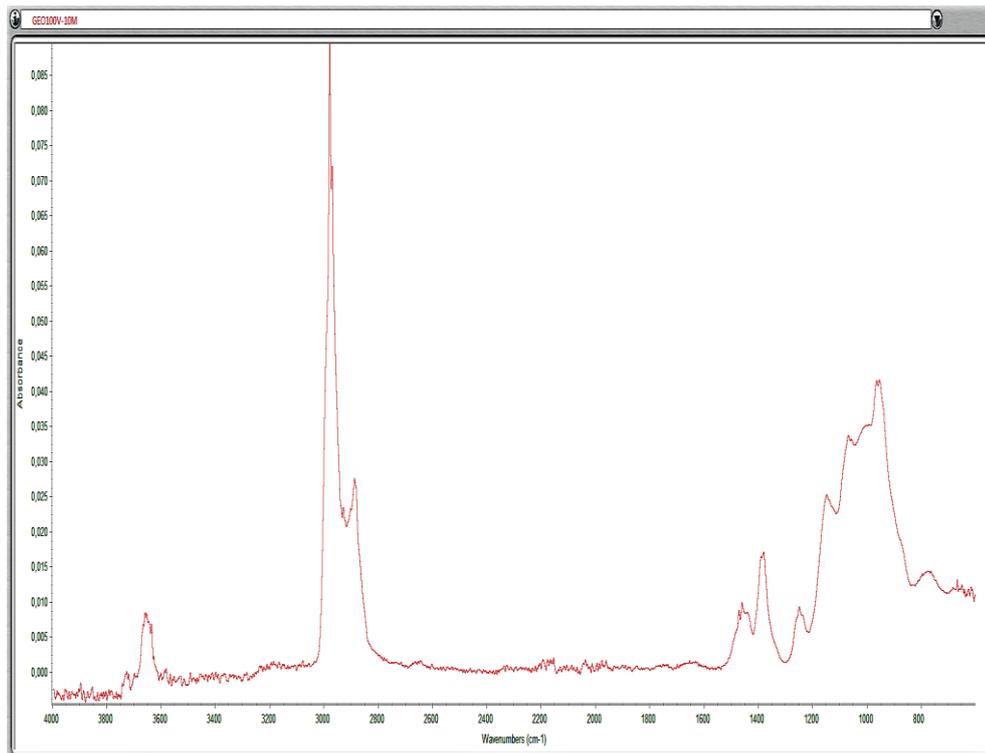


Figura 5.34 FTIR GEO100V-10M.

Por fim no que respeita às misturas GEO, a mistura GEO100MTC-10M, conforme apresentado na figura 5.35, o pico com número de onda mais elevado a cerca dos 2950 cm⁻¹ e para uma transmitância de 0.32, e apresenta picos secundários mais relevantes para os 1400 cm⁻¹ para uma transmitância de 0.06, e para uma zona que se situa entre os 1150cm⁻¹ e os 950 cm⁻¹, com a expressividade maior deste intervalo a ser observada para os 950 cm⁻¹, o qual apresenta uma transmitância de cerca de 0.12, e apresenta ainda um pico para os 3650 cm⁻¹ para uma absorvência de cerca de 0.04.

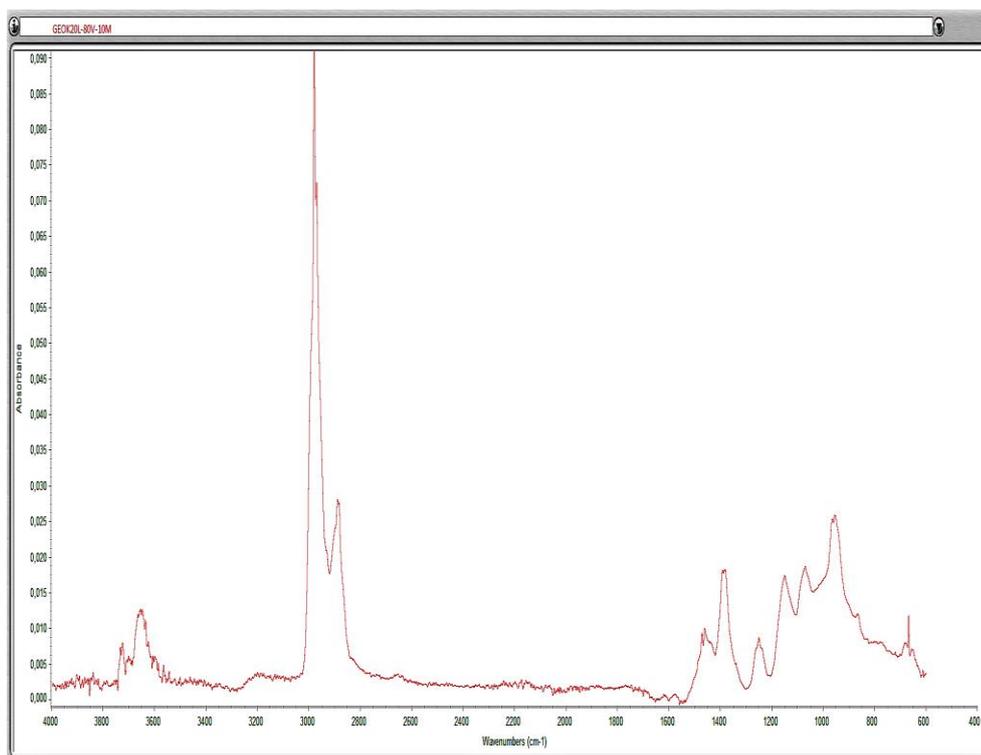


Figura 5.35 FTIR GEO100MTC-10M.

Analisando agora as amostras GEOK temos que para a mistura GEOK20L-80V-10M (figura 5.35) se verificam picos de número de onda para nas regiões dos 3650 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , com transmitâncias de 0.013, 0.090, 0.020, 0.030 e 0.010, respetivamente. Sendo que este espetro apresenta variabilidade de comportamento (picos) no intervalo de 1500 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

A amostra GEOK50L-50V-10M (figura 5.35) apresenta a mesma gama de valores para os picos de número de onda do que a mistura GEOK20L-80V-10M, possuindo o pico máximo para o número de onda de 3000 cm^{-1} e absorvência de 0.020, e apresentando valores nas regiões dos 3650 cm^{-1} com transmitância de 0.113, e por fim no intervalo entre os 1400 cm^{-1} e os 600 cm^{-1} , com transmitâncias a variarem entre e 0.05.

A mistura GEOK50L-50V-10M (ver figura 5.36), apresenta bandas e picos característicos similares aos citados para a mistura GEOK20L-80V-10M.

Quanto à mistura GEOK80L-20V-10M, conforma apresentado na figura 5.36, esta apresenta 3 picos de número de onda relevantes, situando-se estes nos 3000 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} com transmitâncias de 0.035, 0.013 e 0.028 respetivamente.

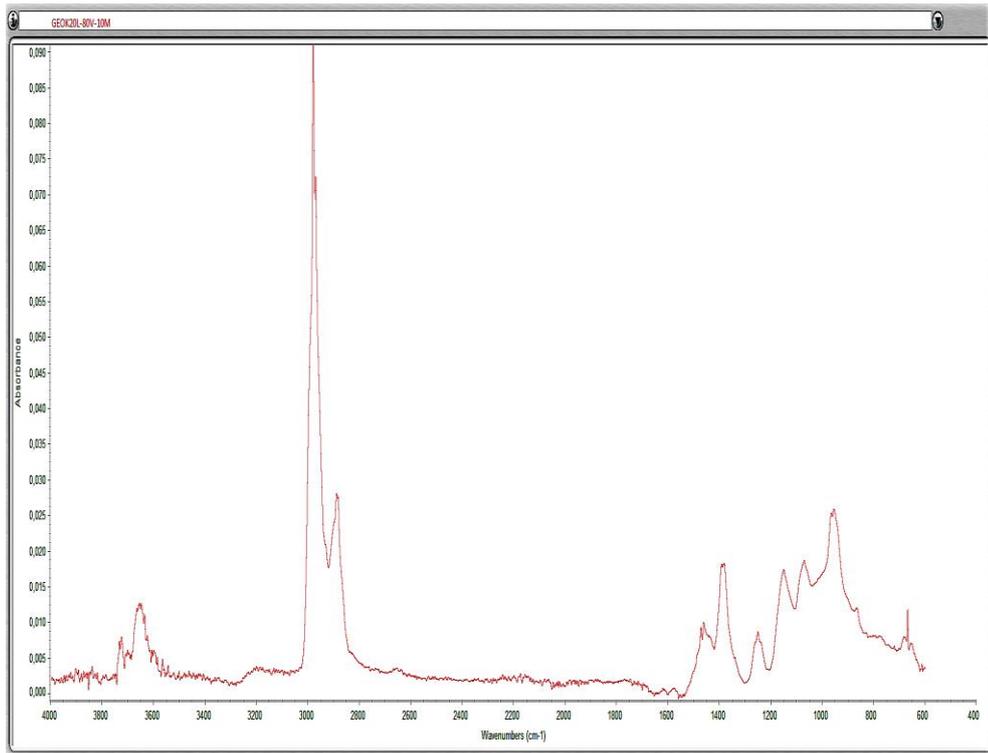


Figura 5.36 FTIR GEOK20L-80V-10M.

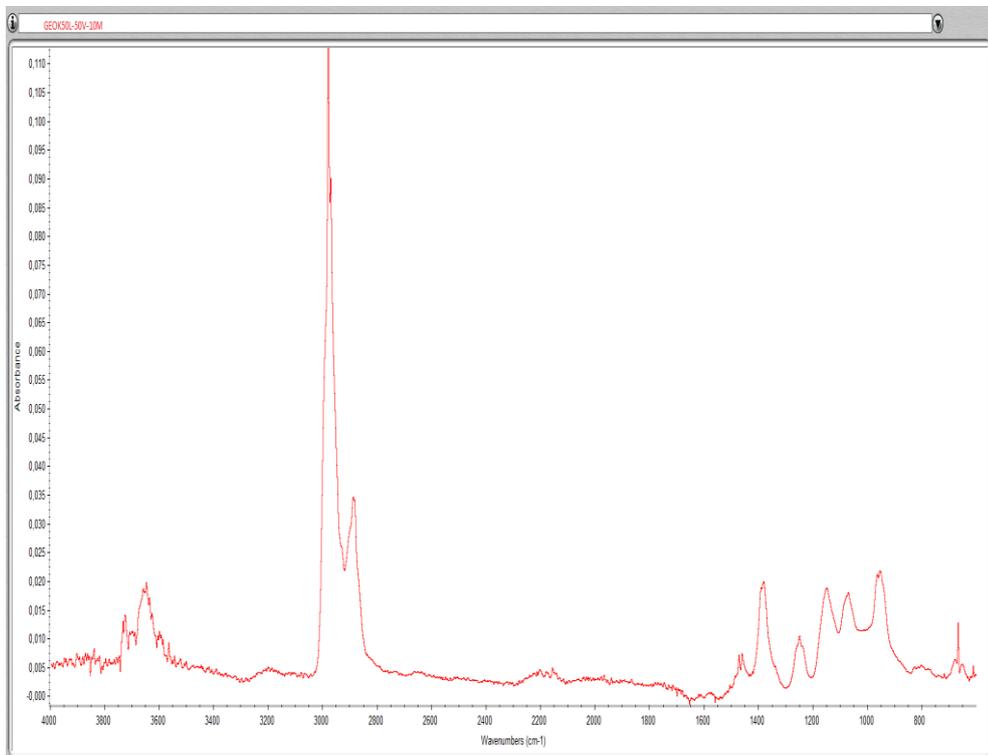


Figura 5.37 FTIR GEOK50L-50V-10M.

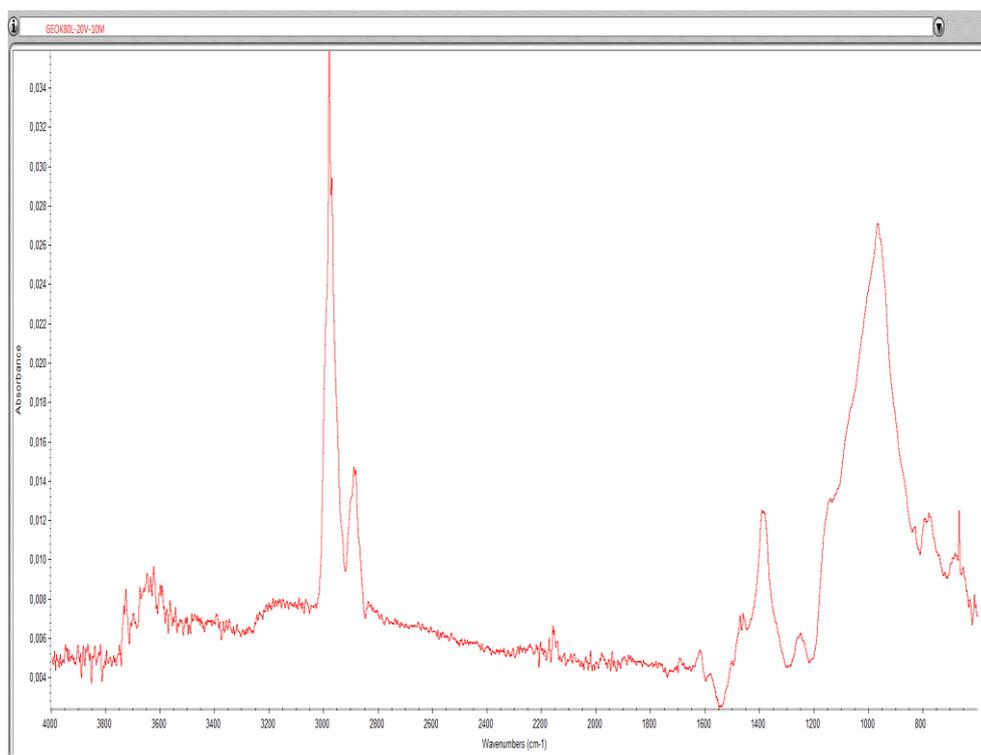


Figura 5.38 FTIR GEOK80L-20V-10M.

A mistura GEOK80L-10V-10MTC-10M também apresenta 3 picos de número de onda em destaque, situando-se estes nos 3000 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} com transmitâncias de 0.066, 0.015 e 0.060 respetivamente, e apresentam também um pico mais modesto nos 3650 cm^{-1} , com uma absorvência de 0.010 (ver figura 5.37). Apesar do pico dos 1000 cm^{-1} , este está inserido num intervalo em que a faixa do número de onda varia de 1200 cm^{-1} a cerca de 800 cm^{-1} , como se pode observar no gráfico 5.36.

A mistura GEOK100L-10M também apresenta o pico máximo de número de onda para cerca dos 3000 cm^{-1} para uma transmitância de 0.105 (ver figura 5.38). Apresenta ainda um pico de menor número de onda nos 3650 cm^{-1} , e um intervalo de picos dos 1400 cm^{-1} aos 600 cm^{-1} , onde se destacam os valores de 1400 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , com transmitâncias de 0.020 e 0.035.

Na mistura GEOK100V-10M (figura 5.39) há a destacar o pico máximo de número de onda nos 1000 cm^{-1} , com absorvência de 0.025 e um pico nos 1450 cm^{-1} com absorvência de 0.08.

Por fim, na mistura GEOK100MTC-10M destacam-se o pico máximo de número de onda nos 3000 cm^{-1} , com absorvência de 0.10, um pico nos 1000 cm^{-1} com absorvência de 0.13 (inserido num intervalo que varia ente os 1300 cm^{-1} e os 650 cm^{-1} e ainda um pico nos 3650 cm^{-1} com absorvência de 0.10 (ver figura 5.40).

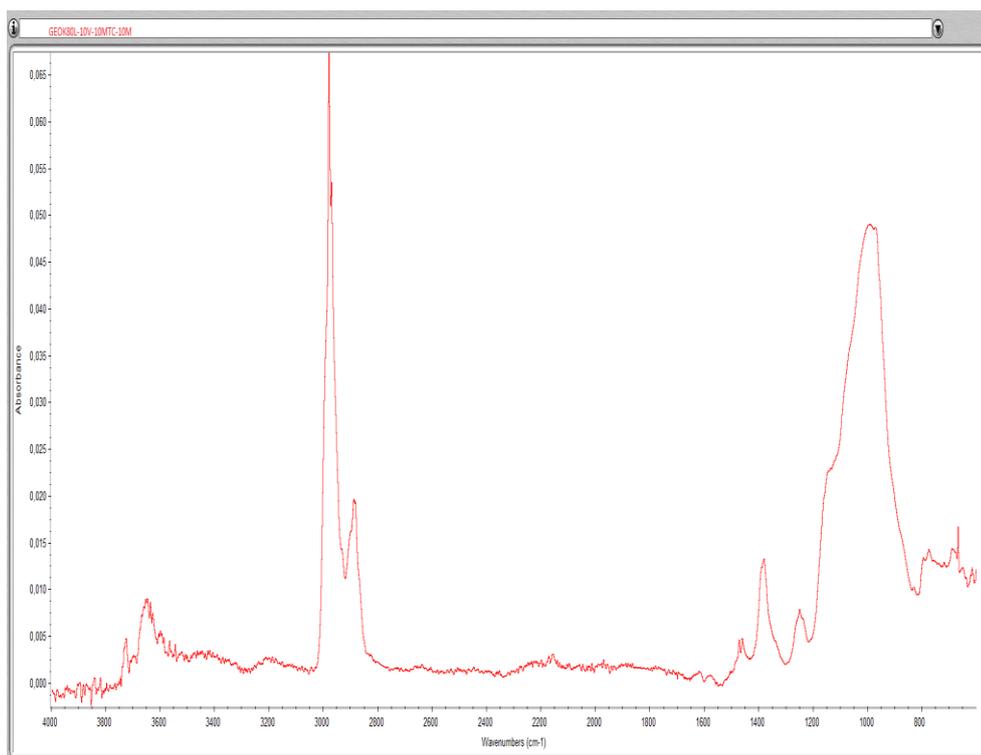


Figura 5.39 FTIR GEOK80L-10V-10MTC-10M.

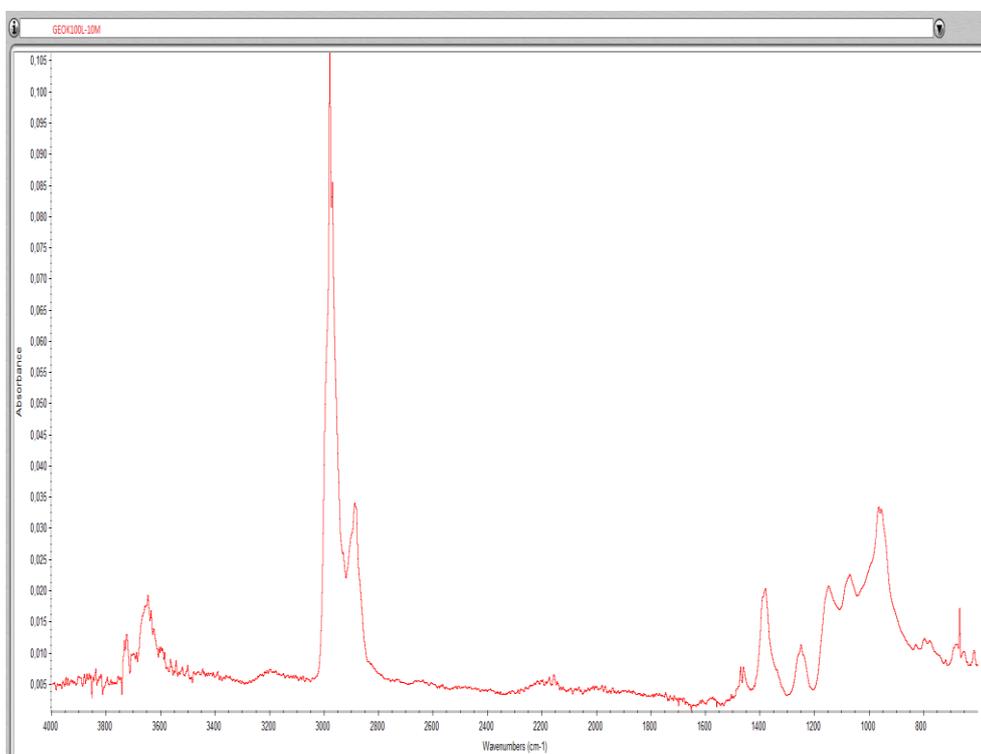


Figura 5.40 FTIR GEOK100L-10M.

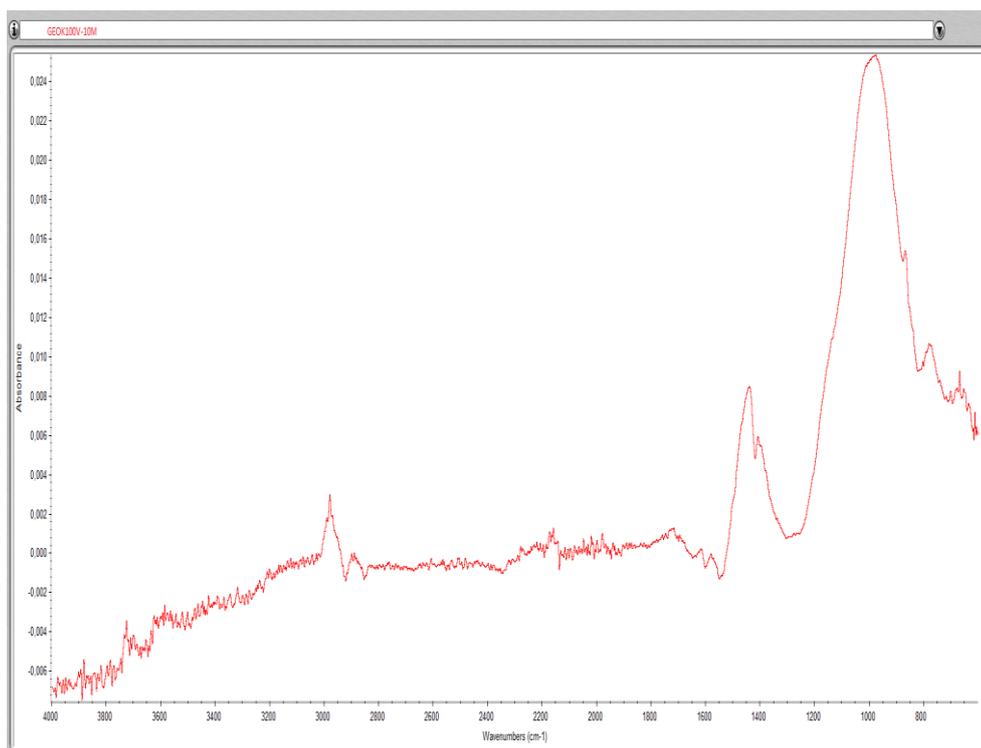


Figura 5.41 FTIR GEOK100V-10M.

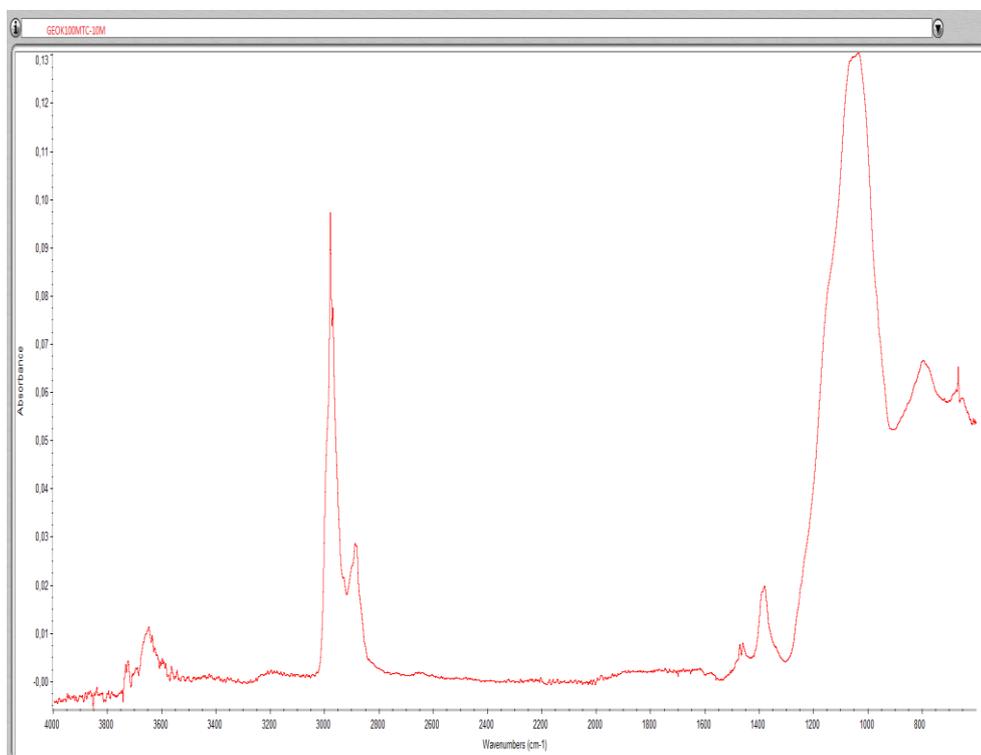


Figura 5.42 FTIR GEOK100MTC-10M.

Em síntese de acordo com os resultados apresentados, os valores de número de comprimento de onda correspondem às seguintes reações [2,10,29,34]:

- O pico inserido no intervalo 3600-3700 cm^{-1} é respeitante ao grupo OH;
- O pico dos 3000 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} respeita à deformação axial do grupo hidroxila da água (estiramento do grupo OH e das ligações H-O-H);
- Bandas entre os 1350 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , são típicas de vibrações CO_3^{2-} ;
- O pico em torno de 950 cm^{-1} é característico de material rico em alumina. A alumina proporciona as condições para que haja maior rapidez da interação entre a parte dissolvida de sílica e a alumina, necessária à formação da rede tetraédrica de gel com alto teor de alumina;
- Bandas entre os 950 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} resultam do estiramento assimétrico de ligações Si-O e as ligações Si-O-Si e Si-O-Al;
- O pico de 1000 cm^{-1} , é indicador de grandes quantidades de material cristalino (deslocamento de banda característico de formação de zeólitos com precursores de aluminossilicatos desordenados);
- Bandas que apresentam valores característicos entre 750 cm^{-1} e 850 cm^{-1} dizem respeito ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si;
- Bandas inferiores a 760 cm^{-1} respeitam à estrutura de anel de Al, que nos pode dar conhecimento através da comparação de fases de zeólitas formadas.

A comparação da absorvância característica das ligações Si-O-Si e Si-O-Al [46] das diferentes amostras permite-nos avaliar a extensão relativa da formação da estrutura geopolimérica. A quantidade de lamas das minas na mistura não é diretamente proporcional ao aumento da formação da estrutura tridimensional como fica clara com a observação das figuras 5.43 e 5.44.

Das amostras estudadas, a GEO80L-20V-10M é a que apresenta melhor resultado na formação da estrutura tridimensional indicando que a introdução de 20% de vidro moído é suficiente para fornecer a quantidade necessária de Si para a formação da estrutura. A redução da quantidade de lamas na amostra GEO50L-50V-10M parece dar origem a uma desestruturação do sistema com a formação de uma grande variedade de ligações químicas. Esta grande variedade de ligações químicas dá origem à formação de uma linha de absorvância de FTIR-ATR na forma de uma banda larga como é visível na figura 5.43.

As figuras 5.45 e 5.46 mostram-nos que a introdução de metacaulino na mistura dá origem a uma formação mais extensa da estrutura tridimensional. Comparando os resultados obtidos com a amostra GEO80L-20V-10M com os da amostra com introdução de 10% de metacaulino, GEO80L-10V-10MTC-10M, é possível verificar um aumento da formação da

estrutura tridimensional. No entanto, a forma da curva, larga e pouco definida, indica também a formação de uma grande variedade de tipos de ligações químicas.

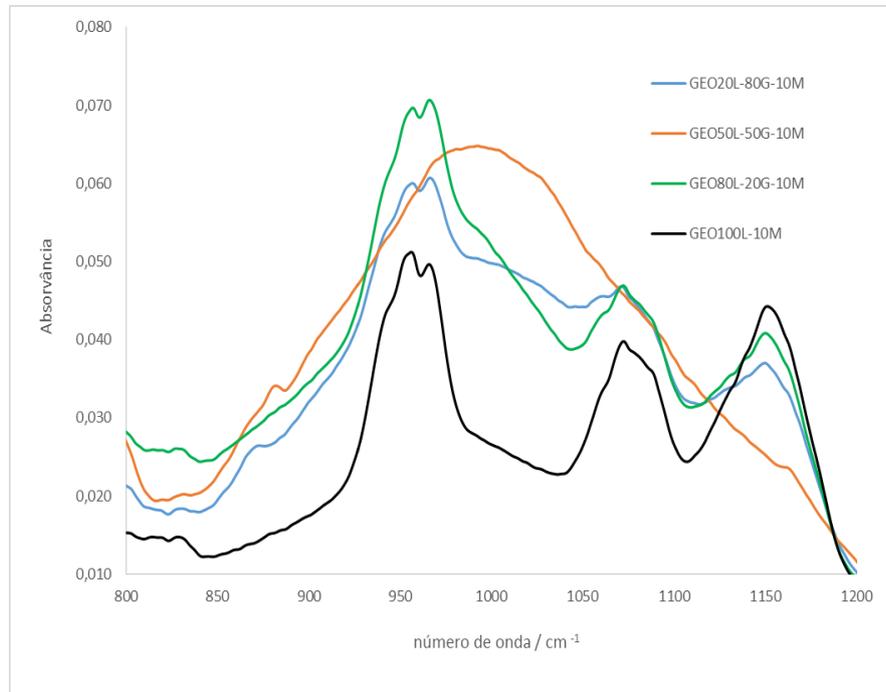


Figura 5.43 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEO com quantidade crescente de lamelas das minas.

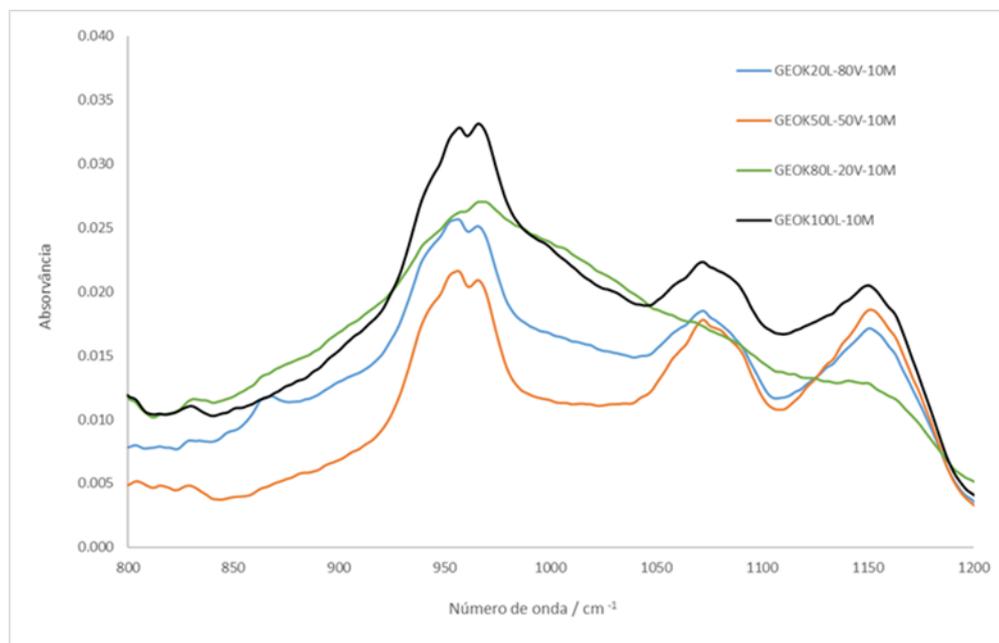


Figura 5.44 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEOK com quantidade crescente de lamelas das minas.

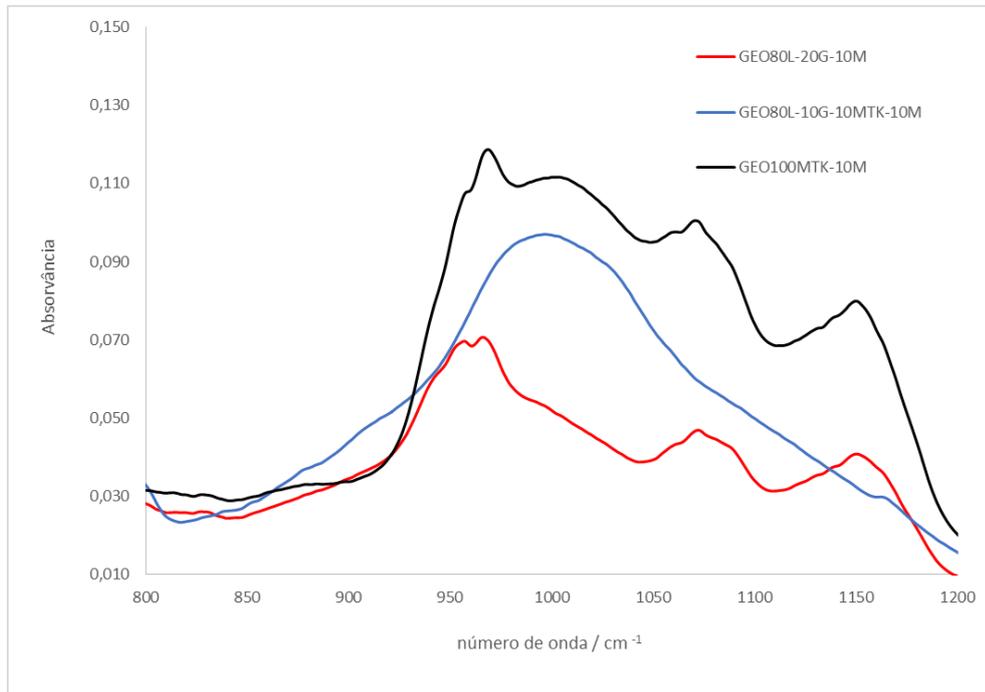


Figura 5.45 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEO com quantidade crescente de lamas das minas.

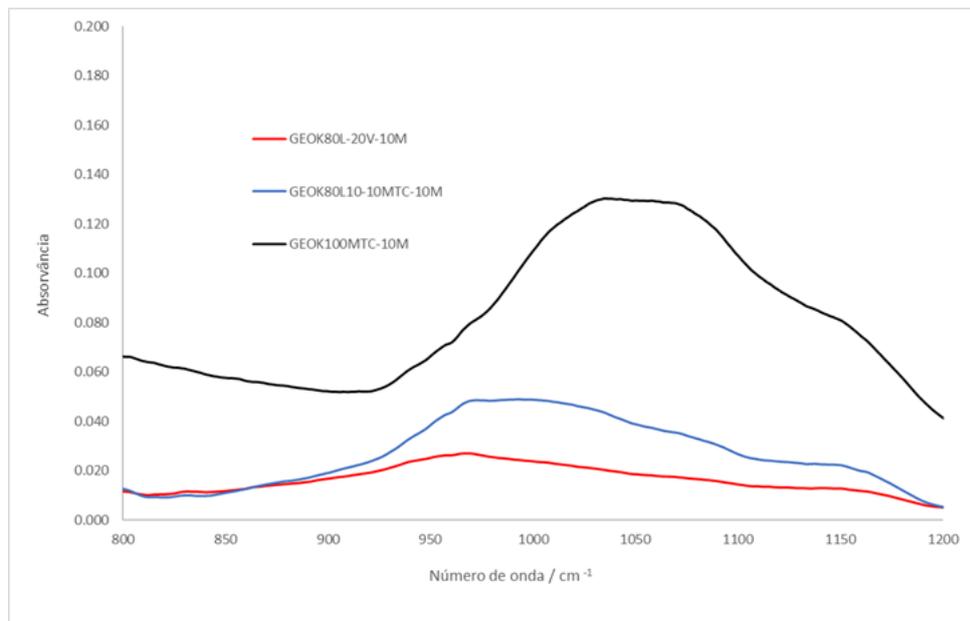


Figura 5.46 comparação da absorvância FTIR-ATR para as misturas GEOK com quantidade crescente de lamas das minas.

5.6 Lixiviação - ensaios de condutividade elétrica e pH

Apresenta-se na tabela 5.9 os resultados dos ensaios de condutividade e de pH dos lixiviados, das diferentes misturas, de acordo com o procedimento descrito na secção 3.2.13.

Pela observação da tabela 5.9 pode afirmar-se que as misturas com maiores percentagens de vidro e aquelas que têm metacaulino na sua constituição são as que apresentam melhores resultados de lixiviação (ou seja, valores mais baixos), contrastando com as amostras com maiores percentagens de lamas residuais.

Pode afirmar-se também que, de entre as amostras com melhores resultados de ativação alcalina, aquela que apresenta iões de menor dimensão é a amostra GEO100MTC-10M, pois é a que apresenta menor valor de pH, que nos permite avaliar a forma como os iões são libertados na solução (maior valor de pH indica estarmos na presença de iões de maiores dimensões).

Tabela 5.9 Resultados dos ensaios de condutividade e de pH (lixiviação)

Misturas	Tempo de estabilização / hora	Condutividade (ms/cm)	pH
GEO20L-80V-10M	99	14,0	12,4
GEO50L-50V- 10M	261	16,8	12,9
GEO80L-20V-10M	197	20,9	11,3
GEO80L-10V-10MTC-10M	82	10,7	12,0
GEO100L-10M	224	13,4	12,9
GEO100V-10M	66	10,0	11,1
GEO100MTC- 10M	40	4,1	10,9
GEOK20L-80V-10M	134	11,2	12,4
GEOK50L-50V- 10M	330	17,8	12,2
GEOK80L-20V-10M	167	16,9	12,3
GEOK80L-10V-10MTC-10M	261	26,3	12,2
GEOK100L-10M	94	17,5	13,0
GEOK100V-10M	123	21,7	11,1
GEOK100MTC- 10M	32	31,6	11,6

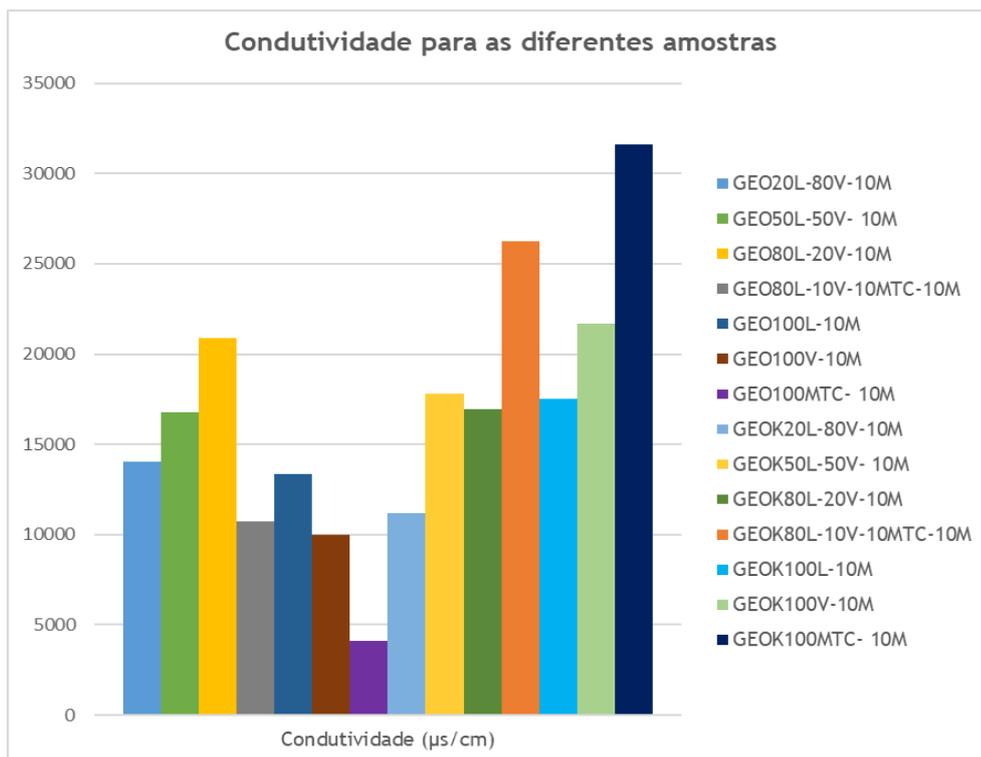


Figura 5.47 Condutividade para as diferentes amostras

Pela observação dos resultados presentes na tabela 5.9 as amostras com a solução composta de hidróxido de sódio e silicato de sódio em reação com os materiais percursores dá origem a compostos com maior dimensão, pois são as que apresentam valores mais elevados de pH.

5.6.1 Condutividade vs. rácios elementares para as misturas GEO

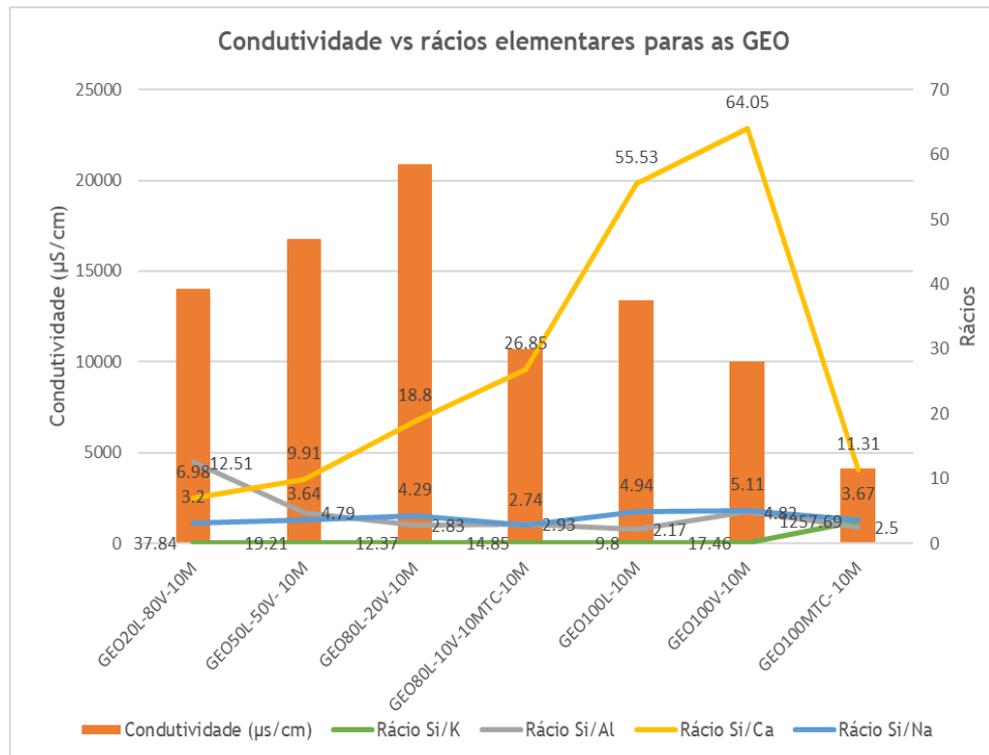


Figura 5.48 Condutividade versus rácios elementares para as misturas GEO

Pela observação da figura 5.42 podemos verificar que para a amostra em que o rácio Si/Ca é o mais elevado, 64.05, é a segunda amostra com menor valor de condutividade, e logo a segunda melhor amostra em termos de maior quantidade de gel produzido por ativação alcalina, entre as misturas GEO. A amostra que apresenta maior condutividade (valor mais elevado) de todas as misturas GEO é a GEO100MTC-10M, com um rácio Si/Ca de 11.31.

As amostras que contêm lamas residuais e vidro na sua composição revelaram maiores condutividades como aumento da percentagem de lamas residuais, com a exceção da amostra GEO100MTC-10M, e foram também as que apresentaram menores rácios de Si/Ca. Por outro lado, para o rácio Si/K, a amostra com menor condutividade foi a que apresentou o maior valor neste rácio, de 1257.69. O rácio Si/Al mais elevado foi verificado para a 3ª pior amostra de todas as amostras GEO, em termos de condutividade. A amostra GEO100V-10M, foi a que apresentou o rácio Si/Na mais elevado e é a segunda com melhor condutividade das GEO. Para as misturas compostas apenas pelos percursos lamas residuais e vidro moído, com o aumento da percentagem de lamas residuais, há aumento do rácio Si/Ca, diminuição do rácio Si/Al e também aumento dos valores de condutividade.

5.6.2 Condutividade vs. rácios elementares para as amostras GEOK

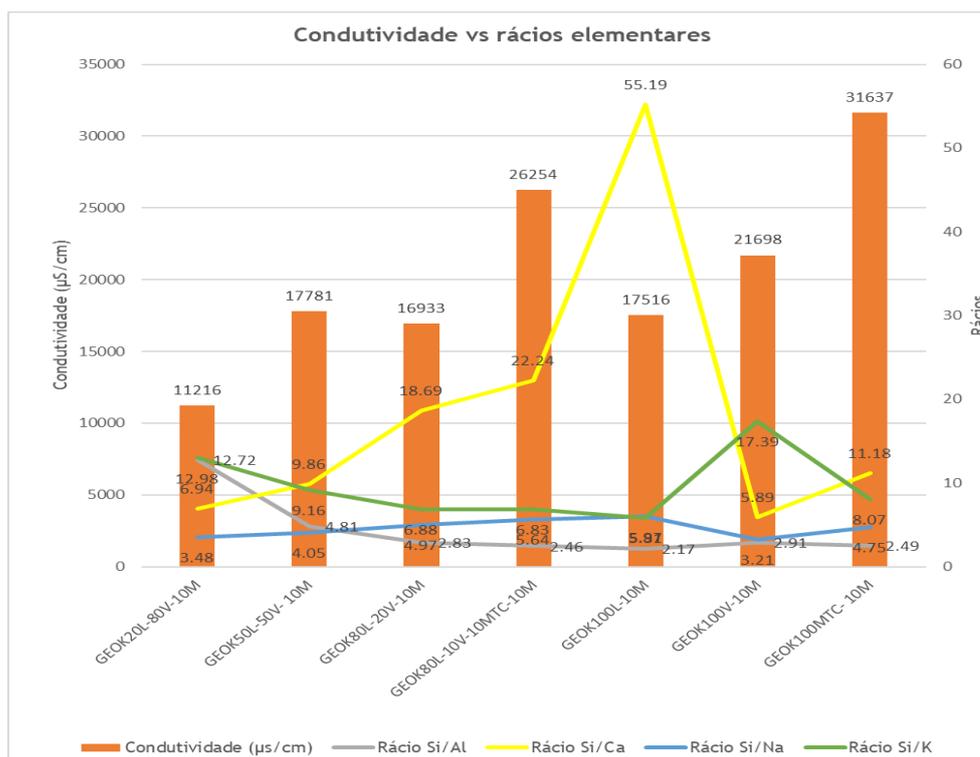


Figura 5.49 Condutividade versus rácios elementares para as misturas GEOK

Em relação às misturas GEOK, a amostra GEOK100L-10M, é aquela que apresenta maior rácio Si/Ca e é a 3^a amostra das GEOK que apresenta melhor condutividade. A amostra com melhor condutividade das amostras GEOK apresenta os valores mais elevados de rácios Si/K e Si/Al. A mistura GEOK100L-10M que foi a que apresentou menor valor de condutividade, apresentou o maior valor de rácio Si/Na. Uma vez que a mistura GEOK100L-10M, apresenta menor valor de condutividade, logo é aquela que teve uma maior ativação alcalina de entre todas as GEOK. Por outro lado, a mistura que apresentou maior condutividade foi a amostra GEOK100MTC-10M, logo foi aquela que obteve menor ativação alcalina. Finalmente, a mistura GEOK que apresenta maior valor de condutividade elétrica é a que apresenta menor rácio Si/Ca e também menor rácio Si/K (GEOK100MT-10M).

5.6.3 Condutividade versus análise FTIR-ATR

As amostras misturas GEO com 20% e 50% de vidro que foram das que apresentam maiores valores de condutividade, apresentaram picos de número de onda entre 3000 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} que   respeitante   deformação axial do grupo hidroxila da água (estiramento do grupo OH- e das ligações H-O-H), e um intervalo de número de onda entre os 1350 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , que são típicas de vibrações CO_3^{2-} .

As amostras GEO com 50% de lamas residuais e com 80% de lamas residuais, 10% de vidro moído e 10% de metacaulino apresentam picos na região de número de onda de 950 cm^{-1} , que são

picos típicos de materiais ricos em Al, sendo a amostra com 50% de vidro em termos de condutividade e a amostra GEO80L-10V-10MTC-10M, uma das que obteve melhor valor de condutividade.

Nas amostras GEOK aquelas que apresentam melhores condutividades (GEOK20L-80V-10M, GEOK50L-50V-10M E GEOK80L-20V-10M) apresentam picos característicos de número de onda na região dos 3000 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} que respeita à deformação axial do grupo hidroxila da água (estiramento do grupo OH- e das ligações H-O-H), e no caso da amostra GEOK80L-20V-10M, observaram-se também bandas entre os 950 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} resultam do estiramento assimétrico de ligações Si-O e as ligações Si-O-Si e Si-O-Al, e o pico de 1000 cm^{-1} , que é indicador de grandes quantidades de material cristalino (deslocamento de banda característico de formação de zeólitas com precursores de aluminossilicatos desordenados).

A amostra que apresentou o maior resultado de condutividade das GEOK, GEOK100MTC-10M, apresentou uma região de número de onda inferior a 760 cm^{-1} , que diz respeito à estrutura de anel de Al, que nos pode dar informação das fases de zeólitas formadas. Esta amostra apresenta também um pico na região de número de onda de inserido no intervalo $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ é respeitante ao grupo OH, e um intervalo de número de onda dos 3000 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} respeita à deformação axial do grupo hidroxila da água (estiramento do grupo OH- e das ligações H-O-H).

Capítulo 6 - Síntese e conclusões

Esta dissertação de mestrado teve como principais objetivos a avaliação da ativação alcalina, por vários ensaios e técnicas de lamas residuais provenientes das Minas da Panasqueira, misturadas com vidro moído e com metacaulino (precursores), combinados entre si em diferentes percentagens, e com diferentes combinações de ativadores (ativadores compostos $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ e $\text{KOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$. E ainda a avaliação da lixiviação e pH das diferentes misturas produzidas.

Tendo em conta os resultados obtidos, apresentam-se, seguidamente, as principais conclusões a retirar da investigação realizada.

6.1 Conclusões

Em relação ao comportamento resistente com a utilização de diferentes combinações de ativadores (hidróxido de sódio + silicato de sódio ou hidróxido de potássio + silicato de potássio), verificou-se, aos 3 dias de cura, ou seja, na fase inicial de cura, que as amostras com 20% e 100% de vidro, com a combinação composta de ativador KOH + silicato de potássio, apresentaram melhor comportamento em termos de resistência à compressão do que as restantes misturas. No entanto, a partir dos 7 dias de cura, as amostras GEO, com utilização de hidróxido de sódio e silicato de sódio, apresentam melhor comportamento mecânico (resistência à compressão) do que as amostras GEOK.

Quanto ao valor máximo de resistência à compressão, quer as misturas GEO, quer as misturas GEOK apresentam o valor de resistência a compressão mais elevado para a amostra com 100% de vidro, obtendo-se valores de 39.5 MPa (GEO) e 23.4 MPa (GEOK) aos 28 dias, podendo afirmar-se assim que a melhor mistura, em termos de resistência à compressão, de entre as 14 estudadas, foi a mistura GEO100V-10M.

Com base nos resultados de resistência à compressão pode-se afirmar que as amostras que apresentaram melhores resultados foram as GEO quando comparadas com as GEOK, logo podemos afirmar que a solução composta de ativadores constituída por NaOH e silicato de sódio é uma melhor combinação de ativadores, do que a solução composta por KOH e silicato de potássio.

As análises EDX e FTIR demonstraram que as misturas efetuadas com a solução ativadora composta de NaOH + silicato de sódio, apresentam mais homogeneidade da matriz das misturas. Ou seja, pela análise BSE as amostras GEO apresentam maior agregação das partículas entre si, do que as amostras com KOH + silicato de potássio. E, por outro lado, a

análise EDX mostra também que as amostras que obtiveram mais valores de resistência de compressão (GEO100V-10M e GEOK100V-10M) são as misturas que possuem valores elevados de Si, em termos de percentagem, (em comparação com os outros elementos analisados, entre eles, Al, Ti, Fe, Ca, entre outros), comparativamente a todas as restantes misturas.

Através da análise EDX, também se observou que as misturas com 100% de metacaulino, para além de também possuírem elevada percentagem de Si, são aquelas que apresentam também percentagens mais elevadas de Al (estas misturas foram as que apresentaram uma aumento de endurecimento mais rápido quando da moldagem).

Em termos de microestrutura, nas amostras GEOK, através da análise BSE, também é possível observar a formação de uma matriz mais irregular, menos homogéneo, em relação às matrizes formadas nas misturas GEO.

No respeitante à análise FTIR verificou-se que na mistura GEO80L-10V-10MTC-10M se formaram grandes quantidades de material de ativação alcalina. A amostra com maior valor de resistência à compressão entre as GEOK (GEOK100V-10M) apresentou como principal diferença o facto de apresentar a sua gama de valores de número de onda em torno do intervalo de 1200 cm^{-1} a 950 cm^{-1} , característico do estiramento assimétrico das ligações Si-O, Si-O-Si e Si-O-Al, e a amostra GEO100V-10M (amostras com maior valor de resistência de todas as misturas efetuadas), possui valores neste intervalo de número de onda, mas também apresentou um pico em torno dos 3000 cm^{-1} , característico da deformação axial do grupo hidroxila. As amostras com 100% de lamas residuais (baixa resistência à compressão), caracterizam-se por apresentar picos de número de onda em torno dos 3000 cm^{-1} .

Quanto aos rácios teóricos para melhor ativação, propostos pelos autores Davidovits e Kamaloo et al. verificou-se que, para misturas com maior resistência à compressão (GEO100V-10M e GEOK100V-MTC), estes rácios não se verificam; no entanto, para as amostras que apresentam os piores valores de resistência à compressão, 100% de lamas residuais e 100% de metacaulino, o rácio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proposto por Davidovits é verificado. Relativamente aos rácios propostos por Kamaloo e al. a amostra GEOK100L-10M, também cumpre o rácio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, verificando-se também o rácio $\text{Ra}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para a segunda melhor amostra em termos de resistência aos 28 dias de cura (GEOK100V-10M) e o rácio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a amostra GEOK20L-80V-10M.

Relativamente aos rácios obtidos com a nova folha de cálculo REMINE MIX, foi verificado que, para as amostras com 80% de vidro se obtêm maiores valores para o rácio Si/Al, e que, com o aumento da percentagem de lamas residuais aumenta a razão Si/Ca, e que quanto maior for a quantidade de vidro presente na amostra menor é o rácio Si/K.

Por outro lado, foram verificados maiores rácios Si/Al e Si/Ca para a mistura com maior resistência à compressão, de entre as 14 misturas, a mistura GEO100V-10M. A mistura GEOK20L-80V-10M, apresentou um valor de rácio de $[\text{Si}/\text{Al} = 12.72]$ e um maior valor de

resistência à compressão aos 3 dias. Enquanto que, para a mistura com menor resistência à compressão, aos 3 dias de idade (mistura GEO100L-10M), obteve-se o segundo pior rácio Si/Al e o pior rácio Si/Ca.

Verificou-se também que o rácio Si/Ca se revela como o mais importante para conferir resistência nos primeiros dias de idade (3 dias) das misturas GEO, com exceção da amostra com 100% de lamas residuais, que apesar de apresentar um o segundo rácio Si/Ca mais elevado, foi o que apresentou pior resistência aos 3 dias de idade. A mistura GEOK100V-10M, foi a que obteve melhor resistência aos 3 dias de idade, e a que apresentou o menor rácio Si/Ca (55.19).

Pode afirmar-se com base nos resultados obtidos que o rácio Si/Ca interfere significativamente na resistência à compressão das amostras nos primeiros dias de idade (3 dias). E que os elementos Si e Al são essenciais na ativação alcalina, pois reduzidos valores deste rácio implicam, baixas resistências à compressão, sendo que o elemento Si toma importância fundamental na mesma.

Em relação ao rácio Si/Na, a mistura GEO100V-10M, que apresentou o valor mais elevado de resistência aos 28 dias de idade, foi a que apresentou também o maior valor de rácio Si/Na. A mistura GEOK100V-10M, apresentou um rácio Si/Al de 2.91 e foi a que apresentou melhores resultados de resistência à compressão. A mistura GEOK100L-10M, que foi a que apresentou piores valores de resistência à compressão, apresentou também o menor rácio Si/Na e Si/K.

Relativamente aos estudos de condutividade elétrica e pH dos lixiviados, das diferentes misturas, os resultados obtidos para a mistura GEO100V-10M, que atingiu maior resistência, evidenciam que esta é a que apresenta um menor valor temporal de estabilização da condutividade e logo menor lixiviação. Da mesma forma, as amostras com 100% de metacaulino também apresentam bons resultados de lixiviação (menor lixiviação), sendo que a lixiviação aumenta para amostras com maiores percentagens de lamas residuais. Todas as misturas GEO à exceção das misturas GEO20L-80V-10M e GEO80L-20V-10M, apresentaram valores mais baixos de condutividade em comparação com as misturas GEOK, daí poder afirmar-se que as misturas que têm como ativador, o ativador composto NaOH + silicato de sódio apresentam maior ativação alcalina na sua generalidade do que as misturas produzidas com ativador composto KOH + silicato de potássio.

Pode também concluir-se, com este trabalho, que a mistura que apresentou maior valor de condutividade das misturas GEOK, for a mistura GEOK100MTC-10M, que, por sua vez, também corresponde aos menores rácios Si/Ca e Si/K.

A mistura GEOK20L-80V-10M, que se pode afirmar que se obteve um bom resultado de condutividade relativamente às amostras GEOK, apresentou o maior rácio Si/Al de entre as amostras GEOK, o que vem confirmar a importância destes elementos na ativação alcalina.

6.2 Propostas para trabalhos futuros

Uma vez que a amostra de 100% de vidro produzida com a solução de ativação alcalina composta por NaOH e silicato de potássio, foi a que obteve maior resistência à compressão, mas verificou-se um decréscimo da sua resistência à compressão em relação ao período inicial de cura e o período final propõe-se que se prolonguem os períodos de cura com a finalidade de atentar quanto à evolução da resistência da mesma.

Propõe-se também que se controle a cor do vidro usado, uma vez que esta pode influenciar a resistência à compressão.

UM estudo mais detalhado da microestrutura também seria útil desenvolver.

Por fim propõe-se o estudo da lixiviação por meio de outras técnicas que nos possam dar informação acerca da quantidade de iões lixiviados.

Referências

- [1] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials, 3rd Edition*. New York: McGraw-Hill Education, 2006.
- [2] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications Geopolymer Chemistry & Applications*, 4th editio. Saint-Quentin France: Institut Géopolymère, 2015.
- [3] A. da S. Félix, “Ativação alcalina de blocos de terra crua,” Centro de Tecnologia - Universidade Federal da Paraíba, 2016.
- [4] A. T. Pinto, “Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina do metacaulino,” Universidade do Minho, 2004.
- [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] R. A. A. B. Santa, “Síntese De Geopolímeros a Partir De Cinzas Pesadas E Metacaulim Para Avaliação Das Propriedades De Solidificação/Imobilização De Resíduos Tóxico,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.
- [7] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, “The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete,’” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 1590–1597, 2007.
- [8] J. G. S. Van Jaarsveld and J. S. J. Van Deventer, “Effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1189–1200, 1999.
- [9] J. M. R. Filipe, “Ativação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira incorporando vidro moído,” Universidade da Beira Interior, 2013.
- [10] E. Allen and J. Iano, *Fundamentals of Building Construction: Materials and Methods*, 6th Editio., no. 135. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- [11] J. J. Brooks and A. M. Neville, *Tecnologia do Concreto*, 2.^a Edição. Rio de Janeiro, Brasil: Bookman, 2013.
- [12] B. Lansini, “Estudo da influência dos métodos de cura na resistência à compressão do concreto,” Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [13] N. A. A. Dias, “Geopolímeros: Contributos para a redução das eflorescências,” Universidade do Minho, 2012.
- [14] C. M. . Mendonça, “Activação alcalina e inertização de resíduos industriais,” Universidade de Aveiro, 2007.
- [15] J. Davidovits, “Properties of Geopolymer Cements,” in *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 1994, pp. 131–149.
- [16] S. Pilehvar *et al.*, “Mechanical properties and microscale changes of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, no. July, pp. 341–349, 2017.

- [17] T. B. Skaf, “Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos,” Instituto Militar de Engenharia - Rio de Janeiro, 2008.
- [18] F. R. Lunas, J. C. G. Silva, and T. L. de M. Queiroz, “Síntese e Análise da Resistência Mecânica da Incorporação de Vidro Moído em Argamassa,” *Forum Ambient.*, vol. 12, no. 2, pp. 132–144, 2016.
- [19] E. A. Santos *et al.*, “Influência da adição de diatomita nas propriedades de pastas geopoliméricas: volume de filtrado, tempo de espessamento e resistência à compressão,” *Cerâmica*, vol. 61, pp. 309–316, 2015.
- [20] C. Shi and K. Zheng, “A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, no. 2, pp. 234–247, 2007.
- [21] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, and P. Chindaprasirt, “NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature,” *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2118–2124, 2011.
- [22] D. Panias, I. P. Giannopoulou, and T. Perraki, “Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 301, no. 1–3, pp. 246–254, 2007.
- [23] J. Temuujin, A. Van Riessen, and K. J. D. MacKenzie, “Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 10, pp. 1906–1910, 2010.
- [24] E. Álvarez-Ayuso *et al.*, “Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 175–183, 2008.
- [25] W. K. W. Lee and J. S. J. Van Deventer, “The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 211, no. 2–3, pp. 115–126, 2002.
- [26] M. E. Simonsen and E. G. Sogaard, “ESI-MS investigation of the polymerization of inorganic polymers,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 78–85, 2009.
- [27] Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, and D. Rodriguez, “Studies on concrete containing ground waste glass,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, pp. 91–100, 2000.
- [28] T. da S. Rocha, “Argamassas geopoliméricas com diferentes ativadores e seus comportamentos frente à elevação da temperatura,” Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2017.
- [29] L. R. Caballero, “Comportamento físico-mecânico de matrizes geopoliméricas à base de metacaulim reforçadas com fibras de aço,” Instituto Alberto Luis Coimbra - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [30] T. Hasegawa, *Quantitative infrared spectroscopy for understanding of a condensed matter*. Kyoto Japan: Springer, 2017.
- [31] M. A. Longhi, “Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo,” Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- [32] F. P. Torgal and S. Jalali, *A sustentabilidade dos materiais de construção*, 2^a.

Coimbra, Portugal, 2010.

- [33] A. M. Esteves, I. Martins, and S. Coelho, “Environmental characterization of construction and demolition wastes,” in *Anais do 50º congresso brasileiro do concreto*, 2008, no. 1, pp. 1–14.
- [34] M. Berra, T. Mangialardi, and A. E. Paolini, “Residual Capability of Alkali Binding by Hydrated Pozzolanitic Cements in Long-Service Concrete Structures,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, p. 9, 2018.
- [35] I. C. C. Silva, “Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais,” Universidade da Beira Interior, 2013.
- [36] W. Müllauer, R. E. Beddoe, and D. Heinz, “Leaching behaviour of major and trace elements from concrete: Effect of fly ash and GGBS,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 58, pp. 129–139, 2015.
- [37] R. Malviya and R. Chaudhary, “Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 207–217, 2006.
- [38] C. R. Chinaglia and C. a. Correa, “Análise de falhas em materiais através de técnicas avançadas de microscopia,” *Polímeros*, vol. 7, pp. 19–23, 1997.
- [39] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic, and J. S. J. Van Deventer, “²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels,” *Langmuir*, vol. 21, no. 7, pp. 3028–3036, 2005.
- [40] H. Babaizadeh, A. A. Nadiri, S. Asadi, and K. Naderi, “Hybrid fuzzy model to predict strength and optimum compositions of natural Alumina-Silica-based geopolymers (Computers and Concrete),” *Comput. Concr.*, vol. 21, no. 1, 2018.
- [41] H. Rashidian-Dezfouli, P. R. Rangaraju, and V. S. K. Kothala, “Influence of selected parameters on compressive strength of geopolymer produced from ground glass fiber,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 162, no. February, pp. 393–405, 2018.
- [42] F. Pacheco-Torgal, J. P. Castro-Gomes, and S. Jalali, “Estudos Sobre a Composição de Argamassas Obtidas Através da Activação Alcalina de Lamas Residuais de Minas,” in *Congresso Nacional de Argamassas de Construção*, 2007.
- [43] I. M. T. Bezerra, D. L. Costa, J. P. M. Vitorino, R. R. Menezes, and G. A. Neves, “Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente,” *Rev. eletrônica Mater. e Process.*, vol. 8.2, pp. 101–105, 2013.
- [44] M. T. I. F. Ledo, “Avaliação do potencial de incorporação de resíduos mineiros em geopolímeros,” Universidade de Aveiro, 2016.
- [45] A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S. H. Aboutalebi, and H. Nouranian, “Modeling of compressive strength of Metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network,” *Int. J. Eng. Trans. A Basics*, vol. 23, no. 2, pp. 145–152, 2010.
- [46] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation,” *Langmuir*, vol. 23, no. 17, pp. 9076–9082, 2007.

Anexos

Resultados dos ensaios de compressão uniaxial

Tabela 1. Resultados dos ensaios de compressão para amostras efetuadas com os ativadores NaOH e silicato de sódio

Designação da amostra	Tempo de cura (dias)	Força (kN)	Resistência (Mpa)
GEO20L-80V-10M	3	16.3	26
		14.1	22.6
		15.9	25.5
GEO50L-50V-10M	3	7.7	12.3
		8.3	13.3
		7.4	11.8
GEO80L-20V-10M	3	0	0
		0	0
		0	0
GEO80L-10V-10MTC-10M	3	11	17.7
		11.6	18.6
		10.9	17.5
GEO100L-10M	3	0	0
		0	0
		0	0
GEO100G-10M	3	41.7	66.7
		30.7	49.1
		26.5	42.4
GEO100MTC-10M	3	9.5	15.2
		10.8	17.3
		11	17.6
GEO20L-80V-10M	7	13.8	22.1
		13	20.8
		16.8	27
GEO50L-50V-10M	7	13.8	22.2
		12	19.2
		10.8	17.3
		12.2	19.5
GEO80L-20V-10M	7	6.2	10
		5.4	8.7
		6.1	9.8
		7.3	11.7
GEO80L-10V-10MTC-10M	7	8	12.9
		13.6	21.8
		12.8	20.4
		9.6	15.4
		12.3	19.7
GEO100L-10M	7	5.2	8.4
		6.4	10.2
		6.7	10.7
		8.4	13.4
GEO100G-10M	7	29.2	46.7
		29.7	47.5
		15.7	25.2
GEO100MTC-10M	7	10.3	16.6
		17	27.2
		14.6	23.4
		14	22.4
GEO20L-80V-10M	14	18.2	29.2

		22.8	36.5
		21.2	33.9
		14.4	23
		17.6	28.1
GEO50L-50V-10M	14	13.6	21.7
		6.6	10.7
		7.2	11.6
		9.5	15.2
		15.6	25
		16.4	26.3
GEO80L-20V-10M	14	8.5	13.6
		11.2	17.9
		10.2	16.4
		10.2	16.4
		9.4	15.1
GEO80L-10V-10MTC-10M	14	14	22.5
		13.5	21.7
		11.4	18.3
		12.4	19.9
		11.4	18.3
GEO100L-10M	14	8.1	13
		8.6	13.7
		8.7	14
		5.8	9.3
		8	12.9
GEO100V-10M	14	10.9	17.5
		19.7	31.5
		11.7	18.8
		19.5	31.2
		30.1	48.2
GEO100MTC-10M	14	7.8	12.6
		15.2	24.3
		7	11.2
GEO20L-80V-10M	28	18.1	29.1
		12.4	19.9
		12.9	20.7
		15.1	24.3
		13	20.9
GEO50L-50V-10M	28	14.7	23.5
		13.8	22.2
		12.4	19.9
		12.3	19.8
		15.6	25
GEO80L-20V-10M	28	12.1	19.4
		10	16.1
		9.4	15.1
		16	25.6
		14.8	23.7
		10.8	17.3
GEO80L-10V-10MTC-10M	28	7.5	12
		9.3	14.9
		13	20.8
		13.2	21.2
		7.3	11.6
		9.7	15.6
GEO100L-10M	28	10.8	17.2
		10.6	17
		11.8	19
		10.9	17.4
		10.8	17.2
GEO100V-10M	28	28.9	46.3
		25.3	40.3
		30.1	48.2

		21.6	34.7
		17.6	28.2
GEO100MTC-10M	28	10.4	16.7
		5.7	9.2
		9.9	15.9
		12.2	19.5
		5.4	8.7

Tabela 2. Resultados dos ensaios de compressão para amostras efetuadas com os ativadores KOH e silicato de potássio

Designação da amostra	Tempo de cura (dias)	Força (kN)	Resistência (Mpa)
GEOK20L-80V-10M	3	12.6	20.2
		18.9	30.3
		18	28.9
		20.1	32.2
GEOK50L-50V-10M	3	7.9	12.7
		6.4	10.2
		9.9	15.8
		10	16.1
GEOK80L-20V-10M	3	10.3	16.6
		0	0
		5.2	8.4
		5.1	8.1
GEOK80L-10V-10MTC-10M	3	0	0
		7.8	12.4
		6.4	10.2
		11.8	18.9
GEOK100L-10M	3	10.4	16.7
		5.7	9.2
		6.2	10
		5.6	9
GEOK100V-10M	3	0	0
		28.6	45.9
		29.9	47.8
		27.5	44
GEOK100MTC-10M	3	25.6	41.1
		16.7	26.8
		As amostras fraturaram aquando do corte	As amostras fraturaram aquando do corte
		As amostras fraturaram aquando do corte	As amostras fraturaram aquando do corte
GEOK20L-80V-10M	7	10.4	16.7
		12.6	20.2
		13	20.9
		14.8	23.8
GEOK50L-50V-10M	7	5.7	9.1
		8	12.8
		12.4	19.9
		10.4	16.7
GEOK80L-20V-10M	7	11.4	18.2
		7.8	12.5
		6.1	9.8
		0	0
GEOK80L-10V-10MTC-10M	7	9.9	15.9
		9.1	14.5
		11.2	17.9

		11.4	18.3
		10.5	16.9
		9.6	15.4
GEOK100L-10M	7	5.2	8.3
		6.6	10.5
		5.8	9.4
		5.5	8.8
GEOK100V-10M	7	12.9	20.7
		21.2	33.9
		14.8	23.7
		20.6	33
		16.4	26.3
		19.7	31.5
GEOK100MTC-10M	7	0	0
		6	9.6
		6.1	9.8
GEOK20L-80V-10M	14	12.2	19.5
		18.5	29.6
		17.2	27.6
		17	27.2
		16.9	27.1
GEOK50L-50V-10M	14	11.1	17.7
		11.5	18.4
		12.6	20.3
		13.4	21.5
		10.9	17.4
GEOK80L-20V-10M	14	5.8	9.3
		6.9	11
		7	11.2
		5.6	9
		5.7	9.1
GEOK80L-10V-10MTC-10M	14	11.6	18.5
		11.2	17.9
		11.4	18.2
		11.8	19
		11.3	18.1
GEOK100L-10M	14	0	0
		0	0
		0	0
		0	0
		0	0
GEOK100V-10M	14	12	22.4
		11.8	18.9
		13.5	21.6
		12.7	20.3
		12.5	20.0
GEOK100MTC-10M	14	As amostras fraturaram aquando do corte	As amostras fraturaram aquando do corte
GEOK20L-80V-10M	28	8.6	13.7
		8.2	13.1
		8.4	13.5
		9.9	15.9
		13.9	22.2
GEOK50L-50V-10M	28	9.5	15.3
		11.3	18
		10.6	16.9
		10.1	16.3
		10.2	16.3
GEOK80L-20V-10M	28	7.4	11.8
		6.5	10.4

		5.9	9.5
		7.9	12.7
		7.5	12
GEOK80L-10V-10MTC-10M	28	9.9	15.8
		11.8	18.9
		11.7	18.8
		11.8	18.9
		9.8	15.8
GEOK100L-10M	28	7.6	12.1
		7.7	12.4
		6.9	11
		7.3	11.8
		7.7	12.3
GEOK100V-10M	28	8	12.9
		21.6	34.7
		8.6	13.7
		16.8	26.9
		10	16.1
GEOK100MTC-10M	28	19	30.5
		11.7	18.7
GEOK100MTC-10M	28	As amostras fraturaram aquando do corte	As amostras fraturaram aquando do corte