



**Mário Tiago Igreja  
Ferreira Ledo**

**Avaliação do potencial de incorporação de resíduos  
mineiros em geopolímeros**



**Mário Tiago Igreja  
Ferreira Ledo**

**Avaliação do potencial de incorporação de resíduos  
mineiros em geopolímeros**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha (Professor Catedrático) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais e irmão.

## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina**  
Professor auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

**Doutora Helena Maria da Costa Paiva**  
Investigadora do centro CICECO da Universidade de Aveiro

**Doutor Walid Hajjaji**  
Investigador do centro GEOBIOTEC da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Tal como em todos os desafios a que nos propomos, por maior que seja a força de iniciativa e da motivação pessoal para os ultrapassar, também este só foi possível ser alcançado através do impulso e do estímulo da força dos laços que nos unem às pessoas que ao longo de toda a minha vida académica em particular no decurso da realização deste trabalho me apoiaram e motivaram.

Quero por isso expressar os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Rocha, pelo apoio concedido para a elaboração do trabalho.

À Engenheira Maria Carlos, do Departamento de Engenharia Civil, pelo apoio e serviços técnicos realizados.

Aos meus pais e ao meu irmão José, pela paciência e apoio incondicional que sempre me concederam, os meus sinceros votos de gratidão.

A todos os meus verdadeiros amigos, pelo excepcional apoio demonstrado, pelo companheirismo e motivação concedidos.

E a todos quantos de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho

A todos o meu Muito Obrigado!

**palavras-chave**

Resíduos mineiros; Geopolímeros; Ativação alcalina; Resistência mecânica; Durabilidade

**resumo**

Ao longo das últimas décadas a emissão de gases com efeito de estufa e a produção de resíduos tem sido crescente, sendo a indústria extrativa responsável por uma quota-parte. Deste modo, surge cada vez mais a necessidade de encontrar alternativas credíveis para substituir materiais responsáveis por elevadas emissões poluentes assim como reutilizar materiais que são categorizados como resíduos.

O presente trabalho visa avaliar o potencial de incorporar resíduos mineiros em misturas geopoliméricas. Assim para responder a esse problema, num primeiro momento, a parte experimental incidiu na avaliação das características físicas, químicas e térmicas de lamas residuais provenientes de uma exploração mineira de sulfuretos polimetálicos do sul de Portugal. Seguindo-se uma fase de desenvolvimento de misturas geopoliméricas utilizando esses mesmos resíduos mineiros conjuntamente com metacaulino ou escória, tendo-se avaliado a resistência mecânica dessas misturas por intermédio dos ensaios de resistência à flexão e compressão 28 e 60 dias após o fabrico dos corpos de prova. Sobre os dados recolhidos anteriormente, foram reajustadas composições, produzidos novos corpos de prova e realizados ensaios de resistência à flexão e compressão assim como o ensaio de absorção de água por capilaridade.

Como resultado da campanha experimental, verificou-se que a incorporação de resíduos mineiros nas composições com metacaulino não apresentam problemas no que à resistência mecânica e durabilidade diz respeito, no entanto ocorre uma maior retração nestas quando comparadas com as composições com escória. Tendo-se também verificado que a durabilidade das composições com escória é bastante limitada quando se encontram sob a influência de água.

**keywords**

Mining waste; Geopolymers; Alkaline activation; Mechanical strength; Durability

**abstract**

Over the last decades emission of greenhouse gases and production of residues as been growing, being the extractive industry responsible for a share. As so, raises more and more the need to find credible alternatives to replace the materials responsible for the high emissions and how to reuse the materials categorized as residues.

The present work aims to evaluate the potential incorporation of mining waste materials in geopolymers mixtures. Thereby to answer the issue, in a first moment, the experimental part focus on evaluation of the physical, chemical and thermal characteristics of waste mining mud's coming from polymetallic sulphides mining exploration in the south of Portugal. Followed by a development phase of geopolymers mixtures using the same mineral residues together with metakaolin or slag, having assessed the mechanical resistance of these mixtures via flexural strength and compression essays 28 and 60 days after the manufacture of the test specimens. Over the data previously collected, composition rearrangements were performed, new test specimens were produced and flexural strength and compression essays were conducted as well a test of water absorption by capillarity.

As result of the experimental campaign, was verified the incorporation of mineral residues on metakaolin compositions didn't reveal any issues concerning is mechanical composition and durability, however it occurs a bigger retraction on this compositions comparing to the ones composed with slag. As been also established the durability of slag compositions is significant limited when they find under water influence.

# Índice

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivo e organização da dissertação.....	3
<b>2. Introdução aos Geopolímeros.....</b>	<b>5</b>
2.1. Química.....	6
2.2. Formação de geopolímeros.....	7
2.2.1. Compostos base .....	7
2.2.2. Processo de Geopolimerização .....	9
2.3. Mistura dos componentes e cura.....	10
2.4. Aplicações.....	12
2.5. Propriedades técnicas .....	14
2.5.1. Resistência à compressão.....	14
2.5.2. Resistência ao fogo.....	15
2.5.3. Resistência a altas temperaturas.....	16
2.5.4. Durabilidade .....	17
<b>3. Materiais utilizados e métodos de ensaio .....</b>	<b>19</b>
3.1. Materiais utilizados .....	19
3.1.1. Hidróxido de Sódio .....	19
3.1.2. Silicato de Sódio.....	20
3.1.3. Areia.....	20
3.1.4. Lamas residuais.....	21
3.1.5 Metacaulino.....	22
3.1.6. Escória.....	22
3.2. Métodos de ensaio .....	23
3.2.1. FRX .....	23
3.2.2. DRX .....	24
3.2.3. BET .....	25
3.2.4. Resistência Mecânica .....	26
3.2.5. Absorção de água por capilaridade .....	28
3.2.6. Análise granulométrica.....	29
3.2.7. Ensaio de Chapelle modificado.....	30
3.2.8. Análise térmica .....	31
3.3. Execução dos corpos de prova .....	32
3.3.1. Composições.....	32
3.3.2. Produção e preparação dos provetes.....	34



<b>4. Resultados</b> .....	37
4.1. Caracterização da Lama.....	37
4.1.1. Análise granulométrica.....	37
4.1.2. FRX.....	38
4.1.3. DRX.....	39
4.1.4. Análise térmica.....	40
4.1.5. BET.....	42
4.1.6. Reatividade pozolânica.....	42
4.2. Caracterização do Metacaulino.....	43
4.3. Caracterização da escória.....	44
4.2. Caracterização da argamassa endurecida.....	46
4.2.1. Resistência mecânica.....	46
4.2.2. Absorção de água por capilaridade.....	50
<b>5. Considerações finais</b> .....	57
5.1. Conclusão.....	57
5.2. Trabalhos futuros.....	58
<b>6. Referências Bibliográficas</b> .....	59

## Índice de figuras

FIGURA 1. ESTRUTURA DE RESÍDUOS SETORIAIS POR PRINCIPAIS ATIVIDADES ECONÓMICAS (INE,2016). .....	2
FIGURA 2. UNIDADES BASE PARA A FORMAÇÃO DE GEOPOLÍMERO (DAVIDOVITS, 1994). .....	6
FIGURA 3. CONCEITO IÓNICO DA ONFIGURAÇÃO TETRAÉDRICA DO SIALATO SI-O-AL-O (DAVIDOVITS, 1979).....	7
FIGURA 4. MODELO CONCEPTUAL DE GEOPOLIMERIZAÇÃO (DUXSON, 2007). .....	9
FIGURA 5. ESQUEMA DE MISTURA IDEAL (PALOMO, 2001). .....	11
FIGURA 6. ESTRUTURA DE ZEÓLITOS E GEOPOLÍMERO (PINTO, 2002) .....	12
FIGURA 7. APLICAÇÕES GERAIS DE GEOPOLÍMERO EM FUNÇÃO DA RAZÃO SI/AL (PINTO,2004). .....	13
FIGURA 8. PLACAS FABRICADAS UTILIZANDO LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS SUJEITAS AO FOGO (TORGAL ET AL., 2011). ....	16
FIGURA 9. COMPARAÇÃO DA PERDA DE MASSA DE GEOPOLÍMERO E COM CIMENTO DE PORTLAND EM FUNÇÃO DO MEIO ÁCIDO. ....	18
FIGURA 10. HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NAOH) EM PELETS. ....	19
FIGURA 11. CURVA GRANULOMÉTRICA DA AREIA. ....	20
FIGURA 12. GEOLOGIA GERAL DO DOMÍNIO PORTUGUÊS DA FAIXA PIRITOSA IBÉRICA (VALENZUELA, 2011). ....	21
FIGURA 13. ESQUEMA DE UM ESPECTRÓMETRO DE RAIOS X.....	24
FIGURA 14. ESQUEMA DE UM DIFRATÓMETRO DE FONTE LINEAR E OS SEUS COMPONENTES PRINCIPAIS. ....	25
FIGURA 15. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISPOSIÇÃO DO PROVETE NA PRENSA EM QUE SE REALIZA O ENSAIO. LEGENDA: F-FORÇA APLICADA; L-DISTÂNCIA ENTRE APOIOS; B-LARGURA DO CORPO DE PROVA .....	27
FIGURA 16. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM ANALISADOR POR DIFRAÇÃO LASER .....	30
FIGURA 17. A) DISPOSIÇÃO DO EQUIPAMENTO AFETO À PRIMEIRA ETAPA DO ENSAIO; B) FILTRAGEM; C) TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE. ....	31
FIGURA 18. EQUIPAMENTO DE MISTURA MECÂNICO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS. ....	35
FIGURA 19. MOLDAGEM DOS PROVETES E PREPARAÇÃO PARA CONDIÇÕES DE CURA COM PELÍCULA DE “FILME PVC”. ....	36
FIGURA 20. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS COM DIMENSÃO SUPERIOR A 63µM. ....	37
FIGURA 21. PARÂMETROS ARITMÉTICOS REFERENTE A CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS COM DIMENSÃO INFERIOR A 63µM. ....	37
FIGURA 22. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DA LAMA COM DIMENSÃO INFERIOR A 63 µM.....	38
FIGURA 23. ANÁLISE MINERALÓGICA DA LAMA. LEGENDA: Q-QUARTZO; P-PIRITE; S-ESPINELA; C-CLORITE.....	40
FIGURA 24. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E GRAVIMÉTRICA DA LAMA RESULTANTE DO PROCESSO DE BENEFICIAÇÃO DE MINÉRIO. ....	41
FIGURA 25. ANÁLISE MINERALÓGICA DA LAMA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO. LEGENDA: Q-QUARTZO; H-HEMATITE... ..	42
FIGURA 26. RESISTÊNCIA À FLEXÃO DOS CORPOS DE PROVA DA 1ª FASE DE ENSAIOS AO FIM DE 28 DIAS. ....	46
FIGURA 27. COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DOS PROVETES REALIZADOS NA 1ª E 2ª FASE DE ENSAIOS AO FIM DE 28 DIAS. ....	47
FIGURA 28. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AO FIM DE 28 E 60 DIAS. ....	48
FIGURA 29. COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS PROVETES REALIZADOS NA 1ª E 2ª FASE DE ENSAIOS AO FIM DE 28 DIAS .....	49
FIGURA 30. ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE PARA AS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS COM METACAUULINO. ....	51
FIGURA 31. CURVA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE AO LONGO DO INTERVALO DE TEMPO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE CAPILARIDADE DAS ARGAMASSAS COM METACAUULINO. ....	52
FIGURA 32. ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE PARA AS ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS COM ESCÓRIA. ....	53
FIGURA 33. CURVA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE AO LONGO DO INTERVALO DE TEMPO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE CAPILARIDADE DAS ARGAMASSAS COM METACAUULINO. ....	54
FIGURA 34. DEGRADAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DEVIDO AO ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE.....	55

## Índice de tabelas

TABELA 1. COEFICIENTES DE PERMEABILIDADE, CM/S (PINTO, 2002).....	13
TABELA 2. PERCENTAGEM DE RESISTÊNCIA RESIDUAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DE LIGANTES À BASE DE METACAUULINO. .....	16
TABELA 3. COMPOSIÇÕES AVALIADAS NA 1ª FASE TENDO NA SUA COMPOSIÇÃO METACAUULINO.....	33
TABELA 4. COMPOSIÇÕES AVALIADAS NA 1ª FASE TENDO NA SUA COMPOSIÇÃO ESCÓRIA. ....	33
TABELA 5. COMPOSIÇÕES AVALIADAS NA 2ª FASE TENDO NA SUA COMPOSIÇÃO METACAUULINO.....	34
TABELA 6. COMPOSIÇÕES AVALIADAS NA 2ª FASE TENDO NA SUA COMPOSIÇÃO ESCÓRIA. ....	34
TABELA 7. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LAMA REFERENTE AOS ELEMENTOS MAIORES. ....	38
TABELA 8. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LAMA REFERENTE AOS ELEMENTOS MENORES. ....	39
TABELA 9. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DA LAMA. ....	42
TABELA 10. REATIVIDADE PÔZOLANICA DA LAMA.....	42
TABELA 11. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METACAUULINO REFERENTE AOS ELEMENTOS MAIORES. ....	43
TABELA 12. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METACAUULINO REFERENTE AOS ELEMENTOS MENORES. ....	44
TABELA 13. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO METACAUULINO.....	44
TABELA 14. REATIVIDADE PÔZOLANICA DO METACAUULINO.....	44
TABELA 15. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA REFERENTE AOS ELEMENTOS MAIORES.....	45
TABELA 16. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA REFERENTE AOS ELEMENTOS MENORES.....	45
TABELA 17. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DA ESCÓRIA.....	45
TABELA 18. REATIVIDADE PÔZOLANICA DA ESCÓRIA. ....	46
TABELA 19. COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE DOS CORPOS DE PROVA COM METACAUULINO.....	52
TABELA 20. COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE DOS CORPOS DE PROVA COM ESCÓRIA. ....	54

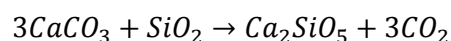
# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

O aumento da emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e de outros gases que acentuam o efeito de estufa assim como o aumento na produção de resíduos provocados pela atividade antropogénica, ao longo dos anos, tem acentuado os desequilíbrios naturais no planeta. Contudo, principalmente nas duas últimas décadas, a consciencialização ambiental tem estado na ordem do dia levando a que se tenha intensificado a procura de soluções alternativas que consigam suprir as necessidades da atual geração sem colocar em causa gerações futuras e que apresentem um melhor desempenho ambiental em comparação com as anteriores soluções.

A verdade é que até a data todos os esforços que foram feitos para cumprir os vários tratados internacionais vigentes na atualidade relacionados com este tema têm-se mostrado insuficientes para serem capazes de capitalizar uma inflexão quer na emissão de gases que acentuam o efeito de estufa quer na produção de resíduos, uma vez que as medidas definidas não são suficientemente relevantes para tal resultado.

Sabe-se hoje que, a produção de cimento Portland representa cerca de 5% das emissões totais mundiais de gases responsáveis pelo efeito de estufa. A produção do cimento, não é possível sem a emissão de CO<sub>2</sub> através da descarbonatação do calcário (CaCO<sub>3</sub>), quando calcinado conjuntamente com argilas a aproximadamente 1450°C, para a produção do clínquer de acordo com a seguinte reação (Torgal et al., 2005):



Assim, por cada tonelada de clínquer produz-se diretamente cerca de 579kg de CO<sub>2</sub> resultante do processo de calcinação que leva à descarbonatação do calcário. Uma vez que existem necessidades energéticas para efetuar tal processo, são utilizados combustíveis fósseis resultando da queima destes a emissão para a atmosfera de aproximadamente 390 kg de CO<sub>2</sub> (Torgal et al., 2009).

Na atualidade, a indústria cimenteira produz cimentos em que são incorporados outros materiais que não os ditos convencionais, cinzas volantes, escórias, fíler e até mesmo metacaulino com vista à redução das emissões poluentes assim como a redução custo de produção. No entanto o

potencial de redução é visto por alguns autores como algo com muito pouco impacto (Torgal et al., 2009).

Portugal na matéria de emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera não difere muito quando comparado com outros países, uma vez que grande parte das emissões são fruto da atividade desenvolvida pela indústria cimenteira. Contudo, ainda que queira aplicar subprodutos que possuem características pozolânicas, como é o caso das cinzas volantes e das escórias, na tentativa de mitigar as emissões e reduzir os custos não possui tais componentes em abundância (Torgal et al., 2005).

Tendo em conta a quantidade de cimento de Portland produzido anualmente em Portugal com a quantidade de escórias e cinzas volantes produzidas, cedo se verifica que existe uma enorme discrepância entre cada um deles, uma vez que estes subprodutos industriais representam apenas 4% da produção global de cimento de Portland, ou seja, cerca de 0.4 milhões de toneladas.

A necessidade de satisfazer as diversas necessidades impostas pelo próprio desenvolvimento leva a que sejam produzidas enormes quantidades de resíduos. Como resultado da intensa exploração de jazigos minerais resultam enormes quantidades de resíduos que potencialmente podem ser transformados e reutilizados como parte de alternativas ao cimento de Portland. Entre 2010 e 2014 existiu um aumento bastante significativo no que diz respeito ao volume de resíduos produzidos pela indústria extrativa, passando de 3.1% do total de resíduos produzidos para 13.2%, ultrapassando setores como o da distribuição de água e saneamento (INE,2016).

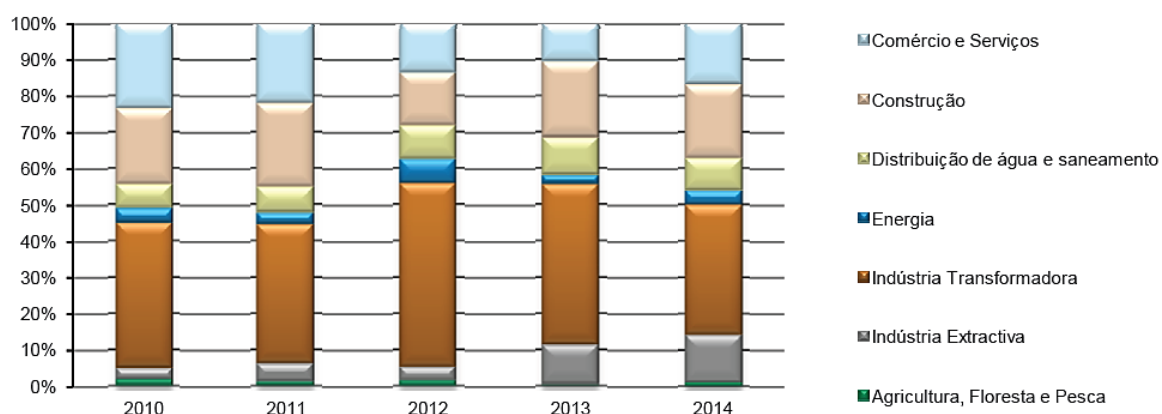


Figura 1. Estrutura de resíduos setoriais por principais atividades económicas (INE,2016).

A comunidade científica está empenhada em tentar desenvolver ligantes alternativos ao cimento Portland capazes de um melhor desempenho, quer em termos ambientais quer mesmo em termos

da sua durabilidade. Até à data nenhuma alternativa se identifica como um substituto efetivo do cimento Portland devido fundamentalmente ao seu baixo custo de produção, no entanto os ligantes geopoliméricos assumem-se como uma alternativa bastante promissora, uma vez que, quando comparados com o cimento de Portland possuem uma elevada durabilidade e a sua produção leva a que exista uma menor emissão de gases poluentes como consequência de serem obtidos de resíduos (Torgal et al., 2005).

## 1.2. Objetivo e organização da dissertação

O principal objetivo deste trabalho é averiguar o potencial de aplicação destes resíduos mineiros em misturas geopoliméricas, percebendo de que forma é que estes materiais podem ser utilizados nessas mesmas misturas e de que forma as condições de cura tem influência nos resultados de resistência mecânica e durabilidade.

Para maior uma maior organização e facilidade de consulta esta dissertação tem os seus conteúdos organizados em 5 capítulos, mais um para as referências bibliográficas.

Capítulo 1: Corresponde à introdução, onde se descreve o panorama atual da produção de resíduos e emissão de gases com efeito de estufa. Para além disso neste capítulo é abordado o objetivo desta dissertação e a organização da mesma.

Capítulo 2: O segundo capítulo é dedicado aos geopolímeros, onde se descreve um pouco da sua história, surgimento do conceito, composição química, aplicações e propriedades técnicas das misturas obtidas por ativação alcalina.

Capítulo 3: Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na realização da componente prática desta dissertação, assim como a metodologia utilizada para caracterizar os resíduos mineiros e as misturas geopoliméricas endurecidas.

Capítulo 4: São apresentados os resultados obtidos dos ensaios realizados para caracterizar os resíduos mineiros e as misturas geopoliméricas assim como a análise dos resultados obtidos.

Capítulo 5: Apresentam-se as principais conclusões obtidas resultantes da componente prática desta dissertação assim como sugerem-se possíveis desenvolvimentos futuros para aprofundar a temática apresentada.



## 2. Introdução aos Geopolímeros

O aparecimento dos ligantes obtidos por ativação alcalina, também designados vulgarmente por ligantes geopoliméricos, remonta à década de 40, na Bélgica, com trabalhos realizados por Purdon. Contudo, foi Glukhovsky o primeiro investigador a estudar os ligantes em construções históricas, concluindo que estes eram compostos por alumino-silicatos cálcicos hidratados, tendo posteriormente desenvolvido uma nova tipologia de ligantes denominando-a por “solo-cimento” (Torgal et al., 2009).

Do ponto de vista histórico esta temática foi alvo de inúmeras análises por parte de variadíssimos investigadores, no entanto, só a partir do momento em que foram patenteadas investigações realizadas por Joseph Davidovits em 1979 sobre ligantes obtidos por ativação alcalina de caulino e metacaulino assim como a introdução do termo “geopolímero” é que existiu um incremento exponencial no que diz respeito a investigações produzidas assim como divulgação mediática sobre esta temática (Davidovits, 1979) (Torgal et al., 2012).

De acordo com Davidovits, geopolímeros são polímeros pela razão de se transformarem, policondensarem assim como ganharem forma e endurecerem rapidamente a baixas temperaturas. Para além disso, o prefixo “geo”, é conferido pela razão destes serem inorgânicos, rígidos, não-inflamáveis e estáveis até à temperatura de 1250°C.

Então um geopolímero pode ser definido como um polímero inorgânico, obtido através da ativação alcalina de um alumino-silicato em determinadas condições de temperatura e de pressão. Na sua essência, um geopolímero apresenta características equivalentes a outros materiais sólidos naturais, tais como (Osório, 2006):

- Estabilidade;
- Inércia química;
- Resistência mecânica;
- Rigidez.

Já no que diz respeito às argamassas geopoliméricas, estas evidenciam algumas semelhanças com feldspatoides e zeólitos no que diz respeito à sua composição e estrutura (Pinto, 2004). Contudo, enquanto os zeólitos se formam na Natureza com uma fase líquida abundante e sem restrições, os geopolímeros são produzidos com a quantidade de ativador estritamente necessária para que



todos os processos relacionados com a sua formação ocorram de forma conveniente. Não obstante, a duração deste processo é muito reduzido, o que leva a que os materiais resultantes apresentem uma estrutura amorfa. No caso dos primeiros estes apresentam uma estrutura aberta com elevado volume de vazios, já os geopolímeros, devido à sua estrutura amorfa, possuem vazios de menor dimensão, o que permite obter melhores resultados do ponto de vista do comportamento mecânico (Pinto, 2004).

## 2.1. Química

Os polímeros são uma classe de materiais feitos a partir de grandes moléculas, macromoléculas, sendo que estas são resultado da ligação de várias unidades básicas designadas por monómeros. Assim, a estrutura molecular de cada unidade básica acaba por ser responsável pelas propriedades das grandes moléculas que por sua vez se refletem nas propriedades do polímero.

Os geopolímeros mais não são do que um membro do grupo dos polímeros inorgânicos, estes são constituídos por uma cadeia de estruturas tridimensionais formada por átomos de silício e alumínio alternados em coordenação tetraédrica, partilhando todos os oxigénios existentes.

Davidovits sugeriu para a designação química de geopolímero o termo poli(sialatos), em que sialato é uma abreviação de óxido aluminossilicato. Com isto, propõe para a síntese destes materiais uma explicação baseada na obtenção de diferentes tipos de poli(sialatos) de acordo com as razões moleculares entre a sílica e alumina (figura 2).

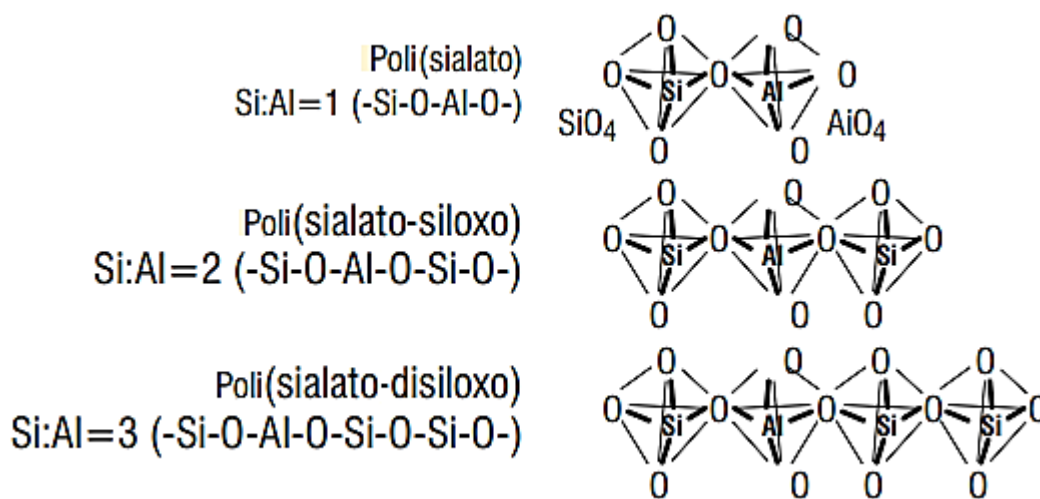


Figura 2. Unidades base para a formação de geopolímero (Davidovits, 1994).

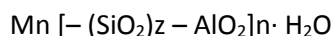
Como é sabido quer o alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) quer o silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) tem coordenação 4 com oxigénio ( $\text{O}^{2-}$ ), ou seja, cada um está ligado a 4 átomos de oxigénio dispostos nos vértices de um tetraedro, o que gera um défice de carga de 5- e 4- respetivamente que é preciso ser compensado com a introdução de catiões para que seja possível obter o equilíbrio químico da estrutura (figura 3).



Figura 3. Conceito iónico da onfiguração tetraédrica do sialato Si-O-Al-O (Davidovits, 1979).

## 2.2. Formação de geopolímeros

Os geopolímeros formam-se devido a processos de polimerização. Pode dizer-se que a geopolimerização é basicamente uma reação de hidratação que ocorre entre alguns dos óxidos que constituem os alumino-silicatos, em condições altamente alcalinas (Pinto, 2004). Então processo de polimerização envolve uma reação química sob condições altamente alcalinas que leva à génese de uma ligação polimérica Si-O-Al-O, como descrito na seguinte fórmula (Davidovits, 1999):



Onde,

M — indica um elemento alcalino, como por exemplo o sódio, cálcio ou potássio;

n— indica o grau de polimerização;

“— “— indica a presença de uma ligação;

z— indica o numero de ordem (1, 2 ou 3);

w— indica o grau de hidratação.

### 2.2.1. Compostos base

A produção de geopolímeros consiste em misturar alumino-silicatos finos com uma solução alcalina, obtendo-se um gel vítreo de presa rápida, que num curto espaço de tempo adquire uma resistência à compressão significativa.

Do ponto de vista teórico, todos os alumino-silicatos poderiam ser ativados e formar um geopolímero, no entanto existem investigações que mostram que nem sempre é possível que tal aconteça uma vez que existem determinados tipos minerais que são muito estáveis do ponto de vista químico o que se traduz numa dificuldade para destruir as suas estruturas (Xu et al., 2000).

Desta forma os geopolímeros podem ser obtidos a partir de alumino-silicatos que possuam um historial térmico natural ou provocado que lhes permita que sejam utilizados diretamente no processo de fabrico destes materiais, como é o caso das cinzas volante, cinzas vulcânicas, escórias de alto-forno, e sílica de fumo (Provis et al., 2009). Por sua vez, caso os alumino-silicatos não possuam tal historial é necessário submetê-los a um tratamento térmico que os transforme num produto com maiores capacidades de se combinar quimicamente, como é o caso do caulino. O caulino é um alumino-silicato que resulta da alteração de rochas ricas em feldspatos e micas, este deve ser submetido a um tratamento térmico (temperatura a rondar os 750°C) para que exista a alteração da forma de coordenação do alumínio com o oxigénio de octaédrica para tetraédrica e se gere um novo produto com maior capacidade de se combinar quimicamente, o metacaulino (Pinto, 2004).

No que diz respeito aos produtos alcalinos utilizados como ativadores no processo de geopolimerização estes podem ter de diferentes naturezas químicas. Assim, a partir dessas diferenças Glukhovskiy (1981) classificou os ativadores alcalinos em 6 grupos distintos (Torgal et al., 2011):

1. Alcalis cáusticos, MOH
2. Sais ácidos fracos,  $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$ , MF
3. Silicatos,  $M_2O \cdot nSiO_3$
4. Aluminatos,  $M_2O \cdot nAl_2O_3$
5. Aluminosilicatos,  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$
6. Sais ácidos fortes,  $M_2SO_4$

Onde M é um ião alcalino do tipo Na, K ou Li ou alcalino-terrosos como o Ca.

Tendo em conta a sua utilização estes podem ser classificados como ativadores simples ou compostos, os primeiros são constituídos por uma base alcalina (hidróxido de sódio ou potássio), enquanto os segundos são formados pela associação de uma base alcalina com um silicato de sódio

ou potássio. Genericamente os ativadores alcalinos mais utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio.

O material utilizado como precursor e ativador alcalino vai influenciar o comportamento dos geopolímeros. Assim, o tipo, a dosagem e a concentração do ativador tem de ser estudado em função do material de partida, precursor, pois a composição química e o grau de finura condicionam a reação de ativação.

### 2.2.2. Processo de Geopolimerização

Na atualidade não é possível definir com exatidão a cronologia assim como mecanismo responsável pelo endurecimento do ligante/geopolímero. No entanto, tendo em conta os dados conhecidos até ao momento sobre mecanismo e as respetivas reações a ele associadas é possível afirmar que esta operação ocorre segundo a seguinte cronologia (figura 4).

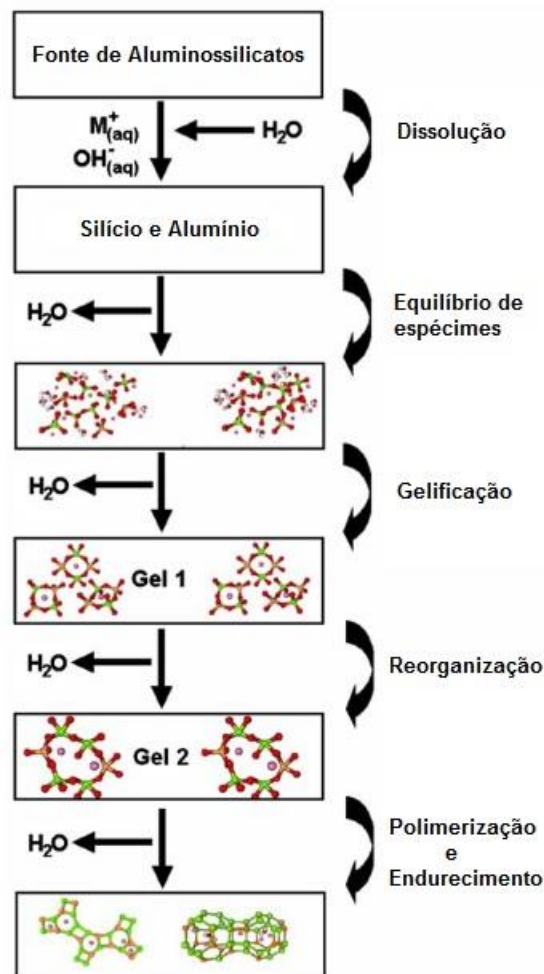


Figura 4. Modelo conceptual de geopolimerização (Duxson, 2007).

Embora o modelo conceptual de geopolimerização seja apresentado sob a forma de uma cronologia, levando assim a pensar que cada processo ocorre de forma independente, nele ocorrem processos simultaneamente. Assim, de um ponto de vista genérico podemos resumir todo o processo da seguinte forma (Palomo et al., 2001):

Fase de destruição – nesta primeira fase os iões hidróxido  $OH^-$  provenientes do ativador alcalino provocam destruição das ligações covalentes das espécies em presença;

Fase de orientação e transporte – nesta etapa e como resultado da anterior forma-se uma mistura de iões que são sujeitos a processos de orientação e transporte, sendo que a fase líquida assume particular importância para que estes processos ocorram da melhor forma;

Fase de coagulação/precipitação – começam a formar-se pequenos núcleos de coagulação que rapidamente evoluem para processos de precipitação massiva de gel, endurecendo rapidamente. É nesta última etapa que ocorrem os fenómenos de policondensação, ainda que limitados em extensão e espacialmente desorganizados. Por esta razão, a estrutura final é essencialmente amorfa.

### 2.3. Mistura dos componentes e cura

A ordem de mistura dos componentes é uma questão que pode afetar significativamente o desenvolvimento do produto final. Quer do ponto de vista físico, quer do ponto de vista químico, existem motivos de sobra para exista uma ordem de mistura dos componentes que iram constituir os geopolímero. Palomo, sugere que idealmente numa primeira fase deveriam ser misturados e deixados maturar os componentes solúveis, e posteriormente numa segunda fase adicionar os produtos insolúveis (figura 5) (Palomo et al., 2001).

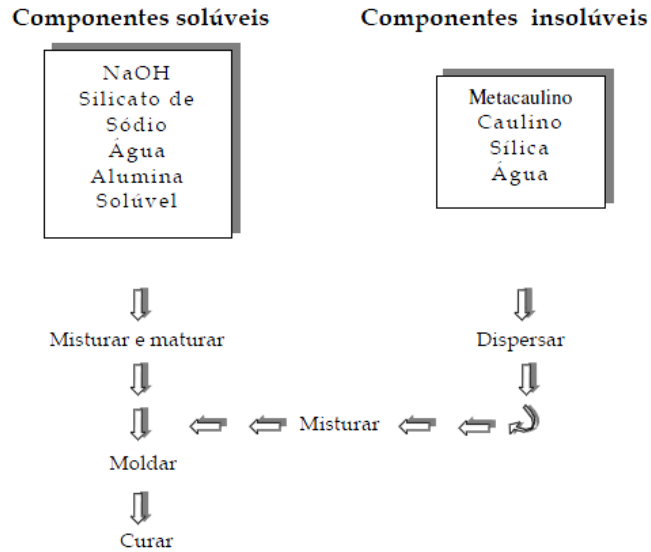


Figura 5. Esquema de mistura ideal (Palomo, 2001).

Do ponto de vista prático não é fácil alcançar tal objetivo uma vez que a sílica e a alumina estão normalmente associados no precursor, ou seja, para cumprir tal objetivo será necessário efetuar a separação destes dois componentes.

As características dos materiais obtidos por ativação alcalina além de serem condicionadas pela ordem de mistura dos vários componentes que os constituem, também são muito sensíveis às condições de cura a que são sujeitos. Assim deve-se tentar evitar a possibilidade de existência de retração que advém da perda de água de hidratação, envolvendo os provetes numa película de plástico de polietileno que assim bloqueia quase na totalidade a possibilidade de existência de troca de água com a envolvente (Granizo, 1998).

Todo o processo de cura é afetado pela temperatura da envolvente, assim com o acréscimo desta existe um aceleração no ganho de resistência mecânica. Porém, com este acréscimo de temperatura também se verifica um aumento na retração sendo por isso aconselhável a utilização de areia ou um material pétreo por forma a minorar a retração, já que a constituição de um esqueleto sólido permite o melhor encaixe das tensões devidas à contração volumétrica, aumentando em consequência a coesão e a resistência mecânica do produto final.

## 2.4. Aplicações

As aplicações dos geopolímeros encontram-se principalmente no domínio da área industrial, sendo utilizados em áreas como a aeronáutica, o automobilismo, a balística, a indústria dos plásticos e engenharia civil, sendo esta última a sua principal área de aplicação (Osório, 2006). Mesmo sendo um material mais ou menos recente o campo de aplicação encontra-se em expansão devido às propriedades deste material terem-se revelado mais vantajosas em detrimento de outros materiais já existentes no mercado.

Como aplicações potenciais dos geopolímeros podem ser citadas: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos e reparações estruturais, retenção de resíduos tóxicos e radioativos, estabilização de solos contaminados, moldes para vários tipos de indústrias, entre outras aplicações.

O facto de os geopolímeros serem o equivalente transformado de muitos zeólitos naturais (figura 6), permite-lhes um elevado grau de fixação de catiões de metais pesados, como o cobre, arsénio, zinco, níquel, titânio, vanádio, crómio, onde ocorrem trocas de iões de modo a compensar as cargas negativas dos hidróxilos  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ . Como tal, os metais pesados não só são encapsulados na matriz, como se pensa constituem também parte integrante da mesma contribuindo como elementos importantes na ligação (Pinto, 2002).

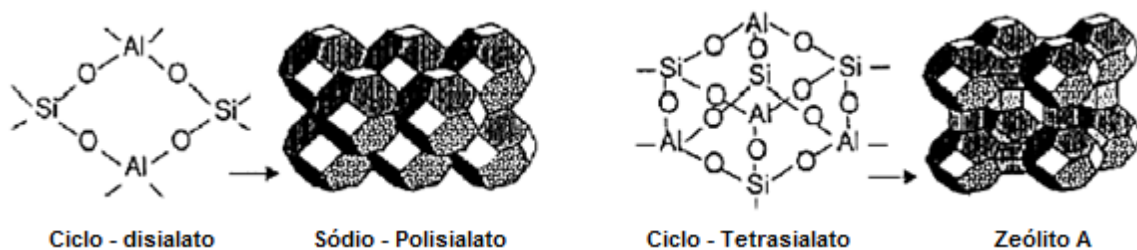


Figura 6. Estrutura de zeólitos e geopolímero (Pinto, 2002)

Os geopolímeros quando comparados com outros materiais já produzidos ou existentes na natureza apresenta baixos valores de permeabilidade, o que vem reforçar a aptidão destes para serem usados como imobilizadores de resíduos perigosos (tabela 1) (Pinto, 2002).

Tabela 1. Coeficientes de permeabilidade, cm/s (Pinto, 2002).

Areia	$10^{-1}$ a $10^{-3}$
Argila	$10^{-6}$ a $10^{-8}$
Granito	$10^{-8}$ a $10^{-10}$
Cimento de Portland	$10^{-9}$ a $10^{-10}$
Geopolímeros	$10^{-9}$

Na figura que segue encontram-se representadas diversas aplicações dos geopolímeros em função da razão Si/Al, á medida que esta aumenta os materiais que daí resultam apresentam um maior carácter polimérico, gerando-se assim cadeias mais longas e, portanto, mais adaptadas a outro tipo de aplicações (figura 7) (Pinto, 2004).

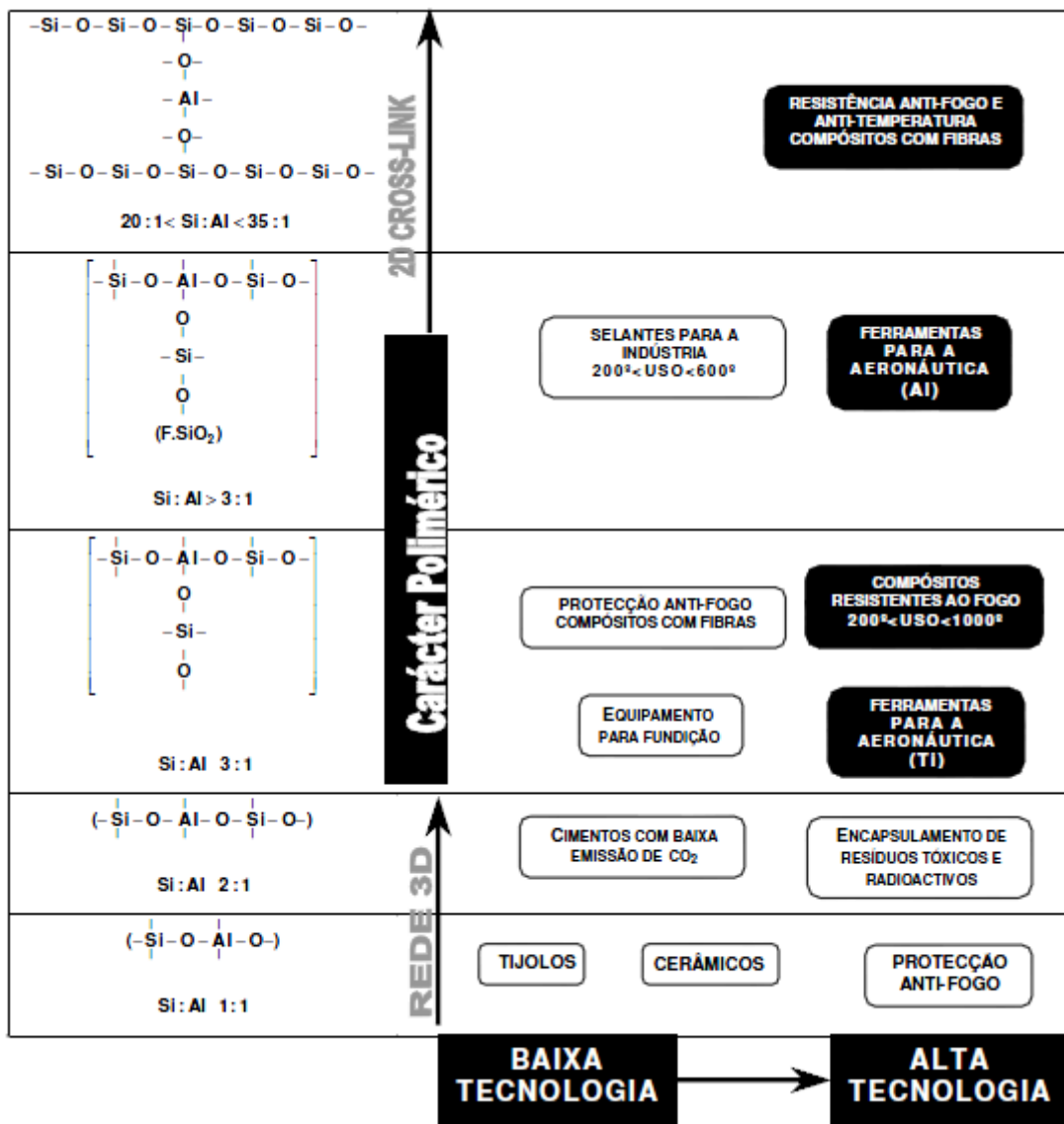


Figura 7. Aplicações gerais de geopolímero em função da razão Si/Al (Pinto, 2004).



A procura de novas aplicações para estes materiais desenvolve-se essencialmente tendo em conta duas diretrizes:

Numa primeira linha de desenvolvimento procura-se obter materiais de baixo custo, para a utilização em larga escala, como por exemplo os materiais de construção. Neste tipo de materiais as matérias-primas de base podem ser metacaulinos, escórias granuladas, cinzas volantes, de uma forma geral, todos os aluminossilicatos em que a razão atómica Si/Al varie entre 1 e 3 (escombros de pedreira, de demolição, cinzas de queima ou de inceneração, restos de betão corrente de cimento Portland, etc.)

A segunda linha de desenvolvimento procura obter materiais mais sofisticados, mesmo tendo custos mais elevados, em que a razão atómica referida pode alcançar valores até 35, podendo inclusivamente incorporar fibras de diferentes tipos, como por exemplo fibra de carbono ou de vidro. Nesta linha de desenvolvimento a matéria-prima base é o metacaulino, que será alvo das alterações necessárias do teor de sílica exigidas pela finalidade do material a desenvolver.

## 2.5. Propriedades técnicas

Devido à existência de vários materiais que podem ser utilizados como precursores geopoliméricos (escórias, metacaulino, etc) assim como ativadores das mais variadas naturezas (à base de sódio ou potássio) e concentrações, leva a que os geopolímeros possam apresentar-se sob diversas formas e por conseguinte, apresentar alguma variabilidade nas suas características.

### 2.5.1. Resistência à compressão

Os ligantes obtidos por ativação alcalina tem a capacidade de obter resistências à compressão elevadas para períodos de cura breves. Davidovits refere resistências à compressão de 20 MPa, após horas 4 horas até 70-100 MPa ao final de 28 dias. Um mecanismo de formação semelhante à formação de zeólitos confere aos geopolímeros uma matriz semi-cristalina com capacidade de resistir a altos valores de compressão.

Nugteren et al. testou vários geopolímeros produzidos a partir de cinzas com origem na combustão de carvão e alcançou valores de resistência à compressão acima de 100 MPa. Com o ensaio dos provetes após 3 semanas de cura obteve resultados para o ensaio de resistência à compressão na ordem dos 87 MPa, com um desvio padrão de 7.4 MPa (Nugteren et al., 2009).

Chindaprasirt et al. num estudo exaustivo sobre ligantes geopoliméricos feitos a partir de cinzas volantes, ativadas com hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) avaliou a resistência à compressão e à trabalhabilidade para diferentes razões dos materiais utilizados como ativadores. No que à resistência à compressão diz respeito, obteve resistências compreendidas entre 10 a 65 MPa sendo que a razão ideal de silicato de sódio para hidróxido de sódio se encontra compreendida entre 0.67 – 1.00. Conclui ainda que a variação da concentração de hidróxido de sódio de 10 M para 20 M tem um efeito muito reduzido no que à resistência à compressão diz respeito (Chindaprasirt et al. 2007).

Palomo, num estudo desenvolvido que tinha como objetivo estudar os efeitos conjuntos da cura e da razão solução alcalina/precursor no desenvolvimento da resistência mecânica, alcançou após a cura de provetes durante 5 horas a 85°C resistências à compressão de 60 MPa. O mesmo autor refere também a importância da temperatura da cura como fator influente nas propriedades mecânicas (Palomo et al., 1999).

Torgal num amplo estudo sobre geopolímeros produzidos com base nas lamas residuais das Minas da Panasqueira observou entre outras características, uma resistência à compressão máxima de 90 MPa para 56 dias de cura. Também Teixeira Pinto refere no seu estudo, que em 7 dias à temperatura ambiente e em uma ou duas horas a temperaturas de 60 a 85°C, as argamassas geopoliméricas apresentam resistências superiores às que são correntemente obtidas nos betões de cimento de Portland (Pinto, 2004).

### 2.5.2. Resistência ao fogo

Alguns investigadores, Krivenko e Guziy em 2007, avaliaram o desempenho dos ligantes geopoliméricos ao fogo, tendo verificado um bom desempenho por parte destes. Sugerindo por isso a aplicação destes materiais em obras no qual o risco de incêndio é elevado, uma vez que as consequências deste acontecimento podem ser gravosas para as estruturas (Torgal et al., 2011).

Para além destes autores, também Perná e a sua equipa em 2007, estudaram a viabilidade de utilização de ligantes ativados alcalinamente como materiais anti-fogo. De acordo com as normas vigentes na República Checa, considera-se um bom material com comportamento anti-fogo quando este material na face oposta à ação do fogo não ultrapassa a temperatura de 120°C. Durante os ensaios realizados a temperatura estipulada pelas normas foi apenas atingida ao fim de

aproximadamente duas horas, o que reflete um bom desempenho deste material (figura 8) (Torgal et al., 2011).



Figura 8. Placas fabricadas utilizando ligantes geopoliméricos sujeitas ao fogo (Torgal et al., 2011).

### 2.5.3. Resistência a altas temperaturas

Os betões que usam como base o cimento de Portland apresentam uma fraca capacidade de suportar temperaturas elevadas, começando a deteriorar-se a uma temperatura superior a 300°C. Por sua vez, os ligantes ativados alcalinamente são termicamente mais estáveis.

Alguns investigadores referem que, se consegue obter uma estabilidade térmica de ligantes obtidos pela ativação de cinzas volantes mesmo para temperaturas próximas de 1000°C (Torgal et al., 2011).

Bortnovky et al. em 2007 estudaram uma ativação de ligantes à base de metacaulino e resíduos de xisto, tendo verificado um bom desempenho mecânico destes materiais quando sujeitos a um tratamento térmico (tabela 2) (Torgal et al., 2011).

Tabela 2. Percentagem de Resistência residual após tratamento térmico de ligantes à base de metacaulino.

	Resistência residual à flexão[%]			Resistência residual à compressão[%]		
	600°C	900°C	1200°C	600°C	900°C	1200°C
H160	90	90	157	81	82	110
H110	93	93	145	88	76	122
K80	-	91	155	-	76	85

De notar que existiu um decréscimo de resistência à flexão e compressão após um tratamento térmico a 600°C e 900°C, contudo existiu um incremento na resistência à flexão e compressão após o tratamento térmico a 1200°C.

Outros estudos acerca desta matéria, nomeadamente os efetuados por Kong em 2008, analisaram o desempenho térmico de provetes obtidos pela ativação de metacaulino concluindo que a resistência residual após a fase térmica até aos 800°C é influenciada pela razão Si/Al do ligante, sendo que, os provetes em que a razão Si/Al se situava no intervalo 1,5-1,7 apresentavam maior resistência residual (Torgal et al., 2011).

#### 2.5.4. Durabilidade

Tal como a resistência mecânica, a durabilidade é também um parâmetro muito importante no que diz respeito à avaliação do desempenho de um material, sendo um dos parâmetros mais importantes quando se está a caracterizar um material com potencial de aplicação na construção civil.

Assim a durabilidade é um parâmetro de extrema importância por parte dos investigadores, uma vez que esta característica é uma das principais vantagens quando comparado com o cimento de Portland.

A importância da durabilidade é de tal ordem que, um determinado material que apresente um tempo de vida útil reduzido pode levar a que este perca todo o seu interesse, uma vez que a baixa durabilidade acarreta custos na reparação ou substituição destes mesmos materiais fazendo com que outras características de elevado valor do material sejam desprezadas devido a este ponto (Vasconcelos, 2010).

A boa durabilidade dos ligantes geopoliméricos deve-se à elevada inércia e estabilidade química destes materiais. A sua estrutura zeolítica (ainda que amorfa), confere-lhe a resistência a fatores de degradação, ao contrário do cimento Portland Normal (Pinto, 2004). Vários investigadores referem ainda que, a resistência ao ataque por ácidos é uma das grandes vantagens dos ligantes geopoliméricos obtidos por ativação alcalina em comparação com o cimento Portland (Torgal et al., 2010).

As matrizes estruturais desenvolvidas pelos geopolímeros capacitam os mesmos com uma resistência aos ataques de ácidos superior à resistência do cimento Portland, como se pode verificar no gráfico seguinte, onde sob as mesmas condições verificamos que o cimento Portland apresenta

em relação aos geopolímeros uma maior percentagem da matriz dissolvida, quando sob a o efeito de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ácido clorídrico (HCl) (figura 9).

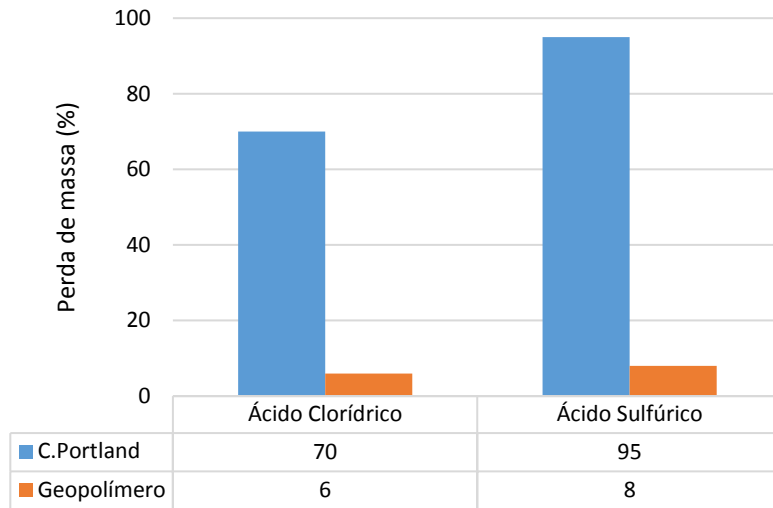


Figura 9. Comparação da perda de massa de geopolímero e com cimento de Portland em função do meio ácido.

### 3. Materiais utilizados e métodos de ensaio

#### 3.1. Materiais utilizados

##### 3.1.1. Hidróxido de Sódio

O principal ativador alcalino utilizado neste estudo foi o hidróxido de sódio (NaOH). Tratando-se de um material com propriedades altamente corrosivas e com uma enorme facilidade de reação, o seu manuseamento exige que sejam tomadas as devidas precauções.

Este ativador pode ser encontrado em dois estados físicos, líquido ou sólido. Para este estudo o hidróxido de sódio utilizado fornecido pela marca Sigma Altrich encontrava-se no estado sólido (figura 10), sendo por isso necessário proceder à sua dissolução em água desmineralizada antes da sua utilização. De notar que o processo de dissolução do produto concentrado liberta calor, dá-se sob a forma de uma reação exotérmica, sendo por isso necessário preparar previamente a solução com a molaridade pretendida para que esta volte a encontra-se à temperatura e evite o risco de o tempo de presa ser influenciado pela reação exotérmica que ocorre aquando da dissolução do produto concentrado.



Figura 10. Hidróxido de sódio (NaOH) em pelets.

Em seguida encontra-se o cálculo efetuado para determinar a quantidade de hidróxido de sódio em relação a um determinado volume de água com a finalidade de obter uma solução com uma concentração de 10M.

$$\frac{\text{Concentração (g/L)}}{\text{Volume}} \times \frac{1 \text{ mol}}{\text{Massa Molar}} = \text{Molaridade}$$

$$\text{Massa Molar (NaOH)} = 22.989 + 15.999 + 1.007 = 39.995$$

Recorrendo à expressão anterior e substituindo os valores conhecidos obteve-se:

$$\frac{C}{1} \times \frac{1}{39.995} = 10 \Leftrightarrow C = 400 \text{ g/L}$$

Assim, tendo em conta que o grau de pureza do hidróxido de sódio é 97,7% são necessários 409,12g de NaOH por cada litro de água para se obter uma solução com uma concentração de 10M.

### 3.1.2. Silicato de Sódio

O silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), também conhecido como “water glass” ou “liquid glass” é um composto que na sua composição apresenta essencialmente óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Este material caracteriza-se pelas suas propriedades alcalinas e adesivas o que lhe permite uma ampla gama de aplicações. Para este estudo foi utilizado com a intenção de colmatar algum défice de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) num dos materiais que é utilizado como precursor.

O silicato de sódio utilizado neste estudo é proveniente da empresa Sigma Altrich, tendo sido adquirido sob a forma de solução aquosa.

### 3.1.3. Areia

O agregado utilizado no fabrico das argamassas geopoliméricas foi uma areia siliciosa de proveniência fluvial. Esta caracteriza-se por não possuir grãos de dimensões superiores a 2mm, sendo que uma grande parte das partículas tem dimensões compreendidas entre 0.5 e 0.25mm, como se pode verificar pela inclinação da curva granulométrica resultante do ensaio de peneiração por via seca cumprindo os procedimentos normativos EN 933-1.

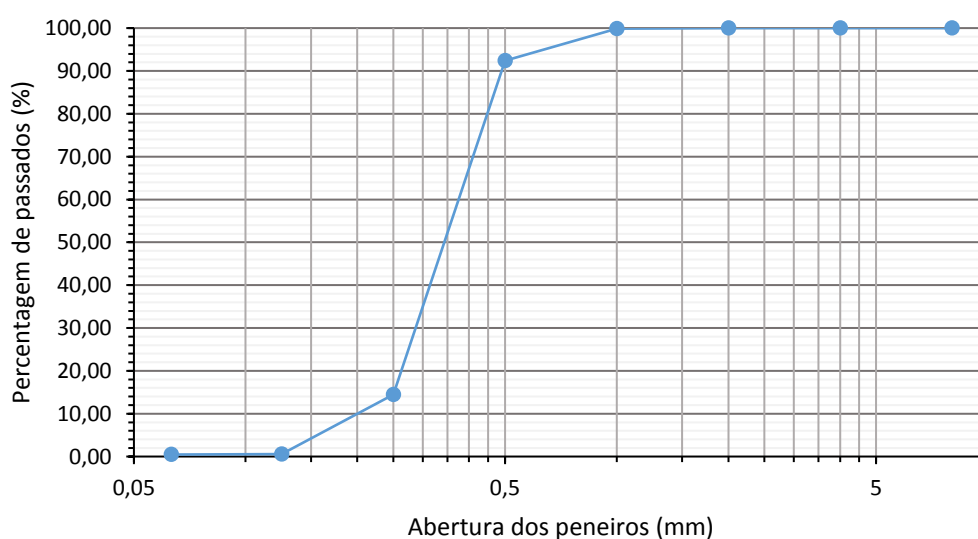


Figura 11. Curva granulométrica da areia.

### 3.1.4. Lamas residuais

As lamas residuais utilizadas neste trabalho são provenientes de uma exploração mineira que opera no domínio português da Faixa Piritosa Ibérica. Como tal encontra-se na zona sul de Portugal continental, numa zona geotectónica designada por Zona Sul Portuguesa.

A Zona Sul Portuguesa é caracterizada pela existência do Complexo Vulcano Sedimentar com idade compreendida entre o Devónico Superior e o Carbónico Inferior composto por por xistos, siltitos, tufitos, jaspes, rochas vulcânicas ácidas, e rochas vulcânicas básicas. Esta estrutura é limitada superiormente por uma sequência Culm e inferiormente pelo grupo Filito-Quartzítico composto como o nome indica por filitos, quartzitos e siltitos. A formação mais antiga nesta zona data dum período de tempo anterior ao período Devónico e pertence à formação de Pulo de Lobo, onde se podem encontrar filitos, quartzitos e rochas ácidas e básicas vulcânicas (Barriga et. al, 1997). É nesta zona geotectónica que se encontra parte da Faixa Piritosa Ibérica, considerada a mais importante província metalogenética da União Europeia, onde ocorrem vários depósitos de sulfuretos maciços polimetálicos e por conseguinte estão implantadas várias minas quer no domínio português, como por exemplo a mina de Neves Corvo e a mina de Aljustrel, quer no domínio espanhol para onde também se desenvolve a Faixa Piritosa Ibérica.

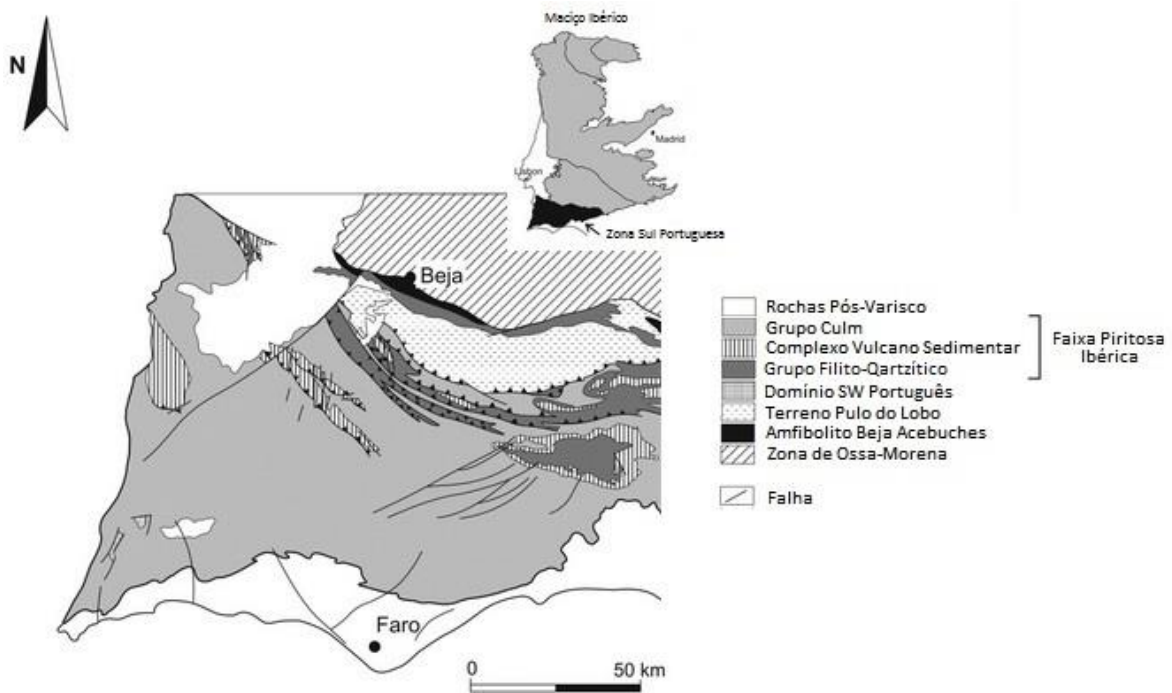


Figura 12. Geologia geral do domínio português da Faixa Piritosa Ibérica (Valenzuela, 2011).



### 3.1.5 Metacaulino

O metacaulino é uma pozolana artificial que resulta do processamento térmico de um caulino. O caulino é essencialmente constituído por um mineral que se designa por caulinite, que quando é submetido a um tratamento térmico provoca a sua desidroxilação. A desidroxilação provoca alterações estruturais na caulinite, levando a que exista a alteração de coordenação do alumínio uma vez que os hidroxilos intermédios dos octaedros juntam-se dois a dois, o que provoca a libertação de uma molécula de água, deixando no seu lugar um átomo de oxigénio.

A quebra das estruturas cristalinas resultantes deste processo de calcinação provocam um aumento de estruturas amorfas e por conseguinte um aumento na reatividade deste material.

Neste trabalho foi utilizado um metacaulino comercial designado por Argilcal-M1000, apesar de vir acompanhado com uma ficha técnica onde são apresentadas as diversas características técnicas do produto comercializado foram realizados os devidos ensaios para identificar as características físicas e químicas pertinentes para este trabalho.

### 3.1.6. Escória

As escórias resultantes da produção de metais (ferro e aço) são por vezes classificadas erradamente como resíduos, uma vez que estas possuem valor e interesse económico. O uso destes materiais remonta ao império romano, tendo este sido empregue na construção de estradas.

As escórias de alto-forno resultam do processo de produção de metais por redução termoquímica num alto-forno.

Durante o processo de produção, o minério de ferro conjuntamente com os fundentes são aquecidos sob condições redutoras na presença de ar quente. Como resultado deste processo obtém-se o metal propriamente dito assim como os resíduos fontes de carbono, os componentes não metálicos e os fundentes utilizados para facilitar o processo de fusão, sendo que da combinação destes três últimos componentes temos a formação da escória.

A forma como este material é arrefecido, de forma brusca ou lenta, acaba por definir as características químicas e físicas deste produto. Quando o material é arrefecido repentinamente ocorre a formação de um material vítreo, amorfo, com características hidráulicas muito

semelhantes às do cimento de Portland. Quando o material é arrefecido de forma gradual, surge um maior grau de cristalização e como tal surgem características que permitem que sejam usadas como agregados.

Neste trabalho foi utilizada uma escória em que o processo de arrefecimentos dos materiais que a compõem ocorreu de forma brusca, não permitindo grandes desenvolvimentos de fases cristalinas.

## 3.2. Métodos de ensaio

### 3.2.1. FRX

Devido à simplicidade, rapidez e precisão, a espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica que vem sendo cada vez mais utilizada na análise química. Os equipamentos de FRX de que hoje se dispõe permitem analisar todos os elementos químicos com número atômico  $Z > 9$  em concentrações compreendidas entre 100% e poucos ppm (Gomes, 1988).

A FRX permite a obtenção de informação sobre a composição química qualitativa e quantitativa dum material. A FRX não é um método analítico absoluto sendo a concentração de um elemento determinada, comparando a intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento, existente em quantidade conhecida numa amostra padrão. Foram determinados teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , ferro total na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e perdas ao rubro em discos fundidos da amostra e dos padrões.

Esta análise é possível devido ao comportamento dos átomos quando estes interagem com a radiação. Quando o material é sujeito a uma radiação de elevada energia e baixo comprimento de onda, como é o caso dos raios X, dá-se a remoção de um eletrão de uma camada interna. Para estabilizar o estado excitado resultante do processo, os eletrões das camadas mais externas caem rapidamente para as lacunas geradas nas camadas internas, libertando a diferença de energia entre os dois níveis. A radiação emitida é de menor energia que a incidente pelos raios X. Esta radiação é a fluorescência de raios X. A energia emitida é característica de cada elemento, pelo que é um bom método de estudo da abundância de elementos que estão presentes na amostra.

De notar que o disco fundido permite determinar a concentração dos elementos leves (de maiores  $\lambda$ ) ao passo que a pastilha prensada permite determinar a concentração dos elementos pesados (de menores  $\lambda$ ).

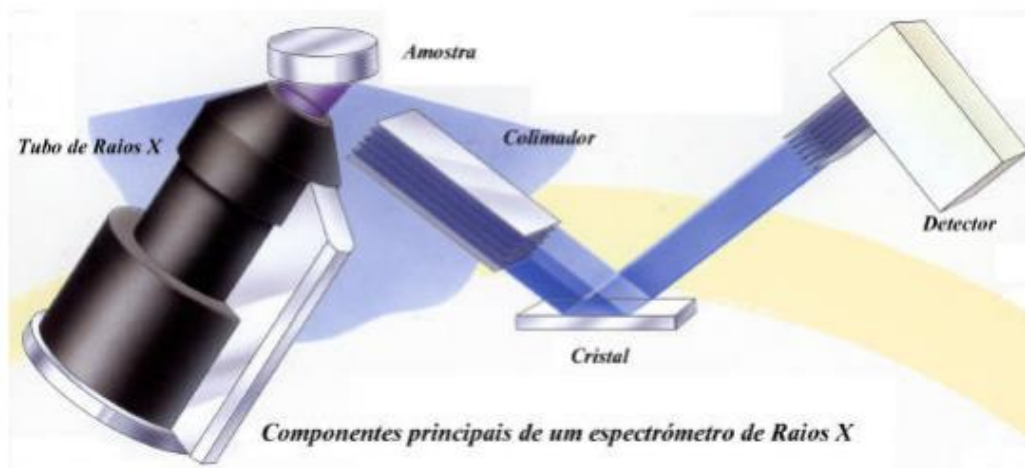


Figura 13. Esquema de um espectrômetro de raios X

### 3.2.2. DRX

A difração dos raios X (DRX) é uma técnica que por si só fornece informações bastante amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes na amostra a ser estudada. Para além disso o DRX é uma técnica não destrutiva, rápida e muito versátil. A DRX tem apenas a desvantagem de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com ordem cristalina bastante reduzida.

Numa dada substância cristalina, os átomos dispõem-se regularmente numa rede tridimensional. Dado que as distâncias inter-atômicas são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal atua como uma rede de difração de raios X (Terroso, 2005).

Em determinadas condições, os eletrões de cada átomo difundem a radiação de modo coerente o que dá origem a que, em certas direções, as ondas difundidas estejam em fase, simultaneamente. Em resultado da difração originam-se diagramas que diferem de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são divulgados nos diagramas, no entanto são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento (Terroso, 2005).

O processo de difração inicia-se quando temos uma rede cristalina, esta é uma distribuição regular tridimensional (cúbica rômica, etc.) de átomos no espaço. Os átomos estão dispostos numa série de planos paralelos entre si, separados por uma distância  $d$ , esta varia conforme a espécie de mineral. Para cada mineral, existem planos com diferentes orientações, cada uma, com uma distância  $d$  particular.

É utilizado um detetor muito sensível aos raios X para receber a radiação difratada. Este é montado sobre o braço móvel de um goniómetro ligado ao porta-amostras, sendo automática a localização da radiação difratada. Um conjunto de fendas próprias permite limitar a divergência vertical e angular da radiação incidente e difratada. Os difratogramas traduzem a intensidade dos picos de difração em função do ângulo de difração  $2\theta$ . O utilizador define os parâmetros instrumentais e condições de medida, tais como, ângulo  $2\theta$  inicial e final do varrimento, comprimento de onda da radiação, seleção da altura de impulsos, topo de varrimento, velocidade de varrimento, constante de tempo, escala de registo e velocidade do papel de registo.



Figura 14. Esquema de um difratómetro de fonte linear e os seus componentes principais.

### 3.2.3. BET

A superfície específica é definida como o somatório da área da superfície externa com a área da superfície interna, das partículas que constituem o material em análise, por unidade de massa e é expressa em  $\text{g}/\text{m}^2$ . Esta propriedade pode ser influenciada por vários fatores, tais como:

- densidade;
- distribuição dimensional do grão;
- regularidade das superfícies.

Esta propriedade pode ser estudada utilizando diferentes metodologias, quer usando métodos diretos quer usando métodos indiretos. No caso de serem utilizados métodos diretos é necessário o conhecimento de diferentes características das partículas como a dimensão, a distribuição e as formas das partículas determinadas por microscopia eletrónica, assim como a densidade do material que estão a ser alvo de estudo para que seja possível determinar a superfície específica. Se forem utilizados métodos indiretos, adotam-se procedimentos que envolvem a medição de algumas propriedades que são dependentes quantitativamente da superfície específica (Velho, 1993).

Neste estudo foi aplicado um método indireto para determinar da superfície específica, este método é designado por BET (Brunauer – Emmett – Teller, 1938). O método BET é o mais comum para determinação da superfície específica. Este método consiste em fazer passar uma corrente contínua de nitrogénio (N<sub>2</sub>) e hélio (He) através de uma atmosfera seca que foi arrefecida até à temperatura próxima do ponto de ebulição do nitrogénio. Uma camada monomolecular de N<sub>2</sub> é adsorvida sobre as partículas da amostra, podendo ser quantificada, uma vez que é conhecida superfície da molécula de N<sub>2</sub>. A temperatura da amostra é depois aumentada até à temperatura ambiente, sendo o volume de N<sub>2</sub> adsorvido libertado e medido pela segunda vez. A Superfície Específica é calculada usando os dois volumes medidos bem como a equação BET (Velho, 1993).

### **3.2.4. Resistência Mecânica**

#### **3.2.4.1. Resistência mecânica à flexão**

A resistência mecânica à flexão foi avaliada de acordo com o descrito na norma EN 1015-11 (1999). De acordo com a mesma, o objetivo deste ensaio é determinar a tensão de rotura de cada provete ensaiado.

Para a análise da resistência mecânica à flexão foram utilizados provetes com dimensões 40x40x160mm, sendo que o ensaio foi realizado aos 28 dias após a data de fabrico. O método adotado, de forma resumida, consiste em apoiar os provetes prismáticos em dois apoios e submetê-los a uma força gradualmente crescente, de modo contínuo e sem aumentos bruscos exercida a meio vão, até à rotura por flexão (figura 15). Por fim, regista-se o valor da força de rutura imediatamente antes da rutura do provete.

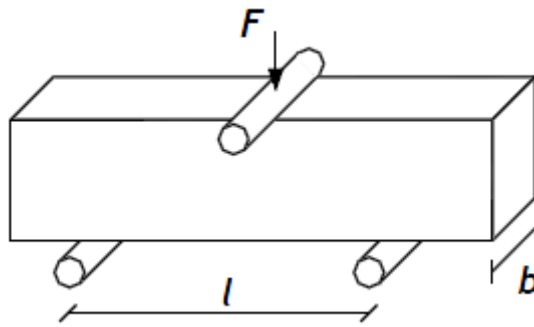


Figura 15. Representação esquemática da disposição do provete na prensa em que se realiza o ensaio. Legenda: F-força aplicada; l-distância entre apoios; b-largura do corpo de prova

A tensão de rotura à flexão de cada provete é dada pela seguinte expressão:

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times L}{B \times D^2}$$

Em que,

- R<sub>f</sub> – resistência à flexão [MPa];
- F<sub>f</sub> – força de rotura à flexão [N];
- L – distância entre os apoios [mm];
- B – largura do provete [mm];
- D – espessura do provete [mm].

#### 3.2.4.2. Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica à flexão foi avaliada de acordo com o descrito na norma EN 1015-11 (1999).

Para a análise da resistência mecânica à compressão foram utilizados as metades dos provetes utilizados no ensaio de resistência à flexão, tendo dimensões médias 40x40x80mm. O ensaio foi realizado aos 28 e 60 dias após a data de fabrico

O ensaio de resistência à compressão é em tudo semelhante ao da resistência à flexão, mas no ensaio de resistência à compressão o provete utilizado encontra-se assente numa superfície com uma área de 160mm<sup>2</sup> e a força é aplicada na totalidade do provete que se encontra disposta sob a superfície com a área referida. A força aplicada sobre o provete é feita de forma gradualmente crescente, de modo contínuo e sem aumentos bruscos até se dar a rutura do mesmo, determinando assim a carga máxima que o provete suporta.

O valor da resistência à compressão é dado pela seguinte fórmula:

$$f = \frac{F}{A}$$

Em que,

f – resistência à flexão [N/mm<sup>2</sup>];

F – valor da carga máxima aplicada à amostra [N];

A – área de aplicação da carga [160 mm<sup>2</sup>].

### 3.2.5. Absorção de água por capilaridade

A capilaridade é a capacidade de um material para absorver água no estado líquido devido a forças capilares. A absorção de água por capilaridade é uma propriedade que está relacionada com a permeabilidade, quanto mais impermeável for o material em estudo menor será a capilaridade. Este ensaio permite recolher informação quanto à durabilidade do material em estudo.

Para a realização deste ensaio foram utilizados provetes com dimensões médias de 40x40x80mm que foram submetidos a um processo de cura à pressão atmosférica. Para a realização do ensaio de absorção de água por capilaridade adotou-se o método exposto na norma EN 1015-18, que de uma forma bastante objetiva se encontra descrito a seguir:

- Submeter os provetes que irão ser submetidos ao ensaio a um processo de secagem a uma temperatura 100±5°C até obterem massa constante;
- Colocar os provetes num recipiente em que no fundo se encontrem suportes destinados a manter a face inferior em contacto com a água;
- Adicionar de forma cuidada água até que os provetes fiquem entre 5 e 10 mm imersos em água;
- Iniciar a contagem de tempo, tendo o cuidado de com o passar do tempo de ensaio manter o nível de imersão dos provetes dentro do estipulado;
- Cobrir o recipiente entre medições para evitar o fenómeno de evaporação;
- Efetuar pesagens ao fim de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 e 1200 minutos, registando-se todos os resultados das pesagens obtidas para cada provete;

O ensaio termina quando o provete atinge uma massa constante ou ultrapassa o tempo estipulado na norma.

O resultado da absorção de água é obtida através da seguinte fórmula:

$$AC = \frac{M_i - M_0}{A} \times 1000$$

Em que,

$M_0$  – massa do provete seco [g];

$M_i$  – massa do provete a um tempo  $i$  [g];

$A$  – área da superfície inferior em contacto com a água [mm<sup>2</sup>];

$AC$  – absorção de água por capilaridade [kg/m<sup>2</sup>].

O valor do coeficiente de absorção de água por capilaridade é conseguido através do declive da reta para um intervalo de valores de absorção de água por capilaridade em relação a um intervalo de tempo de ensaio e é expresso em [Kg/(m<sup>2</sup>.min<sup>0.5</sup>)].

### 3.2.6. Análise granulométrica

A análise granulométrica consiste em determinar as dimensões das partículas que constituem a amostra em análise e no tratamento estatístico dos dados recolhidos.

Assim, para se efetuar uma correta descrição da amostra é necessário determinar a dimensão das partículas e estudar a sua distribuição. Este estudo pode ser efetuado através do peso das partículas em cada classe estipulada, pelo volume ou ainda através do número de partículas que integra cada uma das classes. Ora à medida que as partículas são de menores dimensões, a determinação da sua distribuição granulométrica é cada vez mais difícil e problemática quando comparada com as partículas mais grosseiras, sendo por isso necessário recorrer a métodos mais complexos para efetuar tal estudo.

Para o estudo da distribuição granulométrica das lamas residuais foi utilizado o equipamento Coulter LS230, que utiliza como metodologia de análise a difração dos raios laser (figura 16).



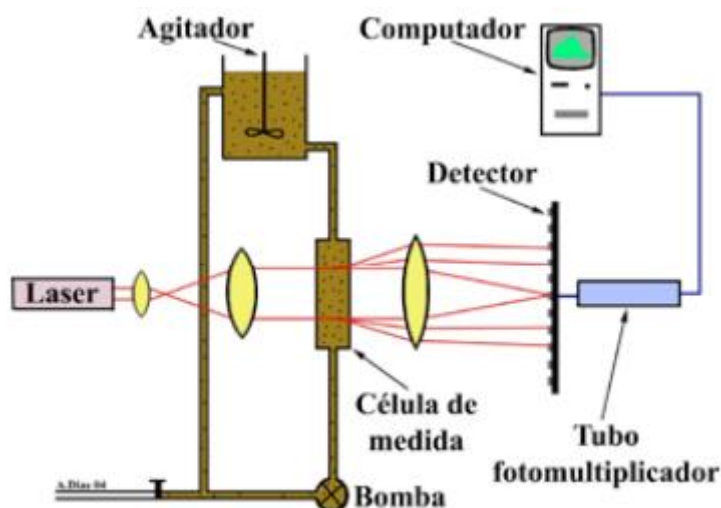


Figura 16. Esquema de funcionamento de um analisador por difração laser

Quando o feixe de luz alcança as partículas que se encontram a passar na célula de medida parte da luz é difratada, transmitida ou absorvida. Após o desvio da luz do feixe de radiação pelas partículas que se encontram dispersas no líquido na célula de medição, a luz é captada por um conjunto de detetores, sendo produzido um sinal proporcional à intensidade da luz incidente. Depois do sinal captado ser amplificado é processado eletronicamente e como resultado desse processamento obtém-se a distribuição granulométrica.

### 3.2.7. Ensaio de Chapelle modificado

Este ensaio foi desenvolvido por Chapelle em 1958, tendo como objetivo a avaliação da reatividade pozolânica de um material. Ao longo dos anos este ensaio foi alvo de diversas alterações relativamente à temperatura, duração e agitação, tendo passado a ser designado por “ensaio de Chapelle modificado”.

Para realizar este ensaio seguiu-se os procedimentos descritos no procedimento normativo NF P 18-513. A metodologia de ensaio pode ser dividida em três etapas: preparação, filtragem e titulação ácido-base.

Para efetuar a primeira etapa do procedimento experimental é necessário colocar 1 g de pozolana finamente moída, 2g de CaO, 250ml de água desmineralizada e um magnete num Erlenmeyer de 500ml ao qual seguidamente é acoplado uma coluna de refrigeração e um termómetro. De seguida colocar todo este preparado sobre uma placa de aquecimento ajustada para  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 16 horas, com agitação (figura 17). Passado esse período de tempo, adicionar 250ml de solução de

sacarose e deixar agitar por mais 15 minutos. Finda esta etapa deve proceder-se à filtração, retirando três tomas de 25ml para cada Erlenmeyer que posteriormente irão ser utilizados para efetuar a titulação ácido-base (figura 17). Estas tomas foram tituladas com uma solução de HCl 0,1M usando o indicador de fenolftaleína, terminando quando a solução muda a cor de violeta para incolor (figura 17).



Figura 17.a) Disposição do equipamento afeto à primeira etapa do ensaio; b) filtração; c) titulação ácido-base.

O resultado é expresso em mg de  $\text{Ca(OH)}_2$  fixados por cada grama de pozolana.

$$\text{mg}[\text{Ca(OH)}_2] = 2 \times \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times \frac{74}{56} \times 1000$$

Em que,

$V_1$ [ml] - Volume de HCl a 0,1M necessários à dosagem de 25ml da solução final obtida no ensaio em branco;

$V_2$ [ml] - Volume de HCl a 0,1M necessários à dosagem de 25ml da solução final obtida no ensaio na pozolana.

### 3.2.8. Análise térmica

#### 3.2.8.1. Análise térmica diferencial (ATD)

A ATD consiste na medição da diferença de temperaturas entre um material termicamente inerte (neste caso alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o material que está a ser alvo de estudo, quando ambos os materiais são submetidos a um aumento de temperatura com uma determinada taxa de aquecimento. As curvas de ATD revelam transformações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem num material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. As mudanças de energia podem resultar de três

causas principais: transições de fase, decomposições no estado sólido ou reações com um gás ativo, como por exemplo oxigénio.

### 3.2.8.2. Análise térmica gravimétrica (ATG)

A ATG é um método analítico que permite avaliar as variações de massa (aumentos ou reduções) ocorridas durante o aquecimento de uma amostra. Os aumentos podem ocorrer, essencialmente, devido a fenómenos de oxidação devido à combinação do material em análise com gases existentes na atmosfera. Já as reduções de massa ocorrem principalmente devido à decomposição de materiais que se encontrem na amostra em estudo, perda de água estrutural ou humidade.

A ATG fornece informações mais limitadas que a ATD, no entanto, para análises quantitativas de certas substâncias as informações obtidas podem ser mais precisas.

É muito importante efetuar-se sempre que possível a comparação entre as curvas ATD e ATG do material em estudo uma vez a análise conjunta permite classificar as reações relacionadas com processos de decomposição ou oxidação.

## 3.3. Execução dos corpos de prova

### 3.3.1. Composições

Tendo como objetivo o estudo de argamassas geopoliméricas no estado endurecido, foi necessário proceder à realização de corpos de prova para efetuar tal estudo.

Num primeiro momento foram realizadas várias misturas geopoliméricas variando entre si as proporções de precursores e ativadores. Nesta etapa foram utilizados como materiais precursores o metaculino e a escória, sendo utilizados como ativadores o hidróxido de sódio e o silicato de sódio. Ainda nesta etapa foram também alteradas as condições de cura para algumas das formulações com o intuito de perceber a repercussão destas nos resultados finais da argamassa endurecida (tabela 3)

Uma vez que existe uma grande variedade de materiais e condições iniciais de cura até à desmoldagem foi introduzida a seguinte nomenclatura:

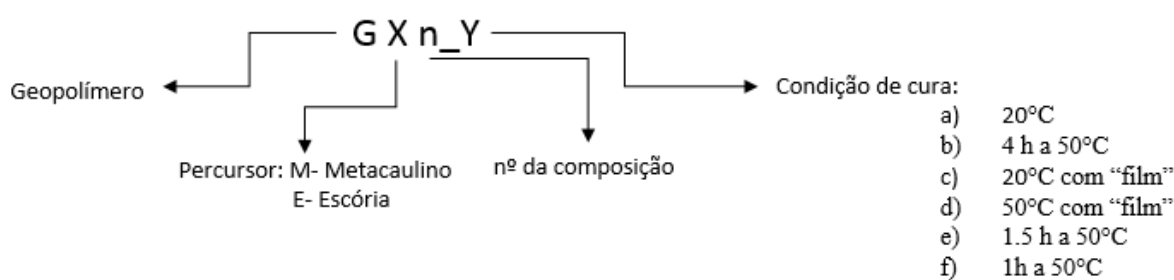


Tabela 3. Composições avaliadas na 1ª fase tendo na sua composição metacaulino.

	Metacaulino [%]	Lama [%]	Hidróxido de sódio (10M) [%]	Silicato de sódio [%]	Condições de cura
GM1	24	24	6	46	a
GM2	20	34	6	40	a,b,c,d
GM3	15	25	0	60	a
GM4	20	34	12	34	a

Tabela 4. Composições avaliadas na 1ª fase tendo na sua composição escória.

	Escória [%]	Lama [%]	Areia [%]	Hidróxido de sódio (10M) [%]	Água [%]	Condições de cura
GE5	15	30	30	10	15	a
GE6	12	33	34	13.4	7.6	a
GE7	13	33	33	12	9	a
GE8	12	33	34	7.6	13.4	a
GE9	11	33	32	11	13	a
GE10	25	42	0	17	16	a,e,f
GE11	33	30	0	20	17	a

Passada esta primeira etapa, foram selecionadas as formulações que apresentavam os melhores resultados e realizados novos corpos de prova tendo como base os realizados anteriormente mas orquestrando ligeiras modificações nas composições com vista ao melhoramento das propriedades das primeiras formulações

No caso da amostra GM2 procedeu-se não só ao aumento de metacaulino mas também ao aumento do silicato de sódio, componente este com particular influência na resistência mecânica que os provetes podem obter (tabela 5).

Tabela 5. Composições avaliadas na 2ª fase tendo na sua composição metacaulino.

	Metacaulino [%]	Lama [%]	Hidróxido de sódio (10M) [%]	Silicato de sódio [%]	Condições de cura
GM2	21	32	6	41	a,b,c,d

Na primeira fase, quando se procedeu à amassadura, foi necessário adicionar água à amassadura para fosse possível obter uma argamassa homogénea, no entanto quando se procedeu ao enchimento dos moldes metálicos verificou-se que a adição de água tinha sido em excesso, tendo levado à ocorrência de exsudação. Tal ocorrência levou a que as alterações efetuadas nas formulações com escória se centrassem na redução de água das mesmas.

Tabela 6. Composições avaliadas na 2ª fase tendo na sua composição escória.

	Escória [%]	Lama [%]	Areia [%]	Hidróxido de sódio (10M) [%]	Água [%]	Condições de cura
GE7	13	33	33	12	9	a
GE8	12	34	35	8	11	a
GE9	12	33	35	12	8	a
GE10	27	44	0	18	11	a,f

### 3.3.2. Produção e preparação dos provetes

O facto de não existirem ainda procedimentos normativos sobre a execução de argamassas utilizando ligantes ativadas alcalinamente levou a que se desenvolvesse uma metodologia própria para a realização dos corpos de prova.

Ultrapassada a fase de pesagem de cada um dos constituintes que compõe a argamassa, iniciou-se o processo de mistura dos componentes líquidos conjuntamente com o material que à cabeça funciona como precursor, utilizando um equipamento de mistura mecânico. Finda esta etapa

adicionaram-se os materiais que funcionam como agregados nas misturas geopoliméricas e voltou-se a homogeneizar a mistura utilizando o equipamento de mistura mecânico (figura 18).



*Figura 18. Equipamento de mistura mecânico utilizado na produção das argamassas.*

Logo após o término do processo de amassadura procedeu-se ao enchimento dos moldes metálicos que permitem o fabrico de provetes prismáticos (40x40x160mm), colocando inicialmente 50% do volume de cada uma das divisões do molde com argamassa, preenchendo bem os bordos em contacto com as partes metálicas. Após esta primeira etapa, completou-se cada uma das divisões do molde com argamassa tendo o cuidado de regularizar uniformemente a superfície com o auxílio de uma régua metálica.

O processo de cura dos corpos de prova aconteceu de quatro modos distintos, fazendo-se variar a temperatura assim como estarem ou não isolados com película de “filme PVC” (figura 19). As temperaturas utilizadas no processo de cura foram a temperatura ambiente, cerca de 23 graus na altura do fabrico dos provetes, e 50 graus.



*Figura 19. Moldagem dos provetes e preparação para condições de cura com película de “filme PVC”.*

Após os corpos de prova serem desmoldados os provetes prismáticos foram colocados na câmara climatizada regulada a 20 graus com 65% de humidade relativa, permanecendo nestas condições de temperatura e humidade até à realização dos ensaios de caracterização em estado endurecido, correspondentes às idades de 28 e 60 dias, previamente escolhidas para a análise da resistência mecânica destes provetes. De referir, que entre o período de tempo de 28 dias e 60 dias os provetes voltaram a ser armazenados na camara climatizada.

## 4. Resultados

### 4.1. Caracterização da Lama

#### 4.1.1. Análise granulométrica

A lama alvo desta caracterização apresenta uma grande diversidade granulométrica, exibindo grãos com dimensões desde  $125\mu\text{m}$  a  $2\mu\text{m}$ . Numa primeira análise, utilizando o método de peneiramento por via seca, verifica-se que 26% dos grãos tem dimensões superiores a  $63\mu\text{m}$  (figura 20).

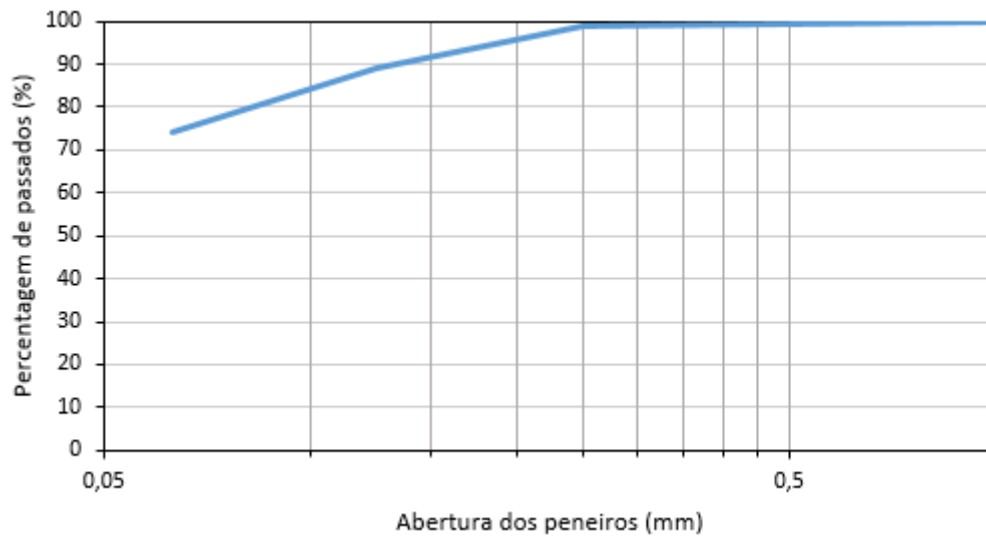


Figura 20. Distribuição granulométrica das partículas com dimensão superior a  $63\mu\text{m}$ .

O material que passou o peneiro de  $63\mu\text{m}$  foi posteriormente classificado utilizando um método de difração de raios laser, tendo-se obtido como resultado desse ensaio uma dimensão média das partículas de  $10.87\mu\text{m}$  (figura 21).

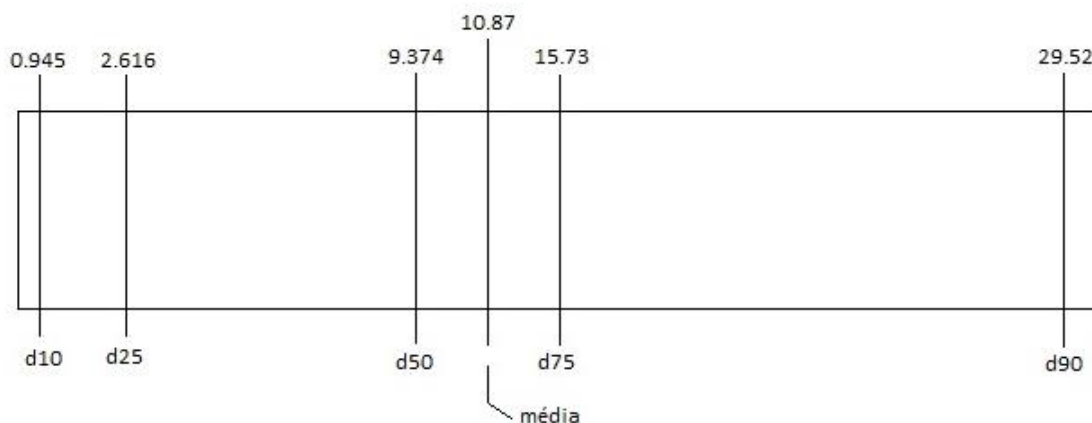


Figura 21. Parâmetros aritméticos referente a caracterização das partículas com dimensão inferior a  $63\mu\text{m}$ .



Para além dos dados aritméticos foi ainda possível obter a curva de distribuição granulométrica para as partículas com dimensão inferior a 63 $\mu\text{m}$  (figura 22).

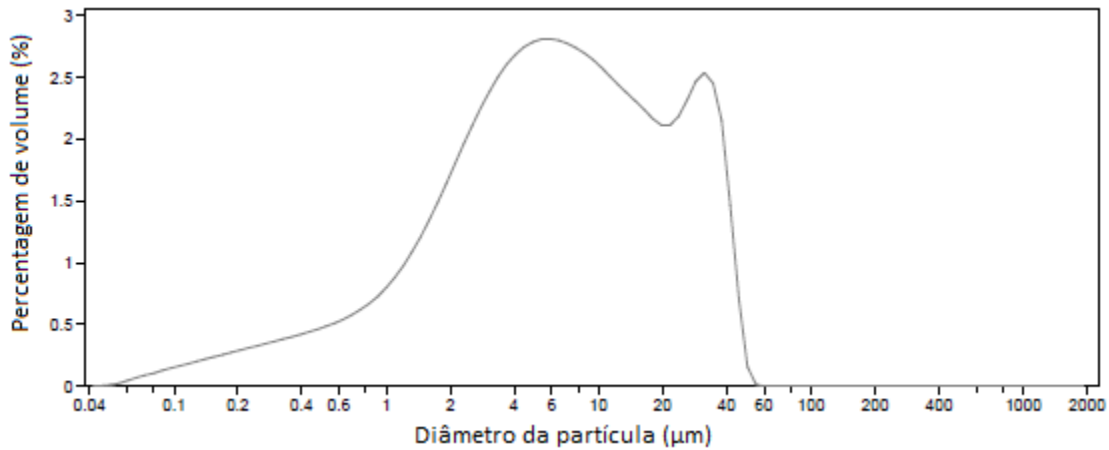


Figura 22. Curva de distribuição do tamanho de partículas da lama com dimensão inferior a 63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.2. FRX

Com a realização do ensaio de fluorescência de raio X (FRX) foi possível determinar a % de cada elemento maior na amostra em estudo, assim como determinar a concentração em ppm de cada elemento menor.

No que diz respeito aos elementos maiores foram obtidos os valores apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Composição química da lama referente aos elementos maiores.

Elementos maiores (%)	
Na <sub>2</sub> O	0.33
MgO	1.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.83
SiO <sub>2</sub>	26.4
SO <sub>3</sub>	25.33
K <sub>2</sub> O	0.42
CaO	0.75
TiO <sub>2</sub>	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.9
Cu	0.21
Zn	0.32
As	0.21
Pb	0.15
PR	18.15

É de destacar o elevado valor de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e  $\text{SO}_3$  que quando somados perfazem cerca de 70% do total amostrado, assim como o elevado valor de perda ao rubro que na amostra em concreto não significa elevados valores de água adsorvida mas sim reações que ocorrem no material amostrado que levam à perda de massa.

Assume também particular destaque as elevadas concentrações de Cu, Zn, As e Pb que no caso desta amostra os permite classificar como elementos maiores. Tal acontecimento deve-se ao facto desta lama ser proveniente duma exploração mineira onde se exploram sulfuretos metálicos, como se sabe a recuperação do minério em ambiente industrial nunca ocorre na sua totalidade uma vez que para tal acontecer era necessário proceder as estágios sucessivos de moagem que permitissem individualizar o individualizar o minério e o material estéril ou reduzir as partículas na medida do necessário até que o minério ficasse exposto e permitisse a sua recuperação por métodos químicos.

No que aos elementos menores diz respeito assume particular destaque a elevada quantidade de zinco, cobre, arsénio e chumbo (tabela 8).

*Tabela 8. Composição química da lama referente aos elementos menores.*

Elementos menores (ppm)	
Co	300.00
Sn	220.00
Sb	142.00
Ba	100.00
Cr	183.20
Se	56.10

#### 4.1.3. DRX

Como resultado do ensaio de DRX à amostra de lama obteve-se o difratograma representado na figura 23. A partir da análise deste foi possível identificar os seguintes minerais: quartzo( $\text{SiO}_4$ ), pirite( $\text{FeS}_2$ ), espinela( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e clorite( $(\text{Mg,Fe,Al})_{12}(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ ).

Ainda pela análise do difratograma é possível verificar que o quartzo e a pirite são os minerais que aparecem em maior número na amostra, uma vez que no difratograma estes minerais são assinalados por picos de enorme intensidade quando comparados com os restantes minerais. Este

facto acaba por justificar também os elevados valores de  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{SO}_3$  obtidos análise química da amostra em estudo.

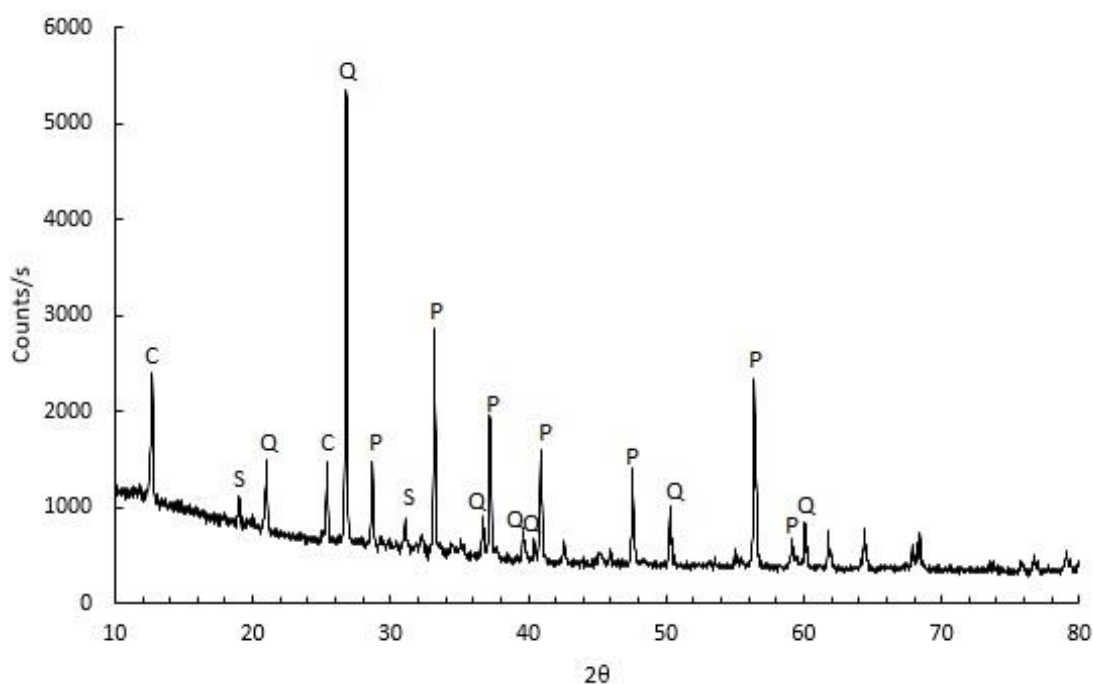


Figura 23. Análise mineralógica da lama. Legenda: Q-quartzo; P-pirite; S-espinela; C-clorite

#### 4.1.4. Análise térmica

Tendo como ponto de partida os resultados obtidos na análise mineralógica e averiguada a estabilidade térmica dos minerais aí identificados concluiu-se que os minerais que apresentam maior expressão nessa análise, quartzo e pirite, têm comportamentos dispares. Enquanto o quartzo se mantém estável com pequenos rearranjos estruturais, a pirite decompõe-se e origina novos minerais.

A decomposição da pirite pode ocorrer de diferentes formas consoante o meio que a envolve, caso a pirite seja alvo de um tratamento térmico em condições de uma atmosfera inerte, a pirite decompõe-se formando gás de enxofre e um sulfureto mais pobre em enxofre que a pirite ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotite ( $\text{FeS}_{1.2}$ ). Se a pirite for alvo de um processamento térmico diante uma atmosfera oxidante, a sua decomposição pode ocorrer de duas formas: a oxidação direta da pirite, sendo a segunda um processo idêntico ao que ocorre na decomposição térmica em atmosférica inerte conjuntamente com a sucessiva oxidação da pirrotite formada.

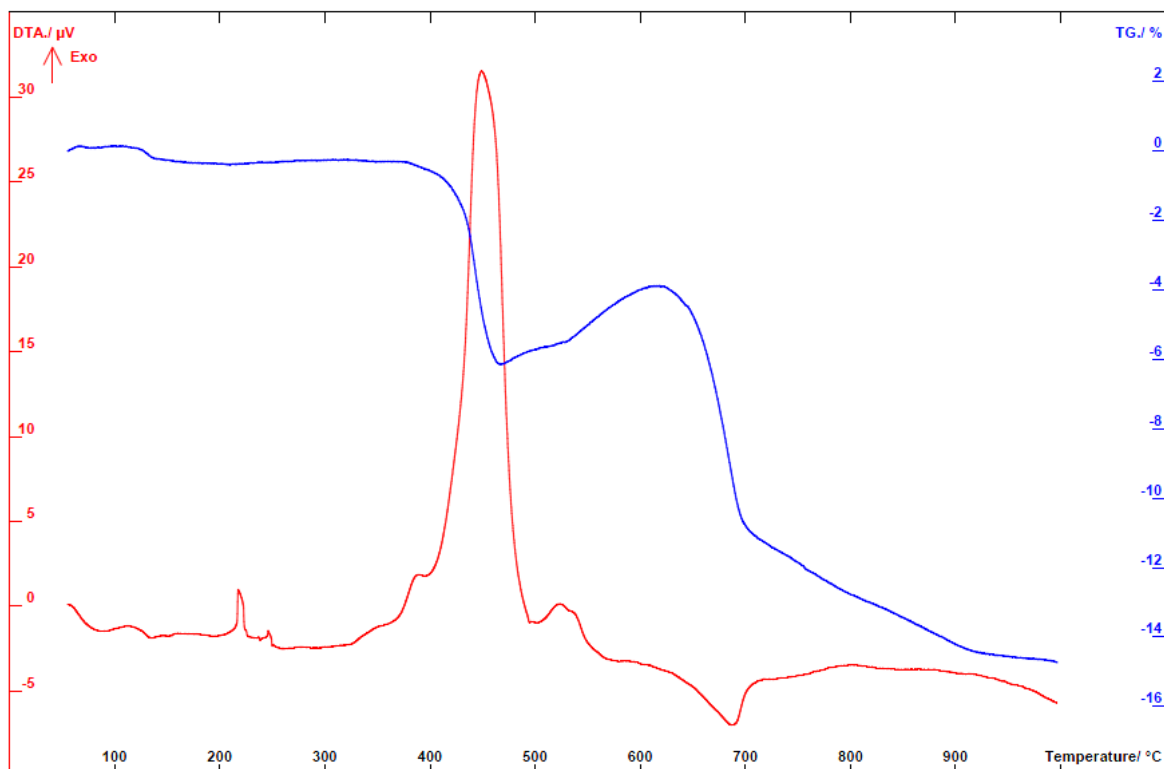


Figura 24. Análise térmica diferencial e gravimétrica da lama resultante do processo de beneficiação de minério.

No decorrer da análise térmica, o constante incremento de temperatura, leva a que exista uma alteração na forma como ocorre a decomposição da pirite( $\text{FeS}_2$ ) existente na amostra. Num primeiro momento, até cerca dos  $500^\circ\text{C}$ , a decomposição ocorre por oxidação direta da pirite( $\text{FeS}_2$ ) enquanto que depois de ultrapassada essa temperatura a decomposição da pirite( $\text{FeS}_2$ ) passa a ocorrer de forma semelhante à decomposição térmica da pirite( $\text{FeS}_2$ ) em atmosfera inerte, ocorrendo a formação de pirrotite( $\text{FeS}_{1-2}$ ) e troilite( $\text{FeS}$ ) num momento intermédio, sendo posteriormente o produto oxidado dando origem a hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Da mesma forma que, as condições da atmosfera envolvente afetam a forma como ocorre a decomposição da pirite mediante um tratamento térmico, os produtos daí resultantes dependem não só dessa característica mas também da temperatura a que a pirite ( $\text{FeS}_2$ ) é submetida, a concentração de oxigénio (caso exista) e a dimensão das partículas. Assim, como se pode verificar na figura 25, a pirite( $\text{FeS}_2$ ) contida na amostra submetida a análise deu origem a hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) devido a todas as condicionantes mencionadas anteriormente.

A perda total de massa é de cerca 15%, estando de acordo com o valor de perda ao rubro obtido aquando da realização da análise química.

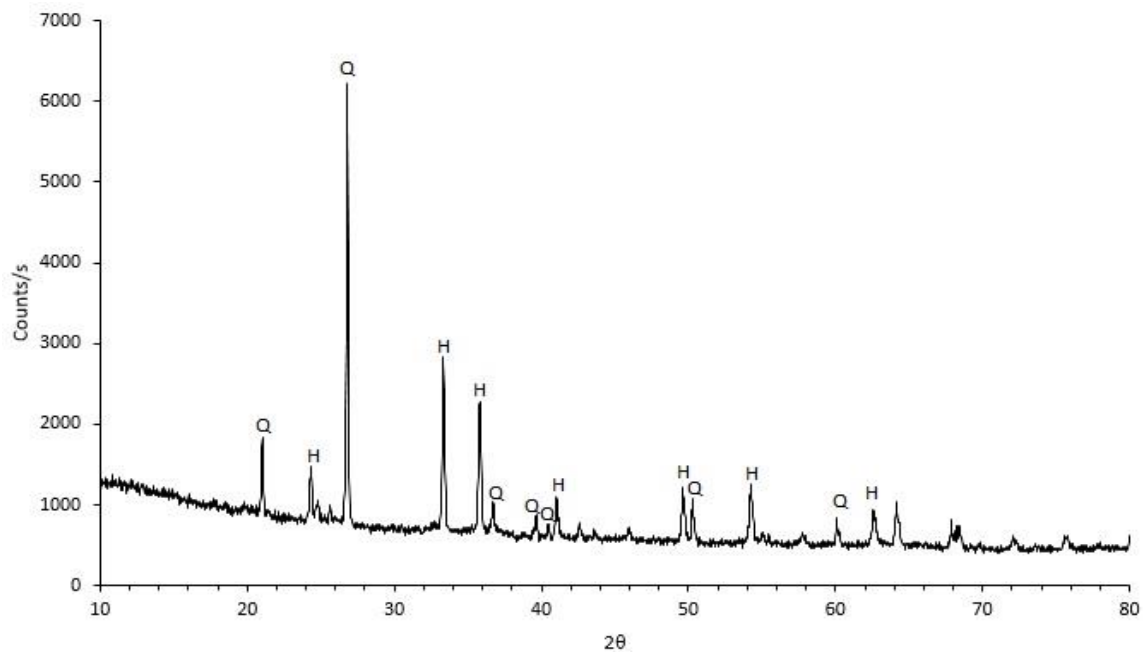


Figura 25. Análise mineralógica da lama após o tratamento térmico. Legenda: Q-quartzo; H-hematite.

#### 4.1.5. BET

A área da superfície específica das partículas que constituem a lama foi determinada pelo método de adsorção física de azoto gasoso ( $N_2$ ), desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), tendo-se determinado o valor apresentado na tabela 9.

Tabela 9. Superfície específica da lama.

Superfície específica
4.51m <sup>2</sup> /g

#### 4.1.6. Reatividade pozolânica

Os resultados do ensaio efetuado para avaliar a reatividade pozolânica exprimem o consumo, em mg de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ), de um grama da suposta pozolana. Na tabela 10 encontra-se representado o valor da reatividade pozolânica para a lama.

Tabela 10. Reatividade pôzolanica da lama.

Reatividade pozolânica
143.4mg $Ca(OH)_2$ /g

Uma vez comparado o valor obtido com o valor de referência de 700 mg de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  apresentado pela norma NF P 18-513 para metacaulinos verifica-se que este material não apresenta um valor que o classifique, segundo a norma seguida, como conforme os termos de pozolanicidade.

## 4.2. Caracterização do Metacaulino

Na tabela 11 são indicados os valores da composição química obtidos pelo método de espectrometria de fluorescência de raio X para o metacaulino analisado.

As elevadas percentagens de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentes no metacaulino analisado vão de encontro aos principais constituintes dum metacaulino: quartzo, moscovite e anatase.

*Tabela 11. Composição química do metacaulino referente aos elementos maiores.*

Elementos maiores (%)	
$\text{Na}_2\text{O}$	0.08
$\text{MgO}$	0.36
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40.00
$\text{SiO}_2$	53.44
$\text{SO}_3$	0.09
$\text{K}_2\text{O}$	0.67
$\text{CaO}$	0.13
$\text{TiO}_2$	2.19
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.49
PR	1.31

Com este ensaio verifica-se também uma reduzida percentagem de perda ao rubro por parte do material em análise uma vez que a formação do metacaulino deriva de um processo térmico, responsável pelo colapso ou alterações nas estruturas mineralógicas, que permite a libertação de componentes voláteis e por conseguinte a perda de massa logo a massa a perder já ocorreu quando se procedeu ao tratamento térmico.

No que diz respeito aos elementos menores encontram-se representados na tabela 12 os que apresentam maior concentração na amostra analisada.

Tabela 12. Composição química do metacaulino referente aos elementos menores.

Elementos menores (ppm)	
Cr	148.50
Pb	62.20
V	300.00
Ce	71.50
Z	700.00

A área da superfície específica das partículas que constituem a lama foi determinada pelo método de adsorção física de azoto gasoso (N<sub>2</sub>), desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), tendo-se determinado o valor apresentado na tabela 13.

Tabela 13. Superfície específica do metacaulino.

Superfície específica
17 m <sup>2</sup> /g

Os resultados do ensaio efetuado para avaliar a reatividade pozolânica exprimem o consumo, em mg de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), de um grama da suposta pozolana. Na tabela 14 encontra-se representado o valor da reatividade pozolânica para a lama.

Tabela 14. Reatividade pôzolanica do metacaulino.

Reatividade pozolânica
1043 mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g

Uma vez comparado o valor obtido com o valor de referência de 700 mg de consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> apresentado pela norma NF P 18-513 para metacaulinos verifica-se que este material apresenta um valor acima do determinado pela norma anteriormente referida, possuindo assim uma elevada reatividade pozolânica.

### 4.3. Caracterização da escória

As propriedades químicas das escórias assim como de outros materiais dependem dos materiais que lhe deram origem assim como do processo que levou à sua formação. Uma das principais características químicas da escória é a sua elevada percentagem de óxido de cálcio (CaO) e de silício (SiO<sub>2</sub>) que representam mais de 70% do total da amostra. Outra característica importante é a

reduzida percentagem de óxido de ferro, devido ao processo de redução que permite a extração dos metais.

*Tabela 15. Composição química da escória referente aos elementos maiores.*

Elementos maiores (%)	
Na <sub>2</sub> O	0.54
MgO	8.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.13
SiO <sub>2</sub>	32.28
SO <sub>3</sub>	3.53
K <sub>2</sub> O	0.68
CaO	41.43
TiO <sub>2</sub>	2.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70
PR	0.64

No que diz respeito aos elementos menores encontram-se representados na tabela 16 os elementos que apresentam maior concentração na amostra analisada.

*Tabela 16. Composição química da escória referente aos elementos menores.*

Elementos menores (ppm)	
Cr	54.90
V	500.00
Ce	121.30
Sr	500.00
Zr	300.00

A área da superfície específica das partículas que constituem a lama foi determinadas pelo método de adsorção física de azoto gasoso (N<sub>2</sub>), desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), tendo-se determinado o valor apresentado na tabela 17.

*Tabela 17. Superfície específica da escória.*

Superfície específica
5.2 m <sup>2</sup> /g



Os resultados do ensaio efetuado para avaliar a reatividade pozolânica exprimem o consumo, em mg de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), de uma grama da suposta pozolana. Na tabela 18 encontra-se representado o valor da reatividade pozolânica para a lama.

Tabela 18. Reatividade pôzolanica da escória.

<b>Reatividade pozolânica</b>
<b>53 mg <math>\text{Ca(OH)}_2/\text{g}</math></b>

Uma vez comparado o valor obtido com o valor de referência de 700 mg de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  apresentado pela norma NF P 18-513 para metacaolinos verifica-se que este material não apresenta um valor que o classifique, segundo a norma utilizada, como conforme os termos de pozolanicidade.

## 4.2. Caracterização da argamassa endurecida

### 4.2.1. Resistência mecânica

#### 4.2.1.1. Resistência mecânica à flexão

A análise de resistência mecânica à flexão foi efetuada apenas aos 28 dias após o fabrico dos corpos de prova, uma vez que o resultado deste ensaio leva à rutura do corpo de prova e se gerem dois pequenos corpos de prova que serão utilizados como corpos de prova para o ensaio de resistência mecânica à compressão aos 28 e 60 dias. Como resultado deste ensaio foram obtidos os resultados apresentados na figura 26.

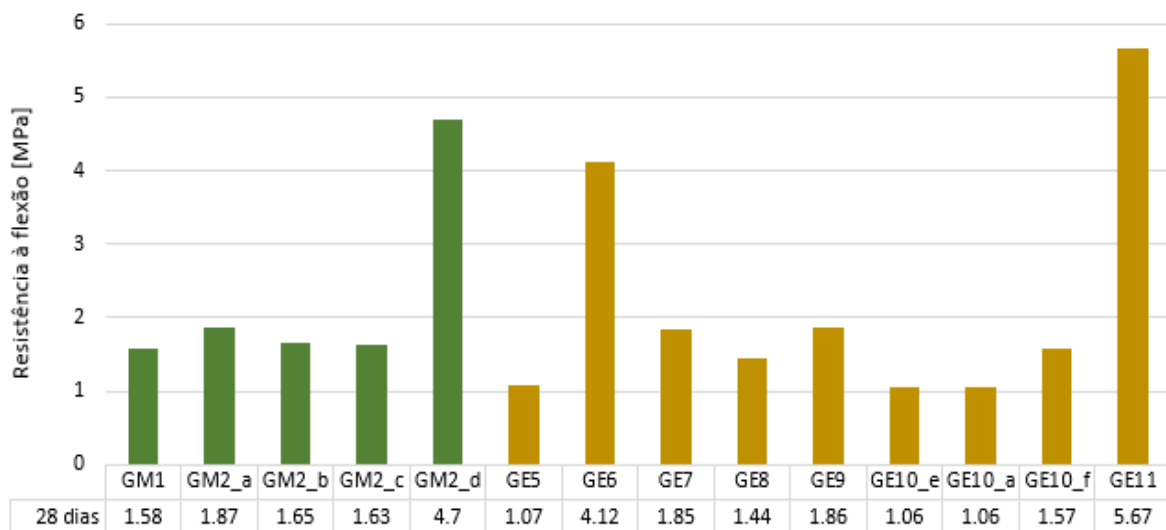


Figura 26. Resistência à flexão dos corpos de prova da 1ª fase de ensaios ao fim de 28 dias.

De um modo geral a resistência mecânica à flexão encontra-se compreendida entre 1 e 2 MPa, com exceção das amostras GM2\_d, GE6 e GE11 que apresentam valores largamente acima dos 2 MPa. No caso das amostras GE, tendo em conta a sua composição, verifica-se que quanto menor a quantidade de água envolvida em relação à escória utilizada, melhores são os resultados obtidos para a resistência à flexão.

Quando analisados os valores obtidos para as amostras GM, não é possível estabelecer uma relação entre os resultados obtidos para os corpos de prova GM2\_d e restantes corpos de prova da mesma família. No entanto verifica-se que a amostra GM2\_d é a que apresenta maior retração em comparação com as restantes amostras da família GM2, podendo a compacidade ter influência positiva no valor da resistência à flexão.

Quando comparados os valores obtidos para a resistência à flexão dos provetes executados na primeira fase de formulações com os provetes executados na segunda fase obtêm-se a seguinte representação gráfica (figura 27).

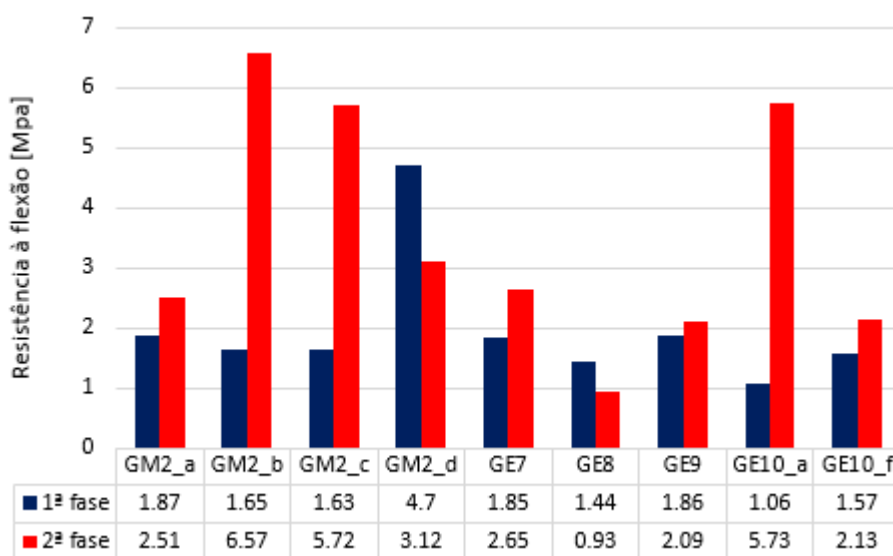


Figura 27. Comparação da resistência à flexão dos provetes realizados na 1ª e 2ª fase de ensaios ao fim de 28 dias.

Como se verifica através da representação gráfica, existe um aumento substancial na resistência à flexão dos corpos de prova da 1ª fase para a 2ª fase, fazendo antever que as alterações efetuadas nas composições selecionadas surtiram o efeito desejado.

Nas amostras da família GM as mudanças ocorridas levaram a um aumento significativo do valor obtido para a resistência à flexão, sendo este mais expressivo nas amostras que foram alvo dum processo de cura à temperatura ambiente cobertas com “película de film” e a uma temperatura de 50°C durante 4 horas. De referir que o valor obtido na primeira fase de análise para a amostra GM2\_d foi profundamente rebatido na segunda fase, tendo um comportamento completamente contrário às restantes amostras da família GM2, levando a crer que o valor obtido na primeira fase se deveu a condições extraordinárias não capazes de serem explicadas uma vez que os provetes obtidos na segunda fase apresentavam melhor aspeto que os obtidos na primeira fase de análise.

As formulações que possuem escória na sua composição, GE, que foram alvo de ligeiras alterações na sua composição apresentam também melhorias na resistência à flexão, com exceção da composição GE8 que apresenta um ligeiro decréscimo. É de salientar o aumento exponencial obtido para a formulação GE10\_a, que de certa forma quando comparado com a amostra GE10\_f leva a concluir que o aumento da temperatura de cura sem que exista um correto isolamento dos corpos de prova da envolvente conduz a um menor desempenho mecânico.

#### 4.2.1.2. Resistência mecânica à compressão

Na figura 28 encontram-se representados os valores da resistência mecânica à compressão obtidos para as formulações efetuadas na primeira fase de ensaios, a 28 e 60 dias após o fabrico dos mesmos.

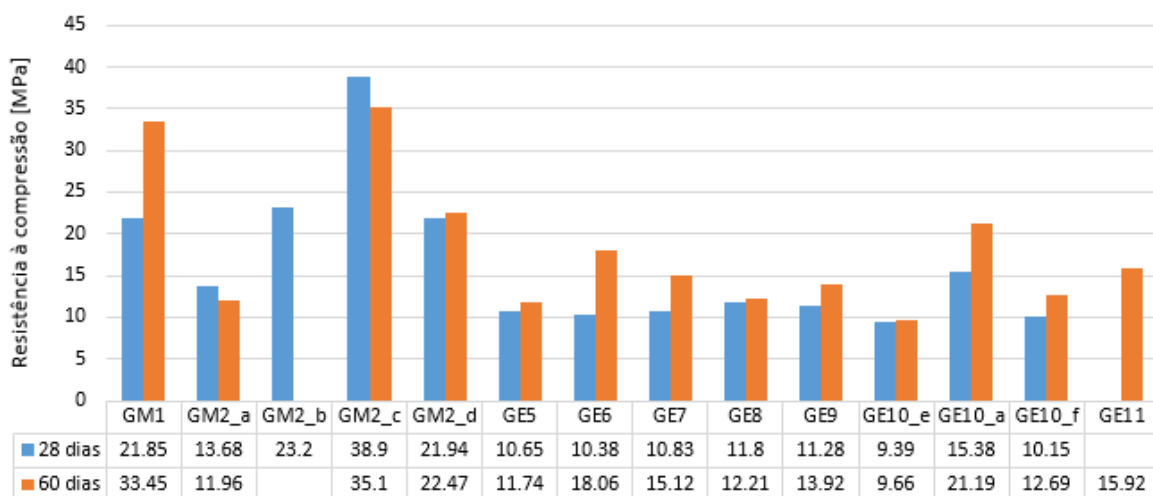


Figura 28. Resistência à compressão ao fim de 28 e 60 dias.

Quando analisada a figura anterior, facilmente se identificam dois grupos de amostras com comportamentos mecânicos distintos, um grupo com valores de resistência mecânica mais elevados e mais heterogêneos no tempo, o grupo das amostras GM, e um outro com valores de resistência mecânica à compressão mais reduzidos, no entanto com valores mais homogêneos entre si e mais sustentados ao longo do decorrer do tempo.

No que ao grupo de amostras GM se refere, verifica-se que existe uma grande disparidade nos resultados obtidos, não só entre as várias formulações mas também entre as formulações que foram alvo de diferentes processos de cura e a evolução da resistência mecânica à compressão com o tempo.

Na globalidade, nas amostras GE, ocorre um incremento da resistência à compressão com o tempo, facto verificado em todas as amostras. Percebe-se também, que a variação da resistência mecânica à compressão entre as amostras GE10 ocorre de uma forma bem vincada. Verifica-se que, a amostra que foi alvo de um processo de cura à temperatura ambiente, GE10\_a, apresenta sempre valores superiores de resistência à compressão quando comparada com as amostras que apresentam a mesma composição mas foram alvo de processos de cura com temperaturas e exposições a essa mesma temperatura por um período mais alargado no tempo.

Quando conjugados os valores obtidos para a resistência mecânica à compressão dos provetes executados na primeira fase de formulações com os provetes executados na segunda fase em que se tentaram aprimorar os resultados obtidos obteve-se a seguinte representação gráfica (figura 29).

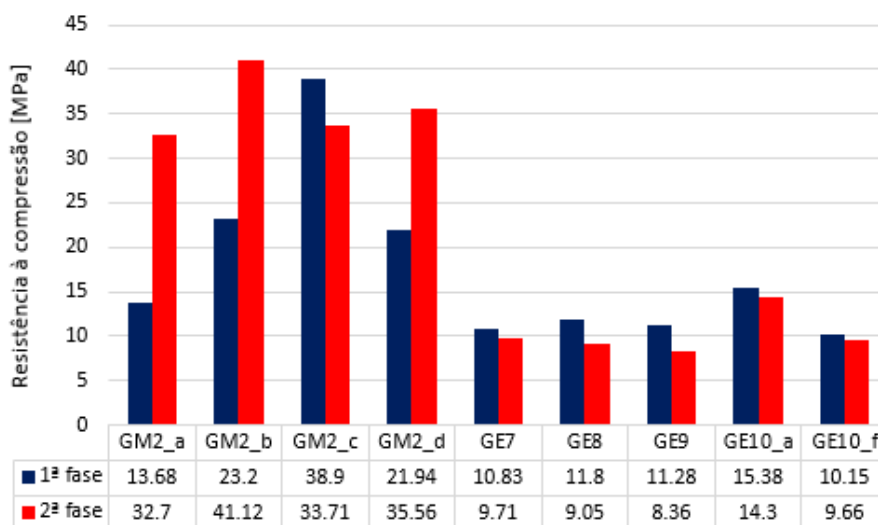


Figura 29. Comparação da resistência à compressão dos provetes realizados na 1ª e 2ª fase de ensaios ao fim de 28 dias

Como é possível verificar, o comportamento mecânico das formulações GM continua a gerar resultados profundamente superiores aos das formulações GE.

No caso das amostras com metacaulino na sua composição, GM, ocorre um aumento bastante significativo nos valores obtidos da primeira para a segunda fase, assim como para os valores da resistência à flexão. No entanto verificando-se que as amostras que foram alvo de processos de cura a 50°C apresentam resultados superiores às que foram submetidas a condições de cura à temperatura ambiente fazendo antever que o acréscimo de temperatura leva a que as reações ocorram de forma mais célere e por acréscimo se obtenham mais rapidamente maiores resistências mecânicas. E de salientar também o ligeiro decréscimo de resistência à compressão da amostra GM2\_c sem uma possível razão aparente.

Quando analisados os resultados obtidos das amostras GE, verifica-se que existe um ligeiro decréscimo dos valores obtidos da primeira para a segunda fase de ensaio sem todas as formulações, no entanto o comportamento observado no ensaio de resistência à flexão volta a verificar-se, a amostra curada a temperatura de 50°C (GE10\_f) volta a apresentar valores inferiores quando comparada com aquela que foi alvo de cura à temperatura ambiente (GE10\_a) concluindo-se que no caso de amostras com escória o processo de cura à temperatura ambiente é mais benéfico que os demais.

#### 4.2.2. Absorção de água por capilaridade

As argamassas são materiais que possuem características que lhes permite ter capacidade de absorver líquidos.

O processo de absorção de água por capilaridade de argamassas pode ser dividido em duas fases. Na primeira fase a penetração de água depende da taxa de absorção da superfície em contacto com a água, existe uma absorção rápida de água por capilaridade. Na segunda fase o mecanismo de transporte de água é por difusão e em função da quantidade de água absorvida para um determinado período de tempo, a absorção de água capilar ocorre de forma lenta.

No que concerne á determinação experimental do coeficiente de capilaridade, a determinação do mesmo encontra-se dependente da primeira fase do processo de absorção de água por capilaridade. Esta primeira fase é limitada por uma alteração brusca no curso do gráfico, que se

traduz por uma alteração acentuada no declive da reta tangente, refletindo o término da absorção rápida e o início da absorção lenta na qual o mecanismo de transporte de água ocorre por difusão (Brown et al., 2004).

Na figura 30, encontram-se representadas as diversas curvas de absorção de água por capilaridade dos diversos corpos de prova que possuem metacaulino na sua composição.

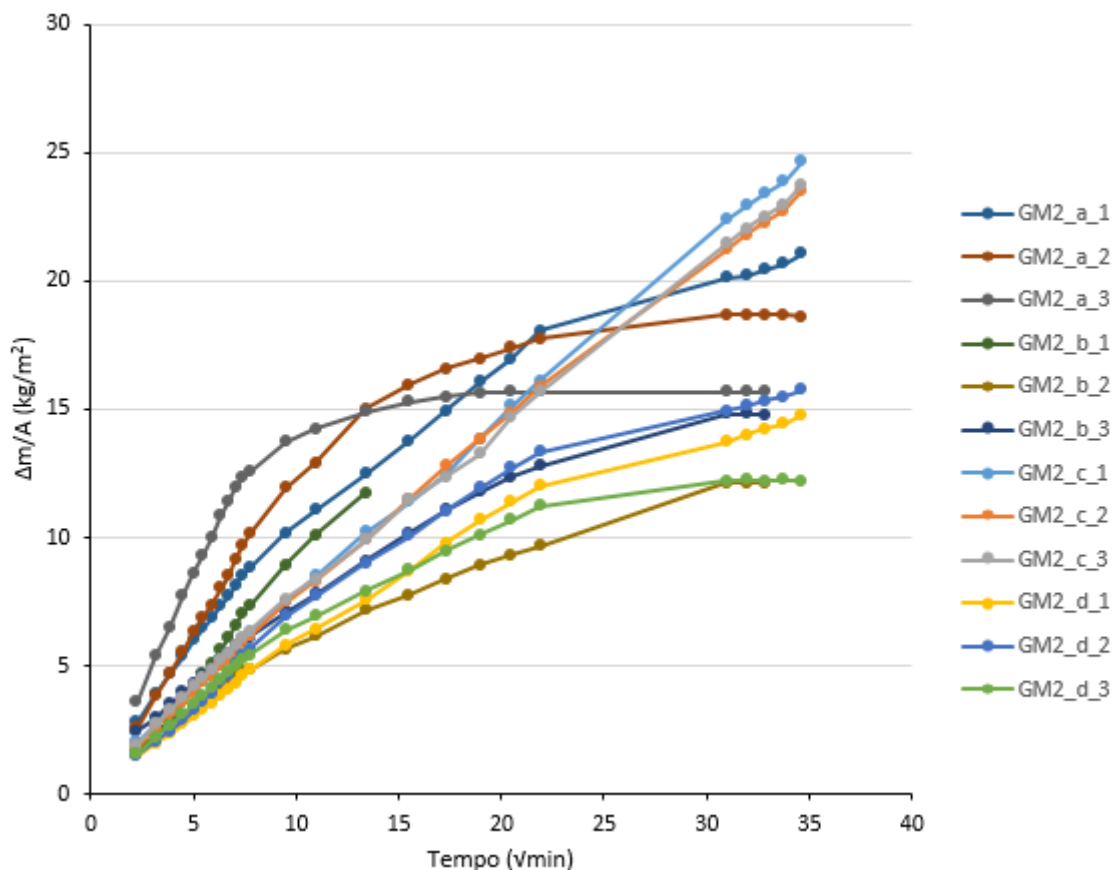


Figura 30. Absorção de água por capilaridade para as argamassas geopoliméricas com metacaulino.

Como se pode verificar pela figura anterior, é possível individualizar em algumas das curvas representadas as duas fases distintas no processo de absorção, verificando-se um maior declive na primeira fase em detrimento da segunda, onde por vezes o declive é nulo devido à saturação do corpo de prova.

Segundo a norma seguida para a realização deste ensaio o coeficiente de capilaridade (C) é obtido pela diferença de massa entre os 10 e os 90 minutos, considerando assim que é aos 90 minutos que ocorre a transição de fase no processo de absorção de água por capilaridade. Tendo em conta esse

intervalo de tempo estipulado, obtiveram-se as seguintes curvas de absorção de água por capilaridade para os corpos de prova que tem metacaulino na sua composição.

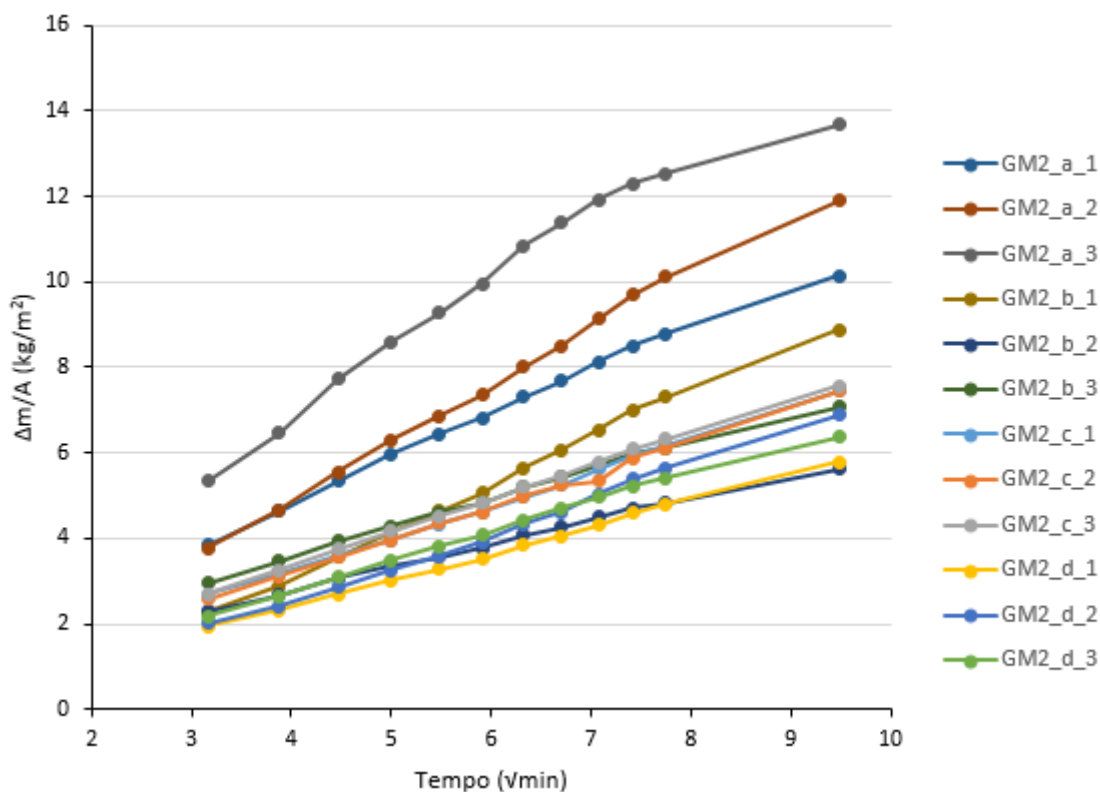


Figura 31. Curva de absorção de água por capilaridade ao longo do intervalo de tempo utilizado para o cálculo do coeficiente de capilaridade das argamassas com metacaulino.

Tabela 19. Coeficiente de absorção de água por capilaridade dos corpos de prova com metacaulino.

		C (kg/m <sup>2</sup> ·min <sup>0.5</sup> )	C <sub>med</sub> (kg/m <sup>2</sup> ·min <sup>0.5</sup> )	Desvio Padrão
GM2_a	1	1.01	1.21	0.15
	2	1.3		
	3	1.34		
GM2_b	1	1.06	0.75	0.22
	2	0.53		
	3	0.66		
GM2_c	1	0.76	0.77	0.01
	2	0.78		
	3	0.78		
GM2_d	1	0.71	0.72	0.04
	2	0.78		
	3	0.67		

Pode verificar-se que de um modo geral as condições de cura a que foram sujeitos os provetes não se traduzem em diferenças muito significativas no coeficiente de absorção de água por capilaridade, com exceção da amostra GM2\_a, que apresenta um valor significativamente maior quando comparado com os restantes. No entanto, ainda que a diferença seja muito reduzida, é possível verificar que os provetes que foram submetidos a condições de cura à temperatura ambiente apresentam valores de coeficiente de capilaridade significativamente maiores que os demais.

Apesar de não ser possível definir com exatidão os valores assintóticos para cada uma das amostras é possível afirmar que os provetes GM2\_c irão apresentar valores assintóticos ligeiramente maiores que os restantes, uma vez que quando se deu por terminado o ensaio ainda faltava um volume considerável de amostra ficar totalmente saturado. Como facilmente se depreende, quanto maior é o valor assintótico, maior é o espaço disponível na argamassa para acomodar a água absorvida, logo conclui-se que maior é a porosidade aberta.

No que diz respeito aos provetes que possuem escória na sua composição foram obtidas as seguintes curvas, que representam a quantidade de água absorvida por unidade de superfície em contacto com a água em relação à raiz quadrada do tempo (figura 32).

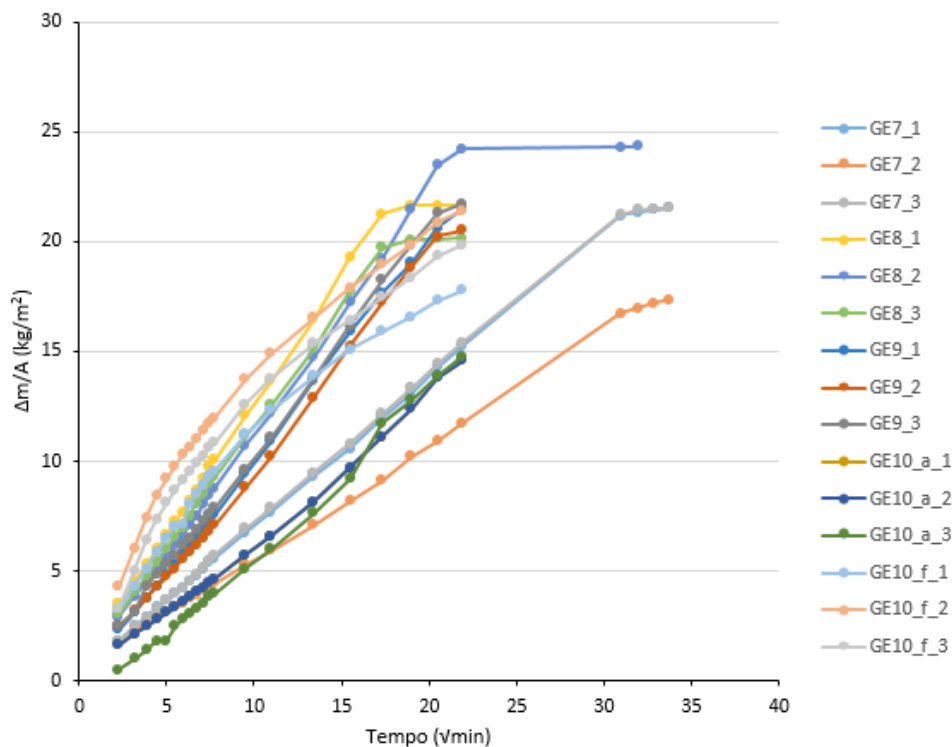


Figura 32. Absorção de água por capilaridade para as argamassas geopoliméricas com escória.



Assim como para as amostras que continham metacaulino na sua composição, o coeficiente de absorção de água por capilaridade foi obtido tendo em conta as diferenças de massa determinadas após 10 e 90 minutos após o início do ensaio, tendo-se obtidos os resultados apresentados na tabela 20.

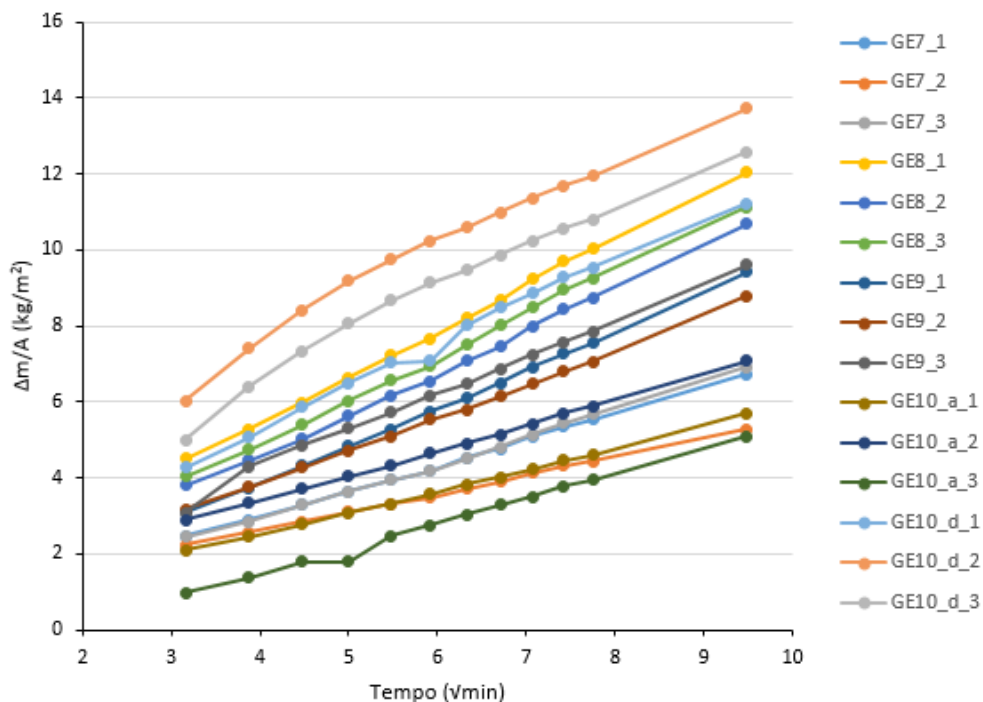


Figura 33. Curva de absorção de água por capilaridade ao longo do intervalo de tempo utilizado para o cálculo do coeficiente de capilaridade das argamassas com metacaulino.

Tabela 20. Coeficiente de absorção de água por capilaridade dos corpos de prova com escória.

		$C$ ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$ )	$C_{\text{med}}$ ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$ )	Desvio Padrão
GE7	1	0.68	0.63	0.1
	2	0.49		
	3	0.72		
GE8	1	1.21	1.15	0.04
	2	1.1		
	3	1.14		
GE9	1	0.996	0.98	0.06
	2	0.901		
	3	1.04		
GE10_a	1	0.598	0.64	0.03
	2	0.67		
	3	0.658		
GE10_f	1	1.12	1.18	0.05
	2	1.23		
	3	1.213		

Pode verificar-se pelos valores apresentados na tabela que existe uma certa heterogeneidade entre os resultados obtidos para o coeficiente de capilaridade das várias formulações em estudo que possuem escória na sua composição. Tal acontecimento permite dizer que pequenas alterações nas formulações se traduzem em diferenças significativas nos resultados obtidos para o coeficiente de absorção de água por capilaridade.

Entre as formulações GE10\_a e GE\_f, em que apenas existe como diferença entre elas a temperatura de cura até à desmoldagem, verifica-se que com o aumento de temperatura de cura existe também um aumento no coeficiente de absorção de água por capilaridade.

Ainda que não esteja propriamente relacionado com o ensaio de absorção de água por capilaridade, verifica-se que a durabilidade dos provetes com a referência GE9 é pouco satisfatória uma vez que antes de iniciar-se o ensaio os corpos de prova não apresentavam elementos físicos capazes de serem vistos que levassem à sua desintegração, o que veio a acontecer com o desenrolar do ensaio, pelo que os resultados obtidos podem encontrar-se enviesados (figura 34).



*Figura 34. Degradação dos corpos de prova devido ao ensaio de absorção de água por capilaridade.*



## 5. Considerações finais

### 5.1. Conclusão

Com a realização deste trabalho, houve uma procura para cumprir com os objetivos definidos. Sendo o objetivo principal avaliar o potencial de incorporar resíduos mineiros em misturas geopoliméricas.

O trabalho desenvolvido compreende a avaliação das características físicas e químicas da lama resultante de uma exploração mineira assim como o estudo de misturas geopoliméricas incorporando esses mesmos resíduos.

Os resultados obtidos mostram que à partida os resíduos mineiros estudados não possuem características que permitam utilizar os mesmos como precursores em misturas ativadas alcalinamente uma vez que possuem uma composição mineralógica rica em minerais com elevada cristalinidade e reduzida percentagem de fase amorfa, correlacionados com uma reduzida percentagem de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  num reduzido estado de cristalinidade devido a cristalinidade dos minerais identificados. A juntar a estas características encontra-se também o baixo valor obtido de superfície específica, mesmo sendo um material que foi intensamente moído, contribuindo para que a pouca percentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  existente ainda fique menos disponível para reagir com a solução alcalina, podendo dificultar o tempo de presa.

Relativamente às composições que foram desenvolvidas, conclui-se que a influência da temperatura nos estágios iniciais de cura das composições com metacaulino ou escória são distintas. No caso das composições com metacaulino o aumento da temperatura de cura nos estágios iniciais provoca um aumento nos parâmetros de resistência mecânica à flexão e compressão, no entanto esse acréscimo de temperatura de temperatura provoca também uma maior retração dos corpos de prova em relação aqueles que sofreram o processo de cura à temperatura ambiente. Já no que diz respeito às composições que possuem escória na sua composição verifica-se que o aumento da temperatura de cura nos estágios iniciais e o prolongamento dessa mesma temperatura provocam um decréscimo na resistência mecânica à compressão e flexão, no entanto a retração dos corpos de prova é bastante reduzida e constante nas várias condições de cura testadas.

Já no que diz respeito à interação dos corpos de prova com a água, estudada através do ensaio de absorção de água por capilaridade, revelou que para o caso das amostras com metacaulino na sua composição, não é possível estabelecer uma relação entre as várias condições de cura e os resultados obtidos, no entanto verifica-se que o impacto desta nos corpos de prova, pelo menos a nível visual, é muito reduzida ou nula, fazendo crer que existe uma elevada coesão e que a possibilidade de se degradarem por esta ação também é reduzida. Já no que diz respeito aos corpos de prova com escória na sua composição a interação destes com água é bastante questionável, na medida em que para além de se verificarem elevados coeficientes de absorção de água por capilaridade também possuem uma reduzida durabilidade quando em contacto com água, o que se traduz numa enorme facilidade dos materiais serem lixiviados e criar problemas ambientais/técnicos devido principalmente às elevadas concentrações metais na lama de resíduos mineiros incorporados nas diversas composições.

## 5.2. Trabalhos futuros

Na continuidade dos ensaios já realizados no âmbito desta dissertação, e tendo em vista um estudo mais aprofundado da aplicação destes resíduos mineiros neste tipo de sistemas ligantes, ora como agregado, ora como precursor, seria motivo de interesse desenvolver os seguintes estudos:

- Uma vez que na composição química destes resíduos existe uma grande quantidade de elementos que são suscetíveis de lixiviação e serem prejudiciais para a envolvente seria motivo de interesse averiguar até que ponto as formulações com metacaulino são capazes de sustentar esses mesmos elementos químicos.
- Averiguada a baixa reatividade dos resíduos sem qualquer tratamento térmico, seria motivo de interesse avaliar o potencial existente destes resíduos após um conveniente tratamento térmico. Dando preferência ao uso de um forno rotativo em detrimento dos estáticos para que exista uma maior homogeneidade dos materiais produzidos assim como permitir uma melhor quebra de temperatura após o tempo de calcinação à temperatura desejada (permitindo assim que a reorganização dos elementos químicos que iriam formar novas fases mineralógicas não ocorra ou ocorra de forma deficitária).

## 6. Referências Bibliográficas

- Barriga F.J.A.S., Carvalho D., Ribeiro A. (1997): Introduction to the Iberian Pyrite Belt. Society of Economic Geologist Neves Corvo Field Conference, Guidebook Series.
- Brown, W. C., Dietrich, M., Latimer, M. (2004): Assessing the impact of thickness on the performance of stucco cladding. Technical Series 04-123. Research Highlight. Ottawa: Canada Mortgage and Housing Corporation.
- Chindaprasirt P., Chareerat T., Sirivivatnanon V. (2007): Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Cement & Concrete Composites* 29 pp 224-229.
- Davidovits, J. (1979): Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites. SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, pp.151-154
- Davidovits, J. (1991): Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 37, pp. 1633-1656.
- Davidovits, J. (1994): Properties of geopolymer. P.V. Krivenko (Ed.), *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Ukraine. pp. 131–149.
- Davidovits, J., (1999): Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. *Proceedings of geopolymer. International Conference*, França.
- Gomes, C. F. (1988): *Argilas – O que são e para que servem*, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian
- Granizo, M.L. (1998): *Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes*, Tese de Doutoramento, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha.
- INE, I.P. (2016): *Estatística dos Resíduos 2014*. Lisboa, Portugal.
- Osório, P. (2006): *Concepção de um Saferrom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, Guimarães.
- P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo e S. J. van Deventer, (2007): Geopolymers Technology: The current state of art, *Advances in Geopolymer Science & Technology*, *J Mater Sci* (2007) 42, pp. 2917-2933.
- Palomo A., Grutzeek M., Blanco M. (1999): Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the future. *Cement and Concrete Research* 29 (1999). pp 1323-1329.
- Palomo, A., Alonso, A. (2001): *Calorimetric Study of Alkaline Activation of Calcium Hydroxide – Metakaolin Solid Mixtures*. *Cement and Concrete Research*.
- Pinto, A.T. (2002): *Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina (Geopolímerização)*, *Construção Magazine* nº 3, ISSN 1645-1767, pp 16-22
- Pinto, A.T. (2004): *Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino*. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho, Guimarães.

Provis, J. L., Deventer, J. S. J. Van d. (2009): Geopolymers - structure, processing, properties and industrial applications. Woodhead publishing.

Nugteren H., Izquierdo M. (2009): High Streng Geopolymers Produced from Coal Combustion Fly Ash. Global NEST Journal, Volume: 11. pp 155-161.

Terroso, Denise Lara (2005): Argilas/ Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia (Dissertação de Mestrado). Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Torgal, F., Castro Gomes, J. P., Jalali, S. (2005): Tendências no Desenvolvimento Sustentável: Investigação sobre o desenvolvimento de ligantes de baixas emissões a partir de resíduos de minas. Engenharia. pp. 281-285. Universidade da Beira Interior. Covilhã, Portugal.

Torgal, F., Jalali, S. (2009): Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland. Ingenium: revista da ordem dos engenheiros, Portugal, Ordem dos engenheiros, pp.66-68.

Torgal, F., Jalali, S. (2010): Cimento Portland versus ligantes geopoliméricos: Durabilidade e desempenho ambiental. Revista Teoria e Prática da Engenharia Civil, Editora Dunas, Brasil, Vol.10, nº 15, pp.1-9.

Torgal, F., Jalali, S. (2011): A sustentabilidade dos materiais de construção. Edição TecMinho, 460 pág., Guimarães, Portugal.

Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camões, A.F., Jamshidi, M., Ding, Y. (2012): Durability of alkali-activated binders. A clear advantage over Portland cement or an unproven issue. Construction and Building Materials. Vol.30, 400-405.

Valenzuela, A., Donaire, T., Pin, C., Toscano, M., Hamilton, M.A., Pascual, E.(2011): Geochemistry and U-Pb dating of felsic volcanic rocks in the Riotinto-Nerva unit, Iberian Pyrite belt, Spain: Crustal thinning, progressive crustal melting and massive sulphide genesis KJournal of the Geological Society, 168 (3), pp. 717-732.

Vasconcelos, E. (2010): Reabilitação de estruturas de betão com recurso a geopolímeros e fibras de carbono. Dissertação de Mestrado. Universidade Do Minho. Guimarães, Portugal.

Velho, J. L. (1993): Caracterização, beneficiação e avaliação de caulinos portugueses para a indústria do papel. Dissertação de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 364 p.

Xu, H., Van Deventer, J.S.J., (2000): The Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, International Journal of Mineral Processing, nº 59, Elsevier Science