



Universidade de
Aveiro
Ano 2023

**João Luís Tavares
Marques**

**Influência da adição de conchas de ostras nas
propriedades mecânicas e de adsorção de
geopolímeros**



Universidade de
Aveiro
Ano 2023

**João Luís Tavares
Marques**

**Influência da adição de conchas de ostras nas
propriedades mecânicas e de adsorção de
geopolímeros**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação da Doutora Slavka Carvalho Andrejkovičová, Investigadora Principal do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e sob coorientação do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família, por todo o apoio, incentivo e carinho demonstrados ao longo desta jornada.

o júri

presidente

Prof. Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Orientador

Doutora Slavka Carvalho Andrejkovičová
Investigadora Principal da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Tomar

agradecimentos

Apesar deste trabalho ser fruto do esforço individual, seria impossível realizá-lo sem a contribuição de várias pessoas, que foram essenciais para o seu sucesso.

Quero expressar o meu sincero agradecimento à Doutora Slavka Carvalho Andrejkovičová pela orientação técnica e científica fornecida. A sua orientação, incentivo e boa disposição foram fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Professor Doutor Fernando Rocha, meu coorientador, agradeço imensamente pela oportunidade concedida e pelo compartilhamento generoso do seu vasto conhecimento, sempre disponível para ajudar.

Um agradecimento especial à Engenheira Denise Terroso, cujo apoio e conhecimento foram fundamentais na vertente laboratorial. A sua simpatia e dedicação para com os alunos foram muito inspiradoras.

À Engenheira Cristina Sequeira, o meu agradecimento pelo apoio nas análises químicas e no auxílio com a SEM (Microscopia Eletrónica de Varrimento). Sem esquecer a sua extrema simpatia.

À Doutora Daniela Římnáčová, do Instituto de Estruturas Geológicas e Mecânica da Academia de Ciências Checa, agradeço pelo apoio no ensaio de porosidade e pela valiosa ajuda no tratamento dos dados.

À Engenheira Maria Figueiredo, agradeço pela disponibilidade e auxílio no ensaio de resistência mecânica.

À Engenheira Luciana Rocha e ao Doutor Gil Gonçalves, o meu reconhecimento pelo conhecimento transmitido e ajuda na microtomografia de Raios X.

À aluna de Erasmus do Dgeo Omaira Karoui, pela ajuda na realização do ensaio de adsorção de azul de metileno e na interpretação e tratamento dos dados obtidos. Sem a sua ajuda não seria possível a realização deste ensaio fundamental neste trabalho. Sem esquecer a sua simpatia e boa disposição contagiantes que tornaram o ensaio mais fácil.

Um enorme agradecimento à minha família, amigos e colegas, cujo apoio e incentivo foram fundamentais ao longo deste trabalho.

Por último, um agradecimento ao Departamento de Geociências e a todos os docentes e funcionários, por proporcionarem um ambiente acolhedor e propício à aprendizagem, tornando o departamento um espaço extremamente acolhedor e facilitador do trabalho.

palavras-chave

Geopolímero, geopolimerização, concha de ostra, metacaulino, adsorção de azul de metileno.

resumo

Este estudo concentra-se no desenvolvimento de geopolímeros à base de conchas de *Crassostrea gigas* como uma alternativa sustentável aos materiais tradicionais de construção, como o cimento Portland, conhecido por sua alta emissão de CO₂ durante a produção (emitem-se 0,66 a 0,82 kg de CO₂ por cada tonelada produzida).

Considerando a enorme quantidade de conchas de ostra geradas como subproduto da indústria, com mais de 3,8 milhões de toneladas apenas em 2016 de ostras do género *Crassostrea*, surge a urgência em encontrar usos eficientes para este material. Os geopolímeros, propostos como alternativa, visam oferecer uma solução mais sustentável.

Este trabalho pretende desenvolver geopolímeros à base de conchas com propriedades comparáveis ou superiores aos geopolímeros convencionais de metacaulino.

Foram realizados testes de compressão em intervalos de 7, 14, 30, 50 e 90 dias, análises de adsorção de azul de metileno, porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), caracterização mineralógica e química, além de análises detalhadas por SEM e microtomografia de raio X.

Os resultados revelaram formulações de geopolímeros com resistência à compressão comparável e, em alguns casos, superior aos geopolímeros de metacaulino. Além disso, as amostras apresentaram capacidade de adsorção de azul de metileno igualmente comparável ou superior a alguns estudos disponíveis na literatura para materiais semelhantes.

keywords

Geopolymer, geopolymerization, oyster shell, metakaolin, methylene blue adsorption.

abstract

This study focuses on the development of geopolymers based on shells of *Crassostrea gigas* as a sustainable alternative to traditional construction materials such as Portland cement, known for its high CO₂ emissions during production (emitting 0.66 to 0.82 kg of CO₂ per ton produced). Considering the enormous quantity of oyster shells generated as a byproduct of the industry, with over 3.8 million tons in 2016 alone from oysters of the genus *Crassostrea*, there is an urgent need to find efficient uses for this material. Geopolymers, proposed as an alternative, aim to provide a more sustainable solution.

This work aims to develop shell-based geopolymers with properties comparable or superior to conventional metakaolin geopolymers. Compression tests were carried out at intervals of 7, 14, 30, 50, and 90 days, along with methylene blue adsorption analyses, mercury intrusion porosimetry (MIP), mineralogical and chemical characterization, as well as detailed analyses by SEM and X-ray microtomography.

The results revealed geopolymers formulations with compressive strength comparable and, in some cases, superior to metakaolin geopolymers. Additionally, the samples exhibited methylene blue adsorption capacity that was equally comparable or superior to some available studies in the literature for similar materials.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Organização da dissertação	3
2. Estado de arte	5
2.1. Historial de trabalhos desenvolvidos na adição de conchas de ostras nas formulações de materiais de construção	5
2.2. Enquadramento Histórico	6
2.3. Conceito de Geopolímero	7
2.4. Geopolimerização	9
2.5. Propriedades dos geopolímeros	11
2.5.1. Estabilidade química e resistência a ácidos	12
2.5.2. Capacidade de Retenção e Adsorção de Resíduos Tóxicos	13
2.5.3. Resistência a Fogo e Altas temperaturas	15
2.5.4. Reações Alcalis-Agregado	16
2.6. Aplicações dos geopolímeros	17
2.6.1. Aplicações na construção	18
2.6.1. Aplicações na aviação e indústria naval	19
2.6.2. Aplicações na indústria automóvel	20
3. Enquadramento Geográfico e Geológico da argila utilizada nas formulações de geopolímero	21
3.1. Enquadramento Geográfico	21
3.2. Enquadramento Geológico	22
4. Materiais utilizados	25
4.1. Materiais Aluminossilicatados	25
4.1.1. Caulino	25
4.1.2. Metacaulino	27
4.2. Ativadores alcalinos	29
4.2.1. Silicato de sódio	29
4.2.2. Hidróxido de sódio	30
4.3. Aditivos	31
4.3.1. Conchas de Ostra	31
4.4. Preparação de formulações de geopolímeros	35
5. Métodos utilizados	39
5.1. Análise Mineralógica	39
5.1.1. Difração de Raio X	39
5.2. Análise Química	41
5.2.1. Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)	41

5.3. Microscópio eletrônico de varrimento (SEM)	43
5.4. Ensaio de Porosidade	45
5.4.1. Método de caracterização usando gás	45
5.4.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)	46
5.5. Microtomografia de Raio X	47
5.6. Ensaio de Compressão Uniaxial	49
5.7. Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno	50
5.7.1. Adsorção	50
5.7.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	51
5.7.3. Procedimento realizado	53
5.7.4 Teoria das isotermas de adsorção	56
6. Resultados e Interpretação	59
6.1. Análise DRX	59
6.2. Análise FRX	65
6.3. SEM/EDS	66
6.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)	70
6.4.1 Porosidade e Superfície Específica	70
6.4.2. Distribuição do tamanho dos poros	72
6.4.3. Morfologia dos Poros	76
6.5. Microtomografia de Raio X	78
6.6. Ensaio de Compressão Simples	83
6.7. Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno	87
6.8. Tabela síntese dos ensaios realizados	93
7. Considerações Finais	97
7.1. Conclusão	97
7.2. Trabalhos Futuros	98
Referências Bibliográficas	99
Anexos	107
I- Isotermas do Ensaio de Adsorção	107
II- Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)	116
III Difratogramas	132

Índice de Figuras

Figura 1- Destino das conchas de ostras após o seu cultivo.....	2
Figura 2- Diagrama do processo de criação de um geopolímero	8
Figura 3- Tipos de poli(sialatos)	9
Figura 4- Esquema explicativo do processo de geopolimerização	11
Figura 5- Estudo da quebra da estrutura de ligantes após a adição de 5 % de HCl e H ₂ SO ₄ , realizado por Davidovits	13
Figura 6- Eficiência de retenção de metais pesados na estrutura de geopolímeros	14
Figura 7- Temperatura de Fusão de diferentes geopolímeros	15
Figura 8- Teste de expansibilidade resultante da reação de alcalis-agregado, de acordo com a norma ASTM C227 bar expansion entre um geopolímero de poli(sialate-siloxo) e Cimento Portland	16
Figura 9- Esquema geral de aplicações em função do rácio atómico Si:Al	18
Figura 10- A) Localização do depósito São Vicente de Pereira em Portugal, B) Localização da Antiga Freguesia de São Vicente de Pereira Jusã, agora em união com as freguesias de Ovar, São João, Arada, C) Vista aérea do Depósito de São Vicente de Pereira Jusã.....	21
Figura 11- Localização da Faixa Blastomilonítica de Oliveira de Azeméis.....	23
Figura 12- A) Geologia Regional da zona onde se insere o depósito de São Vicente de Pereira Jusã, B) Principais ocorrências de caulino no NW de Portugal, com a localização do depósito de São Vicente de Pereira Jusã	24
Figura 13-- Estrutura Esquemática da caulinite	26
Figura 14- A) Caulino Vicente Pereira antes do processo de calcinação, B) Caulino Vicente Pereira após o processo de calcinação.	27
Figura 15- A) Difrátograma do caulino Vicente Pereira (VP), B) Difrátograma do metacaulino.	29
Figura 16- Silicato de Sódio da marca Merck KGaA.	30
Figura 17- Hidróxido de Sódio da marca Fisher Scientific.....	31
Figura 18- Localização do antigo local de produção de ostras	32
Figura 19-Conchas de Ostra Crassostrea gigas.....	32
Figura 20- Diagrama de processamento das conchas de ostra.	33
Figura 21- Localização da proveniência das conchas com a referência BR.....	34
Figura 22- Difrátogramas das conchas de ostra.....	35
Figura 23- A) Amostras colocadas recentemente no molde de silicone, B) Amostras após o período de 24 horas, prontas para a desmoldagem.	37
Figura 24- Exemplos de geopolímeros elaborados.....	38
Figura 25- Esquema de um difratómetro.....	40
Figura 26- Difratómetro Philips/Panalytical, modelo X'Pert-Pro MPD, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.....	41
Figura 27- Esquema de funcionamento de um Espectrómetro.....	42
Figura 28- Espectrómetro Panalytical, modelo Axios, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.	42
Figura 29- Esquema com os principais componentes de um MEV.....	44
Figura 30- MEV do Departamento de Geociências.....	45
Figura 31- Microtomógrafo Skyscan 1275 da Bruker.	47
Figura 32- Aspeto da amostra no interior do microtomógrafo sujeita ao feixe de Raio X	48
Figura 33- Reconstrução de um objeto pela aquisição de várias radiografias.....	48
Figura 34- A) Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AC-IC 100, B) Ensaio de resistência à compressão uniaxial de uma amostra.....	49
Figura 35- Espectrofotómetro Shimadzu UV-1280 do Departamento de Geociências.	52
Figura 36- Esquema de funcionamento de um espectrofotómetro	52
Figura 37- A) Amostras em solução a agitar durante o ensaio, B) Tubos com solução retirada periodicamente para ser centrifugada e lido o seu valor de absorbância, posteriormente	54

Figura 38- Aspetto visual da diminuição da intensidade do azul da solução das amostras com o decorrer do ensaio.	55
Figura 39- Sal que se formou à superfície dos geopolímeros.	59
Figura 40- Difratoograma do sal formado à superfície das amostras.	60
Figura 41- Difratoogramas da amostra 100 MK.	61
Figura 42- Difratoogramas da amostra 80MK GNZ.	61
Figura 43- Difratoogramas da amostra 80MK GNZ (500-850).	62
Figura 44- Difratoogramas da amostra 80MK BR.	62
Figura 45- Difratoogramas da amostra 80MK BR (500).	63
Figura 46- Difratoogramas da amostra 80MK-400.	63
Figura 47- Difratoogramas da amostra 80MK-400 (500-850.)	64
Figura 48-Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 100 MK.	67
Figura 49- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK GNZ.	67
Figura 50- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-400-(500-850).	68
Figura 51- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-BR-(500-850).	68
Figura 52- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK GNZ- (500-850).	69
Figura 53- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-400.	69
Figura 54- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-BR.	70
Figura 55- Distribuição do tamanho dos poros na amostra 100 MK.	73
Figura 56- A) Volume total de mesoporos, macroporos e poros grosseiros na amostra 100 MK, B) Percentagem de mesoporos(azul), macroporos (laranja) e poros grosseiros (cinzento) da amostra 100 MK.	73
Figura 57- Distribuição do tamanho dos poros na amostra 80MK-400.	74
Figura 58- A) Volume total de mesoporos, macroporos e poros grosseiros na amostra 80-400, B) Percentagem de mesoporos, macroporos e poros grosseiros da amostra 80MK-400.	74
Figura 59- Distribuição do tamanho dos poros na amostra 90MK-BR-(500-850).	75
Figura 60- A) Volume total de mesoporos, macroporos e poros grosseiros na amostra 90MK-BR-(500-850), B) Percentagem de mesoporos, macroporos e poros grosseiros da amostra 90MK-BR-(500-850).	75
Figura 61- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 100 MK.	76
Figura 62- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 90-GNZ.	77
Figura 63- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 85-GNZ.	77
Figura 64- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 80-GNZ.	78
Figura 65- Microtomografia de Raio X da amostra 100 MK.	80
Figura 66- Microtomografia da amostra 80MK-BR-(500-850).	81
Figura 67- Microtomografia da amostra 80MK-BR.	82
Figura 68- Resistência à compressão simples das amostras GNZ.	84
Figura 69- Resistência à compressão simples das amostras 400.	85
Figura 70- Resistência à compressão simples das amostras BR.	86
Figura 71- Gráfico de concentração vs absorvância usado para elaborar a curva de calibração a fim de encontrar o coeficiente de absorção.	88
Figura 72- Percentagem de remoção de azul de metileno das amostras de geopolímero em função do tempo, para 0,1g de amostra e 10 ppm de concentração de azul de metileno.	89
Figura 73- Isoterma de Langmuir e Freundlich da amostra 100 MK.	90

Índice de Tabelas

Tabela 1- Evolução da química de aluminossilicatos	7
Tabela 2- Classificação dos minerais argilosos.....	26
Tabela 3- Teores químicos do caulino Vicente Pereira (C-VP) e do metacaulino (MK-VP).	28
Tabela 4- teores químicos das conchas provenientes da Gafanha da Nazaré (C. Ostra Gafanha da Nazaré) e do Brasil (C. Ostra Brasileira).	34
Tabela 5- Formulações de geopolímeros realizadas com diferentes proporções de metacaulino (MK) e concha de ostra	36
Tabela 6- Formas da equação de Langmuir	56
Tabela 7- Composição Mineralógica das amostras e da eflorescência encontrada na superfície dos geopolímeros.	64
Tabela 8- Teores químicos das amostras elaboradas.....	65
Tabela 9- Propriedades texturais das amostras.....	71
Tabela 10- Síntese dos dados retirados das isotermas de Langmuir e Freundlich	91
Tabela 11- Bibliografia de trabalhos de adsorção de azul de metileno desenvolvidos	93
Tabela 12- Tabela síntese com os resultados obtidos nos ensaios e técnicas de caracterização deste trabalho	93

1. Introdução

A presente dissertação foi realizada no âmbito do programa de Mestrado em Engenharia Geológica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e intitula-se “Influência da adição de conchas de ostras nas propriedades mecânicas e de adsorção de geopolímeros”.

Com a crescente preocupação com uma sociedade cada vez mais sustentável, tem surgido um esforço de entidades governamentais em apostar em energias mais limpas, meios de transporte mais sustentáveis e até mesmo materiais de construção com uma pegada ecológica menor. Neste sentido cresceu o interesse na investigação em materiais de construção alternativos, onde se inserem os geopolímeros, face aos convencionais, como é o caso do Cimento Portland (CP). A produção de Cimento Portland implica de emissões de CO₂ que vão dos 0,66 kg aos 0,82 kg por cada quilograma produzido (Huntzinger & Eatmon, 2009; Li et al., 2011; Peng et al., 2012; Turner & Collins, 2013). Este dado aliado ao facto de o cimento ser um dos constituintes do betão, que é o material de construção mais utilizado do mundo (com um consumo anual de cerca de 1 m³ por pessoa), fazem do CP um grande responsável pelas emissões antropogénicas de carbono (Gartner, 2004). Estima-se que o CP contribua com valores a rondar os de 5-7 % das emissões de CO₂ de origem antropogénica, sendo assim um dos fatores responsáveis para o agravamento do efeito de estufa (Huntzinger & Eatmon, 2009; Meyer, 2009; Turner & Collins, 2013).

A utilização de geopolímeros em virtude do CP garante, de uma forma geral, uma redução de emissões de CO₂ em cerca de 80 % ou até superior. Contudo é importante ter em conta que esta redução vai depender sempre do tipo de formulação e a aplicação a que se destina determinado geopolímero (Duxson et al., 2007a). Os baixos custos energéticos e emissões reduzidas de CO₂, aliados ao facto dos geopolímeros garantirem um desempenho comparável ao CP numa variada gama de aplicações, fazem destes materiais uma alternativa viável face ao CP (Duxson et al., 2007a).

De acordo com Davidovits (1991), os geopolímeros definem-se como materiais inorgânicos aluminossilicatados amorfos, geralmente produzidos à temperatura ambiente ou também a temperaturas ligeiramente elevadas, pela reação de um pó de aluminossilicato com ativadores alcalinos, como o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH). Como se denota pela definição descrita por Davidovits (1991), a base da criação de geopolímeros implica sempre a utilização de um material rico em silício (Si) e alumínio (Al). Isto faz com que inúmeros materiais sejam utilizados por investigadores na criação de geopolímeros, como é o caso do metacaulino, argilas caulínicas, cinzas volantes, escórias, entre outros (Pacheco-Torgal et al., 2008a, 2008b).

Tendo em conta a premissa anterior, da utilização e incorporação de diferentes materiais nas formulações de geopolímeros, surge este trabalho que se propõe em utilizar conchas de ostras como aditivo em formulações de geopolímeros de metacaulino. A escolha pela utilização de conchas de ostras, como aditivo, surgiu devido às potenciais implicações ambientais e incremento das qualidades dos geopolímeros. As implicações ambientais recaem no facto de nos últimos anos a aquacultura de ostras ter vindo a aumentar, estimando-se que só no ano de 2016, foram produzidas 438 milhões de toneladas de ostra a nível mundial (Silva et al., 2019). Olhando para o mercado de produção de ostras, a espécie com maior peso neste setor intitula-se *Crassostrea gigas* (a espécie

objeto de estudo neste trabalho), também conhecida como ostra do Pacífico. As ostras do género *Crassostrea*, no ano de 2016, atingiram uma produção aproximada de 4,864 milhões de toneladas, sabendo que 70% do seu peso corresponde apenas à concha, foram gerados 3,4 milhões de toneladas de casca de ostra (FAO, 2018; Silva et al., 2019). Estas cascas acabam por entrar em estado de decomposição, originando maus odores, atraindo insetos e produzindo gases como o amoníaco (NH₃) e o sulfureto de hidrogénio (H₂S), sendo assim um grave problema para a saúde pública (Mata et al., 2019; Zhang et al., 2023a). Logo é do interesse tentar encontrar aplicações para este resíduo resultante da aquacultura de ostras, uma vez que existe uma grande parte deste resíduo que não é aproveitado e acaba disposto em terrenos ou é descarregado de forma massiva no oceano, como se pode observar pela Figura 1.

Outra das preocupações ambientais recai sobre o facto, de atualmente, as indústrias serem sujeitas a procurar soluções mais sustentáveis nas suas políticas de eliminação e armazenamento de materiais e substâncias, contendo metais pesados, resultantes da sua atividade. A opção mais comum, o Cimento Portland, apesar de conseguir reter metais tóxicos e radioativos, fá-lo, mas com um custo incomportável para as indústrias (Khale & Chaudhary, 2007). Surge assim o interesse num material como os geopolímeros, que garante um aprisionamento na sua estrutura tridimensional de metais pesados e que se revela muito eficaz em imobilizar resíduos nucleares, mas com custos menores em relação às alternativas existentes (Davidovits, 1991; Khale & Chaudhary, 2007).

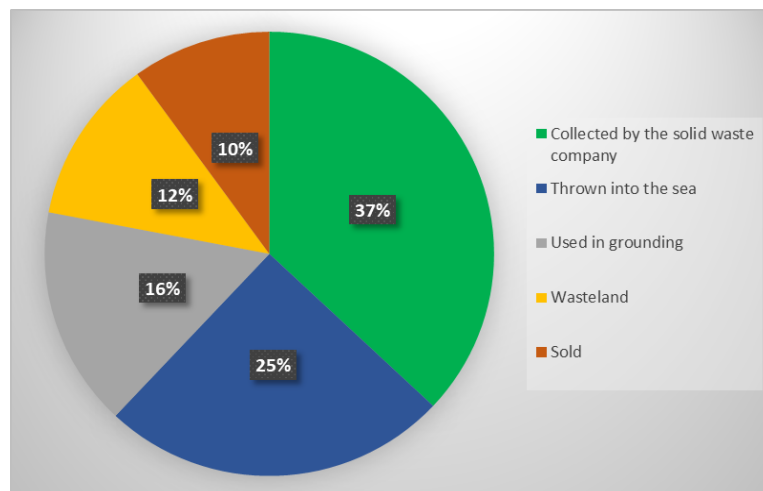


Figura 1- Destino das cascas de ostras após o seu cultivo. Adaptado de (Silva et al., 2019).

1.1. Objetivos

Como já foi revelado anteriormente, este trabalho para além de pretender dar um novo uso às conchas de ostras, resultantes da atividade de aquacultura, propõe-se ainda em:

- ✓ Caracterizar mineralógica e quimicamente formulações de geopolímero com concha de ostra *Crassostrea gigas*;
- ✓ Determinar as formulações ideais para o desenvolvimento de geopolímeros duráveis;
- ✓ Determinar a resistência mecânica de geopolímeros com concha de ostra *Crassostrea gigas*
- ✓ Determinar a capacidade de adsorção de geopolímeros desenvolvidos com concha de ostra *Crassostrea gigas*, através do ensaio do azul de metileno, e posterior comparação com bibliografia disponível.

1.2. Organização da dissertação

A dissertação encontra-se organizada em oito capítulos:

- ✓ O capítulo 1 introduz o tema da dissertação, os objetivos que se pretendem alcançar e faz uma descrição sintética dos restantes capítulos a apresentar.
- ✓ O capítulo 2 descreve o estado de arte, com exposição de trabalhos prévios acerca da utilização de ostras em materiais de construção e uma contextualização histórica dos geopolímeros. São ainda apresentados conceitos fundamentais dos geopolímeros como: definição de geopolímero, processo de geopolimerização, propriedades e aplicações.
- ✓ O capítulo 3 diz respeito ao enquadramento geográfico e geológico de onde é proveniente a argila utilizada como matriz neste trabalho.
- ✓ O capítulo 4 descreve os materiais utilizados para a conceção dos geopolímeros e apresenta as respetivas formulações.
- ✓ O capítulo 5 descreve os métodos utilizados para a caracterização dos geopolímeros elaborados.
- ✓ O capítulo 6 corresponde à análise dos resultados obtidos e a interpretação dos mesmos.
- ✓ O capítulo 7 apresenta as considerações finais e possíveis trabalhos futuros.

2. Estado de arte

2.1. Historial de trabalhos desenvolvidos na adição de conchas de ostras nas formulações de materiais de construção

Ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidos alguns trabalhos com a finalidade de verificar as potencialidades da utilização de conchas de ostras como aditivo em materiais de construção. Este interesse na utilização de conchas de ostras surgiu, visto que o uso de compostos ricos em cálcio, como um aditivo em geopolímeros, tem se revelado um sucesso no incremento das suas propriedades (Chindaprasirt et al., 2018; Nasaeng et al., 2022). Contudo a principal fonte de cálcio utilizada tem sido o Cimento Portland, que como foi descrito anteriormente, é uma alternativa pouco sustentável, daí procurarem-se outros materiais ricos em cálcio como as conchas de ostras ($\text{CaO} > 90\%$) (Nasaeng et al., 2022).

De acordo com Zhang et al. (2023a), existem trabalhos prévios em que as conchas de ostras são utilizadas como um substituto do cimento e onde são avaliadas as suas implicações para as propriedades das formulações de betão. Ainda segundo o mesmo autor, a utilização de conchas acontece, pois, a principal fase cristalina destas trata-se de calcite, logo o pó de ostra pode ser utilizado como substituto do calcário nas formulações de cimento e betão. Han et al. (2022) estudaram a utilização de pó de casca de ostra e escória granulada de alto-forno como substitutos do cimento para produzir betão mais sustentável. Este trabalho concluiu que a adição de pó de ostra, fez com que a reação de hidratação da mistura, nas primeiras 24 horas, fosse acelerada. O trabalho de Her et al. (2021) concluiu que a casca de ostra moída se revelou um substituto viável para a preparação de cimento, face ao calcário. De acordo com Song et al. (2022), a utilização de pó de casca de ostra como agregado no betão, incrementou as suas propriedades de resistência à corrosão e água.

Segundo Zhang et al. (2023b), os trabalhos de investigação relacionados a conchas de ostras concentram-se essencialmente, em estudar o seu efeito em betão à base de Cimento Portland. Trabalhos relacionados ao estudo do efeito de conchas de ostras em materiais ativadas alcalinamente (AAM) e geopolímeros ainda são muito reduzidos sendo, portanto, um tema ainda pouco explorado.

Nasaeng et al. (2022), exploraram a utilização de uma pasta de pó de concha de ostra e betão reciclado, quando aditivado a geopolímeros à base de pedra-pomes. Este estudo concluiu que o betão reciclado, juntamente com o pó de concha de ostra, providencia iões de cálcio que participam na reação e formam um gel designado como CASH (silicato de cálcio hidratado, modificado com alumínio), que contribui para melhorar as propriedades mecânicas da formulação. Os investigadores Yang & Jang (2020), aplicaram conchas de ostra calcinada como um ativador alcalino para estudarem escórias ativadas alcalinamente. A realização deste trabalho levou os seus autores a descobrir que pequenas doses de conchas de ostra calcinada contribuíam para refinar os poros e melhorar as propriedades mecânicas dos AAM. No trabalho de Djobo et al. (2016), foram criadas

amostras contendo bauxite e conchas de ostra calcinada. As conclusões deste trabalho foram as seguintes: A utilização de bauxite e conchas de ostra calcinada pode substituir, parcialmente, cinzas pozolânicas na concepção de geopolímeros à base de pozolanas. O recurso a pequenas porções de bauxite ou conchas de ostra calcinada, em virtude de pozolanas, contribuiu para aumentar a força de compressão ao fim de 28 dias.

2.2. Enquadramento Histórico

Na sequência de incêndios devastadores em França entre os anos de 1970 a 1973, que envolveram plásticos orgânicos comuns, surgiu o interesse em criar materiais plásticos que fossem não inflamáveis e não combustíveis. Este interesse na investigação de novos materiais teve um responsável, sendo este o cientista e engenheiro francês Joseph Davidovits, que fundou uma empresa em 1972 denominada CORDI-GÉOPOLYMÈRE com esse objetivo em mente. Davidovits começou então a procurar em desenvolver novos materiais poliméricos inorgânicos, cuja sua investigação o levou a observar que condições simples hidrotermais eram o que ditava a síntese de alguns plásticos orgânicos e de minerais resistentes ao calor como feldspatoides e zeólitos (Davidovits, 2002). Perante estas observações, Davidovits desenvolveu materiais aluminossilicatados com estrutura tridimensional semi-cristalinos a amorfos, resultantes da reação de hidroxilação e policondensação de produtos minerais como argila, escória, cinzas volantes e pozolanas em ativação alcalina abaixo de temperaturas de 160 °C. A esta nova classe de materiais Davidovits apelidou-os, no ano de 1976, de polisialatos, mudando posteriormente o seu nome, ano de 1978, para geopolímeros (Davidovits, 2002; Khale & Chaudhary, 2007).

A descoberta de Davidovits dos geopolímeros foi possível graças à contribuição de trabalhos anteriores desenvolvidos na área dos produtos ativados alcalinamente e da química de aluminossilicatos, como se pode observar pela Tabela 1. Nos anos de 1930, materiais como o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (materiais essenciais para a geopolimerização), eram utilizados para testar escória metalúrgica a fim de determinar se endureceria quando adicionada ao Cimento Portland. Em 1940, Purdon, um cientista belga que se dedicava a estudar e testar estes mecanismos de teste de escória, descobriu que a adição de produtos alcalinos à escória, levou à formação de um novo material ligante de rápido endurecimento. Nos anos 50, Victor Glukhovsky, um cientista que trabalhava na antiga União Soviética no Instituto de Engenharia Civil de Kiev (KICE), estudou os problemas da ativação alcalina de escórias. Entre as décadas de 60 e 70, Glukhovsky teve descobertas significativas ao identificar silicato de cálcio hidratado (CSH) e aluminossilicato de cálcio e sódio hidratado (zeólitos) como produtos de solidificação (ligantes). Glukhovsky descobriu ainda que rochas e minerais argilosos reagem, quando em presença de produtos ricos em alcalis, para formar aluminossilicatos hidratados (zeólitos). Com estas descobertas Glukhovsky criou um tipo de betão denominado de *“soil silicate concretes”*, em 1959, e um novo ligante a que deu o nome de *“soil cements”*, em 1967 (Davidovits, 2020).

Tabela 1- Evolução da química de aluminossilicatos. Extraído de (Davidovits, 2020).

	Zeolite molecular sieve	Alkali-activation (slag)	Hydrosodalite (kaolin)	Geopolymer
1930			1934 : Olsen (Netherland)	
1940		1940 : Purdon (Belgium)	1945 : US Bureau of Standard (USA)	
	1945 : Barrer (UK)		1949 : Borchert, Keidel (Germany)	
1950	1953 : Barrer, White (UK)	1953: Trief Cement (USA)		
	1956 : Milton (USA)	1957: Glukovsky (Ukraine)		
		<i>soil-silicate concrete</i>		
1960			1963 : Howell (USA)	
			1964 : Berg & al. (USSR)	
			1969 : Besson & al. (France)	
1970			1972 : Davidovits (France)	1976 : Davidovits (IUPAC terminology)
			<i>Siliface Process</i>	1979 : Davidovits (France)
				<i>Geopolymer</i>

2.3. Conceito de Geopolímero

A palavra geopolímero é composta pelo prefixo “geo”, que significa terra em grego, referindo-se ao facto de este material possuir alumínio (Al) e silício (Si), os quais são muito abundantes na crosta terrestre. O sufixo “polímero” diz respeito ao facto dos geopolímeros serem polímeros inorgânicos que se policondensam, sendo formados por vários monómeros de Al e Si (Castillo et al., 2022).

Os geopolímeros são formados pela reação de um reagente alcalino com um material aluminossilicatado, que pode ser uma argila como o caulino, argila calcinada como metacaulino, cinzas volantes entre outros. Este processo pode ocorrer à temperatura ambiente ou a altas temperaturas. Os reagentes utilizados para desencadear a reação devem ser ricos em alcalis tais como: hidróxidos, silicatos, aluminatos, carbonatos ou ainda sulfatos alcalinos (Castillo et al., 2022). A Figura 2 apresenta um esquema simples do que é o processo de geopolimerização.

Os geopolímeros são, por vezes, denominados de precursores dos zeólitos, uma vez que à imagem dos zeólitos estes polímeros inorgânicos são constituídos por uma estrutura tridimensional tetraédrica formada por alumínio e silício. Contudo os zeólitos diferem dos geopolímeros no simples facto de este mineral do grupo dos tectossilicatos possuir uma estrutura cristalina organizada. Por seu lado os geopolímeros apresentam uma estrutura amorfa. Para os geopolímeros formarem uma estrutura cristalina, à semelhança dos zeólitos, têm de ser sujeitos a alta pressão (cerca de 200 KPa)

e temperatura (superior a 100 °C). Tendo em conta os pressupostos anteriores, pode se dizer que o processo de formação de geopolímeros funciona com uma “zeolitização”, onde a etapa de formação de estrutura cristalina não ocorre (Castillo et al., 2022).

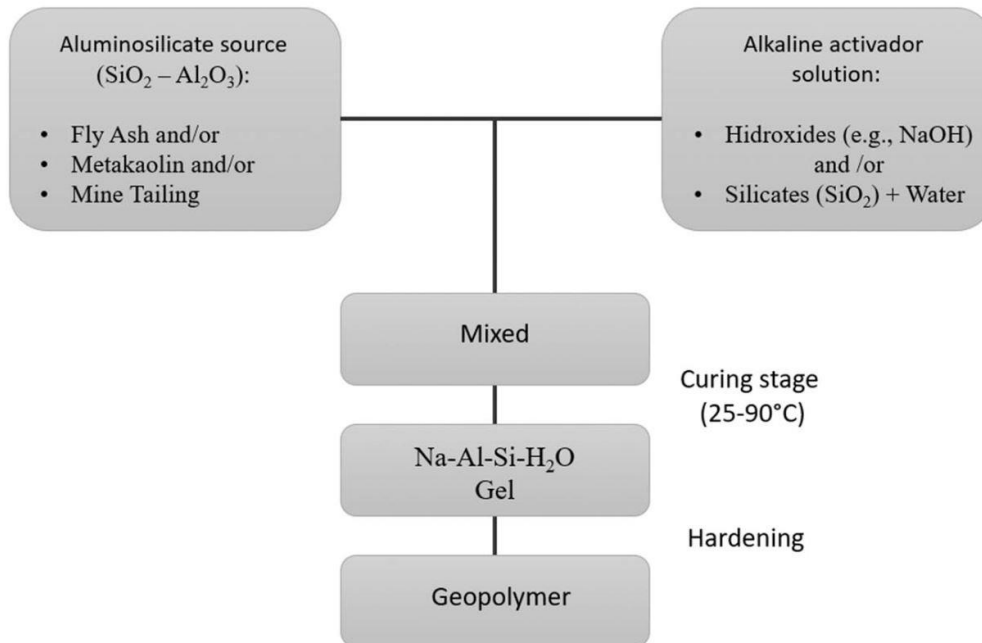


Figura 2- Diagrama do processo de criação de um geopolímero. Extraído de (Castillo et al., 2022).

Como já foi referido anteriormente, Davidovits designou primeiramente os geopolímeros de poli(sialatos) (Figura 3). Trata-se de uma designação química dos geopolímeros, onde sialato é uma abreviatura para o óxido de aluminossilicato. A rede cristalina dos sialatos caracteriza-se por apresentar tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que compartilham os oxigénios dos vértices. Estas redes necessitam de possuir na sua estrutura catiões como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , entre outros. Esta necessidade prende-se no facto de ter de se compensar o défice de carga eléctrica do Al^{3+} em coordenação tetraédrica (Davidovits, 2005; Fernandes, 2018). Os poli(sialatos) possuem a seguinte fórmula empírica:



O M na fórmula representa um catião que pode ser, por exemplo, potássio, sódio ou cálcio. O n diz respeito ao grau de policondensação e a letra z corresponde a números inteiros como 1,2,3 e números maiores que 3 (Davidovits, 1991, 2005)

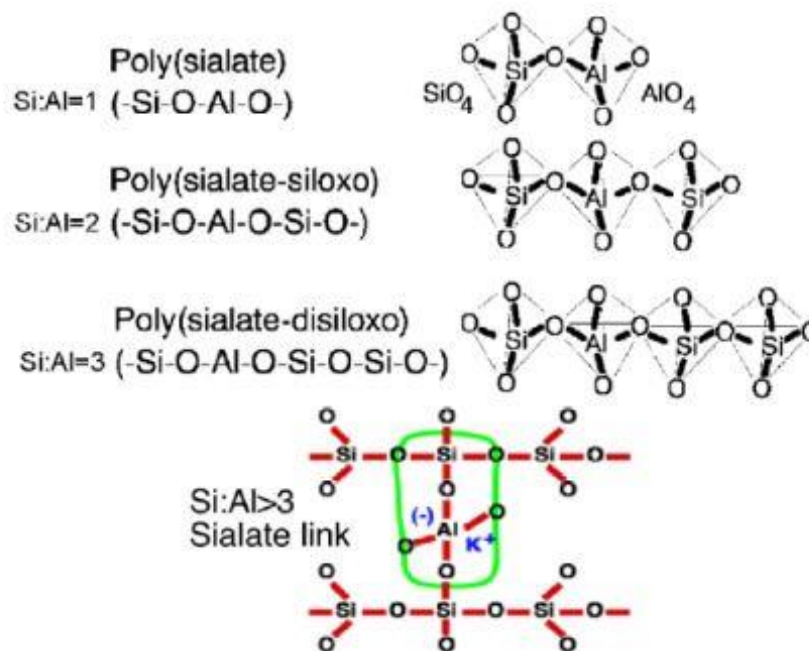


Figura 3- Tipos de poli(sialatos). Extraído de (Davidovits, 2005).

É importante referir que alguns autores descrevem os geopolímeros como materiais ativados alcalinamente (AAM), contudo isto não é verdade. De acordo com Davidovits (2018), AAM e geopolímeros são dois conceitos quimicamente distintos. Os AAM são materiais formados por ativação de um produto, geralmente, rico em cálcio. Esta ativação alcalina vai induzir à formação de silicato de cálcio hidratado (CSH) ou produtos como o aluminossilicato de sódio hidratado (NASH-sigla inglesa) e o aluminossilicato de potássio hidratado (KASH-sigla inglesa). Estes produtos hidratados organizam-se apenas em monómeros ou dímeros, ou seja, não se tratam, de polímeros. No caso dos geopolímeros, como já citado, estes classificam-se como polímeros inorgânicos que formam estruturas tridimensionais constituídas por vários monómeros de alumínio e silício.

2.4. Geopolimerização

O processo de geopolimerização é caracterizado por se dividir em várias etapas, onde as espécies aluminossilicatadas dos materiais precursores são dissolvidas, formando um gel, reorganizam-se, endurecem e começam a cristalizar, como se pode observar pela Figura 4 (Petermann et al., 2010).

Numa primeira etapa ocorre dissolução, quando o material fornecedor de aluminossilicatos entra em contacto com a solução alcalina. Nesta fase o pH alcalino do meio induz a quebra das ligações entre os átomos de silício, alumínio e oxigénio (Petermann et al., 2010). Esta hidrólise alcalina

(processo que consome água) vai produzir espécies aluminosas e silicatadas, que vão ser incorporadas na fase aquosa da reação. A fase aquosa poderá já conter silício, caso este seja um constituinte da solução alcalina ativadora da reação (Duxson et al., 2007b).

Numa etapa seguinte do processo de geopolimerização, forma-se uma mistura complexa de espécies siliciosas, aluminosas e aluminossiliciosas. Esta mistura caracteriza-se por ser uma solução supersaturada aluminossilicatada, o que leva à formação de um gel, à medida que os monómeros de alumínio e silício se ligam, através de condensação. O processo de “gelificação” liberta água, que anteriormente tinha sido consumida na fase de dissolução e estava contida nos poros do gel. O gel formado neste estágio da geopolimerização caracteriza-se por ter 2 fases distintas, com uma das fases sendo a componente aluminossiliciosas e a outra fase sendo a própria água. É importante referir que o tempo para a solução aluminossilicatada formar um gel, após a fase da dissolução, vai ser muito dependente do tipo de materiais precursores utilizados para desencadear o processo de geopolimerização, e das condições em que a geopolimerização ocorre (Duxson et al., 2007b).

Após a fase de “gelificação”, a solução aluminossilicatada continua a organizar-se e a tornar-se mais complexa ao formar estruturas tridimensionais de alumínio e silício dando assim origem a um novo material, conhecido como geopolímero. Estes rearranjos estruturais que ocorrem durante a geopolimerização vão determinar as microestruturas e distribuição dos poros dos novos geopolímeros, sendo determinantes para as suas propriedades físicas, como por exemplo, as propriedades mecânicas do material (Duxson et al., 2007b).

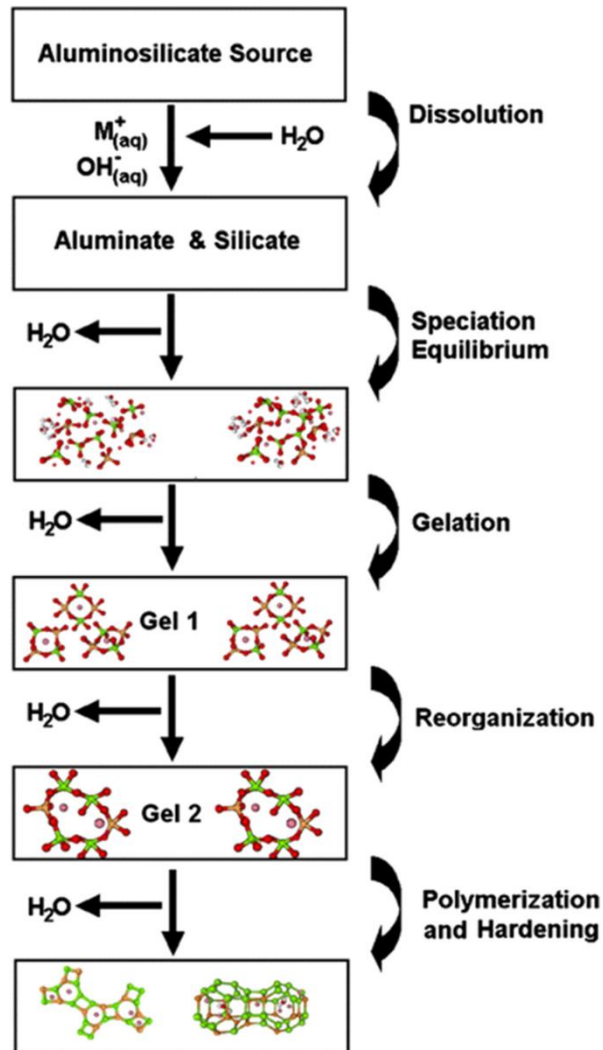


Figura 4- Esquema explicativo do processo de geopolimerização. Extraído de (Duxson et al., 2007b).

2.5. Propriedades dos geopolímeros

De acordo com Davidovits (1991, 1994) e segundo o trabalho posterior de outros autores, os geopolímeros possuem várias propriedades tais como: Resistência a diferentes ácidos e sulfatos, resistência a altas temperaturas e ao fogo, capacidade de retenção de resíduos tóxicos, elevada resistência mecânica, durabilidade e emissões de CO_2 reduzidas, em relação ao Cimento Portland. Contudo, como refere Duxson et. al (2007b), é importante salientar que as propriedades dos geopolímeros vão ser sempre dependentes das condições de concepção e do tipo de materiais precursores utilizados para a sua criação. Isto pode ser comprovado recorrendo à bibliografia disponível, como é o caso do trabalho de Khale & Chaudhary (2007), onde se estudam os fatores que influenciam a geopolimerização e como isso pode afetar as propriedades dos geopolímeros.

No artigo da autoria de Duxson et al. (2007b), são apresentadas mais algumas propriedades para além das já mencionadas, sendo estas:

- Resistência à abrasão;
- Tempo de endurecimento rápido;
- Baixa Retração e baixa condutividade térmica;
- Proteção contra a corrosão do aço presente no betão armado, devido ao seu pH alcalino que mantém um ambiente redutor em volta do aço, impedindo a entrada de substâncias que possam causar danos à estrutura metálica;
- Facilidade de aderência a diferentes superfícies como betão tanto fresco como antigo, aço, vidro, cerâmica;
- Não propenso a reações álcalis-agregado, que quando usado como aditivo de betão atribui estabilidade ao mesmo, não abrindo fissuras nem expandindo;
- Capacidade de reproduzir de forma precisa os detalhes do molde ou forma que se pretende usar no geopolímero. Isto significa numa reprodução fiel dos padrões, texturas ou características presentes no molde;

Tendo em conta as propriedades citadas, seguidamente serão descritas algumas dessas propriedades de forma mais detalhada.

2.5.1. Estabilidade química e resistência a ácidos

Os geopolímeros possuem uma boa resistência em meio ácido, quando comparado com outros materiais tais como o betão à base de Cimento Portland ou argamassas. De acordo com Davidovits, (1994) e Petermann et al., (2010) os geopolímeros possuem uma resistência maior a ataques ácidos em relação ao Cimento Portland, visto que não possuem altos teores de cálcio e pela maior estabilidade química. O facto de o Cimento Portland ter altos teores de cálcio faz com que este seja mais suscetível a ataques de sulfatos, pois o cálcio acaba por reagir com os sulfatos e forma gesso e etringite. Estes compostos são expansivos o que pode levar ao aparecimento de fissuras e deterioramento acelerado do betão formado por Cimento Portland.

Davidovits (1994), para comprovar esta resistência a ataques ácidos colocou amostras de geopolímero, Cimento Portland, e outros ligantes em presença de soluções de 5 % de ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). Os resultados desta experiência revelaram a destruição total das amostras à base de Cimento Portland. Por outro lado, as amostras de geopolímeros não registaram alterações significativas na massa, comprimento ou resistência à compressão (Fig. 5).

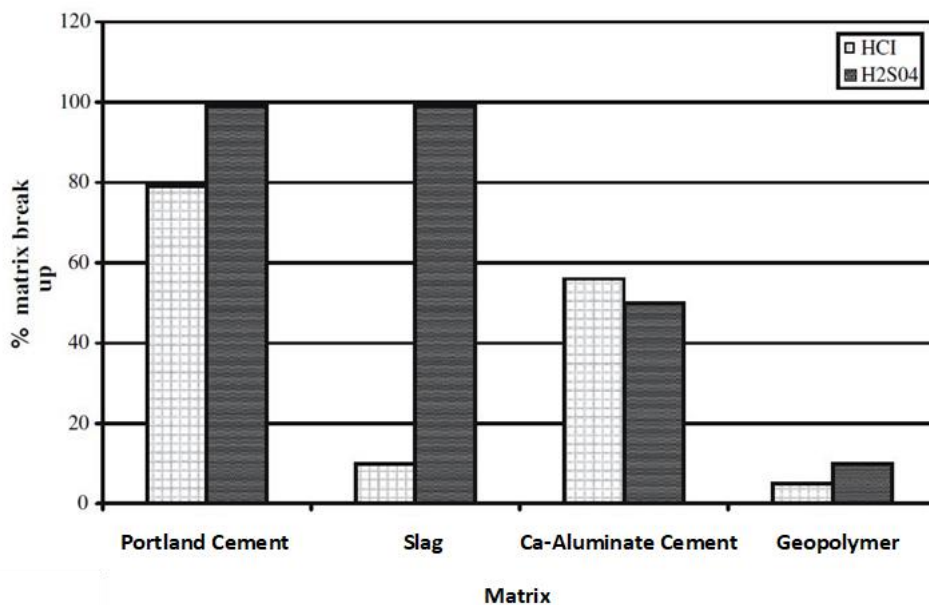


Figura 5- Estudo da quebra da estrutura de ligantes após a adição de 5 % de HCl e H2SO4, realizado por Davidovits. Extraído de (Khale & Chaudhary, 2007).

2.5.2. Capacidade de Retenção e Adsorção de Resíduos Tóxicos

Os geopolímeros apresentam um comportamento semelhante a minerais como os zeólitos e os feldspatoides. Esta similaridade explica o porquê da sua capacidade de imobilizar elementos tóxicos, que acabam por ficar aprisionados na estrutura tridimensional dos geopolímeros (Davidovits, 1994).

Davidovits (1994) refere um estudo realizado pelo Centro Canadano de Tecnologia Mineral e Energética (CANMET), onde são provadas as capacidades de imobilização dos geopolímeros (Fig.6). Neste estudo, as amostras de geopolímeros, apresentaram um aprisionamento significativo de elementos tóxicos, como o arsénio (As), chumbo (Pb), entre outros. De acordo com Davidovits (1994), os geopolímeros possuem também uma capacidade para aprisionar resíduos nucleares na sua estrutura como o urânio.

Segundo Khale & Chaudhary, (2007), estudos de imobilização de chumbo realizados em várias matrizes demonstraram que geopolímeros à base de cinzas volante, caulino, feldspato potássico e metacaulino se revelaram igualmente eficazes em aprisionar este metal na sua estrutura. Contudo os geopolímeros à base de cinzas volante apresentaram maior eficiência no aprisionamento de chumbo, seguido dos geopolímeros à base de caulino, geopolímeros com matriz de feldspato potássico e por fim os menos eficientes foram os geopolímeros de metacaulino. De acordo com estes estudos, o geopolímero de caulino revelou-se o melhor a aprisionar chumbo, devido ao facto de o alumínio se apresentar em coordenação 6 na estrutura, o que o torna mais estável em condições de lixiviação em relação ao metacaulino possui o alumínio em coordenação 4 na sua estrutura.

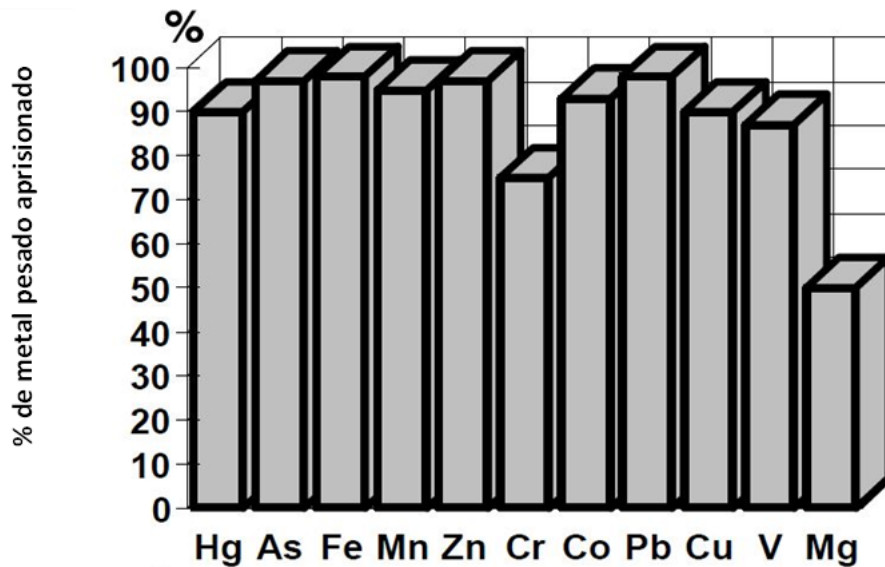


Figura 6- Eficiência de retenção de metais pesados na estrutura de geopolímeros. Extraído de (Davidovits, 1994).

Para além da capacidade de retenção de resíduos tóxicos, os geopolímeros possuem a capacidade de adsorver igualmente resíduos tóxicos como o azul de metileno, objeto de estudo neste trabalho, bem como metais pesados.

Inúmeros estudos da adsorção de azul de metileno e metais pesados têm sido desenvolvidos ao longo dos anos. No trabalho de Al-husseiny & Ebrahim (2022) foi desenvolvido um geopolímero com 10 % de magnetite tendo sido reportado que possuía percentagens de remoção de azul de metileno acima de 95%. No estudo de Zhang & Liu, (2013), foram desenvolvidos geopolímeros de cinzas volantes e carvão, onde foram obtidas percentagens de remoção do corante azul de metileno de 90 %. (Khan et al., 2015) relataram que geopolímeros à base de metacaulino e ácido fosfórico conseguiram remover até 100 % de azul de metileno. Na investigação de Yousef et al. (2009) foi alcançado um geopolímero de caulino capaz de remover até 90 % de azul de metileno. Outros trabalhos na remoção de metais tóxicos têm sido desenvolvidos, tais como os trabalhos de: (Andrejkovičová et al., 2016), onde se investigava o efeito dos zeólitos em adição a geopolímeros de metacaulino e se verificou a sua capacidade em adsorver metais pesados como chumbo, cádmio, zinco, cobre e crómio, o trabalho de Sudagar et al. (2021), utilizando geopolímeros com metacaulino e zeólito, resultantes de caulinos portugueses de baixo grau, dos depósitos de Barqueiros e Alvarães, obtiveram amostras capazes de remover metais pesados, tendo descoberto que esses caulinos portugueses possuíam uma capacidade de adsorção de chumbo muito grande em relação a outros catiões.

2.5.3. Resistência a Fogo e Altas temperaturas

Davidovits (1991) refere que os geopolímeros apresentam uma estabilidade térmica até temperaturas entre os 1200^o-1400^o C (Fig.7).

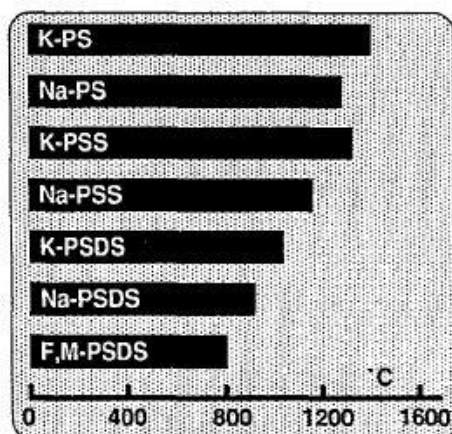


Figura 7- Temperatura de Fusão de diferentes geopolímeros. Extraído de (Davidovits, 1991).

Os geopolímeros, quando sujeitos a grandes temperaturas, apresentam a capacidade de formar uma nova microestrutura baseada em akermanite, que possui propriedades mecânicas e de resistência térmica superiores (Petermann et al., 2010).

Comparando os geopolímeros com polímeros nanocompósitos resistentes ao fogo, os geopolímeros não libertam fumos tóxicos, na presença de fogo, e não possuem perdas de peso significativas, em comparação aos polímeros nanocompósitos. Os geopolímeros perdem cerca de 5 a 12 % do seu peso, contra os 50-80 % dos polímeros compósitos quando submetidos às mesmas condições de queima. Para além da superioridade dos geopolímeros relativamente aos polímeros nanocompósitos resistentes ao fogo, também o Cimento Portland apresenta uma resistência ao fogo muito inferior aos geopolímeros (Petermann et al., 2010).

Num estudo realizado por Cheng & Chiu (2003), um painel de betão geopolimérico com 10 mm de espessura foi exposto a chamas a cerca de 1100 ° C, sendo por fim medida a temperatura do lado oposto do painel. Desta experiência os autores observaram que a temperatura do lado oposto do painel atingiu apenas temperaturas de 240 ° C a 283 ° C após 35 minutos de testes contínuos. Estes autores verificaram ainda as características antifogos poderiam ser melhores se se aumentasse a concentração de alcalis ou do hidróxido de potássio e se se adiciona metacaulino.

2.5.4. Reações Alcalis-Agregado

As reações Alcalis-Agregado são um grande problema do Cimento Portland e ocorrem quando a alcalis presente na pasta e os minerais que compõe os materiais utilizados como agregados reagem. O problema destas reações reside no facto de gerarem produtos expansivos, que vão danificar o material fazendo dilatar e conseqüentemente fraturar. Este processo depende de vários fatores tais como: presença de um agregado potencialmente reativo, existência de produtos ricos em alcalis, fases ricas em cálcio e humidade. A ausência de qualquer um destes fatores pode reduzir ou até e último caso impedir a reação de alcali-silica (Fernandes, 2018).

De acordo com Petermann et al. (2010), a solução rica em alcalis (NaOH, KOH) utilizada para formar o Cimento Portland reage com os agregados, que podem conter formas de sílica reativa. No caso do Cimento Portland, como este possui portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), este componente rico em cálcio vai ser o responsável por reagir com as soluções alcalinas, no caso de se verificarem condições de humidade favoráveis. Desta reação forma-se um gel que vai se transformar numa estrutura cristalina rígida, o que origina expansão interna do Cimento Portland.

Davidovits (1994) refere que, apesar de os geopolímeros possuírem teores de alcalis tão elevados como 9,2%, não desencadeiam nenhuma reação alcalis-agregado prejudicial. Esta informação de Davidovits ficou comprovada pela sua experiência de reação de alcalis-agregado, onde seguindo a norma ASTM C227 *bar expansion* observou o comportamento de um geopolímero do tipo Poli(sialate-siloxo) e do Cimento Portland (Fig.8).

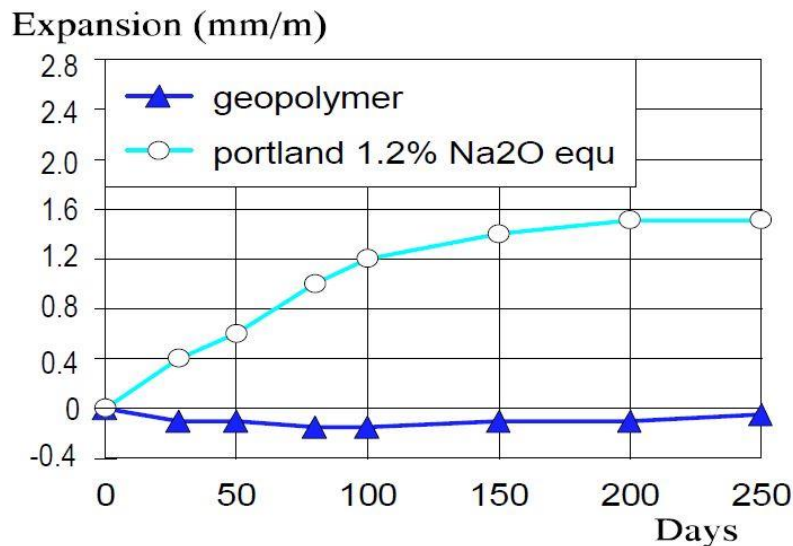


Figura 8- Teste de expansibilidade resultante da reação de alcalis-agregado, de acordo com a norma ASTM C227 *bar expansion* entre um geopolímero de poli(sialate-siloxo) e Cimento Portland. Extraído de (Davidovits, 1994).

Como se pode observar pelo gráfico da Figura 8, os resultados do teste para verificar a existência de reações alcali-agregado, demonstraram que após 250 dias o geopolímero não apresentou praticamente nenhuma expansibilidade. Por sua vez, o Cimento Portland ao longo dos 250 dias de experiência experimentou uma expansibilidade crescente que estabilizou por volta dos 200 dias de duração do teste.

2.6. Aplicações dos geopolímeros

A gama de propriedades variadas dos geopolímeros fazem destes materiais excelentes para serem utilizados num leque variado de indústrias. Embora as aplicações mais conhecidas dos geopolímeros sejam no ramo da construção, estes materiais também conhecem aplicações em indústrias como a automóvel, naval ou ainda a indústria de aviação (Davidovits, 2002).

De acordo com Davidovits (2018), o que controla as propriedades químicas e físicas dos geopolímeros é a proporção de silício (Si) vs alumínio (Al), como se pode observar na figura 9. Ainda segundo Davidovits as proporções de Si:Al ditam as seguintes aplicações:

- Proporção de Si:Al=1, indica geopolímeros sobretudo com aplicações na cerâmica;
- Proporção de Si:Al=2, possibilita a utilização de geopolímeros para o fabrico de cimento e betão e como contenção de resíduos tóxicos, radioativos e resíduos de mina;
- Proporção de Si:Al=3, dita que os geopolímeros podem ser aplicados para fabricar produtos resistentes ao fogo e altas temperaturas;
- Proporção de Si:Al>3, é adequado para o fabrico de resinas e ligantes de geopolímero de alta tecnologia para tintas, revestimentos e argamassas resistentes à corrosão e temperatura. Possibilita ainda o fabrico de ferramentas para a indústria do alumínio;
- Proporção de Si:Al>20, adequa-se para a produção de compósitos de alta tecnologia feitos de fibra de carbono, resistentes ao fogo e ao calor, destinados para a aeronáutica e indústria automóvel. Geopolímeros com esta proporção de silício e alumínio podem ser utilizados no reparo e reforço de infraestruturas de engenharia civil;

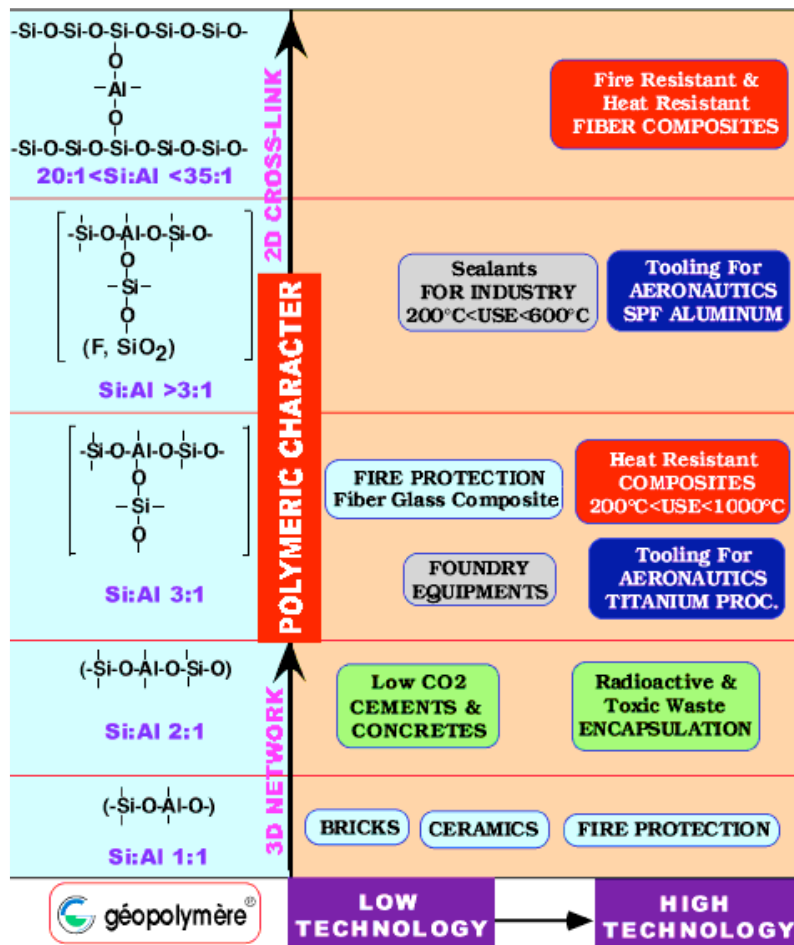


Figura 9- Esquema geral de aplicações em função do rácio atómico Si:Al. Extraído de (Davidovits, 2002).

Como se observa pela Figura 9, uma proporção baixa de Si:Al (1,2,3), implica uma estrutura tridimensional rígida. Por outro lado, razões de Si:Al (>15) conferem ao geopolímero um carácter polimérico linear.

2.6.1. Aplicações na construção

Relativamente à construção, os geopolímeros podem ser utilizados para construir canalizações comerciais de esgotos, visto que apresentam resistência a sulfatos e produtos ácidos. Esta resistência a ácidos é muito importante, porque em esgotos o ácido sulfúrico é gerado pela decomposição de sulfuretos de hidrogénio, por parte de bactérias, sendo o principal fator de corrosão e deterioração estrutural das redes de canalização. Outro fator importante nas canalizações é quando os próprios solos onde estas se encontram são ácidos, o que torna importante ter canalizações a ácidos. Estas canalizações com geopolímero tornam-se

economicamente mais rentáveis pelo facto de não terem de ser substituídas com tanta regularidade, tendo em conta o apresentado anteriormente (Petermann et al., 2010).

Uma vez que o betão à base de Cimento Portland é o material mais utilizado para edifícios e estruturas e como, já abordado previamente, se trata de um produto responsável por emissões assinaláveis de CO₂, uma das grandes finalidades dos geopolímeros é substituir este material neste setor. Em relação ao Cimento Portland usado no betão convencional, os geopolímeros apresentam emissões muito menores de CO₂, com valores comparáveis ou superiores de compressão, valores de retração baixos e uma excelente resistência a ataques ácidos. Estas propriedades fazem dos geopolímeros candidatos a ser uma alternativa a Cimento Portland nas formulações de betão para estruturas de suporte de edifícios, pontes entre outros (Davidovits, 2002; Petermann et al., 2010).

Outra das aplicações na construção dos geopolímeros passa pela sua utilização em pavimentos resistentes ao calor, devido às suas capacidades térmicas. Os cimentos geopoliméricos à base de pozolana não se decompõe facilmente, quando sujeitos a altas temperaturas e possuem uma maior estabilidade, quando comparados a betão à base de Cimento Portland (Petermann et al., 2010).

A capacidade do betão sintetizado à base de geopolímeros poderem ser imersos em soluções agressivas variadas como água oxigenada, água do mar, solução de sulfato de sódio e ácido sulfúrico, fazem destes materiais candidatos ideias para aplicações marítimas subaquáticas (Petermann et al., 2010).

Para além disto, uma das aplicações mais importantes dos geopolímeros que passa pela imobilização de substâncias tóxicas e radioativas provenientes da atividade industrial. Como já referido anteriormente, uma vez que os geopolímeros se comportam como zeólitos, estes vão reter na sua estrutura metais pesados através de um encapsulamento tanto químico, como físico dos metais pesados que ficam aprisionados na fase amorfa da matriz do geopolímero. Apesar de atualmente o Cimento Portland ser utilizado para imobilizar metais tóxicos e radioativos, os seus custos são intoleráveis, sendo os geopolímeros uma alternativa muito viável para este setor (Davidovits, 1991; Khale & Chaudhary, 2007; Petermann et al., 2010).

2.6.1. Aplicações na aviação e indústria naval

Um dos grandes problemas na aviação reside no facto de que quando um avião se despenha e pega fogo, as pessoas que sobrevivem possam não conseguir sair a tempo do avião. Isto acontece porque os plásticos na cabine, os assentos, almofadas, carpetes, paredes e compartimentos de bagagens são inflamáveis e quando queimam libertam gases inflamáveis que podem causar explosões. Neste sentido em 1994, a Administração Federal dos Estados Unidos (F.A.A.-sigla inglês) iniciou um programa de pesquisa para desenvolver materiais resistentes a incêndios, de baixo custo e amigos do ambiente. O geopolímero foi selecionado pela F.A.A. como o melhor candidato para este programa (Davidovits, 2002).

Relativamente à indústria naval, o problema que levou à possibilidade de utilização de geopolímeros neste setor é muito semelhante aos problemas levantados na indústria da aviação. O uso de compósitos em navios e submarinos navais apresenta uma grande limitação que é a sua natureza combustível e consequente origem de incêndios que liberam fumo e gases tóxicos. Daí ser de extrema importância desenvolver materiais como os geopolímeros que são resistentes ao fogo e estáveis a altas temperaturas sem libertação de fumos tóxicos (Davidovits, 2002).

2.6.2. Aplicações na indústria automóvel

Uma das aplicações de maior relevo de geopolímeros no mundo automóvel prende-se com o seu uso na Fórmula 1. De acordo com Davidovits (2002), o percurso da utilização de geopolímeros na Fórmula 1 iniciou-se nas épocas de 1994 e 1995 com a construção de um escudo térmico feito de compósito geopolimérico para a equipa da Benetton. Este escudo de geopolímero estava localizado na área do escape do automóvel em substituição do titânio. As peças de geopolímero que constituíam o escudo resistiram à vibração severa e ao calor intenso (superior a 700 °C) a que estão sujeitos estes carros de alta performance. Após essas duas épocas de sucesso da equipa da Benetton, os geopolímeros consolidaram-se de tal forma na Fórmula 1, que até hoje ainda se usam materiais compósitos de geopolímero.

Davidovits (2002) refere que o sucesso observado na Fórmula 1 pode ser replicado para a indústria automóvel condicional sendo aplicado para a produção de tubos de escape resistentes à corrosão e escudos térmicos.

3. Enquadramento Geográfico e Geológico da argila utilizada nas formulações de geopolímero

3.1. Enquadramento Geográfico

A argila utilizada neste trabalho trata-se de um caulino denominado de caulino Vicente Pereira e é oriundo de um depósito denominado de São Vicente de Pereira Jusã. Este depósito localiza-se numa freguesia denominada como União das Freguesias de Ovar, São João, Arada e São Vicente de Pereira Jusã, que pertence ao concelho de Ovar, distrito de Aveiro e possui uma área de 86,4 km² (Fig.10). As coordenadas do depósito de São Vicente de Pereira Jusã são as seguintes: Latitude: 40°51'51.50"N, Longitude: 8°32'33.12"W.



Figura 10- A) Localização do depósito São Vicente de Pereira em Portugal, B) Localização da Antiga Freguesia de São Vicente de Pereira Jusã, agora em união com as freguesias de Ovar, São João, Arada, C) Vista aérea do Depósito de São Vicente de Pereira Jusã. Extraído de (Google Earth Pro).

3.2. Enquadramento Geológico

O depósito do caulino Vicente Pereira encontra-se inserido na Zona de Ossa Morena (ZOM), mais precisamente numa faixa estreita entre a Zona Centro Ibérica (ZCI) e o Bordo da Bacia Lusitânica, denominada como faixa Blastomilonítica de Oliveira de Azeméis (Quesada & Munha, 1990; Ribeiro et al., 1990)

Esta faixa Blastomilonítica, pertencente à ZOM, é constituída por formações metamórficas do Proterozoico Médio e Superior. As Formações do Proterozoico médio dizem respeito a micaxistos, gnaisses, migmatitos e gnaisses tonalíticos. Por sua vez as Formações do Proterozoico Superior apresentam litologias como xistos porfiroblásticos, xistos clorídricos e moscovíticos, anfibolitos e vulcanitos ácidos (Ribeiro et al., 1995).

Na faixa Blastomilonítica de Oliveira de Azeméis existem três unidade litoestratigráficas sendo estas da base para o topo: a Unidade de Lourosa, a Unidade de Espinho e a Unidade de Arada. Destas três unidades, destaque para a Unidade de Lourosa que está relacionada com o depósito de São Vicente de Pereira Jusã (Ribeiro et al., 1995).

O depósito de São Vicente de Pereira localiza-se em terrenos de plataforma litoral coberta por depósitos areno-conglomeráticos plio-pleistocénicos, assumindo-se como terreno de cobertura de um substrato altamente metamorizado, constituído principalmente por micaxistos, gnaisses e migmatitos. Na região periférica do depósito, as litologias existentes são rochas granitoides, pertencentes ao membro superior da Unidade de Lourosa. A Unidade de Lourosa caracteriza-se por possuir litologias como gnaisses, migmatitos, micaxistos (por vezes com granada) e intercalações de xistos anfibolíticos e anfibolitos. Esta unidade subdivide-se em dois membros: o já citado membro superior e o membro inferior. O membro inferior da Unidade de Lourosa apresenta migmatitos, os quais possuem corpos lenticulares com orientação NW-SE de ortognaisses biotíticos e gnaisses granitóides. Por sua vez, o membro superior desta unidade é constituído por micaxistos biotíticos de cor castanha escura, por vezes, granatíferos com níveis de quartzo. Em alguns pontos, estes micaxistos, assumem uma cor avermelhada e/ou amarelada em virtude do estado de alteração que apresentam. Ocasionalmente, os micaxistos da unidade superior encontram-se intruídos por gnaisses granitóides tomando a forma de apófises, de rosários ou de lenticulas, podendo desenvolver estruturas migmatíticas (Chaminé, 2000; Chaminé et al., 2003; Coelho et al., 2009). O depósito de São Vicente de Pereira Jusã está relacionado com a alteração de litologias que fazem parte do membro superior da Unidade de Lourosa, principalmente de gnaisses granitóides. Este depósito está situado em terrenos compostos principalmente por rochas ígneas e metamórficas, onde ocorrem afloramentos de granitos, gnaisses e micaxistos próximos ao depósito, conectando-se por meio de uma falha aos micaxistos do membro superior da Unidade de Lourosa (Coelho et al., 2009).

Na área ao redor de depósito, existem rochas graníticas que apresentam um alinhamento NNW-SSE, sendo a direção mais comum de fracturação na região. Contudo a caulinição das rochas que se verifica na região, segue um alinhamento NE-SW, coincidindo com outra família de fraturas, a segunda mais comum na região. Na região ocorre uma intensa rede de fraturas que facilita a

circulação de fluidos, incluindo fluidos hidrotermais e meteóricos, resultando na formação de filões mineralizados contendo turmalina, quartzo (greisen) e pegmatitos. Esses lineamentos são os principais locais onde a alteração das rochas migmatíticas ocorre, resultando na formação de caulino. Estes filões mineralizados, que levam à formação do caulino, ocorrem em toda a região, incluindo no próprio local do depósito (Coelho et al., 2009). O contexto geológico onde se insere o depósito de São Vicente de Pereira Jusã encontra-se representado nas Figuras 11 e 12.

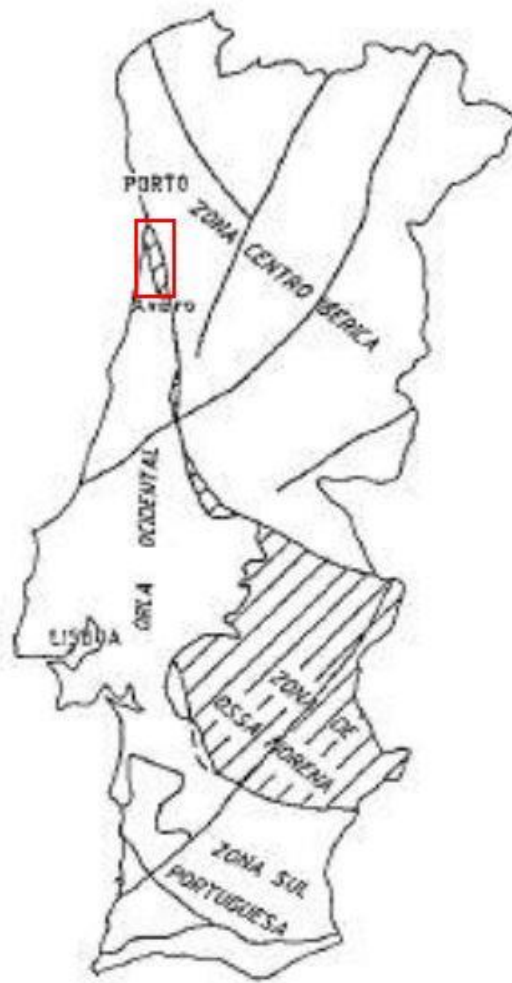


Figura 11- Localização da Faixa Blastomilonítica de Oliveira de Azeméis. Extraído de (Miranda, 1997).

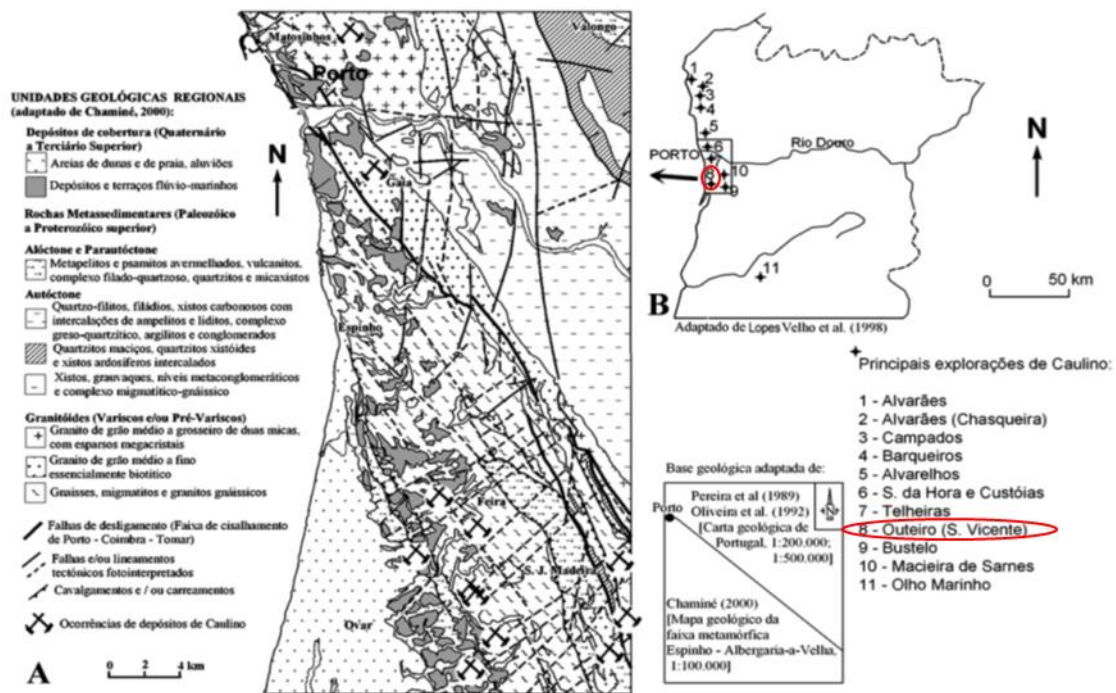


Figura 12- A) Geologia Regional da zona onde se insere o depósito de São Vicente de Pereira Jusã, B) Principais ocorrências de caulino no NW de Portugal, com a localização do depósito de São Vicente de Pereira Jusã. Extraído de (Coelho et al., 2009).

4. Materiais utilizados

Neste capítulo serão abordados os materiais necessários para a realização dos geopolímeros em estudo e as suas formulações.

Os materiais utilizados foram os seguintes: caulino do depósito de São Vicente de Pereira Jusã, metacaulino, conchas de ostra *Crassostrea gigas*, silicato de sódio e hidróxido de sódio.

4.1. Materiais Aluminossilicatados

4.1.1. Caulino

O caulino é uma argila branca, ou praticamente branca, composta essencialmente por caulinite, no entanto, este mineral pode ser substituído ou estar associado a um dos polimorfos do subgrupo da caulinite (Velho et al., 1998).

O caulino pode possuir outros minerais argilosos, em menor abundância, como a halosite, dickite, nacrite, ilite e ainda minerais não argilosos como o quartzo, feldspatos, turmalina, anatase e goethite (Gomes, 1988).

A caulinite, principal mineral do caulino, a nível da estrutura cristalina, corresponde a uma folha tetraédrica de silício associada a uma folha octaédrica de alumínio e silício, ou seja, uma estrutura do tipo 1:1 (T:O), como é possível verificar na Figura 13. A caulinite pertence ao grupo da caulinite-serpentina, constituída por cerca de dez espécies minerais diferentes, que se distinguem por pequenos detalhes nas suas estruturas. Os minerais deste grupo possuem a mesma estrutura que a caulinite, ou seja, estrutura do tipo 1:1 (Tabela 2) (Gomes, 1988).

Os depósitos de caulino podem ser classificados como primários ou secundários (Bristow, 1987; Kuzvart, 1984). Os depósitos primários, como é o caso do depósito do caulino Vicente Pereira, desenvolvem-se in situ pela alteração dos aluminossilicatos (por exemplo feldspatos), devido a processos de meteorização à superfície, em profundidade pela circulação de águas, atividade hidrotermal, etc (Murray & Keller, 1993). Por sua vez, os depósitos secundários formam-se por sedimentação, com os minerais constituintes destas argilas a serem formados em locais diferentes de onde se depositam (Bristow, 1987).

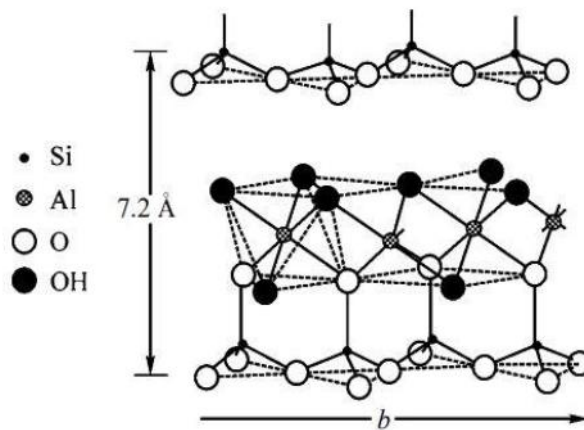


Figura 13-- Estrutura Esquemática da caulinite. Extraído de (Dudkin et al., 2005).

Tabela 2- Classificação dos minerais argilosos. Extraído de (Alves, 2013).

Grupos	Espécies	Estrutura (arranjo das camadas)	Carga entre camadas
I – Minerais cristalinos			
Serpentina (Mg, Mg-Al, Fe)			
Caulinite - Serpentina	Caulinite Diquite Nacrite Haloessite	1:1	0
Talco – Pirofilite	Talco Pirofilite	2:1	0
Mica	Flogopite Biotite Lepidolite Moscovite Paragonite Illite	2:1	=<2
Esmectite	Saponite Hectorite Stevensite Montmorilonite Beidelite Nontronite	2:1	0,2 – 0,6
Vermiculite	Vermiculite	2:1	0,6 – 0,9
Clorite	Clorite (Mg, Fe, Al)	2:1:1	1,1-3,3
Paligorsquite - Sepiolite	—	Estrutura em pseudo - camadas (fitas)	—
II – Minerais fracamente cristalinos ou amorfos			
—	Alofana Imogolite	—	—

4.1.2. Metacaulino

Um dos materiais precursores dos geopolímeros elaborados neste trabalho trata-se de metacaulino. O metacaulino foi obtido pela calcinação do caulino Vicente Pereira, quando colocado numa mufla a uma temperatura de cerca de 700 °C durante 4 horas.

A calcinação é um processo através do qual o caulino, ou outra argila, quando sujeito a temperaturas superiores a 550 °C, provoca o colapso da sua estrutura cristalina, devido à perda de água da folha octaédrica. Isto faz com que o silício e o alumínio presentes nesta argila fiquem em um estado amorfo, facilitando a sua reação com soluções alcalinas, como é o caso dos geopolímeros, onde se pretende que o metacaulino reaja com soluções alcalinas (Khale & Chaudhary, 2007; Petermann et al., 2010).

O processo de calcinação do caulino pode ser parcial, quando é colocado a temperaturas de 650 °C a 750 °C, ou total no caso de o caulino ser exposto a temperaturas de 1000 °C a 1050 °C. No primeiro caso (como o que se verificou no metacaulino produzido para este trabalho), a cor do metacaulino obtido não é tão branca, a constante dielétrica não é tão baixa, a abrasividade não é tão alta e a eficiência da difusão da luz não é tao alta como o segundo caso, onde a calcinação é total (Gomes, 2002).

A calcinação promove a agregação das partículas individuais em pequenos agregados porosos. Estas partículas compostas ou estruturadas que resultam de uma sinterização incipiente, têm maior dureza e, por consequência, maior resistência à abrasão, do que as partículas individuais. Relativamente ao caulino, o metacaulino tem uma porosidade média 2-3 vezes superior, devido ao facto de a dimensão média dos seus poros aumentar na mesma razão (Gomes, 2002). Na Figura 14 é possível observar o caulino Vicente Pereira antes a calcinação e após o seu período no interior da mufla, que levou à sua conversão em metacaulino. Após a calcinação, o metacaulino foi moído e peneirado, com recurso a um peneiro Retsch de 300 µm, de acordo com as normas ASTM.



Figura 14- A) Caulino Vicente Pereira antes do processo de calcinação, B) Caulino Vicente Pereira após o processo de calcinação.

Na Tabela 3 estão apresentados os teores dos elementos químicos, enquanto na Figura 15 é exibida a caracterização mineralógica tanto do caulino Vicente Pereira quanto do metacaulino. A determinação da composição química foi realizada por meio da técnica de Fluorescência de Raios X, enquanto a constituição mineralógica foi identificada através da Difração de Raios X. Esses métodos serão detalhadamente explicados no Capítulo 5, dedicado à descrição dos procedimentos e técnicas empregados na caracterização dos materiais neste estudo.

Relativamente à composição química (Tab.3), a maior diferença observada na composição química entre o caulino Vicente Pereira e o metacaulino está no enriquecimento de alumínio e silício. O caulino apresenta teores de 36,26% e 47,39% para alumínio e silício, respectivamente, enquanto o metacaulino revela concentrações aumentadas, atingindo 40,70% para alumínio e 53,93% para silício. Além disso, destaca-se uma significativa redução na perda por ignição, diminuindo de 12,68% no caulino para cerca de 1,08% no metacaulino. Essa disparidade nos valores da perda por ignição evidencia a remoção de água e outros compostos voláteis, como CO₂, durante o processo de calcinação para obtenção do metacaulino.

No que diz respeito à mineralogia (Fig.15), o caulino caracteriza-se por possuir os seguintes minerais: caulinite, quartzo, moscovite e sanidina. Por sua vez o metacaulino evidencia a presença de quartzo, moscovite e sanidina. A ausência da caulinite no metacaulino, juntamente com a fase amorfa que é possível observar aos 25 2 θ do seu difratograma evidencia que houve quebra da estrutura da caulinite quando submetida ao aquecimento e daí o seu desaparecimento quando o caulino passou para metacaulino.

Tabela 3- Teores químicos do caulino Vicente Pereira (C-VP) e do metacaulino (MK-VP).

%	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	Cl	K ₂ O	MnO	Fe ₂ O ₃	Pb	LOI
C-VP	0,235	0,334	36,255	47,39	0,029	0,035	0,088	0,138	0,011	1,709	0,017	1,023	0,02	12,68
MK-VP	0,293	0,376	40,702	53,925	0,036	0,023	0,105	0,16	nd	2,011	0,023	1,202	0,013	1,08

*nd-não detetado

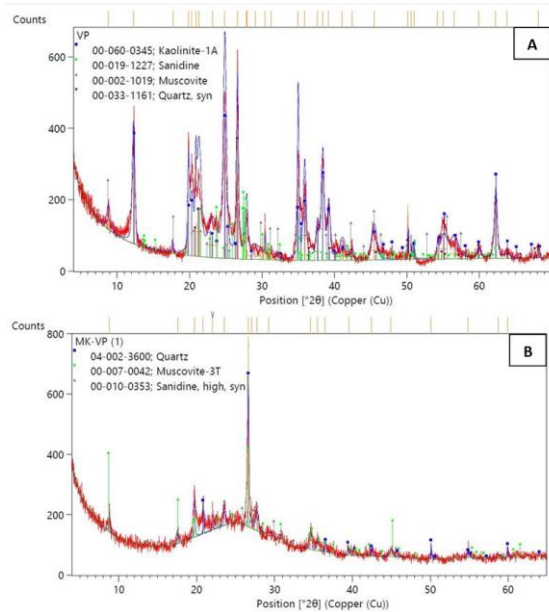


Figura 15- A) Difractograma do caulino Vicente Pereira (VP), B) Difractograma do metacaolino.

4.2. Ativadores alcalinos

4.2.1. Silicato de sódio

O silicato de sódio (Na_2SiO_3) é um produto resultante da combinação de areia (SiO_2) com carbonato de sódio (Na_2CO_3) a temperaturas superiores a 1100°C , que é posteriormente dissolvido com vapor de alta pressão, formando um líquido semi-viscoso chamado água de vidro (Petermann et al., 2010).

A água de vidro não costuma ser utilizada como única solução ativadora, visto que não possui potencial de ativação suficiente para iniciar a reação de geopolimerização sozinha. Devido a este facto, costuma ser misturada com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) e possui a função de ser um agente fortificante para aumentar a alcalinidade e melhorar a resistência geral da amostra. Para além disto, o silicato de sódio promove uma maior ligação entre partículas, tendo testes anteriores realizados provado que a ausência deste tipo de soluções promove a criação de materiais significativamente mais fracos relativamente à resistência à compressão (Petermann et al., 2010).

O silicato de sódio utilizado neste trabalho foi o silicato de sódio extra puro da marca alemã *Merck KGaA*, como se pode observar na Figura 16. Segundo Petermann et al. (2010), uma das propriedades mais importantes deste material é o seu rácio de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, sendo que no mercado encontram-se rácios compreendidos entre 1,5 a 3,2. De acordo com o mesmo autor, a razão mais adequada para geopolímeros situa-se nos 3,2. De acordo com a ficha técnica fornecida pela *Merck KGaA*, onde se apresentam as percentagens de SiO_2 e Na_2O , e calculando os rácios de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, obtêm-se valores que ficam compreendidos, aproximadamente, entre 3,46 e 3,5.

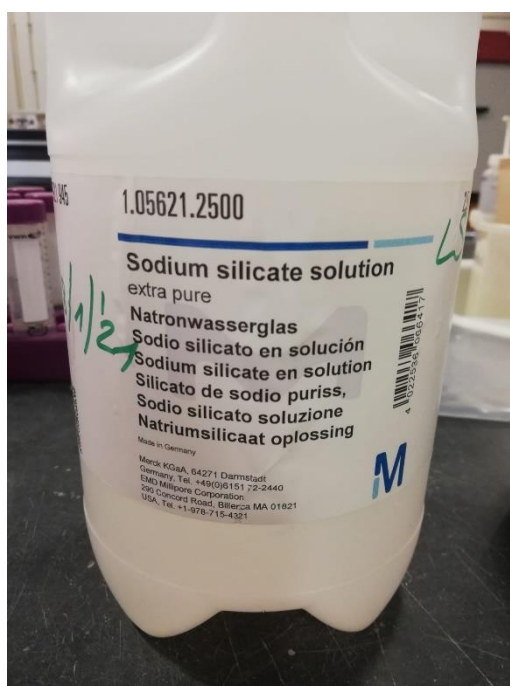


Figura 16- Silicato de Sódio da marca Merck KGaA.

4.2.2. Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio (NaOH) corresponde ao principal ativador alcalino para a criação dos geopolímeros deste trabalho. Embora não possua um nível de ativação tão alto como o hidróxido de potássio (KOH), os íons de sódio são menores que os íons de potássio, logo podem migrar mais facilmente por toda a rede da pasta criada e promovem um melhor processo de geopolimerização (zeolitização). De acordo com estudos anteriores, o uso de hidróxido de sódio promove uma maior cristalinidade dos geopolímeros criados, o que lhes confere maior estabilidade em ambientes agressivos de sulfatos e ácidos (Petermann et al., 2010).

O hidróxido de sódio utilizado para a realização deste trabalho foi o hidróxido de sódio em pellets da marca *Fisher Scientific* (Fig.17).



Figura 17- Hidróxido de Sódio da marca Fisher Scientific.

4.3. Aditivos

4.3.1. Conchas de Ostra

As conchas utilizadas neste trabalho provêm das ostras do Pacífico ou *Crassostrea gigas*. Atualmente este tipo de ostra é cultivada em todo o mundo e caracterizam-se por viverem no limite inferior da zona entre-marés até ao subtidal (a cerca de 15 metros) em estuários, rias e lagunas costeiras. Esta espécie é eurihalina, ou seja, são organismos que toleram tanto salinidades muito baixas por curtos períodos, como também ambientes puramente marinhos, preferindo, no entanto, águas salobras. A ostra do Pacífico é ainda uma espécie que costuma formar bancos de ostra em fundos móveis de lodo, areia lodosa, cascalho, ou em fundos rochosos, naturais ou artificiais (Gaspar et al., 2017).

Um dos tipos de conchas utilizadas neste trabalho foram provenientes da aquacultura de ostra do Pacífico na região de Aveiro. Nesta região, a criação de bivalves, como a ostra, é uma prática comum e está devidamente regulada pelo Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA). O cultivo e a colheita da ostra do Pacífico são autorizados na área do canal principal da Ria de Aveiro. Estas conchas de ostra foram adquiridas de um produtor local da Gafanha da Nazaré (Figura 18), que enfrentou uma redução na sua produção devido a um vírus em 2017. Como resultado, o produtor optou por conservar as conchas para serem reutilizadas em divisórias temporárias parcialmente submersas.

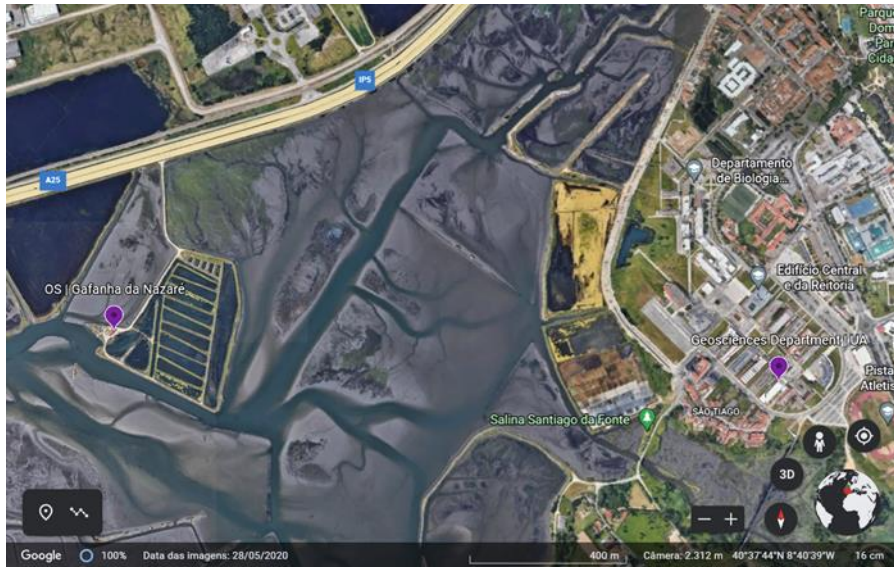


Figura 18- Localização do antigo local de produção de ostras. Extraído de (Google Earth Pro).

Após a recolha das conchas de ostras (Fig.19), estas foram lavadas e moídas como se pode observar pelo esquema da Figura 20.



Figura 19-Conchas de Ostra *Crassostrea gigas*.

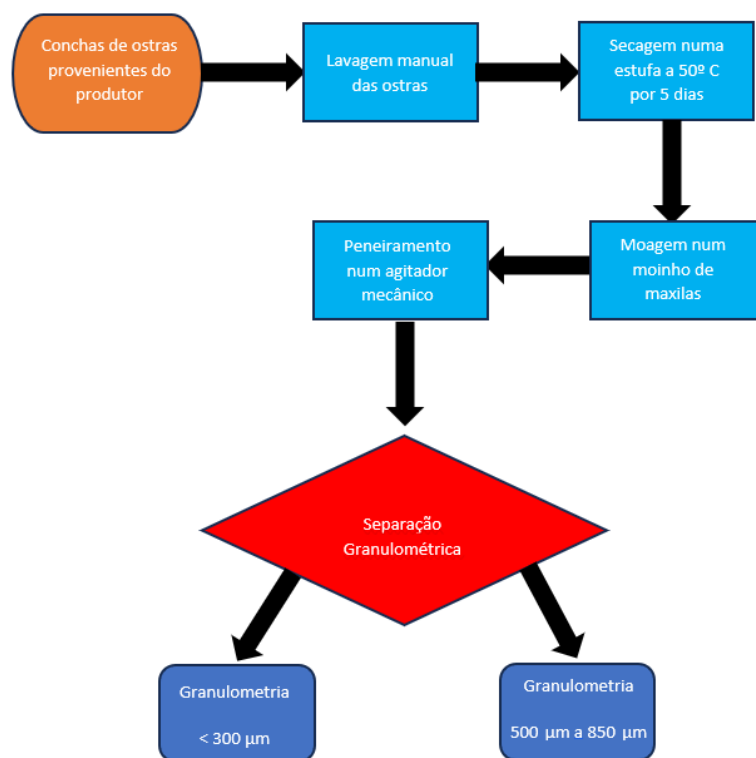


Figura 20- Diagrama de processamento das conchas de ostra.

As conchas de ostra originárias do produtor de Gafanha da Nazaré, após passarem pelo processo de lavagem e moagem, foram designadas como "GNZ". Além dessas conchas, neste estudo também foram utilizadas conchas da mesma espécie (*Crassostrea gigas*) e provenientes do mesmo local, porém, foram submetidas a uma temperatura de 400 °C na mufla, sendo então identificadas como "400". Houve também a utilização de conchas de ostras provenientes do Brasil, igualmente da mesma espécie, designadas como "BR". Estas conchas foram especificamente recolhidas na região de Florianópolis, situada no estado de Santa Catarina, reconhecida como a principal área de produção de moluscos no país. (Fig.21) (Silva et al., 2019).

Tal como as conchas com a referência GNZ, as conchas com as referências BR e 400 foram igualmente peneiradas e divididas em duas granulometrias principais: a granulometria <300 µm e a classe granulométrica 500 µm a 850 µm.

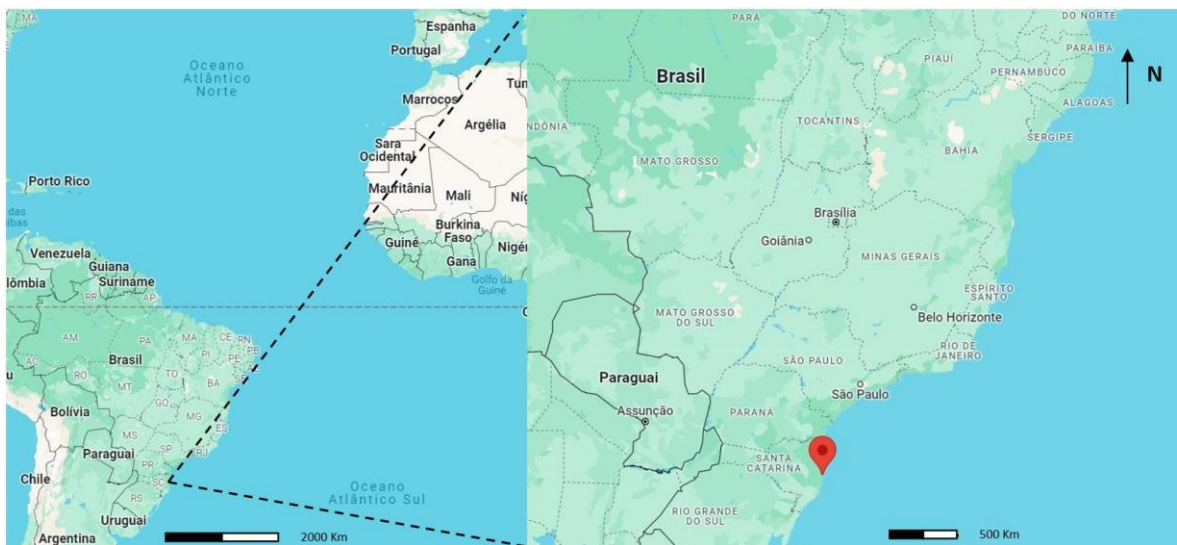


Figura 21- Localização da proveniência das conchas com a referência BR. Extraído de (Google Maps)

Na Tabela 4 encontram-se representadas as composições químicas das conchas de ostras provenientes de Florianópolis, Brasil e de Gafanha da Nazaré tanto a concha normal como a que foi calcinada. Como seria de esperar as conchas são constituídas, essencialmente, por cálcio (CaO). Destaque para a perda por ignição (LOI) em todas as amostras de conchas, que registam valores de 43 %, significando uma grande perda de material volátil, como matéria orgânica, gases como o dióxido de carbono (CO₂) ou de água. É de destacar ainda que o processo de aquecimento a 400 °C não surtiu qualquer efeito nas conchas calcinadas, não se verificando grandes diferenças entre estas conchas e as conchas não submetidas a calcinação.

Tabela 4- teores químicos das conchas provenientes da Gafanha da Nazaré (C. Ostra Gafanha da Nazaré) e do Brasil (C. Ostra Brasileira).

concha de ostra	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	Cl (%)	CaO (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Sr (%)	TiO ₂ (%)	LOI (%)
GNZ	0,68	0,46	0,32	0,74	0,12	0,44	0,06	53,34	-	0,04	0,09	0,01	43,65
400°C	0,68	0,36	0,15	0,37	0,12	0,42	0,06	54,50	0,00	0,04	0,10	nd	43,22
BR	0,73	0,46	0,20	0,49	0,13	0,50	0,29	53,02	0,01	0,12	0,10	0,02	43,94

*nd- não detetado

Na figura 22 estão representados os difratogramas das conchas de ostras utilizadas neste trabalho. Pela sua observação verifica-se que, à semelhança da sua composição químicas, tanto as conchas de ostras não calcinadas como a calcinada são semelhantes apresentando os seus difratogramas apenas calcite.

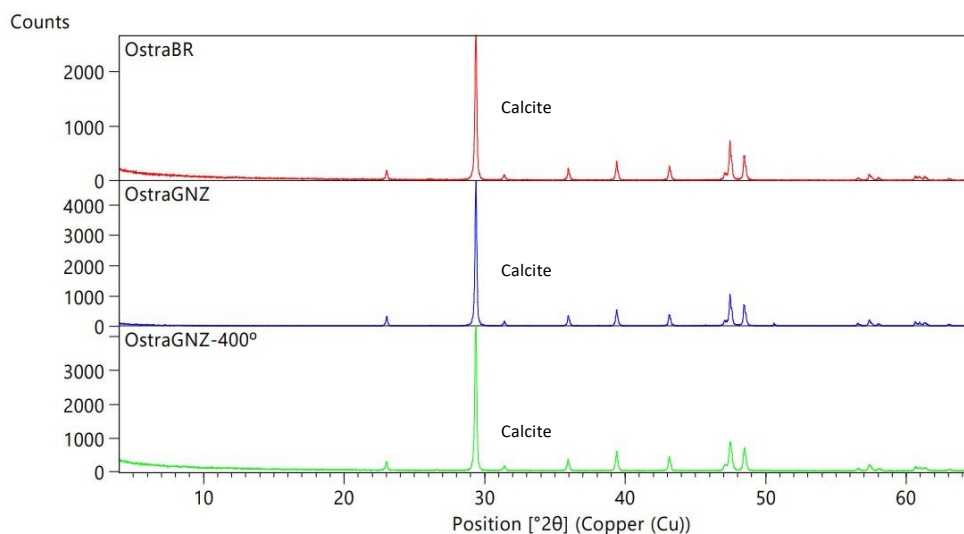


Figura 22- Difratomogramas das conchas de ostra

4.4. Preparação de formulações de geopolímeros

No seguinte subcapítulo, são apresentadas as formulações de geopolímeros desenvolvidas, juntamente com o procedimento adotado para sua produção. A Tabela 5 compila todas as formulações de geopolímero considerando as conchas de ostras da Gafanha da Nazaré (GNZ), as conchas de ostras da Gafanha da Nazaré submetidas a uma temperatura de 400 °C (400), e as conchas provenientes do Brasil (BR).

Conforme evidenciado pela Tabela 5, a utilização de silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) foi consistente em todas as formulações, variando apenas o tipo de concha de ostra utilizada e sua granulometria. Com base nesse contexto, foram desenvolvidas dezanove formulações, sendo uma delas exclusivamente com metacaulino (MK), destinada a servir como termo de comparação com as amostras de geopolímero elaboradas a partir de conchas de ostras. Três proporções de conchas foram empregadas, substituindo progressivamente parte do metacaulino na formulação, seguindo uma sequência de 10%, 15% e 20%. Importa referir que a concha de ostra utilizada se encontrava na forma de pó com as classes granulométricas mencionadas anteriormente: $300\ \mu\text{m}$ e $500\ \mu\text{m}$ a $850\ \mu\text{m}$.

Esta abordagem permitiu explorar diferentes composições de geopolímeros, considerando a influência das conchas de ostras em diversas concentrações na matriz do material, comparativamente à base de metacaulino padrão utilizada para esse fim.

Tabela 5- Formulações de geopolímeros realizadas com diferentes proporções de metacaulino (MK) e concha de ostra.

Amostra	Proporções	MK (g)	Ostra GNZ (g)		Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)	água (ml)
			>300 µm	500-850 µm			
100 MK	100 % MK	137,5	-	-	112,5	32,5	25
90 MK-GNZ	90 % MK / 10 % C.ostra	123,75	13,75	-	112,5	32,5	25
85 MK-GNZ	85 % MK / 15 % C.ostra	116,875	20,625	-	112,5	32,5	19
80 MK-GNZ	80 % MK / 20% C.ostra	110	27,5	-	112,5	32,5	20
90 MK-GNZ (500-850)	90 % MK / 10 % C.ostra	123,75	-	13,75	112,5	32,5	22
85 MK-GNZ (500-850)	85 % MK / 15 % C.ostra	116,875	-	20,625	112,5	32,5	17
80 MK-GNZ (500-850)	80 % MK / 20% C.ostra	110	-	27,5	112,5	32,5	21
Amostra	Proporções	MK (g)	Ostra BR (g)		Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)	água (ml)
			>300 µm	500-850 µm			
90 MK-BR	90 % MK / 10 % C.ostra	123,75	13,75	-	112,5	32,5	25
85 MK-BR	85 % MK / 15 % C.ostra	116,875	20,625	-	112,5	32,5	19
80 MK-BR	80 % MK / 20% C.ostra	110	27,5	-	112,5	32,5	16
90 MK-BR (500-850)	90 % MK / 10 % C.ostra	123,75	-	13,75	112,5	32,5	18
85 MK-BR (500-850)	85 % MK / 15 % C.ostra	116,875	-	20,625	112,5	32,5	20
80 MK-BR (500-850)	80 % MK / 20% C.ostra	110	-	27,5	112,5	32,5	16
Amostra	Proporções	MK (g)	Ostra 400 (g)		Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)	água (ml)
			>300 µm	500-850 µm			
90 MK-400	90 % MK / 10 % C.ostra	123,75	13,75	-	112,5	32,5	22,5
85 MK-400	85 % MK / 15 % C.ostra	116,875	20,625	-	112,5	32,5	18
80 MK-400	80 % MK / 20% C.ostra	110	27,5	-	112,5	32,5	22
90 MK-400 (500-850)	90 % MK / 10 % C.ostra	123,75	-	13,75	112,5	32,5	25
85 MK-400 (500-850)	85 % MK / 15 % C.ostra	116,875	-	20,625	112,5	32,5	18
80 MK-400 (500-850)	80 % MK / 20% C.ostra	110	-	27,5	112,5	32,5	21

O procedimento adotado para produzir as formulações presentes na Tabela 5 foi o seguinte:

- **Pesagem e Mistura dos Materiais Precusores:**

Foram pesadas as quantidades adequadas de metacaulino e pó de concha de ostra, de acordo com as proporções indicadas na Tabela 5. Esses materiais foram então misturados de forma homogênea.

- **Preparação da Solução Alcalina:**

Foram pesados 32,5 gramas de hidróxido de sódio, juntamente com 112,5 gramas de silicato de sódio. Esses componentes foram misturados utilizando um agitador magnético até formar uma solução homogênea. Após a mistura estar completa, a solução foi deixada em repouso por um período para que a temperatura diminuísse. Devido à natureza exotérmica da reação entre o silicato de sódio e o hidróxido de sódio, essa etapa pode libertar calor, por isso a solução foi deixada em repouso por alguns minutos.

- **Combinação dos Componentes:**

A solução alcalina preparada foi então combinada com a mistura de metacaulino e pó de ostra, utilizando um agitador mecânico. Durante esta etapa, água foi gradualmente adicionada à mistura até que uma consistência homogênea fosse alcançada.

- **Moldagem e Cura:**

A pasta resultante da mistura foi cuidadosamente colocada em moldes de silicone, onde permaneceu por um período de 24 horas para permitir o endurecimento à temperatura ambiente. Posteriormente, os geopolímeros foram desmoldados. Na Figura 23 é possível observar formulações de geopolímeros no molde de silicone e na Figura 24 alguns exemplares após a desmoldagem.

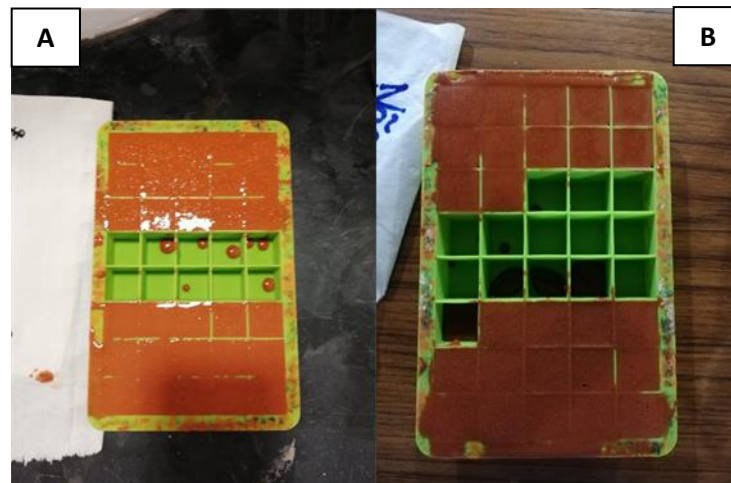


Figura 23- A) Amostras colocadas recentemente no molde de silicone, B) Amostras após o período de 24 horas, prontas para a desmoldagem.



Figura 24- Ejemplos de geopolímeros elaborados.

5. Métodos utilizados

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas e métodos utilizados para a caracterização dos geopolímeros e dos seus materiais precursores. As técnicas e métodos utilizados foram as seguintes:

- Análise Mineralógica:
 - ✓ Difração de Raio X (DRX)
- Análise Química:
 - ✓ Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)
- Ensaio tecnológicos/Físicos:
 - ✓ Microscópio de Varrimento eletrônico (SEM);
 - ✓ Ensaio de Porosimetria de Intrusão por Mercúrio (MIP);
 - ✓ Microtomografia de Raio X;
 - ✓ Ensaio de Resistência à Compressão Simples;
 - ✓ Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno

5.1. Análise Mineralógica

5.1.1. Difração de Raio X

A difração de Raios X é uma técnica que usa feixes de raios X para interagir com a estrutura cristalina dos minerais. Cada mineral possui uma estrutura cristalina única, o que resulta em um padrão de difração específico quando exposto a raios X. Quando um feixe de raios X monocromático incide sobre os planos atômicos dos cristais, ocorre difração de acordo com a equação de Bragg: $2d \sin(\theta) = n \lambda$. Aqui, d representa a distância entre esses planos cristalinos, θ é o ângulo formado entre o feixe incidente e os planos refletores do cristal, λ é o comprimento de onda dos raios X, e n é a ordem dos raios X difratados (Cullity & Stock, 2014; Gomes, 1979). No esquema da Figura 25 é possível observar os componentes principais de um difratômetro e o seu modo de funcionamento.

A difração resulta na criação de difratogramas específicos para cada mineral, baseados nas características da separação dos planos cristalinos. Esses difratogramas são representações gráficas dos padrões de difração, onde são apresentadas as intensidades dos picos de difração em relação ao ângulo de difração 2θ . Utilizando tabelas de referência, como as de Brindley & Brown, é possível realizar uma análise qualitativa dos minerais presentes. Além disso, através do método das áreas dos picos presentes nos difratogramas, é viável conduzir uma análise quantitativa, determinando as proporções relativas dos diferentes minerais presentes na amostra (Klein et al., 2008).

Nos programas usados para realizar medições, o usuário configura os parâmetros do instrumento e as condições de medição. Isso inclui especificar o intervalo do ângulo 2θ inicial e final para do varrimento, o comprimento de onda da radiação, a definição da altura dos impulsos de detecção, o

modo de varrimento (contínuo ou passo a passo), a velocidade de varrimento, a constante de tempo, a escala de representação dos dados e a velocidade de registo dos resultados. Estes ajustes são feitos para garantir uma coleta precisa e confiável dos dados de difração (Thorez, 1976).

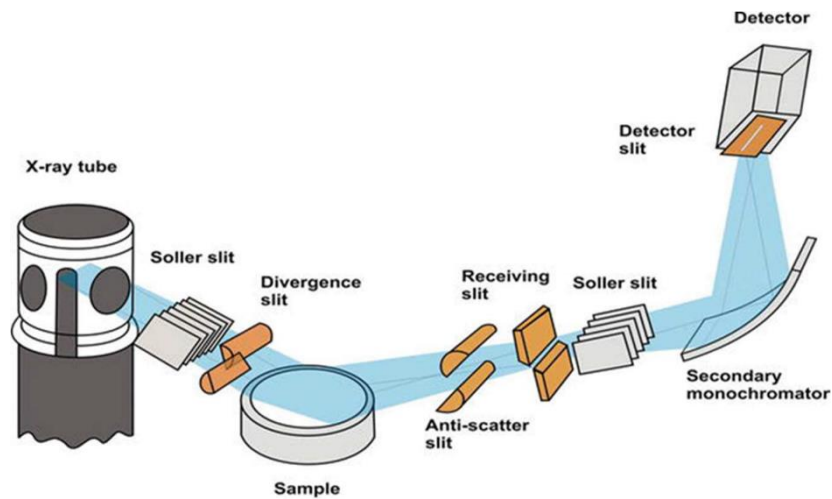


Figura 25- Esquema de um difratômetro. Extraído de (Igwebike-Ossi, 2017).

O equipamento utilizado neste trabalho foi um difratômetro Philips/Panalytical, modelo X'Pert-Pro MPD, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) (Fig. 26). O varrimento utilizado em todas as amostras de geopolímero foi lento, com exceção das amostras de caulino e metacaulino, que se tratou de varrimento normal. Para além disto, os difratogramas das amostras de geopolímeros foram interpretados com a ajuda das tabelas do livro de Brindley & Brown (1980) e o varrimento utilizado nas amostras foi lento.



Figura 26- Difratômetro Philips/Panalytical, modelo X'Pert-Pro MPD, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

5.2. Análise Química

5.2.1. Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X é um método que permite dar a conhecer a análise quantitativa de elementos químicos maiores, menores e traço das amostras que analisa. Contudo este número apenas faz análise quantitativa de elementos que possuem número atômico $Z > 9$, dando concentrações entre os 100 % e poucos ppm (Fitton, 2014; Gomes, 1988).

O FRX baseia-se no efeito da absorção fotoelétrica, em que todos os elementos químicos presentes numa amostra são excitados por um feixe policromático de raios X primários, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. As radiações emitidas são dispersas por cristais analisadores ou dispersores, de maneira que estas radiações possam ser resolvidas e captadas por detetores do tipo proporcional ou cintilações (Fitton, 2014; Gomes, 1988) (Fig.27). No final, estabelecem-se correlações entre as intensidades medidas das radiações com os teores de elementos químicos presentes (Andrade, 1990). Para a determinação da concentração de um elemento químico, compara-se a intensidade da radiação emitida por um determinado elemento na amostra com a

intensidade de radiação emitida por o mesmo elemento, mas numa amostra padrão. Por esta razão o FRX não é um método analítico absoluto.

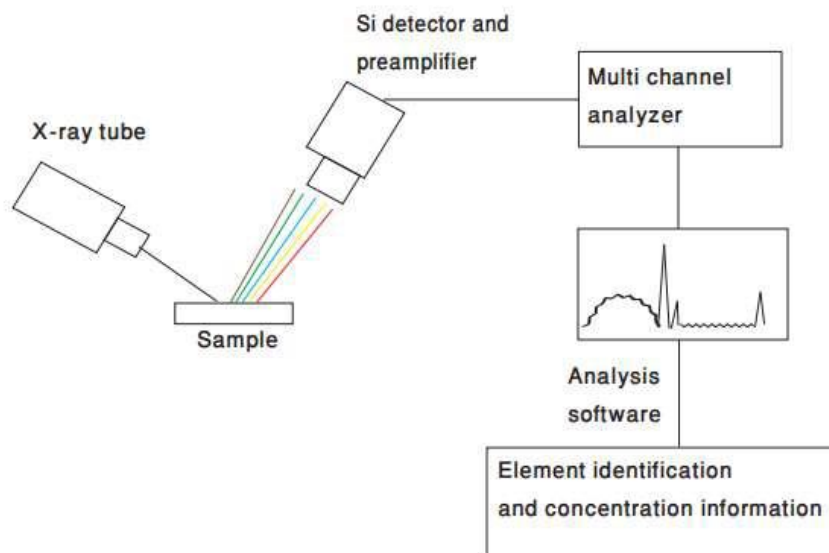


Figura 27- Esquema de funcionamento de um Espectrómetro. Extraído de (Khalid et al., 2011).

Para a realização deste ensaio foram preparadas pastilhas com 10 g de amostra, que foram posteriormente analisadas no espectrómetro Panalytical, modelo Axios, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Fig.28). Este equipamento apresenta uma ampola de radiação primária de Rh e juntamente com os programas Pro-Trace 2016 para elementos menores e Omian 37 para elementos maiores foi possível realizar a análise química das amostras.



Figura 28- Espectrómetro Panalytical, modelo Axios, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

5.3. Microscópio eletrônico de varrimento (SEM)

O microscópio eletrônico de varrimento (MEV ou em inglês SEM) é um equipamento que possui a capacidade de analisar com detalhe as características estruturais e topográficas de um material. Neste equipamento um feixe altamente focalizado de elétrons percorre a superfície das amostras, ponto a ponto e linha por linha. Os elétrons secundários ou retroespalhados pela amostra são captados por detetores de elétrons e posteriormente processados, gerando uma imagem detalhada da superfície da amostra (Glaeser, 2012; Goldstein et al., 2003).

O MEV é um equipamento constituído por vários elementos essenciais para o seu funcionamento. Um dos componentes mais importantes, o canhão gera e acelera os elétrons em direção à amostra, podendo a emissão ser de dois tipos: termoemissão de tungsténio ou hexaboreto de lantânio e emissão de campo. Para que os elétrons se movam sem dispersão, é necessário manter vácuo ao longo da coluna ótica do microscópio. Para ser possível haver vácuo na coluna ótica do microscópio é necessário um sistema de vácuo de maneira a garantir tal condição, sendo este composto, geralmente, por uma bomba difusora que tem uma bomba rotativa a dar-lhe suporte. Os equipamentos como os MEV possuem um conjunto de lentes que permite focar o feixe de elétrons na amostra, utilizando um campo eletrostático ou eletromagnético. As lentes condensadoras convergem e colimam o feixe de elétrons, controlando o tamanho da sonda. Já as lentes objetivas direcionam o foco de elétrons para a área específica da amostra a ser analisada. Uma seleção adequada das lentes resulta na redução do diâmetro do feixe de elétrons na amostra, resultando em melhorias na resolução da imagem, uma vez que são responsáveis por focalizar e definir o feixe. O local onde é colocada a amostra a analisar situa-se abaixo da lente objetiva, onde também se localizam os detetores do equipamento, como detetores de elétrons e detetores de raios X (Chisholm, 2007) Na Figura 29 é possível observar um pouco do que foi descrito anteriormente sobre os componentes do MEV, com um esquema ilustrativos dos constituintes do MEV.

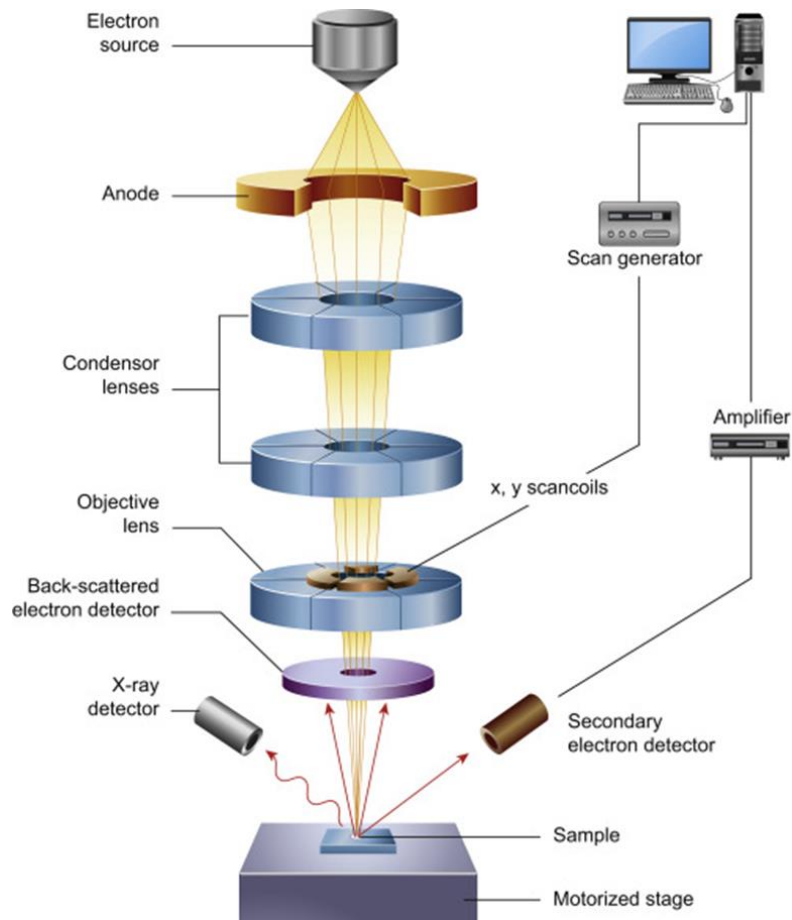


Figura 29- Esquema com os principais componentes de um MEV. Extraído de (Inkson, 2016).

O MEV não apenas mapeia a superfície de amostras e suas estruturas, mas também possibilita análises químicas através da técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). A EDS, usada em conjunto com o MEV, baseia-se na relação entre a energia de um fóton, expressa pela equação 'Energia do fóton = $V \cdot h$ ', com a constante de Planck (h) e a frequência da radiação (ν). Adicionalmente, a Equação de Moseley correlaciona a frequência da radiação (ν) com o número atômico de cada elemento (Z), subtraindo uma constante adimensional C , variável entre 1 e 2, dependendo do número de camadas do elemento químico. Essa equação é representada por $\nu\lambda = \nu\nu = (Z - C)$. Essa correlação entre equações possibilita a identificação de um elemento químico com base na energia emitida pelo fóton, conforme demonstrado na Equação de Moseley em termos de energia: $\sqrt{E}/h = Z - C$ (Junior & Filho, 2012).

As análises foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, com o auxílio de um MEV da Tescan, modelo VEJA LMU, que opera em alto e baixo vácuo (Fig.30).



Figura 30- MEV do Departamento de Geociências.

5.4. Ensaio de Porosidade

A caracterização detalhada de materiais sólidos porosos envolve diversos métodos. Dois métodos frequentemente utilizados são a análise de adsorção física de gases e a porosimetria por intrusão e extrusão de mercúrio (MIP). Essas técnicas permitem entender a textura da superfície dos poros e a porosidade dos materiais.

5.4.1. Método de caracterização usando gás

Para este método foi utilizado um analisador de adsorção volumétrica SURFER, da Thermo Fisher Scientific, para a determinação das propriedades superficiais de microporos e mesoporos. Os principais parâmetros determinados por esta técnica são a área de superfície específica, avaliada na faixa de pressão relativa de 0,05-0,3 e a superfície de microporos obtida pelo modelo T-plot. A medição é baseada na adsorção física de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e no aumento de pressão gradualmente até 100 kPa. A avaliação dos parâmetros foi realizada usando a equação BET (Brunauer et al., 1938), modelo BJH para a distribuição do tamanho dos poros e modelo T-plot para a determinação do volume de microporos. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas. A distribuição do tamanho dos poros foi calculada a partir dos dados de dessorção usando o método BJH diretamente no software.

No ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, a utilização do hélio serve para pré-saturar a amostra antes da introdução do mercúrio. Essa etapa de pré-saturação com hélio ajuda a remover os gases adsorvidos ou absorvidos previamente pela amostra, permitindo assim um melhor entendimento e análise das propriedades dos poros.

A densidade do hélio foi medida com um picnómetro de hélio Porotec Pycnomatic baseado no princípio de aumento de pressão gradual de gás inerte (hélio) a 25 °C. Esse valor serve para a avaliação posterior de parâmetros (como a porosidade).

5.4.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)

É o método mais utilizado para a quantificação de poros. Os dados de MIP foram obtidos usando um conjunto de dois porosímetros de mercúrio PASCAL 140 Evo e PASCAL 440 Evo (Thermo Fisher Scientific). A configuração analítica permitiu a caracterização de poros com diâmetros (d) de 4 nm a 120 μm , abrangendo as categorias de tamanho de mesoporos ($d = 2\text{-}50\text{ nm}$), macroporos ($d = 50\text{-}7500\text{ nm}$) e poros grosseiros ($d > 7500\text{ nm}$), de acordo com a terminologia da IUPAC, que irá ser discutido com mais detalhe no capítulo dos resultados (IUPAC, 1976).

A medição é baseada no preenchimento de mercúrio nos poros sob pressão; o material medido é triturado em tamanho de 3-5 mm e colocado no dilatómetro tipo N. Após o preenchimento do dilatómetro, o recipiente cheio é transferido para a unidade de alta pressão, onde começa a pressurização passo a passo. Para cada uma das amostras estudadas, a medição foi repetida duas vezes para avaliar a heterogeneidade primária do material.

A porosidade (P) como parâmetro principal, o volume e a superfície de meso- e macroporos, o raio (ou diâmetro) médio do poro e a densidade foram avaliados a partir dos dados brutos usando o software SOLID e a equação de Washburn, onde o ângulo de contacto é de 140° e a tensão superficial do mercúrio é de 0,48 n/m (Washburn, 1921). A medição é baseada na intrusão de mercúrio nos poros aumentando a pressão e na extrusão com a diminuição da pressão. A velocidade de pressão de intrusão e extrusão é de 8-36 kPa/min e a pressão máxima é de 400 kPa para a unidade PASCAL 140 Evo e 200 MPa para a unidade PASCAL 440 Evo. A superfície específica dos poros foi determinada usando o modelo de poro cónico (no software), típico para materiais naturais e materiais relativamente homogêneos semelhantes aos materiais deste estudo.

Importa referir que este ensaio, contrariamente aos restantes deste trabalho, não foi realizado na Universidade de Aveiro, tendo sido efetuado no Instituto de Estruturas Geológicas e Mecânica da Academia de Ciências da República Checa.

5.5. Microtomografia de Raio X

A microtomografia computadorizada de raios X (μ -CT) é uma técnica não destrutiva que possibilita análises tridimensionais (3D) qualitativas e quantitativas de objetos compostos por materiais que não são opacos aos raios-X, independentemente do nível de complexidade. Essa técnica permite examinar minuciosamente as características estruturais e texturais dos objetos, tanto na superfície quanto no interior, sem necessidade de realizar preparações físicas ou mecânicas especiais, nem tratamentos químicos nas amostras. Esta técnica, além de oferecer a visualização tridimensional (3D) objetos, também possibilita a caracterização qualitativa e quantitativa de aspetos essenciais da estrutura de materiais. Isso inclui a análise dos aspetos morfológicos e topológicos da matriz e do espectro poroso, bem como a avaliação da distribuição espacial e do tamanho dos poros (textura) (Maurício et al., 2012). Tendo em conta o que foi referido, o grande objetivo deste ensaio passa por dar uma melhor caracterização da estrutura interna dos geopolímeros desenvolvidos.

O equipamento utilizado neste ensaio trata-se de um microtomógrafo de Raio X da Bruker, modelo Skyscan 1275, e encontra-se no laboratório de Nano-engenharia do CICECO, Universidade de Aveiro (Fig. 31).



Figura 31- Microtomógrafo Skyscan 1275 da Bruker.

A metodologia utilizada neste ensaio, geralmente, costuma ser algo como:

- Escolha da amostra.
- Preparação da amostra.
- Captura de informações por meio de radiografias.
- Filtro das imagens para eliminar ruídos provenientes do processo de captura.
- Reconstrução do objeto usando um conjunto de fatias para definição parcial.
- Segmentação - transformação das imagens originais em imagens binárias viáveis.
- Identificação das áreas específicas a serem estudadas e cálculo de parâmetros.
- Análise e interpretação dos resultados obtidos, focando na análise estrutural e textural.
- Criação de modelos tridimensionais das áreas de interesse.

A metodologia começa com a captura de radiografias da amostra enquanto ela gira em torno de um eixo vertical denominado eixo Z. Durante esse processo, a amostra é exposta a um feixe de raios X configurado de maneira cônica (Fig.32). É crucial que a amostra, o objeto a ser analisado, permaneça firmemente fixa ao suporte rotativo e mantenha a sua integridade estrutural enquanto gira em torno desse eixo vertical. Além disso, é importante garantir que a amostra seja completamente exposta ao feixe de raios X durante todo o procedimento (Maurício et al., 2012). A construção (3D) da amostra é feita pela combinação das várias radiografias (2D) que vão sendo captadas resultantes da rotação da amostra, como se pode observar pela Figura 33.

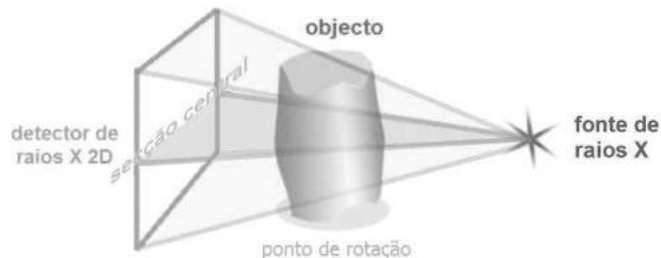


Figura 32- Aspecto da amostra no interior do microtomógrafo sujeita ao feixe de Raio X. Extraído de (Maurício et al., 2012).



Figura 33- Reconstrução de um objeto pela aquisição de várias radiografias. Extraído de (Maurício et al., 2012).

5.6. Ensaio de Compressão Uniaxial

Um dos testes mais usados para determinar a resistência mecânica de rochas/materiais é o ensaio de compressão uniaxial. Este ensaio consiste em aplicar uma carga ou força num provete, que é perpendicular ao eixo axial do material que se pretende submeter ao ensaio (Cardoso, 2020). Os valores resultantes deste ensaio são expressos em Megapascais (MPa) ou Newtons por milímetro quadrado (N/mm^2), e são calculados pela fórmula: $\sigma = F/A$, onde σ representa a resistência à compressão (MPa), F é a força de ruptura (N), e A é a área da seção transversal do corpo de prova (mm^2).

O ensaio foi realizado utilizando uma máquina universal de ensaios da Shimadzu, modelo AC-IC 100 kN (Fig. 34), equipada com uma célula de carga de 5 kN, operando a uma velocidade de 1mm/min. Foram testados três cubos de cada formulação, com dimensões de 20x20x20 mm, submetidos ao ensaio de resistência à compressão simples em intervalos de 7, 14, 30, 50 e 90 dias de cura, com uma velocidade de 250 N/s de acordo com a norma EN1015 11 (1999).

Esses testes foram realizados em diferentes momentos de cura para analisar a evolução da resistência do material ao longo do tempo, permitindo entender como as propriedades mecânicas, como a resistência à compressão, se desenvolvem durante o processo de cura.



Figura 34- A) Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AC-IC 100, B) Ensaio de resistência à compressão uniaxial de uma amostra.

5.7. Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno

5.7.1. Adsorção

A poluição da água devido à libertação de corantes e outros produtos químicos provenientes de indústrias diversas tem se tornado um desafio significativo na preservação do ambiente. Os corantes sintéticos, frequentemente não biodegradáveis, não apenas comprometem os recursos hídricos, mas também representam riscos à saúde humana, dada a sua natureza tóxica. Um dos corantes mais comuns é o Azul de Metileno (MB- sigla em inglês), amplamente utilizado em áreas como tingimento têxtil, indústria petrolífera e fotografia. A sua presença em águas residuais gera impactos negativos no ambiente aquático. Este composto trata-se de um corante catiónico que é um tipo de anilina (composto orgânico) de cor verde-escura com fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3Cl$, peso molecular de 319,85 g/mol e uma capacidade máxima de adsorção em 664 nm (Al-husseiny & Ebrahim, 2022b; El Alouani et al., 2019; Ozkan et al., 2023)

A necessidade de tratar as águas contaminadas por esses corantes é imperativa para a preservação ambiental e a reutilização sustentável desses recursos. Nos últimos anos, têm sido desenvolvidas várias técnicas para remover substâncias tóxicas presentes nos efluentes antes da sua libertação no meio ambiente aquático. Métodos como a coagulação, oxidação avançada, ultrafiltração, troca iónica, tratamento eletroquímico, degradação fotocatalítica e adsorção têm sido explorados. De entre estas técnicas utilizadas destaque para a adsorção que, relativamente aos outros métodos, caracteriza-se pela sua versatilidade, baixo custo e potencial de reutilização (Al-husseiny & Ebrahim, 2022b; El Alouani et al., 2019; Ozkan et al., 2023).

A adsorção é um processo que ocorre na superfície de uma substância e envolve a fixação de átomos, iões ou moléculas de um gás, líquido ou sólido dissolvido nessa superfície. Os elementos que se prendem à superfície sólida são chamados de adsorvatos e a substância onde eles se acumulam é chamada de adsorvente. Este processo forma uma fina camada de adsorvato sobre o adsorvente. É fundamental diferenciar adsorção de absorção, já que na absorção um fluido, que atua como adsorvato, é dissolvido e penetra no adsorvente, o que afeta todo o volume do material (Ragadhita & Nandiyanto, 2021).

A utilização de geopolímeros como material adsorvente deve-se às suas propriedades físicas e químicas especiais, tais como a sua afinidade pela água, capacidade de aumentar de tamanho quando em contato com líquidos, grande capacidade de absorção, presença de diferentes grupos químicos especiais e a capacidade de alterar a sua estrutura (Eshghabadi & Javanbakht, 2023).

5.7.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A espectrofotometria é um método utilizado para medir a quantidade de luz absorvida por uma substância química ao passar por uma solução, através da análise da intensidade da luz. Este método baseia-se na capacidade de cada composto em absorver ou transmitir luz em determinado intervalo de comprimento de onda. Esta técnica é amplamente utilizada para determinar a quantidade de uma substância química conhecida (Vo, 2019).

O equipamento utilizado para fazer as leituras deste ensaio foi um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1280, localizado no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Fig.35). Este instrumento é capaz de medir a quantidade de luz absorvida pela amostra após passar por ela. Através dessa medição, é possível determinar a concentração da substância presente na amostra (Vo, 2019).

O espectrofotômetro do departamento de Geociências é um modelo UV-visível, o que significa que trabalha com luz nos intervalos ultravioleta (185-400 nm) e visível (400-700 nm) do espectro eletromagnético (Vo, 2019). A Figura 36 mostra os componentes deste equipamento, que incluem:

- **Fonte de luz:** Esta fonte emite luz nos intervalos UV-visível para ser direcionada através da amostra.
- **Monocromador (ou prisma):** Este componente atua como um filtro, permitindo a seleção de um comprimento de onda específico da luz. O operador do equipamento define esse comprimento de onda de acordo com o tipo de análise que deseja realizar.
- **Cuvete:** É um recipiente transparente onde a amostra é colocada para ser analisada pela luz que passa através dela.
- **Detetor de luz:** Este dispositivo registra a quantidade de luz que atravessa a cuvete após interagir com a amostra. Essa informação é fundamental para calcular a quantidade de luz absorvida pela amostra, o que permite determinar a concentração da substância presente.



Figura 35- Espectrofotômetro Shimadzu UV-1280 do Departamento de Geociências.

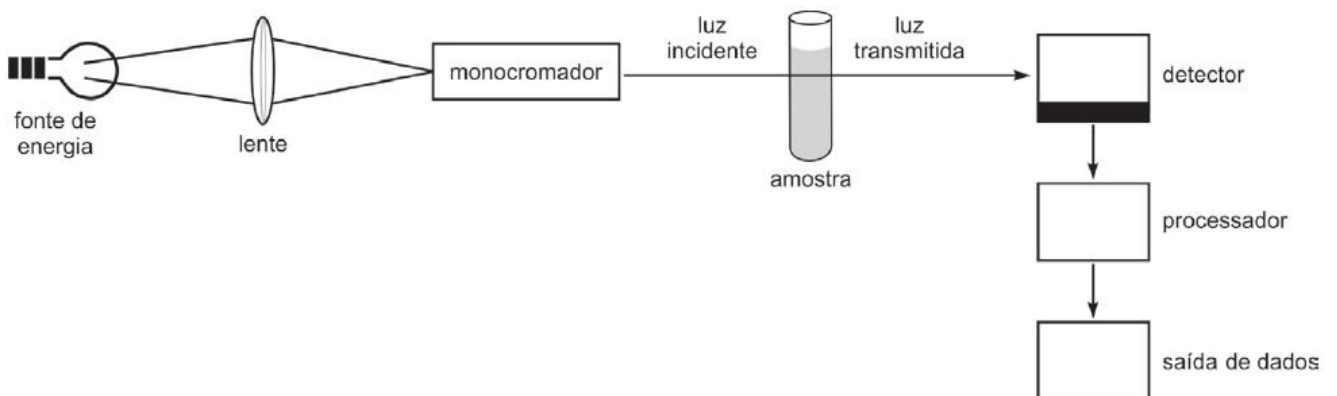


Figura 36- Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro. Extraído de (Parron et al., 2011).

O equipamento utilizado não só fornece os valores de Transmitância (T), mas também os valores de Absorbância (A). A Transmitância representa a quantidade de luz que passa pela cuvete e é calculada pela fórmula: $T = I_t / I_o$, onde T representa a Transmitância, I_t é a intensidade da luz após passar pela cuvete (luz transmitida), e I_o é a intensidade da luz antes de atravessar a amostra (luz incidente). Por outro lado, a Absorbância indica a quantidade de luz absorvida pela amostra. Como a Absorbância está relacionada com a Transmitância, pode ser calculada pela fórmula: $A = -\log(T) = -\log(I_t / I_o)$ (Vo, 2019). O equipamento operou com um comprimento de onda de 665 nm.

Por meio da Absorbância, é possível calcular a concentração desconhecida de uma amostra em solução. Para esse cálculo, é fundamental utilizar a Lei de Beer-Lambert, que estabelece uma relação linear entre a Absorbância e a concentração da amostra. Esta lei é representada pela equação: $A = \epsilon c l$, onde A indica a Absorbância (adimensional), ϵ corresponde ao coeficiente de absorção, expresso em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ' l ' representa a extensão da cuvete (percurso percorrido pela luz), expressa em centímetros, e ' c ' é a concentração, expressa em mol/L (Vo, 2019). Uma vez que um espectrofotômetro padrão utiliza cuvetes de 1 cm (como é o caso da cuvete usada neste trabalho), a expressão que se deduz para calcular a concentração da amostra fica apenas: $c = A/\epsilon$.

Para determinar o coeficiente de absorção (ϵ), é comum construir um gráfico de concentração (no eixo x) versus absorbância (no eixo y). Essa representação gráfica geralmente resulta em uma relação linear. O coeficiente de absorção é determinado pelo declive (inclinação) dessa linha no gráfico (reta de calibração). Uma vez obtido o valor do coeficiente de absorção (ϵ), é possível calcular a concentração de amostras desconhecidas submetidas ao ensaio.

5.7.3. Procedimento realizado

O objetivo do ensaio de Adsorção de Azul de Metileno era examinar como as amostras preparadas interagem com o corante Azul de Metileno. O procedimento adotado para realizar esse ensaio envolveu ajustar a quantidade de amostra utilizada e variar as concentrações do corante Azul de Metileno. Isso permitiu observar e analisar como as amostras reagem e interagem com diferentes quantidades e concentrações do corante durante o teste de adsorção. Posto isto seguiu-se o seguinte processo:

- **Preparação de soluções de Azul de Metileno de variadas concentrações**

Antes da preparação das soluções que se pretende usar no ensaio foi necessário preparar uma solução de 100 ppm de Azul de Metileno. Para tal começou-se por pesar 0,1 g de Azul de Metileno em pó da Fisher Scientific. Depois de pesado o Azul de Metileno em pó, este foi diluído em 1 L de água destilada.

Com a solução de 100 ppm pronta, preparam-se várias soluções de concentrações diferentes a fim de obter uma reta de calibração, de onde se retirou o valor do coeficiente de absorção, necessário para calcular a concentração das amostras.

Apesar de terem sido preparadas várias concentrações, apenas foram utilizadas as concentrações de 5, 10 e 15 ppm neste trabalho.

- **Preparação das amostras para o ensaio**

Os geopolímeros empregados neste experimento já haviam passado por um período de cura superior a 30 dias.

As amostras foram trituradas e depois pesadas em quantidades distintas: 0,1 g, 0,07 g e 0,05 g. Cada uma destas três quantidades de amostra foi submetida às soluções de 5, 10 e 15 ppm de Azul de Metileno. Antes de cada ensaio com diferentes concentrações e amostras, as soluções de Azul de Metileno foram divididas em gobelets de 200 mL onde depois se adicionou a quantidade de amostra que se pretendia ensaiar.

- **Realização do ensaio**

Após as amostras serem colocadas no interior dos gobelets com as soluções preparadas, estes foram postos numa placa de agitação a 300 rpm durante 2 horas. Contudo foi se retirando parte do conteúdo dos gobelets com amostra em solução com Azul de Metileno ao fim 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos (Fig.37). A amostra em solução, que ia sendo retirada nos intervalos de tempo mencionados anteriormente, foi posteriormente colocada a centrifugar durante 10 minutos a 10000 rpm. Terminado o período de centrifugação, as amostras foram finalmente colocadas numa cuvette de quartzo e o seu valor de absorbância foi retirado. Na figura 38 é possível observar uma diminuição gradual de cor, muito ténue, que ocorre com as amostras no decorrer do ensaio, onde a concentração de azul de metileno em solução vai diminuindo, o que leva a uma solução com um azul menos intenso em relação ao início do ensaio.

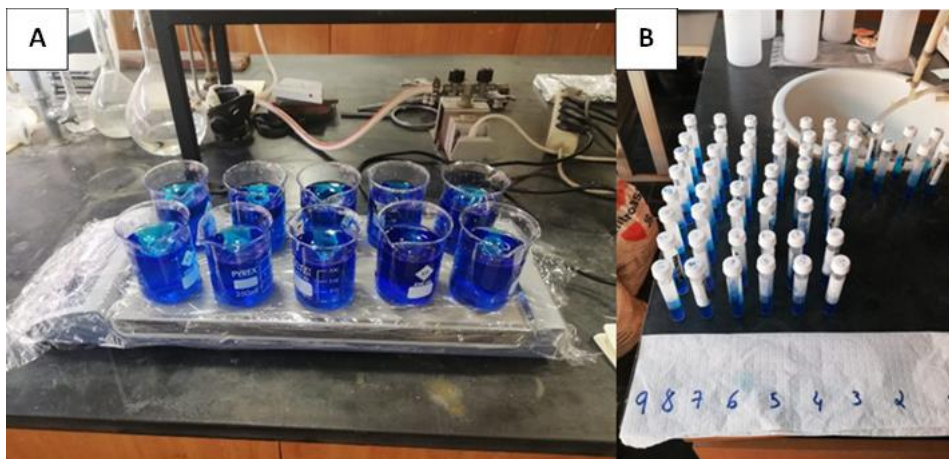


Figura 37- A) Amostras em solução a agitar durante o ensaio, B) Tubos com solução retirada periodicamente para ser centrifugada e lido o seu valor de absorbância, posteriormente.

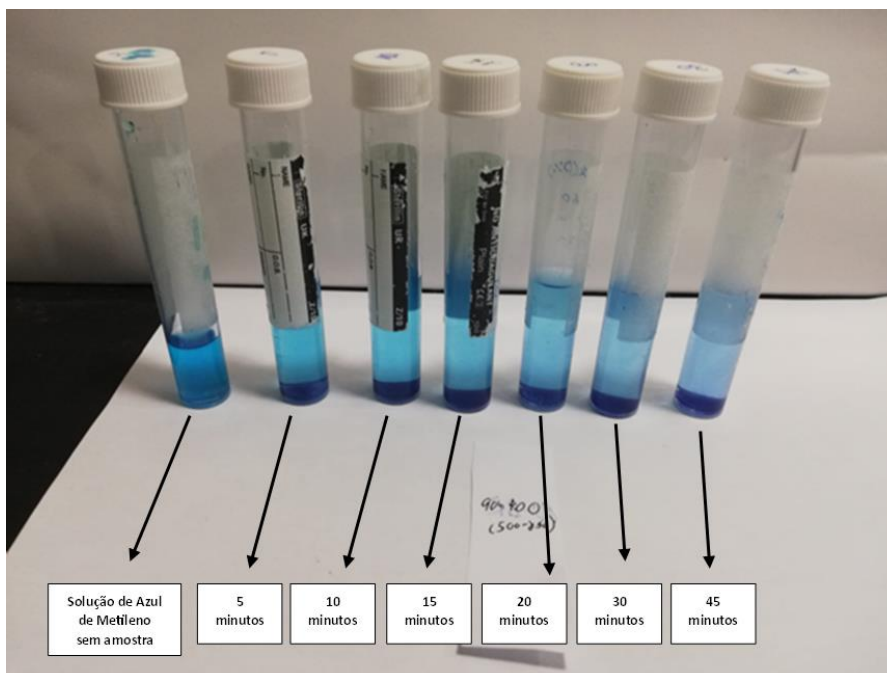


Figura 38- Aspeto visual da diminuição da intensidade do azul da solução das amostras com o decorrer do ensaio.

A remoção de Azul de Metileno foi avaliada pela capacidade de adsorção (q_e) e a eficiência de remoção em percentagem (%remoção), utilizando as equações:

$$\text{Capacidade de adsorção: } q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

$$\text{Percentagem de remoção: } \% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

Nestas equações q_e representa a quantidade de azul de metileno adsorvida em mg/g, C_0 representa a concentração inicial de azul de metileno antes de começar o ensaio e expressa-se em mg/L. Por último, C_e representa a concentração em equilíbrio de azul de metileno, expressa por mg/L e m e V são, respetivamente, a quantidade de amostra de geopolímero usada (g) e o volume da solução de azul de metileno (L).

5.7.4 Teoria das isothermas de adsorção

Para compreender melhor o processo de adsorção que ocorre foram realizadas as isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. As isothermas são uma ferramenta muito útil para conhecer a relação existente entre adsorbato e adsorvente e os fenômenos que ocorrem entre si (Ragadhita & Nandiyanto, 2021).

A isoterma de Langmuir estabelece que a quantidade máxima de substância adsorvida acontece devido à formação de uma única camada do adsorbato na superfície do material adsorvente. Este modelo tem quatro premissas principais (Ragadhita & Nandiyanto, 2021):

- As moléculas são capturadas em sítios fixos na superfície do material adsorvente.
- Cada sítio de adsorção é capaz de reter apenas uma molécula adsorvida.
- Todos os sítios de adsorção têm a mesma energia de ligação.
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios circundantes. A adsorção ocorre formando uma única camada na superfície do material.

Existem várias formas da equação de Langmuir, representadas na Tabela 6:

Tabela 6- Formas da equação de Langmuir. Extraído de (Novais et al., 2019).

Linear regression	Plot
Type I	Ce/qe versus Ce
Type II	1/qe versus 1/Ce
Type III	qe versus qe/Ce
Type IV	qe/Ce versus qe

Neste trabalho foi utilizada a linearização do tipo 2 que elabora gráficos 1/qe versus 1/ce.

A equação de Langmuir é representada por $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}}$

Onde Qe é a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg/g), Qmax é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), Ce é a concentração de equilíbrio da substância no meio (mg/L) e KL é a constante de adsorção de Langmuir.

Um fator muito importante na isoterma de Langmuir é a constante RL, que se expressa por:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_e}$$

A importância desta constante RL deve-se ao facto de ocorrer o seguinte dependendo dos seus valores (Ragadhita & Nandiyanto, 2021):

- $RL > 1$, processo de adsorção desfavorável (favorece a adsorção, mas com tendência para desorção).

- $RL = 1$, processo de adsorção linear (proporcional à quantidade e concentração adsorvida).
- $RL = 0$, processo de adsorção irreversível (forte adsorção).
- $0 < RL < 1$, processo de adsorção favorável (adsorção normal).

Relativamente à isoterma de Freundlich, esta descreve o tipo físico de adsorção podendo dizer se a adsorção ocorre em várias camadas (multicamada) ou se ocorre apenas em uma camada (monocamada). Esta isoterma também pressupõe que os locais de adsorção são heterogêneos (Ragadhita & Nandiyanto, 2021).

A isoterma de Freundlich é expressa pela equação: $\text{Log } q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$

Onde K_f é a constante de Freundlich, C_e é a concentração de adsorbato em condições de equilíbrio (mg/L), Q_e é a quantidade de adsorbato absorvida por unidade de massa do adsorvente (mg/g), e n é o valor que indica o grau de linearidade entre a solução do adsorbato e o processo de adsorção (Ragadhita & Nandiyanto, 2021).

O valor de n é muito importante, visto que indica o tipo de adsorção que ocorre. Quando é obtido um $n=1$, a adsorção é linear, para um $n<1$, o processo de adsorção ocorre com interação química. No caso de um $n>1$, o processo de adsorção é sobretudo físico. Para valores de $1/n$ compreendidos entre 0 e 1, a adsorção é favorável. Um processo de adsorção cooperativo ocorre quando $1/n$ é superior a 1 (Ragadhita & Nandiyanto, 2021).

6. Resultados e Interpretação

Neste capítulo, após serem apresentados os materiais precursores dos geopolímeros, as suas formulações específicas e as metodologias empregadas para caracterizar as amostras, os resultados obtidos, por meio das técnicas realizadas, serão agora revelados.

6.1. Análise DRX

A análise DRX foi realizada às amostras ao fim de 7, 14, 30, 60 e 90 dias de cura. Também foi realizada a análise de DRX a um sal que se formou na superfície dos geopolímeros. O aparecimento deste sal ocorreu, aproximadamente, após os 14 dias de cura das amostras (Fig.39).



Figura 39- Sal que se formou à superfície dos geopolímeros.

Na Figura 40 é apresentado o difratograma do sal que apareceu à superfície dos geopolímeros, tendo sido revelado que esta eflorescência é constituída por Thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e Trona ($\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O aparecimento destes minerais evaporíticos é explicado pelo facto de o sódio em excesso dos geopolímeros, provenientes dos ativadores alcalinos de silicato e hidróxido de sódio, ter reagido com a água e o dióxido de carbono da atmosfera. Em todas as amostras verificou-se o aparecimento desta eflorescência.

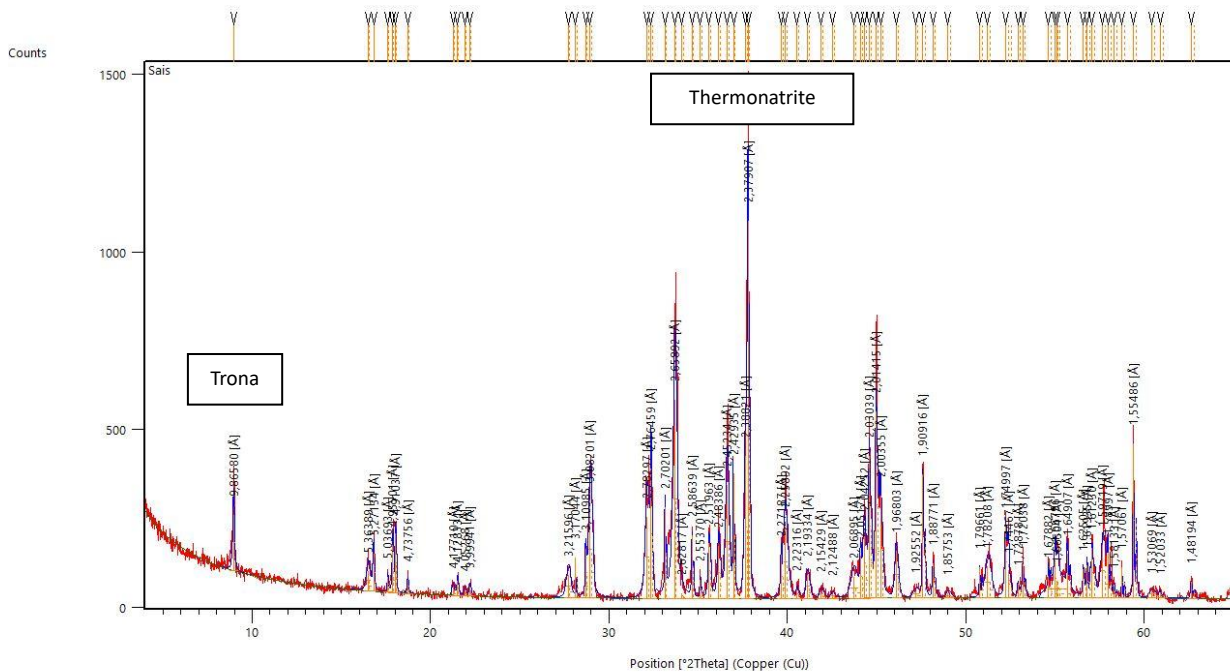


Figura 40- Difratoograma do sal formado à superfície das amostras.

Os difratogramas das amostras 100 MK, 80MK-GNZ, 80MK-GNZ-(500-850), 80MK-BR, 80MK-BR-(500-850), 80MK-400 e 80MK-400-(500-850) estão representados nas figuras 41 a 47. De todas as amostras escolheu-se representar as mencionadas anteriormente, pois tratam-se das amostras com maior percentagem de concha e por isso, aquelas mais diferenciadas relativamente aos geopolímeros 100 MK.

Geralmente em geopolímeros nota-se uma transição nos difratogramas à medida que o tempo de cura avança: os picos tornam-se menos difusos, adquirindo maior nitidez e definição. Essa evolução ocorre devido à natureza dos geopolímeros, os quais inicialmente contêm uma quantidade considerável de material amorfo. Com o progresso da cura, esse material amorfo tende a sofrer cristalização. Nos estágios iniciais da cura, quando o material amorfo é predominante, é comum observar difratogramas com muitos picos difusos, já que a técnica de Difração de Raios-X (DRX) é sensível à estrutura cristalina dos minerais. No entanto, observando os difratogramas não só das amostras com 20 % de ostra e de 100 MK, como também as restantes amostras, não se verificam grandes diferenças nos difratogramas com o avançar dos dias de cura dos geopolímeros. Os picos apresentam-se, na sua generalidade, bem definidos desde os primeiros 7 dias de cura das amostras.

Os Difratogramas de 100 MK, possuem quartzo e moscovite, por sua vez as amostras 80MK-GNZ, 80MK-GNZ-(500-850), 80MK-BR, 80MK-BR-(500-850), 80MK-400 e 80MK-400-(500-850) possuem quartzo, calcite e moscovite. Relativamente às restantes amostras, a sua composição mineralógica encontra-se representada na Tabela 7 e os seus difratogramas disponíveis para consulta nos anexos.

De referir ainda que a fase amorfa das amostras de geopolímero, relativamente ao metacaulino utilizado na sua conceção, sofreu um avanço passando dos 25 2 θ (no caso do metacaulino), referidos anteriormente, para cerca de 28 2 θ .

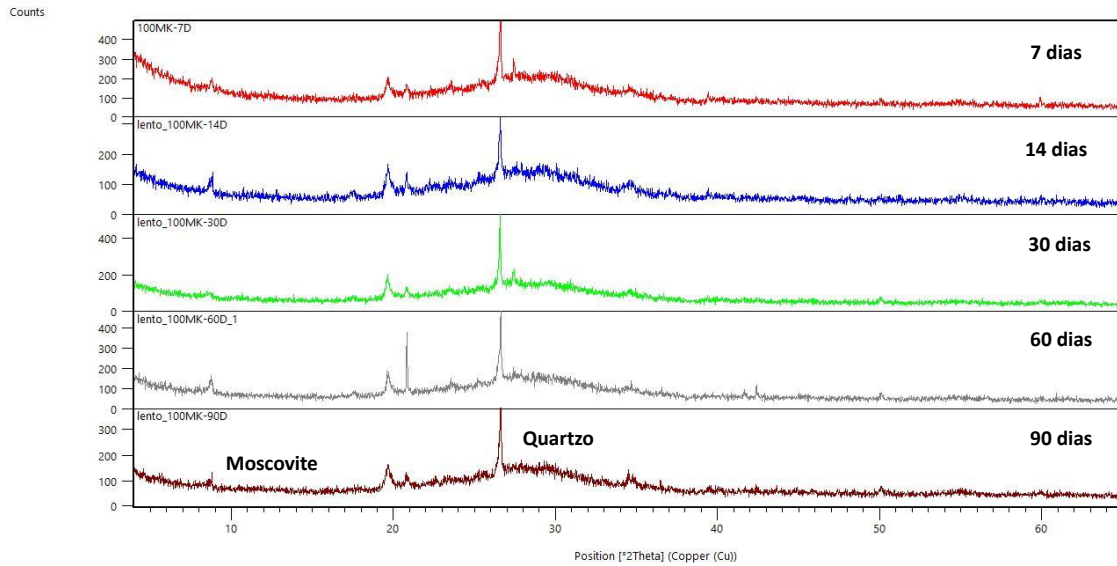


Figura 41- Difrátogramas da amostra 100 MK.

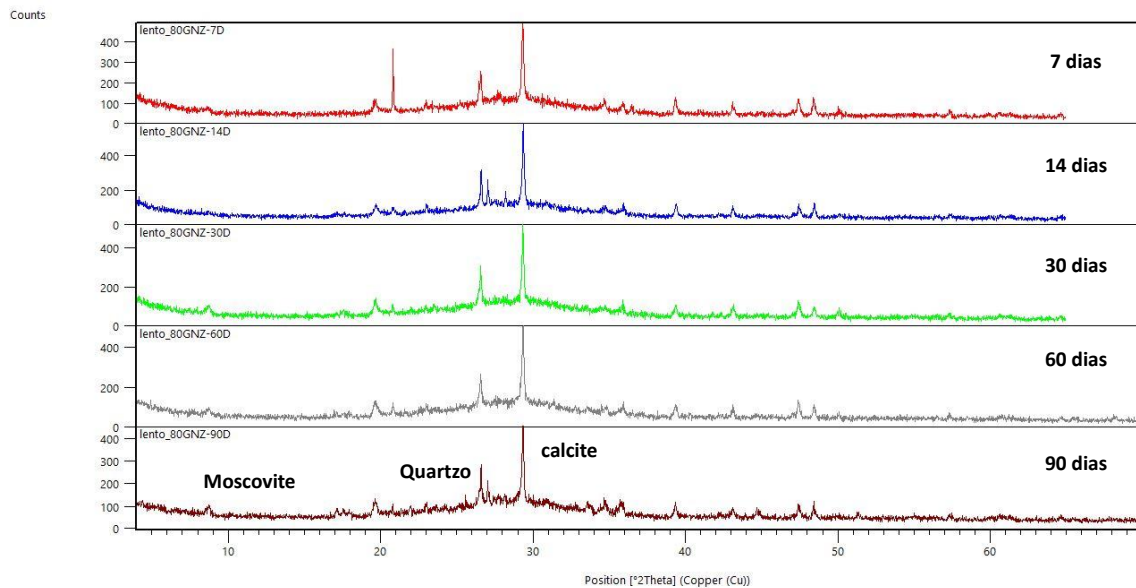


Figura 42- Difrátogramas da amostra 80MK GNZ.

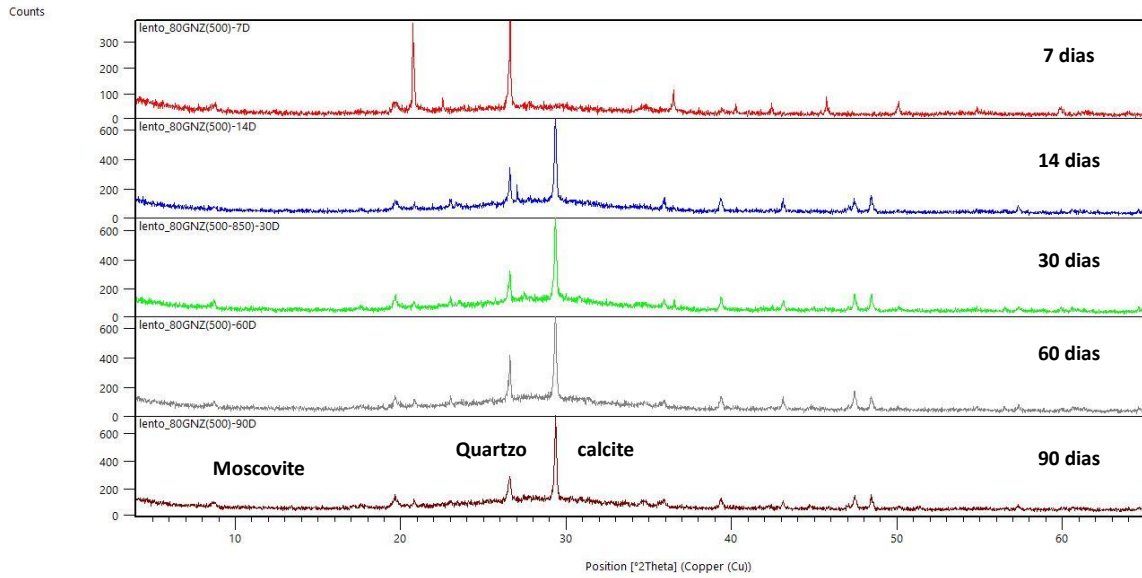


Figura 43- Difratogramas da amostra 80MK GNZ (500-850).

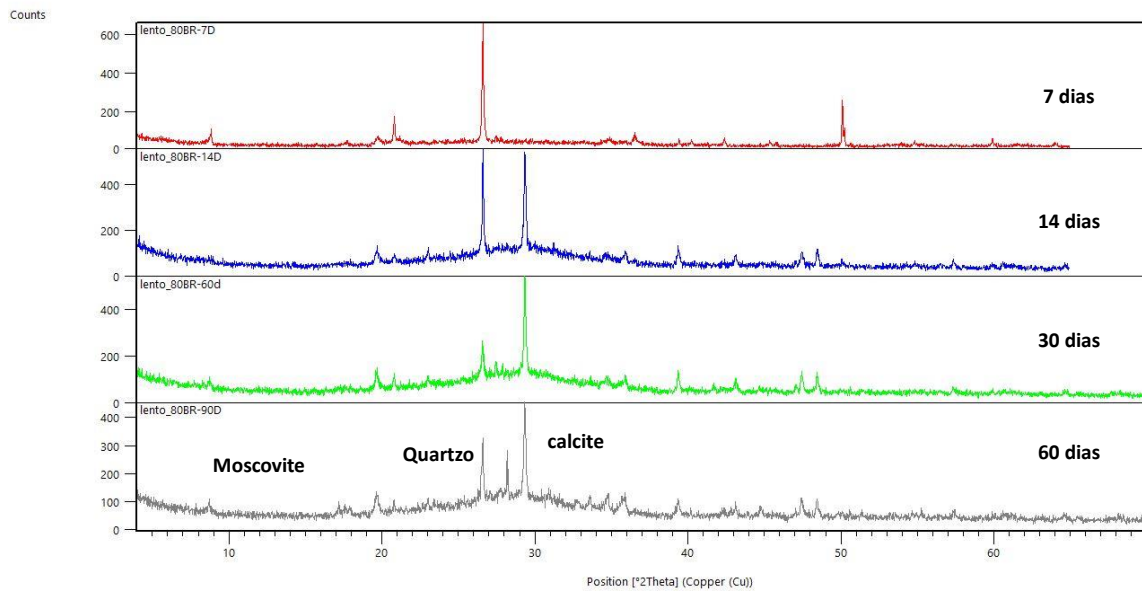


Figura 44- Difratogramas da amostra 80MK BR.

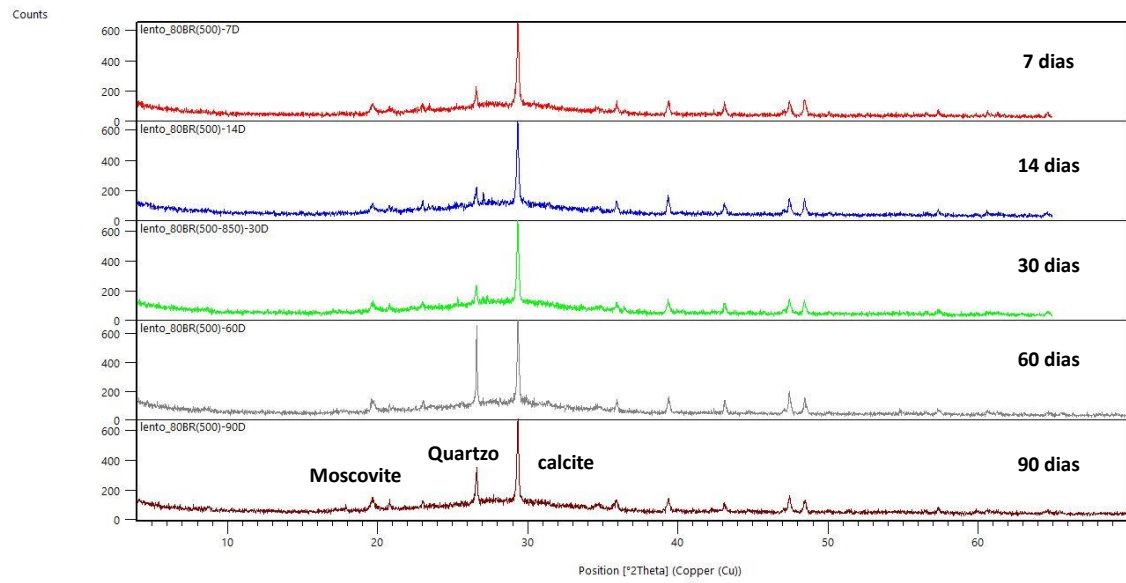


Figura 45- Difratomogramas da amostra 80MK BR (500).

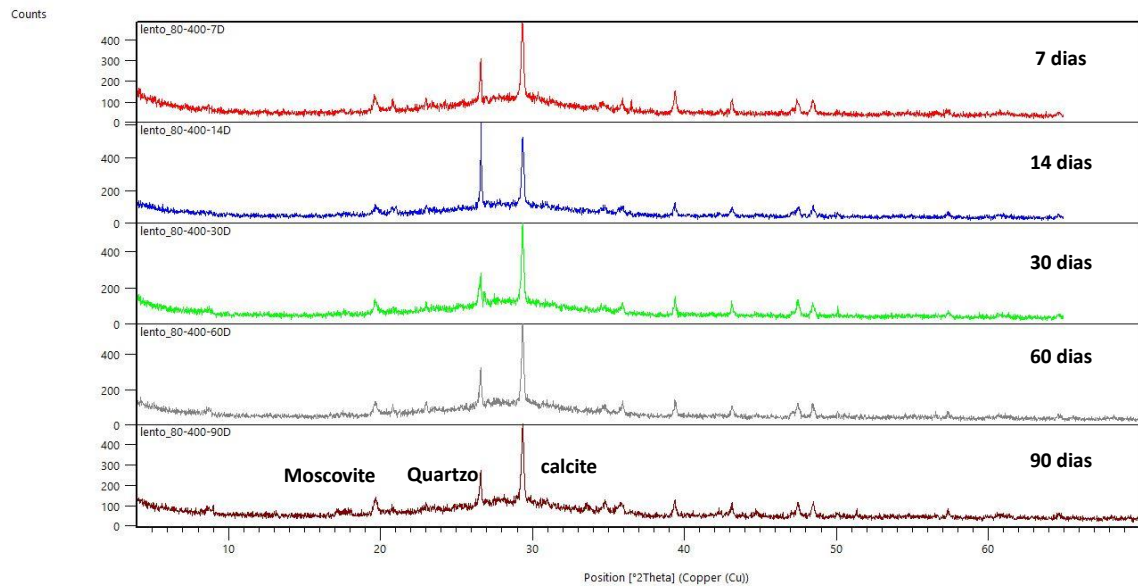


Figura 46- Difratomogramas da amostra 80MK-400.

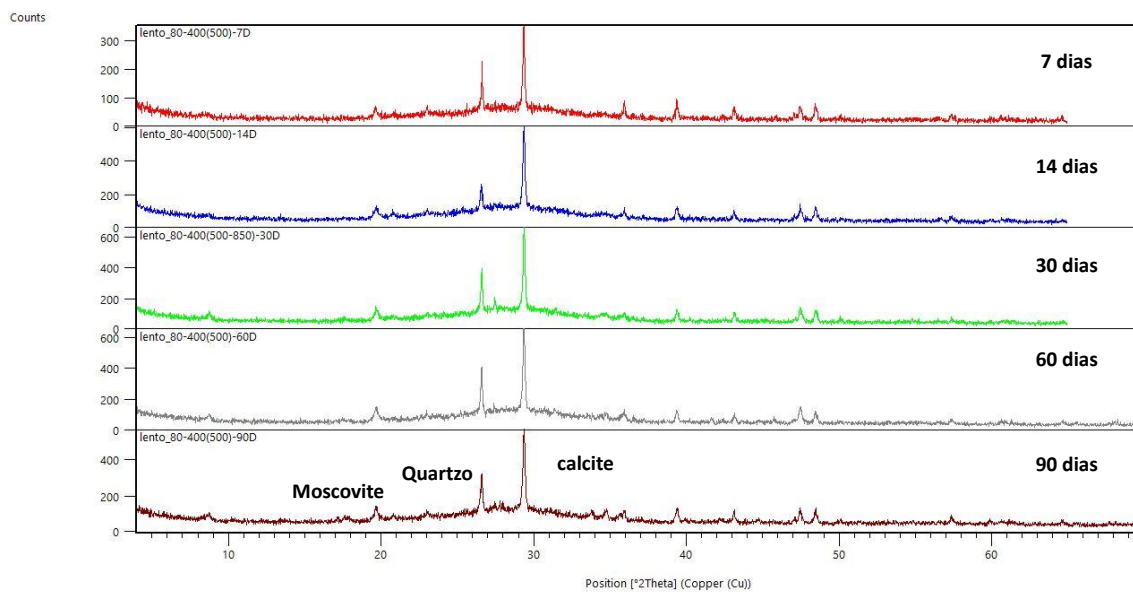


Figura 47- Difratomogramas da amostra 80MK-400 (500-850.)

Tabela 7- Composição Mineralógica das amostras e da eflorescência encontrada na superfície dos geopolímeros.

amostra	Mineral				
	Quartzo	Calcite	Moscovite	Thermonatrite	Trona
100 MK	X		X		
90 GNZ	X	X	X		
85 GNZ	X	X	X		
80 GNZ	X	X	X		
90 GNZ-500	X	X	X		
85 GNZ-500	X	X	X		
80 GNZ-500	X	X	X		
90 BR	X	X	X		
85 BR	X	X	X		
80 BR	X	X	X		
90 BR-500	X	X	X		
85 BR-500	X	X	X		
80 BR-500	X	X	X		
90-400	X	X	X		
85-400	X	X	X		
80-400	X	X	X		
90-400-500	X	X	X		
85-400-500	X	X	X		
80-400-500	X	X	X		
sal da superfície dos geopolímeros				X	X

6.2. Análise FRX

Da análise por espectrometria de fluorescência de raio X, foram obtidos os teores químicos apresentados na Tabela 8. Como seria de esperar a amostra de 100 MK possui um teor em silício mais elevado que as restantes amostras, visto que não possui pó de concha de ostra em sua substituição. Importa salientar a presença de uma percentagem relevante de cálcio nas amostras elaboradas, com exceção da amostra 100 MK, devido á incorporação de pó de concha de ostra nas formulações. Estes teores de cálcio nas amostras com ostra explica o porquê dessas amostras possuírem calcite na sua composição

A diferença notável no valor da perda ao rubro da amostra 100 MK em comparação com outras amostras, às vezes representando até metade do valor de algumas formulações, pode ser explicada pela ausência de pó de concha na sua composição. As conchas, em geral, podem conter vestígios de matéria orgânica ou substâncias voláteis retidas, contribuindo para a perda de massa observada em amostras que contêm estes materiais.

Tabela 8- Teores químicos das amostras elaboradas.

Amostra	Na2O (%)	MgO (%)	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	P2O5 (%)	SO3 (%)	Cl (%)	K2O (%)	CaO (%)	TiO2 (%)	MnO (%)	Fe2O3 (%)	LOI (%)
100MK	15,282	0,188	25,963	47,354	0,020	0,020	nd	1,393	0,074	0,150	0,009	0,942	8,550
90MK-BR	15,153	0,188	23,060	42,585	0,027	0,048	0,020	1,243	3,305	0,127	0,012	0,848	13,340
90MK-GNZ	15,704	0,187	21,420	42,836	0,018	0,036	0,012	1,076	2,410	0,113	0,011	0,708	15,430
90MK-400	14,223	0,188	23,820	42,534	0,025	0,036	0,018	1,228	3,450	0,139	0,010	0,843	13,440
90MK-BR(500-850)	13,959	0,199	23,522	42,860	0,018	0,053	0,014	1,144	3,432	0,122	0,008	0,773	13,850
90MK-GNZ(500-850)	14,909	0,194	22,977	42,638	0,023	0,041	0,011	1,157	3,165	0,117	0,013	0,779	13,930
90MK-400(400-850)	15,196	0,197	22,872	42,258	0,026	0,026	0,013	1,146	3,254	0,116	0,008	0,769	14,080
85MK-BR	15,925	0,183	21,618	42,164	0,025	0,061	0,030	1,143	5,122	0,130	0,009	0,876	12,670
85MK-GNZ	16,064	0,183	21,077	41,109	0,028	0,058	nd	1,101	4,804	0,124	0,008	0,773	14,630
85MK-400	17,614	0,168	19,959	39,724	0,023	0,048	0,017	1,049	4,606	0,113	0,011	0,675	15,950
85MK-BR(500-850)	15,723	0,183	21,228	40,717	0,024	0,066	0,018	1,034	4,468	0,115	0,014	0,730	15,630
85MK-GNZ(500-850)	15,140	0,191	21,352	40,851	0,025	0,056	0,009	1,062	4,996	0,109	0,011	0,748	15,400
85MK-400(500-850)	16,276	0,156	21,096	39,977	0,022	0,036	0,014	0,991	4,605	0,099	0,007	0,681	16,000
80MK-BR	16,141	0,240	19,161	38,424	0,038	0,068	0,038	0,999	6,326	0,111	0,012	0,768	17,620
80MK-GNZ	15,228	0,185	19,981	38,701	0,031	0,071	nd	1,055	6,559	0,120	0,010	0,760	17,240
80MK-400	15,841	0,193	20,574	39,739	0,029	0,058	0,015	1,135	6,553	0,134	0,012	0,819	14,850
80MK-BR(500-850)	14,541	0,192	21,017	39,503	0,028	0,071	0,022	1,038	6,050	0,097	0,010	0,699	16,690
80MK-GNZ(500-850)	14,516	0,204	20,276	38,693	0,026	0,073	0,012	1,072	7,087	0,124	0,013	0,801	17,050
80MK-400(500-850)	16,187	0,169	21,036	39,440	0,026	0,054	0,022	1,017	6,758	0,097	0,012	0,714	14,420

6.3. SEM/EDS

Das formulações de geopolímero elaboradas, foram escolhidas sete amostras para serem analisadas pelo SEM, sendo estas a amostra 100 MK, 80 MK-GNZ, 80MK- GNZ-(500-850), 80MK- BR, 80MK- BR (500-850), 80MK-400 e 80MK-400-(500-850). A escolha destas amostras recaiu no facto de serem as amostras deste trabalho que possuem maior percentagem de ostra nas suas formulações e onde seria possível observar mais diferenças texturais em relação à amostra de metacaulino convencional (100 MK).

Nas Figuras 48 a 54 estão apresentadas as imagens obtidas por SEM/EDS, onde é possível observar que a amostra 100 MK (Fig.48) apresenta uma textura mais homogénea, relativamente, por exemplo às amostras 80MK-GNZ(Fig.49), 80MK-400-(500-850) (Fig.50) e 80MK-BR-(500-850) (Fig.51). Nas três amostras com concha, mencionadas anteriormente, podem ser observadas fragmentos de concha assimiladas na estrutura do geopolímero que se destacam do resto da matriz pelas suas dimensões, nomeadamente nas amostras 80MK-400-(500-850) e 80 MK-BR-(500-850), pois são amostras constituídas por fragmentos de concha mais grosseiros. A presença de fragmentos de concha é comprovada nas três amostras, pois após através do EDS, identificou-se que as estruturas que se suspeitava que eram conchas acusaram na sua composição química a presença, essencialmente, de cálcio, carbono e oxigénio.

Através do SEM foi possível observar a efluorescência que se formou na superfície dos geopolímeros, nomeadamente nas imagens captadas para as amostras 80MK-GNZ-(500-850) (Fig.52) e 80MK-400(Fig.53), onde se verifica que a efluorescência formou pequenos cristais e parece ter crescido no interior de um poro, no caso da amostra 80MK-GNZ-(500-850). Por EDS fez se a análise química destas estruturas observáveis nas duas amostras, tendo as duas amostras apresentado valores elevados de sódio, carbono e oxigénio. Estes valores para a composição das amostras 80MK-GNZ-(500-850) e 80K-400 corrobora a difração de raio X feita ao sal formado na superfície dos geopolímeros, onde este era caracterizado por ser formado por Thermonatrite e Trona, que são, respetivamente, um carbonato e um carbonato de bicarbonato de sódio.

Finalmente, destaque para a amostra 80MK-BR(Fig.54), em que foi possível observar cristais de calcite no meio da estrutura do geopolímero, sendo esta informação confirmada pela análise química EDS, onde se verificou que estes pequenos cristais eram formados, sobretudo, por cálcio, carbono e oxigénio.

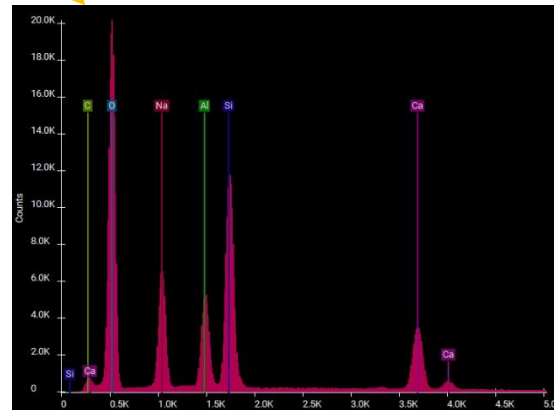


Figura 48-Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 100 MK.

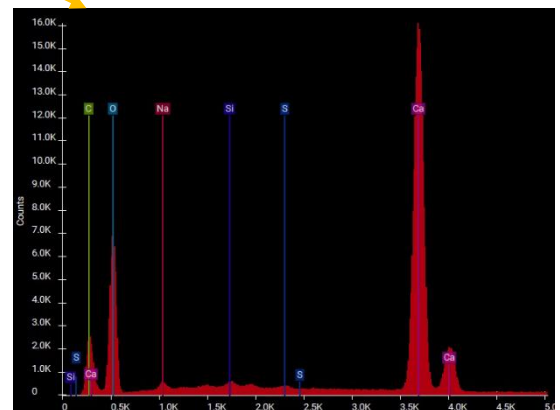


Figura 49- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK GNZ.

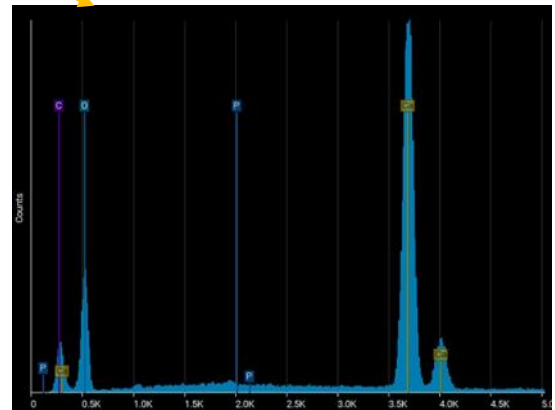
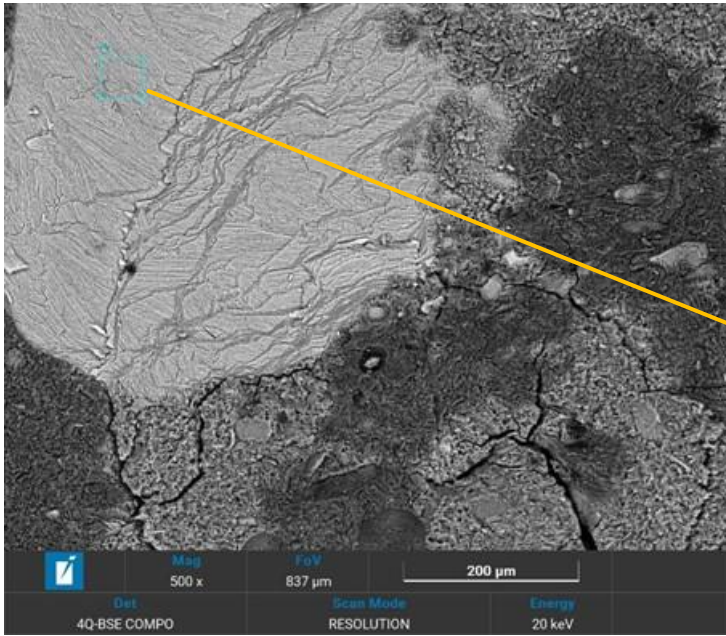


Figura 50- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-400-(500-850).

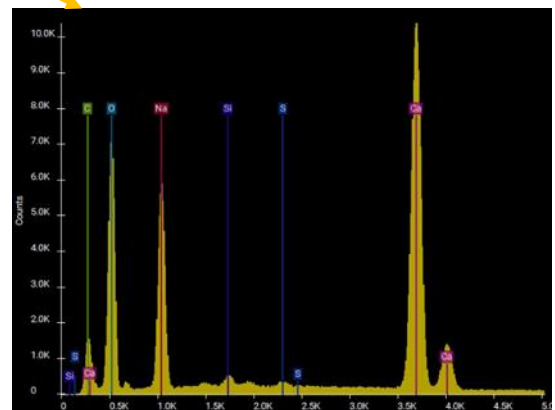


Figura 51- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-BR-(500-850).

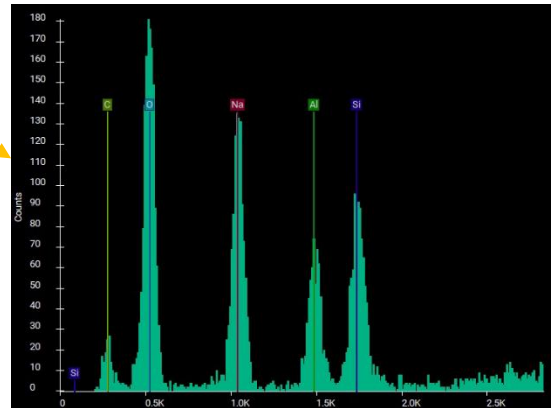
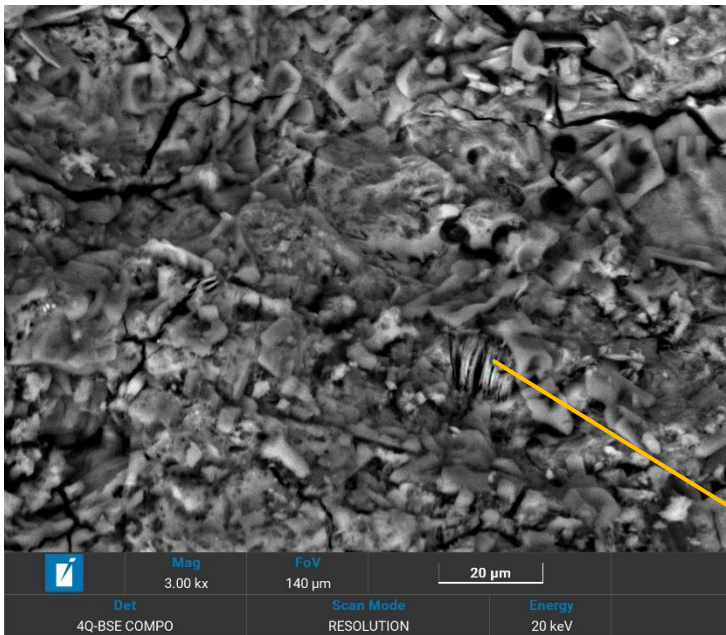


Figura 52- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK GNZ- (500-850).

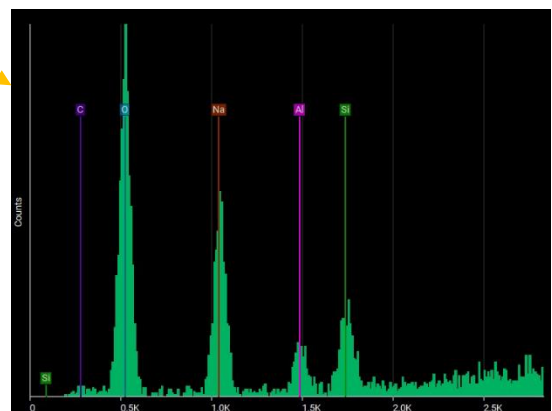
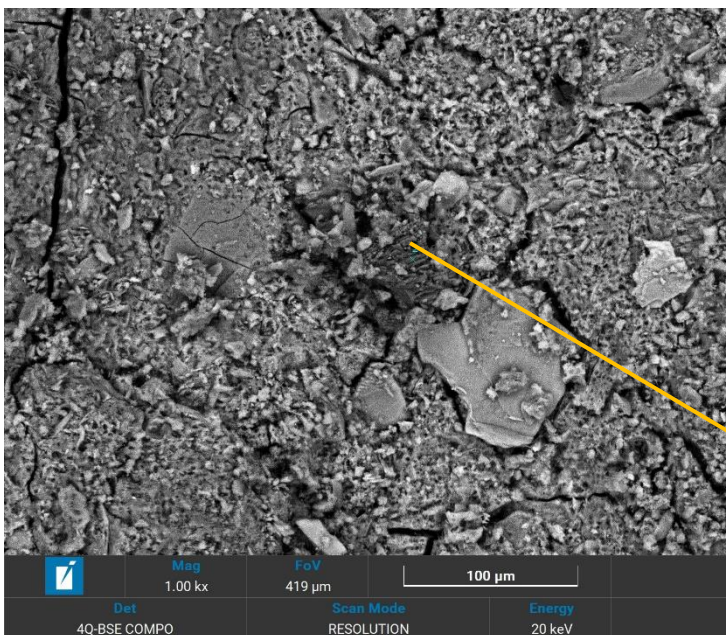


Figura 53- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-400.

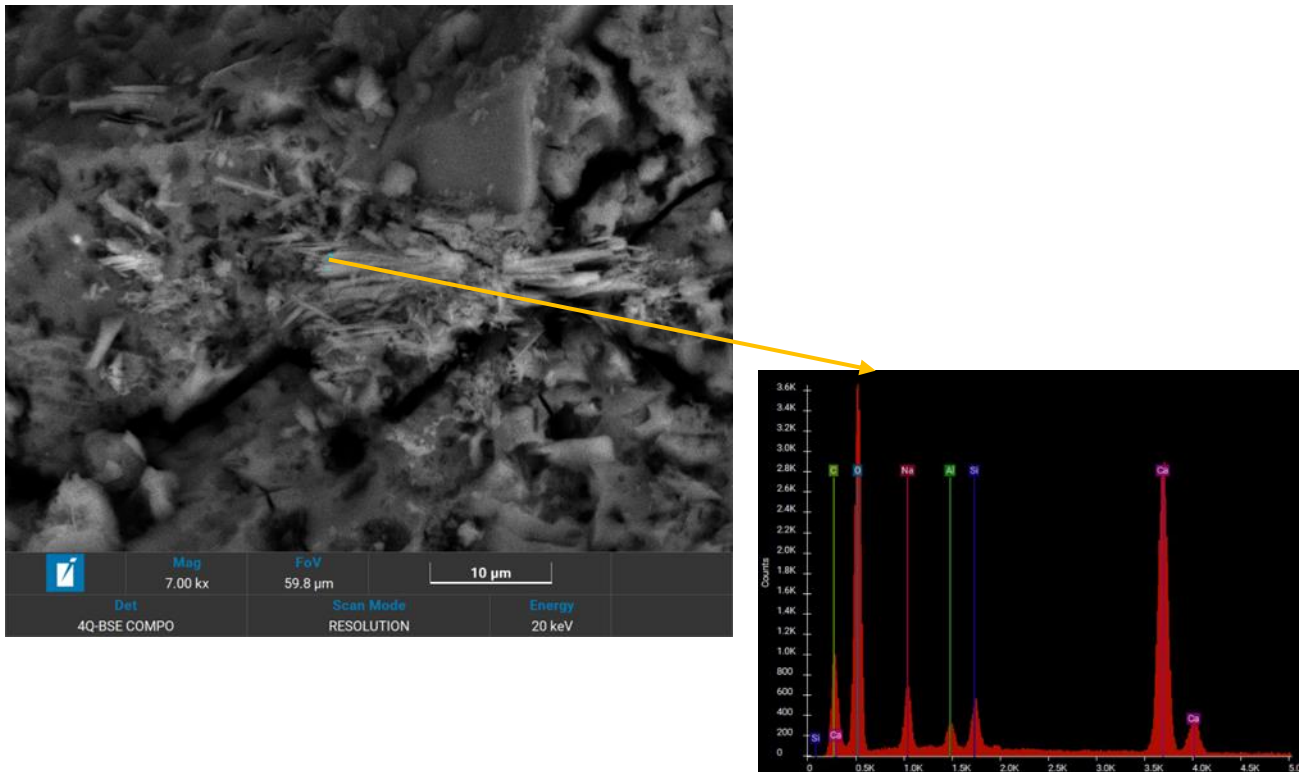


Figura 54- Imagens obtidas no SEM/EDS para a formulação 80MK-BR.

6.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)

6.4.1 Porosidade e Superfície Específica

Os resultados do ensaio MIP revelaram os valores para características texturais, como a área de superfície específica, superfície e volume das distintas classes de poros presentes nas amostras, entre outros, conforme apresentado na Tabela 9. É importante referir que o ensaio foi realizado após os 90 dias de cura dos geopolímeros.

Tabela 9- Propriedades texturais das amostras.

amostra	Parâmetro							
	SBET	SHg	VBET	VHg	dHg	dHe	Por	Pcal
	m ² /g		mm ³ /g		kg/m ³			%
100 MK	16,4	30,672	78	181	1,4646	2,11	27,74	30,58767773
90 GNZ	14,7	30,251	76	180,1	1,4518	2,0941	26,15	30,67188768
85 GNZ	14,5	23	84,4	163	1,5157	2,1028	25,5	27,9199163
80 GNZ	13,5	33,921	69,6	190	1,4878	2,13146	28,65	30,19808019
90 GNZ-500	10,606	15,31	74,5	151	1,5069	2,0304	22,2	25,78309693
85 GNZ-500	6	12,46	38,9	123	1,5588	2,0333	18,86	23,33644814
80 GNZ-500	11	26,71	67,9	180	1,4735	2,10794	25,45	30,09763086
90 BR	16,8	21	79,4	173	1,4587	2,105	25,57	30,70308789
85 BR	14,28	19,6	79	162	1,5306	2,0915	24,6	26,81807315
80 BR	8	21,046	39,4	173	1,5055	2,0689	25,99	27,23186234
90 BR-500	5,36	9,62	36,5	80	1,6106	1,9554	13,13	17,63322082
85 BR-500	8,32	16,93	60	125	1,5409	2,0158	19,18	23,55888481
80 BR-500	6,35	17,45	35	143	1,526	2,0158	21,71	24,29804544
90-400	12,67	18,25	80,3	140	1,5421	2,0599	21,95	25,13714258
85-400	8,39	14,8	45,1	148	1,5922	2,0658	23,4	22,92574305
80-400	6,9	21,147	43,3	176,73	1,5138	2,13512	26,75	29,10000375
90-400-500	14,1	38,266	98,3	176	1,4957	2,0838	26,59	28,22247816
85-400-500	13,69	16,81	66,8	119	1,5836	2,1077	18,79	24,86596764
80-400-500	14,2	18,636	61,7	158,8	1,5156	2,14119	24,98	29,21693077

SBET/VBET- área de superfície específica, **SHg / VHg** - superfície e volume de meso e macroporos, **pHe** - densidade do hélio, **pHg** - Densidade aparente obtida por MIP, **Por** - porosidade avaliada pelo software a partir da densidade aparente e do hélio, **Pcal** - porosidade calculada ($Pcal = (100 * (\rho_{He} - \rho_{Hg})) / \rho_{He}$.)

Dos parâmetros presentes na Tabela 9 destaque para os valores de superfície específica e da porosidade. Estes dois valores poderão ajudar a entender melhor os resultados obtidos pelo ensaio de resistência mecânica e de adsorção. Geralmente, valores altos de porosidade indicam menor resistência mecânica, visto que materiais mais porosos possuem mais espaço vazio na sua estrutura. Este espaço vazio pode contribuir para materiais mais frágeis e, portanto, menos resistentes à compressão. Por sua vez, materiais que possuam uma área de superfície específica maior também irão possuir maior capacidade de adsorção, pois possuem maior área de contacto para interações físicas e químicas, logo mais superfície para contactar com o componente a adsorver.

Observando a Tabela 9, destacam-se as amostras 100 MK, 90MK-GNZ, 85MK-GNZ, 90MK-BR, 85MK-BR, 90MK-400-500 e 80MK-400-500, com valores para a área de superfície específica compreendidos entre 14,1 e 16,8 m²/g, sendo os mais altos de entre todas as amostras. Em sentido inverso, as amostras 85MK-GNZ-(500-850), 80MK-BR, 90MK-BR-(500-850), 85MK-BR-(500-850), 80MK-BR-(500-850), 85MK-400 e 80MK-400 apresentam os valores para a área de superfície específica mais baixos, estando os valores de todas estas amostras abaixo dos 10 m²/g. Estes valores baixos de superfície específica poderão impactar na eficiência de adsorção de azul de metileno destas amostras.

Importa referir que as amostras que possuem fragmentos de concha mais grosseiros (amostras com fragmentos de concha na ordem dos 500-850 µm) apresentam valores mais baixo para a superfície específica em relação às suas contrapartes de menor granulometria de pó de concha (< 300µm). Isto verifica-se tanto para as amostras com a referência “BR” como para as “GNZ”, Contudo para os

geopolímeros com a referência “400” acontece exatamente o oposto, onde as amostras com concha de menor granulometria ($<300 \mu\text{m}$) são aquelas com menores valores de superfície específica. A explicação deste facto pode estar no tratamento que a concha de ostra “400” levou, pois, este material trata-se de concha “GNZ” que foi submetida a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ na mufla. Este período na mufla pode ter provocado alterações físicas e química da concha, com a perda de água, libertação de substâncias voláteis e decomposição da matéria orgânica.

Relativamente à porosidade, salientam-se as amostras 100MK, 90MK-GNZ, 85MK-GNZ, 80MK-GNZ, 80MK-GNZ-(500-850), 90MK-BR, 80MK-BR, 80MK-400, 90MK-400-(500-850) com valores de porosidade (obtida pelo software) superiores a 25 %, sendo os valores mais elevados. Em relação à porosidade calculada, destaque para as amostras que alcançam os 30 % de porosidade, como a amostra 100 MK, 90MK-GNZ, 80MK-GNZ, 80MK-GNZ-(500-850) e 90MK-BR.

De uma forma geral, as amostras com granulometria de pó de ostra maior (500-850 μm) apresentam menores valores de porosidade em relação às amostras $> 300 \mu\text{m}$, o que pode indicar que a incorporação de pó de ostra com granulometria mais grosseira leva a um melhor preenchimento dos materiais, que conseqüentemente leva a uma menor presença de espaços vazios. Novamente a exceção trata-se da concha com a referência “400”.

6.4.2. Distribuição do tamanho dos poros

Os valores obtidos por MIP permitiram construir gráficos com a distribuição do tamanho dos poros e gráficos com o tamanho dos poros das amostras, de acordo com a classificação da IUPAC, onde poros de diâmetro (d) classificam-se como mesoporos se $d= 2\text{-}50 \text{ nm}$, macroporos se $d=50\text{-}7500 \text{ nm}$ e poros grosseiros quando $d > 7500 \text{ nm}$.

Nas Figuras 55 e 56, encontram-se representados os gráficos, respetivamente, da distribuição do tamanho dos poros e do tamanho dos poros da amostra 100 MK. Pelo que se pode observar nos gráficos, a amostra 100 MK é relativamente homogénea apresentando poros mais ou menos do mesmo tamanho, possuindo uma quantidade de poros superiores a 100 nm muito pequena. Observa-se ainda que a amostra 100 MK possui maior percentagem de mesoporos, constituindo cerca de 92% do seu volume total de poros.

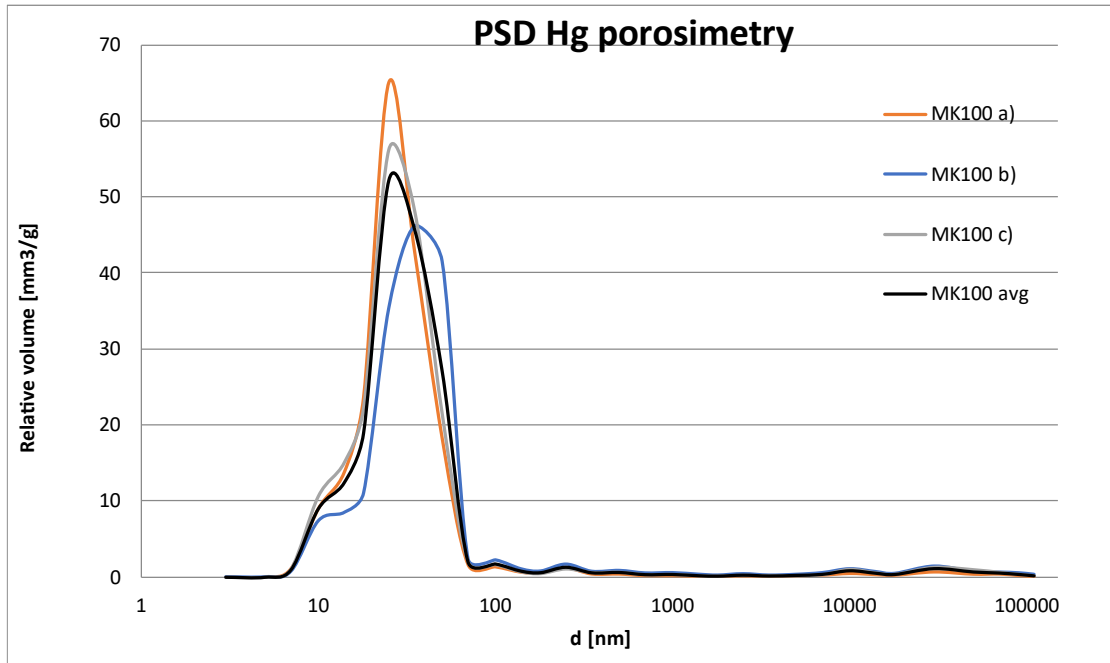


Figura 55- Distribuição do tamanho dos poros na amostra 100 MK.

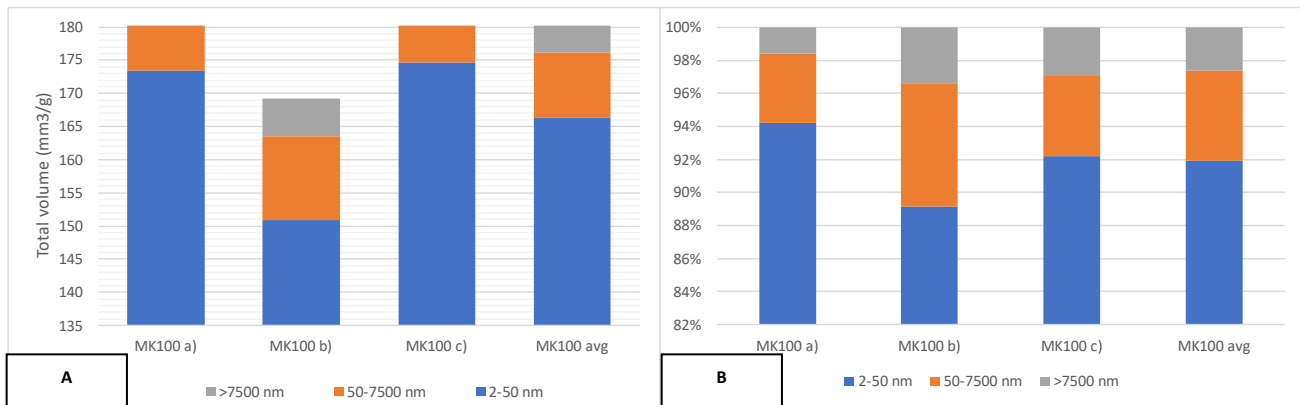


Figura 56- A) Volume total de mesoporos, macroporos e poros grosseiros na amostra 100 MK, B) Percentagem de mesoporos(azul), macroporos (laranja) e poros grosseiros (cinzento) da amostra 100 MK.

À semelhança da amostra 100 MK, as amostras de pó de concha de ostra <300 µm (GNZ, BR e 400) apresentam um comportamento semelhante relativamente à distribuição de poros, sendo mais ou menos homogêneas, mas com a amostra 100 MK apresentando-se como a amostra com a distribuição de poros mais homogênea. Para além disto as amostras de pó de concha de ostra <300 µm, na sua generalidade, apresentam uma percentagem de macroporos e mesoporos mais ou menos semelhante, contrariamente à de 100 MK que possui maior percentagem de mesoporos do

que macroporos. Nas Figuras 57 e 58 pode-se observar uma amostra de pó de concha de ostra <300 μm (amostra 80MK-400), onde se evidencia o que foi descrito anteriormente sobre a distribuição de poros e volume de macroporos e mesoporos.

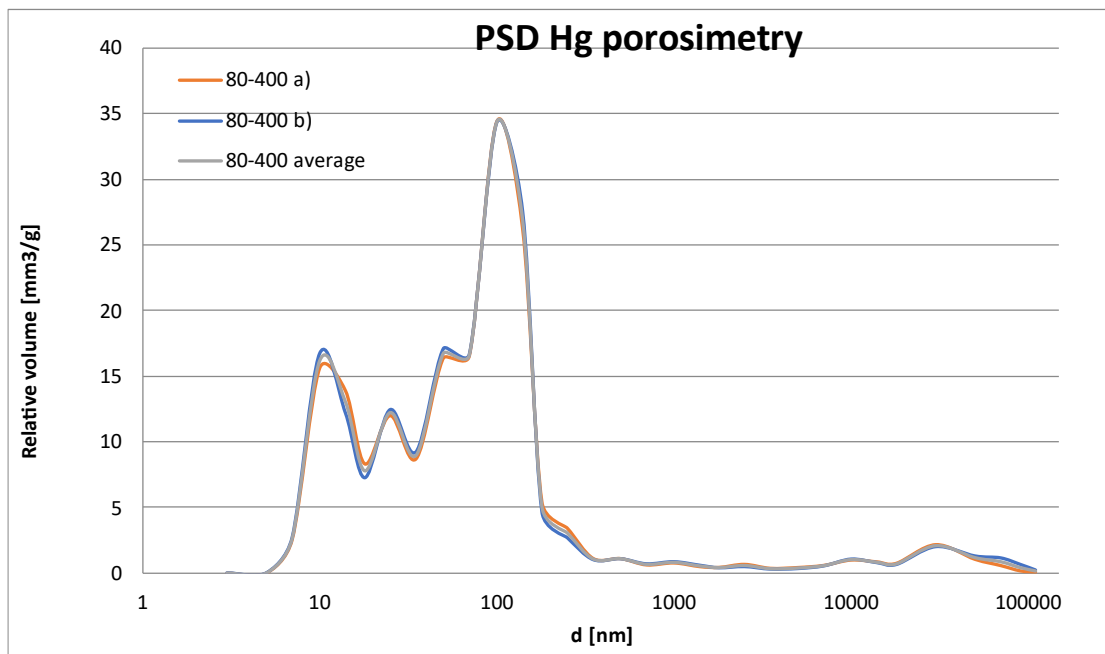


Figura 57- Distribuição do tamanho dos poros na amostra 80MK-400.

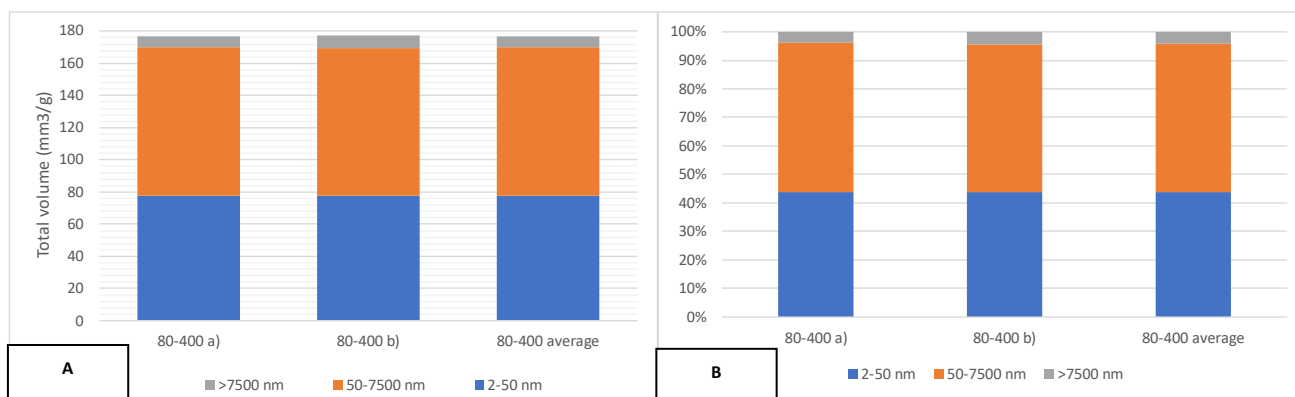


Figura 58- A) Volume total de mesoporos, macroporos e poros grosseiros na amostra 80-400, B) Percentagem de mesoporos, macroporos e poros grosseiros da amostra 80MK-400.

Contrariamente às restantes amostras, os geopolímeros com pó de concha mais grosseiro (500-850 μm) como é o caso dos geopolímeros MK-GNZ-(500-850), MK-BR-(500-850) e MK-400-(500-850), apresentam uma maior distribuição no tamanho dos seus poros, sendo um pouco mais heterogéneas. Exemplo disto é a amostra 90MKBR-(500-850), representada nas Figuras 59 e 60, onde se pode verificar que a amostra apresenta uma quantidade relevante de poros de dimensões

superiores a 10000 nm, sendo uma amostra constituída por cerca de 30 % de poros grosseiros (<7500 nm). Esta presença de uma grande quantidade de poros superiores a 7500 nm na amostra, apesar desta amostra possuir valores de porosidade baixos (cerca de 13,1 % de porosidade calculada pelo software e 17,6 % pela porosidade calculada), podem prejudicar o seu desempenho no ensaio de resistência à compressão simples.

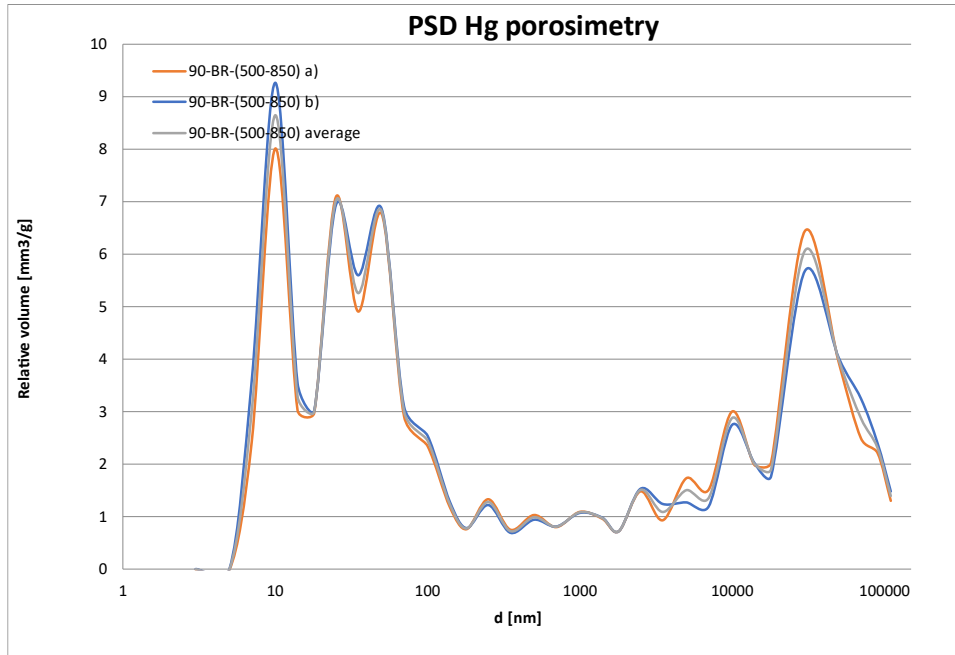


Figura 59- Distribuição do tamanho dos poros na amostra 90MK-BR-(500-850).

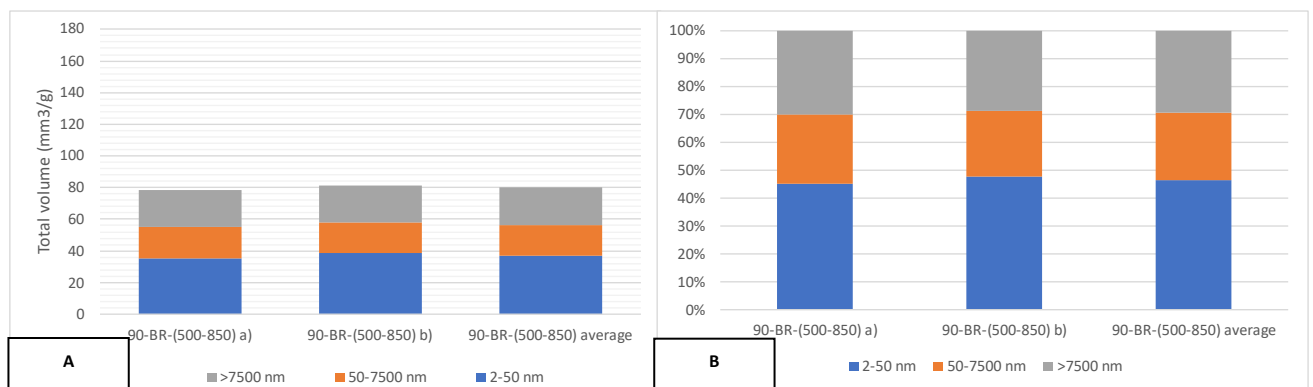


Figura 60- A) Volume total de mesoporos, macroporos e poros grosseiros na amostra 90MK-BR-(500-850), B) Percentagem de mesoporos, macroporos e poros grosseiros da amostra 90MK-BR-(500-850).

6.4.3. Morfologia dos Poros

Para além dos dados já apresentados, os resultados obtidos por MIP permitiram ainda construir gráficos acerca da entrada e saída do mercúrio nas amostras, que ocorreu durante o ensaio. Estes gráficos ajudam a perceber o tipo de poros que constituem as estruturas das amostras. O comportamento observado é muito semelhante para todas as amostras, onde o mercúrio injetado nas amostras sobe rapidamente com o aumento de pressão (representado pela linha de intrusão-laranja) levando à saturação dos poros das amostras. Quando a pressão diminui e consequentemente deixa de ser injetado mercúrio nos poros dos geopolímeros, verifica-se a saída de mercúrio das amostras (representado pela linha de extrusão-azul), contudo este valor não diminui para zero, o que significa que houve mercúrio que ficou aprisionado nos poros. Este aprisionamento do mercúrio revela que os poros dos geopolímeros, deste trabalho, caracterizam-se por serem poros com formas irregulares e poros em forma de garrafa (ink-bottle pores). Nas Figuras 61 a 64 encontram-se representados os gráficos de intrusão/extrusão de algumas das amostras, onde se observa o comportamento descrito.

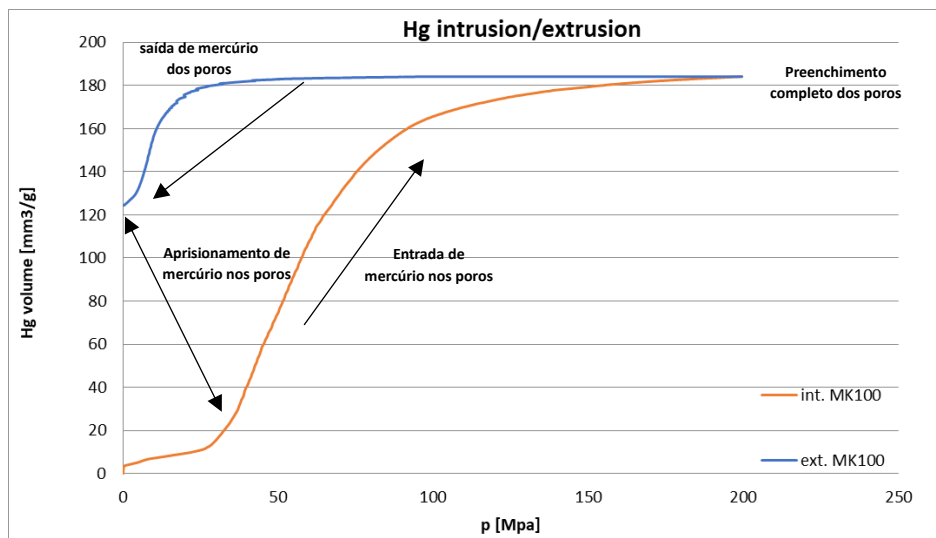


Figura 61- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 100 MK.

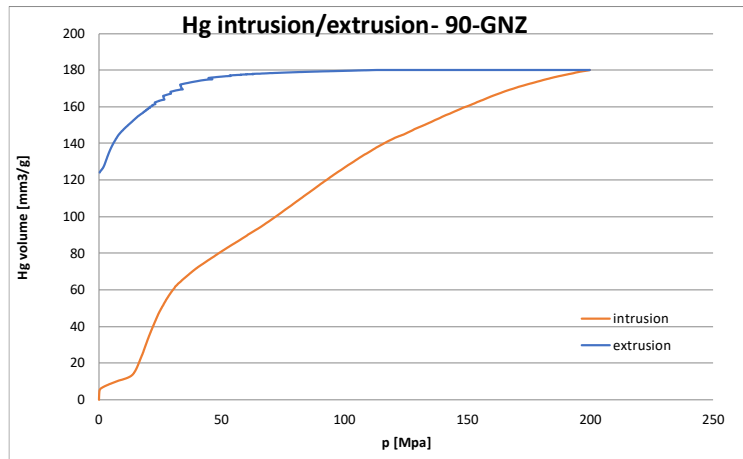


Figura 62- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 90-GNZ.

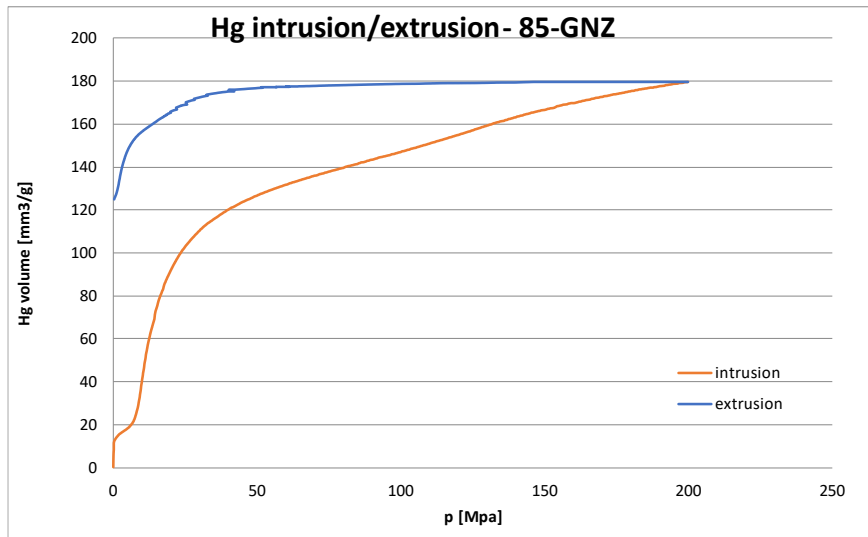


Figura 63- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 85-GNZ.

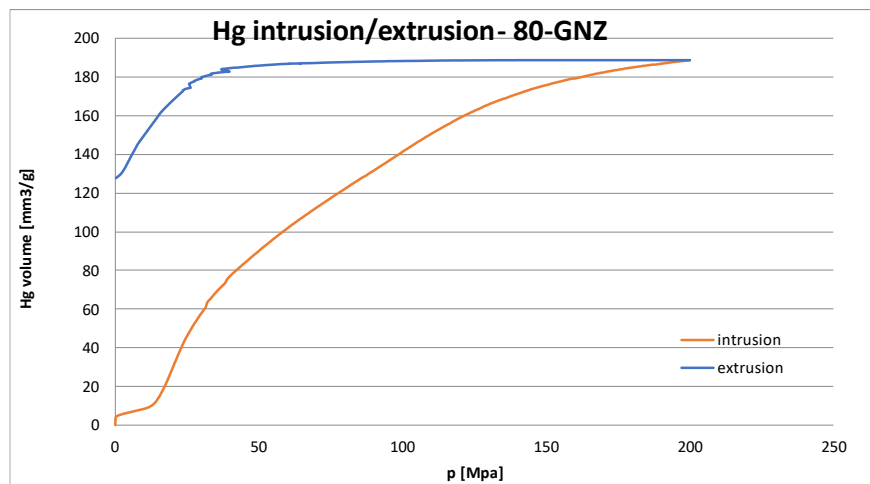


Figura 64- Curva de intrusão/extrusão de mercúrio da amostra 80-GNZ.

Os gráficos das restantes amostras, elaborados para o ensaio de MIP, encontram-se disponíveis para consulta nos anexos.

6.5. Microtomografia de Raio X

A técnica de microtomografia de raio X foi utilizada para obter um entendimento mais aprofundado da estrutura interna de algumas formulações. Entre todas as amostras criadas, foram selecionadas as seguintes: 100 MK, 80MK-GNZ, 80MK-GNZ -(500-850), 80MK-BR, 80MK-BR-(500-850), 80MK-400 e 80MK-400-(500-850). Essas escolhas foram feitas com base na proporção mais elevada de pó de concha de ostra presente nessas formulações. A intenção foi destacar e observar as diferenças em relação à amostra de referência, que é o 100 MK.

Esta técnica fez um scan das amostras e posteriormente foi construída uma imagem 3D dos geopolímeros. As Figuras 65, 66 e 67 apresentam as imagens captadas pelo scan às várias faces dos cubos de geopolímero e o modelo 3D das amostras 100 MK, 80MK-BR e 80MK-BR-(500-850). Das amostras que foram submetidas a esta técnica, apenas vão ser apresentadas as três amostras, citadas anteriormente. Uma vez que pela observação dos geopolímeros constata-se que não se verificam grandes diferenças entre amostras com concha de ostra da mesma granulometria, sendo apenas perceptível diferenças entre amostras com granulometria de pó de concha diferentes e a amostra de 100 MK.

Através da microtomografia, foi possível observar a estrutura interna dos geopolímeros. Durante este processo, os raios X interagem de maneira distinta com materiais de densidades diferentes. Materiais mais densos, como as conchas, absorvem mais raios X, sendo mais visíveis e brilhantes na imagem resultante. Em contrapartida, materiais menos densos, como o metacaulino presente na

matriz dos geopolímeros, permitem mais passagem de raios X, aparecendo mais escuros na imagem. Da observação das amostras das Figuras 65, 66 e 67, constata-se que a estrutura dos geopolímeros 100 MK é mais homogênea sem grandes diferenças na sua estrutura. Contudo destaca-se a sua superfície, caracterizada pela presença de uma densidade grande de poros, o que corrobora os valores obtidos por MIP, onde o 100 MK obteve porosidades calculadas de 30 %.

Em contrapartida, a observação das amostras 80MK-BR e 80MK-BR-(500-850) (Fig.66 e 67) denota superfícies menos porosas, também confirmado pelos dados da porosidade. No entanto amostras como a 80MK-BR-(500-850), embora pareçam apresentar um aspeto menos poroso que amostras como a 80MK-BR, estas evidenciam vazios de maiores dimensões, o que está de acordo com os dados da porosidade por MIP. Nos dados de MIP, as amostras de pó de concha mais grosseiro, evidenciam, na generalidade, uma maior percentagem de poros grosseiros (>7500 nm). No caso desta amostra, cerca de 17 % dos seus poros são poros grosseiros.

Para além da porosidade, observa-se a distribuição do pó de ostra nas amostras, onde é evidenciado que as amostras com pó de ostra mais grosseiro (como a 80MK-BR-(500-850)), apresentam uma distribuição mais desigual das conchas. A distribuição nestas amostras parece concentrar-se no centro do cubo de geopolímero, o que leva à presença de espaços vazios maiores em relação às restantes amostras. Esta heterogeneidade na estrutura, com os materiais a não se distribuírem uniformemente por todo o cubo pode provocar fragilidades na estrutura dos geopolímeros, tendo implicações na resistência mecânica.

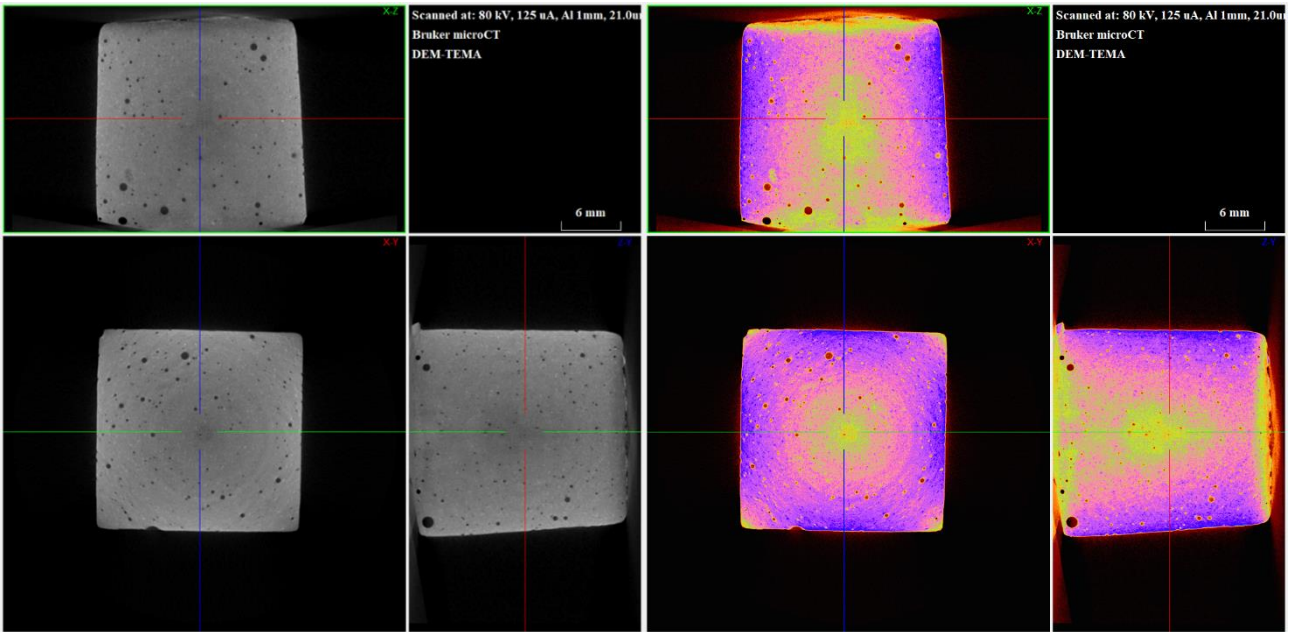
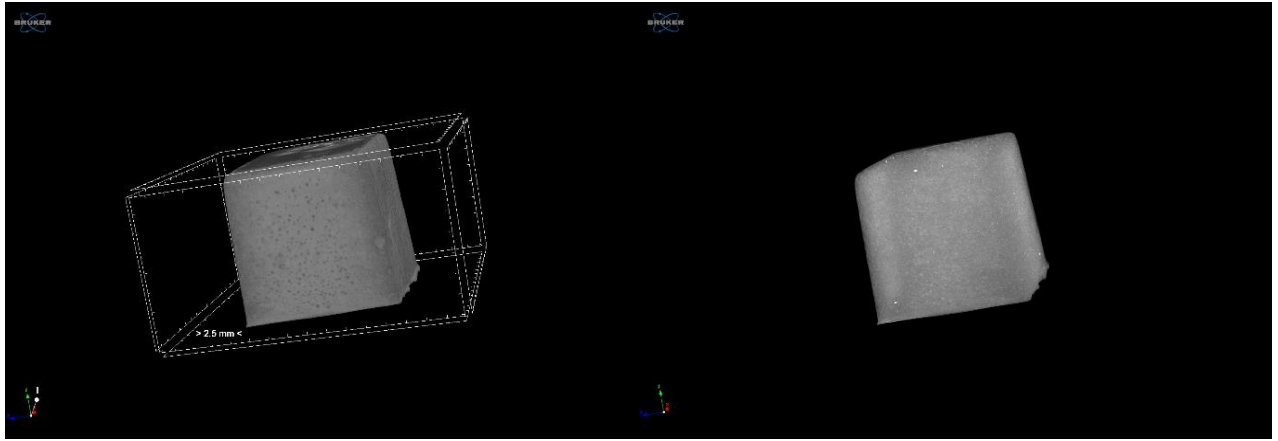


Figura 65- Microtomografia de Raio X da amostra 100 MK.

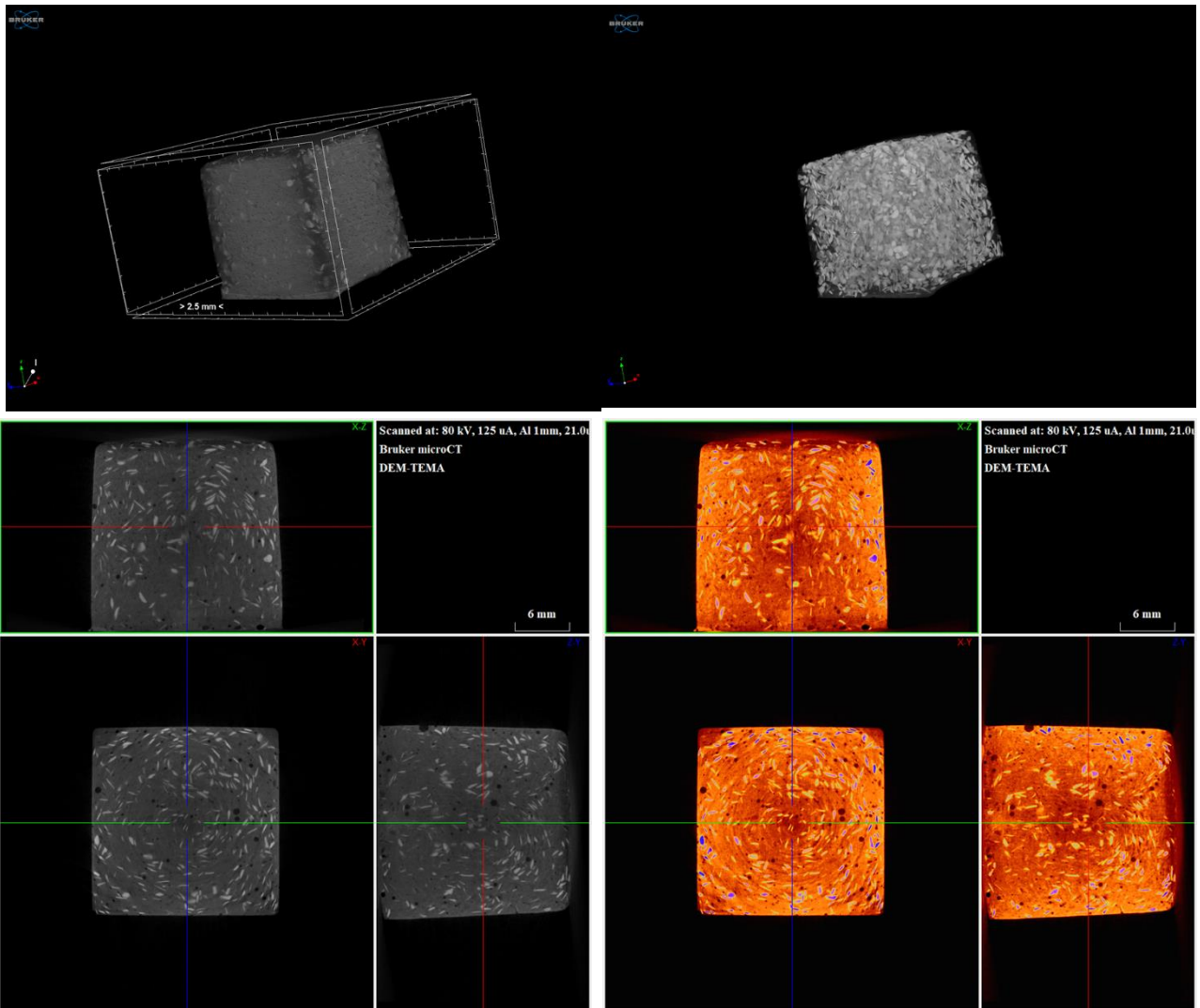


Figura 66- Microtomografia da amostra 80MK-BR-(500-850).

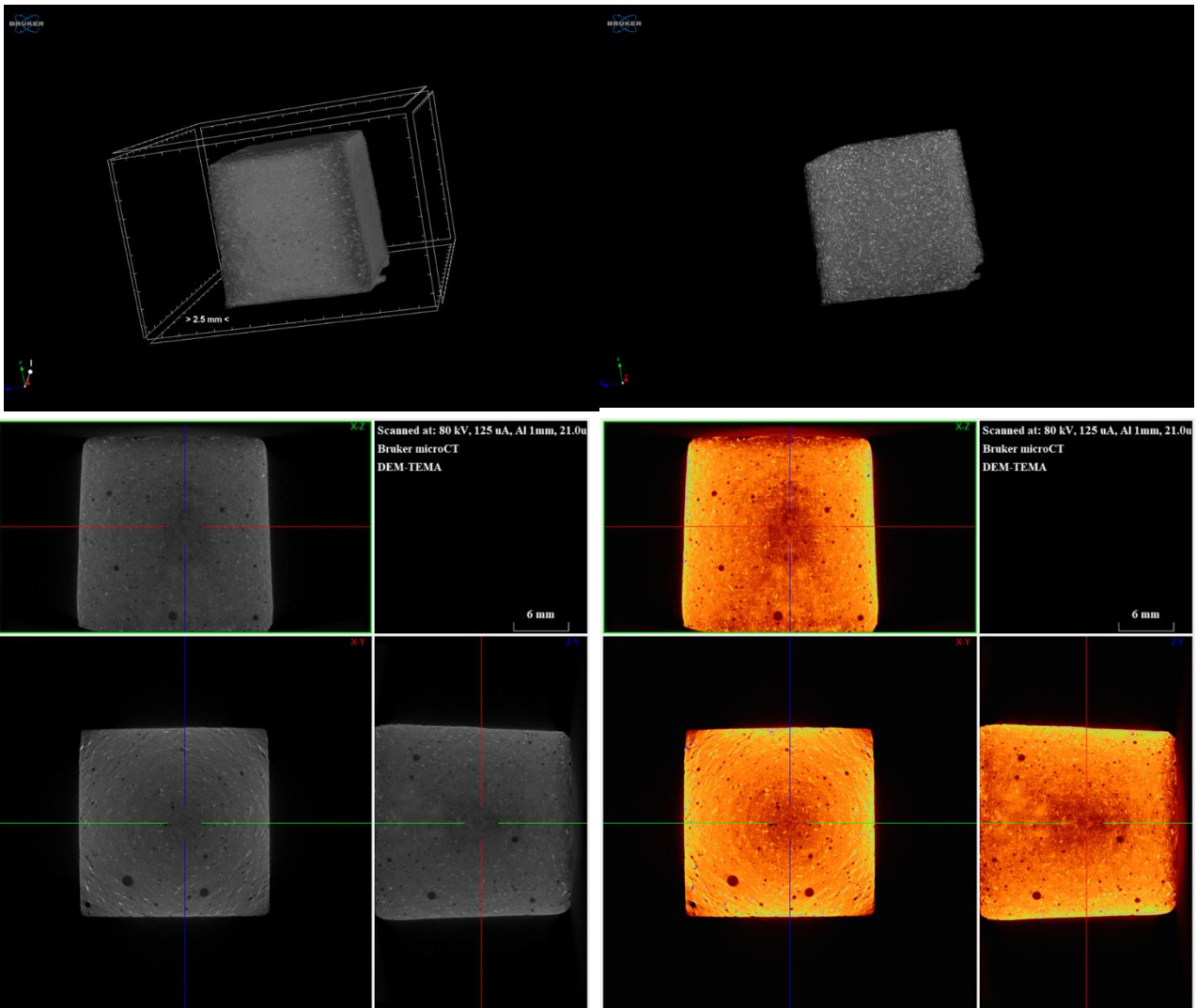


Figura 67- Microtomografia da amostra 80MK-BR.

6.6. Ensaio de Compressão Simples

Nos gráficos das Figuras 68, 69 e 70 é possível observar os resultados obtidos pelas amostras no ensaio de compressão simples, realizado ao fim 7, 14, 30, 50 e 90 dias de cura.

Pelo que se pode verificar, os resultados apresentam alguma inconsistência nos seus valores de compressão. Esta inconsistência poderá ser explicada pelo desvio padrão grande em algumas amostras, o que indica cubos da mesma amostra, que foram submetidos à compressão, com valores muito díspares. Tem-se a título de exemplo a amostra 85 MK GNZ, que apresenta cubos com valores de 41MPa e 24MPa no mesmo período de cura.

Existem três razões que podem explicar este fenómeno: defeito em alguns dos exemplares elaborados, formação de eflorescências (sais) na superfície dos exemplares ou erros no manuseamento da máquina universal de ensaios. Este erro relacionado ao próprio equipamento pode ser uma realidade, visto que nos gráficos gerados nesse ensaio, onde é apresentada a Força (em N) em função do Percurso (em mm), a forma típica destes gráficos é representada por um pico que atinge um valor máximo de força e que após a quebra do provete pela máquina, este valor desce abruptamente. Contudo em algumas das amostras este valor máximo nem sempre é atingido, ou não desce abruptamente formando picos menores, o que significa que a amostra não foi levada ao seu limite máximo de resistência.

Assim, as inconsistências nos valores de compressão podem ser resultado de vários fatores, incluindo problemas na preparação dos espécimes, a presença de eflorescências superficiais ou até mesmo possíveis falhas no processo de teste conduzido pela máquina de ensaio universal. Esses aspetos devem ser considerados ao analisar e interpretar os resultados dos ensaios de compressão das amostras.

Observando apenas a Figura 68, que diz respeito apenas às amostras que possuem na sua formulação concha de ostra GNZ, verifica-se que as amostras elaboradas com pó de concha de ostra <300 μm , evidenciam melhores valores de resistência à compressão em relação às amostras com concha com granulometria compreendida entre 500-850 μm . Os valores das amostras <300 μm apresentam valores de compressão compreendidos entre os 25 e os 42 MPa. Destas amostras <300 μm , destaque para a formulação 85 MK-GNZ com valores de resistência à compressão que atingiram os 42 MPa. Comparando todas as formulações <300 μm com a amostra de geopolímero 100 MK, sem concha na sua composição, todas elas possuem, na sua globalidade, melhores valores de resistência à compressão.

Por outro lado, as amostras 500-850 μm possuem valores de compressão mais reduzidos, compreendidos entre os 20 MPa e os 32 MPa.

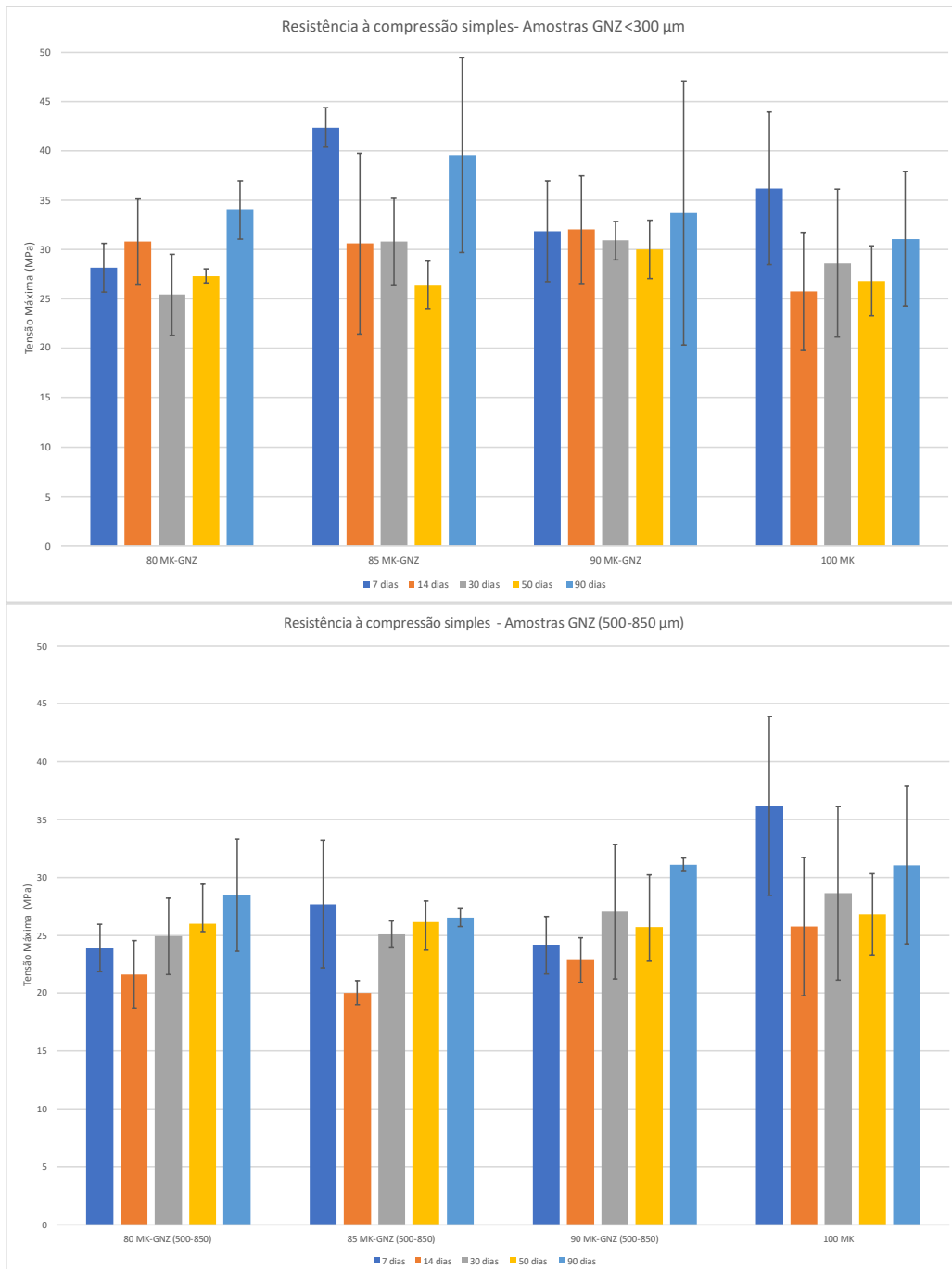


Figura 68- Resistência à compressão simples das amostras GNZ.

Em relação às amostras de referência “400”, presentes nos gráficos da Figura 69, os valores de resistência à compressão, não são tão claros como nas amostras “GNZ”, onde as amostras com maior granulometria de concha possuíam valores mais baixos de resistência à compressão. No caso das amostras 400, a amostra 80 MK-400 <math><300\ \mu\text{m}</math>, possui valores de resistência à compressão maiores que a sua contraparte, a amostra 80 MK-400-(500-850), contudo a amostra 85 MK-400

<300 μm , possui valores de compressão inferiores à sua contraparte com concha de granulometria maior que é a amostra 85 MK-400-(500-850). No caso da amostra 90 MK-400 <300 μm , os seus valores de compressão são superiores à amostra 90 MK-400 -(500-850) até aos 50 dias de cura, contudo após 90 dias de cura a amostra 90 MK-400 -(500-850) apresenta valores de resistência à compressão mais elevados. De todas as amostras com a referência “400”, destaque para a amostra 80MK-400 <300 μm , e para as amostras 85 MK-400-(500-850) e 90 MK-400-(500-850) que ao fim dos 90 dias de cura, apresentam valores muito similares ou até superiores à amostra 100 MK, evidenciando valores na ordem dos 33 MPa, contra os 31 MPa da amostra 100 MK.

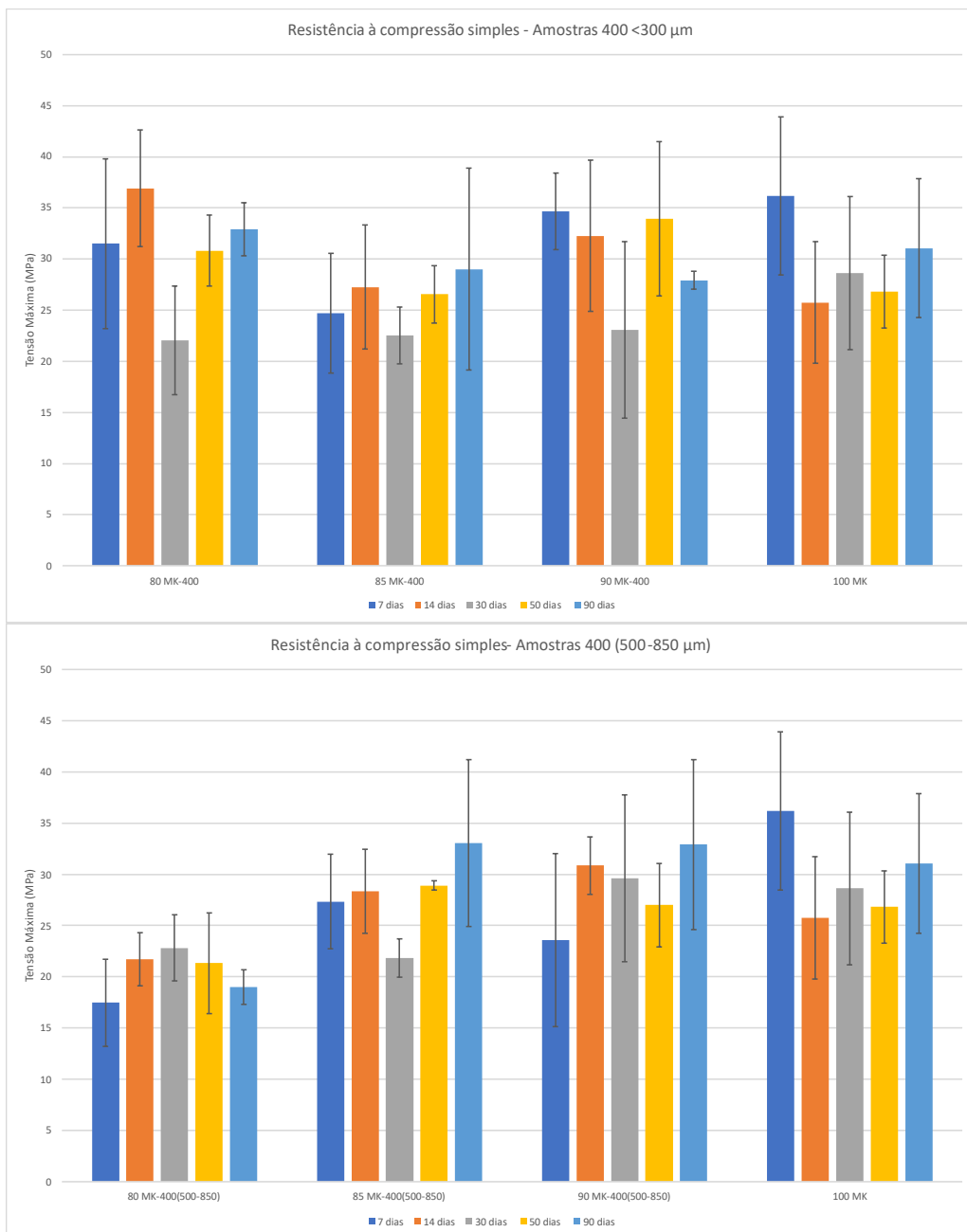


Figura 69- Resistência à compressão simples das amostras 400.

Relativamente às amostras BR, presentes no gráfico da Figura 70, o fenómeno que ocorre é muito similar às amostras GNZ, onde os geopolímeros com concha <300 µm possuem valores de resistência à compressão superiores às amostras com conchas com granulometrias compreendidas entre 500-850 µm. Das amostras que se podem observar, destaque para os geopolímeros 85 MK-BR e 90 MK-BR, com valores de resistência à compressão simples superiores à amostra 100 MK, estando compreendidos entre os 25 e os 35 MPa.

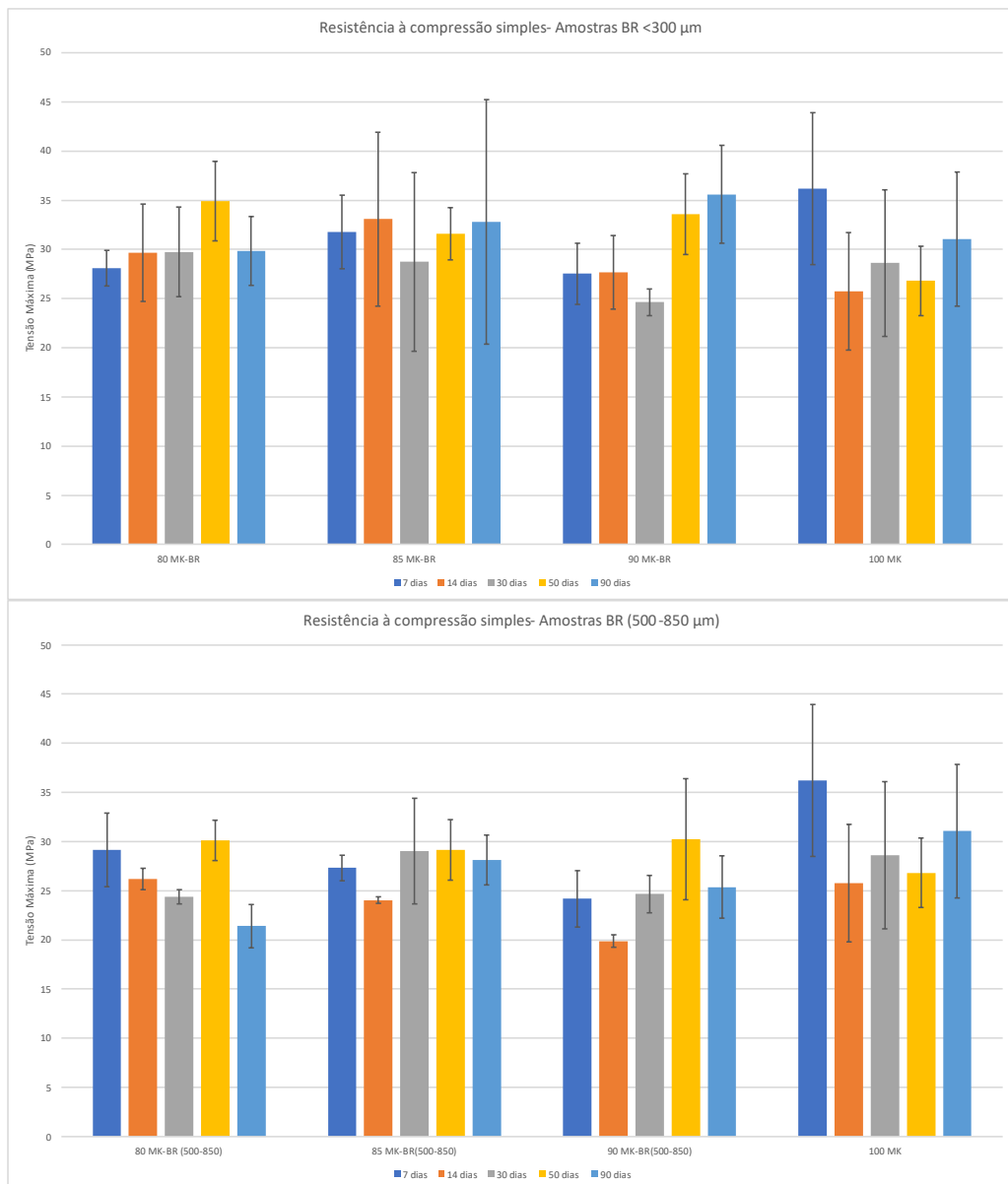


Figura 70- Resistência à compressão simples das amostras BR.

Comparando os valores obtidos para a resistência à compressão simples com os valores do MIP, constata-se que as amostras que obtiveram os melhores resultados para a resistência à compressão, foram as amostras que apresentaram dos valores de porosidade mais altos, sendo estas a 100MK (30,5% Porosidade calculada (Pcal)), 90MK-GNZ (30,6% Pcal), 85MK-GNZ (28% Pcal), 80MK-400(29% Pcal), 90MK-BR (30,7% Pcal) e 85MK-BR (26,8%).

Normalmente a porosidade ajuda a explicar a resistência mecânica de geopolímeros, contudo nas amostras deste trabalho isso não parece acontecer, pois para além do já explicado acerca das melhores amostras na resistência à compressão terem maior porosidade, também acontece o inverso. Amostras como a 90MK-BR-(500-850), 85MK-BR-(500-850) e 80MK-BR-(500-850), embora possuam dos valores mais baixos de porosidade do universo de amostras, não possuem valores de compressão superiores às restantes. Olhando apenas para amostras feitas com concha BR, as amostras BR < 300 μm apresentam valores superiores de porosidade, mas também valores de resistência à compressão simples igualmente superiores (considerou-se o valor de compressão ao fim de 90 dias, visto que o ensaio foi realizado após esse período do cura), na ordem dos 29-35 MPa, em relação às amostras BR (500-850 μm), cujos seus valores de compressão estão na ordem de 21-28MPa.

A explicação para este problema reside na distribuição do tamanho dos poros das amostras, pois uma grande quantidade de poros superiores a 7500 nm, pode induzir uma estrutura fragilizada pelo excesso de espaço vazio. Esta debilidade da estrutura reflete-se depois em ensaios como a resistência à compressão, onde amostras com excesso de poros grosseiros (>7500 nm) vão provocar resultados reduzidos, em relação a amostras, como por exemplo a amostra 100 MK (que possui apenas 3 % de poros superiores a 7500 nm, embora tenha dos valores de porosidade mais altos). Esta distribuição dos poros pode ser uma razão para o facto de, aparentemente não haver uma relação direta entre porosidade e resistência à compressão nas amostras deste trabalho.

6.7. Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno

Do ensaio de adsorção de azul de metileno resultaram valores de absorbância, lidos no espectrofotómetro, para as concentrações de 5, 10 e 15 ppm e para as quantidades de amostra de 0,1, 0,07 e 0,05 g. Após as leituras de absorbância, foi feita uma reta de calibração com base nas concentrações das soluções de azul de metileno, a fim de encontrar o coeficiente de absorção. Com este valor foi possível calcular as concentrações das soluções de azul de metileno misturadas com amostra e assim perceber o quanto cada amostra formulação tem capacidade de remover este corante. A figura 71 representa a reta de calibração elaborada onde o declive da reta corresponde ao valor do coeficiente de absorção.

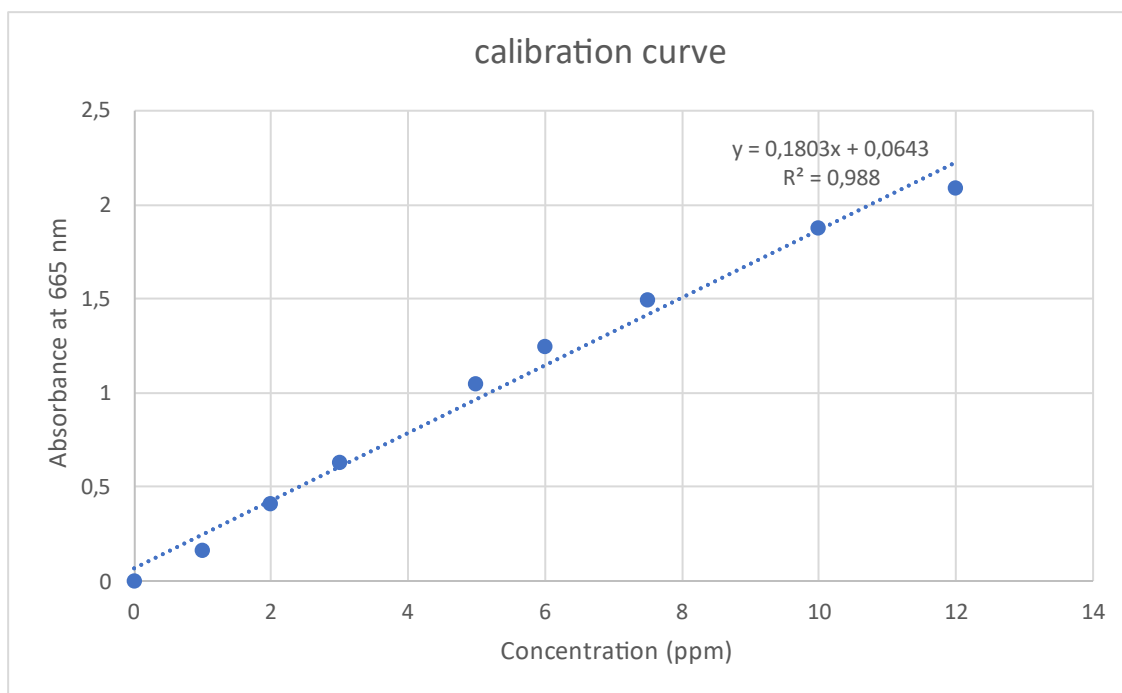


Figura 71- Gráfico de concentração vs absorvância usado para elaborar a curva de calibração a fim de encontrar o coeficiente de absorção.

Na Figura 72 estão representadas as percentagens de remoção de azul de metileno em função do tempo para 10 ppm e 0,1 g de amostra. Foi escolhida esta quantidade de amostra e concentração de azul de metileno, porque foi aquela apresentou melhores valores de percentagem de remoção.

No gráfico da Figura 72 é possível observar que tirando algumas exceções, como a amostra 80 GNZ, os valores de percentagem de remoção ao fim de 30 minutos de ensaio têm tendência a estabilizar, o que pode ser explicado pelo facto de a superfície do geopolímero já estar completamente preenchida por azul de metileno e não possui mais capacidade de o remover da solução.

O facto de haver algumas amostras, como a 80 GNZ, que parecem diminuir indica que poderá ter ocorrido algum erro experimental ou variação de fatores como o pH, temperatura ou até mesmo a mistura desta amostra com o azul de metileno não ter ocorrido completamente, não propiciando a adsorção de azul de metileno por parte da amostra.

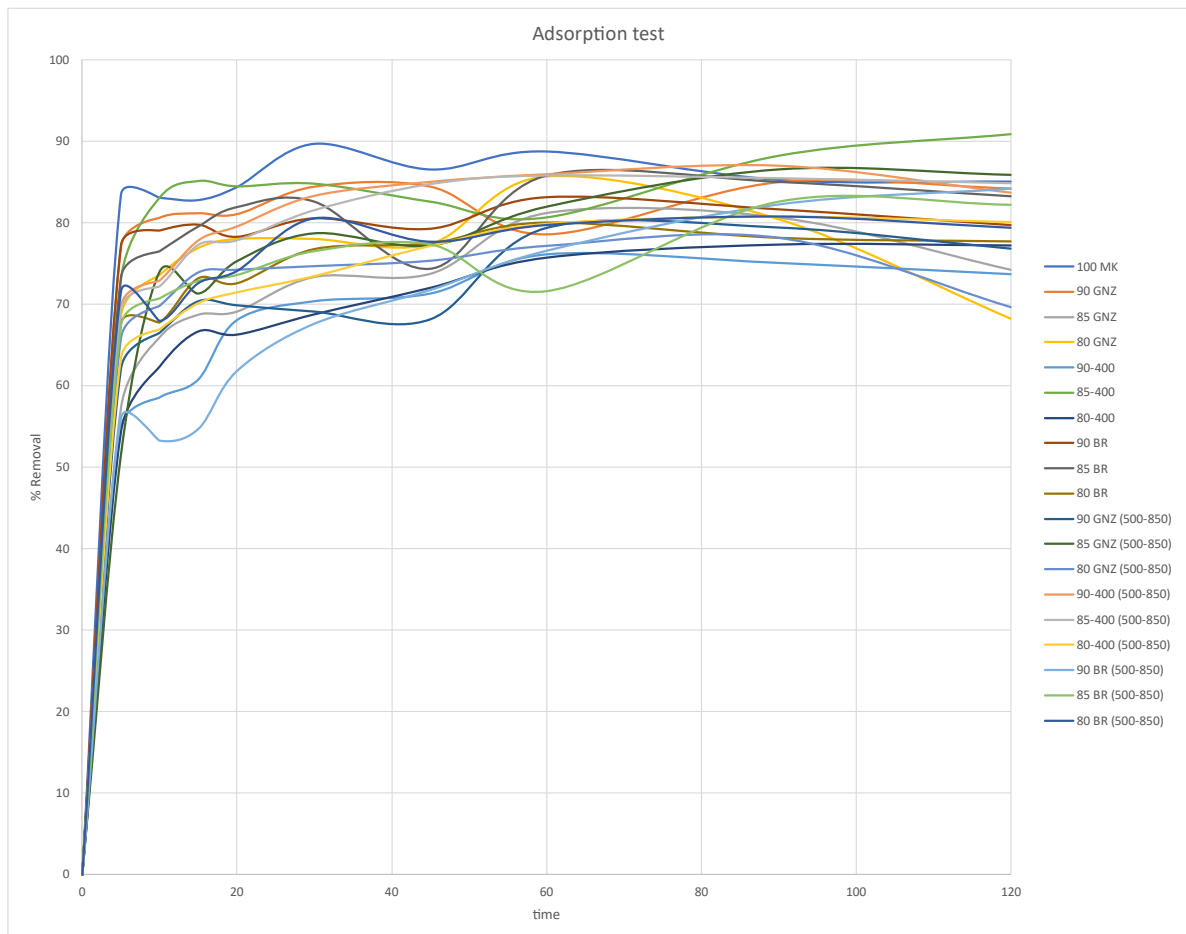


Figura 72- Percentagem de remoção de azul de metileno das amostras de geopolímero em função do tempo, para 0,1g de amostra e 10 ppm de concentração de azul de metileno.

Para compreender melhor o processo de adsorção que ocorre e quais as amostras que no geral obtiveram melhores resultados, foram realizadas as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. As isotermas são uma ferramenta muito útil para conhecer a relação existente entre adsorbato e adsorvente e os fenômenos que ocorrem entre si.

Na Figura 73 encontra-se um exemplo de isotermas de Langmuir e Freundlich elaboradas para a amostra de 100 MK.

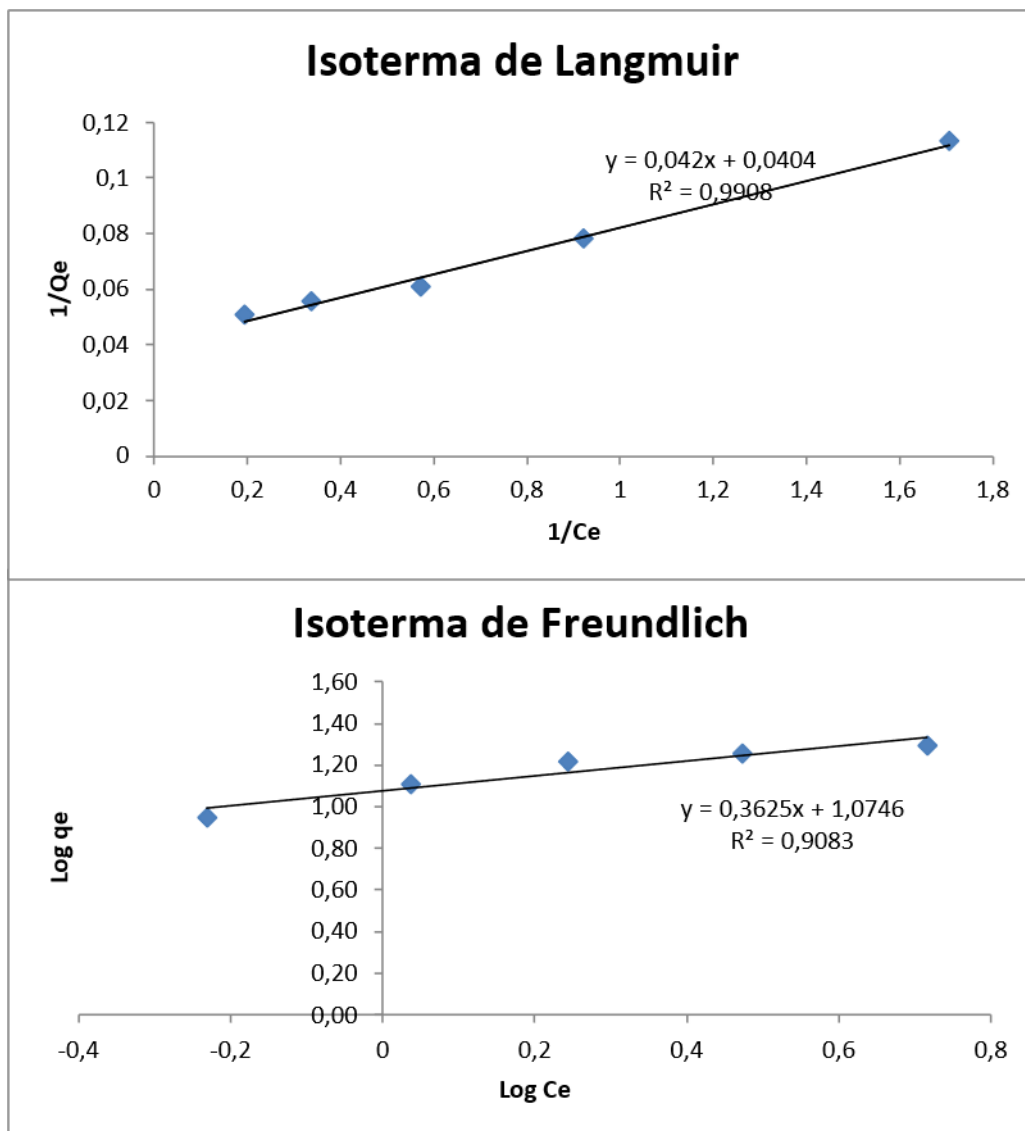


Figura 73- Isoterma de Langmuir e Freundlich da amostra 100 MK.

As restantes isotermas encontram-se disponíveis para consulta nos anexos.

Após a elaboração das isotermas de Langmuir e Freundlich para todas as amostras, foi elaborada uma tabela resumo com todos os dados retirados (Tab. 10).

Na Tabela 10 é possível observar vários valores que traduzem dados importantes relativamente à amostra.

Analisando primeiro os dados da isoterma de Langmuir, observa-se que o valor da constante de RL está compreendido entre 0 e 1 em todas as amostras, o que significa que o processo de adsorção é favorável. Outro valor que é importante analisar é o q_{max} , que se traduz na quantidade máxima

removida de azul de metileno da solução, ou seja, revela quais das amostras são melhores adsorventes. Das 19 amostras analisadas destaque para o 100 MK, 90MK-GNZ, 85MK-GNZ, 90MK-BR, 85MK-BR, 90MK-400-500 e 80MK-400-500 que apresentaram valores de q_{max} iguais ou superiores a 20 mg/g. Embora a amostra 100 MK (geopolímero de metacaulino) tenha revelado os melhores valores de q_{max} , a diferença que se verifica, para as outras amostras mencionadas, não é grande e traduz-se numa proximidade dos valores destas amostras com o q_{max} de 100 MK. Por último, o valor de R^2 da isoterma de Langmuir revela um bom ajuste às amostras, já que em todas as amostras o valor de R^2 é próximo de 1, o que também significa que ocorre adsorção monocamada (valores de R^2 superiores a 0,7) (Ragadhita & Nandiyanto, 2021).

Relativamente à isoterma de Freundlich destaca-se o facto de não se ajustar tão bem como a isoterma de Langmuir, apresentando valores de R^2 inferiores a 0,9 para algumas amostras, contudo todos superiores a 0,7. De acordo com Ragadhita & Nandiyanto (2021), quando os valores de R^2 são superiores a 0,7, ocorre adsorção multicamada. Isto significa que para além de adsorção monocamada, evidenciada pela isoterma de Langmuir, ocorre também adsorção multicamada.

Em relação aos valores de $1/n$ em todas as amostras, o facto de $1/n$ se encontrar entre 0 e 1 indica que o processo de adsorção é favorável. Os valores de n superiores a 1 indicam que o processo de adsorção ocorre com interação física.

Tabela 10- Síntese dos dados retirados das isotermas de Langmuir e Freundlich

amostra	Langmuir						Freundlich				
	m	b	$q_{max}(mg/g)$	KL (L/mg)	RL	R^2	$m=1/n$	b	n	KF (mg/g)(L/g) ⁿ	R^2
100 MK	0,042	0,040	23,83	1,04	0,060	0,99	0,36	1,07	2,76	11,88	0,9
90 GNZ	0,048	0,039	21,04	1,22	0,052	0,99	0,39	1,06	2,59	11,46	0,91
85 GNZ	0,048	0,054	20,69	0,89	0,070	0,99	0,41	0,91	2,43	8,07	0,85
80 GNZ	0,056	0,036	18,02	1,55	0,041	0,99	0,44	1,04	2,25	10,98	0,92
90 GNZ-500	0,075	0,049	13,27	1,53	0,042	0,98	0,43	0,87	2,33	7,49	0,76
85 GNZ-500	0,11	0,048	8,96	2,32	0,028	0,98	0,49	0,79	2,04	6,19	0,78
80 GNZ-500	0,073	0,061	13,77	1,20	0,053	0,99	0,42	0,83	2,41	6,81	0,8
90 BR	0,044	0,046	22,54	0,97	0,064	0,99	0,34	1,04	2,90	10,91	0,93
85 BR	0,050	0,047	20,02	1,06	0,059	0,99	0,45	0,95	2,20	8,96	0,87
80 BR	0,088	0,042	11,43	2,06	0,031	0,98	0,58	0,85	1,74	7,12	0,9
90 BR-500	0,12	0,048	8,23	2,53	0,026	0,98	0,50	0,77	1,99	5,85	0,82
85 BR-500	0,085	0,053	11,79	1,59	0,040	0,97	0,47	0,83	2,13	6,74	0,8
80 BR-500	0,11	0,041	9,37	2,60	0,025	0,98	0,52	0,82	1,93	6,63	0,81
90-400	0,064	0,046	15,52	1,39	0,046	0,99	0,38	0,97	2,65	9,31	0,94
85-400	0,084	0,049	11,92	1,70	0,038	0,97	0,44	0,85	2,25	7,12	0,75
80-400	0,10	0,049	9,80	2,08	0,031	0,97	0,47	0,81	2,13	6,48	0,76
90-400-500	0,049	0,045	20,32	1,10	0,057	0,99	0,34	1,03	2,90	10,65	0,9
85-400-500	0,054	0,054	18,46	1,00	0,063	0,98	0,40	0,91	2,53	8,19	0,75
80-400-500	0,050	0,062	20,14	0,80	0,076	0,98	0,36	0,90	2,75	7,86	0,75

A Tabela 11 apresenta valores de adsorção de azul de metileno de vários materiais adsorvente de diversas autorias. De acordo com a tabela, os geopolímeros com melhores resultados deste trabalho (com valores de q_{max} compreendidos entre 20 e 23,8 mg/g) mostraram-se superiores a formulações de geopolímeros à base de cinzas volante e carvão, zeólitos tratados com ácido, geopolímeros à base de cobre e cobre/titânio. Contudo valores muito inferiores a algumas das formulações da tabela 11, como é o caso do carvão ativado de casca de palmeira que possui valores de adsorção de azul de metileno na ordem dos 163 mg/g ou o carvão ativado de palha de arroz com valores de 528 mg/g de azul de metileno removido.

Apesar disto, importa referir que os valores de adsorção obtidos poderão ser melhores, visto que se utilizaram quantidades muito pequenas de geopolímero (apenas 0,1, 0,07 e 0,05 gramas). Utilizando quantidades maiores e controlando parâmetros como o pH, que não foi controlado neste trabalho, os valores de adsorção poderão ser otimizados.

Na Tabela 11, os valores de adsorção da bibliografia inferiores aos deste trabalho encontram-se assinalados a verde. Os valores da bibliografia superiores encontram-se assinalados a vermelho.

Ao comparar os resultados do ensaio de adsorção de azul de metileno com os dados obtidos no ensaio de MIP, especialmente em relação aos valores de superfície específica, é possível elucidar os resultados alcançados. Valores mais elevados de superfície específica indicam uma área maior disponível para interações físicas e químicas, um aspeto fundamental no processo de adsorção. No contexto deste estudo, essa maior área proporciona uma interação ampliada com o azul de metileno, resultando em uma maior capacidade de adsorção desse corante pelas amostras que apresentaram os melhores valores deste parâmetro.

As amostras 100 MK, 90MK-GNZ, 85MK-GNZ, 90MK-BR, 85MK-BR, 90MK-400-500 e 80MK-400-500, que demonstraram os melhores resultados de adsorção de azul de metileno (com quantidades máximas removidas de pelo menos 20 mg/g), também são aquelas com uma superfície específica mais elevada. Em outras palavras, essas amostras possuem uma área de contato maior disponível para reagir e adsorver o azul de metileno. Os seus valores de área de superfície específica variam entre 14,1 e 16,8 m²/g.

Dessa forma, a relação direta entre os valores mais altos de superfície específica e a maior capacidade de adsorção do azul de metileno por parte dessas amostras é clara. A maior área superficial proporciona um maior número de sítios ativos para a adsorção do corante, explicando assim os resultados mais expressivos obtidos nessas amostras no ensaio de adsorção.

Tabela 11- Bibliografia de trabalhos de adsorção de azul de metileno desenvolvidos. Extraído de (Novais et al., 2019).

Maximum methylene blue adsorption capacity of various adsorbents reported in literature.

Adsorbent shape	Material	Removal efficiency (%)	q _e (mg/g)	Reference
powder	Coal fly ash geopolimer	90 ^a	0.7	(Zhang and Liu, 2013)
	Phosphoric acid MK-based geopolimer	100 ^a	3.0	(Khan et al., 2015)
	Coal fly ash	Not given	3.8	(Wang et al., 2015)
	Acid treated zeolite	95.3	4.0–4.5	(Hor et al., 2016)
	Acid treated coal fly ash	Not given	8.0	(Wang et al., 2015)
	Acrylic fibrous waste activated carbon	Not given	8.8	(Naeem et al., 2017)
	Cu ₂ O-geopolimer	Not given	14.8	(Falah et al., 2015)
	Cu ₂ O/TiO ₂ geopolimer	Not given	14.8	(Falah and Mackenzie, 2015)
	Cu ₂ O/TiO ₂ -CTAB geopolimer	Not given	19.7	(Falah et al., 2016)
	Bulk-type	Kaolin geopolimer	90 ^a	25.6
Zeolite		Not given	33.5	(Rida et al., 2013)
Activated lignin-chitosan		88	36.3	(Albadarin et al., 2017)
Coal fly ash geopolimer		80 ^a	38.4	(Li et al., 2006)
Ficus carica bast activated carbon		Not given	48	(Pathania et al., 2017)
Coal fly ash geopolimer		25 ^a	50.7	(Liu et al., 2016)
Fe ₃ O ₄ nanoparticles		Not given	91.9	(Chaedi et al., 2015)
Palm shell activated carbon		Not given	163	(Wong et al., 2016)
Waste rice straw activated carbon		Not given	528	(Sangon et al., 2018)
Biomass FA-geopolimer monoliths		64.8	15.4 (1st adsorption)	(Novais et al., 2018a)
		48.4	109.0 (6th adsorption)	

The font in bold identifies the results obtained in this work.

^a Maximum removal efficiency values extrapolated from the experimental data.

A Tabela 12 apresenta compilados os resultados em destaque para cada ensaio realizado.

Tabela 12- Tabela síntese com os resultados obtidos nos ensaios e técnicas de caracterização deste trabalho.

Ensaio/ técnica de caracterização	Anotações
Resistência à compressão simples	<p>GNZ- as amostras desta referência com granulometria <300 µm apresentaram valores de compressão superiores às amostras de granulometria mais grosseira (500-850 µm). As amostras <300 µm apresentam valores de compressão compreendidos entre os 25 e os 42 MPa, com destaque para a formulação 85 MK GNZ, que chegou a atingir valores de 42 MPa. As amostras 90 MK-GNZ 85MK-GNZ e 80MK-GNZ possuem todas valores de resistência à compressão superiores ao 100 MK, após os 90 dias de cura.</p> <p>400- destaque para as amostras 80MK-400, 85MK-400 (500-850) e 90MK-400 (500-850) com valores de compressão na ordem dos 32/33 MPa, sendo assim superiores aos geopolímeros de 100 MK (31 Mpa), após 90 dias de cura.</p>

	<p>BR- as amostras com melhores resultados de resistência à compressão, após 90 dias de cura, foram os geopolímeros 85 MK-BR e 90 MK-BR, com valores, respectivamente, de 32,8 e 35,6 MPa. Estes valores são superiores à amostra de 100 MK.</p>
<p>Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno</p>	<p>- Das 19 amostras analisadas, as amostras 100 MK, 90 GNZ, 85 GNZ, 90 BR, 85 BR, 90-400 (500-850) e 80-400 (500-850), apresentaram os melhores valores de q_{max}, ou seja, foram as amostras mais eficazes na remoção de azul de metileno.</p> <p>-Para além disto, as isotermas de Langmuir e Freundlich indicaram que o processo de adsorção é favorável, com interação física, ocorrendo tanto em numa só camada (monocamada) como em várias camadas (multicamada)</p>
<p>Porosimetria por intrusão de Mercúrio (MIP)</p>	<p>- Este ensaio revelou que as amostras 100 MK, 90 GNZ, 85 GNZ, 90 BR, 85 BR, 90-400 (500-850) e 80-400 (500-850) possuíam maior superfície específica, o que ajudava a explicar a sua capacidade de adsorção superior às restantes amostras. Os seus valores para a área de superfície específica estão compreendidos entre 14,1 e 16,8 m^2/g.</p> <p>- O ensaio de MIP também mostrou amostras como a 100 MK, que embora possuíssem valores superiores de porosidade em relação a outras amostras, possuíam igualmente dos valores de compressão mais elevados. Contudo esta contradição foi explicada através dos gráficos da distribuição do tamanho dos poros. Estes gráficos revelaram que, embora a amostra 90 BR (500-850) possua dos valores mais baixos de porosidade, por possuir cerca de 30 % de poros >7500 nm, faz com que a sua estrutura seja mais frágil e, portanto, é expectável possuir valores de resistência à compressão simples menores.</p> <p>- Finalmente, um último dado tirado do MIP foi a forma dos poros, sendo possível através da análise dos gráficos de intrusão/extrusão de mercúrio nos poros. Os gráficos de intrusão/extrusão revelaram a presença de poros irregulares e com forma de garrafa (“ink</p>

	<p>bottle”). O facto de o valor de mercúrio não ter baixado para zero após deixar-se de injetar este gás na amostra, indica que terá ficado aprisionado nos poros.</p>
<p>Difração de Raio X (DRX)</p>	<p>-A análise DRX evidenciou a presença de quartzo e moscovite na amostra 100 MK</p> <p>-As amostras com concha de ostra das três referências deste trabalho (GNZ, BR, 400) apresentaram na sua estrutura quartzo, calcite e moscovite.</p> <p>- Verificou-se que o sal, que se formou na superfície dos geopolímeros, era caracterizado pela presença de Thermonatrite e Trona na sua constituição (evaporitos formados pelo contacto do sódio dos geopolímeros com o CO₂ e H₂O da atmosfera).</p>
<p>Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)</p>	<p>-Relativamente à análise química, destaque para os teores de cálcio das amostras com concha (na ordem dos 3-7%) comparativamente à amostra 100 MK (teores de 0,074 %). Estes valores de cálcio já seriam expectáveis mesmo não sabendo que um dos materiais percursos se tratava de concha de ostra, pois nos DRX é acusada a presença da calcite, um mineral de cálcio.</p> <p>- Outro valor que se evidenciou na análise química foi o da perda ao rubro, pois a amostra 100 MK apresentava valores de LOI muito menores em relação aos das restantes amostras. Esta valor menor LOI é explicado pelo facto de a amostra 100 MK, não incorporar conchas na sua composição. As conchas são materiais que possuem substâncias voláteis e matéria orgânica o que vai influenciar o valor da perda ao rubro.</p>
	<p>- Através da análise do SEM/EDS foi possível observar a superfície de amostras como a 100 MK, 80MK-GNZ e 80MK-400-(500-850) e 80MK-BR-(500-850).</p> <p>- A análise da superfície das quatro amostras permitiu observar que a amostra 100 MK apresenta uma superfície mais homogénea</p>

<p align="center">Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV/SEM)</p>	<p>enquanto as amostras 80MK- GNZ, 80MK-400 (500-850) e 80 MK-BR-(500-850) eram mais heterogêneas. Nestas três amostras de geopolímero com ostra, foi possível observar a presença de fragmentos de concha, tendo isso comprovado pela análise química EDS que identificou cálcio, carbono e oxigênio.</p> <p>-Nas amostras 80MK-GNZ-(500-850) e 80MK-400 constatou-se a existência de eflorescências na superfície das amostras. Estas eflorescências foram caracterizadas quimicamente, graças à EDS, e descobriu-se que se tratava de um composto de sódio, carbono e oxigênio. Esta descoberta foi corroborada pela presença de Thermonatrite e Trona (carbonato e carbonato de bicarbonato de sódio) na DRX.</p> <p>- Também foram encontrados cristais de calcite na amostra 80MK-BR, tendo isto sido comprovado pela análise química feita por EDS, onde se verificou que se tratava de um composto à base de cálcio, carbono e oxigênio. Os resultados de DRX e FRX apoiam a existência destes cristais, pela presença de calcite na composição mineralógica e teores consideráveis de cálcio na análise por FRX.</p>
<p align="center">Microtomografia de Raio X</p>	<p>-Pela Microtomografia foi possível observar o aspeto dos cubos ao pormenor. Tanto a sua superfície como a sua constituição. Os geopolímeros 100 MK revelaram uma composição homogênea e observou-se uma presença grande de poros à sua superfície, o que coincide com o seu valor de porosidade calculado por MIP.</p> <p>- Nas amostras 80MK-BR e 80MK-BR-(500-850) observou-se a distribuição da concha de ostra nos cubos. A amostra 80MK BR-(500-850) revelou uma estrutura mais homogênea, com a concha a distribuir-se mais no centro do cubo e uma maior presença de espaços vazios. Isto pode ser relacionado com os dados de MIP, que mostram as amostras com conchas de granulometria (500-850) a apresentarem, em geral, percentagens grandes de poros >7500 nm.</p>

7. Considerações Finais

7.1. Conclusão

Esta dissertação tinha como principal objetivo encontrar as formulações ideais de geopolímeros de *Crassostrea gigas*, e determinar a capacidade de adsorção de azul de metileno destas amostras, comparando posteriormente com bibliografia disponível. Estes objetivos parecem ter sido cumpridos, pois obtiveram-se formulações de geopolímeros com resultados que se mostraram superiores a alguns materiais desenvolvidos em outros trabalhos da bibliografia para o mesmo tipo de ensaio. Contudo, apesar de alguns valores de remoção de azul de metileno terem sido superiores à bibliografia, esta também apresentou valores muito superiores aos obtidos neste trabalho.

Do universo de formulações desenvolvidas, com exceção do 100 MK, já que esta amostra serviu como termo de comparação ao longo do trabalho, as amostras 90MK-GNZ, 85MK-GNZ, 90MK-BR, 85MK-BR e 90MK-400-(500-850) apresentaram valores globais muito bons. Pois para além de revelarem uma resistência à compressão igual ou superior ao 100 MK, também apresentaram, valores de área de superfície específica e de adsorção de azul de metileno muito semelhantes ao 100 MK.

Um aspeto que não foi referido no trabalho, mas é de relevo citar, é que o sal que se formou em todos os geopolímeros existe apenas na sua superfície. Isto é comprovado pelo facto de nos difratogramas das amostras não se identificarem os minerais Thermonatrite e Trona, que constituem o sal, tendo sido possível identificar a eflorescência apenas por se raspar da superfície das amostras e ter se analisado separadamente. Outro aspeto relativamente à eflorescência é que a sua presença não parece influenciar a resistência mecânica dos geopolímeros, pois o valor obtido para a compressão simples, na generalidade das amostras, não diminui após os 90 dias de cura, sendo inclusive superior aos 14 dias de cura (período onde ocorre a formação da eflorescência).

Importa salientar ainda, que a interpretação dos dados de MIP foi de extrema importância, pois sem eles seria difícil entender o valor da resistência à compressão simples de algumas amostras. Mesmo dentro deste ensaio foi relevante analisar atentamente os gráficos da distribuição granulométrica dos poros, pois o parâmetro da porosidade sozinho não explicava os valores de compressão e indicava que as amostras mais porosas eram as mais resistentes. Contudo analisando a distribuição dos poros em cada amostra, percebeu-se que as amostras com menor valor de resistência à compressão, apesar de possuírem porosidade mais baixa, possuíam uma grande percentagem de poros >7500 nm. Poros destas dimensões fragilizam os materiais pelo espaço vazio que criam no interior da amostra.

7.2. Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros seria conveniente fazer o seguinte:

- Alterar as proporções de ativadores alcalinos (silicato de sódio e hidróxido de sódio), pois de acordo com a bibliografia disponível, rácios de ativadores alcalinos para silício influenciam as propriedades físicas e químicas dos geopolímeros, como é o caso da resistência à compressão simples.
- Utilizar outras espécies de ostras, visto que existem espécies especializadas e acumular metais pesados, retirando-os da água. Estas espécies acumuladoras de metais pesados seriam especialmente úteis para o ensaio de adsorção de azul de metileno.
- Otimizar o ensaio de adsorção de azul de metileno, trabalhando com maior quantidade de amostra e mexendo no valor de pH, que segundo a bibliografia disponível, é um fator que influencia bastante nas propriedades de adsorção de materiais.
- Variar os materiais precursores dos geopolímeros, adicionando ao metacaulino outra argila ou material geológico e determinar se essa adição é viável, continuando a utilizar as conchas de ostras como parte da composição das amostras. A adição outras argilas como bentonite, montmorilonite ou sepiolite pode ser uma alternativa, se o objetivo for geopolímeros com altas capacidades de adsorção de compostos como azul de metileno, devido às suas altas áreas de superfície específica e capacidade de troca catiónica.
- Dado que as amostras de granulometrias (500-850), no geral tenham tido valores inferiores nos ensaios deste trabalho em relação às outras amostras, pode ser relevante tentar trabalhar novamente com granulometrias mais grosseiras, mas usar intervalos de valores menores para tentar diminuir a presença de poros muito grosseiros na estrutura dos geopolímeros, o que os vai fragilizar.

Referências Bibliográficas

- Albadarin, A. B., Collins, M. N., Naushad, M., Shirazian, S., Walker, G., & Mangwandi, C. (2017). Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 307, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.089>
- Al-husseiny, R. A., & Ebrahim, S. E. (2022). Effective Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Magnetite/Geopolymer Composite: Synthesis, Characterization and Column Adsorption Study. *Inorganic Chemistry Communications*, 139, 109318. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109318>
- Alves, W. (2013). Caracterização da paligorsquite de Figueiró do Campo. *Universidade de Aveiro*, 95 Pp. (Tese de Mestrado).
- Andrade, A. I. A. (1990). Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. *Geociências. Revista Da Universidade de Aveiro*, 5 (2), 91–118.
- Andrejkovičová, S., Sudagar, A., Rocha, J., Patinha, C., Hajjaji, W., da Silva, E. F., Velosa, A., & Rocha, F. (2016). The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers. *Applied Clay Science*, 126, 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.009>
- Brindley, G. W., & Brown, G. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (G. W. Brindley & G. Brown, Eds.). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. <https://doi.org/10.1180/mono-5>
- Bristow, C. M. (1987). World kaolins. Genesis, exploitation and application. *Industrial Minerals*, 238, 45–59.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Cardoso, L. (2020). *Roteiro e Normas Gerais para Ensaio de Resistência à Compressão Uniaxial*.
- Castillo, H., Collado, H., Droguett, T., Vesely, M., Garrido, P., & Palma, S. (2022). State of the art of geopolymers: A review. *E-Polymers*, 22(1), 108–124. <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0015>
- Chaminé, H. I. (2000). Estratigrafia e estrutura da faixa metamórfica de Espinho- Albergaria-a-Velha (Zona de Ossa Morena): implicações geodinâmicas. *Universidade Do Porto*, 497 Pp. (Tese de Doutoramento).
- Chaminé, H. I., Gama Pereira, L. C., Fonseca, P. E., Noronha, F., & Lemos de Sousa, M. J. (2003). Tectonoestratigrafia da faixa de cisalhamento de Porto–Albergaria-a-Velha– Coimbra–Tomar, entre as Zonas Centro- Ibérica e de Ossa-Morena (Maciço Ibérico, W de Portugal). *Cadernos Lab. Xeológico de Laxe, A Coruña*, 28: 37-78.

- Cheng, T. W., & Chiu, J. P. (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*, 16(3), 205–210. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6)
- Chindaprasirt, P., Phoo-ngernkham, T., Hanjitsuwan, S., Horpibulsuk, S., Poowancum, A., & Injorhor, B. (2018). Effect of calcium-rich compounds on setting time and strength development of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature. *Case Studies in Construction Materials*, 9, e00198. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00198>
- Chisholm, M. F. (2007). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, NY: Springer New York.
- Coelho, A., Chaminé, H. I., Gomes, A., Fonseca, P. E., & Rocha, F. T. (2009). Depósitos de caulino associados à faixa metamórfica de Espinho–Albergaria-a-Velha (NW de Portugal): quadro geológico estrutural e morfotectónico. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe. A Coruña*. 34: 89-120.
- Cullity, B., & Stock, S. (2014). *Elements of X-ray Diffraction, Third Edition* (Pearson).
- Davidovits, J. (1991). Geopolymers. *Journal of Thermal Analysis*, 37(8), 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>
- Davidovits, J. (1994). Properties of geopolymers Cements. *First Internacional Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev, Ukraine, 1994, Pp. 131-149*. www.geopolymer.org
- Davidovits, J. (2002). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. *Geopolymer 2002 Conference*. www.geopolymer.org
- Davidovits, J. (2005). Geopolymer chemistry and sustainable development. *Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, Geopolymer 2005 Conference*. <https://www.researchgate.net/publication/284514069>
- Davidovits, J. (2018). *Why Alkali-Activated Materials (AAM) are not Geopolymers?* <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34337.25441>
- Davidovits, J. (2020). *Geopolymer : chemistry and applications* (Joseph Davidovits, Ed.; 5th edition). Institut Géopolymère.
- Djobo, Y. J. N., Elimbi, A., Dika Manga, J., & Djon Li Ndjock, I. B. (2016). Partial replacement of volcanic ash by bauxite and calcined oyster shell in the synthesis of volcanic ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 113, 673–681. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.104>
- Dudkin, B. N., Loukhina, I. V., Isupov, V. P., & Avvakumov, E. G. (2005). Mechanical Activation of Kaolinite in the Presence of Concentrated Sulfuric Acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(1), 33–37. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0226-y>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. J. (2007a). The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete.’ *Cement and Concrete Research*, 37(12), 1590–1597. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>

- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. J. (2007b). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M., & Taibi, M. (2019). Preparation, Characterization, and Application of Metakaolin-Based Geopolymer for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Chemistry*, 2019, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/4212901>
- Eshghabadi, F., & Javanbakht, V. (2023). Preparation of porous metakaolin-based geopolymer foam as an efficient adsorbent for dye removal from aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, 1295, 136639. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136639>
- Falah, M., & MacKenzie, K. J. D. (2015). Synthesis and properties of novel photoactive composites of P25 titanium dioxide and copper (I) oxide with inorganic polymers. *Ceramics International*, 41(10), 13702–13708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.198>
- Falah, M., MacKenzie, K. J. D., Knibbe, R., Page, S. J., & Hanna, J. V. (2016). New composites of nanoparticle Cu (I) oxide and titania in a novel inorganic polymer (geopolymer) matrix for destruction of dyes and hazardous organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 318, 772–782. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.016>
- Fallah, M., MacKenzie, K. J. D., Hanna, J. V., & Page, S. J. (2015). Novel photoactive inorganic polymer composites of inorganic polymers with copper(I) oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 50(22), 7374–7383. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9295-3>
- FAO. (2018). *The State of World Fisheries and Aquaculture 2018 - Meeting the sustainable development goals*.
- Fernandes, S. (2018). Ensaio de geopolimerização de caulinos de baixo grau. *Universidade de Aveiro*, 134 Pp. (Tese de Mestrado). <http://hdl.handle.net/10773/25835>
- Fitton, G. (2014). X-Ray fluorescence spectrometry. In R. Gill (Ed.), *Modern Analytical Geochemistry* (1st Edition, p. 342). Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781315844381>
- Gartner, E. (2004). Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>
- Gaspar, P., Pires, I., & Magalhães, A. (2017). Boas práticas em cultivo de ostra - Algarve. APA - *Agência Portuguesa Do Ambiente/ ARH Do Algarve*.
- Ghaedi, M., Hajjati, S., Mahmudi, Z., Tyagi, I., Agarwal, S., Maity, A., & Gupta, V. K. (2015). Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes – Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 268, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.090>
- Glaeser, R. M. (2012). Electron Microscopy of Biological Specimens in Liquid Water. *Biophysical Journal*, 103(1), 163–164. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.05.042>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. *Boston, MA: Springer US*. <https://doi.org/10.1017/S1431927603030617>

- Gomes, C. S. F. (1979). Raios X no estudo de minerais. In *Universidade de Aveiro* (p. 216).
- Gomes, C. S. F. (1988). Argilas: o que são e para que servem. In *Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa*. 457 pp.
- Gomes, C. S. F. (2002). Argilas- Aplicações na Indústria. In *O Liberal – Empresa de artes Gráficas, Lda*. 338 pp.
- Han, Y., Lin, R., & Wang, X.-Y. (2022). Performance of sustainable concrete made from waste oyster shell powder and blast furnace slag. *Journal of Building Engineering*, 47, 103918. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103918>
- Her, S., Park, T., Zalnezhad, E., & Bae, S. (2021). Synthesis and characterization of cement clinker using recycled pulverized oyster and scallop shell as limestone substitutes. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123987. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123987>
- Hor, K. Y., Chee, J. M. C., Chong, M. N., Jin, B., Saint, C., Poh, P. E., & Aryal, R. (2016). Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 118, 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.056>
- Huntzinger, D. N., & Eatmon, T. D. (2009). A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 17(7), 668–675. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.007>
- Igwebike-Ossi, C. D. (2017). X-Ray Techniques. In *Failure Analysis and Prevention*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72447>
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- IUPAC. (1976). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units — appendix II. *Pure and Applied Chemistry*, 46, 71–90.
- Junior, A. M. J., & Filho, W. J. B. (2012). *Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. São Carlos: UFSCAR- Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE).
- Khale, D., & Chaudhary, R. (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of Materials Science*, 42(3), 729–746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>
- Khalid, A., Khan, A. T., & Anwar, M. S. (2011). *X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry for materials analysis and “discovering” the atomic number*. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:214721172>
- Khan, M. I., Min, Teoh. K., Azizli, K., Sufian, S., Ullah, H., & Man, Z. (2015). Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: synthesis, characterizations and adsorption studies. *RSC Advances*, 5(75), 61410–61420. <https://doi.org/10.1039/C5RA08255B>

- Klein, C., James Dwigth Dana, & Barbara Dutrow. (2008). *The 23rd edition of the manual of mineral science (after James D. Dana)* (23rd ed.). New York (N.Y.) : Wiley.
<http://lib.ugent.be/catalog/rug01:001236013>
- Kuzvart, M. (1984). Industrial Minerals and Rocks. *Elsevier Amsterdam*, 307–316.
- Li, C., Gong, X., Cui, S., Wang, Z., Zheng, Y., & Chi, B. (2011). CO2 emissions due to cement manufacture. *Mater Sci Forum*, 685, 181–187.
- Li, L., Wang, S., & Zhu, Z. (2006). Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(1), 52–59.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.062>
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Gong, Y., Wang, H., & Qiu, X. (2016). A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block. *Materials Letters*, 185, 370–373.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.044>
- Mata, A. M. T., Rodrigues, K. de A., Salgado, R. M. N., & Quintella, C. M. (2019). Casca de Ostra: tendências recentes dos usos ambientais visando à economia circular. *Cadernos de Prospecção*, 12(4), 849. <https://doi.org/10.9771/cp.v12i4.32940>
- Maurício, A., Pereira, M., Flores-Colen, I., Silva, I., & Fontes, A. (2012). Microtomografia computadorizada de raios X aplicada ao estudo de argamassas. *4º Congresso de Argamassas-APAFC, Coimbra*.
- Meyer, C. (2009). The greening of the concrete industry. *Cement and Concrete Composites*, 31(8), 601–605. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.010>
- Miranda, A. M. P. L. (1997). Contribuição da Alteração Deutérica para a Génese do Depósito de Caulino de S. Vicente de Pereira Jusã. *Universidade de Aveiro*, 161 Pp. (Tese de Mestrado).
- Murray, H. H., & Keller, W. D. (1993). Kaolins, Kaolins, and Kaolins. In *Kaolin Genesis and Utilization*. Clay Minerals Society. <https://doi.org/10.1346/CMS-SP-1.1>
- Naeem, S., Baheti, V., Wiener, J., & Marek, J. (2017). Removal of methylene blue from aqueous media using activated carbon web. *The Journal of The Textile Institute*, 108(5), 803–811.
<https://doi.org/10.1080/00405000.2016.1191745>
- Nasaeng, P., Wongsas, A., Cheerarat, R., Sata, V., & Chindaprasirt, P. (2022). Strength enhancement of pumice-based geopolymer paste by incorporating recycled concrete and calcined oyster shell powders. *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01307.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01307>
- Novais, R. M., Ascensão, G., Tobaldi, D. M., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2018). Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 171, 783–794. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.078>
- Novais, R. M., Carvalheiras, J., Tobaldi, D. M., Seabra, M. P., Pullar, R. C., & Labrincha, J. A. (2019). Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 207, 350–362.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.265>

- Ozkan, H., Tugrul, N., & Derun, E. M. (2023). Methylene Blue Adsorption by Chemically Foamed Geopolymer Based on Fly Ash. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(5), 287. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06315-7>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008a). Alkali-activated binders: A review. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1305–1314. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008b). Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1315–1322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019>
- Parron, L., Muniz, D., & Pereira, C. (2011). *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*.
- Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1445–S1451. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>
- Peng, J. X., Huang, L., Zhao, Y. B., Chen, P., Zeng, L., & zheng, W. (2012). Modeling of Carbon Dioxide Measurement on Cement Plants. *Advanced Materials Research*, 610–613, 2120–2128. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.2120>
- Petermann, J. C., Saeed, A., & Hammons, M. I. (2010). Alkali-activated geopolymers: a literature review. *Air Force Research Laboratory Materials and Manufacturing Directorate Airbase Technologies Division*. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA559113>
- Quesada, C., & Munha, J. (1990). Metamorphism. In *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 314–320). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1_20
- Ragadhita, R., & Nandiyanto, A. B. D. (2021). How to Calculate Adsorption Isotherms of Particles Using Two-Parameter Monolayer Adsorption Models and Equations. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 6(1), 205–234. <https://doi.org/10.17509/ijost.v6i1.32354>
- Ribeiro, A., Pereira, E., & Chaminé, H. (1995). Tectónica do megadomínio de cisalhamento entre a Zona de Ossa Morena e a Zona Centro Ibérica na região de Porto-Lousã. *Livro de Actas IV Congresso Nacional de Geologia, Universidade Do Porto*, 329–333.
- Ribeiro, A., Pereira, E., & Dias, R. (1990). Structure in the NW of the Iberia Peninsula (allochthonous sequences). *Dallmeyer, R.D. e Martínez Garcia, E. (Eds.), PreMesozoic Geology of Iberia, Spinger-Verlag*, 220–236.
- Rida, K., Bouraoui, S., & Hadnine, S. (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, 83–84, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.015>
- Sangon, S., Hunt, A. J., Attard, T. M., Mengchang, P., Ngernyen, Y., & Supanchaiyamat, N. (2018). Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1128–1139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.210>

- Silva, T. H., Mesquita-Guimarães, J., Henriques, B., Silva, F. S., & Fredel, M. C. (2019). The Potential Use of Oyster Shell Waste in New Value-Added By-Product. *Resources*, 8(1), 13. <https://doi.org/10.3390/resources8010013>
- Song, Q., Wang, Q., Xu, S., Mao, J., Li, X., & Zhao, Y. (2022). Properties of water-repellent concrete mortar containing superhydrophobic oyster shell powder. *Construction and Building Materials*, 337, 127423. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127423>
- Sudagar, A. J., Andrejkovičová, S., Rocha, F., Patinha, C., Soares, M. R., Velosa, A. L., & Silva, E. F. da. (2021). Combined Influence of Low-Grade Metakaolins and Natural Zeolite on Compressive Strength and Heavy Metal Adsorption of Geopolymers. *Minerals*, 11(5), 486. <https://doi.org/10.3390/min11050486>
- Thorez, J. (1976). *Practical identification of clay minerals : a handbook for teachers and students in clay mineralogy* (Editions G. Lelotte).
- Turner, L. K., & Collins, F. G. (2013). Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials*, 43, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>
- Velho, J., Gomes, C., & Romariz, C. (1998). Argilas. *Minerais Industriais, Ed. Gráfica de Coimbra, Lda*, 69–71.
- Vo, K. (2019). *Spectrophotometry*. LibreTexts Chemistry. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/02%3A_Reaction_Rates/2.01%3A_Experimental_Determination_of_Kinetics/2.1.05%3A_Spectrophotometry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/02%3A_Reaction_Rates/2.01%3A_Experimental_Determination_of_Kinetics/2.1.05%3A_Spectrophotometry)
- Wang, S., Boyjoo, Y., & Choueib, A. (2015). A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere*, 60(10), 1401–1407. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.091>
- Washburn, E. W. (1921). The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 17(3), 273–283. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>
- Wong, K. T., Eu, N. C., Ibrahim, S., Kim, H., Yoon, Y., & Jang, M. (2016). Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 115, 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.063>
- Yang, B., & Jang, J. G. (2020). Environmentally benign production of one-part alkali-activated slag with calcined oyster shell as an activator. *Construction and Building Materials*, 257, 119552. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119552>
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., Alshaaer, M., Khalili, F., & Khoury, H. (2009). The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymers products. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.004>

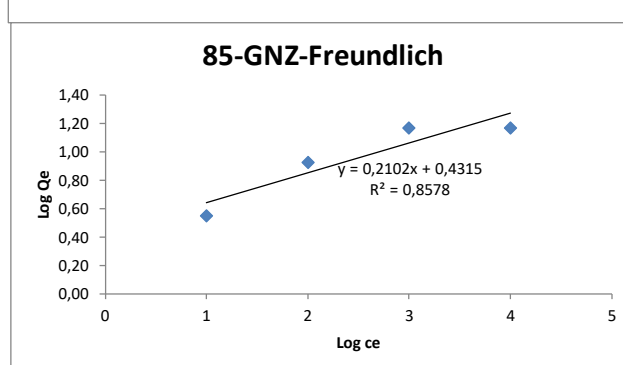
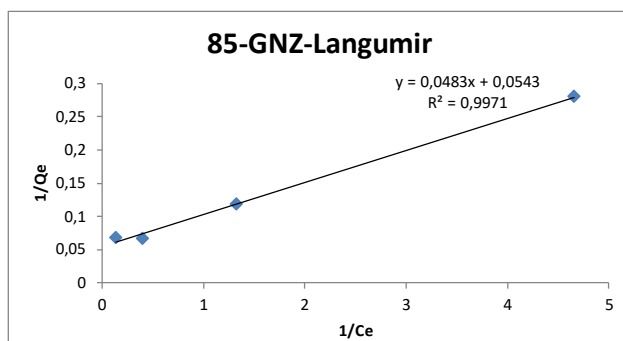
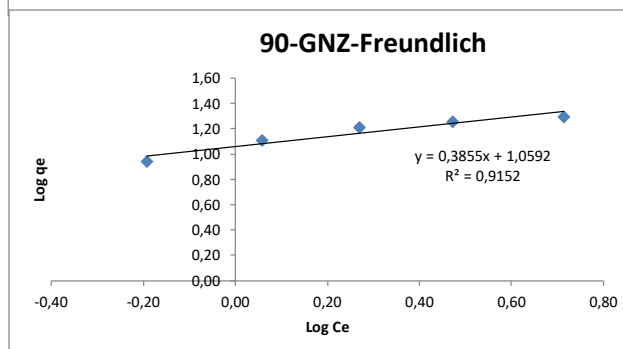
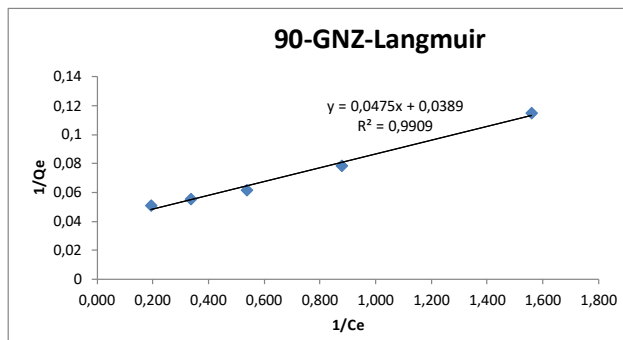
- Zhang, G.-Y., Lee, S., Han, Y., & Wang, X.-Y. (2023a). The Effect of Oyster Shell Powder on the High-Temperature-Properties of Slag-Ceramic Powder-Based Geopolymer. *Materials*, *16*(10), 3706. <https://doi.org/10.3390/ma16103706>
- Zhang, G.-Y., Lin, R.-S., & Wang, X.-Y. (2023b). Effect of waste oyster shell powder on the properties of alkali-activated slag–waste ceramic geopolymers. *Journal of Materials Research and Technology*, *22*, 1768–1780. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.052>
- Zhang, Y., & Liu, L. (2013). Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. *Particuology*, *11*(3), 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.10.007>

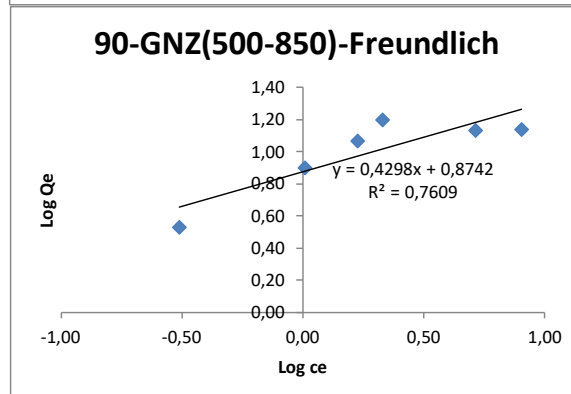
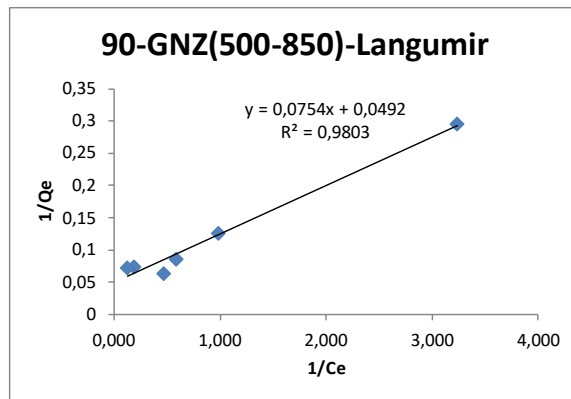
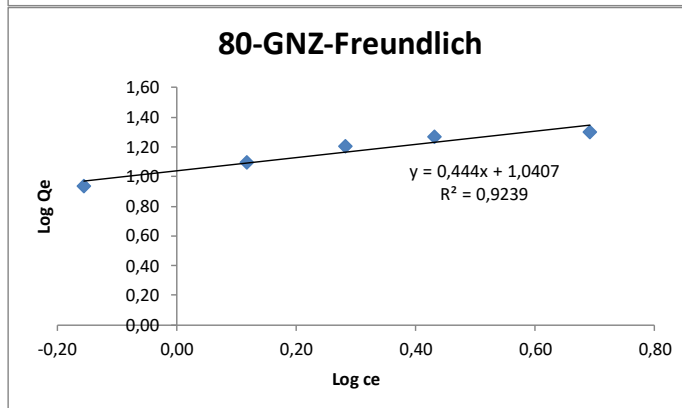
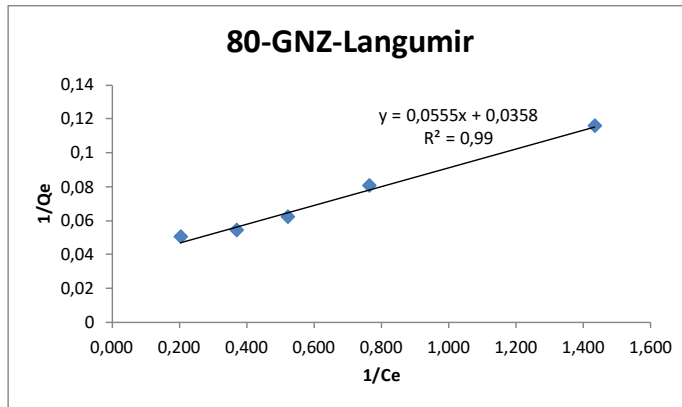
Normas:

Associação Portuguesa dos Fabricantes de Argamassas de Construção. (1999, julho). EN 1015-11: Methods of test for mortar for masonry Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar

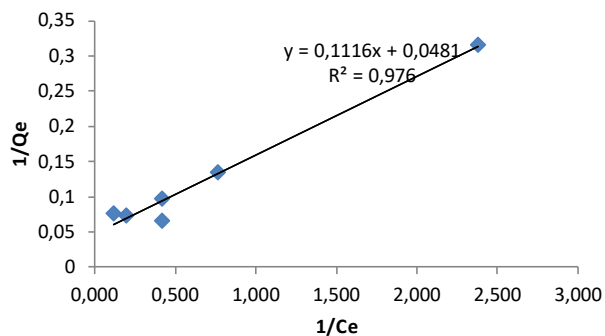
Anexos

I- Isotermas do Ensaio de Adsorção

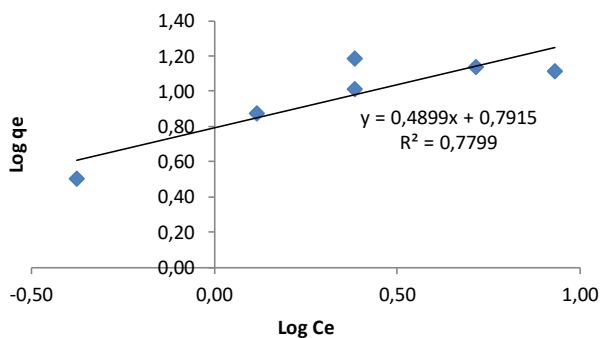




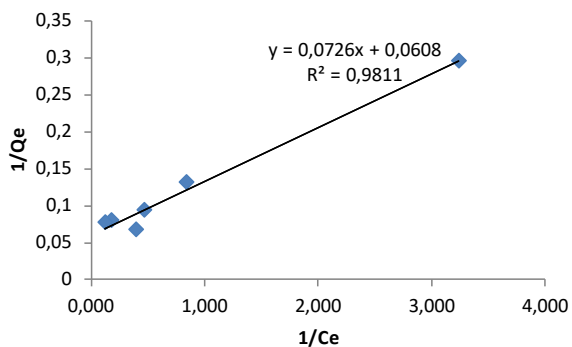
85-GNZ(500-850)-Langumir



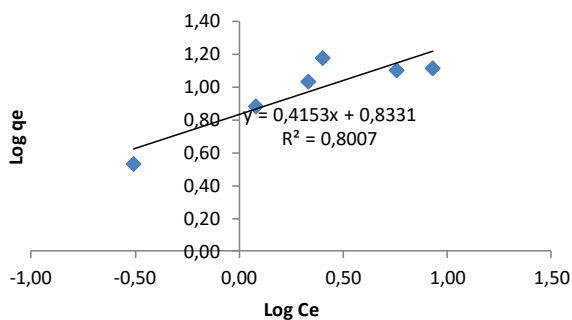
85-GNZ(500-850)- Freundlich

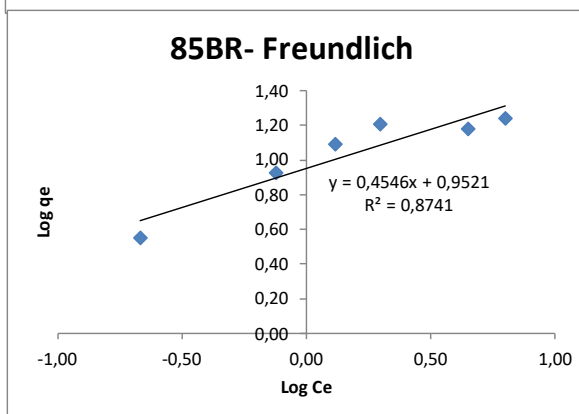
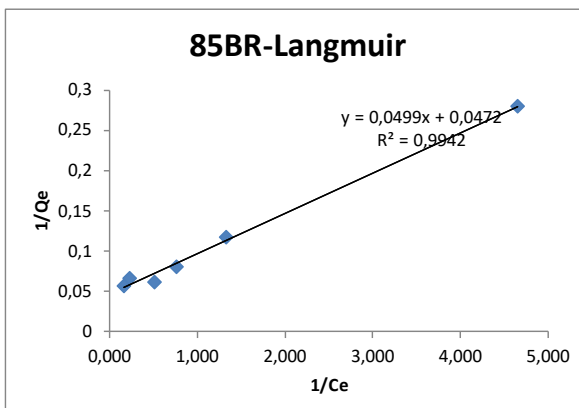
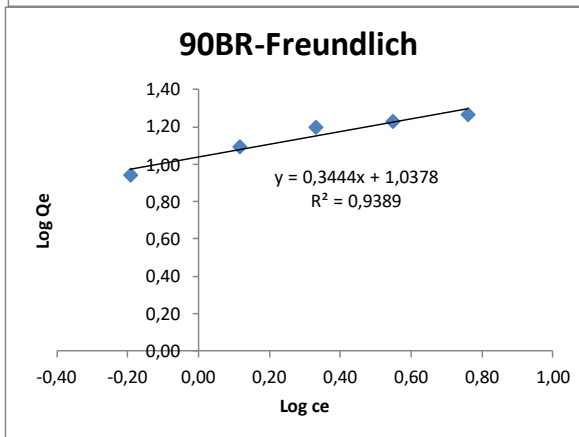
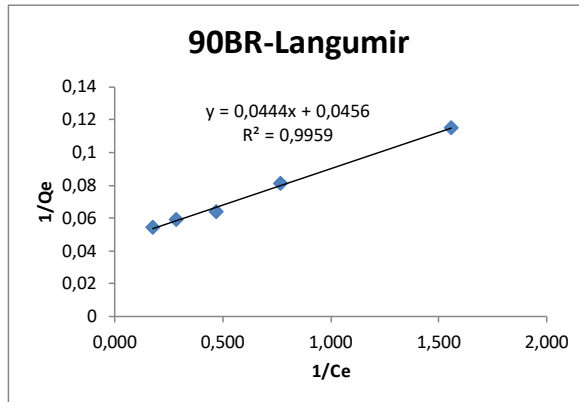


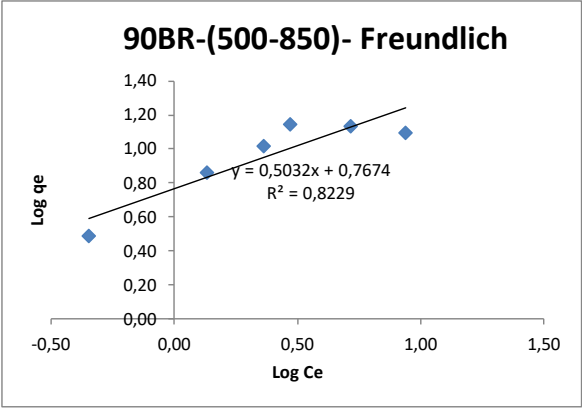
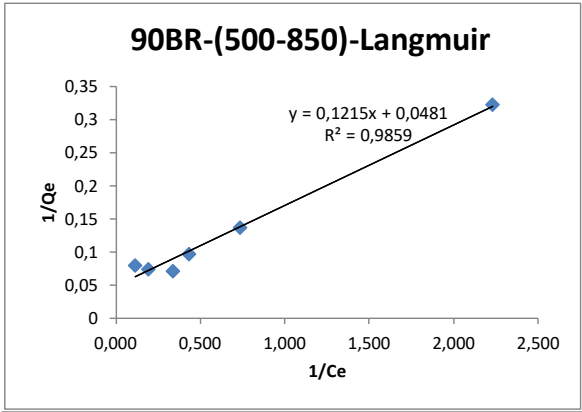
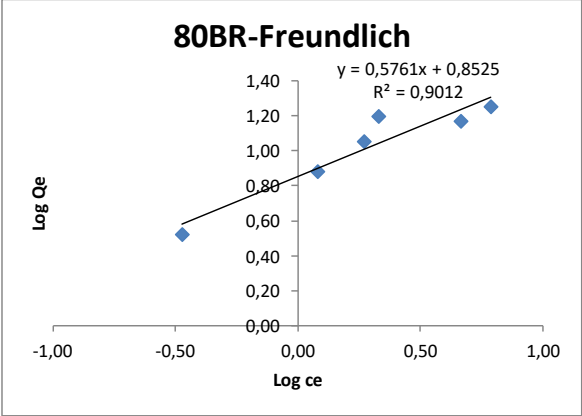
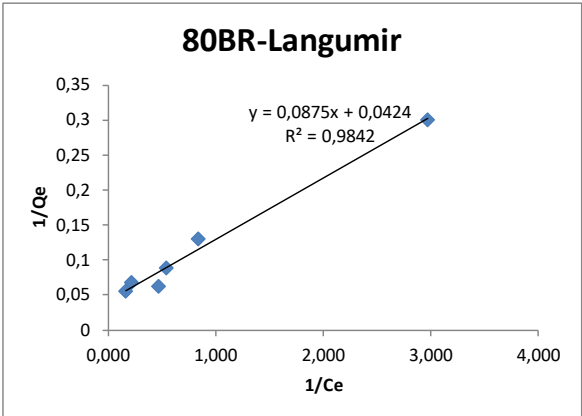
80-GNZ(500-850)-Langmuir

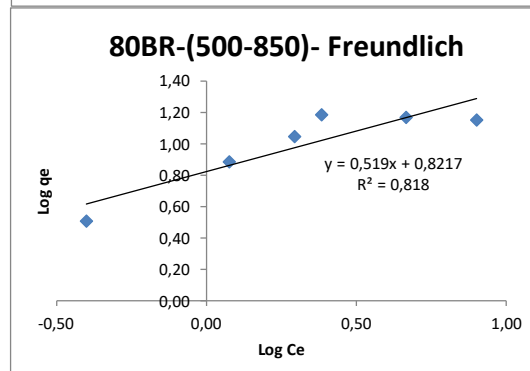
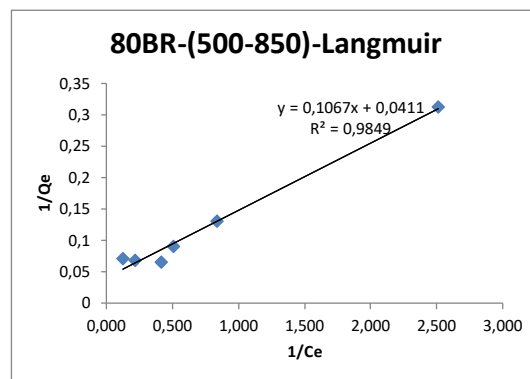
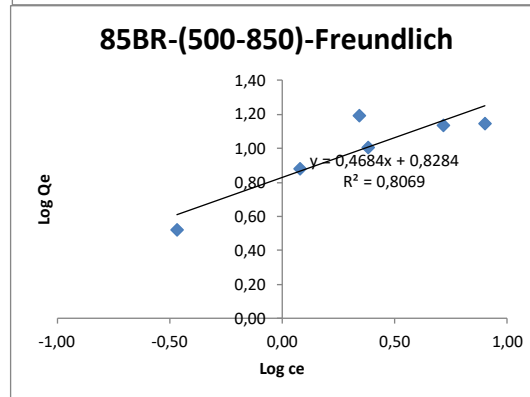
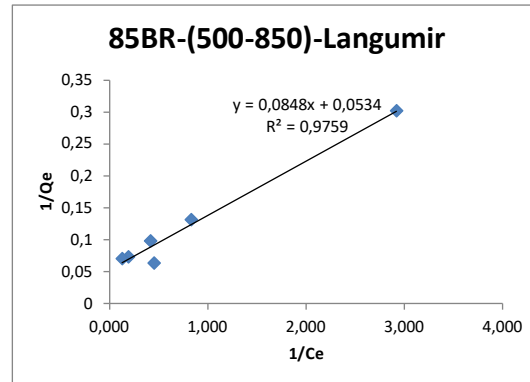


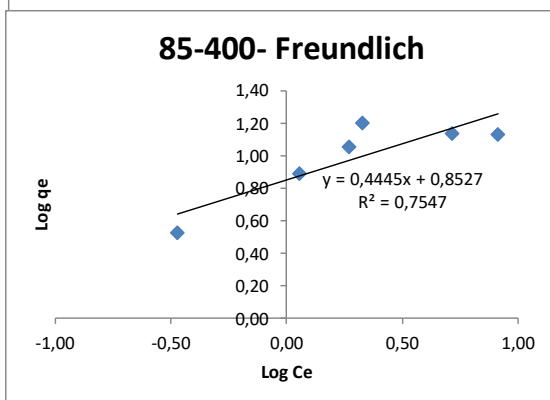
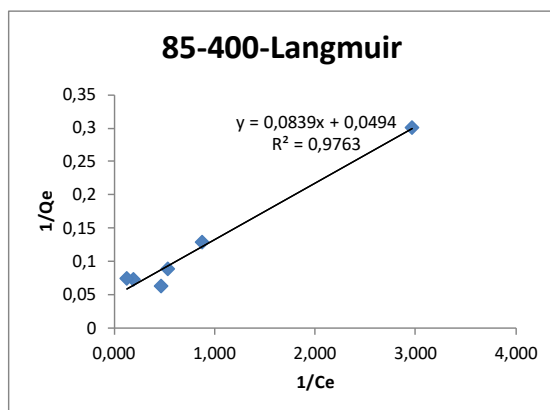
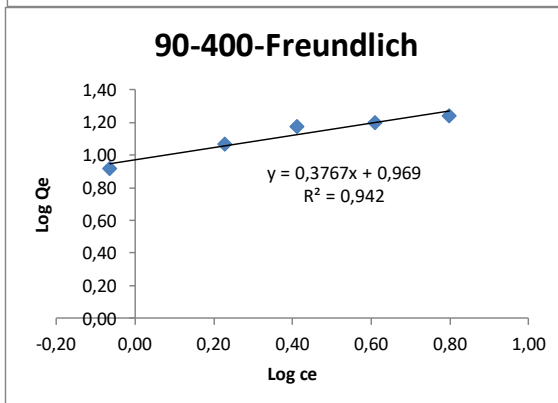
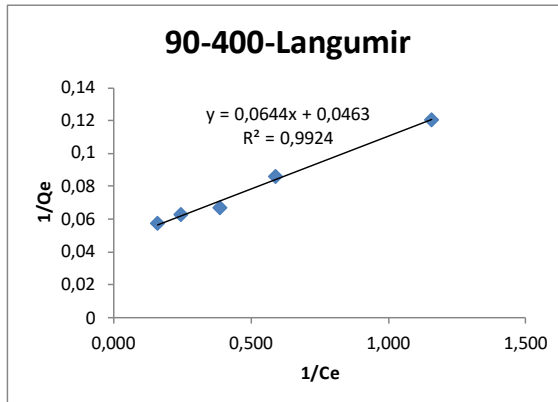
80-GNZ(500-850)-Freundlich

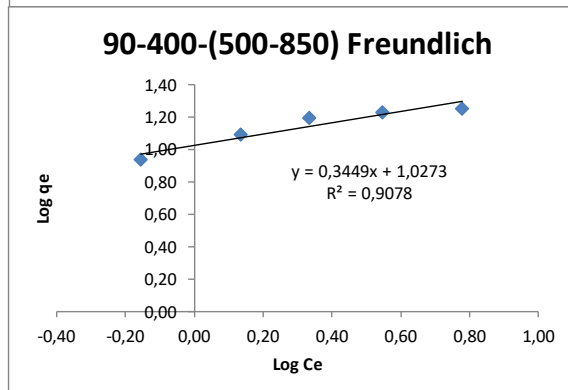
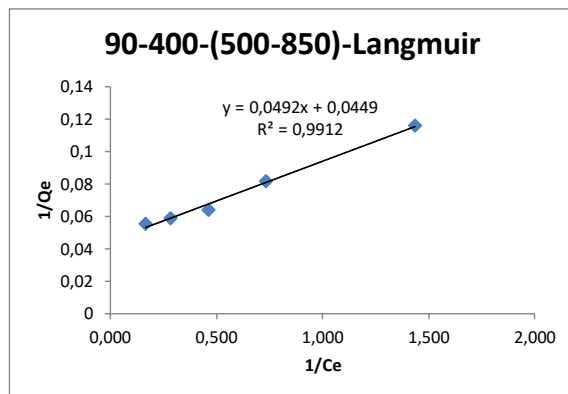
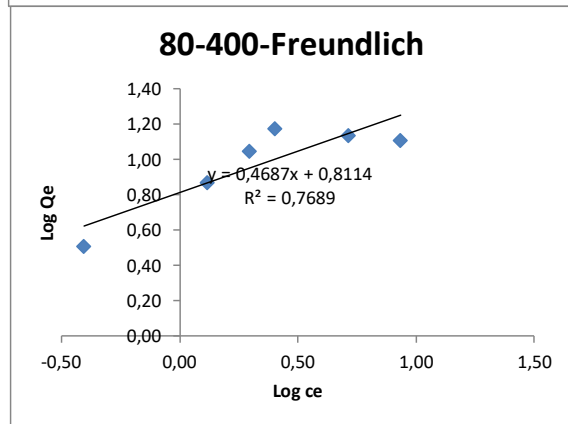
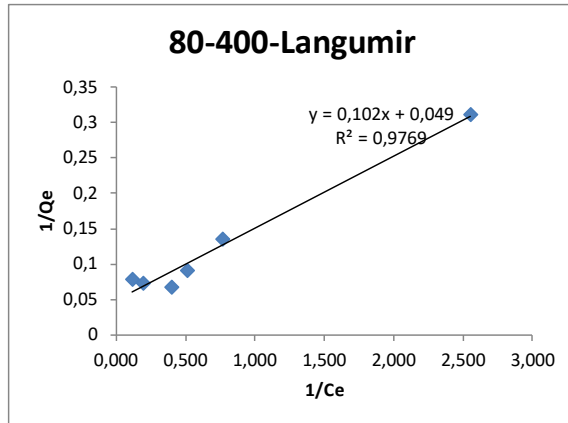


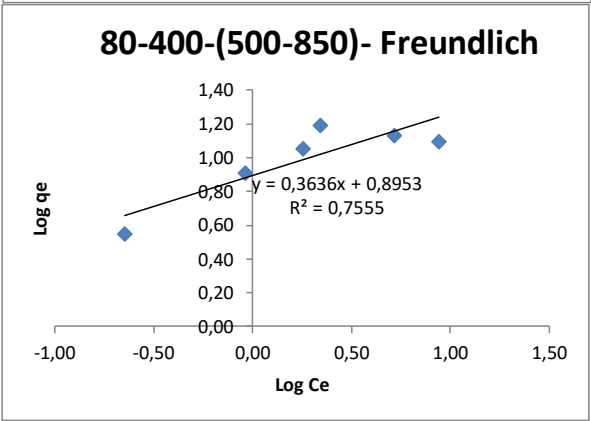
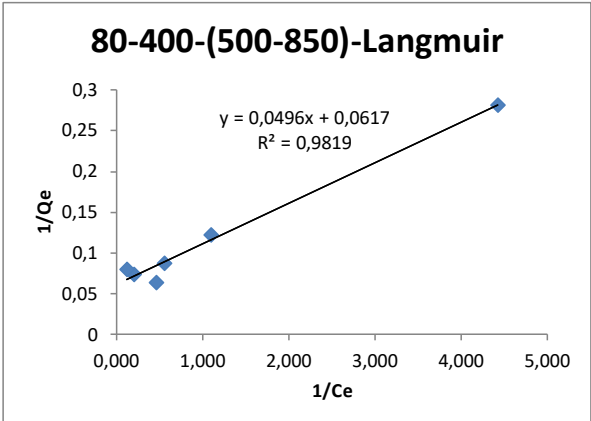
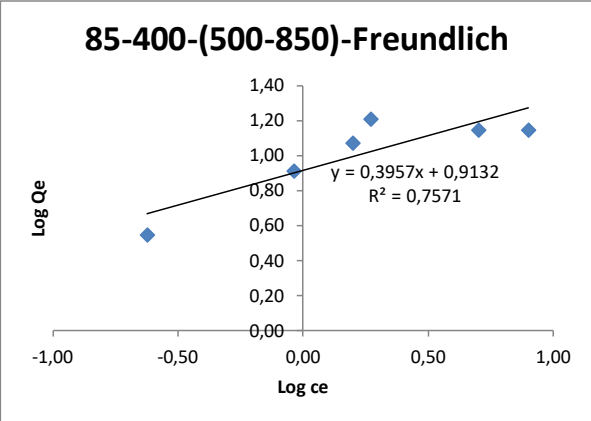
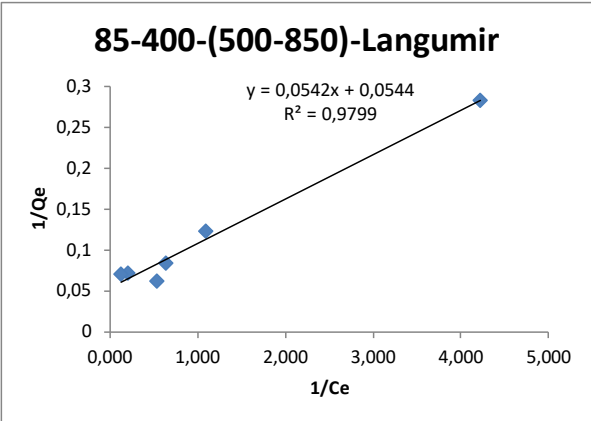




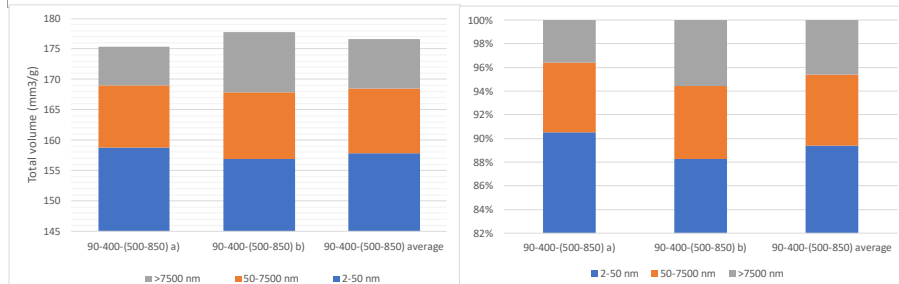
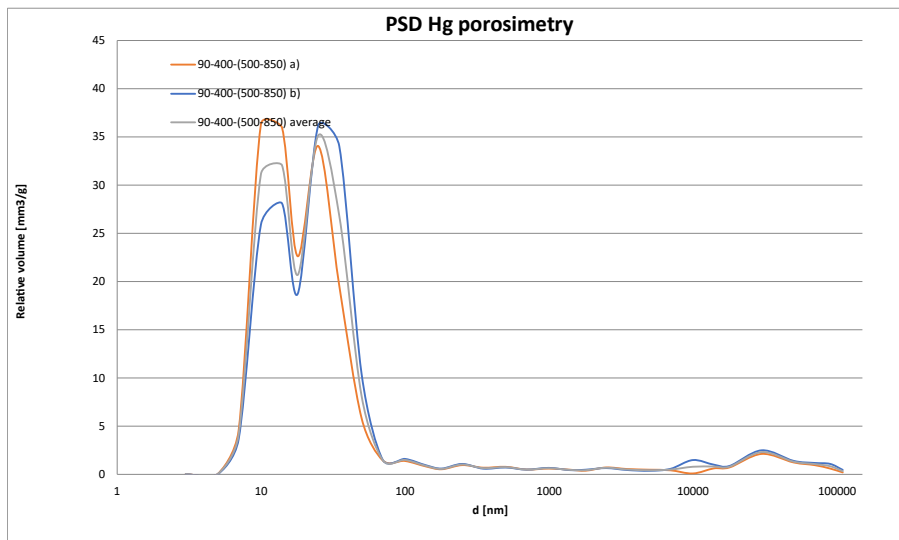
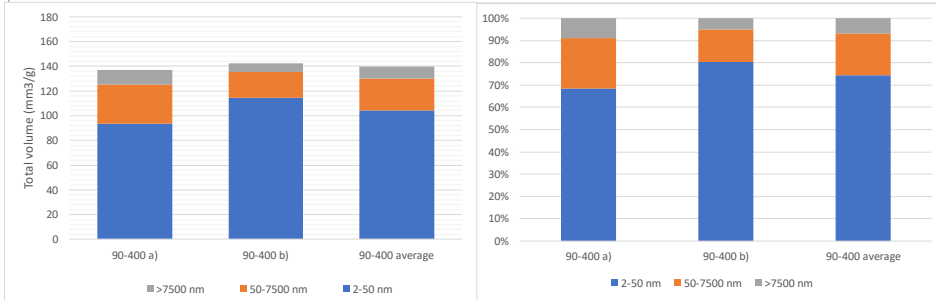
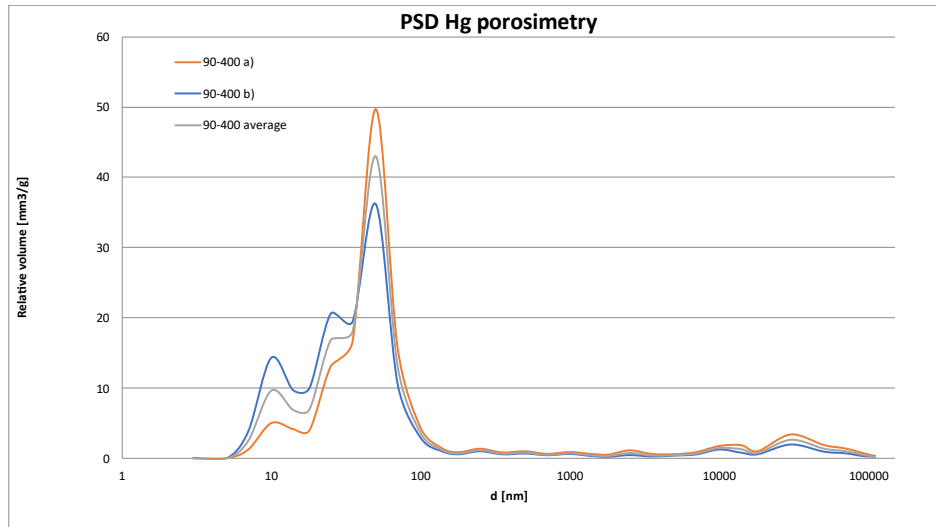


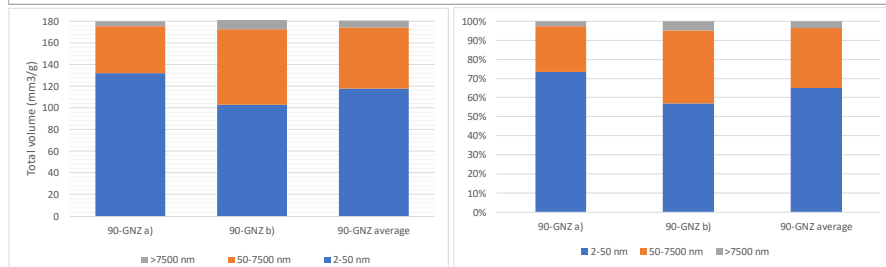
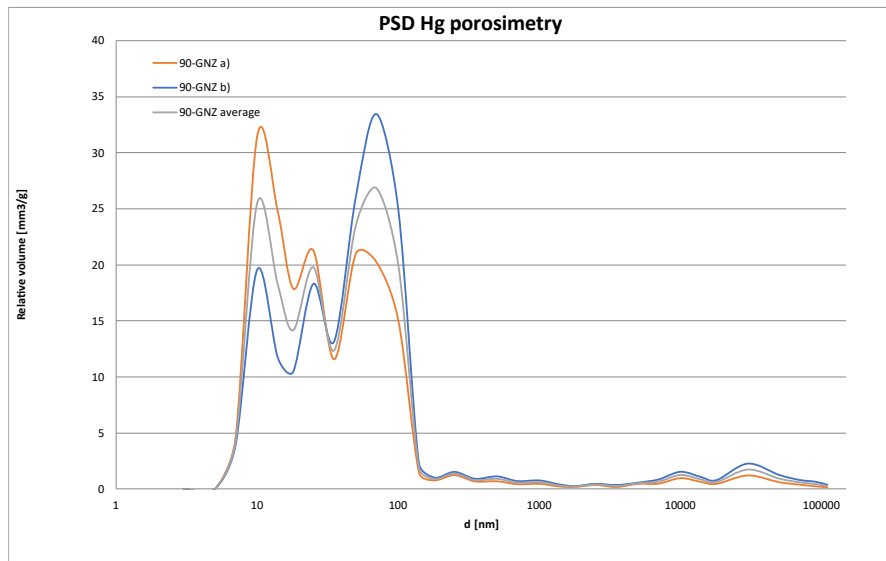
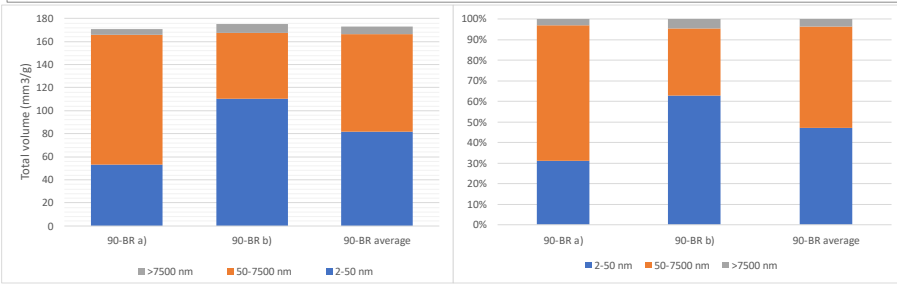
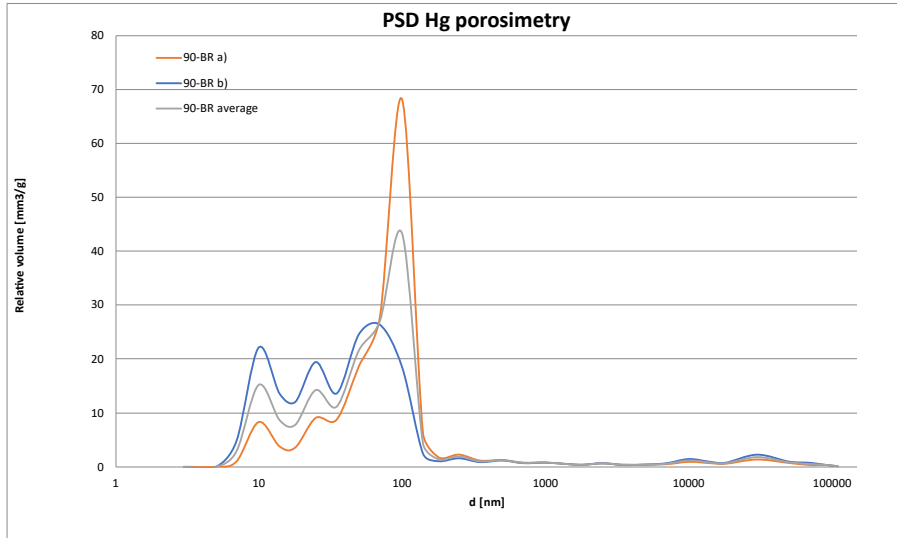


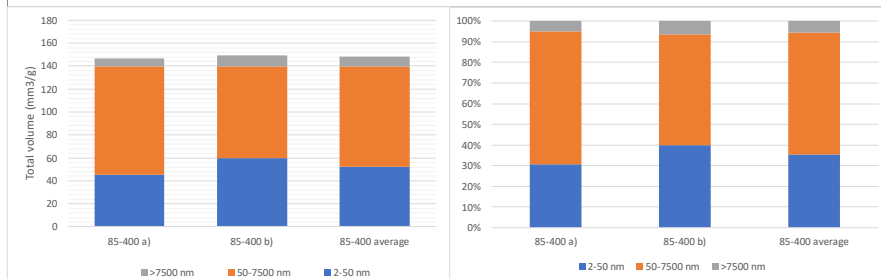
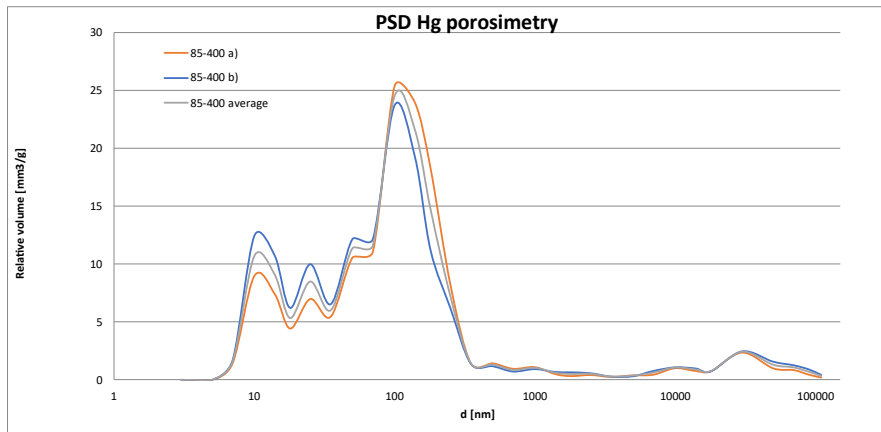
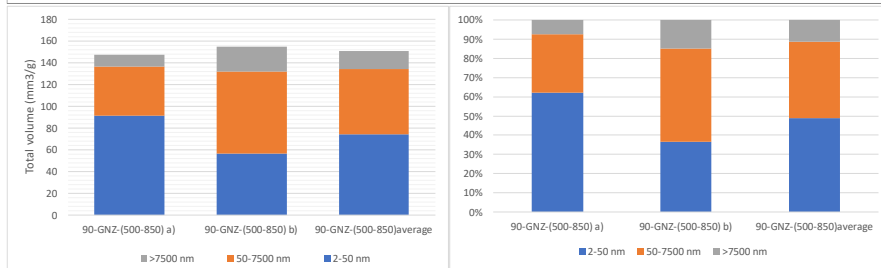
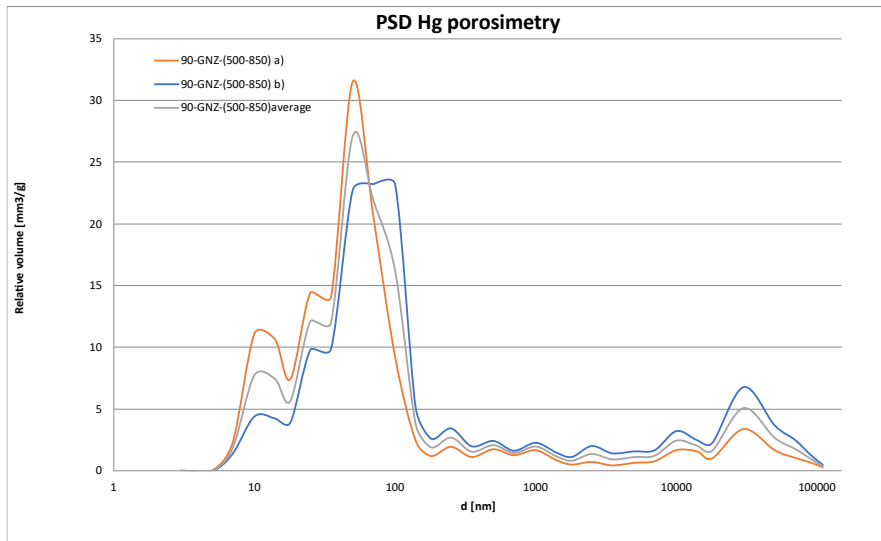


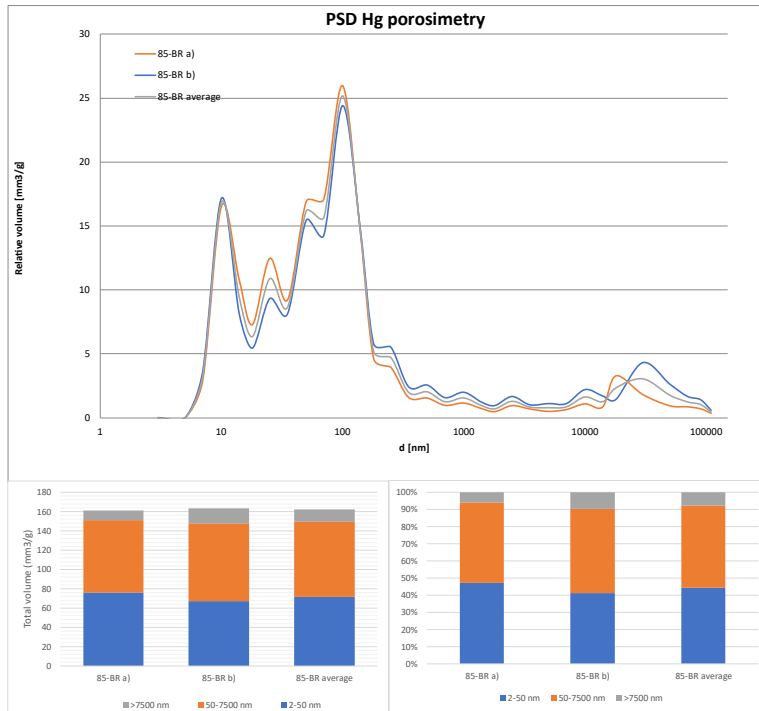
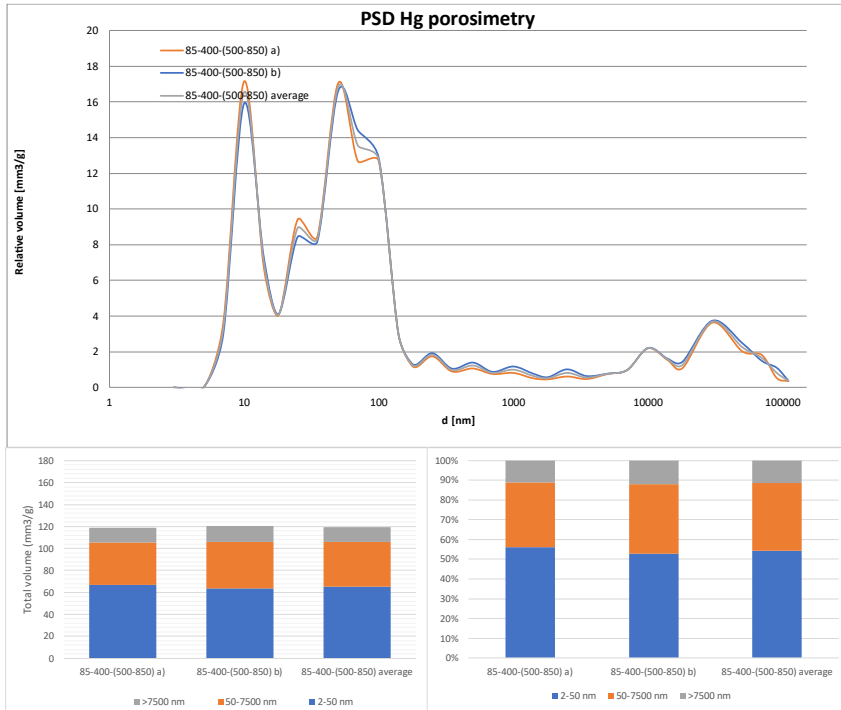


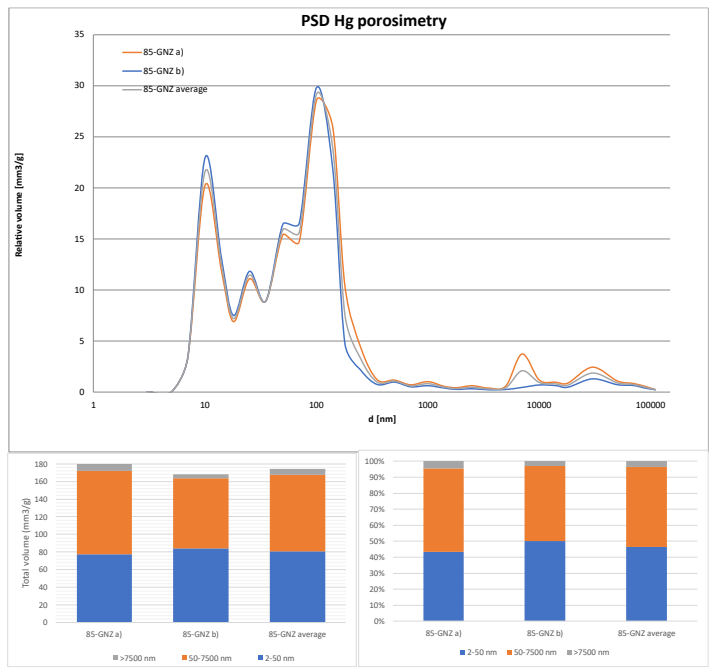
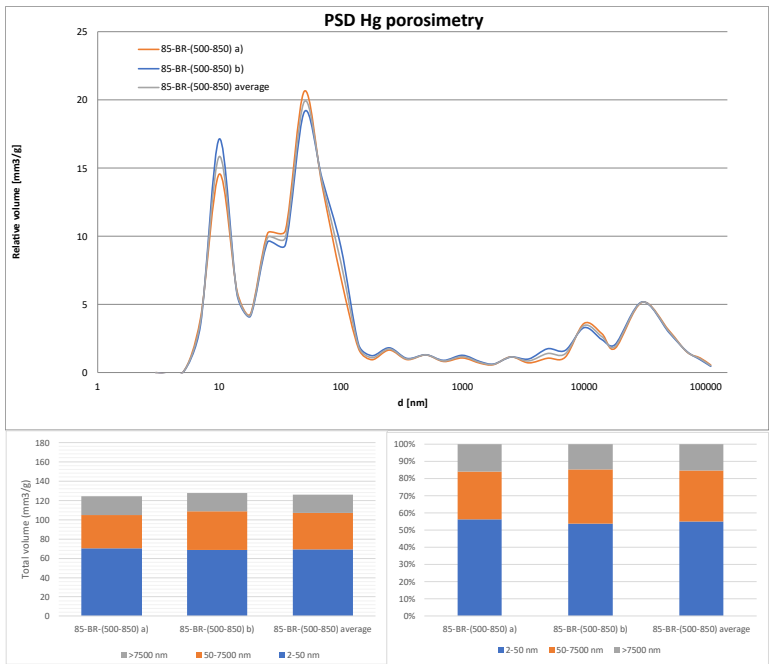
II- Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) Gráficos de distribuição da dimensão dos poros

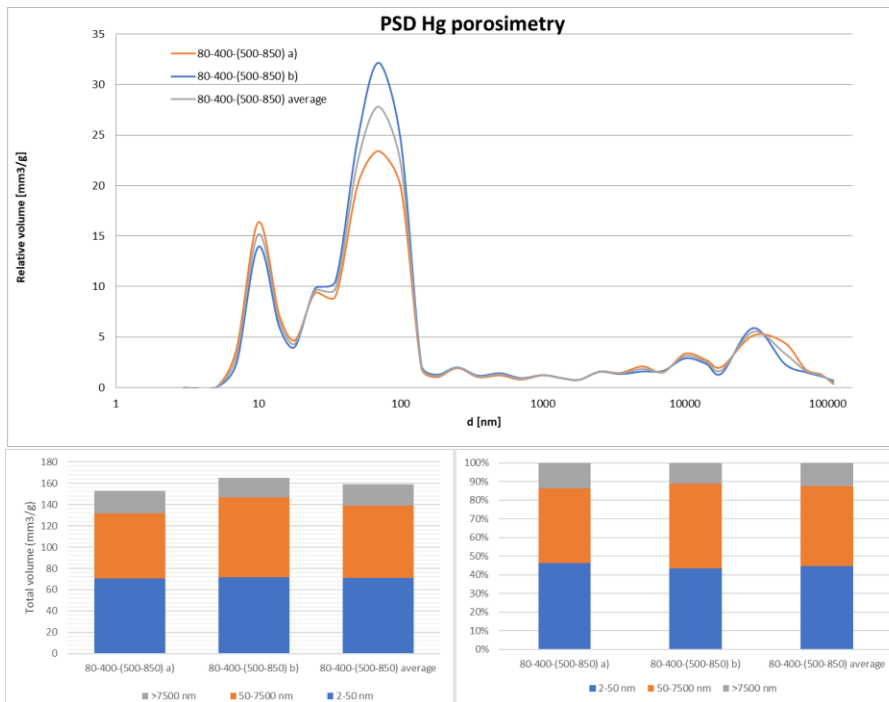
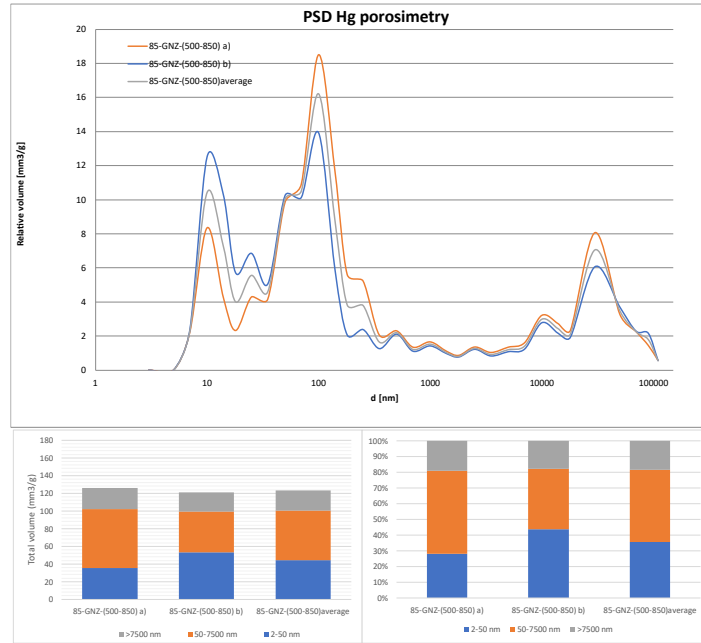


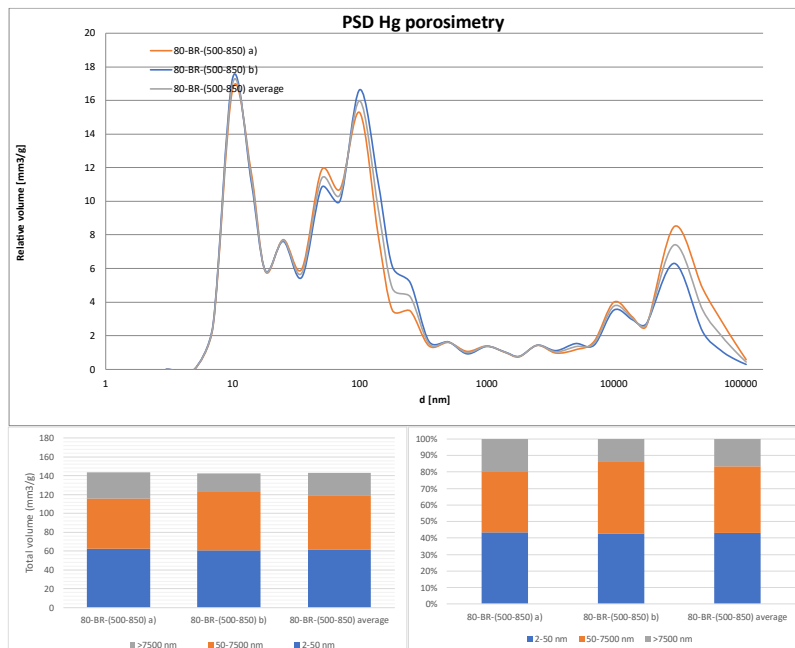
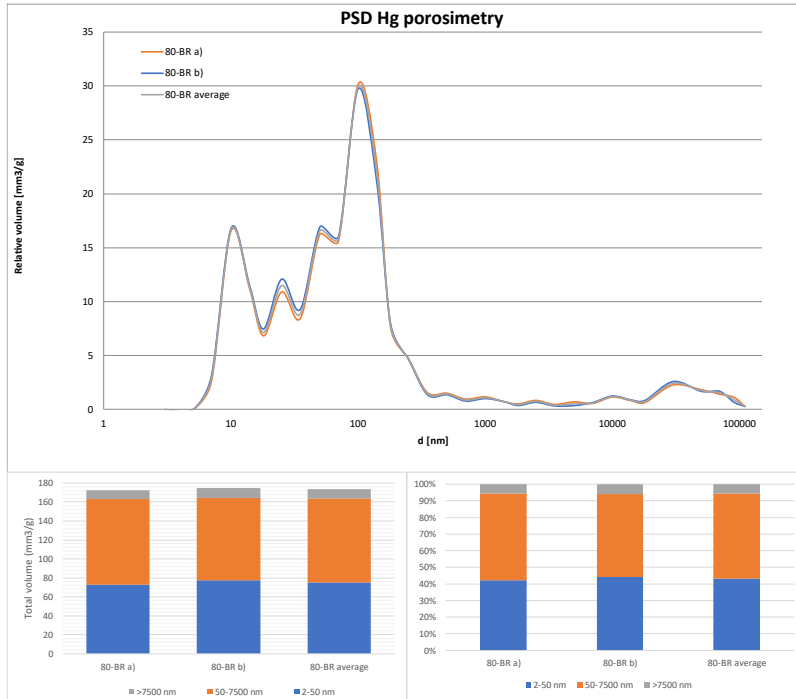


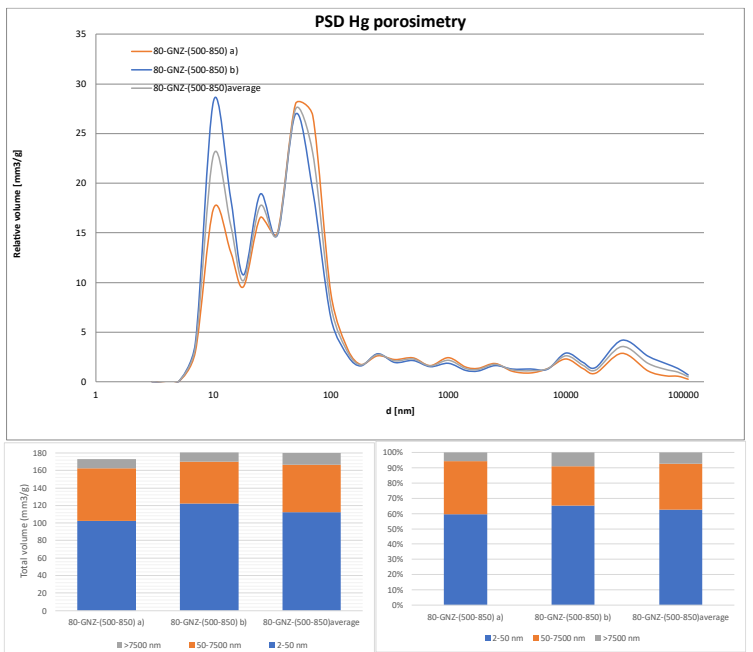
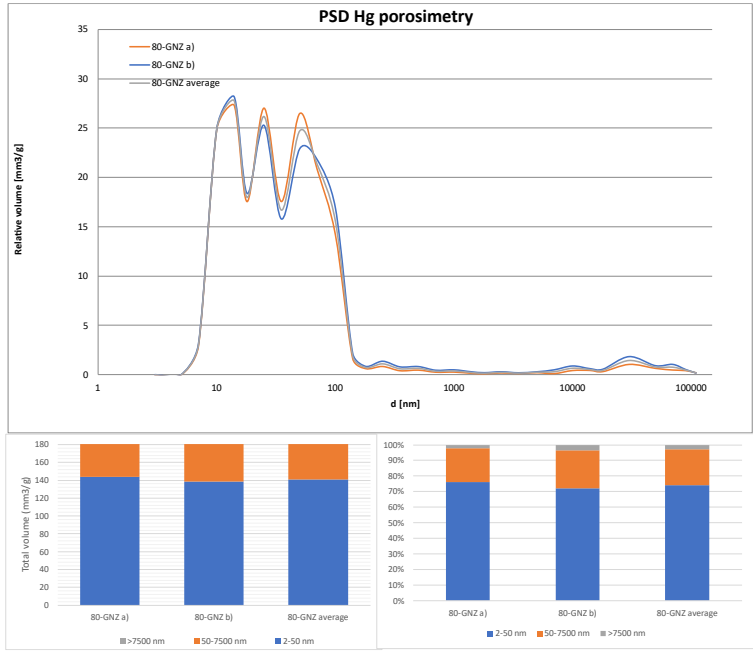




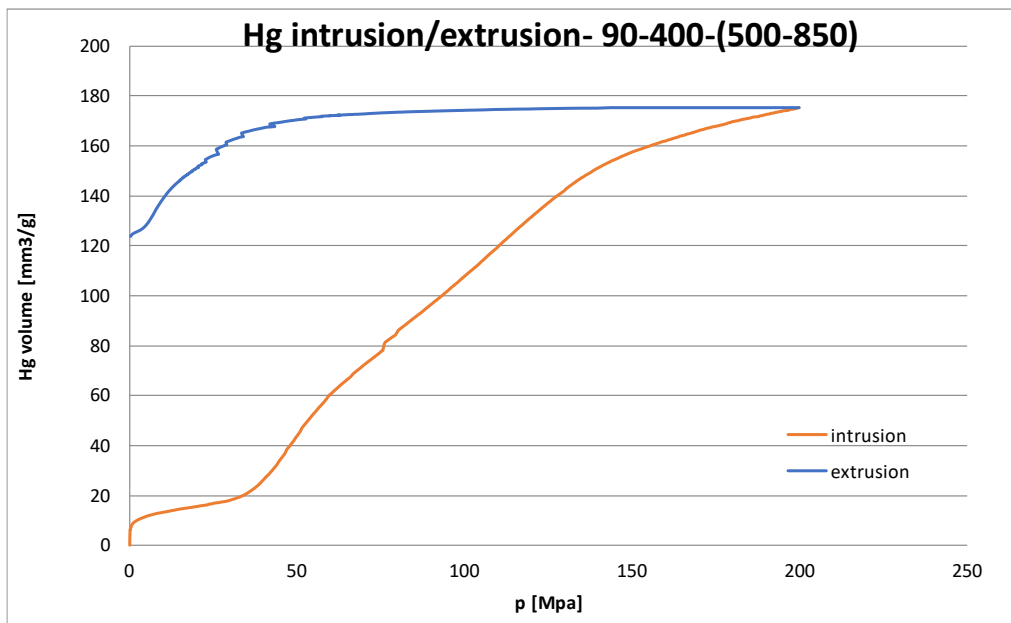
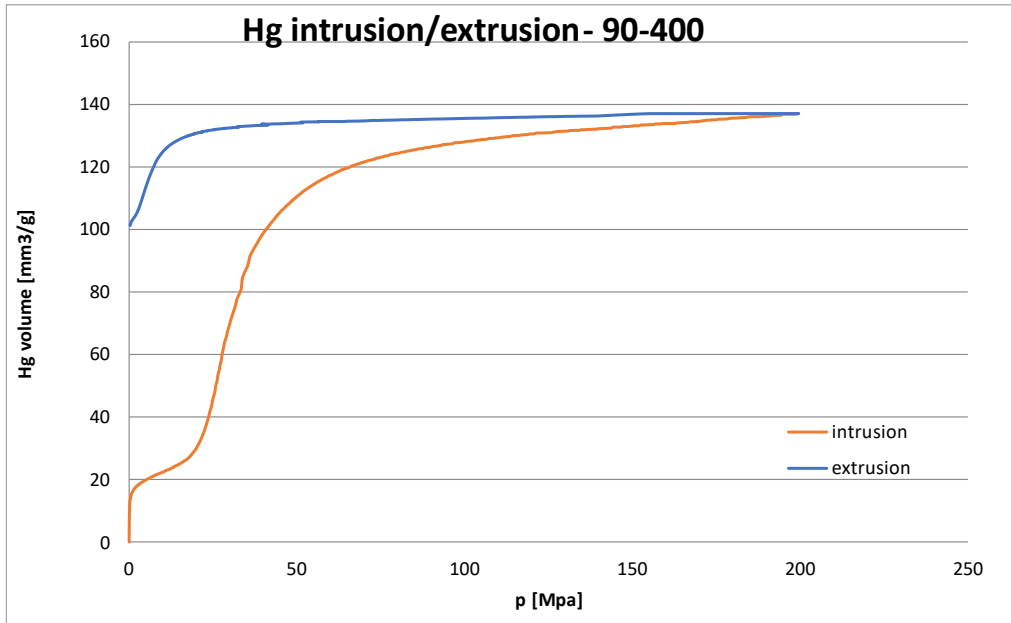


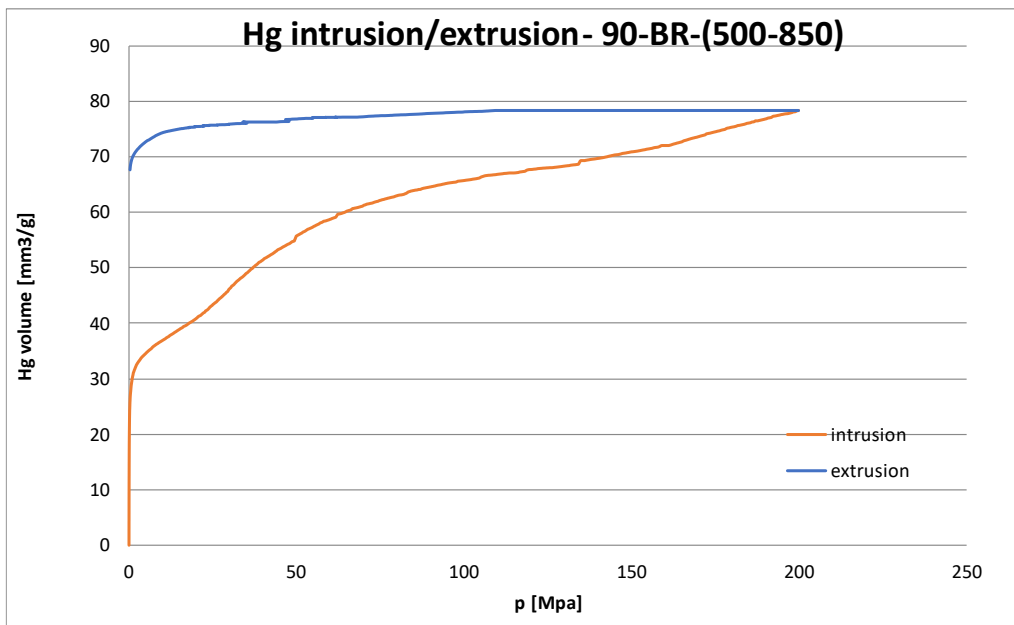
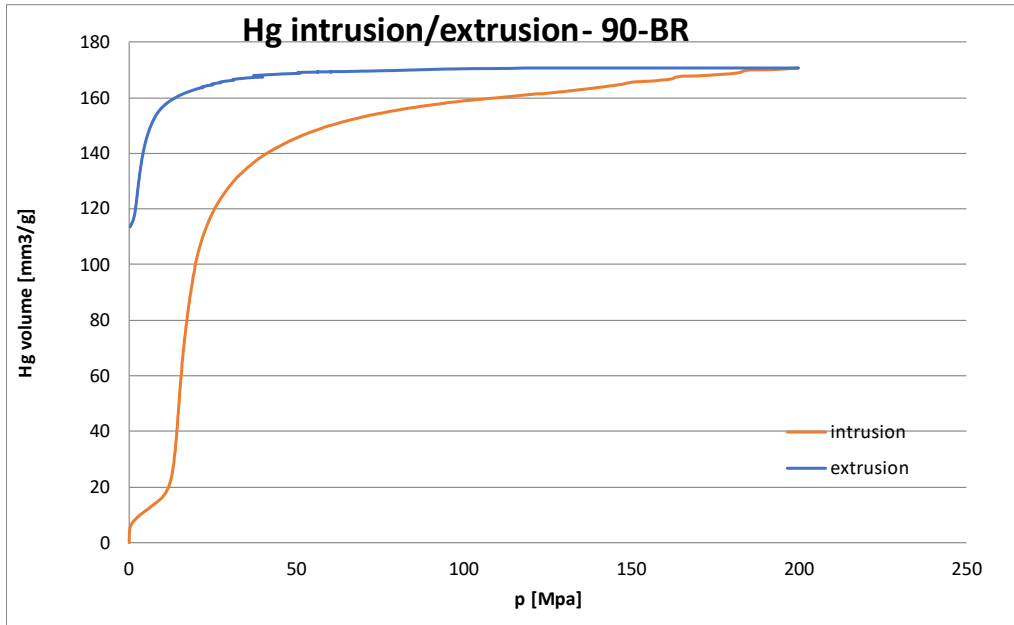


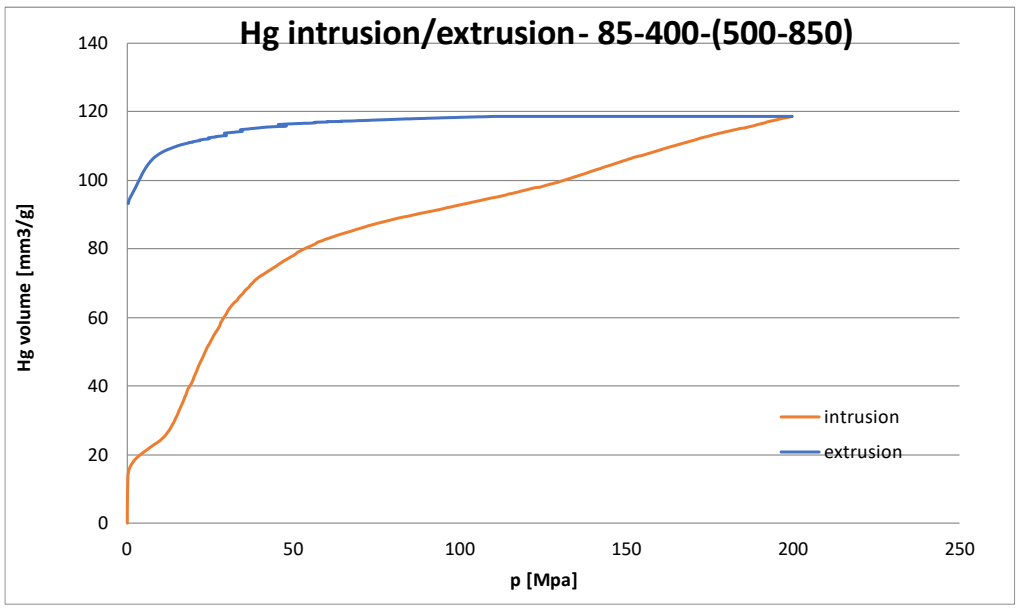
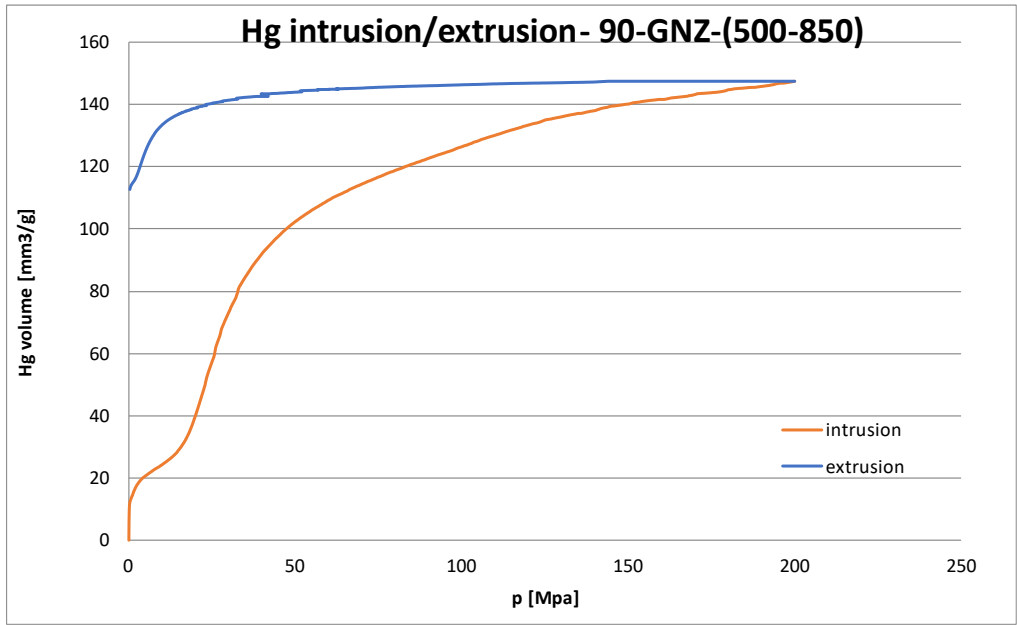


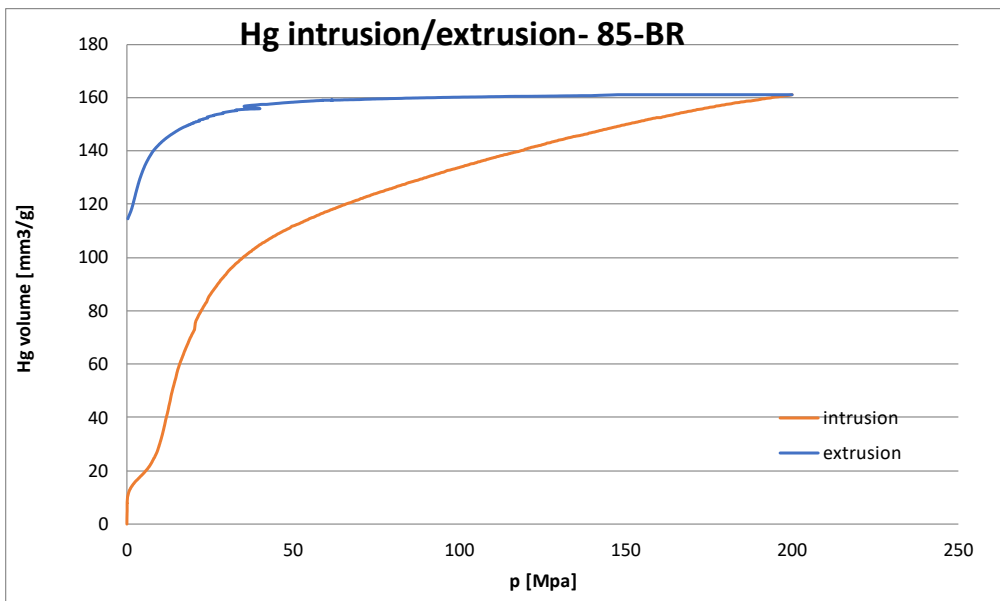
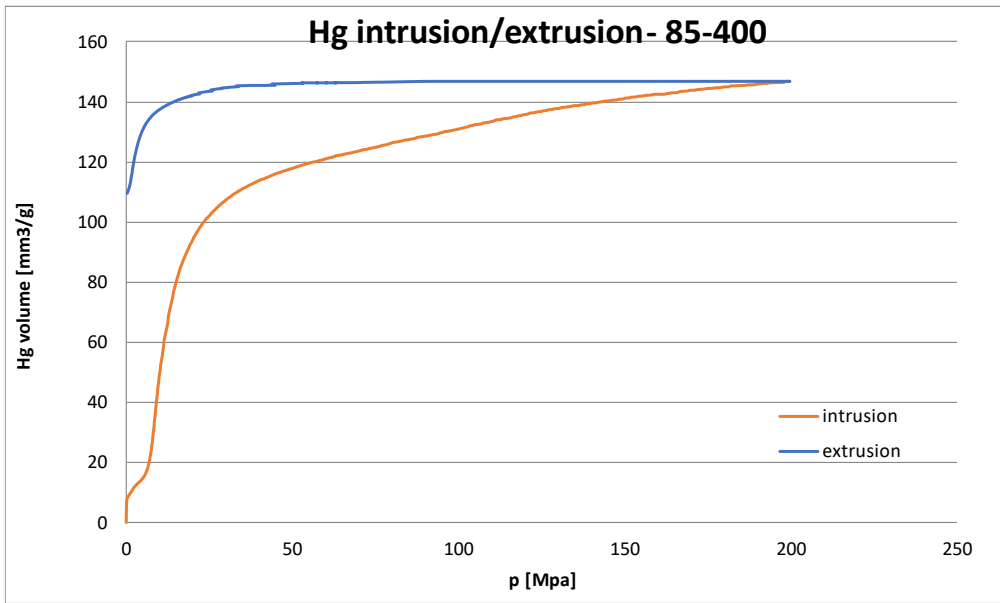


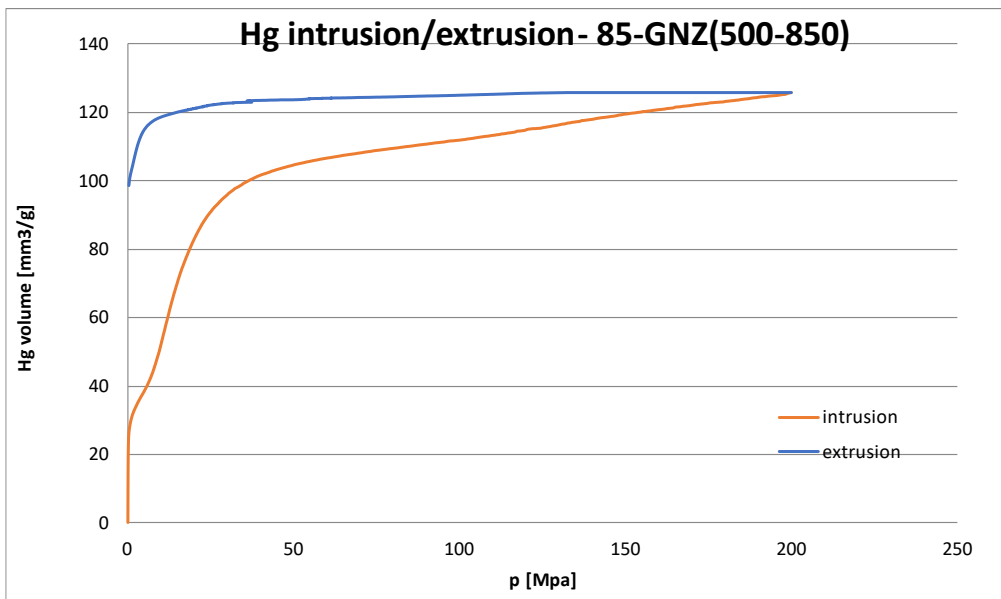
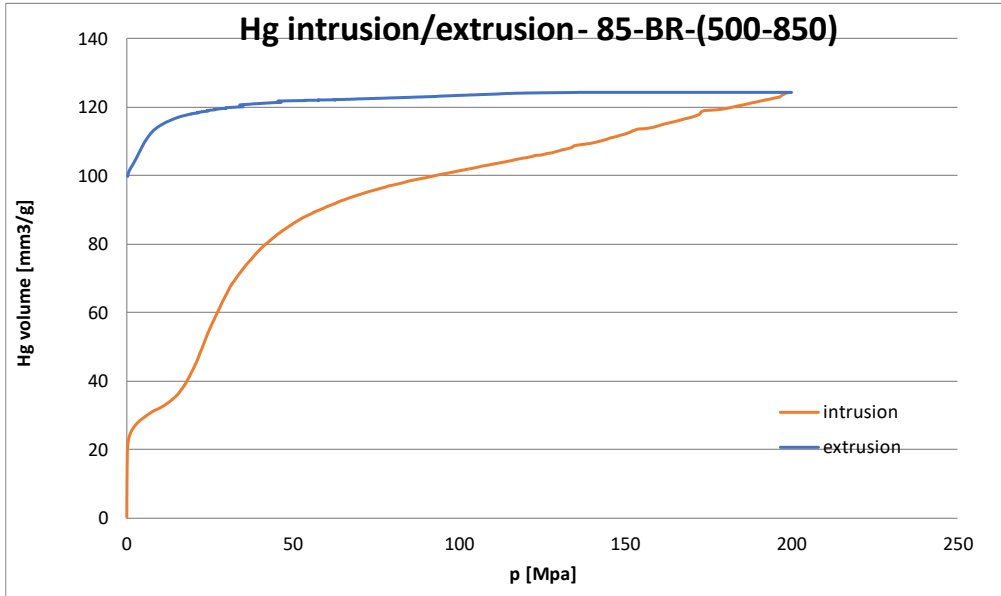
Gráficos de intrusão/extrusão de mercúrio

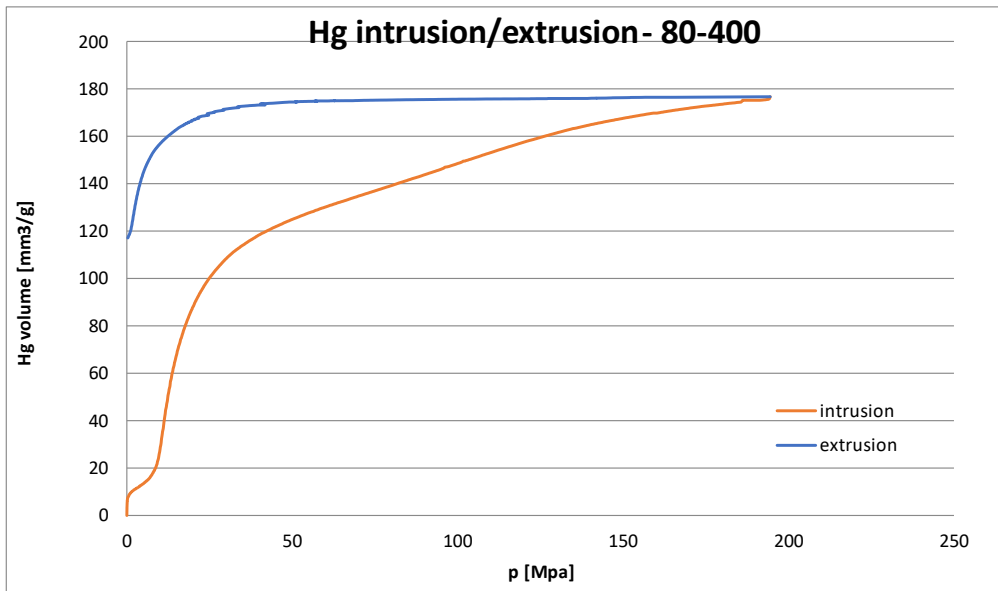
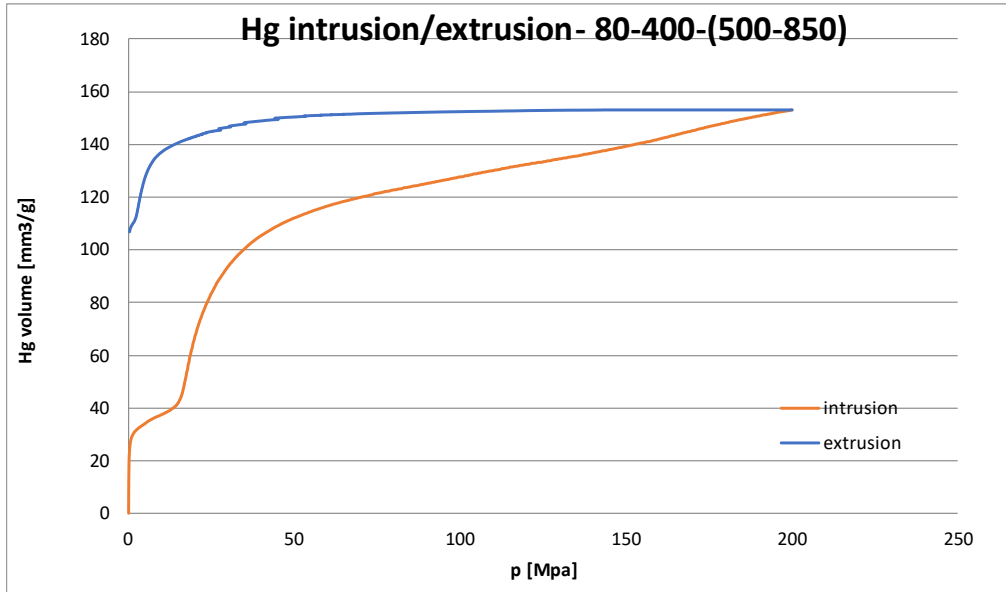


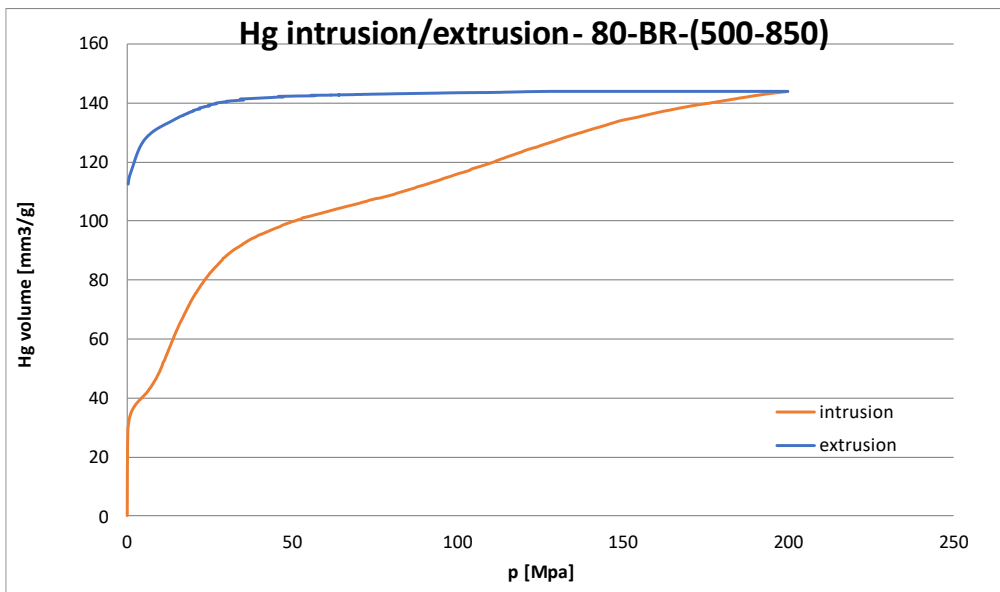
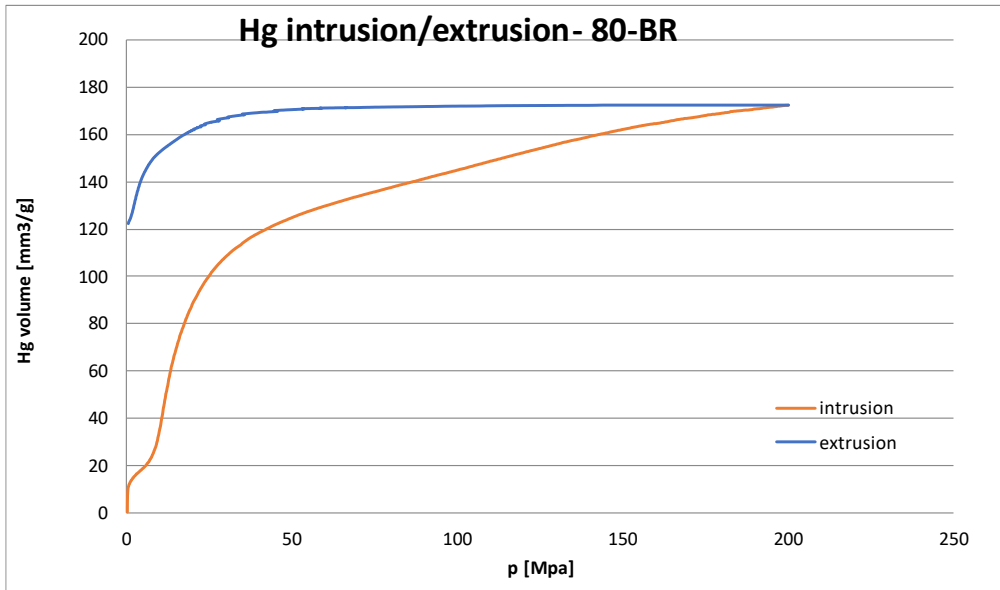


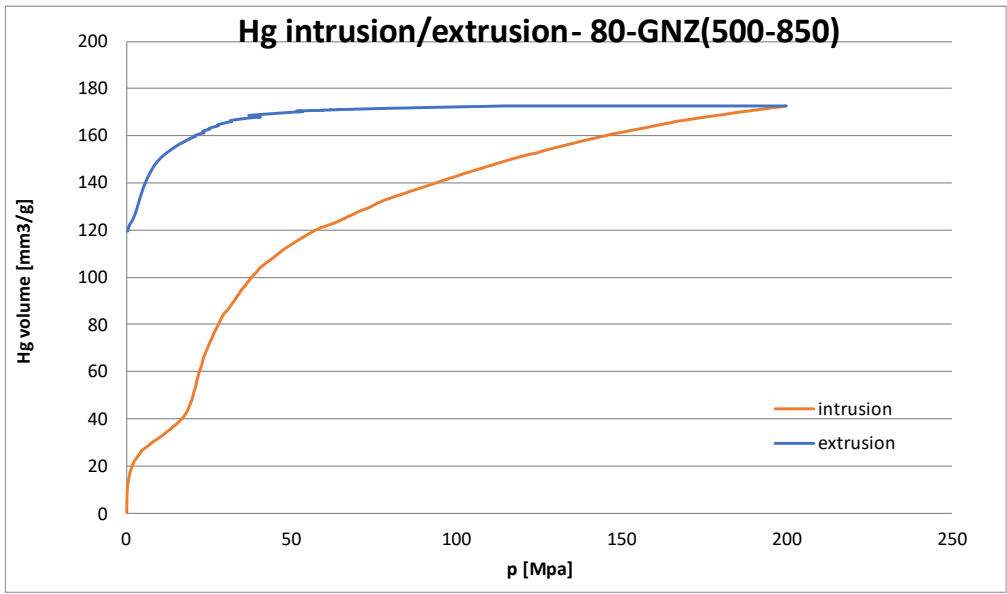




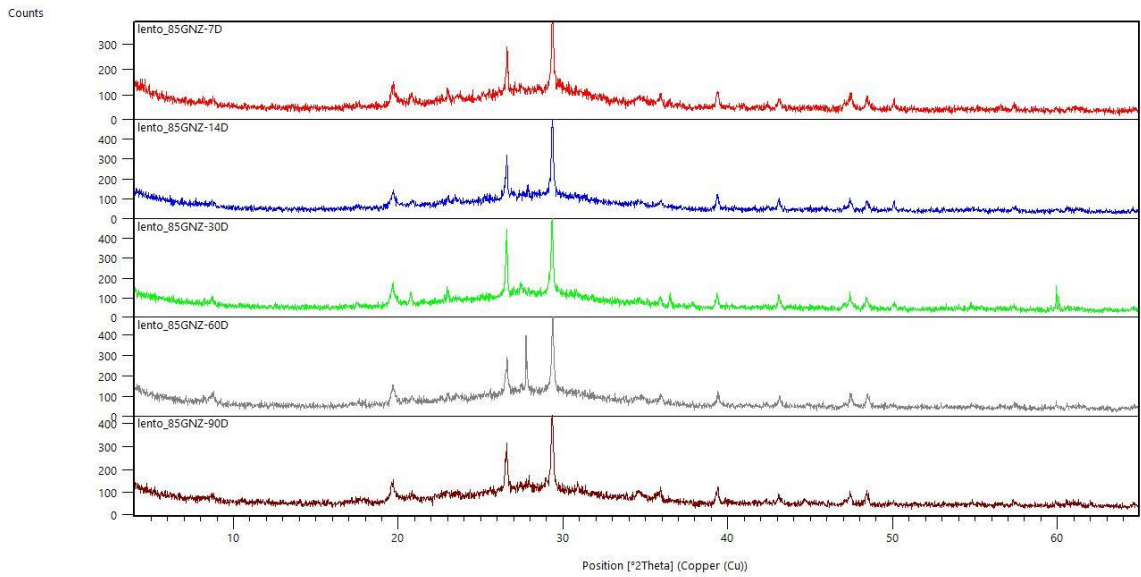
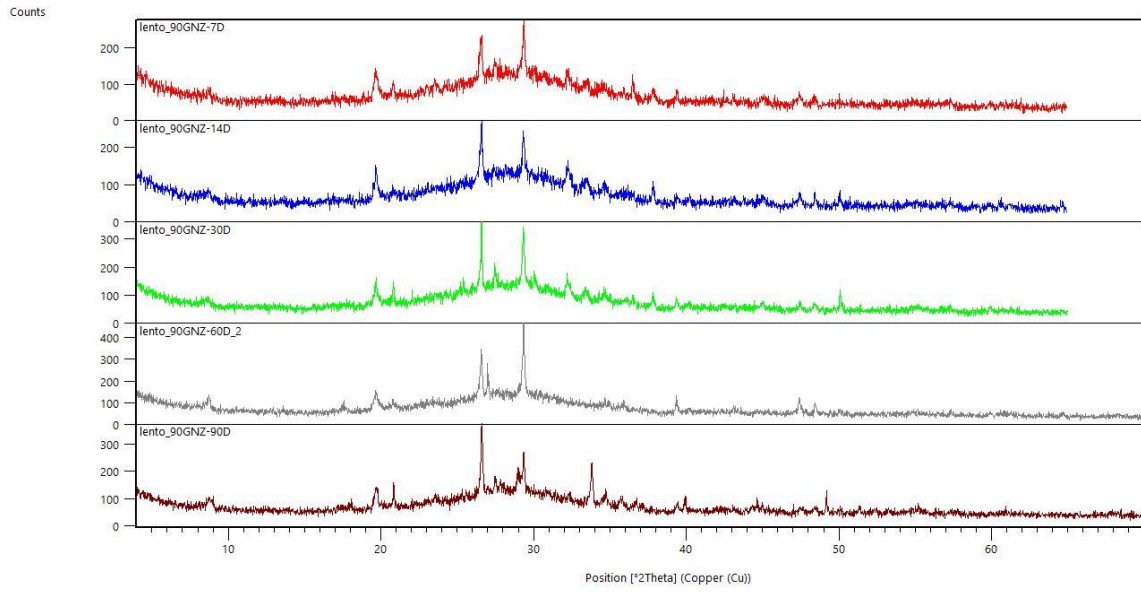




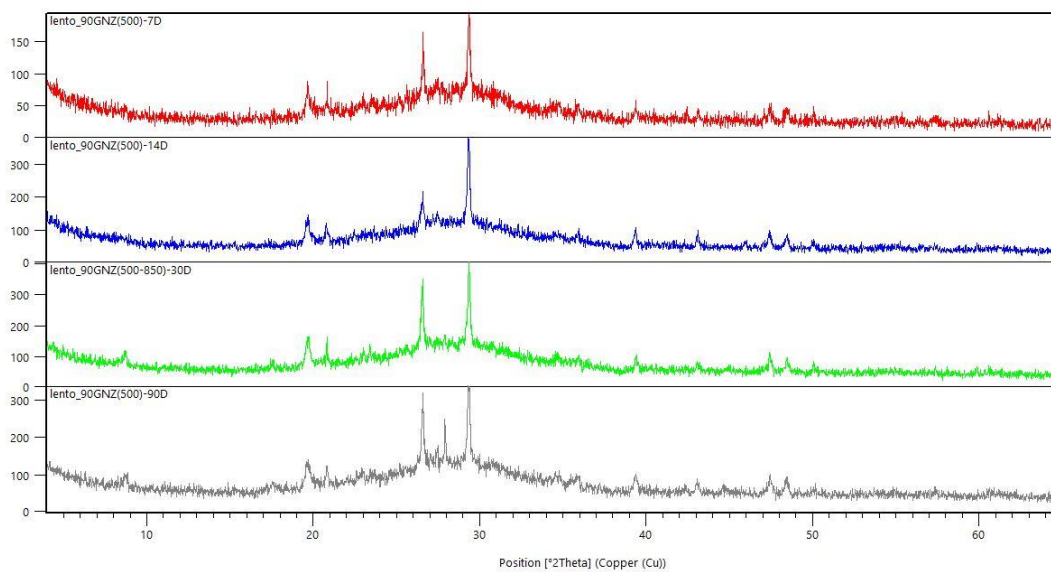




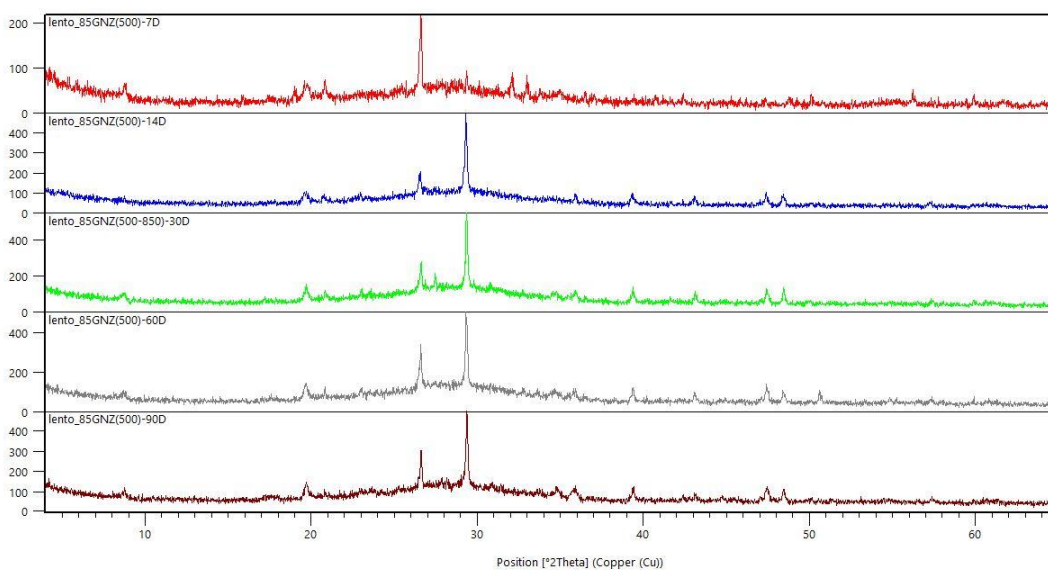
III Difratomogramas



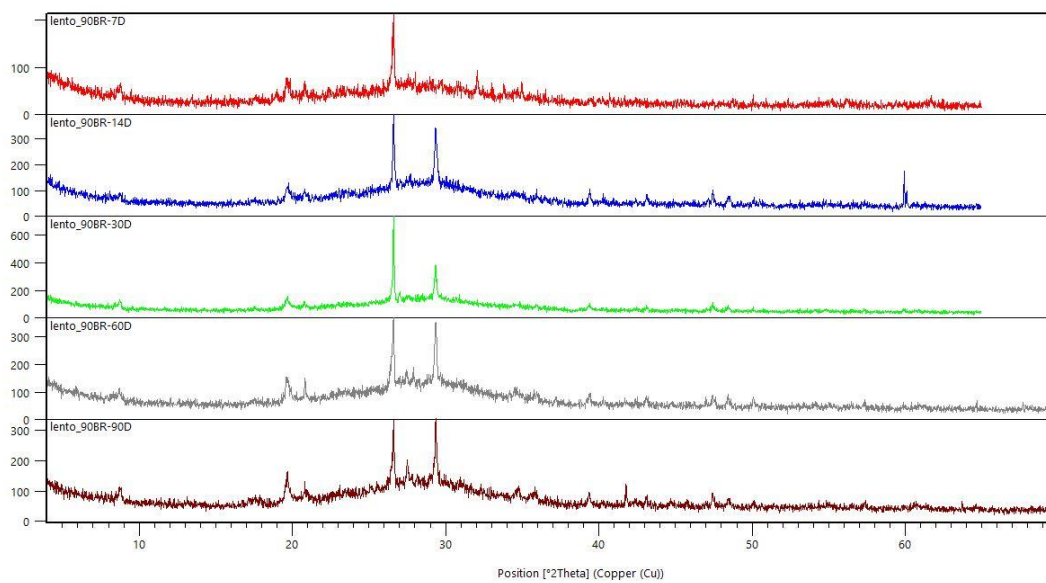
Counts



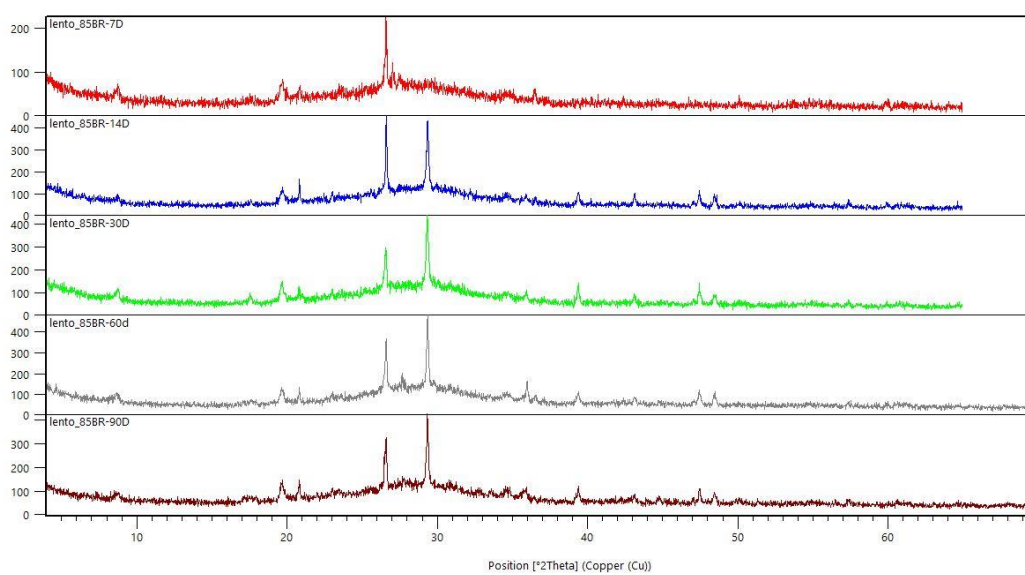
Counts

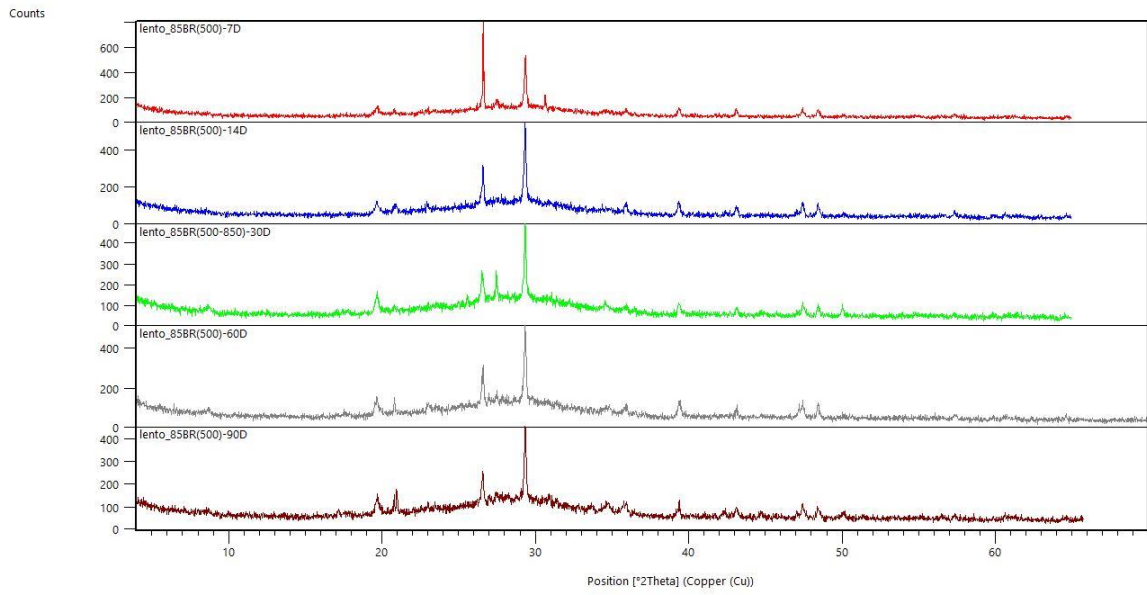
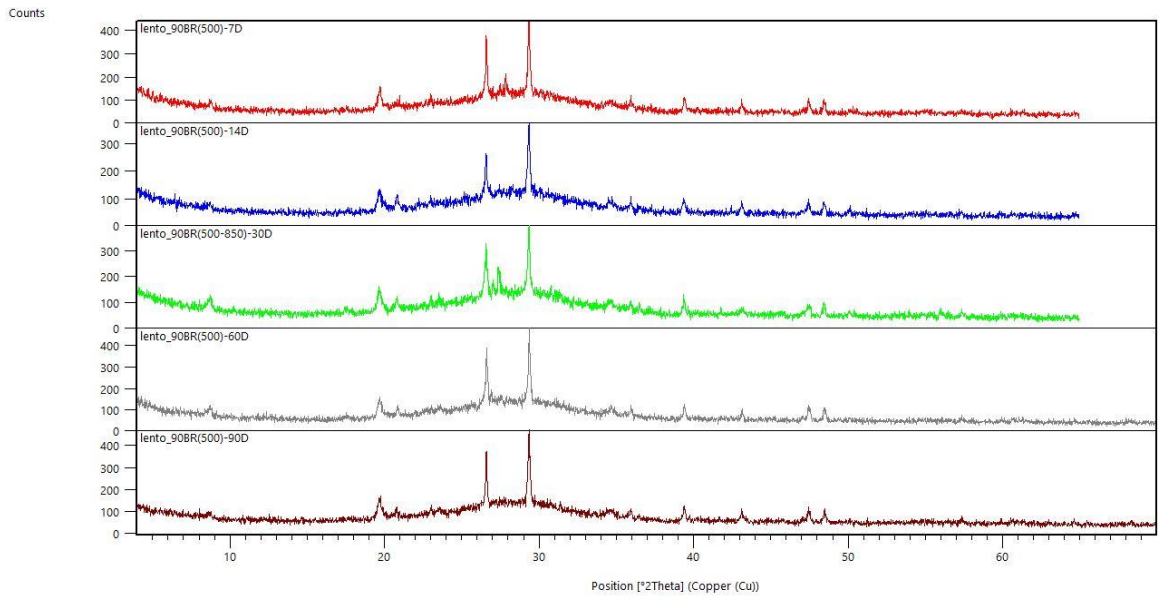


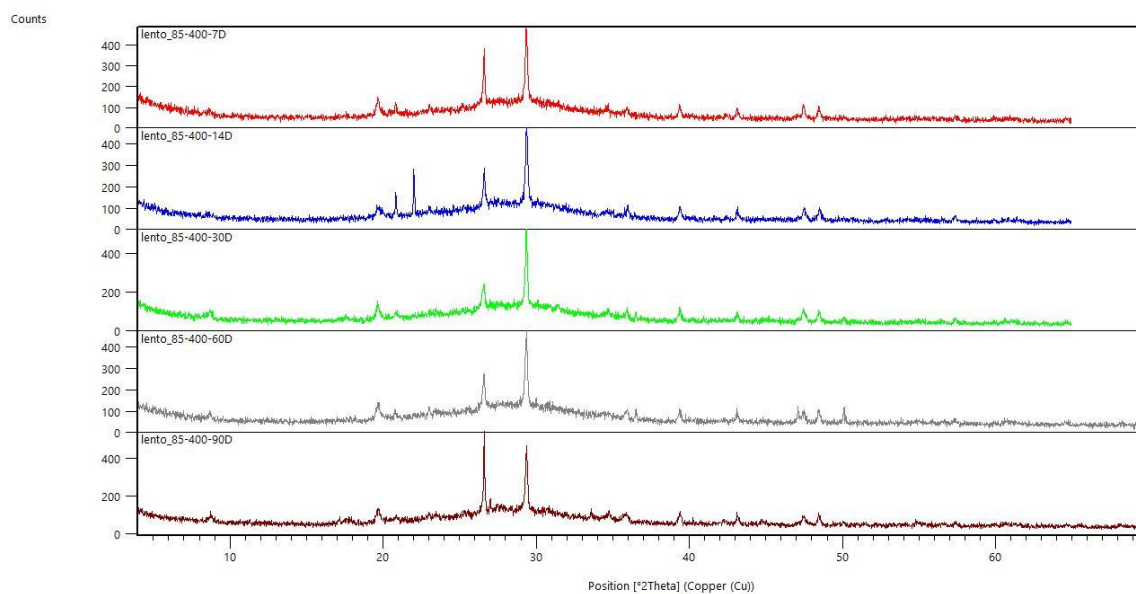
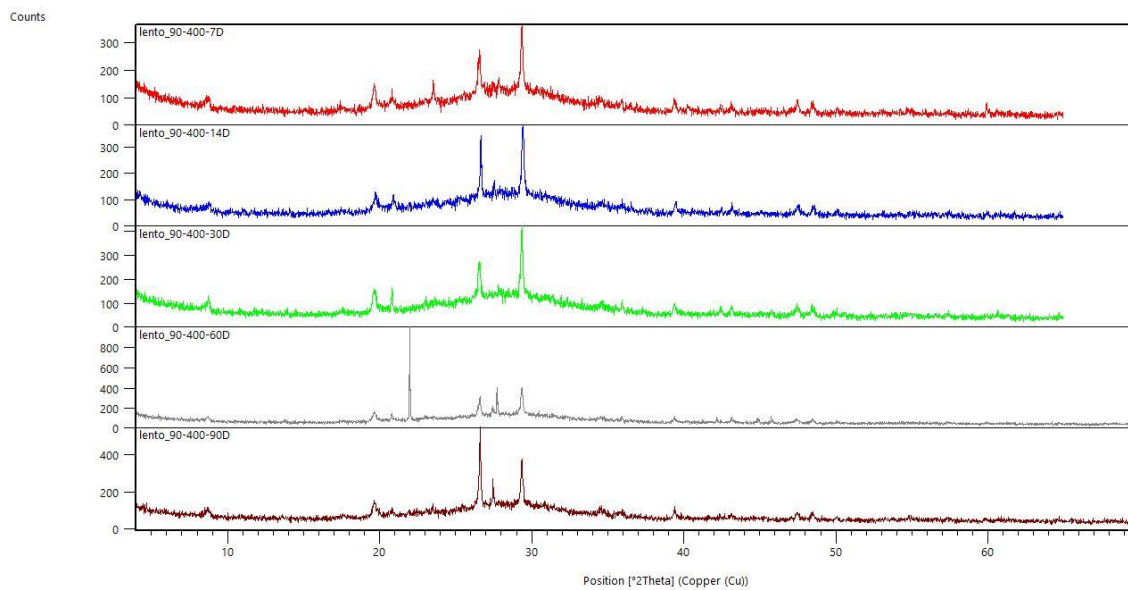
Counts



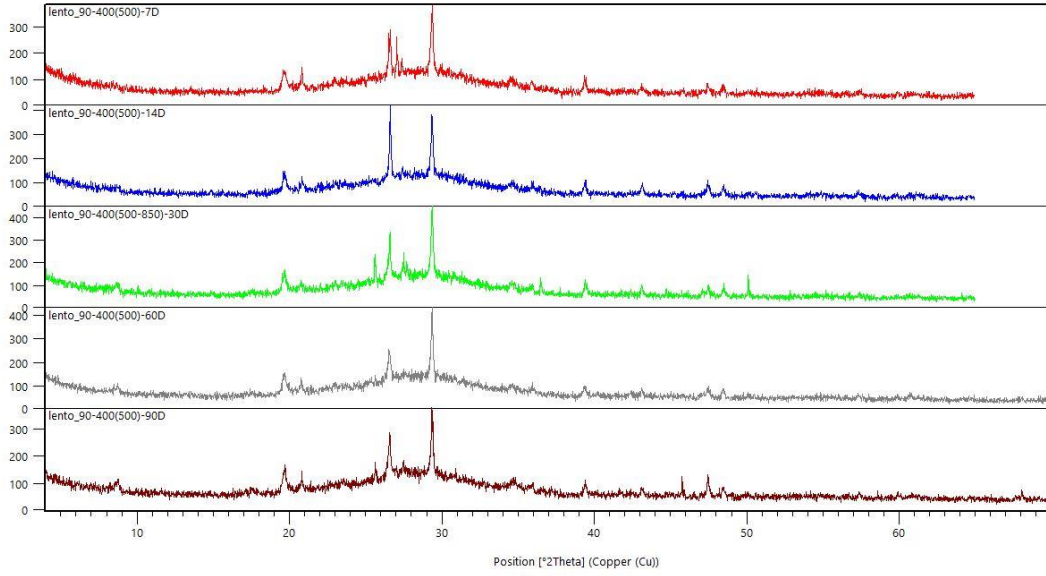
Counts







Counts



Counts

