

RINOPOLYCRETE - TOWARDS A CEMENT-FREE AND FULLY RECYCLED CONCRETE



PROJECTO FCT

PTDC/ECI-COM/29196/2017

**Recycled inorganic polymer concrete - Towards a cement-free and fully recycled concrete
(RInoPolyCrete)**

Tarefa 3 - Relatório I

Influência da cura térmica na produção de argamassas com cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos activadas alcalinamente

Julho, 2019

Financiamento FCT/POCI



Governo da República Portuguesa



União Europeia FEDER

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DO ENSINO SUPERIOR
Portugal

ÍNDICE

1	Introdução	1
2	Campanha experimental	1
2.1	Descrição do plano experimental	1
2.1.1	Constituintes das argamassas	2
2.1.1.1	Cinzas volantes.....	2
2.1.1.2	Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos.....	2
2.1.1.3	Agregados.....	2
2.1.1.4	Activador alcalino	2
2.1.2	Composição das argamassas	3
2.1.3	Produção de argamassas	4
2.1.4	Preparação dos provetes e condições de cura	4
3	Resultados e discussão dos resultados	5
3.1	Cinzas volantes e cinzas de fundo dos resíduos sólidos urbanos.....	6
3.1.1	Composição química.....	6
3.1.2	Análise granulométrica	6
3.2	Propriedades dos agregados	7
3.2.1	Análise granulométrica	7
3.2.2	Massa volúmica e massa volúmica aparente	9
3.2.3	Absorção de água	9
3.3	Propriedades das argamassas no estado fresco	10
3.3.1	Trabalhabilidade	10
3.3.2	Massa volúmica	12

3.4	Propriedades das argamassas no estado endurecido	12
3.4.1	Resistência à compressão.....	12
3.4.2	Velocidade de ultra-sons.....	17
3.4.3	Resistência à flexão.....	19
3.4.4	Módulo de elasticidade	21
3.4.5	Retração.....	23
3.4.6	Carbonatação.....	25
3.4.7	Absorção de água por capilaridade	30
4	Conclusões	31
	Referências	37

Índice de figuras

Figura 3.1 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CV-AN.....	13
Figura 3.2 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CV-AR.....	13
Figura 3.3 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CF-AN.....	13
Figura 3.4 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CF-AR.....	13
Figura 3.5 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CV AN	19
Figura 3.6 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CV AR	19
Figura 3.7 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CF AN	19
Figura 3.8 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CF AR	19
Figura 3.9 - Relação entre o módulo de elasticidade e a densidade das famílias com CV.....	22
Figura 3.10 - Relação entre o módulo de elasticidade e a densidade das famílias com CFRSU.....	22
Figura 3.11 - Retracção das famílias com CV.....	24
Figura 3.12 - Retracção das famílias com CFRSU.....	24
Figura 3.13 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AN.....	25
Figura 3.14 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AR.....	25
Figura 3.15 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AN.....	26
Figura 3.16 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AR.....	26
Figura 3.17 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AN.....	27

Figura 3.18 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AR.....	27
Figura 3.19 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AN	28
Figura 3.20 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AR.....	28
Figura 3.21 - Ensaio de absorção de água por capilaridade com as famílias de CF-AN e CF-AR	31

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Ensaios realizados na 1ª fase experimental	1
Tabela 2.2 - Ensaios realizados na 2ª fase experimental	1
Tabela 2.3 - Ensaios realizados na 3ª fase experimental	2
Tabela 2.4 - Identificação de todas as argamassas produzidas	3
Tabela 3.1 - Caracterização química das CFRSU.....	7
Tabela 3.2 - Caracterização química das CV.....	7
Tabela 3.3 - Análise granulométrica das CFRSU consoante os dois métodos realizados.....	7
Tabela 3.4 - Análise granulométrica parcial da areia fina	8
Tabela 3.5 - Análise granulométrica parcial da areia grossa	8
Tabela 3.6 - Análise granulométrica parcial dos agregados reciclados	8
Tabela 3.7 - Percentagem de material retido adoptada na curva granulométrica dos ARF.....	8
Tabela 3.8 - Massa volúmica dos diferentes agregados.....	9
Tabela 3.9 - Baridade dos diversos materiais	9
Tabela 3.10 - Consistência por espalhamento e relação activador alcalino / ligante.....	11
Tabela 3.11 - Massa volúmica no estado fresco (g/dm ³).....	12
Tabela 3.12 - Resistência à compressão das pastas para posterior ensaio DRX a 7 e 28 dias.....	17
Tabela 3.13 - Velocidade de ultra-sons das famílias de CV-AN e CV-AR para as diferentes condições de cura para 7, 28 e 91 dias	18
Tabela 3.14 - Velocidade de ultra-sons das famílias de CF-AN e CF-AR para as diferentes condições de cura para 7, 28 e 91 dias	18
Tabela 3.15 - Módulo de elasticidade de cada umas das famílias estudadas aos 7, 28 e 91 dias	23

Tabela 3.16 - Coeficientes de absorção de água e quantidade de massa de água absorvida ao fim de 72 horas.....	30
Tabela 4.1 - Quadro resumo das famílias de CV	35
Tabela 4.2 - Quadro resumo das famílias de CFRSU	36

Abreviaturas

AA	Activador alcalino
AA/l	Relação activador alcalino / ligante
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
AN	Agregados naturais
AR	Agregados reciclados
ARF	Agregados reciclados finos
ARG	Agregados reciclados grossos
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CFRSU	Cinzas de fundo dos resíduos sólidos urbanos
CFAA	Cinzas de fundo activadas alcalinamente
CO ₂	Dióxido de carbono
C-S-H	Silicatos de cálcio hidratados
CV	Cinzas volantes da incineração do carvão
CVAA	Cinzas volantes activadas alcalinamente
DRX	Difracção de raios-X
MAA	Materiais activados alcalinamente
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₂ SiO ₃	Silicato de sódio
RCD	Resíduos de construção e demolição
SiO ₂	Óxido de silício

1 Introdução

Neste relatório, apresenta-se os resultados experimentais, resultantes do cumprimento da tarefa 3 do Projecto FCT PTDC/ECI-COM/29196/2017 - Recycled inorganic polymer concrete - Towards a cement-free and fully recycled concrete (RInoPolyCrete). O objectivo desta tarefa foi estudar a influência da cura térmica nas propriedades de argamassas de cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos activadas alcalinamente.

2 Campanha experimental

Nesta secção, as diferentes fases da campanha experimental são definidas, assim como os constituintes, as composições e os métodos de produção de cada argamassa. Os processos de moldagem e cura dos provetes e os ensaios para caracterizar os agregados, as CFRSU e as argamassas no estado fresco e endurecido também são referidos.

2.1 Descrição do plano experimental

A campanha experimental foi dividida em três fases. A primeira consistiu na identificação das principais características dos constituintes das argamassas. A segunda e terceira fases consistiram na realização de ensaios às argamassas, no estado fresco e endurecido, respectivamente. Toda a informação referente às diferentes fases da presente investigação, aos ensaios realizados e às normas consideradas em cada ensaio é apresentada nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3.

Tabela 2.1 - Ensaios realizados na 1ª fase experimental

Ensaio	Material	Norma considerada
Análise granulométrica	Areia natural e ARF	(EN-1015-1, 1999)
Massa volúmica e massa volúmica aparente	Areia natural	(EN-1097-6, 2013) e (EN-1097-3, 1998)
	ARF	(Rodrigues <i>et al.</i> , 2013) e (EN-1097-3, 1998)
Absorção de água	Areia natural	(EN-1097-6, 2013)
	ARF	(Rodrigues <i>et al.</i> , 2013)

Tabela 2.2 - Ensaios realizados na 2ª fase experimental

Ensaio	Material	Norma considerada
Consistência	Argamassas no estado fresco	(EN-1015-3, 1999)
Massa volúmica	Argamassas no estado fresco	(EN-1015-6, 1999)

Tabela 2.3 - Ensaios realizados na 3ª fase experimental

Ensaio	Material	Idades (dias)	N.º de provetes	Norma considerada	Cura
Módulo de elasticidade	Argamassas no estado endurecido	7	3	(ASTM-E1876, 2015)	70 °C durante 24 horas; 70 °C durante 48 horas; 90 °C durante 24 horas
		28	3		
		91	3		
Resistência à flexão e à compressão		7	3	(EN-1015-11, 1999)	
		28	3		
		91	3		
Velocidade de ultra-sons		7	3	(EN-12504-4, 2004)	
		28	3		
		91	3		
Retracção	-	2	(LNEC-E398, 1993)		
Absorção de água por capilaridade	28	3	(LNEC-E393, 1993)		
Carbonatação	28	3	(LNEC-E391, 1993)		
	91	3			

2.1.1 Constituintes das argamassas

2.1.1.1 Cinzas volantes

As cinzas volantes (CV) utilizadas na produção são provenientes da incineração do carvão e foram fornecidas pela empresa Secil.

2.1.1.2 Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos

As cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos (CFRSU) da presente investigação foram cedidas pela empresa Valorsul que tem como fim o tratamento e valorização dos resíduos sólidos urbanos da zona de Lisboa.

2.1.1.3 Agregados

Os agregados naturais foram cedidos pelo Grupo Soarvamil, enquanto os agregados reciclados são provenientes de uma dissertação de Mestrado realizada anteriormente no Laboratório de Construção do IST.

2.1.1.4 Activador alcalino

O activador alcalino (AA) é composto por soda cáustica da *Ercros*, com 99% de pureza, e água por meio da rede pública (a água de compensação para as misturas com AR tem a mesma fonte). Para o AA, as percentagens mássicas da NaOH e da água foram de 28,6% e 71,4%, respectivamente. A quantidade adicionada à mistura é em função da trabalhabilidade

pretendida para a argamassa (ajustada recorrendo ao ensaio de consistência, no estado fresco), tendo sempre uma relação AA/l efectiva de 0,50 para as CV e de 0,65 para CFRSU. No caso das CFRSU, ao manter a relação AA/l de 0,50, a mistura não se enquadrava no intervalo de trabalhabilidade exigido, mesmo com o auxílio do superplastificante.

2.1.2 Composição das argamassas

Ao longo da campanha experimental, foram produzidas e ensaiadas diversas argamassas, em cuja composição varia o tipo de ligante utilizado, CV ou CFRSU, e a percentagem de incorporação de ARF. Para além destas argamassas, foi também produzida uma argamassa de referência, apenas constituída por areia natural, água e cimento (identificada como REF). Todas as argamassas produzidas têm um traço volumétrico 1:3 (ligante / areia) e a sua composição baseou-se no método proposto por Nepomuceno *et al.* (2012). A relação AA / ligante corresponde a 0,50 para as CV e 0,65 para as CFRSU. Antes de se dar início à campanha experimental da presente investigação, foram realizadas diversas iterações de modo a que fosse possível obter resultados razoáveis de um ponto de vista de trabalhabilidade e compactação. A substituição de areia natural por agregados reciclados finos (ARF) foi feita de forma integral. Em relação ao ligante, a sua substituição também foi sempre total. Assim sendo, a identificação de cada família de argamassa produzida é apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Identificação de todas as argamassas produzidas

Identificação das argamassas	Tipo de ligante	Tipo de agregados	Cura
CV-AN 70/24	Cinzas volantes	Agregados naturais	70 °C durante 24 h
CV-AN 70/48			70 °C durante 48 h
CV-AN 90/24			90 °C durante 24 h
CV-AR 70/24		Agregados reciclados	70 °C durante 24 h
CV-AR 70/48			70 °C durante 48 h
CV-AR 90/24			90 °C durante 24 h
CF-AN 70/24	Cinzas de fundo dos resíduos sólidos urbanos	Agregados naturais	70 °C durante 24 h
CF-AN 70/48			70 °C durante 48 h
CF-AN 90/24			90 °C durante 24 h
CF-AR 70/24		Agregados reciclados	70 °C durante 24 h
CF-AR 70/48			70 °C durante 48 h
CF-AR 90/24			90 °C durante 24 h

2.1.3 Produção de argamassas

As argamassas foram produzidas segundo a norma europeia (EN-1015-2, 1999). No entanto, para promover uma mistura coesa, os tempos de amassadura foram ligeiramente diferentes aos referidos na norma. O procedimento adoptado variou consoante o tipo de ligante e de agregados. Para as argamassas CV-NA, adoptou-se o seguinte procedimento:

- introduziu-se, no recipiente da misturadora, os constituintes sólidos, o AA e os agregados;
- colocou-se o recipiente na misturadora e ligou-se o programa manual do equipamento;
- após 5 minutos com movimento intermédio, desligou-se a misturadora e retirou-se o material aderente às paredes do recipiente;
- o repouso da argamassa durou menos de 60 segundos;
- após esse tempo, iniciou-se novamente o movimento intermédio durante 5 minutos.

Quanto às argamassas CV-AR, a metodologia distingue-se no passo inicial uma vez que, em primeiro lugar, introduz-se os agregados reciclados (AR) com a água de compensação durante 5 minutos de modo a fomentar a absorção dessa mesma água. Também para as amassaduras CF-AR, esta acção foi respeitada.

Por último, nas argamassas CF-AN:

- misturou-se previamente o activador alcalino e o superplastificante;
- introduziu-se, no recipiente da misturadora, os constituintes sólidos, o AA + superplastificante e os agregados;
- colocou-se o recipiente na misturadora e ligou-se o programa manual do equipamento;
- após 5 minutos com movimento intermédio, desligou-se a misturadora e retirou-se o material aderente às paredes do recipiente;
- o repouso da argamassa durou menos de 60 segundos;
- após esse tempo, iniciou-se novamente o movimento intermédio durante 10 minutos.

2.1.4 Preparação dos provetes e condições de cura

Para a preparação de provetes prismáticos, de acordo com a EN-1015-11 (1999), adoptou-se o seguinte procedimento:

- em primeiro lugar, limpou-se e lubrificou-se os moldes com óleo mineral;
- colocou-se a argamassa no molde (cada molde é composto por três provetes de 160 x 40 x 40 mm) numa camada até, aproximadamente, metade da altura dos provetes e compactada 60 vezes na mesa de compactação;
- colocou-se outra camada até ao topo do molde e compactou-se com o mesmo procedimento;
- após a compactação, alisou-se a superfície de modo a retirar a argamassa em excesso;
- por último, forrou-se a superfície à vista do molde com película aderente para isolar o contacto com o meio exterior;
- nas primeiras 24 horas, os provetes foram submetidos a uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$;
- após estas 24 horas, consoante as suas condições de cura, os provetes foram colocados na estufa;
- os provetes foram descofrados concluído o período de cura da respectiva família e mantidas na câmara seca (20°C e 55% HR) até à data do ensaio.

Para o ensaio de carbonatação, as suas condições de cura foram adaptadas de acordo com a norma e, ao fim de 28 dias na câmara seca, colocou-se os provetes na câmara de carbonatação onde ficaram expostos a uma temperatura de $23 \pm 3^\circ\text{C}$, a uma humidade relativa entre 55 e 65% a uma concentração de CO_2 de $5,0 \pm 0,1\%$.

3 Resultados e discussão dos resultados

Ao longo da apresentação dos resultados, é feita uma análise comparativa entre as várias condições de cura para o mesmo ligante utilizado e analisada a influência da utilização dos ARF em cada uma das famílias. O objectivo inicial da investigação era comparar os dois tipos de ligantes mantendo a dosagem de ligante e relação AA/l. No entanto, numa fase inicial da campanha experimental, foi necessário alterar a relação AA/l nas amassaduras de CFRSU uma vez que estas, mesmo com o superplastificante, não se enquadravam na trabalhabilidade estabelecida. Com esta alteração, os dois ligantes em estudo deixam de ser comparáveis entre si uma vez que as composições são distintas.

3.1 Cinzas volantes e cinzas de fundo dos resíduos sólidos urbanos

3.1.1 Composição química

Recorrendo à difracção de raios-X, determinou-se as composições químicas das CV e CFRSU utilizadas (Tabelas 3.1 e 3.2). A caracterização química das CV está de acordo com as amostras usuais nas investigações anteriores; os elementos com maior presença são o SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Os primeiros dois elementos são os impulsionadores do gel de aluminossilicatos enquanto o óxido de ferro irá dificultar o desenvolvimento da dissolução da sílica e do alumínio. É importante avaliar a presença do Fe em estado amorfo na mistura porque ele desempenha um papel crítico no mecanismo da polimerização. Caso o Fe esteja sob a forma de espinel Fe-Al (espinel é um grupo de minerais) ou vidro rico em Fe, a sua presença pode provocar uma diminuição da sílica e da alumina na polimerização ao inibir a dissolução destes dois elementos (Chen-Tan *et al.*, 2009). Devido a este último elemento, foi efectuada uma análise de difracção de raios-X das CFRSU tendo em conta a fracção magnética ferrosa (M), não magnética (NM) e ambas (N+NM), com o fim de se conhecer as fases presentes em cada uma das parcelas da amostra. No entanto, neste estudo utilizou-se as CFRSU com ambas as fracções (M+NM). Na fracção NM, o ensaio DRX distinguiu os seguintes elementos: quartzo (SiO_2), calcite (CaCO_3) e anortite. Na fracção M, observou-se uma acentuada presença da magnetite (óxidos de ferro), kamacite (Fe, Ni) e calcite (CaCO_3). Por outras palavras, ao retirar-se a fracção dos magnéticos ferrosos, a presença dos óxidos de ferro foi praticamente dissipada e, deste modo, promove-se a dissolução da sílica e do alumínio que é impedida por estes elementos.

3.1.2 Análise granulométrica

As CFRSU, antes de serem utilizadas, foram submetidas a um processo de moagem com o fim de alcançar uma granulometria semelhante à do cimento e, desse modo, potenciar a reactividade das partículas ao aumentar a sua superfície específica. A Tabela 3.3 apresenta a análise granulométrica das CFRSU para cada um dos processos de moagem (crivagem manual a húmido): moído em moinho de bolas pequeno durante 1 hora com uma carga próxima de 1 kg

e moído em moinho de bolas grande durante 1 hora com uma carga cerca de 20 kg. Uma vez que foi necessária uma grande quantidade de CFRSU para a campanha experimental, a sua moagem foi realizada com recurso a moinho de bolas grandes. Os valores alcançados após o processo já tornavam a granulometria destas cinzas equiparável à do cimento.

Tabela 3.1 - Caracterização química das CFRSU

Óxidos	Amostra 1 (M) (%)	Amostra 2 (NM) (%)	Amostra 3 (M+NM) (%)
PbO	0,043	0,195	0,183
ZnO	0,198	0,415	0,409
CuO	0,145	0,178	0,162
NiO	0,114	-	-
Fe ₂ O ₃	62,609	6,691	9,291
MnO	0,260	-	-
Cr ₂ O ₃	0,183	-	-
TiO ₂	0,576	0,331	0,343
CaO	9,858	24,253	22,999
K ₂ O	0,480	1,597	1,574
SO ₃	1,357	2,422	2,419
SiO ₂	14,924	53,735	51,841
Al ₂ O ₃	4,173	4,494	4,995

Tabela 3.2 - Caracterização química das CV

Óxidos	Valor médio (%)	Desvio padrão (%)
Na ₂ O	0,76	0,05
MgO	0,90	0,04
Al ₂ O ₃	18,75	0,88
SiO ₂	51,93	0,54
K ₂ O	3,24	0,11
CaO	4,46	1,10
TiO ₂	2,39	0,10
Fe ₂ O ₃	15,96	1,83
CuO	1,60	0,45

Tabela 3.3 - Análise granulométrica das CFRSU consoante os dois métodos realizados

Granulometria (μm)	Moinho de bolas pequeno	Moinho de bolas grande
	Massa retida (%)	Massa retida (%)
> 106	16,08	6,95
> 53	8,53	34,97
> 45	0,07	5,64
> 25	21,13	13,14
< 25	54,19	39,31

3.2 Propriedades dos agregados

3.2.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica dos diferentes agregados usados nesta investigação foi feita de acordo com a norma EN-1015-1 (1999) e em amostras de aproximadamente 2 kg. Os resultados obtidos para a areia fina, areia grossa e AR são apresentados nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente. A curva granulométrica adoptada para as argamassas com agregados naturais (NA) incorpora 50% de areia fina e outros 50% de areia grossa. Assim, a incorporação de ARF nas argamassas deverá substituir tanto a areia fina como a areia grossa. Para facilitar este processo, determinou-se

a distribuição granulométrica resultante da utilização de 50% de cada uma das areias referidas e, desta forma, a substituição de AN por ARF é baseada nesta nova distribuição granulométrica.

Tabela 3.4 - Análise granulométrica parcial da areia fina

Abertura dos peneiros (mm)	Granulometria (areia fina) (%)
8	0,00
4	0,02
2	0,08
1	1,03
0,5	31,48
0,25	57,92
0,125	8,83
0,063	0,40

Tabela 3.5 - Análise granulométrica parcial da areia grossa

Abertura dos peneiros (mm)	Granulometria (areia grossa) (%)
8	0,10
4	3,31
2	12,08
1	41,88
0,5	32,43
0,25	6,93
0,125	2,49
0,063	0,47

Tabela 3.6 - Análise granulométrica parcial dos agregados reciclados

Abertura dos peneiros (mm)	Granulometria (%)
4	0,00
2	22,83
1	34,86
0,5	21,00
0,25	13,03
0,125	5,19
0,063	1,33
< 0,063	1,07

Uma vez que é importante manter constante a granulometria dos agregados na substituição de AN por ARF, é necessário determinar a curva granulométrica dos ARF que melhor se assemelha à granulometria da areia fina e grossa (50% - 50%). Ao utilizar granulometrias semelhantes na substituição dos AN por ARF, a análise consequente das argamassas torna-se mais directa e precisa quanto à influência da substituição. A percentagem de ARF retido adoptada é apresentada na Tabela 3.7. Apenas se considerou granulometrias abaixo de 4 mm, uma vez que se quer analisar a influência da substituição de agregados finos naturais por agregados finos reciclados.

Tabela 3.7 - Percentagem de material retido adoptada na curva granulométrica dos ARF

Abertura dos peneiros (mm)	Granulometria (%)
4	1,59
2	7,56
1	38,37
0,5	44,41
0,25	19,28
0,125	2,53
0,063	0,14
< 0,063	0,65

3.2.2 Massa volúmica e massa volúmica aparente

Através deste ensaio, determinou-se a massa volúmica aparente (ρ_a), a massa volúmica das partículas secas em estufa (ρ_{rd}) e a massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca (ρ_{ssd}). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.8. Através da análise da Tabela 3.9, que apresenta a baridade dos agregados, verifica-se que a baridade dos ARF é inferior à dos NA, como era expectável, devido à pasta cimentícia que os AR têm aderida a si que lhes confere um elevado grau de porosidade.

Tabela 3.8 - Massa volúmica dos diferentes agregados

Massa volúmica (kg/m ³)	Material		
	Areia fina	Areia grossa	ARF
ρ_a	2652	2636	2510
ρ_{rd}	2624	2601	2040
ρ_{ssd}	2634	2614	2230

Tabela 3.9 - Baridade dos diversos materiais

Materiais	Areia fina	Areia grossa	ARF
Baridade (kg/m ³)	1544	1556	1217

3.2.3 Absorção de água

Os resultados obtidos para a areia fina, areia grossa e ARF foram de 0,40%, 0,51% e 9,33%, respectivamente. Além do valor de absorção de água resultante da imersão do material durante 24 horas, é relevante determinar a absorção de água dos AR durante o período de produção da argamassa, A_{10min} (considerou-se que esse período correspondia aos primeiros 10 minutos). Desta forma, essa absorção inicial foi determinada com base no descrito por Rodrigues *et al.* (2013) e o valor obtido foi 82% do valor total da absorção dos ARF em 24 horas.

Relativamente aos valores de absorção em 24 horas, confirma-se a discrepância dos valores de ARF para os AN. Estes resultados estão de acordo com a tendência descrita por Kenai (2018) e Pedro *et al.* (2017); a porosidade dos AR origina uma maior capacidade de absorção de água pelos mesmos, devido à maior quantidade de pasta de cimento que se encontra aderida às partículas dos agregados.

3.3 Propriedades das argamassas no estado fresco

3.3.1 Trabalhabilidade

Este ensaio visa determinar a quantidade de água a utilizar na mistura de modo a obter a consistência desejada, sendo que esta quantidade irá ter em consideração o valor obtido de $A_{10\text{min}}$ dos ARF (subcapítulo 3.2.3). Uma vez que as argamassas estudadas podem ser consideradas microbetões, é importante que haja uma boa trabalhabilidade em casos práticos. Assim, adoptou-se 170 ± 25 mm como consistência adequada. Para a mistura de referência, obteve-se um espalhamento de 223 mm. Os resultados do ensaio de consistência por espalhamento são apresentados na Tabela 3.10. Nas famílias CF-AN, são apresentados dois valores para o mesmo parâmetro que correspondem ao valor medido de imediato e após 1 hora da mistura.

Em ambos os ligantes, a introdução de ARF, como esperado, conduz a uma pasta menos trabalhável. Silva *et al.* (2014) confirmaram isso mesmo no seu estudo, sendo que atribuíram essa tendência à maior capacidade de absorção de água, maior angulosidade e menor finura dos ARF, relativamente aos agregados naturais finos (ANF). Contudo, para todas as amassaduras, foi adicionado 8% (da massa dos agregados) de água de compensação (a_c) para promover a saturação dos ARF para 10 minutos e, assim, garantir que a totalidade do AA introduzido tem a função de envolver os agregados e proporcionar trabalhabilidade.

Nesta fase inicial, as 12 famílias são apenas avaliadas em função das diferentes composições com e sem ARF para o mesmo tipo de ligante. Adicionalmente, recorda-se que algumas argamassas não são directamente comparáveis, uma vez que a sua relação AA/l é distinta. A diferença de espalhamento entre CV-AN e CV-AR é de 18%, enquanto para as CFRSU, entre AN e AR, é de 5,1%, após a amassadura. As argamassas com CFRSU têm tendência a formar bolhas de hidrogénio em paralelo com as reacções de hidratação, pelo que, na produção destas, só 1 hora depois se colocou as argamassas nos moldes para que a reacção química atingisse o equilíbrio. Inicialmente, pretendia-se respeitar esta condição para ambos os agregados; no entanto, para as argamassas CF-AR, a pasta após amassadura já se enquadrava na consistência pretendida e, após 1 hora, apresentava-se como um material seco e com trabalhabilidade nula.

O valor médio do espalhamento das CV-AR encontra-se no limiar do intervalo pretendido. Este efeito foi observado de imediato na produção das argamassas e pode ser justificado com base em factores externos ao ensaio, tais como as condições em que o ensaio é realizado e o material utilizado para a produção. Uma vez que o laboratório em que são produzidos os ensaios é um espaço aberto, as condições exteriores em que as argamassas são desenvolvidas diferem (para o mesmo dia, produzir a argamassa em diferentes horas, a temperatura e a humidade do espaço varia). Também a potência da misturadora utilizada influencia a aparência final da pasta. Nesta campanha experimental, devido a problemas técnicos, foram utilizadas três misturadoras de capacidades diferentes (4L, 2L, 1L). Na produção, verificou-se que, nas amassaduras com AR, a misturadora de 1 L não foi eficiente e havia um depósito de matéria no fundo, tendo afectado em larga escala as amassaduras de CV-AR.

Tabela 3.10 - Consistência por espalhamento e relação activador alcalino / ligante

Argamassa	Consistência (mm) (15 min / 60 min)	Desvio-padrão (mm) (15 min / 60 min)	Relação AA/I
CV-AN 70/24	189	2	0,50
CV-AN 70/48	178	1	
CV-AN 90/24	189	4	
CV-AR 70/24	149	6	
CV-AR 70/48	149	7	
CV-AR 90/24	159	6	
CF-AN 70/24	171/152	6/8	0,65
CF-AN 70/48	177/166	8/10	
CF-AN 90/24	172/163	7/7	
CF-AR 70/24	165	10	
CF-AR 70/48	164	6	
CF-AR 90/24	164	9	

Em suma, na substituição de ANF por ARF, a sua trabalhabilidade diminui para ambos os ligantes estudados. Para manter uma trabalhabilidade semelhante em todas as argamassas, aumentou-se a quantidade de AA na mistura de CFRSU e recorreu-se à utilização de 2% (de massa de ligante) de superplastificante (Sikament 400 Plus). A escolha deste adjuvante, com base química de lignosulfonato, deve-se à sua capacidade dispersante e como redutor de água. As partículas das CFRSU, através de testes anteriores, demonstraram elevada hidrofoobicidade, pelo que o uso de um superplastificante era necessário para uma mistura coerente. Adicionalmente, plastificantes à base de lignosulfonato têm uma maior estabilidade química

quando expostos a ambientes mais alcalinos. Por esse motivo, ao longo deste capítulo, as análises não poderão comparar o desempenho do ligante, apenas as condições de cura iniciais para o mesmo tipo de ligante e com a variante dos agregados.

3.3.2 Massa volúmica

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.11. A mistura REF demonstrou um valor de 2248 g/dm³. Verificou-se que, para ambos os ligantes, a incorporação de ARF provocou uma diminuição da massa volúmica das argamassas, 13% e 8% para as CV e CFRSU, respectivamente. Esta tendência de resultados está de acordo com a literatura (Silva *et al.*, 2014); os ARF têm aderida às suas partículas uma pasta cimentícia. Para as CFRSU, a massa volúmica aumentou em 5% após 1 hora de reacção. Este efeito advém do desenvolvimento da libertação de bolhas de hidrogénio. Assim, obtém-se uma matriz menos porosa, logo mais densa, que corresponde a um valor de massa volúmica superior.

Tabela 3.11 - Massa volúmica no estado fresco (g/dm³)

Ligante	AN	ARF
CV	2260	1970
CFRSU	1901/2004 (após 1 hora)	1744

3.4 Propriedades das argamassas no estado endurecido

3.4.1 Resistência à compressão

As Figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam os valores obtidos na campanha experimental ao longo do período avaliado consoante as condições de cura iniciais em cada uma das composições das amassaduras. As figuras permitem verificar que, para a maioria das famílias de amassaduras, existe um crescimento entre todas as idades. As excepções incluem as seguintes famílias: CV-AR 70/24, em que os valores não diferem entre idades; CF-AR 70/48, em que se verifica o comportamento inverso das restantes; e, por último, CF-AR 90/24, que revelou uma menor resistência aos 91 dias por comparação aos 28 dias. A justificação para estas lacunas advém da dificuldade de desmoldar alguns provetes devido à ineficácia do óleo descofrante, o que os deixou com falhas na sua pasta e irregulares.

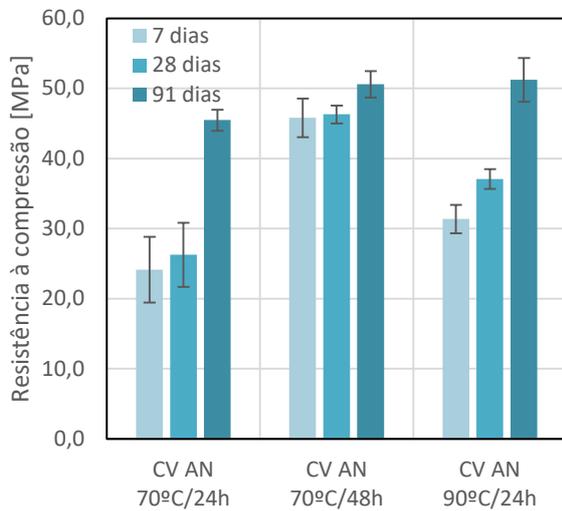


Figura 3.1 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CV-AN

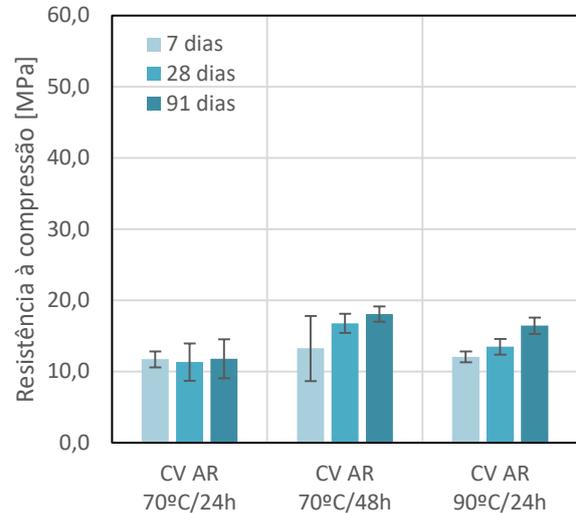


Figura 3.2 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CV-AR

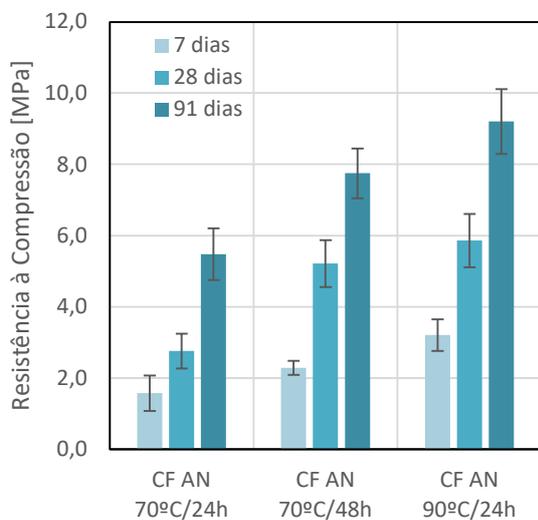


Figura 3.3 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CF-AN

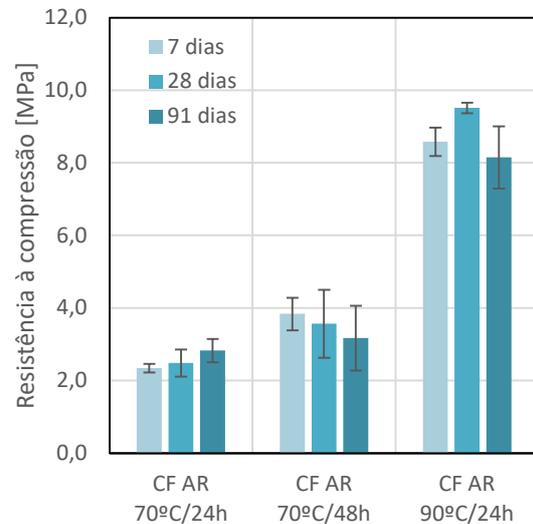
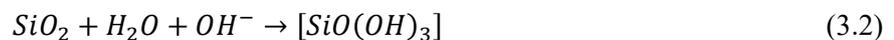
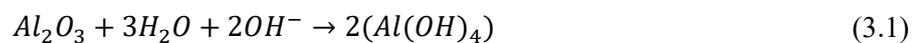


Figura 3.4 - Relação entre a resistência à compressão e as condições de cura da família CF-AR

Antes de se efectuar uma análise dos dados obtidos, é importante perceber as reacções químicas envolvidas no processo de polimerização. Ao longo da investigação, foi explícita a importância da presença de elementos como a sílica e a alumina para obter um MAA. Numa fase inicial do mecanismo de reacção, ocorre a dissolução da sílica (que tem de estar em estado amorfo), seguida pelas fases de transporte e policondensação. A activação alcalina tem

lugar através de um processo exotérmico de dissolução, durante o qual ocorre o colapso das ligações covalente Si-O-Si e Al-O-Al. Os produtos resultantes começam a acumular-se até ocorrer a condensação produzindo uma estrutura pouco ordenada com alta resistência mecânica. O processo inicial da reacção de activação alcalina reflecte a dissolução de partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina e pode ser esquematizado segundo as reacções seguinte (Equações 3.1, 3.2, 3.3):



Estas reacções sugerem que as moléculas de água e o ião OH^- são consumidos em dissolução contínua, o que demonstra a importância da influência da alcalinidade na taxa de dissolução da sílica e da alumina. Enquanto a sílica é altamente solúvel em meio básico, a alumina é solúvel nos extremos, tanto em meio ácido como básico. O ataque alcalino sobre a microestrutura resulta na libertação de espécies de silicato e aluminato em solução. Com a extensão de estudos sobre a polimerização, tem-se vindo a conjecturar que a libertação inicial de Al possa ser mais rápida do que a de Si (Severo *et al.*, 2013). A alumina dissolvida pode reagir com qualquer silicato inicialmente fornecido pelo AA, levando à formação de um gel de aluminossilicato, e é por isso que o uso de soluções de silicato de sódio como activador favorece a formação de produtos que apresentam melhores capacidades mecânicas do que apenas os que são formados com NaOH, como na presente investigação. Estudos destacam a relevância da quantidade de alumina presente no tempo de reacção, para além das proporções molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como um dos principais responsáveis pelos ganhos de propriedades mecânicas. Após a dissolução, a segunda etapa deste mecanismo denomina-se de condensação. Nesta etapa, as espécies $(\text{Al}(\text{OH})_4)$ e $(\text{SiO}(\text{OH})_3)$ ligam-se pela atracção entre um dos grupos OH^- a partir de $(\text{SiO}(\text{OH})_3)$ e iões de Al do $(\text{Al}(\text{OH})_4)$ do qual se forma uma estrutura intermédia. Os dois grupos OH^- desta estrutura condensam de modo a formar uma espécie de aluminossilicato libertando uma molécula de água. Por último, a formação e o endurecimento do polímero são consequentes da condensação entre aluminatos e silicatos. Este género de reacções também ocorre durante a síntese da zeolite, mas a condensação entre estes elementos ocorre

mais rapidamente (Severo *et al.*, 2013). Embora a explicação seja referente a CV, presume-se que o mecanismo de reacção nas CFRSU seja semelhante.

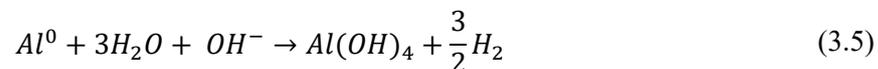
A tendência verificada nos resultados de resistência à compressão está de acordo com Nuaklong *et al.* (2016) e Shi *et al.* (2012). Para as amassaduras com CV e as mesmas condições de cura, a alteração de AN por AR conduz a uma redução da capacidade resistente, confirmando as fracas propriedades intrínsecas do AR. Contudo, em relação a Nuaklong *et al.* (2016), os valores obtidos foram inferiores em 40-55% aproximadamente. Tal deve-se, principalmente, ao AA utilizado. Os autores concluem que a concentração ideal de AA, para obter um material activados alcalinamente (MAA) com boa capacidade mecânica, equivale a 12 moles. Adicionalmente, a adição de Na_2SiO_3 promove a dissolução de Si e fortalece o gel de aluminossilicatos que garante a resistência da amassadura.

Para o mesmo ligante, era expectável que se verificasse o mesmo comportamento entre condições de cura para AN e AR. Na substituição de AN por AR, para cada uma das condições de cura houve uma redução de entre 50-70%. É necessário ter em conta que a compensação das argamassas activadas alcalinamente com AR não é feita do mesmo modo do que para as misturas convencionais de cimento (2/3 de água no início da amassadura + 1/3 adicionado mais tarde), o que leva a uma dinâmica de absorção de água interna ainda desconhecida. Assim, não se garante a saturação uniforme dos agregados. Adicionalmente, em vez da água de compensação, os AR poderão absorver o AA ou poderá existir a migração de OH^- para o seu interior reduzindo a alcalinidade da solução envolvendo as partículas do precursor. Adicionalmente, o formato irregular dos AR por oposição ao arredondado da areia criou uma maior fricção entre partículas e, conseqüentemente, uma menor compactidade dos provetes.

Em relação às condições de cura estudadas, os resultados obtidos vão ao encontro das conclusões de Atiş *et al.* (2015). Para a mesma temperatura de cura, o aumento do período de exposição promove o desenvolvimento da capacidade resistente e, para a mesma duração, mas com temperatura superior, a resistência também responde de maneira equivalente. Elyamany *et al.* (2018) referem que o aumento de temperatura viabiliza a eficácia da dissolução dos aluminossilicatos. Assim, para a variação de condições de cura, para a mesma composição de

amassadura, é necessário avaliar a energia envolvida em cada uma das hipóteses estudadas. É possível afirmar que, quanto maior a energia introduzida durante a cura, maior a resistência (reação endotérmica).

Para as CFRSU, verificou-se o mesmo comportamento com a incorporação de AR em vez de AN. Contudo, a gama de valores não varia como nas CV, algo que não era esperado no início da campanha experimental. As CFRSU são um material caracterizado pela sua porosidade e pela sua reacção de expansão por parte das bolhas de hidrogénio (Equações 3.4 e 3.5), que, só por si, é capaz de enfraquecer significativamente a matriz da mistura. Com a adição de AR, há dois elementos a reduzir a quantidade de água na mistura e uma redução, pouco significativa, de AA/l origina uma argamassa mais densa, logo mais resistente. Para algumas idades, ocorreram valores superiores com a utilização de AR. No entanto, nas famílias CF-AR 70/48 e CF-AR 90/24, houve problemas no desmolde dos provetes deixando pasta aderida nos mesmos, tendo gerado valores discrepantes.



No início da campanha experimental, era expectável observar a mesma tendência do que nas CV (i.e. melhores resultados nos moldes expostos a 70 °C durante 48 horas), mesmo com composições distintas, mas tal não aconteceu. Apesar da moagem das CFRSU, para se igualar a granulometria do cimento, o grau de polimerização das CV é superior. Adicionalmente, a fisionomia das suas partículas arredondadas fomenta uma mistura mais homogénea e com maior compacidade. Independentemente da idade estudada e do tipo de agregado, foi a família CF-AR 90/24 que desenvolveu melhores resultados, comportamento que não era expectável devido à introdução de AR que fragiliza a matriz e o qual só se destacou para esta condição de cura. Ao longo da campanha experimental, este efeito não ocorreu nos restantes ensaios e não se encontra uma justificação plausível para o mesmo. Quanto à solução de cura ideal, possivelmente, a introdução de uma maior quantidade de energia provocou uma evaporação precoce da água da amassadura antes que tivesse ocorrido a dissolução da sílica amorfa no material. Adicionalmente, com 70 °C/24 horas, não é criado o meio alcalino necessário

para o desenvolvimento das reacções químicas por falta de energia térmica envolvida. Como Rosales *et al.* (2017) afirmam, o desenvolvimento da resistência à compressão das CFRSU é caracterizado pela sua lentidão devido à baixa reactividade das cinzas. No ensaio de resistência à compressão apenas da pasta de CFRSU consoante cada uma das condições de cura, não se verificou melhores resultados a 90 °C/24 horas. Também nestas pastas se observou a formação de uma película envolvendo o provete que corresponde, principalmente, a carbonato de sódio (ensaio DRX).

Os valores da resistência à compressão das argamassas REF foram 43,9, 55,2 e 66,2 MPa para 7, 28 e 91 dias, respectivamente. Apenas as amassaduras CV-AN, de 70/48 e 90/24, a longo prazo conseguiram alcançar valores semelhantes ao de 28 dias de REF.

Na fase final da campanha experimental, optou-se por realizar um ensaio de DRX às pastas (sem agregados) para as diferentes condições de cura e, além de um estudo da sua composição química, avaliou-se os provetes quanto à resistência à compressão. Estes valores são indicativos (Tabela 3.12) e não validam as conclusões anteriores, uma vez que a pasta de CV submetida a 90 °C/24 horas se apresenta superior numa fase inicial e com o tempo a sua resistência assemelha-se à da CV 70 °C/48 horas. Os ensaios de DRX das pastas encontram-se nos anexos (Figuras A.1 e A.2). Quanto às pastas de CV, há dois picos de destaque: o de SiO e o de halite (NaCl) com sodalite (Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl); nas CFRSU, houve uma reestruturação química visível apenas na pasta de 70 °C/48 horas de sodalite para calcite entre os 7 e 28 dias.

Tabela 3.12 - Resistência à compressão das pastas para posterior ensaio DRX a 7 e 28 dias

Amassaduras	Compressão 7 dias (MPa)	Compressão 28 dias (MPa)	Δ 7 dias (%)	Δ 28 dias (%)	Δ 7-28 dias (%)	
CV	70/24	7,02	8,73	-	-	24,4
	70/48	9,32	14,31	32,7	63,9	53,6
	90/24	12,03	14,29	71,4	63,6	18,8
CFRSU	70/24	0,47	0,93	-	-	97,4
	70/48	0,70	1,58	47,7	69,8	126,9
	90/24	1,09	1,05	131,8	12,4	-4,3

3.4.2 Velocidade de ultra-sons

Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 3.13 e 3.14. Através de ambas, verifica-se a tendência descrita no subcapítulo 3.4.1 para cada uma das composições. Os valores de duas famílias

não foram calculados: o ensaio a 7 dias de CV-AN 70/24 não foi concretizado; e o de CF-AN 70/48 a 28 dias não foi possível devido às faces laterais do provete se apresentarem irregulares e com falta de massa. Em relação ao ensaio a 91 dias de todas as famílias de CFRSU, a máquina possivelmente encontrava-se descalibrada de modo que os valores não eram razoáveis face aos a 28 dias. Tanto para as CV como para as CFRSU, os valores das amassaduras com AR são sempre inferiores aos das amassaduras respectivas de AN. Confirmam-se as melhores condições de cura para cada um dos géneros de ligantes avaliados: 70 °C durante 48 horas nas CV, com base na energia inicial concedida ao sistema; e 90 °C durante 24 horas para as CFRSU.

Tabela 3.13 - Velocidade de ultra-sons das famílias de CV-AN e CV-AR para as diferentes condições de cura para 7, 28 e 91 dias

Amassaduras	Velocidade de ultra-sons (m/s)		
	7 dias	28 dias	91 dias
CV	70 °C/24 horas	-	3613
	70 °C/48 horas	3597	3743
AN	90 °C/24 horas	2939	3756
	70 °C/24 horas	2341	1755
CV	70 °C/48 horas	2521	2181
	90 °C/24 horas	2132	2127
AR	90 °C/24 horas	2127	1972

Tabela 3.14 - Velocidade de ultra-sons das famílias de CF-AN e CF-AR para as diferentes condições de cura para 7, 28 e 91 dias

Amassaduras	Velocidade de ultra-sons (m/s)		
	7 dias	28 dias	91 dias
CF	70 °C/24 horas	1982	2183
	70 °C/48 horas	2830	-
AN	90 °C/24 horas	2068	2379
	70 °C/24 horas	1623	1590
CF	70 °C/48 horas	1543	1860
	90 °C/24 horas	2362	2147
AR	90 °C/24 horas	2147	-

Os valores da argamassa REF foram 4126, 4586 e 4565 m/s para 7, 28 e 91 dias, respectivamente. Neste parâmetro, tal como no subcapítulo anterior, são as misturas CV-AN que se aproximam da de referência. Para as CFRSU desenvolverem resultados semelhantes aos das CV, ou até ao do cimento, é necessário que sofram um processo de tratamento para além de uma moagem prévia como se realizou na presente investigação. Contudo, é importante explicitar que o a argamassa de referência foi exposta a condições distintas dos restantes provetes da campanha experimental: os provetes REF permaneceram na câmara húmida (20 °C e 95±5% HR) enquanto os provetes de CV e CFRSU até à data do ensaio se encontravam na câmara seca (20 °C e 55±5% HR). No subcapítulo 3.1.1, explicou-se a influência da presença dos óxidos de ferro na amassadura ao despromover a dissolução da sílica e do alumínio. Assim, há um défice no processo de polimerização das cinzas e não se cria uma matriz com todo o potencial resistente possível. Caso todas as composições tivessem a mesma relação AA/I, independentemente de CV ou CFRSU, as CFRSU iriam apresentar valores inferiores devido à lentidão do seu processo de polimerização.

3.4.3 Resistência à flexão

O ensaio foi feito segundo a norma europeia EN-1015-11 (1999), tendo sido repetido a 7, 28 e 91 dias de idade de cada família de argamassas. Quanto às condições de cura estudadas para cada composição, os valores obtidos são apresentados nas Figuras 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8. A resistência à flexão descreve as mesmas tendências observadas para a resistência à compressão, descritas no subcapítulo anterior. Assim, observa-se, novamente, incoerências no desenvolvimento resistente das famílias CF-AR 70/48 e CF-AR 90/24 e ainda CV-AR 70/48.

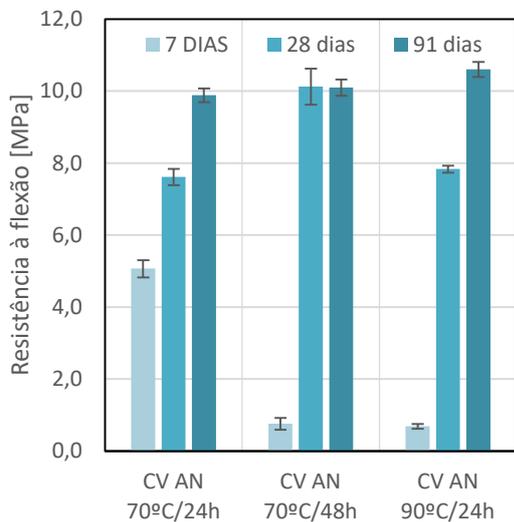


Figura 3.5 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CV AN

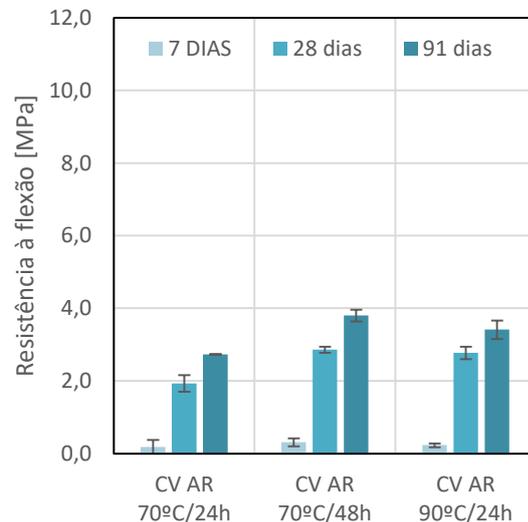


Figura 3.6 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CV AR

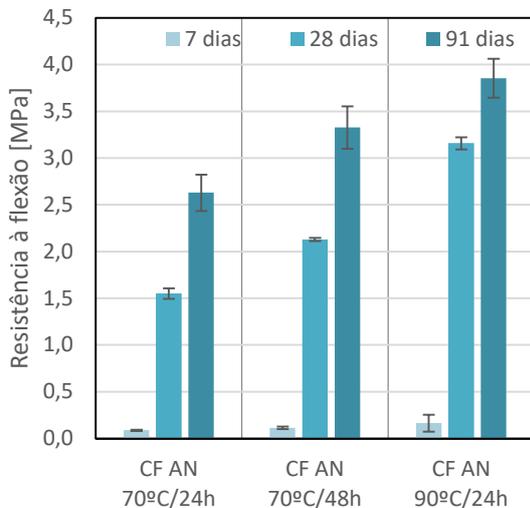


Figura 3.7 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CF AN

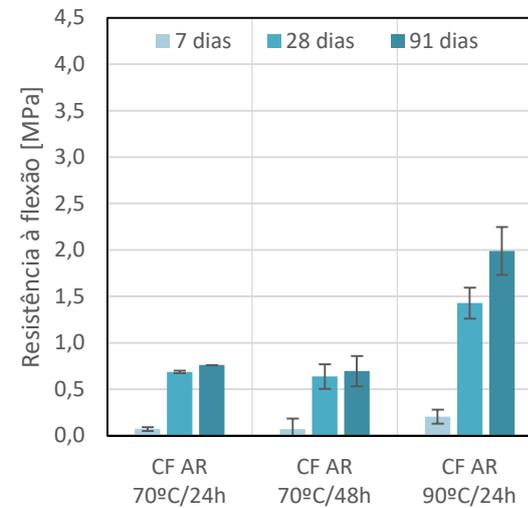


Figura 3.8 - Relação entre a resistência à flexão e as diferentes condições de cura nas argamassas CF AR

Em relação aos AR, para ambos os ligantes, era esperada a diminuição da sua capacidade de resposta por comparação com as amassaduras de AN. As conclusões alcançadas estão de acordo com Nuaklong *et al.* (2016) que advogam a relevância das propriedades intrínsecas dos AR. O elevado volume de vazios provoca uma argamassa porosa e com uma relação a/l menor. Dessa forma, a quantidade de água efectiva reduz-se e inviabiliza-se a progressão das reacções de hidratação. Embora o estudo seja referente a CFAA, é possível transpor o mesmo comportamento para as CFRSU.

Nas amassaduras que têm como ligante as CV, conclui-se que a melhor hipótese para as condições de cura iniciais é 70 °C durante 48 horas. No entanto, este efeito não tem o mesmo impacto do que na resistência à compressão, uma vez que, ao comparar as amassaduras de CV-AN, aos 91 dias, não ocorre uma variação significativa entre as condições de cura, chegando-se a obter melhores resultados com 90 °C/24 horas. Por outras palavras, o desenvolvimento após a cura térmica de 70 °C/48 horas não conduziu a melhorias de resistência, uma vez que a longo prazo é possível alcançar valores semelhantes com cura inicial de 90 °C/24 horas.

Desse modo, com excepção das amassaduras discriminadas, as restantes vão ao encontro das conclusões de Fernandez-Jimenez *et al.* (2007). Os autores observaram, tal como na resistência à compressão, um crescimento gradual ao longo do tempo. Apesar de o AA utilizado na investigação ser composto por Na_2SiO_3 , a tendência verificada é equivalente. O uso de um AA composto ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$) fomenta a dissolução da sílica amorfa, bem como a promoção de um meio alcalino eficiente.

Em relação às condições de cura, como visto no subcapítulo 3.4.1, os resultados estão conforme os de Atiş *et al.* (2015). Para a mesma temperatura de cura, aquela que o for durante um maior período terá melhores capacidades resistentes; e, para o mesmo tempo de exposição, o que estiver sob temperatura superior tem um maior desenvolvimento das suas reacções químicas. Assim, a variante que conduz a amassaduras mais resistentes é a quantidade de energia introduzida inicialmente, uma vez que as reacções envolvidas são endotérmicas.

Neste subcapítulo, é possível identificar a cura a 90 °C durante 24 horas como a que conduziu a melhores valores para todas as hipóteses avaliadas. Este aspecto não corresponde, de igual modo,

à resistência à compressão das argamassas com CV. No subcapítulo 3.4.1, conclui-se que, quanto maior a quantidade de energia envolvida na mistura, melhores os valores obtidos e que, apenas a longo prazo, as misturas submetidas a 70 °C durante 48 horas como a 90 °C durante 24 horas se iriam equiparar. Neste parâmetro de estudo, as amassaduras a 90 °C durante 24 horas conduziram a maiores capacidades resistentes. Neste ensaio, não se alcançou melhores, ou semelhantes, capacidades resistentes nas amassaduras com AR em algumas idades ensaiadas, tal como aconteceu na resistência à compressão para CF-AN e CF-AR 90/24. Aos 28 dias, as argamassas CF-AR mostraram valores idênticos a 91 dias aos das CF-AN. Para a resistência à flexão, há uma progressão linear nos valores obtidos, similar à do subcapítulo anterior, quando se utiliza AN que não se verifica nos AR. Nas CFRSU, os AN permitem um desenvolvimento constante ao longo do tempo enquanto as misturas com AR tendem, numa fase inicial, a alcançar grande parte da sua resistência ao fim de 91 dias. Uma possível justificação advém das propriedades intrínsecas dos AR. Já foi mencionado que não é possível garantir que a água de compensação seja totalmente absorvida, pelo que os agregados podem absorver AA ao longo do processo de mistura. As argamassas REF mostraram valores de 5,3, 6,9 e 6,8 MPa para 7, 28 e 91 dias, respectivamente. Ao confrontar estes valores com os obtidos na campanha experimental, é evidente que apenas as composições de CV com AN conseguem alcançar valores superiores ao de referência.

3.4.4 Módulo de elasticidade

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente das argamassas ensaiadas são apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10. Uma vez que o módulo de elasticidade corresponde à rigidez do material, é interessante confrontar os valores deste parâmetro com as respectivas densidades aparentes.

Através das figuras, verifica-se que, quanto maior a densidade aparente, maior o seu módulo de elasticidade. Para as CV, um decréscimo próximo de 12% em densidade aparente nas amassaduras CV-AR traduz uma diminuição de quase 70% no parâmetro em análise. Por outras palavras, é possível confirmar a discrepância de valores ao introduzir AR na mistura. Tal comportamento deve-se às propriedades intrínsecas dos AR que criam uma pasta enfraquecida devido ao grande volume de vazios. Os valores obtidos para este ligante são coerentes com os resultados do subca-

pítulo 3.4.1, isto é, a amassadura que revelou melhor resposta foi a submetida a 70 °C durante 48 horas, tanto para AN como AR. Houve um aumento desproporcional no módulo de elasticidade de cada uma das misturas de 28 para 91 dias e a respectiva densidade aparente do provete diminuiu, embora não significativamente, devido à perda de água intersticial ao longo do tempo.

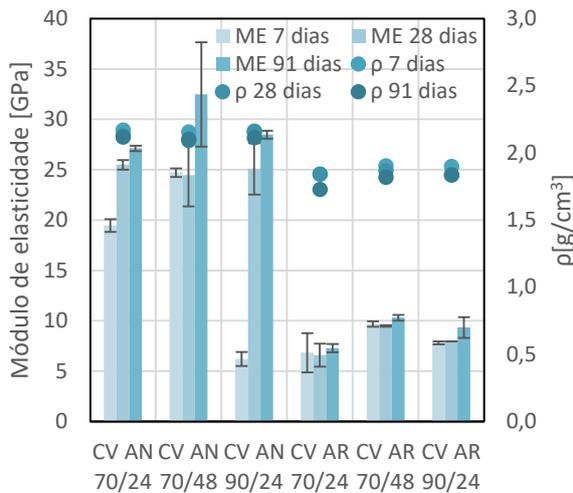


Figura 3.9 - Relação entre o módulo de elasticidade e a densidade das famílias com CV

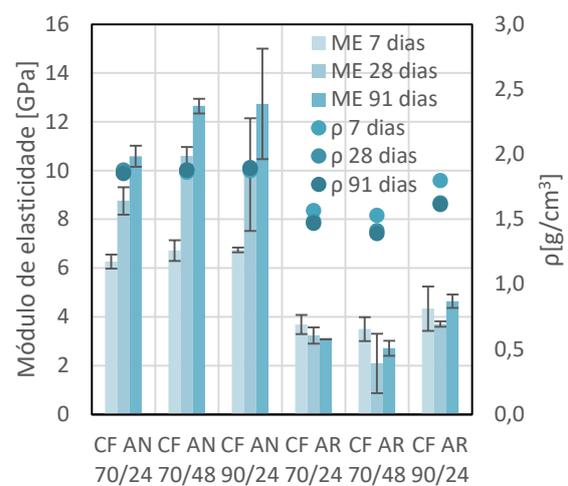


Figura 3.10 - Relação entre o módulo de elasticidade e a densidade das famílias com CFRSU

Para as CFRSU, este parâmetro revela uma melhor nitidez quanto ao seu crescimento gradual nas amassaduras com AN. Embora a densidade aparente destas misturas se mantenha constante entre condições de cura, o seu módulo de elasticidade revela as consequências da cura inicial. Assim, quando se submete os provetes a 90 °C durante 24 horas, estes desenvolvem melhor capacidade resistente. Este resultado está em concordância com o obtido no subcapítulo 3.4.1. Contudo, para menor temperatura, mas durante mais tempo, os resultados ao longo do tempo tornam-se semelhantes. Para os AR, as cinzas não se relacionam do mesmo modo e não é possível confirmar nenhuma tendência certa. No entanto, a mistura que demonstra melhores resultados é equivalente. Na Tabela 3.15, apresenta-se os valores para cada umas das amassaduras as três idades ensaiadas, e o respectivo desvio padrão. Excluiu-se o valor a 7 dias para CV-AN 90/24 (*outlier*) uma vez que não se encontra no mesmo intervalo de valores das famílias CV-AN. No entanto, não se encontra justificação plausível para este resultado visto que o procedimento entre todos os provetes ensaiados foi semelhante e os próprios não exibiam incoerências.

Tabela 3.15 - Módulo de elasticidade de cada umas das famílias estudadas aos 7, 28 e 91 dias

Famílias	7 dias		28 dias		91 dias	
	Valor médio (GPa)	σ	Valor médio (GPa)	σ	Valor médio (GPa)	σ
CV AN 70/24	19,5	0,63	25,5	0,47	27,1	0,26
CV AN 70/48	24,7	0,42	24,5	3,11	32,5	5,18
CV AN 90/24	6,2	0,70	25,1	2,56	28,5	0,39
CV AR 70/24	6,8	1,95	6,6	1,15	7,3	0,40
CV AR 70/48	9,7	0,27	9,5	0,08	10,3	0,29
CV AR 90/24	7,8	0,16	8,0	0,00	9,3	1,03
CF AN 70/24	6,3	0,29	8,8	0,56	10,6	0,43
CF AN 70/48	6,7	0,43	10,6	0,37	12,6	0,30
CF AN 90/24	6,7	0,10	9,8	2,31	12,7	2,26
CF AR 70/24	3,7	0,39	3,2	0,33	3,1	0,00
CF AR 70/48	3,5	0,49	2,1	1,22	2,7	0,31
CF AR 90/24	4,3	0,91	3,7	0,11	4,6	0,27

Em relação à REF, os valores obtidos para 7, 28 e 91 dias foram 35,6, 38,4 e 40,7 MPa respectivamente. Uma vez mais, são as composições CV- AN que mais se aproximam dos valores de referência. As CFRSU com AN e AR apresentam um decréscimo cerca de 70 e 88% face aos valores da argamassa REF.

3.4.5 Retracção

Na produção de betão, é usual a incorporação de uma pequena fracção de CV como parte de ligante devido à sua estabilidade química e dimensional que mitigam a retracção da matriz cimentícia. Por conseguinte, é também necessário o estudo das composições com CFRSU para conhecimento da sua influência na estabilidade dimensional de MAA. Em contrapartida, no âmbito do ensaio, a reduzida rigidez dos AR é uma desvantagem e incrementa a variação dimensional dos materiais que os incorporam. A retracção causada nas amassaduras compostas por CV e CFRSU está apresentada nas Figuras 3.11 e 3.12. Houve um avanço de um dia nos resultados das famílias com uma duração de exposição de 48 h uma vez que o segundo dia das famílias 70 °C/24 horas e 90 °C/24 horas equivale ao primeiro dia das famílias 70 °C/48 horas. Assim, todas as famílias representam o seu valor para um dado dia do ensaio tornando-os equiparáveis. Ao confrontar os resultados obtidos dos dois ligantes utilizados, CV e CFRSU, há uma maior dispersão nas composições de CFRSU, o que era inicialmente expectável. Esta variação pode ser justificada pela presença do alumínio e das respectivas reacções de corrosão assim como a instabilidade física e

química das cinzas. Quanto à adição de AR na sua mistura, ao comparar as condições de cura iniciais, a variação dimensional destas argamassas é superior. De acordo com a afirmação anterior, o expectável seria que todas as amassaduras de CF-AR apresentassem uma progressão superior em relação à CF-AN para as mesmas condições de cura. No entanto, a família de CF-AN 90/24 corrobora esta afirmação e foge às conclusões do subcapítulo 3.4.4 sem justificação aparente. Se há uma discrepância entre os módulos de elasticidades de CF-AN e CF-AR 90/24 perto de 40%, o provável seria ocorrer o mesmo efeito na retracção.

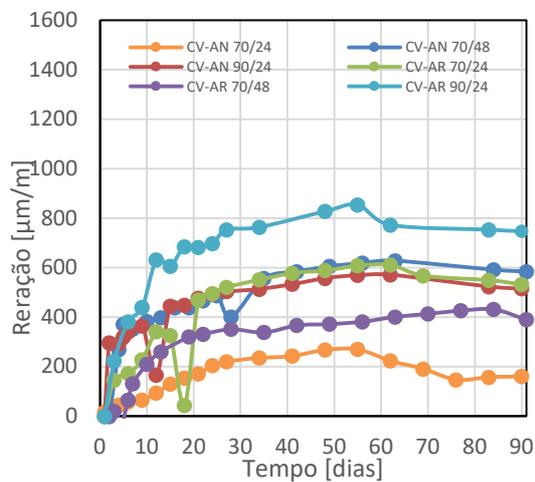


Figura 3.11 - Retraccção das famílias com CV

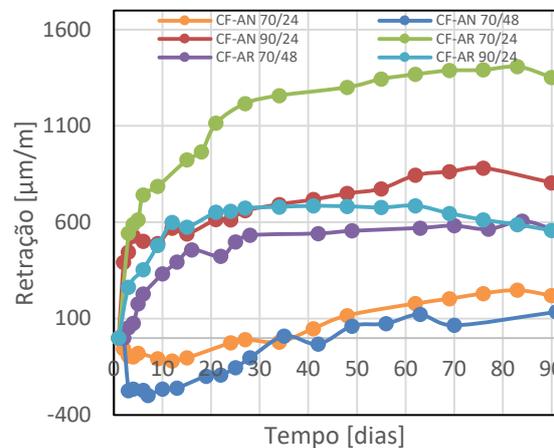


Figura 3.12 - Retraccção das famílias com CFRSU

Por último, as CV têm melhores resultados face à retracção devido à sua estabilidade dimensional e correcta granulometria. O seu elevado grau de finura torna a porosidade da pasta mais fina, dificultando a saída de água da amassadura. No entanto, é relevante estudar a influência que os agregados têm nas amassaduras de CV, uma vez que algumas composições com AR se comportam melhor. O expectável seria que todas as composições com incorporação de AR apresentassem uma retracção superior à das famílias com AN, independentemente das condições de cura impostas. Nas três condições de cura estudadas, apenas as amostras que foram submetidas a 90 °C/24 horas exibem curvas de acordo com essa tendência. Neno *et al.* (2014) afirmam que uma secagem excessiva do material, por causa do poder de absorção de água dos AR, resulta num aumento de retracção. Por outras palavras, as propriedades intrínsecas dos AR (baixa densidade, porosidade) influenciam o comportamento do ligante utilizado. Não há justificação plausível para a melhoria significativa das argamassas CV-AR 70/24 e CV-AR 70/24.

3.4.6 Carbonatação

Uma das principais causas da diminuição da durabilidade do betão armado é a sua carbonatação. Sendo as argamassas em estudo na presente investigação consideradas como um microbetão, é importante determinar o seu desempenho à carbonatação, de modo a compreender a influência das CV, CFRSU e dos ARF, tanto individualmente como em simultâneo.

Para a amostra REF, ao contrário dos dois ligantes ensaiados, que carbonataram na totalidade logo aos 28 dias, a frente de carbonatação correspondeu a 3,7 mm para 28 dias e 4,4 mm para 91 dias. Estes provetes também foram sujeitos aos ensaios de resistência à flexão e compressão de modo a ter um valor de comparação após as condições de cura do ensaio. Assim, para 28 dias, a mistura de referência atingiu 2,0 MPa para a flexão e 69,2 MPa para a compressão. Para 91 dias, estes resultados aumentaram para 2,2 e 71,1 MPa, respectivamente.

Uma vez que a 28 dias já era possível confirmar as conclusões de investigações anteriores, decidiu-se manter os provetes nas condições de acordo com a norma LNEC-E391 (1993) e realizou-se os ensaios de resistência à flexão e compressão. Nas Figuras 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16, apresenta-se os valores relativos à resistência à flexão.

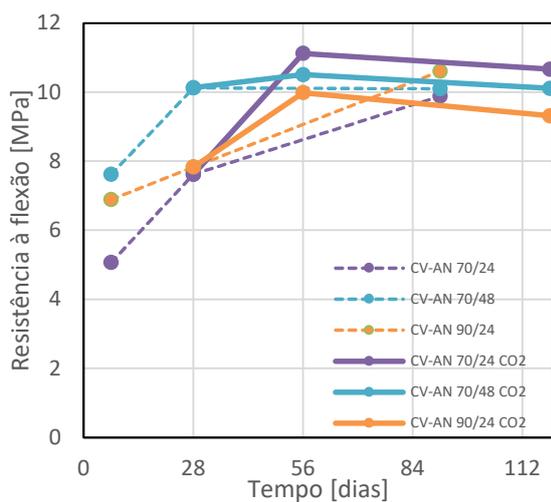


Figura 3.13 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AN

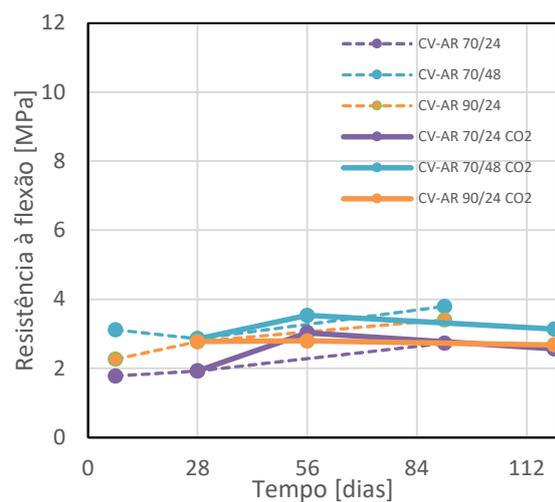


Figura 3.14 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AR

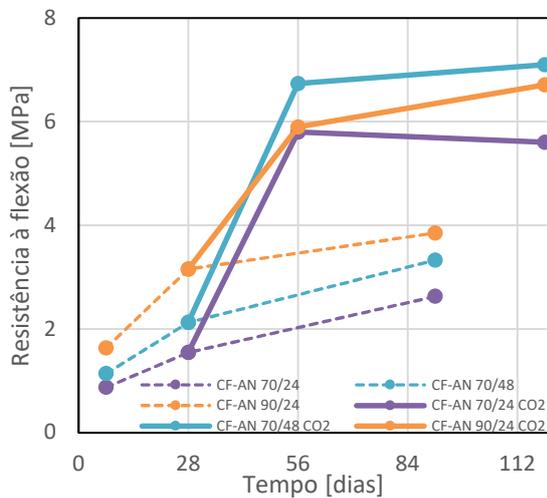


Figura 3.15 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AN

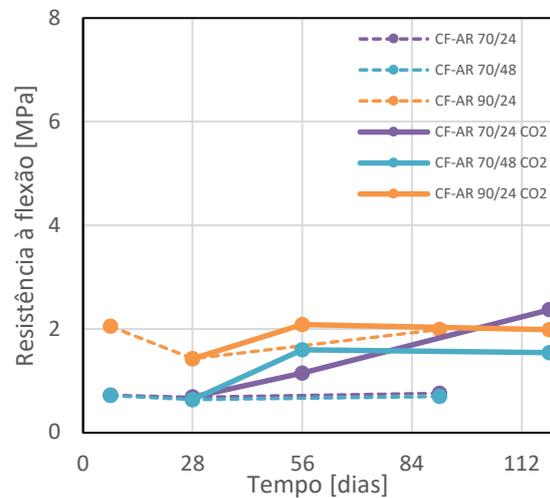


Figura 3.16 - Relação entre a resistência à flexão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AR

Através das figuras, é possível concluir que a tendência verificada no subcapítulo 3.4.1 não se reflecte do mesmo modo quando os provetes estão sob as condições do ensaio de carbonatação. Contudo, continuam a ocorrer menores valores quando as amassaduras são produzidas com AR. Em concordância com Zhu *et al.* (2019), ao substituir a fracção de AN por AR, há uma redução da densidade da matriz, deixando-a mais susceptível à acção do CO₂ e a pasta aderida aos agregados garante os reagentes necessários para a carbonatação. Com excepção das CF-AN 70/24, CF-AN 70/48 e CF-AR 70/24, as restantes amassaduras avaliadas apresentaram um decréscimo entre as duas idades. Este pode ser justificado com base na microfissuração que está presente no interior do provete. Esta fissuração ocorre nas zonas carbonatadas, em volta das partículas que não reagiram, devido à retracção que a carbonatação provoca. Após a acção da carbonatação, os resultados obtidos não vão ao encontro das conclusões retiradas para o ensaio de resistência à flexão. Para ambas as composições com o ligante de CV, a solução mais viável era através da opção que concedia maior quantidade energia ao sistema (70 °C/48 horas). Aqui apenas se valida o mesmo efeito para as amassaduras com AR, uma vez que, com os AN, observa-se o oposto. Por outras palavras, a melhor solução é aquela que traduz menor quantidade de energia, 70 °C/24 horas, ao contrário do que seria expectável. Para o mesmo período de tempo, as amassaduras com menor temperatura resultaram em melhores valores e,

para a mesma temperatura, o de menor duração é mais eficaz. É importante ter em consideração que nem todos os provetes de CV, AN e AR, foram submetidos do mesmo modo às condições da câmara de carbonatação. Na câmara de carbonatação em uso, devido à sua sobrelotação, os provetes não garantiram uma distância mínima entre eles durante todo o período de cura, de modo a que a difusão ocorresse por toda a superfície livre do provete. Sendo assim, os resultados obtidos podem não corresponder a valores de resistência correctos. Para as CFRSU, todos os valores obtidos após o ensaio da carbonatação foram superiores aos dos provetes não carbonatados avaliados à resistência à flexão a 7, 28 e 91 dias. Assim, é importante avaliar no futuro a acção da carbonatação acelerada para maiores capacidades resistentes.

Os valores da resistência à compressão são apresentados nas Figuras 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20. Uma vez que os valores de resistência à flexão e compressão são correlacionáveis, era esperado um comportamento semelhante entre os dois parâmetros para cada uma das famílias. Por exemplo, para as famílias CV-AN, entre as duas idades estudadas houve um decréscimo na sua resistência à flexão contraditório com o incremento de resistência à compressão.

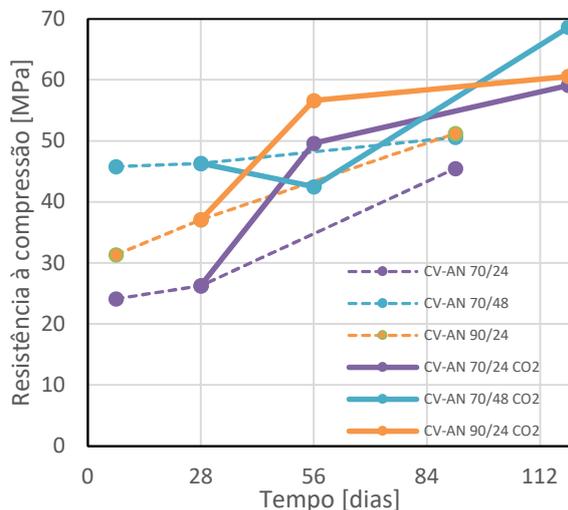


Figura 3.17 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AN

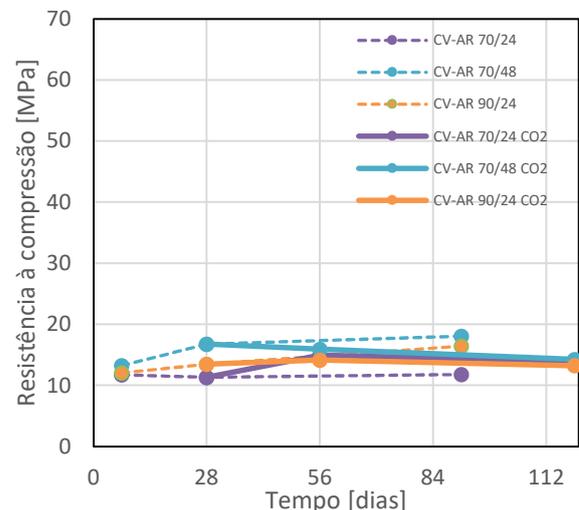


Figura 3.18 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CV-AR

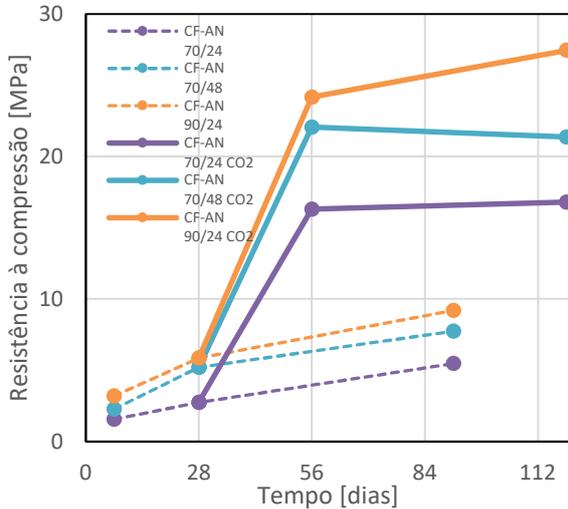


Figura 3.19 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AN

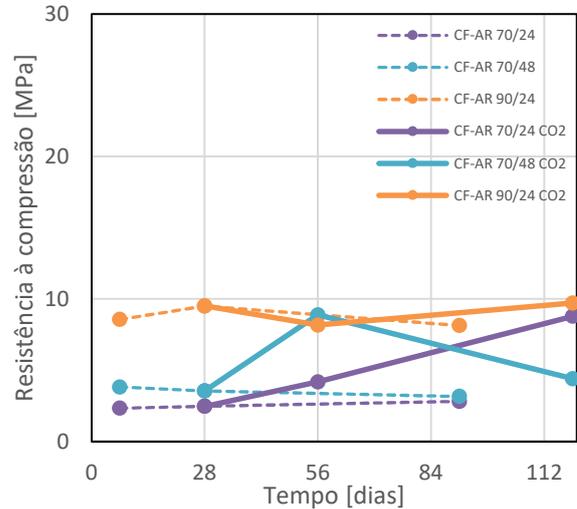
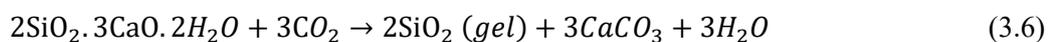
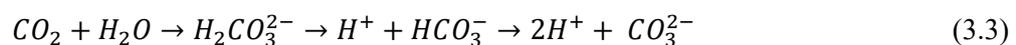


Figura 3.20 - Relação entre a resistência à compressão a todas as idades ensaiadas das famílias das argamassas CF-AR

Para ambos os ligantes, as amassaduras com AN desenvolveram-se significativamente em comparação com os provetes que foram ensaiados a 7, 28 e 91 dias e, em quase todas, houve um aumento entre as duas idades estudadas o que vai ao encontro do esperado. No entanto, é importante lembrar que não se deve efectuar uma comparação directa entre as medições dos 28 e 91 dias do ensaio de carbonatação e de resistência à flexão e compressão. Na verdade, os 28 e 91 dias do ensaio de carbonatação equivalem a 56 e 119 dias nos ensaios de resistência mecânica. Os provetes sob as condições do ensaio em análise estão inicialmente 28 dias na câmara seca antes de serem colocados na câmara de carbonatação e é a partir desse instante que se vai avaliar os provetes nas idades pretendidas, 28 e 91 dias. A medição de carbonatação é realizada através da solução de fenolftaleína e representa-se em função da profundidade. Neste caso, todos os provetes aos 28 dias se encontravam carbonatados e seria inconclusivo. Contudo, realizou-se o ensaio de resistência à compressão e flexão para todos os provetes e obteve-se resultados adicionais que geralmente não são recolhidos. Assim, nos gráficos apresenta-se as curvas de progressão da resistência à compressão para o ensaio realizado aos 7, 28 e 91 dias bem como o de carbonatação aos 28 e 91 dias. Tanto para a resistência à flexão como à compressão, as composições de destaque são as CF-AN que chegam a apresentar um aumento de cerca de 300% para a resistência à compressão. Este incremento advém das reacções

químicas que se desenvolvem dentro da mistura, que se inicia com a dissolução do CO_2 (Equação 4.3). Posteriormente, dá-se início à reacção com os hidróxidos de metais alcalinos, hidróxido de cálcio, assim como os silicatos e aluminatos do ligante (Equações 3.4, 3.5 e 3.6). No interior do betão, o pH é elevado (aproximadamente 13) devido à dissociação de HCO_3^- em H^+ e CO_3^{2-} . O aumento de protões confere acidez à solução intersticial da argamassa.

Os iões carbonato na presença de iões de cálcio da pasta irão formar os cristais de carbonato de cálcio. Este elemento pode apresentar-se sob três diferentes formas cristalinas, mas a mais corrente denomina-se de calcite. O processo de carbonatação desencadeia a diminuição de iões Ca^{2+} existentes na solução porosa, o que proporciona a dissolução do $Ca(OH)_2$ e, consequentemente, uma difusão do interior para a superfície de Ca^{2+} . Esta migração tende a equilibrar-se na frente de carbonatação onde a presença destes elementos é diminuída pela baixa solubilidade da $CaCO_3$. Por sua vez, esta migração conduz à precipitação do $CaCO_3$ em cristais que se alojam nos vazios da mistura, tornando-a mais densa e, assim, mais lenta a difusão do CO_2 . Por este motivo, as misturas que eram caracterizadas pela sua elevada porosidade, de ligante CFRSU, apresentam melhorias significativas após as condições de cura do ensaio de carbonatação. No entanto, é preciso ter em atenção que, para além de $CaCO_3$, a formação de gel de SiO_2 poderá ter um papel predominante no aumento da resistência mecânica da microestrutura (Li *et al.*, 2018). Era expectável que com os AR também fosse visível essa melhoria, uma vez que com os AR há maior concentração de $Ca(OH)_2$ proveniente da pasta aderida aos agregados. A reacção de carbonatação do $Ca(OH)_2$ pode finalizar-se ainda no decorrer do ensaio de carbonatação e, desse modo, inicia-se a reacção inversa. Por outras palavras, finalizado este reagente, deixa de haver desenvolvimento da resistência mecânica e, ao longo do tempo, ocorre uma diminuição gradual. Contudo, também é provável que o $Ca(OH)_2$ presente nos AR já esteja totalmente carbonatado pelo que a sua adição não acrescenta uma melhoria na formação do $CaCO_3$.



No fim da campanha experimental, foram realizados ensaios de DRX aos provetes de CFRSU, com ambos os agregados, correspondentes aos 91 dias dos ensaios mecânicos com e sem a acção do CO₂ com o intuito de observar diferenças no estado cristalino. Após uma análise directa, não foi possível encontrar uma justificação na melhoria da matriz resistente após a carbonatação com base nas fases cristalinas presentes.

3.4.7 Absorção de água por capilaridade

Tal como a carbonatação, a absorção por capilaridade é um parâmetro de interesse quanto à durabilidade do material. Em ambos, os resultados relacionam-se com a porosidade da mistura. Como no subcapítulo 3.4.6, este parâmetro apresenta melhores resultados na REF. Para a absorção de água por capilaridade, o seu coeficiente para 3 horas corresponde a 0,01 kg/(m².min^{0.5}). Na Tabela 3.16, apresenta-se os coeficientes de absorção de água ao fim de 3 horas. Considerando apenas a influência dos ARF, tanto nas CV como nas CFRSU, os valores obtidos estão de acordo com as conclusões de Nuaklong *et al.* (2016). O pior comportamento face à absorção de água advém da baixa densidade dos AR que influenciam na porosidade do material.

Tabela 3.16 - Coeficientes de absorção de água e quantidade de massa de água absorvida ao fim de 72 horas

Misturas	C ₄₃₂₀ (kg/(m ² .min ^{0.5}))	Desvio padrão	Massa de água absorvida em 72 horas (g)	Desvio padrão
CV AN 70/24	0,08	0,04	8,63	3,68
CV AN 70/48	0,10	0,10	11,08	6,74
CV AN 90/24	0,10	0,13	10,97	13,63
CV AR 70/24	0,19	0,06	20,31	6,46
CV AR 70/48	0,15	0,03	16,05	2,65
CV AR 90/24	0,17	0,05	17,67	5,44
CF AN 70/24	0,09	0,22	9,90	23,55
CF AN 70/48	0,08	0,14	7,95	14,94
CF AN 90/24	0,09	0,05	9,77	5,48
CF AR 70/24	0,21	0,14	21,60	14,94
CF AR 70/48	0,20	0,19	20,88	19,87
CF AR 90/24	0,17	0,17	18,03	18,12

Quanto aos dois ligantes utilizados, o expectável seria que os valores entre CV e CFRSU, independentemente do tipo de agregado utilizado, fossem distintos. No entanto, os valores são similares, chegando as CFRSU a apresentarem melhor comportamento face a este parâmetro. Os resultados do ensaio não podem ser considerados válidos para as argamassas de CFRSU. Atra-

vés da Figura 3.21, é possível observar que os provetes tiveram uma perda de massa no decorrer da experiência, pelo não foi possível retirar conclusões. Confrontando os valores tabelados com investigações anteriores (Leitão, 2017), os resultados obtidos pelo autor, apenas com 50% de CFRSU como parte de ligante, são cinco vezes superiores.



Figura 3.21 - Ensaio de absorção de água por capilaridade com as famílias de CF-AN e CF-AR

Por último, em relação às CV, os valores alcançados revelam a densidade da matriz e confirmam, uma vez mais, que, ao submeter os provetes a 70 °C durante 48 horas, obtém-se uma argamassa com melhor capacidade mecânica. A diferença entre esta condição de cura e os 90 °C durante 24 horas é desprezável e, uma vez mais, valida-se o comportamento semelhante destas duas famílias a longo prazo.

4 Conclusões

Antes do início da campanha experimental, estabeleceu-se um limite específico de valores para a consistência da argamassa. Desse modo, para cada uma das composições estudadas, foi necessário adaptar o procedimento de mistura para obter a trabalhabilidade requerida. Numa fase anterior, foram realizados diversos testes com as CFRSU em relação à quantidade de AA/l para que estas se enquadrassem no intervalo de consistência. O objectivo inicial era manter a relação AA/l para os dois ligantes estudados; no entanto, as CFRSU com uma relação de 0,50, mesmo com recurso a superplastificante, não respondiam da forma desejada. Deste modo, as composições que fossem sujeitas às mesmas condições de cura e de ligantes

diferentes não poderiam ser comparadas uma vez que exibiriam graus de compactação diferentes. Assim, definiu-se uma relação de AA/l de 0,50 para as CV e 0,65 para as CFRSU. Daí resultou que o tempo de mistura entre os dois ligantes também foi distinto. A morfologia arredondada das partículas das CV ajudou a uma mistura homogénea e rápida com os agregados, ao contrário das CFRSU. Para ajudar a mistura das CFRSU, estas sofreram um processo de moagem com o fim de aumentar a sua reactividade e aproximarem-se da granulometria do cimento. Contudo, a presença do alumínio metálico provoca a libertação de hidrogénio e, por isso, foi necessário esperar mais 45 minutos além dos 15 minutos de mistura iniciais antes de se colocar a mistura das CFRSU nos moldes, de modo a evitar a formação de bolhas de gás após a compactação das argamassas. Esta particularidade apenas foi respeitada em misturas de CFRSU com NA, uma vez que com AR a mistura resultante apresentava de imediato a consistência inicialmente estabelecida. Para ambos os ligantes, os AR foram saturados durante os primeiros 10 minutos com o intuito de estes não absorverem AA devido à sua porosidade intrínseca. Tanto nas CV como nas CFRSU, a incorporação de AR provocou uma diminuição do seu espalhamento pelo facto de estes agregados terem um maior poder de absorção e por terem um formato mais irregular do que os AN.

No ensaio de massa volúmica, comprovou-se a melhoria da matriz das CFRSU após 1 hora de se ter começado a fazer a amassadura. O aumento deste valor em 5% demonstra que, ao longo desse período, houve uma libertação contínua de hidrogénio que capacitou uma mistura mais densa. Como no ensaio de consistência, da substituição dos AN por AR resultaram misturas menos densas devido à menor densidade destes agregados que é conferida pela pasta que têm aderida.

Relativamente às propriedades mecânicas, os ligantes responderam a cada um dos parâmetros analisados de forma distinta. Quanto à resistência à compressão e flexão, as soluções óptimas foram coerentes entre si. Nas CV, a condição de cura a 70 °C durante 48 horas revelou-se como a ideal. Uma vez que o processo da activação alcalina tem como base uma reacção endotérmica, ao traduzir as respectivas condições de cura em energia, esta opção era a que concedia maior quantidade de energia, sob a forma de calor, às misturas. No entanto, caso seja necessário reduzir o período a que a amassadura é submetida, ao aumentar a temperatura, também se consegue alcançar valores semelhantes a longo prazo, como se observou nas misturas submetidas a

90 °C/24h. Para as CFRSU e para uma temperatura mais elevada (90 °C) e durante um menor período de tempo (24 horas), foi possível produzir uma matriz mais resistente. É importante enfatizar que as CFRSU alcançaram valores inferiores aos das CV-AR, ou seja, este material ainda precisa de grandes melhorias para se tornar competitivo no mercado da Construção. Neste material, o mecanismo de reacção é mais lento do que o das CV devido à baixa reactividade das partículas. Um aspecto inesperado foi a semelhança de resposta das amassaduras de CFRSU com AN e AR, algo que não era esperado, uma vez que a substituição por AR torna os provetes mais porosos devido às suas propriedades intrínsecas. Adicionalmente, nas argamassas com AR, a libertação inicial de bolhas de hidrogénio foi menos acentuada. A razão para este fenómeno não ficou clara e deverá ser investigado no futuro.

Para o módulo de elasticidade, uma vez mais, chegou-se às mesmas conclusões do que para a resistência à compressão e flexão. O módulo de elasticidade aumentou sempre até aos 90 dias excepto nas famílias de CF-AR 70/24 e 70/48, devido a complicações no desmolde. As condições de cura ideais para os ligantes, independentemente do tipo de agregados, foram a 70 °C/48 h para as CV, que introduz o maior valor de energia, e a 90 °C/24h para as CFRSU.

Ao nível da retracção, os valores das CV corresponderam ao que era inicialmente esperado. As CV são conhecidas pela sua estabilidade química e dimensional de modo que mitigam a retracção em misturas cimentícias convencionais. Em contrapartida, as CFRSU demonstram uma maior dispersão de resultados causada pela presença de alumínio e das reacções de corrosão consequentes. Por isso, enfatiza-se a importância de remover a fracção metálica das CFRSU com o fim de melhorar a sua estabilidade.

O estudo destas misturas face à carbonatação mostrou um comportamento positivo e uma possível alternativa capaz de melhorar a capacidade resistente destes dois ligantes. Ao fim de 28 dias, todas as misturas se encontravam totalmente carbonatadas. Contudo, ao avaliar o comportamento mecânico, verificou-se que, para a resistência à flexão, algumas argamassas com CV obtiveram um aumento próximo de 20% face às não carbonatadas, chegando a obter valores superiores às misturas de cimento. No caso das misturas com CFRSU, este valor foi de 44%. Todavia, os resultados obtidos para as condições de cura que tinham sido estabeleci-

das como soluções ótimas para ambos os ligantes, 70 °C/48 horas para CV e 90 °C/24 horas para CFRSU, são incoerentes com os resultados neste parâmetro. Nas misturas com CV, aquelas curadas a 70 °C/24h demonstraram um melhor desenvolvimento da matriz e, nas com CFRSU, foi a 70 °C/48h. A substituição total dos agregados por AR traduziu-se no aumento da porosidade das misturas. Apesar de promover a penetração do CO₂ na mistura, que se torna benéfico para o desenvolvimento da resistência mecânica da amassadura, os próprios AR são pouco densos e frágeis criando assim pontos menos resistentes no provete. Na resistência à compressão, apesar do aumento de todos os valores por comparação com os obtidos até aos 91 dias, as CFRSU com AN ocupam um lugar de destaque com um aumento de perto de 300% com uma condição de cura óptima equivalente a 90 °C durante 24 horas.

Em suma, na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2 apresenta-se as tendências verificadas ao longo da campanha experimental das CV e CFRSU, respectivamente, em comparação com a argamassa de referência num quadro resumo. Para além de estarem representados os valores médios para cada um dos parâmetros, encontra-se uma seta que assinala o comportamento face à amassadura de referência: caso a cor da seta seja vermelha, tal significa que a família apresenta um pior comportamento por comparação à REF; em caso de laranja, o valor, embora inferior, é similar ao da argamassa de referência; por fim, em caso de cor verde, a respectiva família apresenta uma resposta superior à da REF no parâmetro estudado.

Tabela 4.1 - Quadro resumo das famílias de CV

Propriedade	Referência	CV-AN 70/24	CV-AN 70/48	CV-AN 90/24	CV-AR 70/24	CV-AR 70/48	CV-AR 90/24
Espalhamento (mm)	223	189 ↓	178 ↓	189 ↓	149 ↓	149 ↓	159 ↓
Massa volúmica (g/dm ³)		2248		2260 ↑		1970 ↓	
Resistência à compressão, 7 dias (MPa)	43,9	24,1 ↓	45,8 ↑	31,4 ↓	11,7 ↓	13,3 ↓	12,1 ↓
Resistência à compressão, 28 dias (MPa)	55,2	26,3 ↓	46,3 ↓	37,5 ↓	11,3 ↓	16,8 ↓	13,5 ↓
Resistência à compressão, 91 dias (MPa)	66,2	45,5 ↓	50,6 ↓	51,2 ↓	11,8 ↓	18,1 ↓	16,4 ↓
Resistência à flexão, 7 dias (MPa)	5,3	5,07 ↑	7,62 ↑	6,89 ↑	1,78 ↓	3,12 ↓	2,27 ↓
Resistência à flexão, 28 dias (MPa)	6,9	7,62 ↑	10,12 ↑	7,83 ↑	1,93 ↓	2,86 ↓	2,77 ↓
Resistência à flexão, 91 dias (MPa)	6,8	9,88 ↑	10,10 ↑	10,61 ↑	2,73 ↓	3,80 ↓	3,41 ↓
Velocidade de ultra-sons, 7 dias (m/s)	4126	-	3597 ↓	2939 ↓	2341 ↓	2521 ↓	2132 ↓
Velocidade de ultra-sons, 28 dias (m/s)	4586	3613 ↓	3743 ↓	2632 ↓	1755 ↓	2181 ↓	2127 ↓
Velocidade de ultra-sons, 91 dias (m/s)	4565	3584 ↓	3813 ↓	3756 ↓	2439 ↓	2561 ↓	1972 ↓
Módulo de elasticidade, 7 dias (GPa)	35,6	19,5 ↓	24,7 ↓	6,2 ↓	6,8 ↓	9,7 ↓	7,8 ↓
Módulo de elasticidade, 28 dias (GPa)	38,4	25,5 ↓	24,5 ↓	25,1 ↓	6,6 ↓	9,5 ↓	8,0 ↓
Módulo de elasticidade, 91 dias (GPa)	40,7	27,1 ↓	32,5 ↓	28,5 ↓	7,3 ↓	10,3 ↓	9,3 ↓
Resistência à compressão CO ₂ , 28 dias (MPa)	69,2	49,6 ↓	42,5 ↓	56,6 ↓	15,0 ↓	15,9 ↓	14,2 ↓
Resistência à compressão CO ₂ , 91 dias (MPa)	71,1	59,1 ↓	68,7 ↓	60,6 ↓	14,1 ↓	14,3 ↓	13,2 ↓
Resistência à flexão CO ₂ , 28 dias (MPa)	2,0	11,1 ↑	10,5 ↑	10,0 ↑	3,0 ↓	3,5 ↓	2,8 ↓
Resistência à flexão CO ₂ , 91 dias (MPa)	2,2	10,7 ↑	10,1 ↑	9,3 ↑	2,6 ↓	3,1 ↓	2,7 ↓
Absorção de água, 3 horas (kg/(m ² .min ^{0.5}))	0,014	0,23 ↓	0,40 ↓	0,30 ↓	0,88 ↓	0,44 ↓	0,72 ↓

Tabela 4.2 - Quadro resumo das famílias de CFRSU

Propriedade	Referência	CF-AN 70/24	CF-AN 70/48	CF-AN 90/24	CF-AR 70/24	CF-AR 70/48	CF-AR 90/24
Espalhamento (mm)	223	171/152 ↓	172/166 ↓	172/163 ↓	165 ↓	164 ↓	164 ↓
Massa volúmica (g/dm ³)	2248	1901/2004				1744 ↓	
Resistência à compressão, 7 dias (MPa)	43,9	1,6 ↓	2,3 ↓	3,2 ↓	2,3 ↓	3,8 ↓	8,6 ↓
Resistência à compressão, 28 dias (MPa)	55,2	2,8 ↓	5,2 ↓	5,9 ↓	2,5 ↓	3,6 ↓	9,5 ↓
Resistência à compressão, 91 dias (MPa)	66,2	5,5 ↓	7,7 ↓	9,2 ↓	2,8 ↓	3,2 ↓	8,1 ↓
Resistência à flexão, 7 dias (MPa)	5,3	0,87 ↓	1,14 ↓	1,64 ↓	0,72 ↓	0,71 ↓	2,05 ↓
Resistência à flexão, 28 dias (MPa)	6,9	1,55 ↓	2,13 ↓	3,16 ↓	0,69 ↓	0,64 ↓	1,43 ↓
Resistência à flexão, 91 dias (MPa)	6,8	2,63 ↓	3,33 ↓	3,85 ↓	0,76 ↓	0,69 ↓	1,99 ↓
Velocidade de ultra-sons, 7 dias (m/s)	4126	1982 ↓	2830 ↓	2068 ↓	1623 ↓	1543 ↓	2362 ↓
Velocidade de ultra-sons, 28 dias (m/s)	4586	2183 ↓	-	2379 ↓	1590 ↓	1860 ↓	2147 ↓
Velocidade de ultra-sons, 91 dias (m/s)	4565	-	-	-	-	-	-
Módulo de elasticidade, 7 dias (GPa)	35,6	6,3 ↓	6,7 ↓	6,7 ↓	3,7 ↓	3,5 ↓	4,3 ↓
Módulo de elasticidade, 28 dias (GPa)	38,4	8,8 ↓	10,6 ↓	9,8 ↓	3,2 ↓	2,1 ↓	3,7 ↓
Módulo de elasticidade, 91 dias (GPa)	40,7	10,6 ↓	12,6 ↓	12,7 ↓	3, ↓	2,7 ↓	4,6 ↓
Resistência à compressão CO ₂ , 28 dias (MPa)	69,2	16,3 ↓	22,1 ↓	24,2 ↓	4,2 ↓	8,9 ↓	8,2 ↓
Resistência à compressão CO ₂ , 91 dias (MPa)	71,1	16,8 ↓	21,3 ↓	27,5 ↓	8,8 ↓	4,4 ↓	9,7 ↓
Resistência à flexão CO ₂ , 28 dias (MPa)	2,0	5,8 ↑	6,7 ↑	5,9 ↑	1,1 ↓	1,6 ↓	2,1 ↑
Resistência à flexão CO ₂ , 91 dias (MPa)	2,2	5,6 ↑	7,1 ↑	6,7 ↑	2,4 ↑	1,5 ↓	2,0 ↓
Absorção de água, 3 horas (kg/(m ² .min ^{0,5}))	0,014	0,65 ↓	0,67 ↓	0,30 ↓	0,44 ↓	0,45 ↓	0,36 ↓

Referências

ASTM-E1876 (2015) Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. American Society for Testing and Materials, USA, 17 p.

Atiş CD, Görür EB, Karahan O, Bilim C, İlkentapar S & Luga E (2015) Very high strength (120MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. *Construction and Building Materials*, 96: 673-678.

Chen-Tan NW, Van Riessen A, LY CV & Southam DC (2009) Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(4): 881-887.

Elyamany HE, Abd Elmoaty AEM & Elshaboury AM (2018) Setting time and 7-day strength of geopolymer mortar with various binders. *Construction and Building Materials*, 187: 974-983.

EN-1015-1 (1999) Methods of test for mortar for masonry - Part 1: Determination of particle size distribution (by sieve analysis). Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 8 p.

EN-1015-2 (1999) Methods of test for mortar for masonry - Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 8 p.

EN-1015-3 (1999) Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 10 p.

EN-1015-6 (1999) Methods of test for mortar for masonry - Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 8 p.

EN-1015-11 (1999) Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 12 p.

EN-1097-3 (1998) Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 3: Determination of loose bulk density and voids. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 10 p.

EN-1097-6 (2013) Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 54 p.

EN-12504-4 (2004) Testing concrete. Determination of ultrasonic pulse velocity. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, Belgium, 18 p.

Fernandez-Jimenez A, García-Lodeiro I & Palomo A (2007) Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*, 42(9): 3055-3065.

- Kenai S (2018) 3 - Recycled aggregates. In: Siddique R & Cachim P (eds.) Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete. Woodhead Publishing.
- Li Z, He Z & Shao Y (2018) Early age carbonation heat and products of tricalcium silicate paste subject to carbon dioxide curing. *Materials*, 11(5): 730.
- LNEC-E391 (1993) Concrete: determination of carbonation resistance (in Portuguese). National Laboratory in Civil Engineering (LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil) Lisbon, Portugal, 2 p.
- LNEC-E393 (1993) Concrete: determination of water absorption by capillarity (in Portuguese). National Laboratory in Civil Engineering (LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil) Lisbon, Portugal, 2 p.
- LNEC-E398 (1993) Concrete: determination of drying shrinkage and expansion (in Portuguese). National Laboratory in Civil Engineering (LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil) Lisbon, Portugal, 2 p.
- Neno C, Brito Jd & Veiga R (2014) Using fine recycled concrete aggregate for mortar production. *Materials Research*, 17(1): 168-177.
- Nepomuceno M, Oliveira L & Lopes SMR (2012) Methodology for mix design of the mortar phase of self-compacting concrete using different mineral additions in binary blends of powders. *Construction and Building Materials*, 26(1): 317-326.
- Nuaklong P, Sata V & Chindapasirt P (2016) Influence of recycled aggregate on fly ash geopolymer concrete properties. *Journal of Cleaner Production*, 112, Part 4: 2300-2307.
- Pedro D, de Brito J & Evangelista L (2017) Structural concrete with simultaneous incorporation of fine and coarse recycled concrete aggregates: Mechanical, durability and long-term properties. *Construction and Building Materials*, 154: 294-309.
- Rodrigues F, Evangelista L & de Brito J (2013) A new method to determine the density and water absorption of fine recycled aggregates. *Materials Research*, 16: 1045-1051.
- Rosales J, Cabrera M, Beltrán MG, López M & Agrela F (2017) Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *Journal of Cleaner Production*, 154: 424-435.
- Severo CGS, Costa DL, Bezerra IMT, Menezes RR & Neves GA (2013) Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 8.2: 55-67.
- Shi XS, Collins EG, Zhao XL & Wang QY (2012) Mechanical properties and microstructure analysis of fly ash geopolymeric recycled concrete. *Journal of Hazardous Materials*, 237: 20-29.
- Silva RV, de Brito J & Dhir RK (2014) Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production. *Construction and Building Materials*, 65: 201-217.
- Zhu P, Chen K & Hu K (2019) Carbonation behavior of repeated recycled fine aggregate concrete under bending load. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 23(2): 729-736.

Lisboa, 18 Junho de 2019

Autores

Sofia Casanova

Engenheira Civil

Rui Vasco Silva

Investigador Doutorado

Jorge de Brito

Professor Catedrático