

**Argamassas produzidas através da activação alcalina de cinzas de fundo provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos: Optimização do activador alcalino**

**Ricardo Jorge Sequeiros Carvalho**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Civil**

Orientadores

Professor Doutor Jorge Manuel Calição Lopes de Brito

Doutor Rui Vasco Pacheco Santos da Silva

**Júri**

Presidente: Professora Doutora Maria Cristina de Oliveira Matos Silva

Orientador: Doutor Rui Vasco Pacheco Santos da Silva

Vogal: Professora Doutora Ana Paula Patrício Teixeira Ferreira Pinto França de Santana

**Maió 2019**



## Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.



## Resumo

O crescimento da população mundial tem aumentado a produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) e, conseqüentemente, a área de aterro. As cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos (CFRSU) são o principal resíduo resultante da incineração dos RSU e a sua utilização no sector da construção, como ligante, pode ajudar a diminuir as conseqüências negativas para o meio ambiente.

Neste estudo, que teve como objectivo utilizar as CFRSU como ligante, produziu-se argamassas activadas alcalinamente, nas quais a água foi substituída pelo activador alcalino (AA), constituído por água e NaOH ou, por vezes, estes dois com sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ). Em paralelo, produziu-se argamassas activadas alcalinamente com cinzas volantes (CV) como precursor e uma de cimento convencional como de referência. Os três tipos de argamassas produzidas foram comparados através de ensaios normalizados para compreender, nesta fase inicial da investigação das CFRSU, a diferença do comportamento entre estas, com relação líquido / ligante igual a 0,5. Por fim, foram analisadas, com ensaios mais aprofundados, argamassas de CFRSU com relação AA / CFRSU igual a 0,65, variando os constituintes no AA.

Durante a campanha experimental, verificou-se que a produção de gás, resultante das reacções entre o AA e os constituintes da CFRSU, foi prejudicial ao comportamento das argamassas, tornando-as porosas e mais fracas. Esta porosidade permitiu aos provetes carbonatarem rapidamente na câmara de carbonatação e proporcionou-lhes um aumento de resistência. Também foi notória a influência da cura, com humidades elevadas a terem efeitos negativos na durabilidade destas argamassas.

**Palavras-chave:** cinzas de fundo, resíduos sólidos urbanos, activação alcalina, NaOH, argamassas, porosidade.



## Abstract

The world population growth has increased the production of municipal solid waste (MSW) and, consequently, the landfill area. Municipal incinerator bottom ash (MIBA) is the main product resulting from the incineration of MSW and its use in the construction sector, as a binder, can help to reduce its negative environmental impacts.

In this study, the main objective of which was using MIBA as binder, alkali activated mortars were produced, in which the water was replaced by the alkaline activator (AA), consisting of water and NaOH or, sometimes, these two with silica gel ( $\text{SiO}_2$ ). In parallel, fly ash (FA) was used as the precursor in the preparation of alkali activated mortars and cement was also used for the production of the conventional control mortars. The three types of mortars were compared through standardized tests, to understand, at this early stage of the MIBA investigation, the difference between them, with liquid / binder ratio equal to 0.5. Finally, with more in-depth tests, MIBA mortars were analysed, with AA / MIBA ratio equal to 0.65, varying the constituents in AA.

During the experimental campaign, it was found that the gas production, resulting from the reactions between the AA and the constituents of the MIBA, was harmful to the performance of the mortars, making them porous and weaker. This porosity allowed the specimens to carbonate rapidly, in the carbonation chamber, which led to a strength increase. Also, high relative humidity curing resulted in negative effects on the durability of these mortars.

**Keywords:** bottom ashes, municipal solid waste, alkali activation, NaOH, mortars, porosity.



## Agradecimentos

Esta dissertação significa a conclusão de mais uma etapa na minha vida e devo um agradecimento a todas as pessoas que me apoiaram e ajudaram a chegar até aqui.

Em primeiro lugar, agradeço ao Prof. Jorge de Brito, por ter confiado em mim e me ter aceite como seu orientando. Foi a primeira pessoa em que pensei como orientador devido ao respeito, disciplina e rigor que emprega no seu trabalho.

Agradeço ao Dr. Rui Silva, por todo o apoio que me prestou e pelo seu empenho e dedicação. Ao longo do tempo, fez-me sentir como parte de uma equipa em busca de um objectivo em comum, ouvindo as minhas ideias e sugestões, aceitando várias e fazendo sempre críticas construtivas para que pudesse melhorar e evoluir.

Ao Prof. Manuel Francisco Pereira, agradeço pela sua dedicação, simpatia e disponibilidade para ajudar sempre que precisei. Em cada reunião aprendi algo novo, graças à sua facilidade e gosto em ensinar.

Aos meus colegas de laboratório Sofia, Rawaz e Yole, agradeço a ajuda nestes meses que passaram. O meu trabalho teria sido bem mais difícil sem eles. À Bruna e ao António, também quero agradecer os seus préstimos sempre que precisei e dizer que o trabalho no laboratório foi muito mais fácil na sua companhia. Um obrigado também ao João Pacheco, que sempre se mostrou disponível para ajudar.

Ao Sr. Francisco e ao Sr. Pedro, que no laboratório ajudaram sempre que foi necessário. Sem as suas instruções, teria sido muito difícil realizar esta investigação.

À Valorsul, por ter disponibilizado o material para desenvolver esta investigação.

Aos meus amigos, André, António, Pedro e Tiago, agradeço todo o apoio e companheirismo que me deram na minha jornada desde que entrei no Instituto Superior Técnico.

À minha namorada Filipa, agradeço o seu carinho, admiração e apoio incondicional. Foi o meu pilar durante este trajecto e sempre que precisei, esteve presente para ajudar e para dar uma palavra de conforto e confiança.

Um agradecimento especial ao meu pai Luís que, perante as dificuldades, sempre confiou e acreditou em mim, e à minha mãe Hermínia, que infelizmente não pode presenciar este dia, mas o sentido de responsabilidade e respeito que me imputou ajudou-me a chegar onde queria.

Com um sentimento de orgulho e dever cumprido, Muito Obrigado.



# Índice geral

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Considerações iniciais	1
1.2	Objectivos da dissertação	2
1.3	Estrutura e organização do trabalho	2
<b>2</b>	<b>Estado da arte</b>	<b>4</b>
2.1	Introdução	4
2.2	Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos	4
2.2.1	Incineração dos RSU	5
2.2.2	Tratamentos para a obtenção das CFRSU	5
2.2.2.1	Arrefecimento rápido	6
2.2.2.2	Moagem e separação das partículas	6
2.2.2.3	Separação dos metais ferrosos e não-ferrosos	6
2.2.2.4	Lavagem das CFRSU	6
2.2.2.5	Extracção e recuperação	7
2.2.2.6	Degradação natural e envelhecimento rápido	7
2.2.2.7	Solidificação e estabilização	7
2.2.2.8	Tratamento térmico	7
2.2.3	Características das CFRSU	7
2.2.3.1	Propriedades físicas	8
2.2.3.1.1	Dimensão e dureza das partículas de CFRSU	8
2.2.3.1.2	Densidade	8
2.2.3.1.3	Morfologia	9
2.2.3.1.4	Absorção de água	9
2.2.3.2	Propriedades químicas	9
2.2.3.2.1	Teor de óxidos	9
2.2.3.2.2	Mineralogia	10
2.2.3.2.3	Comportamento de lixiviação	10
2.3	Activador alcalino	10
2.3.1	Activação alcalina	11
2.3.2	NaOH (Hidróxido de sódio)	12
2.3.3	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (Silicato de sódio)	13
2.3.4	Acção do activador alcalino: Exemplo com CV	14
2.4	Ligantes com CFRSU	14
2.4.1	CFRSU como substituto parcial de cimento	14
2.4.2	CFRSU activada alcalinamente	15

2.5	Desempenho expectável das argamassas com CFRSU .....	18
<b>3</b>	<b>Campanha experimental.....</b>	<b>19</b>
3.1	Introdução.....	19
3.2	Plano experimental.....	19
3.3	Constituintes das argamassas .....	20
3.3.1	Água .....	20
3.3.2	Hidróxido de sódio.....	20
3.3.3	Sílica gel .....	20
3.3.4	Agregados naturais finos.....	20
3.3.5	Cimento .....	20
3.3.6	Cinzas volantes .....	21
3.3.7	Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos .....	21
3.3.8	Adjuvantes.....	21
3.4	Composição das argamassas .....	21
3.4.1	Argamassas de cimento.....	21
3.4.2	Activador alcalino.....	23
3.5	Identificação das argamassas.....	24
3.6	Produção das argamassas.....	25
3.6.1	Argamassas de referência.....	25
3.6.2	Argamassas com CFRSU .....	25
3.6.3	Argamassas com sílica no activador alcalino.....	25
3.7	Preparação dos provetes .....	26
3.8	Condições de cura.....	26
3.8.1	Argamassas de cimento.....	26
3.8.2	Argamassas activadas alcalinamente .....	27
3.9	Ensaio dos agregados.....	27
3.9.1	Massa volúmica e absorção de água.....	27
3.9.2	Massa volúmica aparente ou baridade .....	28
3.9.3	Análise granulométrica .....	29
3.10	Ensaio das CFRSU.....	30
3.10.1	Análise granulométrica do material em bruto.....	30
3.10.2	Análise granulométrica das CFRSU moídas no moinho pequeno.....	30
3.10.3	Análise granulométrica das CFRSU moídas no moinho grande.....	31
3.11	Ensaio da argamassa no estado fresco .....	31
3.11.1	Consistência por espalhamento .....	31
3.11.2	Massa volúmica.....	32
3.12	Ensaio da argamassa no estado endurecido .....	32
3.12.1	Módulo de elasticidade dinâmico .....	32
3.12.2	Ultra-sons .....	33
3.12.3	Resistência à flexão .....	34

3.12.4	Resistência à compressão .....	34
3.12.5	Absorção de água por capilaridade .....	35
3.12.6	Carbonatação .....	36
3.12.7	Retracção .....	37
<b>4</b>	<b>Apresentação e discussão dos resultados .....</b>	<b>38</b>
4.1	Introdução .....	38
4.2	Primeira fase - Propriedades dos materiais .....	38
4.2.1	Variação da distribuição granulométrica das CFRSU .....	38
4.2.2	Difracção de raios-X das CFRSU .....	39
4.2.3	Análise granulométrica dos agregados .....	40
4.2.4	Massa volúmica e massa volúmica aparente dos agregados .....	41
4.2.5	Absorção de água dos agregados .....	42
4.3	Segunda fase - Amassaduras experimentais (AEs) .....	42
4.3.1	AEs com CFRSU .....	42
4.3.1.1	Determinação do método de amassadura .....	42
4.3.1.2	Desenvolvimento da resistência mecânica .....	45
4.3.1.3	Melhoria da trabalhabilidade .....	47
4.3.1.4	Silicato de sódio no AA .....	49
4.3.2	AEs com CV .....	50
4.4	Terceira fase - Argamassas com relação líquido / ligante = 0,5 .....	52
4.4.1	Propriedades das argamassas no estado fresco .....	52
4.4.1.1	Consistência por espalhamento .....	52
4.4.1.2	Massa volúmica .....	53
4.4.2	Propriedades das argamassas no estado endurecido .....	53
4.4.2.1	Massa volúmica aparente .....	53
4.4.2.2	Módulo de elasticidade dinâmico .....	54
4.4.2.3	Ultra-sons .....	55
4.4.2.4	Resistência à flexão .....	55
4.4.2.5	Resistência à compressão .....	56
4.4.3	Comparação das CFRSU com AE8 .....	57
4.5	Quarta fase - Argamassas com relação líquido / ligante = 0,65 .....	58
4.5.1	Propriedades das argamassas no estado fresco .....	58
4.5.1.1	Consistência por espalhamento .....	58
4.5.1.2	Massa volúmica .....	59
4.5.2	Propriedades das argamassas no estado endurecido .....	60
4.5.2.1	Massa volúmica aparente .....	60
4.5.2.2	Módulo de elasticidade dinâmico .....	61
4.5.2.3	Ultra-sons .....	62

4.5.2.4	Resistência à flexão .....	63
4.5.2.5	Resistência à compressão.....	66
4.5.2.6	Retracção.....	69
4.5.2.7	Absorção de água por capilaridade .....	70
4.5.3	DRX das pastas.....	72
<b>5</b>	<b>Conclusões e desenvolvimentos futuros .....</b>	<b>76</b>
5.1	Considerações finais .....	76
5.2	Conclusões gerais .....	76
5.3	Propostas de desenvolvimentos futuros .....	79
	<b>Referências .....</b>	<b>81</b>
	<b>Anexos.....</b>	<b>A.1</b>

# Índice de tabelas

## Capítulo 2

Tabela 2.1: Absorção de água das CFRSU.....	9
---	---

## Capítulo 3

Tabela 3.1: Ensaio, material testado e normas utilizadas para a primeira fase da campanha experimental. ....	19
Tabela 3.2: Ensaio e normas das segunda, terceira e quarta fases. ....	19
Tabela 3.3: Composição química do cimento CEM I 42,5R, produzido pela Secil. ....	20
Tabela 3.4: Propriedades físicas do cimento CEM I 42,5R, produzido pela Secil. ....	20
Tabela 3.5: Composição química das cinzas volantes.....	21
Tabela 3.6: Composição química das CFRSU. ....	21
Tabela 3.7: Volumes dos agregados finos e de água por metro cúbico de argamassa.....	22
Tabela 3.8: Massa volúmica dos materiais. ....	23
Tabela 3.9: Quantidade dos materiais para um metro cúbico de argamassa. ....	23
Tabela 3.10: Concentrações de hidróxido de sódio em um quilograma de água. ....	23
Tabela 3.11: Família de argamassas da campanha experimental.....	24

## Capítulo 4

Tabela 4.1: Variação da distribuição granulométrica das CFRSU em função do tempo de moagem. ....	38
Tabela 4.2: Variação da distribuição granulométrica das CFRSU entre o moinho pequeno e o grande.....	39
Tabela 4.3: Distribuições granulométricas parciais das areias fina e grossa. ....	41
Tabela 4.4: Massas volúmicas dos agregados finos.....	42
Tabela 4.5: Baridades dos agregados finos.....	42
Tabela 4.6: Adjuvantes, CFRSU e procedimento das amassaduras na determinação do método de amassadura. ....	43
Tabela 4.7: Resultados da determinação do método de amassadura . ....	43
Tabela 4.8: Propriedades do AA utilizado na primeira amassadura experimental. ....	43
Tabela 4.9: Adjuvantes e CFRSU das amassaduras no desenvolvimento da resistência mecânica . ....	45
Tabela 4.10: Resultados do desenvolvimento da resistência mecânica.....	45
Tabela 4.11: Adjuvantes e CFRSU das amassaduras para a melhoria da trabalhabilidade. ....	47
Tabela 4.12: Variação do valor do espalhamento ao longo do tempo com a adição de AA.....	47
Tabela 4.13: Resultados da melhoria da trabalhabilidade. ....	47
Tabela 4.14: Resultados das AEs com CV. ....	51
Tabela 4.15: Relação água / ligante, percentagem de adjuvante utilizado e resultados do espalhamento. ....	52
Tabela 4.16: Massa volúmica das argamassas no estado fresco.....	53
Tabela 4.17: Altura e massa dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	53
Tabela 4.18: Massa volúmica aparente dos provetes CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	53
Tabela 4.19: Módulo de elasticidade dinâmico dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	54
Tabela 4.20: Velocidade de propagação das ondas ultra sônicas nos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	55

Tabela 4.21: Resistência à flexão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.....	56
Tabela 4.22: Resistência à compressão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	56
Tabela 4.23: Comparação entre CFRSU e AE8. ....	57
Tabela 4.24: Relação água / ligante, $M_{Na_2O} / M_{ligante}$ e resultados do espalhamento aos 15 e 60 minutos, sem sílica.....	58
Tabela 4.25: Relação água / ligante, $M_{Na_2O} / M_{ligante}$ , $M_{SiO_2} / M_{ligante}$ e resultados do espalhamento, com sílica. ....	58
Tabela 4.26: Massa volúmica das argamassas sem sílica no estado fresco. ....	59
Tabela 4.27: Massa volúmica das argamassas com sílica no estado fresco. ....	59
Tabela 4.28: Massa volúmica aparente aos 7, 28 e 92 dias. ....	61
Tabela 4.29: Módulo de elasticidade dinâmico aos 7, 28 e 91 dias. ....	62
Tabela 4.30: Ultra-sons aos 7, 28 e 91 dias. ....	63
Tabela 4.31: Resistência à flexão aos 7, 28 e 91 dias. ....	64
Tabela 4.32: Resistência à flexão aos 56 e 119 dias de provetes carbonatados. ....	65
Tabela 4.33: Resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias.....	66
Tabela 4.34: Resistência à compressão aos 56 e 119 dias de provetes carbonatados.....	68

## Capítulo 5

Tabela 5.1: Resultados das argamassas com relação líquido / ligante = 0,5.....	77
Tabela 5.2: Resultados das argamassas de CFRSU sem sílica e com relação líquido / ligante = 0,65. ....	77
Tabela 5.3: Resultados das argamassas de CFRSU com sílica e com relação líquido / ligante = 0,65. ....	78

## Anexos

Tabela A: Quantidades dos materiais para as amassaduras das fases 3 e 4 da campanha experimental ...	A.1
Tabela B: Quantidades do activador alcalino para cada amassadura.....	A.1
Tabela C: Composição química elementar da CFRSU.....	A.3
Tabela D: Composição dos óxidos da CFRSU.....	A.4
Tabela E: Variação dimensional das argamassas com CFRSU ( $\mu\text{m}/\text{mm}$ ). ....	A.5
Tabela F: Variação mássica média das argamassas com CFRSU no ensaio de absorção de água por capilaridade.....	A.5
Tabela G: Coeficientes de absorção capilar ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$ ).....	A.6

# Índice de figuras

## Capítulo 2

Figura 2.1: Principais fases e resíduos da incineração dos RSU.....	4
Figura 2.2: Diagrama processual de uma incineradora da Valorsul.....	5
Figura 2.3: Exemplo de um procedimento de tratamento das CFRSU.....	6
Figura 2.4: Distribuição granulométrica das CFRSU usada como cimento e agregado. ....	8
Figura 2.5: Modelo da formação do gel N-A-S-H.....	11
Figura 2.6: Quebra de ligações covalentes no ligante.....	12
Figura 2.7: Etapas do processo de activação alcalina. ....	12
Figura 2.8: Entalpia padrão de dissolução dos hidróxidos numa diluição infinita a 25°C.....	13
Figura 2.9: Variação da viscosidade da mistura alcalina com a quantidade de sílica. ....	14
Figura 2.10: Acção do activador alcalino nas CV. ....	15
Figura 2.11: Imagens SEM das partículas de CFRSU, CV e cimento. ....	18

## Capítulo 3

Figura 3.1: Solubilidade da sílica amorfa.....	24
--	----

## Capítulo 4

Figura 4.1: Comportamento hidrofóbico das CFRSU no início da análise granulométrica. ....	39
Figura 4.2: DRX das frações magnética e não magnética.....	40
Figura 4.3: DRX das CFRSU originais e das obtidas nos moinhos pequeno e grande. ....	41
Figura 4.4: Argamassa seca com aglomeração do material (a) e ensaio do espalhamento (b) da AE1. ....	44
Figura 4.5: Interior dos provetes das AE7 (a), AE8 (b) e AE9 (c).....	46
Figura 4.6: Aglomeração do material durante a amassadura (a) e ensaio do espalhamento (b) da AE9. ..	46
Figura 4.7: a) Molde com argamassa da AE9; b) provete da AE9 à esquerda e da AE8 à direita.....	47
Figura 4.8: Ensaio do espalhamento da AE10 (a) e mistura da AE11 (b). ....	48
Figura 4.9: Espaços de aprisionamento de gás abaixo da face livre do provete (a) e no interior (b) da AE12. ....	49
Figura 4.10: Eflorescências (a) e interior (b) do provete da AE13.....	50
Figura 4.11: Análise DRX dos sais obtidos nos provetes da AE13.....	50
Figura 4.12: Massa volúmica aparente dos provetes CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	54
Figura 4.13: Módulo de elasticidade dinâmico dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	54
Figura 4.14: Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	55
Figura 4.15: Interior dos provetes.....	55
Figura 4.16: Resistência à flexão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias. ....	56
Figura 4.17: Resistência à compressão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.....	57
Figura 4.18: Ensaio da consistência por espalhamento aos 15 minutos de 8M0. ....	59
Figura 4.19: Relação entre a altura dos provetes e o AA.....	60
Figura 4.20: Relação entre a massa dos provetes e o AA.....	60
Figura 4.21: Expansão após a colocação da argamassa com sílica no molde.....	61

Figura 4.22: Relação entre a massa volúmica aparente e o AA. ....	61
Figura 4.23: Relação entre o módulo de elasticidade dinâmico e o AA. ....	62
Figura 4.24: Relação da velocidade das ondas ultra-sónicas com o AA. ....	63
Figura 4.25: Variação da resistência à flexão com o tempo. ....	64
Figura 4.26: Variação da resistência à flexão de provetes carbonatados das famílias sem sílica com o tempo. ....	65
Figura 4.27: Variação da resistência à flexão de provetes carbonatados das famílias com sílica com o tempo. ....	65
Figura 4.28: Variação da resistência à compressão com o tempo. ....	67
Figura 4.29: Desintegração do provete da família 8M1 devido às eflorescências aos 7 dias de idade. ....	67
Figura 4.30: Variação da eflorescência das famílias com sílica aos 7 dias de idade nas famílias 8M1, 10M1 e 12M1. ....	68
Figura 4.31: Variação da resistência à compressão de provetes carbonatados das famílias sem sílica com o tempo. ....	68
Figura 4.32: Variação da resistência à compressão de provetes carbonatados das famílias com sílica com o tempo. ....	68
Figura 4.33: Variação dimensional das famílias sem sílica. ....	69
Figura 4.34: Variação dimensional das famílias com sílica. ....	69
Figura 4.35: Degradação dos provetes no ensaio de absorção capilar: 8M1, 8M0, 10M1, 10M0, 12M1 e 12M0. ....	71
Figura 4.36: Relação entre o coeficiente de absorção capilar, entre 10 e 90 minutos, com o AA. ....	71
Figura 4.37: Relação entre o coeficiente de absorção capilar, entre 10 e 4320 minutos, com o AA. ....	71
Figura 4.38: Lixiviação e degradação dos provetes no fim do ensaio; Esquerda: 8M0, 10M0 e 12M0; Direita: 8M1, 10M1 e 12M1. ....	72
Figura 4.39: Solubilidade de FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub> . ....	72
Figura 4.40: DRX dos sais resultantes das águas do ensaio de absorção de água por capilaridade. ....	73
Figura 4.41: Produção de gás durante a amassadura (a) e aumento de volume do provete (b). ....	73
Figura 4.42: DRX das pastas P10M0, P10M0-CAR e P10M1. ....	74

## Anexos

Figura A: Imagens microscópicas da CFRSU lavada, antes da moagem. ....	A.2
Figura B: Imagens moinho grande e do seu interior com a CFRSU. ....	A.2
Figura C: Variação granulométrica dos agregados finos e da CFRSU. ....	A.2

## Índice de acrónimos

<i>a/l</i>	Relação água / ligante
<i>AA</i>	Activador alcalino
<i>CFRSU</i>	Cinza de fundo de resíduos sólidos urbanos
<i>CIM / CP</i>	Cimento Portland
<i>CO<sub>2</sub></i>	Dióxido de carbono
<i>CV</i>	Cinzas volantes
<i>CVRSU</i>	Cinzas volantes de resíduos sólidos urbanos
<i>C-S-H</i>	Silicato de cálcio hidratado
<i>DRX</i>	Difracção a raio-X
<i>EFRX</i>	Espectrometria de fluorescência de raios-X
<i>EGAF</i>	Escória granulada de alto-forno
<i>M</i>	Fracção magnética
<i>NaOH</i>	Hidróxido de sódio
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	Óxido de sódio
<i>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></i>	Silicato de sódio
<i>N-A-S-H</i>	Aluminossilicato de sódio hidratado
<i>NM</i>	Fracção não magnética
<i>RSU</i>	Resíduos sólidos urbanos
<i>SiO<sub>2</sub></i>	Dióxido de silício



# 1 Introdução

## 1.1 Considerações iniciais

O ligante mais utilizado na indústria da construção é o cimento Portland (CP). Contudo, na sua produção, é consumida uma grande quantidade de energia e recursos naturais, gerando, como consequência, uma grande quantidade de gases de efeito de estufa (Nuaklong et al., 2016). Provis e van Deventer (2014) referem que a produção de CP requer altas temperaturas para decompor o calcário (carbonato de cálcio) para formar silicatos e aluminatos de cálcio reactivos, gerando CO<sub>2</sub>. Segundo Scrivener e Kirkpatrick (2008), 5 a 8% das emissões globais de CO<sub>2</sub> provêm da produção de cimento e mais de 1 m<sup>3</sup> de materiais cimentícios são produzidos por pessoa, todos os anos. Pela necessidade de inovar para reduzir o uso de CP, têm sido feitas diversas investigações a materiais como a escória granulada de alto-forno (EGAF), cinza volante (CV), calcário e sílica activa, considerados materiais cimentícios suplementares, para reduzir a quantidade de clínquer no ligante. Outra alternativa que tem vindo a ser investigada para substituir a utilização de CP é a produção de cimentos activados alcalinamente (CAA). Abdalqader et al. (2016) referem que estes materiais resultam da dissolução, num ambiente alcalino, de constituintes aluminossilicatos presentes em resíduos naturais ou industriais e demonstraram uma redução de 55 a 75% das emissões de CO<sub>2</sub>, comparativamente com CP. Davidovits (1994) indica que estes cimentos têm a capacidade de imobilizar os elementos perigosos dos resíduos na sua estrutura tridimensional, controlando a sua concentração nos produtos lixiviados e mantendo os efeitos nocivos para a saúde abaixo dos limites. Outra das características mencionadas pelo investigador é a resistência ao ataque de ácidos, mantendo-se estável com uma perda de 5 a 8% da massa, impedindo a lixiviação de ferro, cobalto, cádmio, níquel, zinco, chumbo, arsénio, rádio e urânio, enquanto cimentos Portland geralmente são destruídos num ambiente acidificado. Os cimentos geopoliméricos, como Davidovits (1994) os denomina, podem ter um endurecimento rápido, chegando a desenvolver nas primeiras 4 horas, a 20 °C, uma resistência à compressão entre 15 e 20 MPa e entre 70 e 100 MPa aos 28 dias. Um dos mecanismos de endurecimento indicado pelo investigador envolve uma reacção química entre óxidos aluminossilicatos e polissilicatos alcalinos, gerando ligações poliméricas Si-O-Al. Torgal e Jalali (2009) também mencionam que os ligantes activados alcalinamente são estáveis a altas temperaturas e que têm um bom desempenho na resistência ao fogo. Além disso, referem que a activação alcalina pode ser efectuada em vários materiais, como caulino e metacaulino, EGAF e CV. Já Provis (2009) indica que os activadores alcalinos mais utilizados são os hidróxidos de sódio e potássio principalmente, e os silicatos de sódio.

Actualmente, outro dos problemas existentes na sociedade é o aumento da produção de resíduos sólidos urbanos (RSU). Silva et al. (2017) referem que, em 2012, a produção mundial de RSU foi cerca de 1,3 mil milhões de toneladas e que, para 2025, esse valor pode chegar a 2,2 mil milhões, representando 1,42 kg/pessoa.dia. Entre 85% e 95% dos produtos resultantes da incineração de RSU são cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos (CFRSU). Portanto, vários países da União Europeia têm tomado medidas, como melhoria das tecnologias de tratamento de resíduos, taxas e impostos, para mostrar que as CFRSU podem ser uma alternativa aos recursos naturais. Lynn et al. (2017) também referem que o tratamento dos RSU, nos 28 países da União Europeia, consistiu em 28% depositado em aterro,

28% reciclado, 27% incinerado e 16% decomposto em 2013, e indicaram que, perto de 16 milhões de toneladas de CFRSU são produzidas por ano, no espaço Europeu. A procura de mais materiais para substituir o uso do CP e, assim, diminuir o impacto ambiental e preservar os recursos naturais, levou à introdução das CFRSU no estudo dos ligantes activados alcalinamente. Silva et al. (2017) referem que este material é normalmente constituído por aluminossilicatos e esta aplicação também permite valorizá-lo e reduzir a sua quantidade depositada em aterros.

Os recursos naturais são limitados e o sector da construção tem um grande impacto negativo no ambiente. Somando aos problemas anteriores os relacionados com o espaço ocupado pelos materiais depositados em aterro, é importante desenvolver alternativas mais sustentáveis. Assim, uma das estratégias de gestão de resíduos é a reutilização da CFRSU em sub-bases de pavimentos rodoviários (Lynn et al., 2017) e em materiais de construção. Dessa forma, é necessário conhecer as características da cinza e a área de aplicabilidade.

## **1.2 Objectivos da dissertação**

O propósito desta dissertação consiste em avaliar o desempenho das argamassas com CFRSU e diferentes activadores alcalinos (i.e. variação da concentração molal de NaOH e introdução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  em algumas misturas), explorando as características das CFRSU e optimizando a solução alcalina, para obter um produto estável e com ligações fortes. Nesta dissertação, também se pretendeu comparar o comportamento destas argamassas com as de cimento e cinzas volantes activadas alcalinamente, com o intuito de compreender qual o posicionamento deste material entre os ligantes mais utilizados, nesta fase inicial da sua investigação.

## **1.3 Estrutura e organização do trabalho**

A dissertação está dividida em cinco capítulos, de modo a organizar toda a informação recolhida em vários estudos, como a obtida nesta investigação. Na introdução, primeiro capítulo, o tema da dissertação e as razões da sua escolha são apresentados, assim como os objectivos e a organização do trabalho.

No segundo capítulo, o estado da arte, é apresentada a informação recolhida em elementos fiáveis, como trabalhos publicados internacionalmente, livros e dissertações. Este método permitiu conhecer e analisar as características da CFRSU e a sua utilização tanto como ligante activado alcalinamente, como substituto do cimento, e o procedimento usual da activação alcalina. O conhecimento adquirido nesta parte ajudou a compreender os resultados obtidos na campanha experimental.

A terceira parte da investigação (capítulo 3 - campanha experimental) apresenta o plano experimental, assim como os materiais utilizados na produção das argamassas e a identificação de cada uma. O cálculo das quantidades, baseado na proposta de Nepomuceno (2005), e os ensaios das argamassas, tanto no estado fresco, como no endurecido e segundo as normas existentes em Portugal e na Europa, também são explicados neste capítulo. Toda a campanha experimental foi realizada no Laboratório de Construção, do Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georrecursos (DECivil) e no Laboratório de Mineralogia e Petrologia (LAMPIST), do Instituto Superior Técnico de Lisboa.

Depois de concluir a campanha experimental, organizou-se os resultados obtidos e fez-se a sua análise no capítulo 4 - apresentação e discussão dos resultados. Neste capítulo, são feitas comparações com os resultados da literatura apresentada no capítulo 2 e por outros que foi necessários prever,

devido à pouca informação existente sobre a utilização de 100% da CFRSU como ligante em argamasas activadas alcalinamente.

Por fim, no quinto e último capítulo da dissertação (conclusões e desenvolvimentos futuros), a informação mais importante obtida no capítulo 4 é apresentada, destacando-se os resultados de maior relevância. Como o estudo da CFRSU como ligante é muito recente, também são apresentadas propostas para desenvolvimentos futuros, com base na investigação efectuada nesta dissertação.

## 2 Estado da arte

### 2.1 Introdução

Este capítulo tem o intuito de apresentar a informação recolhida em publicações internacionais sobre as CFRSU e o processo da activação alcalina. Primeiro, são identificados a origem e os processos pelos quais as CFRSU passam até chegar ao produto final, permitindo conhecer as suas características e a viabilidade do seu uso com ligante activado alcalinamente. Em seguida, descreve-se o processo da activação alcalina, baseado em vários estudos com ligantes diferentes, e apresentam-se o hidróxido e o silicato alcalinos mais utilizados na produção do activador alcalino (AA), identificando-se as características e inconvenientes do seu uso. Por fim, são apresentados resultados de estudos sobre a utilização das CFRSU como ligante.

A utilização das CFRSU como ligante é uma investigação recente, fazendo com que, neste momento, os estudos realizados sejam apenas como substituto parcial, tanto do cimento como de ligantes activados alcalinamente. No entanto, permitem identificar tendências e características das CFRSU.

### 2.2 Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos

As CFRSU são o principal resíduo produzido através da incineração dos RSU. Estes resíduos têm como principal constituinte os resíduos domésticos mas, dependendo das políticas locais de recolha e armazenamento, também podem conter resíduos perigosos e industriais. Segundo a Directiva de Aterro da União Europeia, resíduos municipais originais são provenientes de habitações e outros semelhantes, devido à sua natureza e composição, e consistem principalmente em matéria orgânica, papel, cartão, plásticos, vidro e metais (Dhir et al., 2018a).

O processo de incineração dos RSU permite uma redução de massa de 70% e de volume de 90%, representando as CFRSU 80% a 90% dos resíduos. O restante é constituído por cinzas volantes (CVRSU) e gases de combustão, que passam através dos sistemas de recuperação de energia e de controlo de poluição de ar. Com uma tonelada de RSU, é possível produzir cerca de ¼ de tonelada de CFRSU (Dhir et al., 2018a).

O tratamento térmico dos resíduos possibilita a recuperação da energia térmica resultante da incineração, reduzindo os custos através da produção de electricidade ou usando o calor nos processos tecnológicos ou como fonte adicional no aquecimento urbano (Kowalski et al., 2017).

Independentemente do tipo de incineradora utilizada, é possível esquematizar as principais fases da incineração dos RSU e os resíduos resultantes, devido à configuração semelhante em todas as instalações (Figura 2.1).

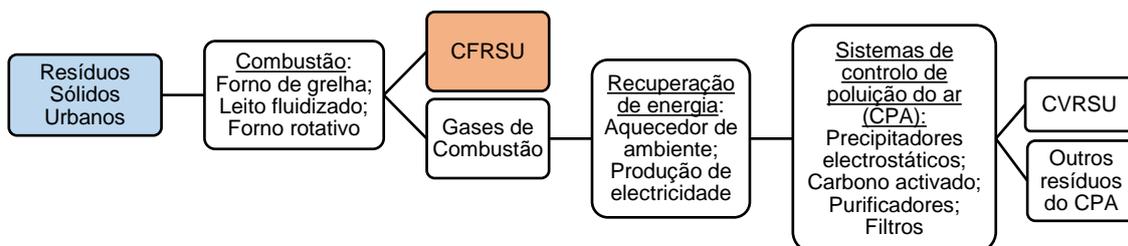


Figura 2.1: Principais fases e resíduos da incineração dos RSU. Adaptado de Dhir et al. (2018a).

## 2.2.1 Incineração dos RSU

As CFRSU utilizadas nesta dissertação foram cedidas pela empresa multimunicipal Valorsul. Segundo a Valorsul (2016), a empresa presta serviços, como valorização e tratamento de resíduos, e fornece produtos, entre eles electricidade e recicláveis, a cerca de 1,6 milhões de pessoas, distribuídas por 19 concelhos.

Os resíduos da recolha indiferenciada, ou seja, os depositados em contentores tradicionais e que não podem ser reciclados são incinerados na central de tratamento de resíduos sólidos urbanos (CTRSU) da Valorsul (Puna e Baptista, 2008).

A Valorsul (2016) refere que o calor resultante da queima dos RSU é reconvertido em energia eléctrica que é exportada para a rede nacional. Puna e Baptista (2008) mencionam que os RSU são incinerados com temperaturas entre 900 e 1200 °C e cerca de 80% da energia produzida é exportada e 10 a 15% chega para auto-sustentar a própria central.

Da incineração, também resultam gases de combustão, CVRSU e CFRSU. Os primeiros são tratados por processos físico-químicos, a CVRSU passa por um processo de maturação para, no futuro, ser depositada em aterros, e CFRSU é encaminhada para a instalação de tratamento e valorização de escórias (ITVE) para ser sujeita a um processo de valorização. Esse procedimento consiste, na primeira fase, na sua maturação através da estabilização e inertização, e, depois, na separação em inertes, materiais ferrosos e não-ferrosos (Puna e Baptista, 2008). Todo o processo mencionado, desde a incineração dos RSU indiferenciados ao destino dos produtos resultantes, está esquematizado na Figura 2.2. Os metais têm como destino a reciclagem e as CFRSU valorizadas podem ser utilizadas como agregado artificial para camadas não ligadas de base e sub-base de pavimentos rodoviários ou como cobertura de resíduos urbanos (RU) nos aterros sanitários, em vez de terra de cobertura (Valorsul, 2016).

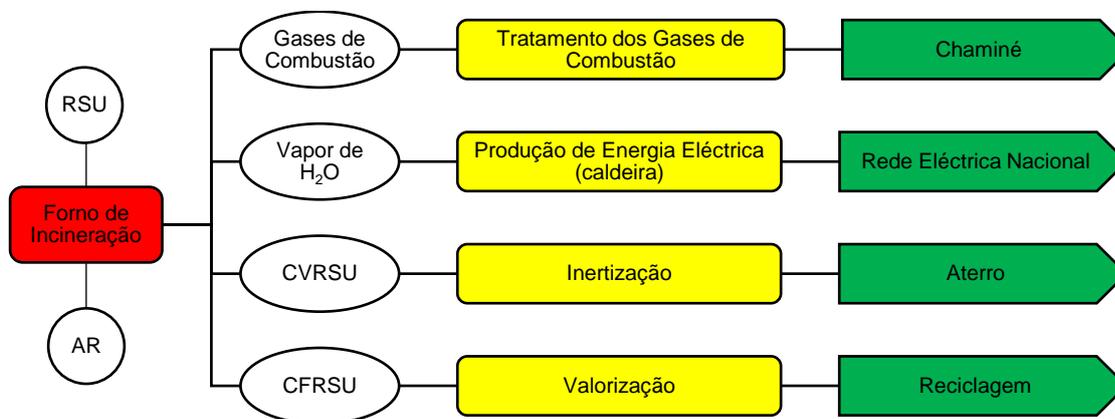


Figura 2.2: Diagrama processual de uma incineradora da Valorsul. Adaptado de Puna e Baptista (2008).

## 2.2.2 Tratamentos para a obtenção das CFRSU

A futura aplicação das CFRSU depende dos tratamentos escolhidos após a incineração. Dhir et al. (2018a) referem que existem diferentes procedimentos de tratamento, influenciando, consequentemente, as características das CFRSU. A existência dos diversos processos deve-se a políticas de gestão de resíduos diferentes em cada país, hábitos culturais diferentes, sistemas de incineração variáveis, entre outros. Na Figura 2.3, apresenta-se um fluxograma de um procedimento geral de tratamentos das

CFRSU, podendo estes serem aplicados mais de uma vez, em sequências diferentes ou nem sequer utilizados.

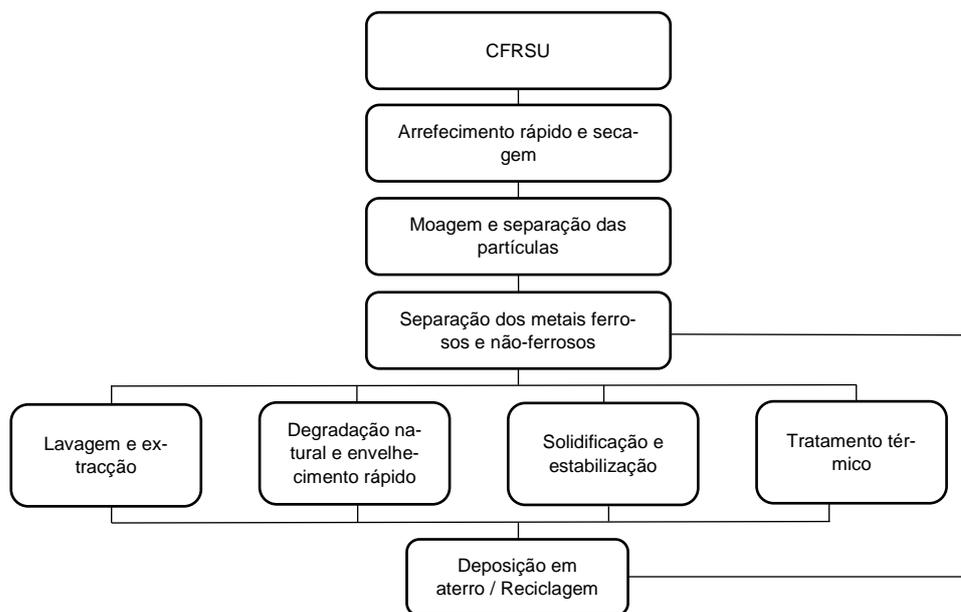


Figura 2.3: Exemplo de um procedimento de tratamento das CFRSU. Adaptado de Dhir et al. (2018a).

### 2.2.2.1 Arrefecimento rápido

Este processo afecta as características das CFRSU, podendo alterar a distribuição do tamanho das partículas, aumentar a área da superfície específica, reduzir o pH e os sais solúveis, além de levar à formação de hidróxido de cálcio. Pode ser necessário armazenar a cinza no exterior devido ao elevado teor de humidade do material (Dhir et al., 2018a).

### 2.2.2.2 Moagem e separação das partículas

Para aplicações no cimento ou betão, o processo de moagem é necessário para reduzir o tamanho das partículas, enquanto, para camadas de base e sub-base de pavimentos pode bastar a peneiração. No entanto, é necessário remover as partículas maiores (> 50 mm) e processá-las separadamente para extrair resíduos orgânicos parcialmente queimados e metais ferrosos e não ferrosos valiosos. No entanto, as partículas mais finas das CFRSU, estando separadas das restantes, potenciam a lixiviação do material (Dhir et al., 2018a).

### 2.2.2.3 Separação dos metais ferrosos e não-ferrosos

A recuperação dos metais ferrosos (e.g. latas, porcas, parafusos) e não-ferrosos (e.g. alumínio, cobre e zinco) permite melhorar as propriedades das CFRSU para usos futuros, mas não é possível removê-los completamente da constituição da cinza (83-85% de recuperação para metais ferrosos e 61-73% para não-ferrosos). Além disso, como estes materiais podem ser reciclados, têm valor de mercado (Dhir et al., 2018a).

### 2.2.2.4 Lavagem das CFRSU

Usando a água como agente de lixiviação, esta permite remover sais solúveis, cloretos, sulfatos, álcalis, metais pesados e matéria orgânica, melhorando a qualidade das CFRSU. Utilizar 7 a 8 litros de água por quilograma de CFRSU ou 15 minutos de tempo de lavagem com o rácio líquido / sólido igual

a 5, são considerados tratamentos eficientes (Dhir et al., 2018a). Este tipo de tratamento tem como desvantagem o consumo excessivo de água.

#### **2.2.2.5 Extracção e recuperação**

Este processo é necessário para tratar a água do processo anterior, que fica bastante contaminada, devido aos metais pesados ou matéria orgânica que foram extraídos da cinza para maximizar os benefícios ambientais e os recursos provenientes da incineração dos resíduos sólidos urbanos (Dhir et al., 2018a).

#### **2.2.2.6 Degradação natural e envelhecimento rápido**

É necessário armazenar as CFRSU por um certo período de tempo (depende da utilização futura), para permitir as reacções de biodegradação da matéria orgânica, reacções de carbonatação entre o material alcalino na cinza e o dióxido de carbono, resultando em carbonatos, um pH menor e reacções de hidratação, formando um material mais estável. Na degradação natural, a cinza é armazenada em depósitos em contacto com o ar, enquanto, para o envelhecimento acelerado, método menos aplicado, as CFRSU são colocadas em câmaras de carbonatação, para diminuir a duração do tratamento de meses para dias. Este processo não permite reduzir a lixiviação de sais altamente solúveis, mas provoca uma diminuição da lixiviação de metais pesados (Dhir et al., 2018a).

#### **2.2.2.7 Solidificação e estabilização**

A solidificação permite obter um material sólido e homogéneo, aprisionando os vestígios dos elementos mais perigosos no interior da matriz. A estabilização da cinza traduz-se numa alteração química que reduz a sua solubilidade. O material mais utilizado neste processo é o cimento, que permite formar uma matriz monolítica sólida e modificar uma parte dos metais pesados em compostos insolúveis (Dhir et al., 2018a).

#### **2.2.2.8 Tratamento térmico**

Este tratamento das CFRSU, a temperaturas mais elevadas, tem como objectivo obter um material estável, mais denso, menos poroso e de maior resistência, reduzindo a capacidade de lixiviação dos constituintes perigosos e aumentando a reactividade. Tal deve-se às partículas da cinza que sofrem alterações químicas, originando ligações entre elas, e à destruição da matéria orgânica ainda existente, diminuindo o volume (Dhir et al., 2018a).

### **2.2.3 Características das CFRSU**

No estudo realizado por Hu et al. (2011), a composição química, o pH e o grau de lixiviação das CFRSU dependem do conteúdo que entra na câmara de incineração. Existindo resíduos de esgoto, produtos electrónicos e eléctricos, PVC, entre outros na constituição dos RSU, observa-se um aumento da concentração de metais pesados, em certas fracções, nas CFRSU. Segundo Rendek et al. (2007), a tecnologia de combustão e as condições de armazenamento também influenciam as propriedades físicas e químicas das CFRSU. Entre 83% e 89% do peso das cinzas reside nos elementos Si, Ca, Al, Fe, Na e Mg, mas a quantidade destes elementos pode variar de cinza para cinza, dependendo das composições de entrada dos resíduos. A matéria orgânica residual varia consoante a tecnologia utilizada na combustão dos resíduos e, conseqüentemente, o comportamento de lixiviação e biodegradação é afectado. Um maior tempo de armazenamento permite que as reacções de carbonatação ocorram até que o material fique em equilíbrio com o CO<sub>2</sub>, fazendo com que o pH diminua. Estas reacções devem-se à água existente nos poros da cinza, ao CO<sub>2</sub> e ao Ca dissolvido pelo processo. Rendek et al. (2007) também afirmam que é possível discernir a reactividade das cinzas de fundo com o dióxido

de carbono através da relação Ca/Si. Com os silicatos a predominar a matriz da cinza, a relação Ca/Si é baixa, tendo como consequência uma baixa disponibilidade de Ca e um baixo potencial de carbonatação. Assim, através da separação dos resíduos antes de introduzi-los na câmara de incineração, é possível diminuir a variabilidade das composições e propriedades das CFRSU.

### 2.2.3.1 Propriedades físicas

#### 2.2.3.1.1 Dimensão e dureza das partículas de CFRSU

As CFRSU são um material heterogêneo que contém na sua composição compostos de vidro fragmentado, partículas cerâmicas, pedras, metais e matéria orgânica não queimada. Depois do tratamento térmico, esta cinza, podendo conter partículas até 100 mm de dimensão, é peneirada para remover as partículas acima de 20 a 50 mm. Por fim, a sua utilização final define a dimensão das partículas. Usando as CFRSU como agregado fino, estas são peneiradas, mas, utilizando como um componente cimentício, passam por um processo de moagem (Dhir et al., 2018b).

Observando a Figura 2.4, as CFRSU apresentam uma distribuição da dimensão das partículas semelhante ao cimento Portland quando são moídas e comparável a agregados quando são apenas peneiradas. As partículas de maior dimensão podem ser utilizadas como material de base não consolidado na construção de estradas.

Dhir et al. (2018b) também referem a presença de metais na composição das CFRSU que, normalmente, têm elevada dureza e, por isso, podem afectar negativamente a moagem. No entanto, é possível aplicar tratamentos de remoção de metais ferrosos e não-ferrosos e aproveitar os que são valiosos.

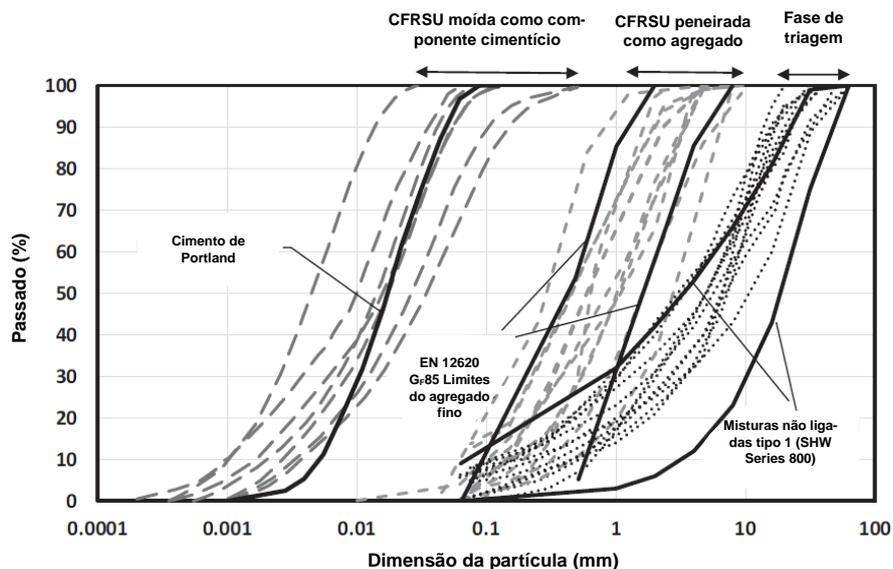


Figura 2.4: Distribuição granulométrica das CFRSU usada como cimento e agregado. Adaptado de Dhir et al. (2018b).

#### 2.2.3.1.2 Densidade

Segundo Dhir et al. (2018b), após a moagem das CFRSU, as partículas resultantes são mais finas, compactas e menos porosas, o que faz com que a densidade aumente, comparativamente com CFRSU usadas como agregado fino. Confrontando com a densidade do cimento, que geralmente ronda 3150 kg/m<sup>3</sup>, as CFRSU apresentam um valor inferior, à volta de 2630 kg/m<sup>3</sup>.

Os resultados obtidos no cálculo da densidade aparente por vários investigadores e reunidos em Dhir et al. (2018b) variam entre 510 e 2000 kg/m<sup>3</sup>, sendo o valor médio de 1285 kg/m<sup>3</sup>. A razão entre a densidade

aparente e a massa volúmica é baixa devido às CFRSU serem um material poroso, existindo espaços vazios preenchidos com ar entre as partículas numa massa por unidade de volume de material solto.

### 2.2.3.1.3 Morfologia

As CFRSU são um material com partículas de textura rugosa irregular e angular e os processos de tratamento da incineração formam bolhas de gás tornando a microestrutura porosa (Dhir et al., 2018b). Mas, como demonstrado por Chang e Wey (2006), aumentando o tempo de tratamento dos resíduos sólidos dentro do forno, a formação dos cristais da cinza de fundo melhora, tornando as superfícies mais lisas.

### 2.2.3.1.4 Absorção de água

Estas partículas, sendo rugosas, porosas e com áreas superficiais específicas elevadas, apresentam uma capacidade de absorção de água elevada. Nos resultados descritos em Dhir et al. (2018b), com a utilização de partículas das CFRSU do tamanho de agregados finos e grossos, a absorção de água das partículas finas mostrou ser ligeiramente maior do que a das grossas, devido, possivelmente, à maior superfície específica. Os mesmos resultados mostram uma absorção média elevada de 9,3%, levando a um maior cuidado na sua aplicação, podendo ser necessário aumentar a quantidade de água na sua utilização (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Absorção de água das CFRSU. Adaptado de Dhir et al. (2018b).

Dimensão das partículas de CFRSU	Número de amostras	Absorção, %	
		Média	Varição
Agregado grosso	19	9,0	7,2 - 15,0
Agregado fino	7	10,1	2,2 - 17,3

## 2.2.3.2 Propriedades químicas

### 2.2.3.2.1 Teor de óxidos

As CFRSU têm na sua composição óxidos que influenciam a sua utilização e, após a moagem, apresentam uma forma reactiva. Os principais óxidos presentes nas CFRSU apresentam similaridades com os que são encontrados em materiais cimentícios. Dhir et al. (2018b) apresentam valores médios de teor dos óxidos com maior predominância nas CFRSU, representando o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) 37,4%, o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) 22,2%, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 10,2% e o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 8,3%. Em menor quantidade, existem o óxido de sódio (2,8%), o óxido sulfúrico (2,7%), o pentóxido de fósforo (2,3%), o óxido de magnésio (2,0%) e o óxido de potássio (1,4%).

A matéria-prima do cimento Portland, segundo Gomes et al. (2013), é composta por  $\text{CaO}$  (entre 60% e 69%),  $\text{SiO}_2$  (17% - 25%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2% - 9%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,5% - 6,0%). As CFRSU podem, assim, também ser usadas como matéria-prima para a produção de clínquer do cimento.

O diagrama ternário de Dhir et al. (2018b) contém, nos seus três eixos, os principais óxidos,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A composição média das CFRSU encontra-se entre as regiões hidráulica latente e pozolânica e é, em média, 70% do teor total de óxido da cinza. Este valor depende da variabilidade dos RSU introduzidos na incineradora, que influencia a quantidade de  $\text{SiO}_2$  reactiva, das políticas de gestão de resíduos, das questões culturais e económicas.

O alumínio presente na cinza tem a capacidade de se ligar aos cloretos, melhorando a resistência do betão ao ataque destes, mas, em contrapartida, em condições alcalinas, a fracção metálica pode levar a reacções de expansão. O resultado das reacções é o hidrogénio no estado gasoso, que provoca um comportamento expansivo nas misturas de betão. No entanto, é difícil conhecer a quantidade de

alumínio na cinza, apesar de ser possível avaliá-la indirectamente através da expansão que ocorre nos elementos de betão (Dhir et al., 2018b).

#### **2.2.3.2.2 Mineralogia**

A composição mineralógica das CFRSU varia consoante os processos de tratamento que a cinza passa, como a exposição ao ambiente, hidrólise, hidratação, dissolução / precipitação, carbonatação, entre outros. Estas alterações mineralógicas podem prejudicar as propriedades da cinza, afectando a lixiviação (Astrup et al., 2016).

Dhir et al. (2018b) referiram que, na composição das CFRSU, é possível encontrar silicatos, aluminatos, aluminossilicatos, sulfatos, óxidos, fosfatos e sais. O mineral mais abundante é o quartzo, sendo também frequente encontrar calcite, hematite, magnetite e gehlenite.

Estas cinzas são um material que apresenta algum grau de reactividade, permitindo ser utilizadas como um componente cimentício quando combinadas com uma composição de óxido, devido à sua parte amorfa. Estudos efectuados com as CFRSU demonstraram que os teores amorfos variam entre 31 e 67% (Dhir et al., 2018b).

#### **2.2.3.2.3 Comportamento de lixiviação**

Astrup et al. (2016) referiram que a lixiviação dos sais altamente solúveis, como Na, K e Cl, está directamente relacionada com a sua quantidade e disponibilidade na constituição das CFRSU. Os autores também fazem alusão à lixiviação dos elementos inorgânicos, onde indicam que esta depende pouco das condições de incineração e da composição dos RSU, mas é influenciada, directamente, pelas reacções de dissolução / precipitação e pela interacção dos elementos com superfícies reactivas (principalmente para óxidos e hidróxidos de Fe e Al) com a matéria orgânica existente nas CFRSU.

### **2.3 Activador alcalino**

Os ligantes alcalinos têm vindo a ser estudados desde o século XX por vários investigadores, através da análise de construções históricas devido ao cimento utilizado, que apresenta uma excelente durabilidade. Krivenko (2017) refere que a maior quantidade de componentes de metais alcalinos contidos nestes cimentos antigos, em comparação com os cimentos Portland utilizados hoje em dia, é a razão da durabilidade das construções históricas. Estes cimentos são compostos por aluminossilicatos cálcicos hidratados, semelhantes aos zeólitos naturais com silicatos de cálcio hidratados presentes na crosta terrestre, que apresentam maior estabilidade e resistência aos agentes atmosféricos. Estudos experimentais, mencionados no mesmo artigo, também demonstraram que hidróxidos e sais de metais alcalinos reagem com minerais de argila, vidros de aluminossilicatos e substâncias cristalinas de origem natural e artificial, formando produtos semelhantes aos minerais naturais do tipo zeólito e mica.

O cientista Victor Glukhovsky, em 1957, foi o primeiro investigador a descobrir a possibilidade de fazer um material ligante usando aluminossilicatos com baixo teor de cálcio ou sem cálcio e soluções de metais alcalinos, chamando a esses ligantes “solo-cimento” devido à sua semelhança aos minerais naturais. A sua ideia baseou-se na suposição de que os elementos do primeiro grupo da tabela periódica, os metais alcalinos Li, Na, K, Rb e Cs, e os elementos do segundo grupo, os metais alcalino-terrosos Mg, Ca, Sr e Ba, apresentam propriedades de ligação hidráulica semelhantes. Mais tarde, Joseph Davidovits produziu ligantes obtidos da activação alcalina, juntando álcalis com uma mistura queimada de caulinita, calcário e dolomita. A estes ligantes deu o nome de geopolímeros por terem

uma estrutura semelhante a polímeros. Já P. Krivenko, através da sua investigação, revela que, em condições de alta concentração alcalina, os sais de metais alcalinos, semelhantes a silicatos, aluminatos e aluminossilicatos, reagem em meio aquoso alcalino (Krivenko, 2017).

Segundo Davidovits (1994), os geopolímeros são semelhantes a zeólitos, pelo que também têm a capacidade de imobilizar elementos perigosos dentro da sua estrutura tridimensional, impedindo a lixiviação destes. Outra das características deste material é a sua baixa permeabilidade devido à sua matriz sólida e monolítica. A sua durabilidade pode ser indicada através da análise de cimentos zeolíticos utilizados em betões e argamassas de construções históricas, que demonstram ter resistência à erosão.

### 2.3.1 Activação alcalina

Vários investigadores estudaram ligantes activados alcalinamente utilizando diferentes materiais como ligantes (cinzas volantes, escória, metacaulino, entre outros) e activadores alcalinos (por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, etc.), existindo várias opiniões sobre o processo de activação alcalina.

Glukhovsky, com base na sua investigação, decidiu dividir os cimentos activados alcalinamente em três tipos: com alto teor de cálcio, com baixo teor de cálcio e híbrido, com mistura de dois ou mais ligantes. As cinzas volantes do tipo F, com baixo teor de CaO, são usadas como matéria-prima de aluminossilicatos. Estas cinzas representam, assim, os cimentos activados alcalinamente com baixo teor de cálcio. Da sua reacção com o activador alcalino com sódio resulta o polímero inorgânico alcalino com estrutura tridimensional N-A-S-H (Aluminossilicato de Sódio Hidratado) ou “geopolímero”, representado na Figura 2.5, considerado como um precursor de zeólitos. A escória activada alcalinamente é um exemplo de cimentos activados alcalinamente com alto teor de cálcio, com  $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  representando mais de 70% do peso total dos constituintes do ligante e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  menos de 20%. O principal produto de reacção é formado nos estados mais cedo da hidratação e denomina-se C-S-H (silicato de cálcio hidratado). Os produtos alcalinos N-A-S-H e C-(N)-A-S-H (resulta da substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$ ) são formados mais lentamente devido ao processo de cristalização ser mais demorado (Krivenko, 2017).



Figura 2.5: Modelo da formação do gel N-A-S-H. Adaptado de Krivenko (2017).

O diagrama ternário de Dhir et al. (2018b) demonstra que as CFRSU têm um valor médio de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abaixo de 20%, mas  $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  representa, em média, 59,6% da massa, ficando abaixo do valor definido por Glukhovsky, em 1979, e mencionado em Krivenko (2017) para cimentos activados alcalinamente com alto teor de CaO.

Krivenko (2017) identifica três fases no procedimento de activar alcalinamente os ligantes. Na primeira fase, há uma destruição das ligações covalentes (Si-O-Si, Al-O-Al e Al-O-Si) através do aumento do pH da mistura, para valores entre 9 e 12, com a introdução de metais alcalinos. Com a quebra das ligações covalentes, obtém-se uma solução com catiões e aniões numa fase coloidal (Figura 2.6). A

etapa seguinte consiste na ligação dos cátions dos metais alcalinos com os aniões  $\equiv\text{Si-O}^-$ , neutralizando-os nos processos de policondensação (reações de polimerização). Por fim, a última fase envolve o processo de formação da estrutura. Sendo assim, os cátions alcalinos participam em todas as fases, desde a quebra de ligações covalentes, impedem reações de reversão, neutralizando os aniões  $\equiv\text{Si-O}^-$ , e ajudam nos processos de condensação da estrutura.

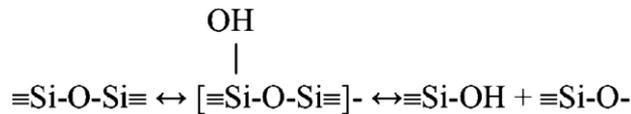


Figura 2.6: Quebra de ligações covalentes no ligante (Krivenko, 2017).

Adam (2009) menciona que o cientista Glukhovsky propôs um modelo com três etapas para o processo de activação dos aluminossilicatos: Destruição - Coagulação, Coagulação - Condensação e Condensação - Cristalização. Também refere outro modelo para o mecanismo de geopolimerização com 5 fases: Dissolução, Equilíbrio de Especificação, Gelificação, Reorganização e Polimerização e Endurecimento (Figura 2.7). Provis e van Deventer (2014b) refere o “Gel 1” como sendo mais rico em ligações Si-O-Al e o “Gel 2” em Si. Os íons alcalinos, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , são representados por  $\text{M}^+(\text{aq})$ .

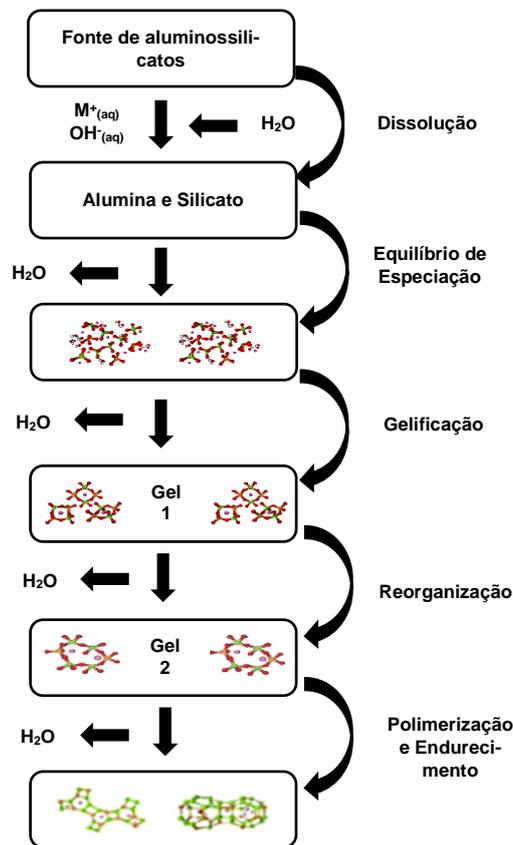


Figura 2.7: Etapas do processo de activação alcalina. Adaptado de Adam (2009).

### 2.3.2 NaOH (Hidróxido de sódio)

Provis e van Deventer (2014a) referem que os hidróxidos de sódio e de potássio são os mais utilizados como activadores alcalinos. As soluções com hidróxidos apresentam três propriedades importantes na sua fase de produção: são bastante corrosivas; têm maior viscosidade do que a água, mas inferior à obtida com soluções de silicatos alcalinos; e libertam uma quantidade de calor devido à dissolução do hidróxido alcalino na água. Nesta última propriedade, o aumento da temperatura pode ser

significativo, originando problemas na produção industrial das soluções. A energia libertada por cada mole dos hidróxidos alcalinos mais utilizados pode ser calculada através dos valores da Figura 2.8, ou seja, pelo valor da entalpia padrão de dissolução dos hidróxidos numa diluição infinita a 25 °C ( $\Delta_{\text{aq}}H_{298,15\text{ K}}$ ). No entanto, para soluções concentradas, o calor libertado é cerca de 10% menor do que o de uma diluição infinita. Assim, com base na Figura 2.8, é possível calcular aproximadamente o aumento da temperatura quando os hidróxidos alcalinos se dissolvem em altas concentrações.

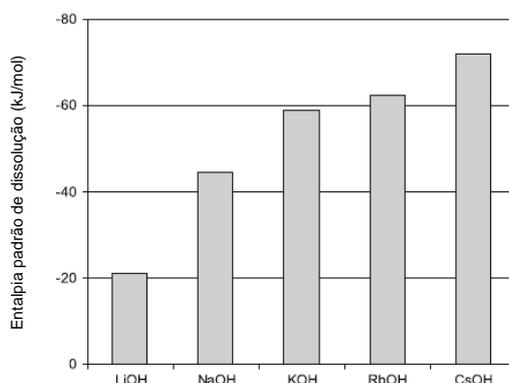


Figura 2.8: Entalpia padrão de dissolução dos hidróxidos numa diluição infinita a 25°C (adaptado de Provis e van Deventer, 2014a).

O mesmo investigador dá como exemplo uma dissolução de 10 moles de NaOH num litro de água. Considerando que a capacidade térmica (ou calorífica) da solução com NaOH é semelhante à da água e o calor libertado é cerca de 400 kJ (90% do registado numa entalpia de diluição infinita), a temperatura da água ultrapassa 90 °C.

Outro problema que pode surgir em ligantes activados alcalinamente, mas que habitualmente não afecta negativamente o material, é a eflorescência. Este fenómeno ocorre na presença de soluções de hidróxido muito concentradas, onde o excesso de álcalis reage com o CO<sub>2</sub> atmosférico, formando cristais de carbonato branco ou bicarbonato (Provis e van Deventer, 2014a).

Para concentrações iguais ou superiores a 20 moles por 1 kg de água a 25 °C, estes hidróxidos alcalinos ainda têm capacidade de dissolução na água. Nas investigações realizadas envolvendo a activação alcalina das cinzas volantes de classe F, as concentrações utilizadas de hidróxidos alcalinos são superiores a 5 moles por 1 kg de água (Provis e van Deventer, 2014a).

### 2.3.3 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Silicato de sódio)

Como nos hidróxidos, os silicatos de sódio e de potássio são os mais usados na activação alcalina. A produção dos silicatos alcalinos passa pela calcinação de sais de carbonato e sílica que, depois, são dissolvidos na água. Este processo consome energia e provoca emissões de CO<sub>2</sub>, devido à calcinação dos carbonatos, mas em quantidades muito menores do que na produção do cimento Portland (Provis e van Deventer, 2014a).

Provis e van Deventer (2014a) referem que o armazenamento de soluções de silicatos por longos períodos pode ser prejudicial para as experiências em laboratório ou para grandes produções, devido à natureza das misturas que se apresentam parcialmente cristalinas, muito viscosas e/ou com tendência à cristalização como metassilicatos de sódio hidratado. A variação da reactividade entre os diferentes materiais presentes na mistura são aspectos que influenciam a polimerização. Também é mencionado pelos investigadores que a maioria das soluções com silicatos apresenta um pH entre 11 e 13,5. No entanto, antes

de misturar estas soluções com aluminossilicatos sólidos, as soluções com hidróxidos têm um pH superior. A dissolução da sílica de um precursor sólido numa solução de silicatos faz aumentar o valor do pH durante a reacção para valores das soluções de hidróxidos.

Um dos problemas que pode surgir em betões activados alcalinamente com silicatos de sódio é a aderência da pasta ao equipamento de acabamento. Este problema deve-se ao facto de a viscosidade da pasta aumentar bastante com o aumento da quantidade de sílica, como se pode observar na Figura 2.9 (Provis e van Deventer, 2014a).

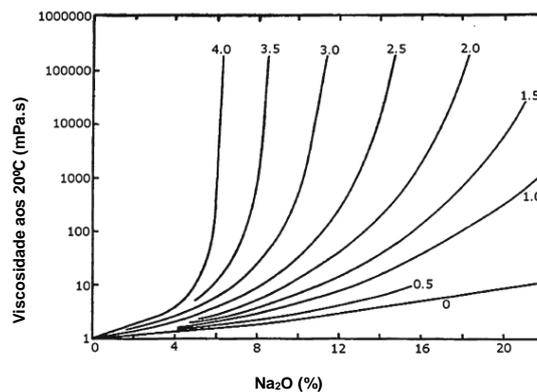


Figura 2.9: Variação da viscosidade da mistura alcalina com a quantidade de sílica (adaptado de Provis e van Deventer, 2014a).

### 2.3.4 Acção do activador alcalino: Exemplo com CV

As cinzas volantes são um material que tem vindo a ser estudado por vários investigadores como ligante activado alcalinamente, devido à sua composição química (o SiO<sub>2</sub> pode constituir mais de 50% da CV) e morfologia (as partículas da CV são esferas perfeitas). Os conhecimentos adquiridos com as várias investigações permitiu definir um modelo da activação alcalina destas cinzas. Fernández-Jiménez et al. (2004), com a experiência obtida, consideram a hipótese de uma estrutura principal como os zeólitos e identificam várias etapas na activação da CV. O processo começa com o ataque químico na superfície de uma partícula devido ao elevado pH da solução alcalina, iniciando a dissolução dos aluminossilicatos (Figura 2.10a). A Figura 2.10b corresponde ao desenvolvimento da reacção na superfície da partícula, aumentando a abertura e expondo as partículas esféricas de menor dimensão que se encontram no interior ao ataque alcalino. A entrada da solução alcalina no interior da partícula produz produtos de reacção dentro da casca da esfera, em simultâneo com as reacções que continuam a acontecer de fora para dentro, formando uma matriz densa. O processo da dissolução da partícula termina quando esta estiver quase toda ou toda dissolvida pelo activador alcalino (Figura 2.10c). A formação dos produtos de reacção dentro das esferas pode servir como barreira entre a solução e certas partes das partículas menores, impedindo a dissolução por completo destas (Figura 2.10e). Por fim, observando a Figura 2.10d, a pasta obtida pode conter partículas completamente dissolvidas, partículas que mantêm a sua forma esférica depois de atacadas pelo activador alcalino e partículas que não reagiram.

## 2.4 Ligantes com CFRSU

### 2.4.1 CFRSU como substituto parcial de cimento

Na maioria dos testes efectuados, as CFRSU foram utilizadas como substituição parcial do cimento. Dhir et al. (2018c) reuniram resultados de várias investigações e demonstraram que utilizando as cinzas,

depois de moídas para obter um material mais reactivo e sem um tratamento térmico ou químico, obtém-se reduções acentuadas na resistência à compressão com o aumento da quantidade de CFRSU no ligante. Esta diminuição de resistência pode ser devida à presença do alumínio que, como referido, expande quando reage, prejudicando o desempenho. A utilização deste material sem tratamentos também está associada a uma diminuição da densidade, aumento da porosidade e absorção de água e problemas de fissuração. Já Kokalj et al. (2005) obtiveram resultados muito satisfatórios com uma percentagem de substituição de cimento até 30%, depois de utilizar CFRSU de uma fracção leve de resíduos separados previamente, sem os tratamentos químicos e térmicos, mas com pouco conteúdo de metais.

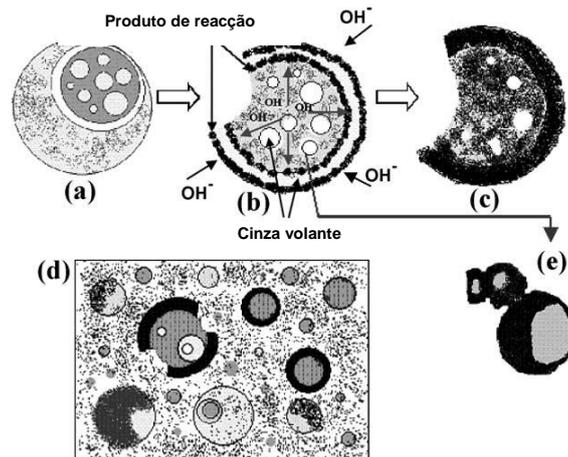


Figura 2.10: Acção do activador alcalino nas CV (adaptado de Fernández-Jiménez et al., 2004).

Como referido por Dhir et al. (2018c), a resistência à compressão melhora com os tratamentos químicos e térmicos. Os primeiros alteram a mineralogia das cinzas, provocando a formação de produtos de hidratação. Os segundos permitem aumentar as fases amorfas do material e, como consequência, este apresenta maior reactividade em comparação com as cinzas originais. Além disso, o tratamento térmico permite diminuir a matéria orgânica existente nas CFRSU, melhorando a homogeneidade e estabiliza o comportamento de lixiviação.

As CFRSU também têm influência no processo de hidratação do cimento. O material orgânico, fosfatos e zinco na constituição da cinza provocam um atraso no processo de hidratação (aumento no tempo de presa) e no ganho de resistência (Dhir et al., 2018c).

Wongsa et al. (2017) estudaram o efeito da substituição do cimento pelas CFRSU, nas proporções 0%, 20% e 40%, e constataram uma diminuição de resistência aos 7 dias, devido à redução do cimento, causando um decréscimo do grau de hidratação. No entanto, aos 28 dias, com a percentagem de substituição 20%, a resistência foi ligeiramente superior à mistura só com cimento, devido às partículas de finura elevada que funcionaram como fíler, preenchendo os espaços vazios, e às reacções pozolânicas dos iões amorfos activos (Si, Al) das CFRSU com os produtos de hidratação do cimento ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), formando o gel C-S-H em 10-20% da pasta.

## 2.4.2 CFRSU activada alcalinamente

Mais recentemente, as CFRSU têm sido misturadas com outros ligantes com características que possibilitam a activação alcalina, como a EGAF e as CV.

A investigação de Lee e Lee (2013) demonstrou para três activadores alcalinos diferentes (KOH,

NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) que, quanto maior a quantidade de CFRSU num ligante constituído por esta e escória, menor o valor da resistência à compressão da pasta, com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a obter valores duas e três vezes superiores a NaOH e KOH ao sétimo dia, respectivamente. No mesmo estudo, os investigadores estudaram a influência do pH na resistência à compressão de argamassas com CFRSU a representar 60% do ligante, fazendo-o variar com a adição de pó de NaOH ao AA de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , e atingiram os melhores resultados para pH igual a 13. Os autores referem que os valores superiores a 13 provocaram uma diminuição de resistência devido ao ambiente alcalino muito elevado, que prejudica a ligação dos aniões de silicato e, conseqüentemente, afecta as reacções de polimerização. A lixiviação de metais pesados também foi examinada e denotou-se uma redução das amostras de argamassa e betão activados alcalinamente comparativamente com CFRSU como matéria-prima, concluindo que os metais pesados foram imobilizados com os processos de polimerização.

A utilização de CFRSU como ligante para criar pastas leves activadas alcalinamente foi estudada por Chen et al. (2016). Nesse estudo, começou-se por analisar a concentração molar de NaOH (2M, 4M, 8M e 16M) no AA constituído por este e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e com o rácio de massa igual a 1:2 e relação líquido / sólido de 0,75, e concluiu-se que as misturas com 2M e 4M não conseguiram formar uma pasta resistente devido ao baixo pH, que produziu uma menor concentração de monómeros, diminuindo o grau de polimerização. Já o aumento da concentração molar para 8M demonstrou melhores resultados, em consequência do aumento do pH e das reacções de polimerização. No entanto, as amostras com concentração de 16M desfizeram-se durante a desmoldagem. Os investigadores sugerem que o ambiente fortemente alcalino pode ter provocado a formação do gás hidrogénio e, como consequência, a amostra tornou-se bastante porosa e com baixa resistência. Outra possibilidade indicada pelos investigadores é a formação de carbonato de sódio através da carbonatação atmosférica do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e/ou NaOH, interrompendo o processo de polimerização. Na segunda parte da investigação de Chen et al. (2016), para a concentração molar de 8M, relação líquido / sólido de 0,60, 0,75 e 0,90 e duração da mistura dos constituintes das pastas entre 15 minutos e 2 horas, constatou-se para a densidade seca um aumento nos primeiros 30 minutos de amassadura, possivelmente relacionado com a libertação do ar aprisionado na mistura. Depois, existiu uma diminuição até aos 60 minutos, devido ao aumento significativo de produção do gás hidrogénio, originada das reacções entre o alumínio metálico e o AA, e, por fim, voltou a aumentar até aos 120 minutos, demonstrando que uma amassadura mais prolongada permitiu libertar o ar aprisionado na mistura, ao mesmo tempo que as reacções que geravam o gás hidrogénio ficavam quase completas. A densidade seca também diminuiu com o aumento da relação líquido / sólido, pois, com o incremento da quantidade do AA, a porosidade capilar aumentou e gerou-se maior quantidade do gás hidrogénio. Da mesma forma, Chen et al. (2016) demonstraram que existe uma correlação linear positiva entre a densidade seca e a resistência à compressão e negativa entre estas duas e a porosidade, com os vazios das amostras a serem 10 a 40% visíveis. A lixiviação de metais pesados também foi analisada nesta investigação, chegando-se à conclusão de que a maioria foi imobilizada com as reacções de polimerização, excepto o Cr. Além disso, a pasta activada alcalinamente obteve melhores resultados em comparação com o pó de CFRSU original. Portanto, os investigadores indicam, segundo os critérios do Reino Unido para deposição de resíduos em aterros, que estes materiais são considerados não perigosos.

Huang et al. (2018) analisaram a influência de diferentes tipos de cura na resistência à compressão e na lixiviação de  $\text{OH}^-$  e álcalis livres em argamassas activadas alcalinamente, com o ligante a ser constituído por CFRSU e EGAF. Nesse estudo, a cura comum utilizada para argamassas de cimento foi prejudicial ao desenvolvimento da resistência, devido ao excesso de humidade ( $> 95\%$  HR), resultando na lixiviação de  $\text{OH}^-$  e álcalis livres e a diminuição do pH, enquanto o método de cura por selagem (o provete foi envolto numa película de plástico e colocado dentro da câmara húmida) permitiu manter a alcalinidade dos provetes, prevenindo a lixiviação dos constituintes da argamassa, e aumentar de resistência à compressão.

Segundo Huang et al. (2019), para existir reacções de polimerização, deve haver uma grande concentração de silício altamente reactivo na matéria-prima dos materiais alcalinos. Também é referido que, embora as CFRSU tenham uma quantidade abundante de silício, a maioria é inerte, levando à produção de produtos de polimerização insuficientes para desenvolver a resistência. Assim, na investigação, Huang et al. (2019) utilizaram como ligante uma combinação de CFRSU e EGAF, pois consideraram que uma argamassa apenas com CFRSU teria uma resistência muito baixa, e aumentaram o teor de silício activo na produção de argamassas através da introdução de silicato de sódio sólido ou líquido no activador, já constituído por água e NaOH. Com a adição do silicato de sódio sólido, a resistência aumentou significativamente comparado com um activador alcalino constituído apenas com água e NaOH, mas usando silicato de sódio líquido, a resistência à compressão foi ainda maior. No entanto, os autores referem que uma concentração de silicato de sódio sólido superior a 13,3% da massa do ligante, o desenvolvimento da resistência é afectado, devido à baixa solubilidade, causando a sua precipitação, assim como para concentrações superiores a 26,6% do silicato de sódio líquido, com a formação dos géis C-A-S-H a ser prejudicada pelo excesso de silício activado e sódio e provocando a precipitação de magadiite (mineral de silicato de sódio hidratado).

A investigação de Wongsu et al. (2017) também analisou a substituição da CV, com concentração de CaO elevada, por CFRSU na produção de argamassas activadas alcalinamente em 0, 20, 40 e 100%. A cura térmica a 60 °C durante 48 horas provocou um maior desenvolvimento da resistência à compressão nos primeiros dias, afectando o ganho de resistência ao longo do tempo, comparativamente às argamassas de cimento sem e com CFRSU, desmoldadas 1 dia depois e colocadas em água calcária saturada. No mesmo artigo, é referido que a substituição a 20 e 40% da CV por CFRSU permitiu obter mais resistência que as argamassas só com a CV como ligante, pois a quantidade do ião cálcio livre ( $\text{Ca}^{2+}$ ) para reagir com o silicato aumentou, formando o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Além disso, as partículas finas das CFRSU funcionaram como fíler, melhorando o preenchimento dos espaços, a densidade e a homogeneidade do material. No entanto, a substituição a 40% deu piores resultados na resistência à compressão do que a 20%. Em relação à substituição a 100%, Wongsu et al. (2017) indicam o baixo teor de óxido de alumínio (0,9%) das CFRSU utilizadas a causa da baixa polimerização e da baixa resistência à compressão (9,2 MPa aos 7 dias e 10,6 MPa aos 28 dias). Por fim, os investigadores utilizaram o SEM para analisar cimento, CFRSU e CV e observaram que as partículas dos primeiros ligantes eram irregulares, angulares e achatadas, enquanto as partículas de CV eram, principalmente, esféricas (Figura 2.11).

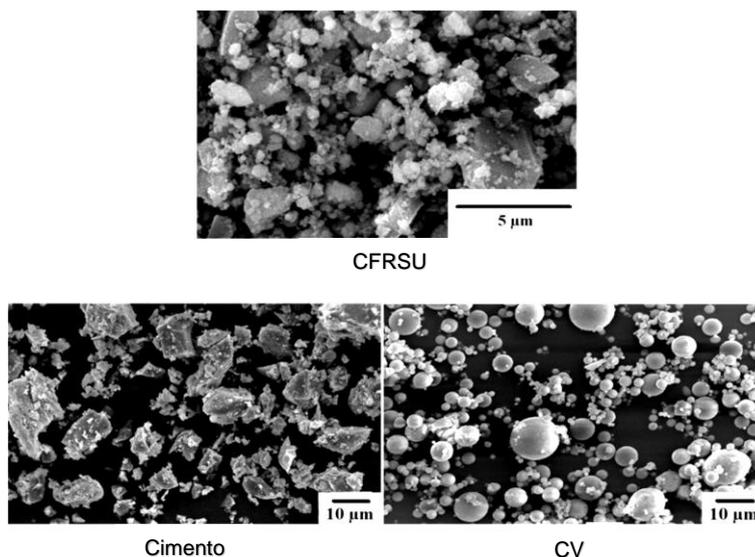


Figura 2.11: Imagens SEM das partículas de CFRSU, CV e cimento (adaptado de Wongsu et al., 2017).

## 2.5 Desempenho expectável das argamassas com CFRSU

Nesta investigação, as CFRSU são utilizadas como fornecidas, i.e. sem nenhum tratamento extra para alterar as suas propriedades. Como identificado em 2.2.3, as partículas de CFRSU apresentam uma capacidade de absorção de água elevada, podendo originar argamassas mais secas. Dependendo da quantidade do alumínio metálico na sua constituição, as argamassas podem sofrer uma expansão, devido à produção do gás hidrogénio das reacções com o AA. Além disso, os teores amorfos da CFRSU variam, em média, entre 31% a 67%, podendo levar a variações da resistência de provetes produzidos de igual forma. Por fim, em 2.4.2, foi referido que a utilização de 100% de CFRSU, como ligante activado alcalinamente, originou argamassas de baixa resistência à compressão, o que permite concluir que, durante a campanha experimental, os resultados dos ensaios poderão ser baixos.

## 3 Campanha experimental

### 3.1 Introdução

Neste capítulo, 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.

### 3.2 Plano experimental

A campanha experimental está organizada em quatro fases:

1ª Fase: determinação da massa volúmica, da absorção de água e da baridade dos agregados finos, bem como a análise granulométrica dos mesmos. Também foram efectuadas análises granulométricas às CFRSU, com o material em bruto e após moagem na máquina de desgaste de *Los Angeles*, para analisar a sua variação granulométrica ao longo do tempo de moagem e o rendimento da máquina (Tabela 3.1);

Tabela 3.1: Ensaios, material testado e normas utilizadas para a primeira fase da campanha experimental.

Ensaios	Material	Normas
Absorção de água	Areia natural	EN 1097-6 (2013)
Massa volúmica	Areia natural	EN 1097-6 (2013)
Baridade	Areia natural	EN 1097-3 (1998)
Análise granulométrica	Areia natural e CFRSU	EN 1015-1 (1999)

2ª Fase: realização de amassaduras-teste com o intuito de determinar os processos de amassadura e de cura que se adequam às CFRSU, ajustados através do ensaio do espalhamento para a argamassa no estado fresco e dos ensaios de resistência à flexão e à compressão ao sétimo dia, no estado endurecido. Também foram utilizadas mais duas máquinas de moagem, para encontrar a que garantia o melhor rendimento, assim como a obtenção de partículas com a dimensão semelhante às do cimento (Tabela 3.2);

Tabela 3.2: Ensaios e normas das segunda, terceira e quarta fases.

Ensaios	Idade (dias)	Nº Provetes	Normas
Consistência por espalhamento	-	-	EN 1015-3 (1999)
Massa volúmica	-	-	EN 1015-6 (1999)
	7	3	
Módulo de elasticidade dinâmica	28	3	ASTM E1876 (2015)
	91	3	
	7	3	
Ultra-sons	28	3	EN 12504-4 (2004)
	91	3	
	7	3	
Resistência à flexão	28	3	EN 1015-11 (1999)
	91	3	
	7	3	
Resistência à compressão	28	3	EN 1015-11 (1999)
	91	3	
Absorção de água por capilaridade	28	3	EN 1015-18 (2002)
	28	3	
Carbonatação	91	3	LNEC E391-1993
	91	3	
Retracção	-	3	LNEC E398 (1993)

3ª Fase: as argamassas de CFRSU produzidas são comparadas com as de cimento e CV, com relação líquido / ligante igual a 0,50, com os ensaios do espalhamento e massa volúmica, no estado fresco, e o módulo de elasticidade dinâmico, ultra-sons, resistência à flexão e à compressão aos 7 e 28 dias, no estado endurecido (Tabela 3.2);

4ª Fase: estudo das argamassas de CFRSU com variação da concentração molal de NaOH e da adição ou não do SiO<sub>2</sub> no AA, com relação líquido / ligante igual a 0,65, por meio de todos os ensaios detalhados na Tabela 3.2.

### 3.3 Constituintes das argamassas

Uma argamassa tradicional é constituída por água, areia e um ligante. Por sua vez, o ligante pode ser um único material ou ter adições. Nesta investigação, cada argamassa tem um material como ligante (cimento, cinzas volantes ou cinzas de fundo) e, nas activadas alcalinamente, a solução alcalina substitui a água. Esta solução pode conter hidróxido de sódio e sílica ou apenas o primeiro elemento.

#### 3.3.1 Água

A água utilizada na produção das argamassas é proveniente da rede pública. A quantidade necessária para as argamassas com cimento tem em conta a relação água / ligante (a/l) de 0,5. Nas argamassas activadas alcalinamente, a sua quantidade depende da concentração de NaOH e de SiO<sub>2</sub>.

#### 3.3.2 Hidróxido de sódio

Para a produção do activador alcalino, o hidróxido de sódio (ou soda cáustica) utilizado tem uma pureza, no mínimo, de 99%. O produto encontra-se no estado sólido em forma de pérolas e foi produzido pela empresa “Ercros, S.A.”.

#### 3.3.3 Sílica gel

Este produto pode ser utilizado para absorver humidade e encontra-se em qualquer supermercado. Nesta investigação, é utilizado no activador alcalino, reagindo com a água e a soda cáustica, originando o silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), uma solução aquosa alcalina.

#### 3.3.4 Agregados naturais finos

A areia utilizada na investigação tem duas granulometrias, a areia fina e a areia grossa. Apenas foi feita uma peneiração para cada, garantindo que, para a areia fina, a dimensão seria inferior a 1 mm e, para a areia grossa, inferior a 4 mm.

#### 3.3.5 Cimento

Nas argamassas de cimento, foi utilizado CEM I 42,5R, produzido na “Secil”. As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam as propriedades físicas e químicas do cimento.

Tabela 3.3: Composição química do cimento CEM I 42,5R, produzido pela Secil.

SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	C3S (%)	C2S (%)	C3A (%)	C4AF (%)
19,49	5,02	3,32	63,48	1,26	3,26	27,1	16,5	4,3	11,2

Tabela 3.4: Propriedades físicas do cimento CEM I 42,5R, produzido pela Secil.

Tempo inicial de presa (min)	Tempo final de presa (min)	Expansão (mm)
161	232	0

### 3.3.6 Cinzas volantes

As cinzas volantes utilizadas para produzir as argamassas de referência com activação alcalina foram fornecidas pela “Secil”. Através da difracção de raios-X de três amostras, foi possível identificar a composição química das cinzas, apresentada na Tabela 3.5. A norma ASTM C618-12a identifica os requerimentos químicos necessários para as cinzas volantes serem utilizadas em betão, classificando-as segundo a sua composição. Segundo esta norma, as cinzas utilizadas são da classe F de pozolanicidade devido à soma de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ser superior a 70%.

Tabela 3.5: Composição química das cinzas volantes.

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

### 3.3.7 Cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos

As cinzas de fundo de resíduos sólidos urbanos foram tratadas na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos e fornecidas pela empresa “Valorsul”. A composição das CFRSU em bruto é muito heterogénea, com metais, vidros, madeira e tecidos. Portanto, para ficarem com uma granulometria semelhante à de um ligante, ou seja, partículas abaixo de 0,125 mm e com tamanho médio perto de 45 µm, foram retirados os metais, plásticos, tecidos e madeira de maior dimensão, manualmente. De seguida, a CFRSU foi moída na máquina de desgaste de *Los Angeles* durante duas horas e retirou-se todo o material não vítreo igual ou superior a 1 mm de dimensão. O que ficou abaixo, voltou a ser moído para se obter partículas de dimensão semelhante às de cimento. A composição química das CFRSU é apresentada na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Composição química das CFRSU.

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl	ZnO	TiO <sub>2</sub>	CuO
wt (%)	51,84	23,00	9,29	5,00	2,42	2,36	2,293	1,574	0,696	0,409	0,343	0,162
ppm	408243	181118	73167	39339	19053	18623	18059	12398	5484	3220	2704	1278

### 3.3.8 Adjuvantes

Estes produtos foram utilizados nas amassaduras com CFRSU, no sentido de se obter maior trabalhabilidade. Testou-se quatro produtos diferentes para avaliar o seu comportamento e perceber qual tinha melhores resultados. Os adjuvantes são o Sikaplast 898, com uma composição química de poli-carboxilatos modificados, o Sikament 400 Plus, constituído por uma mistura de polímeros orgânicos e aditivos à base de lignosulfonatos, o Sikament 414 PT com uma composição semelhante ao anterior, e o Sikament P-190, com uma base química de polímeros orgânicos e aditivos inorgânicos.

## 3.4 Composição das argamassas

A metodologia utilizada na determinação das quantidades necessárias para a formulação das argamassas foi baseada na proposta de Nepomuceno (2005) aplicada a betões auto-compactáveis. Este método permite, num caso futuro, relacionar facilmente as quantidades obtidas para argamassas com as necessárias para betão.

### 3.4.1 Argamassas de cimento

Como se utilizou três ligantes diferentes (cimento, cinzas volantes e cinzas de fundo) e três tipos de líquidos (água e AA com e sem sílica), decidiu-se calcular as quantidades para as argamassas de cimento, que são as de referência, e depois substituir igualmente a quantidade de ligante nas argamassas

restantes. A relação líquido / ligante dependeu do tipo de ligante utilizado. Este método permite relacionar as argamassas de cinzas com as de cimento na terceira fase.

A equação 3.1 envolve os volumes dos vários constituintes para uma argamassa de 1 m<sup>3</sup>.

$$1 = V_p + V_s + V_{sp} + V_v + V_w \quad (3.1)$$

$V_p$  - volume de ligante;

$V_s$  - volume absoluto de agregados finos;

$V_{sp}$  - volume de superplastificante;

$V_v$  - volume de vazios;

$V_w$  - volume de água / ativador alcalino

Neste método, o volume de vazios no cálculo das argamassas é desprezado, ou seja,  $V_v = 0$ .

Os agregados finos utilizados são constituídos pela areia fina (areia 0/1) e areia grossa (areia 0/4), cada uma representando 50% do peso dos agregados. Esta contribuição igual de cada areia permite obter uma curva granulométrica mais extensa dos agregados finos. O  $V_s$  é definido através da equação 3.2, que tem em conta a contribuição unitária de cada agregado (areia fina e grossa) em cada m<sup>3</sup> de areia, através dos coeficientes  $a_1$  e  $a_2$  (Nepomuceno, 2005). Nos cálculos, os coeficientes tomam o valor de 0,5.

$$V_s = a_1 * V_s + a_2 * V_s \quad (3.2)$$

$a_1$  - Coeficiente da areia fina;

$a_2$  - Coeficiente da areia grossa.

A relação entre os volumes do ligante e dos agregados corresponde ao traço volumétrico das argamassas. Este tem o valor de 1/3 para todas as argamassas. A equação 3.3 relaciona ambos os volumes.

$$\frac{V_p}{V_s} = 1/3 \Leftrightarrow V_s = 1/3 * V_p \quad (3.3)$$

Numa argamassa de cimento, a quantidade de água foi metade da quantidade de cimento. A relação água / cimento igual a 0,5 é em massa, mas foi necessário determinar a relação entre os volumes para utilizar a equação 3.1. Assim, foi essencial conhecer a massa volúmica do cimento. O ligante que serve de referência é o cimento I 42,5R, com dosagem = 350 kg/m<sup>3</sup> e  $\rho_{cimento} = 3140$  kg/m<sup>3</sup>. Já a dosagem de água é igual a 175 kg/m<sup>3</sup> e a massa volúmica tem o valor de 1000 kg/m<sup>3</sup>.

A relação volumétrica entre a água e o cimento é dada pela equação 3.4.

$$\frac{V_w}{V_p} = \frac{175}{350} * \frac{3140}{1000} = 1,57 \Leftrightarrow V_w = 1,57 * V_p \quad (3.4)$$

A percentagem da quantidade em massa de superplastificante por cimento representa-se por  $S_p/p$  (%). No entanto, para as argamassas de cimento, foi decidido que não era necessário utilizar superplastificante, pelo que o seu valor é zero.

Assim, substituindo as equações 3.3 e 3.4, é possível estimar o valor de  $V_p$  através da equação 3.1:

$$1 = V_p + 1/3 * V_p + 0 + 0 + 1,57 * V_p \Leftrightarrow V_p = 0,180 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Com o valor de  $V_p$  definido, é possível calcular  $V_s$  e  $V_w$  através das equações 3.3 e 3.4 (Tabela 3.7).

Tabela 3.7: Volumes dos agregados finos e de água por metro cúbico de argamassa.

$V_p = 0,180 \text{ m}^3/\text{m}^3$	
$V_s \text{ (m}^3/\text{m}^3)$	0,539
$V_w \text{ (m}^3/\text{m}^3)$	0,282

O passo seguinte foi determinar a quantidade dos materiais a utilizar em cada metro cúbico de argamassa, em quilogramas (Tabela 3.9). Para isso, foi necessário conhecer as massas volúmicas (Tabela 3.8), considerar a percentagem unitária de cada tipo de areia e utilizar os volumes absolutos calculados.

Cada molde permite fabricar três provetes com as dimensões 0,4\*0,4\*1,6 (dm<sup>3</sup>). Se uma amassadura servir para encher um molde, terá o volume de 0,768 dm<sup>3</sup>. Mas, para prevenir imprevistos ou erros que pudessem ocorrer durante a campanha experimental, majorou-se em 20% as quantidades de cada material, resultando, para cada amassadura, um volume 0,922 dm<sup>3</sup>.

Tabela 3.8: Massa volúmica dos materiais.

Material	Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )
Água	1000
Cimento I 42,5R	3140
Areia 0/1	2637
Areia 0/4	2617

Tabela 3.9: Quantidade dos materiais para um metro cúbico de argamassa.

Material	Volume absoluto (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	Quantidade (Kg/m <sup>3</sup> )
Água	0,282	281,9
Cimento I 42,5R	0,180	563,7
Areia 0/1 (50% V <sub>s</sub> )	0,269	700,2
Areia 0/4 (50% V <sub>s</sub> )	0,269	700,2

As quantidades necessárias para as fases 3 e 4 da campanha experimental, tendo em conta o número de provetes para cada família de argamassas, estão apresentadas na Tabela A, em Anexos.

### 3.4.2 Activador alcalino

Os activadores alcalinos utilizados são constituídos por água, hidróxido de sódio (soda cáustica) e dióxido de silício (sílica). Sabendo a massa final, foi necessário conhecer as percentagens que cada constituinte ocupa no activador.

Para um activador alcalino só com hidróxido de sódio, a quantidade do soluto alterna entre 3 concentrações molares: 8 moles, 10 moles e 12 moles. A molalidade ou concentração molal é a relação entre o número de moles do soluto (mol) e a massa do solvente (kg). Assim, para cada concentração e considerando que a massa do solvente é de 1 kg, é possível calcular o número de moles de NaOH. Logo, sabendo que uma mole de NaOH tem 40 g, chegou-se à massa do soluto para cada concentração (Tabela 3.10).

Tabela 3.10: Concentrações de hidróxido de sódio em um quilograma de água.

Moles (mol)	Concentração (g)	M <sub>soluto</sub> /M <sub>solvente</sub> (%)
8	320	32
10	400	40
12	480	48

O método adoptado para definir as quantidades de cada elemento nos activadores alcalinos que integram a sílica foi diferente. Neste caso, decidiu-se manter a massa da solução e de água calculada para cada concentração molal e dividindo a quantidade precedente de NaOH em SiO<sub>2</sub> e NaOH.

A quantidade de dióxido de silício ou sílica (SiO<sub>2</sub>), para cada activador alcalino, dependeu do valor do "Módulo de Silicatos"  $\frac{SiO_2}{Na_2O}$  e da quantidade de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O). Neste caso, o óxido de sódio não foi

utilizado, mas foi possível calcular um valor equivalente da concentração que seria necessária. Uma mole de  $\text{Na}_2\text{O}$  tem 62 gramas e, reagindo com água, produz duas moles de  $\text{NaOH}$  (80 gramas). Assim, a razão entre as massas é:  $\frac{\text{Massa } \text{Na}_2\text{O}}{\text{Massa } \text{NaOH}} = \frac{62}{80} = 0,775$ . Para  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ , definiu-se o valor de 1. As equações (3.5 e 3.6) apresentadas em seguida permitiram saber as quantidades de  $\text{NaOH}$  e  $\text{SiO}_2$  para os activadores alcalinos.

$$M_{\text{Solução}} = M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{NaOH}} + M_{\text{SiO}_2} \Leftrightarrow M_{\text{NaOH}} = M_{\text{Solução}} - M_{\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{SiO}_2} \quad (3.5)$$

$$M_{\text{SiO}_2} = M_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,775 \times M_{\text{NaOH}} \quad (3.6)$$

Na Figura 3.1, a sílica amorfa apresenta maior solubilidade para valores de pH superiores a 9 (curva 22 °C). Portanto, a sua dissolução no AA só foi possível devido ao pH elevado resultante da junção da água com o  $\text{NaOH}$ .

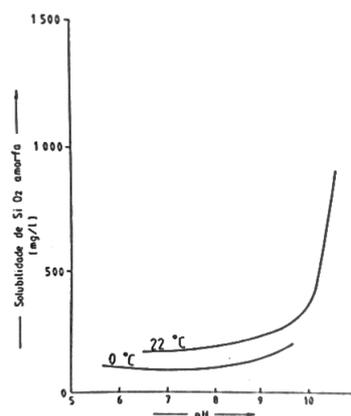


Figura 3.1: Solubilidade da sílica amorfa (Aires-Barros, 1991).

Na Tabela B, em Anexos, são apresentadas as relações e quantidades necessárias do activador alcalino para cada amassadura. Como no subcapítulo anterior, as quantidades foram majoradas para prevenir erros ou imprevistos.

### 3.5 Identificação das argamassas

Com a variação das quantidades de soda cáustica e de sílica no activador alcalino, juntamente com a utilização de três ligantes diferentes, foram produzidas e ensaiadas diversas argamassas. Assim, tornou-se necessário identificar cada família de argamassas produzidas para evitar erros nos ensaios. Importa referir que, a concentração de 10 mol/kg com CFRSU tem duas denominações: 10M0 para argamassas com AA/CFRSU = 0,65 e CFRSU para AA/CFRSU = 0,5. Na Tabela 3.11, são apresentadas todas as famílias produzidas na campanha experimental.

Tabela 3.11: Família de argamassas da campanha experimental.

Ligante	Concentração NaOH (mol/kg)	$M_{\text{NaOH}}/M_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	$M_{\text{Na}_2\text{O}}/M_{\text{ligante}}$ (%)	Percentagem mássica dos constituintes do activador alcalino (%)			Denominação
				H <sub>2</sub> O	NaOH	SiO <sub>2</sub>	
CFRSU	4,5	18,0	9,1	75,76	13,66	10,58	8M1
	5,6	22,5	11,4	71,43	16,10	12,47	10M1
	6,8	27,0	13,6	67,57	18,27	14,16	12M1
	8,0	32,0	16,1	75,76	24,24	0,00	8M0
	10,0	40,0	20,2	71,43	28,57	0,00	10M0; CFRSU
	12,0	48,0	24,2	67,57	32,43	0,00	12M0
CV	10,0	40,0	15,5	71,43	28,57	0,00	CV
Cimento	0,0	0,0	0,0	100,00	0,00	0,00	CIM

## **3.6 Produção das argamassas**

### **3.6.1 Argamassas de referência**

A produção das argamassas de cimento e de cinzas volantes activadas alcalinamente foi efectuada de acordo com a norma europeia EN 1015-2 (1998), só diferindo nos tempos de amassadura, devido ao programa automático da misturadora. As argamassas foram produzidas do seguinte modo:

1º Introdução da água ou activador alcalino e dos constituintes sólidos (cimento ou cinzas) no recipiente da misturadora, previamente humedecido;

2º O recipiente foi encaixado na misturadora, seleccionou-se o programa automático e ligou-se;

3º Passado 30 s em movimento lento, foram adicionados os agregados finos durante 30 s;

4º Quando foram completados 60 s de amassadura, alterou-se para movimento rápido;

5º Após 30 s, a misturadora parou para retirar o material aderido às paredes do recipiente;

6º 90 s após a paragem da misturadora, esta trabalhou em movimento rápido durante 60 s.

### **3.6.2 Argamassas com CFRSU**

O procedimento para a produção das argamassas com CFRSU é quase idêntico ao das anteriores até ao 5º passo, pois foi baseado inicialmente na EN 1015-2 (1998). As alterações feitas ao modo de produção devem-se às características físicas e químicas das CFRSU, tentando otimizar-se a sua utilização como ligante. O procedimento foi o seguinte:

1º Introdução do activador alcalino misturado com o plastificante e dos constituintes sólidos no recipiente da misturadora previamente humedecido;

2º O recipiente foi encaixado na misturadora, seleccionou-se o programa manual e ligou-se;

3º Passado 30 s em movimento lento, foram adicionados os agregados finos durante 30 s;

4º Quando foram completados 60 s de amassadura, alterou-se para o movimento rápido;

5º Após 30 s, a misturadora parou para repousar e retirar o material nas paredes do recipiente;

6º 90 s após a paragem da misturadora, esta trabalhou em movimento rápido durante 90 s;

7º Nos 60 s seguintes, desligou-se a misturadora para retirar-se o material nas paredes do recipiente;

8º Aos 5 min e 30 s de amassadura, ligou-se a misturadora em movimento lento, durante 120 s;

9º Desligou-se o equipamento 30 s para retirar-se o material aderente às paredes do recipiente;

10º Voltou-se a ligar a misturadora em movimento lento durante 120 s;

11º Para retirar o material que ficou aglutinado nas paredes do recipiente, desligou-se a máquina 30 s;

12º Em movimento lento, misturou-se os materiais no tempo de 120 s;

13º O material aderido à parede do recipiente foi retirado com o equipamento desligado durante 30 s;

14º Ligou-se a misturadora para trabalhar mais 120 s em movimento lento;

15º Deixou-se repousar a argamassa durante 45 min dentro do recipiente.

### **3.6.3 Argamassas com sílica no activador alcalino**

A utilização de sílica no activador alcalino proporciona um início de presa muito mais rápido. Por essa razão, os tempos de amassadura foram alterados em relação ao método anterior. O procedimento foi o seguinte:

1º Introdução do activador alcalino (misturado com o plastificante nas argamassas com CFRSU) e dos constituintes sólidos (CFRSU) no recipiente da misturadora, previamente humedecido;

2º O recipiente foi encaixado na misturadora, seleccionou-se o programa manual e ligou-se;

3º Em movimento lento, misturou-se as cinzas com o activador alcalino durante 3 min;

4º Durante os 30 s seguintes, os agregados foram adicionados, com a misturadora a funcionar em movimento lento;

5º Aos 3 min e 30 s, alterou-se o movimento da misturadora para rápido, misturando-se os materiais durante 90 s.

### 3.7 Preparação dos provetes

A realização dos ensaios consiste em testar provetes prismáticos preparados em moldes, com base na norma EN 1015-11 (1999). As dimensões de cada prisma são 40 x 40 x 160 mm e um molde produz 3 provetes. O procedimento para preparar os provetes foi o seguinte:

1º Limpeza do molde e montagem, seguido da aplicação do óleo desmoldante (óleo mineral);

2º A argamassa foi introduzida dentro do molde até, aproximadamente, metade da altura dos provetes e compactada com 60 pancadas, permitindo reduzir os vazios;

3º O molde foi completo com mais uma camada de argamassa até ao topo e compactado com mais 60 pancadas;

4º A superfície foi alisada para retirar o excesso de argamassa.

Para o ensaio de retracção das argamassas (variação dimensional), a preparação dos prismas é semelhante ao descrito acima, excepto na introdução de dois pernos, um em cada extremidade do molde, no primeiro passo.

### 3.8 Condições de cura

Cada ensaio requer condições de cura específicas para obter o melhor desempenho. Assim, os provetes foram submetidos a cinco condições de cura diferentes, duas para as argamassas activadas alcalinamente e três para as de cimento.

#### 3.8.1 Argamassas de cimento

A utilização de três curas nas argamassas de cimento serviu para potencializar o seu comportamento em cada ensaio.

Cura tipo AC-A: No primeiro dia, os provetes encontravam-se dentro dos moldes com uma película de plástico por cima, à temperatura ambiente do laboratório; no segundo dia, os provetes foram descofrados e transportados para a câmara húmida, a 20 °C e 95 ± 5% de humidade relativa, e permaneceram até serem ensaiados;

Cura tipo AC-B: No primeiro dia, os provetes encontravam-se dentro dos moldes com uma película de plástico por cima, à temperatura ambiente do laboratório; no segundo dia, os provetes foram descofrados e transportados para a câmara húmida, a 20 °C e 95 ± 5% de humidade relativa; no 14º dia, os provetes foram retirados da câmara húmida e colocados na câmara seca, a 20 °C e 55 ± 5% de humidade relativa; 14 dias depois, os provetes são introduzidos na câmara de carbonatação, a temperatura de 23 ± 3 °C, humidade relativa de 55-65% e com uma concentração de CO<sub>2</sub> de 5 ± 0,1%, ou realizou-se o ensaio de absorção de água por capilaridade;

Cura tipo AC-C: No primeiro dia, os provetes encontravam-se dentro dos moldes com uma película de plástico por cima, à temperatura ambiente do laboratório; no segundo dia, os provetes foram descofrados e transportados para a câmara seca, a 20 °C e 55 ± 5% de humidade relativa (ensaio de retracção).

### 3.8.2 Argamassas activadas alcalinamente

Como nas argamassas de cimento, procurou-se as condições de cura que garantissem os melhores resultados nos ensaios. Como é referido mais adiante, em 4.3.1.1, a cura húmida é prejudicial ao comportamento destas argamassas, portanto, foi necessário definir condições de cura diferentes das de cimento.

Cura tipo AAA-A: No primeiro dia, os provetes encontravam-se dentro dos moldes com uma película de plástico por cima, à temperatura ambiente do laboratório; no segundo dia, o molde foi colocado dentro da estufa a 70 °C; ao terceiro dia, os provetes foram descofrados e transportados para a câmara seca, a 20 °C e  $55 \pm 5\%$  de humidade relativa, e permaneceram até serem ensaiados;

Cura tipo AAA-B: No primeiro dia, os provetes encontravam-se dentro dos moldes com uma película de plástico por cima, à temperatura ambiente do laboratório; no segundo dia, o molde foi colocado dentro da estufa a 70 °C; ao terceiro dia, os provetes foram descofrados e transportados para a câmara seca, a 20 °C e  $55 \pm 5\%$  de humidade relativa; 28 dias depois, os provetes são introduzidos na câmara de carbonatação, a temperatura de  $23 \pm 3$  °C, humidade relativa de 55-65% e com uma concentração de CO<sub>2</sub> de  $5 \pm 0,1\%$ .

## 3.9 Ensaios dos agregados

### 3.9.1 Massa volúmica e absorção de água

O procedimento descrito pela norma EN 1097-6 (2013) permite determinar a absorção de água e três parâmetros da massa volúmica dos agregados. Numa amassadura, é necessário compensar a quantidade de água absorvida pelos agregados, para que a relação líquido / ligante não seja alterada. Essa compensação é determinada pelo ensaio de absorção dos agregados. A massa volúmica de uma argamassa é influenciada pela massa volúmica de cada constituinte, sendo os agregados os maioritários. Assim, procedeu-se à determinação de três tipos de massa volúmica para os agregados finos: a massa volúmica do material impermeável das partículas ( $\rho_a$ ), a massa volúmica das partículas secas em estufa ( $\rho_{rd}$ ) e a massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca ( $\rho_{ssd}$ ). As amostras utilizadas tinham partículas com a dimensão entre 0,063 e 4,0 mm e a massas de, pelo menos, 1 kg.

#### Equipamento:

São necessários os seguintes aparelhos e utensílios para a realização do ensaio:

- tabuleiro;
- balança com precisão de  $\pm 0,1\%$ ;
- estufa ventilada com a temperatura de  $110 \pm 5$  °C e fonte de ar quente;
- peneiros de malha quadrada com aberturas de 0,063 e 4 mm e recipiente de fundo;
- picnómetro;
- cone troncocónico e pilão.

#### Procedimento:

O procedimento do ensaio foi o seguinte:

- a amostra foi preparada, com partículas de granulometria entre 0,063 e 4 mm, e com massa superior a 1 kg;
- colocou-se dentro do picnómetro a amostra e juntou-se água;
- agitou-se o picnómetro numa posição inclinada para eliminar o ar ocluído;
- a amostra foi mantida imersa durante  $24 \pm 2,5$  h;

- o picnómetro foi novamente agitado;
- adicionou-se água ao picnómetro até transbordar, colocou-se a tampa sem deixar ar no interior e secou-se o exterior;
- pesou-se o picnómetro com a água e amostra no interior e registou-se a massa como  $M_2$ ;
- retirou-se a maior parte da água e verteu-se o restante conteúdo num tabuleiro;
- encheu-se o picnómetro de água até transbordar, colocou-se a tampa sem deixar ar no interior e secou-se o exterior;
- o picnómetro com água foi pesado e a sua massa foi registada como  $M_3$ ;
- a amostra foi espalhada no tabuleiro e secou-se a humidade superficial das partículas com uma fonte de ar quente;
- para garantir uma secagem homogénea, a amostra foi remexida em intervalos frequentes;
- o cone troncocónico foi cheio com a amostra que foi apiloada, de seguida, com 25 pancadas. Retirou-se cuidadosamente o cone e verificou-se se a amostra mantinha a forma troncocónica. Se sim, continuava-se com o processo de secagem até apresentar uma deformação após a desmoldagem;
- o agregado saturado com superfície seca foi pesado e a massa registada como  $M_1$ ;
- de seguida a amostra foi seca numa estufa ventilada à temperatura de  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  até atingir a massa constante;
- por fim, o agregado seco foi pesado e registou-se a massa  $M_4$ .

#### Resultados:

Os três tipos de massa volúmica referidos e a percentagem de absorção de água dos agregados finos, após imersos durante 24 horas em água ( $WA_{24}$ ), são calculados através das seguintes equações (3.7, 3.8, 3.9 e 3.10):

$$\rho_a = \frac{M_4}{[M_4 - (M_2 - M_3)]/\rho_w} \quad (3.7)$$

$$\rho_{rd} = \frac{M_4}{[M_1 - (M_2 - M_3)]/\rho_w} \quad (3.8)$$

$$\rho_{ssd} = \frac{M_1}{[M_1 - (M_2 - M_3)]/\rho_w} \quad (3.9)$$

$$WA_{24} = \frac{100 \times (M_1 - M_4)}{M_4} \quad (3.10)$$

### **3.9.2 Massa volúmica aparente ou baridade**

A baridade de um material é a sua massa por unidade de volume aparente, ou seja, tem em conta os vazios existentes entre as partículas. As formas das partículas e como estas se posicionam num dado volume, simultaneamente com o grau de compactação a que estão sujeitas, influenciam o valor da massa volúmica aparente. Esta propriedade permite saber as quantidades necessárias dos materiais em peso, convertendo traços volumétricos para traços em massa. A norma NP EN 1097-3 (2002) foi utilizada para determinar a baridade dos agregados finos. Os agregados finos utilizados tinham a dimensão máxima de 4 mm e a capacidade mínima do recipiente utilizado foi de 1 litro. Para cada agregado fino, foram ensaiadas três amostras. A média dos resultados das amostras é o valor da baridade.

#### Equipamento:

O equipamento necessário para a realização do ensaio foi:

- estufa ventilada com a temperatura de  $110 \pm 5$  °C;
- balança com precisão de  $\pm 0,1\%$ ;
- colher de pedreiro;
- recipiente cilíndrico metálico de 1 litro.

Procedimento:

O procedimento do ensaio foi o seguinte:

- depois de secar a amostra na estufa até atingir massa constante, esta foi exposta à temperatura ambiente para arrefecer;
- o recipiente metálico foi pesado e registou-se a sua massa como  $M_A$ ;
- a amostra foi colocada dentro do recipiente até transbordar;
- o topo do recipiente foi nivelado, removendo-se o excesso de agregados;
- o conjunto foi pesado e a massa registada como  $M_B$ .

Resultados:

A baridade dos agregados é determinada através da seguinte equação (3.11):

$$\rho_b = \frac{M_B - M_A}{V} \times 100 \quad (3.11)$$

Em que:

$M_A$  - massa do recipiente metálico vazio (kg);

$M_B$  - massa do recipiente metálico cheio com a amostra (kg);

V - volume do recipiente metálico (dm<sup>3</sup>).

### 3.9.3 Análise granulométrica

Este ensaio possibilitou a construção de uma curva granulométrica para cada tipo de agregado, permitindo avaliar a sua granulometria. Na sua execução, o material foi separado por um conjunto de peneiros de abertura variável, com a dimensão das partículas a enquadrar-se entre o tamanho das aberturas dos peneiros inferior, que as reteve, e superior, por onde passaram. Sendo o agregado fino o maior constituinte de uma argamassa, o conhecimento da sua granulometria ajuda a compreender o comportamento do material em que se insere. A norma seguida para a realização da análise granulométrica da areia natural (fina e grossa) foi a EN 1015-1 (1998).

Equipamento:

O equipamento utilizado neste ensaio foi:

- estufa ventilada com a temperatura de  $110 \pm 5$  °C;
- balança com precisão de  $\pm 0,1\%$ ;
- peneiros de malha quadrada especificados na norma EN 1015-1 (1998): 8,00; 4,00; 2,00; 1,00; 0,500; 0,250; 0,125 e 0,063 mm;
- tabuleiro, recipiente de fundo e tampa para os peneiros;
- agitador de peneiros.

Procedimento:

O procedimento do ensaio foi o seguinte:

- a amostra foi seca até atingir a massa constante e registou-se o valor como  $m_{total}$ ;

- por ordem crescente da dimensão de abertura dos peneiros, estes foram encaixados uns nos outros, com o recipiente no fundo, formando uma coluna;
- a amostra foi introduzida no peneiro superior, tapou-se com a tampa e colocou-se a coluna de peneiros no agitador. A vibração durou um minuto;
- a massa de partículas retidas em cada peneiro foi pesada e registou-se como  $m_{\text{peneiro}}$ ; O material retido no recipiente de fundo também foi pesado e a sua massa designada como  $m_{\text{refugo}}$ .

Resultados:

A percentagem retida em cada peneiro resulta da seguinte equação (3.12):

$$\% \text{ retido} = \frac{m_{\text{peneiro}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad (3.12)$$

Em que:

$m_{\text{peneiro}}$  - massa retida em cada peneiro (kg);

$m_{\text{total}}$  - massa total d amostra (kg).

A curva granulométrica de cada agregado é definida através destas percentagens, colocando no eixo das ordenadas a percentagem de material acumulado passado nos peneiros e as respectivas aberturas no eixo das abcissas.

## 3.10 Ensaio das CFRSU

### 3.10.1 Análise granulométrica do material em bruto

O objectivo deste ensaio foi analisar a variação granulométrica das CFRSU consoante o tempo de moagem a que esteve sujeita. O equipamento e o procedimento são semelhantes aos dos agregados em 3.9.3, havendo apenas algumas diferenças. A análise da granulometria da cinza foi feita aos tempos 0, 1, 2 e 4 horas de moagem e esta foi moída com recurso à máquina de desgaste de *Los Angeles* e esferas de aço. A amostra moída tinha a massa de 5 kg e, em cada análise granulométrica, retirou-se 500 gramas aleatoriamente da massa total.

### 3.10.2 Análise granulométrica das CFRSU moídas no moinho pequeno

Esta análise serviu para examinar a variação granulométrica das partículas da cinza de fundo moídas numa máquina diferente da anterior. Para este ensaio, as partículas de CFRSU introduzidas dentro do moinho tinham a dimensão inferior a 1 mm e a quantidade moída pesava cerca de 1 quilograma. A crivagem da amostra foi feita manualmente e a húmido.

Equipamento:

O equipamento utilizado neste ensaio foi:

- balança com precisão de  $\pm 0,1\%$ ;
- peneiros de malha quadrada: 0,106; 0,053; 0,045 e 0,025 mm;
- recipiente de fundo e copos.

Procedimento:

O procedimento do ensaio foi o seguinte:

- por ordem crescente da dimensão de abertura dos peneiros, estes foram utilizados, um de cada vez, com o recipiente no fundo, introduzindo-se no peneiro de abertura inferior o que atravessava no superior. Usou-se água para facilitar a passagem das partículas da amostra pelas aberturas;

- o material retido em cada peneiro foi colocado, separadamente, dentro de copos e estes foram introduzidos dentro de estufas para a água evaporar;
- registou-se a massa das amostras existentes em cada copo como  $m_{\text{peneiro}}$ ;
- somou-se todas as massas obtidas e obteve-se  $m_{\text{total}}$ .

#### Resultados:

Os resultados deste ensaio são obtidos utilizando o mesmo método do que em 3.9.3.

### **3.10.3 Análise granulométrica das CFRSU moídas no moinho grande**

Este ensaio utilizou os mesmos materiais e foi executado do modo referido em 3.10.2. Apenas o processo de moagem da cinza foi diferente, pois utilizou-se um moinho maior, que permitiu moer entre 15 a 20 kg de cinza de fundo, ao mesmo tempo.

## **3.11 Ensaio da argamassa no estado fresco**

### **3.11.1 Consistência por espalhamento**

Para este ensaio, seguiu-se a norma europeia EN 1015-3 (1999). A execução do ensaio permite perceber a consistência e a trabalhabilidade de uma argamassa e a quantidade de líquido necessário adicionar para obter o espalhamento pretendido. Para cada argamassa procurou-se uma relação de líquido / ligante para conseguir um espalhamento de  $200 \pm 20$  mm.

#### Equipamento:

Para a realização do ensaio, o equipamento utilizado foi o seguinte:

- pano húmido e seco;
- mesa de espalhamento e molde troncocónico;
- colher de pedreiro e pilão;
- craveira.

#### Procedimento:

O procedimento de realização do ensaio foi o seguinte:

- antes de iniciar o ensaio, deu-se 10 pancadas na mesa de espalhamento se esta não tivesse sido utilizada nas 24 horas anteriores;
- limpou-se a superfície da mesa de espalhamento, o molde e o pilão;
- o molde troncocónico foi colocado no centro da mesa de espalhamento e a argamassa foi introduzida no seu interior em duas camadas, cada uma compactada com 10 pancadas com o pilão;
- a argamassa em excesso foi retirada com uma colher de pedreiro e limpou-se, com cuidado, toda a área em volta do molde;
- 15 segundos depois, o molde foi retirado lentamente na vertical; de seguida deu-se 15 pancadas com a frequência de uma pancada por segundo, através da rotação do manípulo da mesa de espalhamento;
- utilizando a craveira, mediu-se o diâmetro, em mm, da argamassa espalhada, em três direcções ortogonais.

#### Resultados:

O cálculo do valor médio das três medições corresponde ao resultado do ensaio, caso esses valores se desviem da média menos de 10%. Se essa variação for superior, o ensaio deve ser repetido com a

mesma amostra. Verificando novamente o desvio dos valores, agora para os novos resultados, se for inferior a 10%, a nova média é considerada como o valor do teste; se não for, as medições são consideradas insatisfatórias e o ensaio deve ser repetido com uma nova amostra.

### 3.11.2 Massa volúmica

Este ensaio foi realizado seguindo a norma EN 1015-6 (1999). A massa volúmica de uma argamassa no estado fresco depende dos vários constituintes que a integram.

#### Equipamento:

O ensaio foi realizado com o seguinte equipamento:

- balança com precisão de  $\pm 0,1\%$ ;
- recipiente cilíndrico metálico de 1 litro;
- pano húmido e colher de pedreiro.

#### Procedimento:

- a realização do ensaio seguiu o seguinte procedimento:
- o recipiente metálico foi pesado e registou-se a sua massa como  $M_1$ ;
- a argamassa foi colocada no interior do recipiente até metade da sua capacidade e compactou-se com 10 pancadas, através da oscilação do recipiente em lados alternados;
- o recipiente foi completamente cheio e compactou-se de igual modo;
- o excesso de argamassa foi retirada e a superfície nivelada;
- o exterior do recipiente foi limpo com um pano húmido e procedeu-se à pesagem do conjunto (recipiente mais argamassa fresca), registando-se a massa como  $M_2$ .

#### Resultados:

A massa volúmica de uma argamassa no estado fresco é dada pela seguinte equação (3.13):

$$\rho_m = \frac{M_2 - M_1}{V_v} \quad (3.13)$$

Onde,

$M_1$  - massa do recipiente metálico vazio (g);

$M_2$  - massa do recipiente metálico preenchido com argamassa (g);

$V_v$  - volume do recipiente metálico (1 dm<sup>3</sup>).

Para a maioria das argamassas, foram feitas duas medições e o valor do ensaio é a sua média, como refere a norma. Somente para as argamassas com sílica no activador alcalino foi efectuada uma medição.

## 3.12 Ensaio da argamassa no estado endurecido

### 3.12.1 Módulo de elasticidade dinâmico

O valor do módulo de elasticidade de uma argamassa depende da sua estrutura e composição química. A sua determinação permite estimar a rigidez da argamassa.

Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E1876 (2015), em que o módulo de elasticidade é determinado indirectamente através da frequência de ressonância e recorrendo a um programa computacional. A frequência de ressonância foi determinada em quatro modos de vibração diferentes: flexão, flexão a 90°, torsão e longitudinal.

#### Equipamento:

O ensaio foi realizado com o seguinte equipamento:

- balança com precisão de  $\pm 0,1\%$ ;
- craveira;
- sistema de apoios;
- máquina de ensaios com martelo impulsor e sensor de impulsos.

Procedimento:

O ensaio realizou-se do seguinte modo:

- as massas e as dimensões dos provetes foram registadas após a cura;
- determinou-se as frequências de ressonância dos quatro modos de vibração até obter-se cinco leituras consecutivas com uma variação inferior a 1%, em cada ponto de medição.

Resultados:

Os dados obtidos durante a realização do ensaio foram introduzidos num programa computacional e determinou-se o módulo de elasticidade dinâmico. A frequência de ressonância inserida no programa foi a média das cinco leituras em cada ponto.

A equação seguinte é utilizada pelo programa para a determinação do valor do ensaio (3.14):

$$E = 0,9465 \left( \frac{m f_f^2}{b} \right) \left( \frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (3.14)$$

Em que,

$m$  - massa do provete (g);

$f_f$  - frequência de ressonância de flexão do provete (Hz);

$b$  - largura do provete (mm);

$L$  - comprimento do provete (mm);

$t$  - altura do provete (mm);

$T_1$  - factor de correcção para o módulo de flexão tendo em conta a altura finita do provete e o coeficiente de Poisson.

### 3.12.2 Ultra-sons

O ensaio consistiu na determinação da velocidade de propagação de ondas ultra-sónicas longitudinais através dos provetes estudados. Esta velocidade depende do material e da sua porosidade, pois é maior em meios sólidos contínuos do que em meios gasosos. A norma utilizada para este ensaio foi a EN 12504-4 (2004) e a medição foi feita por transmissão directa, devido aos transdutores se posicionarem em faces opostas.

Equipamento:

O equipamento para a realização do ensaio foi o seguinte:

- aparelho de ultra-sons;
- transdutores;
- vaselina.

Procedimento:

O seguinte procedimento foi adoptado para realizar o ensaio:

- em primeiro lugar, foi necessário calibrar o equipamento;
- de seguida, aplicou-se vaselina nos transdutores para melhorar o contacto destes com as faces do provete; os transdutores foram colocados nas faces opostas e mais afastadas do provete;

- mediu-se o valor do tempo que a onda atravessou o provete e registou-se o valor como  $t_i$ ; para cada provete obteve-se 3 leituras.

Resultados:

Para cada leitura, obteve-se uma velocidade de propagação através da equação seguinte (3.15), determinando-se, de seguida, o valor médio da velocidade.

$$v_i = \frac{s_i}{t_i} \quad (3.15)$$

Onde:

$v_i$  - velocidade do impulso da leitura  $i$  (km/s);

$s_i$  - comprimento da trajectória da onda na leitura  $i$  (mm);

$t_i$  - tempo que a onda demora a percorrer a trajectória na leitura  $i$  ( $\mu$ s).

### 3.12.3 Resistência à flexão

Este ensaio avalia o desempenho mecânico das argamassas. Devido a isso, foi possível analisar a influência dos vários constituintes das diferentes argamassas produzidas (de cimento, cinza volante e cinza de fundo) e comparar os seus resultados. Para a realização do ensaio, teve-se em conta a norma europeia EN 1015-11 (1999).

Equipamento:

O ensaio foi realizado com a máquina de ensaios, de onde se retirou o valor da carga máxima aplicada sobre o provete.

Procedimento:

O procedimento seguinte foi adoptado para a realização do ensaio:

- cada provete ensaiado foi colocado sobre os cilindros de apoio da máquina de ensaios, ficando perpendicular ao seu eixo longitudinal;
- a carga concentrada foi aplicada a meio vão, a uma taxa uniforme entre 10 e 50 N/S, de modo a que a rotura ocorresse no período de 30 a 90 s;
- por fim, o valor da carga máxima aplicada sobre o provete foi registada.

Resultados:

A resistência à flexão foi calculada usando a seguinte equação (3.16):

$$f = 1,5 \frac{F \cdot l}{b \cdot d^2} \quad (3.16)$$

Em que:

$f$  - resistência à flexão (MPa);

$F$  - carga máxima aplicada (N);

$l$  - distância entre apoios (mm);

$b$  - largura do provete (mm);

$d$  - espessura do provete (mm).

A norma refere que o valor da resistência à flexão de cada amostra deve ser arredondada a 0,05 N/mm<sup>2</sup> e a média a 0,1 N/mm<sup>2</sup>.

### 3.12.4 Resistência à compressão

Como a resistência à flexão, a resistência à compressão permite avaliar o desempenho mecânico das argamassas e o ensaio foi realizado segundo a norma EN 1015-11 (1999).

#### Equipamento:

O ensaio foi realizado com a máquina de ensaios, de onde se retirou o valor da carga máxima aplicada sobre o provete.

#### Procedimento:

O ensaio foi realizado do seguinte modo:

- as placas de ensaio, que transmitem a carga às metades dos provetes, foram limpas;
- depois dos provetes terem sido ensaiados à flexão, cada metade do provete foi colocada na placa de ensaio;
- o carregamento foi aplicado a uma taxa uniforme no intervalo entre 50 e 500 N/S, de modo a que a rotura ocorresse entre o período de 30 a 90 s;
- registou-se o valor da carga máxima aplicada.

#### Resultados:

A resistência à compressão foi determinada através da seguinte equação (3.17):

$$f = \frac{F}{A} \quad (3.17)$$

Em que:

$f$  - resistência à flexão (MPa);

$F$  - carga máxima aplicada (N);

$A$  - área da zona comprimida (mm<sup>2</sup>).

A norma refere que o valor da resistência à compressão de cada amostra deve ser arredondada a 0,05 N/mm<sup>2</sup> e a média a 0,1 N/mm<sup>2</sup>.

### **3.12.5 Absorção de água por capilaridade**

A facilidade com que a água circula dentro de uma argamassa ou betão reflecte a sua porosidade. Neste ensaio, através da absorção de água, foi possível reflectir sobre a quantidade de vazios existentes no interior de cada argamassa e compará-las entre si. As especificações da norma EN 1015-18 (2002) foram seguidas para a realização do ensaio.

#### Equipamento:

O equipamento utilizado na realização do ensaio foi:

- balança com precisão de  $\pm 0,1\%$ ;
- papel absorvente;
- tina transparente e apoios de suporte (barras de plástico);
- serra de disco eléctrica.

#### Procedimento:

O ensaio foi realizado do seguinte modo:

- depois da cura dos provetes, estes foram cortados ao meio com a serra de disco eléctrica;
- de seguida, cada metade dos provetes foi pesada e a massa registada;
- introduziu-se os semi-prismas, verticalmente, numa tina com água, que fica em contacto com as faces de corte;
- os semi-prismas foram retirados 10 min depois, as superfícies foram limpas com papel absorvente, foram pesados e a massa registada e voltaram a ser colocados na tina;

- o procedimento foi repetido aos 90, 180, 360, 1440 e 4320 min.

Este ensaio sofreu algumas alterações relativamente à norma europeia. Os provetes não foram colocados no forno para secar, aproximando o seu procedimento de absorção de água ao comportamento de quando expostos a um ambiente exterior em contacto com água. Além disso, os provetes não foram selados com cera porque, durante o ensaio, a tina se encontrava coberta, minimizando a evaporação da água.

#### Resultados:

O coeficiente de absorção de água por capilaridade foi determinado para duas fases do ensaio. A primeira correspondeu ao descrito na norma, onde o coeficiente representou o declive da linha recta que liga os pontos das medições efectuadas aos 10 e 90 min. Na determinação do coeficiente para a segunda fase, a medição aos 90 min foi substituída pela dos 4320 min. Este método permitiu adaptar a equação para se obter um coeficiente de absorção de água por capilaridade para toda a duração do ensaio.

Por fim, o valor médio do coeficiente ( $C_m$ ) foi determinado através da média dos valores individuais obtidos, pelas equações 3.18 e 3.19, dos três provetes ensaiados de cada argamassa.

$$C = 0,1(M_{90 \text{ min}} - M_{10 \text{ min}}) \quad (3.18)$$

$$C = 0,1(M_{4320 \text{ min}} - M_{10 \text{ min}}) \quad (3.19)$$

Onde:

$C$  - coeficiente de absorção de água por capilaridade ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$ );

$M_{10 \text{ min}}$  - massa do semi-prisma 10 min após a imersão inicial (min);

$M_{90 \text{ min}}$  - massa do semi-prisma 90 min após a imersão inicial (min);

$M_{4320 \text{ min}}$  - massa do semi-prisma 4320 min após a imersão inicial (min);

### **3.12.6 Carbonatação**

Este ensaio permitiu medir a profundidade da penetração do  $\text{CO}_2$  na matriz das argamassas, depois dos provetes terem sido introduzidos numa câmara de carbonatação. Posteriormente, também foi analisado o efeito da carbonatação na resistência.

A realização deste ensaio seguiu a norma Especificação LNEC 391-1993, referente a betões, mas podendo também ser utilizada para comparar argamassas.

#### Equipamento:

A realização deste ensaio necessitou do seguinte equipamento:

- régua graduada em décimas de milímetro;
- solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%;
- máquina do ensaio de resistência à flexão e à compressão;

#### Procedimento:

O ensaio foi realizado no seguinte modo:

- após a cura, os provetes foram partidos ao meio efectuando o ensaio de resistência à flexão, anotando-se o valor;
- as faces de corte de cada semi-prisma foram borrifadas com a solução de fenolftaleína;
- a profundidade de carbonatação foi medida em cada semi-prisma com uma régua e registou-se o valor.
- mediu-se a resistência à compressão e anotou-se o valor obtido.

#### Resultados:

A frente de carbonatação pode desenvolver-se paralelamente à superfície ou não. Nos casos que isso acontece, o resultado do ensaio é a distância entre a superfície e a linha da frente de carbonatação ( $d_k$ ). Quando não é paralela ou apresenta zonas com irregularidades, mede-se o valor médio ( $d_k$ ) e o valor máximo ( $d_{k,max}$ ). O resultado final do ensaio correspondeu à média dos valores obtidos para cada face dos semi-prismas ensaiados. Os valores dos ensaios mecânicos serviram para entender a influência da carbonatação na resistência.

### 3.12.7 Retracção

A realização do ensaio foi de acordo com a norma europeia LNEC E398 (1993). Este ensaio permitiu comparar a influência dos vários constituintes utilizados nas argamassas (diferentes ligantes e líquidos) na variação dimensional.

#### Equipamento:

O equipamento utilizado para a realização do ensaio foi:

- balança com precisão de  $\pm 0,1$  %;
- pernos;
- deflectómetro.

#### Procedimento:

A realização do ensaio teve o seguinte procedimento:

- registou-se os valores da posição inicial e da calibração do deflectómetro;
- para cada provete, depois da cura, foi realizada a medição na vertical segundo o eixo longitudinal;
- pesou-se cada provete e registou-se a massa.

A primeira medição foi realizada após a desmoldagem dos provetes. O processo repetiu-se todos os dias da primeira semana, depois de dois em dois dias durante duas semanas, de três em três dias nas quatro semanas seguintes e de semana a semana até o ensaio atingir 90 dias.

#### Resultados:

Os resultados deste ensaio são dados pelas percentagens da variação dimensional (3.20) e da variação da massa (3.21), de medições realizadas ao longo do tempo nos provetes.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \times 100 \quad (3.20)$$

$$m = \frac{\Delta M}{M} \times 100 \quad (3.21)$$

Em que:

$\varepsilon$  - variação específica do comprimento (%);

$\Delta L$  - variação do comprimento do provete ensaiado, relativamente ao comprimento inicial (mm);

$L$  - comprimento inicial do provete ensaiado (mm);

$m$  - variação específica da massa (%)

$\Delta M$  - variação da massa do provete ensaiado, relativamente à massa inicial (g);

$M$  - massa inicial do provete ensaiado (g);

Na realização do ensaio, foram produzidos dois provetes e os valores médios da retracção e da variação da massa correspondem aos resultados finais.

## 4 Apresentação e discussão dos resultados

### 4.1 Introdução

O uso de CFRSU como ligante activado alcalinamente na produção de argamassas e betão é um processo inovador. Por isso, foi necessário analisar as suas características para a utilização na campanha experimental e a sua interacção com outros constituintes numa estrutura de argamassa.

Neste capítulo, os resultados obtidos nos variados ensaios efectuados às argamassas produzidas são apresentados em valores médios e analisados em quatro fases. A primeira resume-se ao estudo das propriedades das CFRSU e dos agregados. A segunda fase baseia-se na optimização das argamassas de CFRSU, onde os processos de amassadura e de cura ficaram definidos com ensaios nos estados fresco e endurecido das argamassas. No passo seguinte, na terceira fase, as argamassas com CFRSU são comparadas com as de cimento e CV, usando a razão líquido / ligante igual a 0,5. Por fim, na quarta fase, os resultados apresentados, obtidos através de ensaios mais aprofundados às argamassas de CFRSU, produzidas com o rácio líquido / ligante igual a 0,65, são analisados e avalia-se o seu desempenho.

### 4.2 Primeira fase - Propriedades dos materiais

Antes de começar a produção das argamassas, é necessário conhecer as propriedades dos materiais utilizados, pois as suas características podem influenciar os resultados obtidos nas fases seguintes da campanha experimental. Assim, realizou-se análises granulométricas às CFRSU e aos agregados, difracções de raios-X às CFRSU e determinou-se a massa volúmica, a baridade e a absorção de água dos agregados.

#### 4.2.1 Variação da distribuição granulométrica das CFRSU

O material original apresentava-se com partículas de variados tamanhos, desde décimas de milímetro a centímetros. O primeiro procedimento de moagem, descrito em 3.10.1, serviu para analisar a variação da granulometria das partículas de CFRSU ao longo do tempo e identificar o rendimento da máquina de desgaste de *Los Angeles*, ou seja, a possível obtenção de partículas com a dimensão inferior a 100  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1 e na Figura C, em Anexos, apresentam-se as curvas de distribuição granulométrica das CFRSU.

Tabela 4.1: Variação da distribuição granulométrica das CFRSU em função do tempo de moagem.

Peneiros (mm)	Percentagem acumulada passada (%)			
	0 horas	1 hora	2 horas	4 horas
4,00	82,8	96,8	95,5	94,8
2,00	72,8	93,4	91,2	90,9
1,00	20,0	84,2	86,6	85,7
0,500	10,6	62,6	79,7	82,9
0,250	5,7	30,9	52,8	55,1
0,125	2,1	6,9	10,8	12,2
0,063	1,1	1,4	1,7	1,6

Para cada análise granulométrica da amostra de 500 gramas retirada aleatoriamente de 5 kg moídos, constatou-se que as partículas de maior granulometria são, na generalidade, metais. Tal pode explicar a ligeira diminuição da percentagem de material passado acima do peneiro de 1 mm depois de uma hora de moagem, devido à maior rigidez que apresentam em relação aos restantes constituintes.

O ensaio também demonstrou que a partir das duas horas de moagem não houve grande variação na distribuição granulométrica e a percentagem de partículas abaixo de 125  $\mu\text{m}$  é muito reduzida. O baixo rendimento de moagem da máquina de desgaste de *Los Angeles* obrigou à procura de outras alternativas. As máquinas que foram utilizadas a seguir diferem entre si apenas na capacidade, pois uma mói apenas 1 kg de cada vez, enquanto a outra pode chegar a 20 kg. As partículas de cinza superiores a 1 mm, obtidas da moagem da máquina de desgaste de Los Angeles, não foram utilizadas. Na Tabela 4.2 apresenta-se os resultados para uma hora de moagem.

Tabela 4.2: Variação da distribuição granulométrica das CFRSU entre o moinho pequeno e o grande.

Peneiros ( $\mu\text{m}$ )	Percentagem acumulada passada (%)	
	Moinho pequeno	Moinho grande
106	83,9	93,1
53	75,4	58,1
45	75,3	52,6
23	54,2	39,3

Estas análises granulométricas foram feitas manualmente e a húmido, com as CFRSU a demonstrar um comportamento hidrofóbico no contacto inicial com a água (Figura 4.1). A obtenção de um pó tão fino permitiu utilizar pequenas amostras neste ensaio, com 27,6 e 76,1 gramas a representar, respectivamente, as cinzas obtidas no moinho pequeno e no grande.



Figura 4.1: Comportamento hidrofóbico das CFRSU no início da análise granulométrica.

Apesar de as CFRSU ficarem mais finas com a moagem no moinho pequeno, decidiu-se utilizar o moinho grande na terceira fase da campanha experimental. Esta escolha baseou-se na quantidade de material que era possível moer ao mesmo tempo e na percentagem de material passado superior a 50% no peneiro 45  $\mu\text{m}$ . Em Anexos, a Figura A apresenta a CFRSU lavada, antes de moer, e a Figura B o moinho grande utilizado na moagem.

#### 4.2.2 Difracção de raios-X das CFRSU

O ensaio de difracção de raios-X (DRX) permitiu identificar as fases cristalinas das CFRSU. Além disso, foi notório que todas as amostras apresentavam uma fracção amorfa significativa entre as posições 15° e 35° 2 $\theta$ , provavelmente relacionada, na sua maioria, com a fracção de vidro existente nas CFRSU. Antes da análise, as amostras foram moídas num moinho de ágata.

Previamente, foi efectuada a separação magnética com um íman de uma pequena amostra aleatória de CFRSU (24 gramas), com o intuito de quantificar a fracção magnética presente no ligante. O resultado obtido correspondeu a 11,6 e 89,4% para os resíduos magnéticos e não magnéticos, respectivamente. De seguida, a análise DRX efectuada permitiu identificar os elementos mais representativos de



De forma a conseguir uma granulometria contínua, a dimensão superior das partículas de areia utilizada nas argamassas foi de 1 e 4 mm para a areia fina e grossa, respectivamente. A Figura C, em Anexos, apresenta a variação granulométrica dos agregados finos.

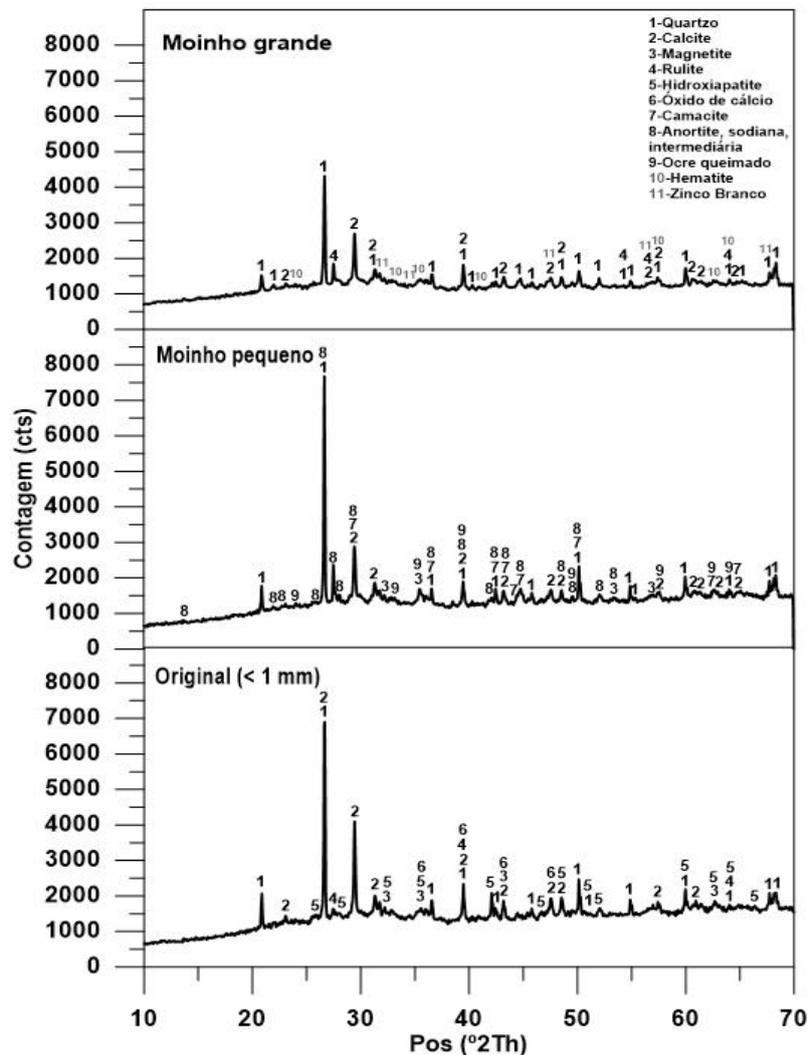


Figura 4.3: DRX das CFRSU originais e das obtidas nos moinhos pequeno e grande.

Tabela 4.3: Distribuições granulométricas parciais das areias fina e grossa.

Peneiros (mm)	% Passado	
	Areia fina	Areia grossa
8,00	100,0	99,9
4,00	100,0	96,6
2,00	99,9	84,5
1,00	98,9	42,6
0,500	67,4	10,2
0,250	9,5	3,3
0,125	0,7	0,8
0,063	0,3	0,3

#### 4.2.4 Massa volúmica e massa volúmica aparente dos agregados

Como mencionado em 3.9.2, foram determinados três tipos de massa volúmica para os agregados finos: a massa volúmica do material impermeável das partículas ( $\rho_a$ ), a massa volúmica das partículas secas em

estufa ( $\rho_{rd}$ ) e a massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca ( $\rho_{ssd}$ ). Para os mesmos agregados, foi calculada a baridade, como explicado em 3.9.2, e usou-se granulometrias inferiores a 1 mm para a areia fina e 4 mm para a areia grossa. Os resultados dos ensaios são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4: Massas volúmicas dos agregados finos.

Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )	Areia fina	Areia grossa
$\rho_a$	2652	2636
$\rho_{rd}$	2624	2601
$\rho_{ssd}$	2634	2614

Tabela 4.5: Baridades dos agregados finos.

Baridade (kg/m <sup>3</sup> )	Areia fina	Areia grossa
$\rho_b$	1544	1556

## 4.2.5 Absorção de água dos agregados

Os resultados obtidos no ensaio do picnómetro (subcapítulo 3.9.3) referem-se à absorção de água dos agregados finos imersos na água, durante 24 horas. Como no ensaio para a obtenção das massas volúmicas, a areia fina usada tinha granulometria inferior a 1 mm e a grossa inferior a 4 mm. Os resultados finais foram  $WA_{24}(\%) = 0,40$  para a areia fina e  $WA_{24}(\%) = 0,51$  para a grossa.

Devido ao facto de a  $WA_{24}$  de ambos os agregados apresentar um valor tão baixo, este foi desprezado nas amassaduras, como a norma NP EN 1097-6 (2003) refere que pode acontecer.

## 4.3 Segunda fase - Amassaduras experimentais (AEs)

### 4.3.1 AEs com CFRSU

Nesta segunda fase da campanha experimental, a primeira de produção de argamassas, definiu-se a concentração molal de 14 mol/kg de NaOH para a primeira amassadura experimental (AE) e para as restantes 10 mol/kg, o ensaio da trabalhabilidade, efectuado antes de ser colocada no molde, e os ensaios de flexão e de compressão ao 7º dia. O procedimento de cada AE procurou corrigir problemas da antecessora até chegar à solução adoptada para a terceira e quarta fases da campanha experimental (procedimento definido em 3.6.2). Por isso, estes estão explicados nesta fase, que se encontra dividida em quatro partes: determinação do método de amassadura, desenvolvimento da resistência mecânica, melhoria da trabalhabilidade e silicato de sódio no AA.

#### 4.3.1.1 Determinação do método de amassadura

Os primeiros passos na produção de argamassas serviram para definir a cura dos provetes produzidos e o tempo de amassadura, utilizando CFRSU moída na máquina de desgaste de Los Angeles. As argamassas foram produzidas com o volume de activador alcalino igual ao volume de água para as de cimento, fazendo com que a razão líquido / ligante fosse igual a 0,65, e a cura dos provetes passou por vários estágios, dividindo-se entre a temperatura ambiente do laboratório, cura térmica, que permite o ganho de resistência inicial mais rápido (Wongsa et al., 2017), e as câmaras húmida (20 °C e 95 ± 5% de HR) e seca (20 °C e 55 ± 5% de HR). Na Tabela 4.6, apresenta-se os tipos de adjuvante e as percentagens mássicas utilizadas em cada AE da primeira parte da investigação, assim como a granulometria das partículas de CFRSU e o tempo de amassadura. No início da amassadura, foi introduzido 2/3 do AA para reagir com o alumínio presente nas CFRSU e o restante 1/3 após cinco minutos, juntamente com o adjuvante, para ajudar na dispersão das partículas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.7.

Na primeira amassadura experimental (AE1), escolheu-se para o AA uma concentração de soluto elevada perante o observado na literatura, com o objectivo de identificar as limitações do seu uso (Tabela 4.8). O tempo de amassadura é semelhante ao referido em 3.6.2 até ao 10<sup>o</sup> passo, com as diferenças referidas em relação ao AA. Após a produção da argamassa, esta foi colocada num molde com uma película adesiva por cima, durante 48 horas. De seguida, os provetes foram desmoldados e introduzidos no forno a 70 °C, durante 24 horas. No dia seguinte, os três provetes foram colocados na câmara húmida até ao dia dos ensaios mecânicos.

Tabela 4.6: Adjuvantes, CFRSU e procedimento das amassaduras na determinação do método de amassadura.

AE	Adjuvantes		CFRSU	Procedimento de amassadura	
	Tipo	(%)	Granulometria	Amassadura	Repouso
AE1	Sikaplast 898	2	< 125 µm	10 min	0 min
AE2	Sikament 400 Plus	2	< 500 µm	10 min	0 min
AE3	Sikament 400 Plus	2	< 500 µm	15 min	0 min
AE4	Sikament 400 Plus	2	< 500 µm	15 min	15 min
AE5	Sikament 400 Plus	2	< 500 µm	15 min	30 min
	Hexametafosfato de Sódio	1			
AE6	Sikament 400 Plus	3	< 125 µm	15 min	30 min

Tabela 4.7: Resultados da determinação do método de amassadura.

AE	Espalhamento (mm)		Flexão (MPa)				Compressão (MPa)			
			Temp. amb. / cura seca		Cura húmida		Temp. amb. / Cura seca		Cura húmida	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
AE1	109,5	0,9	-	-	0,29	0,04	-	-	1,19	0,06
AE2	169,6	0,4	0,35	0,00	-	-	0,31	0,05	0,11	-
AE3	173,1	1,6	0,31	0,03	0,19	-	0,78	0,00	0,59	-
AE4	171,6	1,3	1,51	0,00	0,36	-	1,63	0,05	1,05	-
AE5	166,2	1,6	1,19	0,04	-	-	1,51	0,03	-	-
AE6	153,9	2,0	1,97	0,04	-	-	6,39	0,04	-	-

Tabela 4.8: Propriedades do AA utilizado na primeira amassadura experimental.

Concentração NaOH (mol/kg)	M <sub>NaOH</sub> /M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (%)	M <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /M <sub>ligante</sub> (%)	Percentagem mássica no líquido (%)		
			H <sub>2</sub> O	NaOH	SiO <sub>2</sub>
14,0	56	18,1	64,1	35,9	0,0

O baixo espalhamento deveu-se à hidrofobicidade, textura rugosa irregular e angular das partículas da cinza e à grande superfície específica, que provocam uma aglomeração do material quando entra em contacto com o activador alcalino, dificultando a mistura (Figura 4.4). Além disso, devido ao pH elevado do líquido, o superplastificante Sikaplast 898, constituído por policarboxilatos modificados, pode ter perdido a sua eficácia. Palacios e Puertas (2005) estudaram o efeito dos adjuvantes policarboxilatos, com pH ácido, em ambiente alcalino, utilizando EGAF activada alcalinamente com NaOH ou Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, e observaram que a estrutura química se modificou, com a cadeia principal, constituída pelos grupos carboxilatos, a ser adsorvida na superfície das partículas da EGAF. Em consequência, a utilização destes adjuvantes não teve influência na fluidez das pastas com EGAF activada alcalinamente. Nesta amassadura experimental, o AA também se mostrou muito viscoso para a concentração de NaOH utilizada. O tempo de amassadura de 10 minutos não foi o suficiente para libertar todo o gás produzido, provocando o aumento de volume nos provetes e, com isto, um incremento da porosidade durante o tempo de presa. Segundo Dhir et al. (2018) e Nithiya et al. (2018), o gás formado é o hidrogénio, que resulta da reacção

do AA com as partículas de alumínio que se encontram nas CFRSU. A cura húmida também foi prejudicial, como Huang et al. (2018) descreveram, porque, devido à porosidade elevada dos provetes, a humidade na câmara pode ter provocado uma lixiviação de constituintes, desintegrando os provetes.



Figura 4.4: Argamassa seca com aglomeração do material (a) e ensaio do espalhamento (b) da AE1.

Para a amassadura experimental seguinte (AE2), procedeu-se a algumas alterações. Primeiro, a concentração de hidróxido de sódio diminuiu para 10 moles tornando o activador alcalino menos viscoso. Depois, alterou-se o adjuvante para um plastificante com base em lignosulfonatos que, segundo a investigação de Bakharev et al. (2000), permitiu um aumento da trabalhabilidade e com efeito prolongado, usando o ligante EGAF e vários activadores alcalinos, como  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{NaOH}$ . Este adjuvante também apresenta um pH mais elevado do que o utilizado na AE2. A dimensão das partículas do ligante também variou, aumentando para 0,5 mm, com o intuito de otimizar o tempo de peneiração da cinza, pois o processo para a obtenção de partículas abaixo de 0,125 mm mostrou-se bastante moroso na AE1. Por último, a cura, após desmoldagem, foi efectuada à temperatura ambiente do laboratório para dois provetes e na câmara húmida para o terceiro, permitindo avaliar as diferenças na resistência.

A utilização do plastificante Sikament 400 Plus, que mostrou melhor desempenho na dispersão das partículas de cinza, e a diminuição da superfície específica evitaram grandes aglomerações do material, aumentando o valor médio do espalhamento. No entanto, as reacções das CFRSU com o AA geraram gás, provocando um aumento de volume e da porosidade dos provetes, e a resistência diminuiu, com os provetes a desfazerem-se facilmente quando desmoldados. O provete colocado na câmara húmida apresentava, ao sétimo dia, muita pouca coesão.

Nas amassaduras experimentais 3 e 4, procurou-se soluções para libertar o gás formado pelas reacções. No primeiro caso, aumentou-se em 5 minutos o processo de produção das argamassas mas, como este método não foi suficiente, na AE4 introduziu-se um tempo de repouso de 15 minutos para a argamassa, depois da sua produção. Como se pode constatar na Tabela 4.7, existiu um ganho de resistência com o acréscimo de gás libertado. No entanto, o problema não ficou resolvido, pois os provetes aumentaram de volume.

Para a AE5, o tempo de repouso da argamassa foi aumentado para 30 minutos e introduziu-se, juntamente com o plastificante, hexametáfosfato de sódio, na quantidade de 1% do ligante, com o propósito de dispersar as partículas durante a amassadura, para que estas reagissem mais rapidamente em contacto com o AA, aumentando a velocidade da libertação do gás. Para terminar, a cura térmica dos provetes foi feita com a colocação do molde dentro do forno, a 70 °C, durante 24 horas, após este ter sido preenchido com argamassa. Depois da desmoldagem, todos os provetes ficaram expostos à temperatura ambiente do laboratório, pondo de parte a cura húmida.

No entanto, apesar do ganho de resistência, as modificações não surgiram os efeitos desejados, devido à dificuldade da introdução do hexametáfosfato de sódio na amassadura, juntamente com 1/3

do activador alcalino e com o plastificante, que apresentavam uma viscosidade considerável, como Provis e van Deventer (2014) mencionaram em relação à utilização de NaOH no activador alcalino. Em relação ao aumento de volume dos provetes, este voltou a verificar-se.

Por último, na AE6 usou-se uma granulometria menor das CFRSU para aproximar-se do tamanho das partículas de cimento. Com o aumento da superfície específica da cinza, aumentou-se a quantidade de plastificante para 3%, no sentido de evitar a formação de grumos durante a amassadura. A cura também foi alterada, com o molde a permanecer no laboratório, à temperatura ambiente e com uma película aderente por cima, durante as primeiras 24 horas e, depois, colocado dentro do forno a 70 C° mais 24 horas. Por fim, os provetes foram desmoldados e transportados para a câmara seca, com condições atmosféricas mais controláveis, permanecendo aí até ao dia dos ensaios mecânicos. A redução do valor do espalhamento, em relação à AE 4, era previsível, devido ao uso de partículas de cinza bastante mais pequenas e do aumento do tempo de repouso da argamassa, tornando-a mais seca. No entanto, foi possível constatar que a porosidade diminuiu. Consequentemente, a resistência mecânica aumentou, com a resistência à compressão a sofrer um forte acréscimo em relação às experiências anteriores (Tabela 4.7). Contudo, voltou a registar-se um aumento de volume dos provetes, mas inferior ao constatado nas amassaduras experimentais antecessoras.

#### 4.3.1.2 Desenvolvimento da resistência mecânica

A segunda parte da produção de argamassas experimentais teve como objectivo o ganho de resistência mecânica. Assim, a primeira medida foi reduzir o rácio líquido / ligante para 0,5. No entanto, para compensar a perda de volume do AA, a percentagem de adjuvante foi aumentada para 5%, sendo 2% introduzido com o AA no início da amassadura e 3% no final do tempo de repouso da argamassa, agora 45 minutos, para que esta se tornasse mais fluida antes da introdução no molde. A produção da argamassa, a partir deste ponto, foi efectuada segundo o descrito em 3.6.2. A Tabela 4.9 apresenta informações sobre os adjuvantes e as CFRSU utilizados em cada AE nesta parte da campanha e a Tabela 4.10 os resultados obtidos.

Tabela 4.9: Adjuvantes e CFRSU das amassaduras no desenvolvimento da resistência mecânica.

AE	Adjuvantes		CFRSU	
	Tipo	(%)	Granulometria	Máquina de moagem
AE7	Sikament 414 PT	5	< 125 µm	Los Angeles
AE8	Sikament 400 Plus	5	< 125 µm	Los Angeles
AE9	Sikament 414 PT	5	< 125 µm	Moinho Pequeno

Tabela 4.10: Resultados do desenvolvimento da resistência mecânica.

AE	Espalhamento (mm)		Flexão (MPa)		Compressão (MPa)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
AE7	112,4	0,1	1,98	0,08	7,01	0,12
AE8	102,0	0,2	2,44	0,11	10,54	0,38
AE9	105,4	0,5	2,59	0,02	9,50	0,48

Como se pode constatar pela Tabela 4.9, a diferença entre AE7 e AE8 foi o adjuvante utilizado. A introdução do plastificante Sikament 414 PT nesta fase deve-se ao facto de o Sikament 400 Plus ter sido descontinuado pela empresa, mas ambos têm a mesma base química.

Deste modo, consultando a Tabela 4.10, denota-se uma melhor trabalhabilidade da AE7, apesar de muito baixa, em relação à AE8 devido, possivelmente, aos 3% de Sikament 400 Plus já não produzirem

efeito depois do descanso de 45 minutos da argamassa, por este ser mais viscoso do que o Sikament 414 PT, tornando a mistura mais difícil. No entanto, observando a Figura 4.5, nota-se que a argamassa da AE8 é menos porosa, ou seja, mais densa, presumivelmente pela melhor dispersão das partículas das CFRSU durante a amassadura, justificando o ganho de resistência, ultrapassando 10 MPa.



Figura 4.5: Interior dos provetes das AE7 (a), AE8 (b) e AE9 (c).

Segundo Gomes et al. (2013), cerca de 50% das partículas de cimento têm uma dimensão inferior a 25  $\mu\text{m}$ , com as partículas de menor dimensão a contribuírem maioritariamente para a superfície específica. Por esse motivo, para a AE9, utilizou-se uma máquina de moagem mais eficaz, identificada em 3.10.2, para moer as CFRSU. Em 4.2.1, constata-se que mais de 50% das partículas de CFRSU passaram no peneiro 23  $\mu\text{m}$ , aproximando este ligante das dimensões do cimento e aumentando a sua reactividade, enquanto as CFRSU moídas com a máquina de *Los Angeles* apresentam apenas 10,7% das partículas abaixo do peneiro 63  $\mu\text{m}$ , em relação ao total passado no peneiro 125  $\mu\text{m}$  (Tabela 4.1).

Comparando os resultados da AE9 com os da AE7, expostos na Tabela 4.10, a trabalhabilidade da argamassa produzida diminuiu, devido, possivelmente, à diminuição da quantidade de água no AA e ao aumento da superfície específica das partículas de CFRSU. Dhir et al. (2018) e Lynn et al. (2017) referem que as partículas de CFRSU apresentam uma capacidade de absorção de água elevada e que esta se intensifica com o aumento da superfície específica. Portanto, com a diminuição da percentagem de água na mistura, esta tornou-se muito mais seca, potenciando a formação de grumos (Figura 4.6a). Consequentemente, com uma argamassa mais seca e com um material mais reactivo como ligante, a resistência mecânica melhorou. No entanto, a formação de gás aumentou, com a moagem a tornar o AI das CFRSU mais reactivo, produzindo provetes mais porosos. Observando a Figura 4.5, confirma-se esse facto e nota-se uma coloração diferente entre as argamassas.

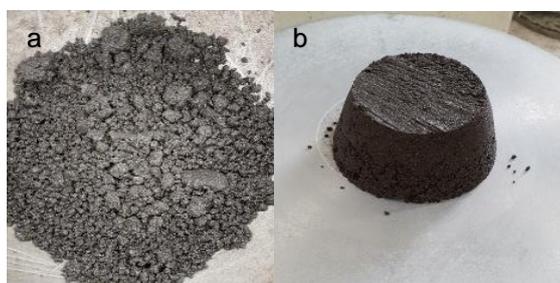


Figura 4.6: Aglomeração do material durante a amassadura (a) e ensaio do espalhamento (b) da AE9.

Contudo, a AE9 tem uma resistência à compressão inferior à da AE8, apesar do ligeiro ganho à flexão. Como referido, a maior eficácia do adjuvante Sikament 400 Plus durante a AE8, tornando a estrutura menos porosa, e a maior produção de gás na AE9 podem justificar os resultados. A Figura 4.7 demonstra um aumento de volume no molde da AE9, em virtude da formação do gás hidrogénio, e um provete da AE9 maior e mais escuro, devido às reacções do AA com uma cinza mais reactiva, relativamente ao provete da

AE8. Por conseguinte, como não é possível evitar a formação de gás, mesmo passado uma hora desde o início das reacções, a expansão das argamassas no molde foi aceite e analisada nas fases seguintes.



Figura 4.7: a) Molde com argamassa da AE9; b) provete da AE9 à esquerda e da AE8 à direita.

#### 4.3.1.3 Melhoria da trabalhabilidade

Com o ganho de resistência mecânica quando a relação AA/CFRSU diminui para 0,50, perdeu-se trabalhabilidade da argamassa, tornando-a bastante seca e causando dificuldades no ensaio do espalhamento no estado fresco, na colocação do molde e na compactação. Sendo assim, nesta terceira parte, procurou-se melhorar os resultados do ensaio do espalhamento, tendo como objectivo o intervalo  $200 \pm 20$  mm, mas não ultrapassando AA/CFRSU igual a 0,65, considerando um valor superior a este bastante elevado. Com o acréscimo da quantidade de AA na mistura, que foi misturada durante um minuto, diminuiu-se a quantidade de adjuvante na amassadura (adição de 3% após os 45 minutos de repouso da argamassa foram excluídos) e aceitou-se a perda de resistência que resultou dessa acção. Na Tabela 4.11, encontra-se informação sobre os adjuvantes e as CFRSU usados em cada AE desta parte. A Tabela 4.12 demonstra a evolução no tempo da trabalhabilidade da argamassa com a junção do AA e a resistência mecânica aos 7 dias de idade é apresentada na Tabela 4.13.

Tabela 4.11: Adjuvantes e CFRSU das amassaduras para a melhoria da trabalhabilidade.

AE	Adjuvantes		CFRSU	
	Tipo	(%)	Granulometria	Máquina de moagem
AE10	Sikament 414 PT	2	< 125 $\mu$ m	Moinho pequeno
AE11	Sikament P-190	2	< 125 $\mu$ m	Los Angeles
AE12	Sikament P-190	3	< 125 $\mu$ m	Moinho grande

Tabela 4.12: Variação do valor do espalhamento ao longo do tempo com a adição de AA.

AE10							
Tempo (min)	4	5	6	7	15	16	60
AA/CFRSU	0,50	0,60	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Espalhamento (mm)	-	164,6	177,3	-	172,0	-	170,3
AE11							
Tempo (min)	4	5	6	7	15	16	60
AA/CFRSU	0,50	0,55	0,60	0,65	0,65	0,65	0,65
Espalhamento (mm)	136,4	144,8	160,8	178,4	171,9	-	170,4
AE12							
Tempo (min)	4	5	6	7	15	16	60
AA/CFRSU	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,65	0,65
Espalhamento (mm)	-	-	-	-	117,8	163,7	154,6

Tabela 4.13: Resultados da melhoria da trabalhabilidade.

AE	Espalhamento (mm)		Flexão (MPa)		Compressão (MPa)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
AE10	170,3	1,1	1,62	0,11	4,07	0,15
AE11	170,4	0,2	2,47	0,19	4,62	0,07
AE12	154,6	0,3	1,11	0,20	2,63	0,06

A AE10 serviu como ligação entre a segunda e a terceira partes desta fase, já que se utilizou as CFRSU e o adjuvante da AE9. Observando a Tabela 4.12, aos 4 minutos de amassadura não há registo do valor do espalhamento uma vez que a argamassa se apresentava bastante seca, tendo sido adicionado AA/CFRSU igual a 0,1. Aos 5 minutos de amassadura, constatou-se que a trabalhabilidade não se encontrava dentro do intervalo definido e, por essa razão, adicionou-se mais 5% de AA em relação às CFRSU. Com 6 minutos de amassadura, atingiu-se o valor máximo fixado para AA/CFRSU sem alcançar o objectivo para o ensaio do espalhamento. Por conseguinte, a perda de trabalhabilidade foi controlada até a argamassa ser colocada no molde (Figura 4.8a).

Como referido na segunda parte, o Sikament 400 Plus aparentou dispersar as partículas das CFRSU no AA melhor do que o Sikament 414 PT. Possivelmente, isto deve-se ao facto de o primeiro ser mais adequado num ambiente alcalino, por ter um pH igual a  $10,5 \pm 1,0$ , enquanto o segundo tem um pH de  $3,5 \pm 1,0$  e, provavelmente, mais susceptível a degradar-se perante uma solução básica. Com a introdução do Sikament P-190, procurou-se melhorar a mistura dos constituintes durante a amassadura, pois apresenta um pH de  $10,0 \pm 1,0$ .

Além da alteração do adjuvante, as CFRSU usadas na AE11 voltaram a ser moídas na máquina de *Los Angeles*, devido à capacidade de apenas 1 kg do moinho pequeno, que aumentava bastante o tempo de moagem de toda a cinza, atrasando as fases seguintes.

A analisando os resultados da AE11 na Tabela 4.12, a mistura exhibe um valor médio válido para o espalhamento aos 4 minutos de amassadura, por a argamassa se ter apresentado mais fluida do que a anterior (Figura 4.8b). Eventualmente, este resultado deve-se à utilização das partículas moídas na máquina de *Los Angeles*, que apresentam uma dimensão média superior às partículas resultantes da moagem no moinho pequeno e, conseqüentemente, uma menor superfície específica, e pela acção do adjuvante. Consultando a Tabela 4.13, conseguiu-se um ganho nas resistências à flexão e à compressão, enquanto a trabalhabilidade, ao fim do tempo de repouso, se manteve.



Figura 4.8: Ensaio do espalhamento da AE10 (a) e mistura da AE11 (b).

Com o propósito de obter dimensões das partículas semelhantes às de cimento para as CFRSU, na última amassadura da terceira parte, utilizou-se o moinho de bolas grande para moer a cinza. Como mencionado em 4.2.1, esta máquina permitiu a moagem de uma grande quantidade de cinza e a obtenção de mais de 50% de partículas abaixo do peneiro 45  $\mu\text{m}$ . As CFRSU obtidas desta moagem foram usadas nas fases seguintes.

Por fim, na AE12, utilizando as novas CFRSU, testou-se o aumento da percentagem de adjuvante para 3% e a adição do AA só no final da amassadura, efectuada segundo 3.6.2. O acréscimo de plastificante deve-se ao rácio AA/CFRSU igual a 0,5 no início da amassadura e ao propósito de contrariar o efeito de

aglomeração com o aumento da superfície específica. No entanto, pela Tabela 4.13, conclui-se que a trabalhabilidade e a resistência mecânica pioraram, possivelmente em consequência da introdução do AA mais tarde numa argamassa mais seca, provocando reacções *a posteriori* e gerando mais gás durante a presa do que nas amassaduras anteriores. Analisando a Figura 4.9a, debaixo da face livre do provete, isto é, a que não está em contacto com o molde, o gás ficou aprisionado enquanto a superfície ganhava resistência e, na Figura 4.9b, parecem existir espaços onde várias bolhas de gás ficaram retidas, tanto no interior do provete como nas faces em contacto com o molde. O aparecimento de sais também é notório na Figura 4.9b e pode ser devido aos constituintes do AA adicionado mais tarde, que não reagiram com as CFRSU, por a argamassa se encontrar seca, dificultando a mistura.

Nesta parte, verificando os resultados obtidos, concluiu-se que, quanto mais tarde é adicionado o AA, mais prejudicial será. Por esse motivo, na produção de argamassas com CFRSU, a introdução da totalidade do AA seria feita no início da amassadura.

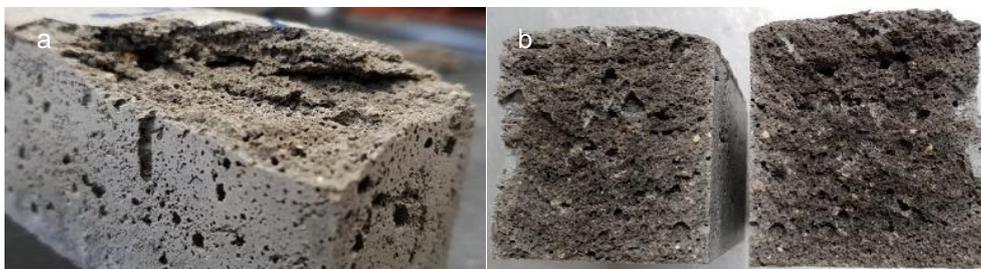


Figura 4.9: Espaços de aprisionamento de gás abaixo da face livre do provete (a) e no interior (b) da AE12.

#### 4.3.1.4 Silicato de sódio no AA

A última parte das amassaduras experimentais com CFRSU teve o intuito de testar a adição de sílica pura no AA, com a relação AA/CFRSU igual a 0,65. Segundo Huang et al. (2019), a quantidade de silício reactivo nas CFRSU é tipicamente baixa, afectando a formação dos produtos polimerizados mas, com o acréscimo de silicato de sódio líquido, o teor de silício aumentou e ocorreram os melhores resultados em termos de resistência. De igual modo, a junção de sílica pura no AA serviu para formar silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) líquido para reagir com os constituintes das CFRSU, formando o gel N-A-S-H.

Na produção da argamassa, foi adicionado 2% do adjuvante Sikament P-190, em relação à massa de CFRSU, com uma granulometria inferior a  $125 \mu\text{m}$  e moída no moinho grande. O procedimento da AE13 foi realizado como estabelecido em 3.6.2, mas revelou-se inadequado. A incorporação da sílica no AA acelerou drasticamente a presa da argamassa, com esta a ficar bastante seca ao fim dos 15 minutos de amassadura, não sendo possível executar o ensaio do espalhamento. Como tal, a argamassa não teve os supostos 45 minutos de repouso para libertar gás, sendo dificilmente introduzida no molde. Nos testes efectuados por Palacios et al. (2008) a pastas com EGAF como ligante e AA com NaOH ou  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , os autores concluíram que os valores de tensão de cisalhamento para o segundo AA eram muito superiores, possivelmente devido à formação descontrolada do gel C-S-H nas fases iniciais das reacções, através da ligação entre os iões  $\text{Ca}^{2+}$  da EGAF e dos iões  $\text{SiO}_3^{2-}$  do AA. Na mesma investigação, constatou-se que essa tensão aumenta rapidamente e atinge o pico aos 3 minutos de mistura, decaindo depois, gradualmente, para valores bastante mais baixos, por efeito da quebra de ligações formadas inicialmente. Por isso, o procedimento de amassadura usando AA com sílica foi alterado.

Apesar de a resistência mecânica não ser o foco da AE13, conseguiu-se um acréscimo das resistências à flexão e à compressão, relativamente à AE12 (Tabela 4.13), para 1,16 MPa e 3,54 MPa respectivamente. Comparando estes valores também com a AE3 (Tabela 4.7), em que a argamassa foi colocada no molde igualmente após 15 minutos de amassadura, comprova a evolução da segunda fase da campanha experimental.

No entanto, como evidenciado em 2.3.3 e relatado por Provis e van Deventer (2014), o aumento da quantidade de sílica, com a utilização do silicato de sódio na amassadura, provocou a aderência da pasta ao molde durante a presa. Além disso, aos 7 dias de idade, os provetes apresentavam eflorescências nas faces laterais (Figura 4.10a) que, segundo Provis e van Deventer (2014), podem ser devidas ao uso de uma solução muito concentrada de hidróxido de sódio, juntamente com a porosidade da argamassa (Figura 4.10b), permitindo a reacção do CO<sub>2</sub> atmosférico com o excesso de álcalis. A análise por difracção de raios-X (DRX) efectuada às eflorescências, apresentada na Figura 4.11, evidenciou que as principais fases cristalinas existentes da amostra incluíam, na sua maioria, carbonatos de sódio hidratados (trona - Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Também foi identificada termonatrite (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), outro carbonato de sódio, halite (NaCl), com os iões cloro presentes nas CFRSU a estabelecerem ligações com o ião sódio do AA, e quartzo (SiO<sub>2</sub>), que provém do material da argamassa que se destacou devido aos sais, podendo afectar a resistência. Ainda é possível identificar uma parte amorfa entre as posições 25 e 40, com a possibilidade de existirem sais que não cristalizaram, e distingue-se no gráfico o fenómeno de fluorescência, provocado pela presença de ferro das CFRSU, através da inclinação que apresenta.

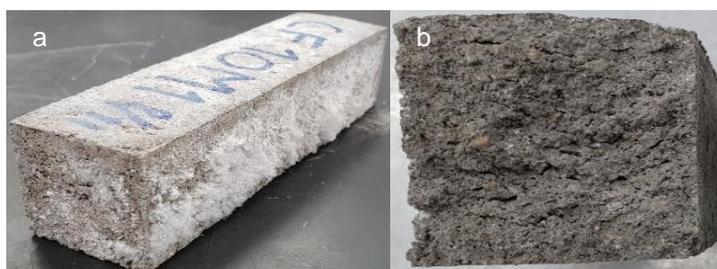


Figura 4.10: Eflorescências (a) e interior (b) do provete da AE13.

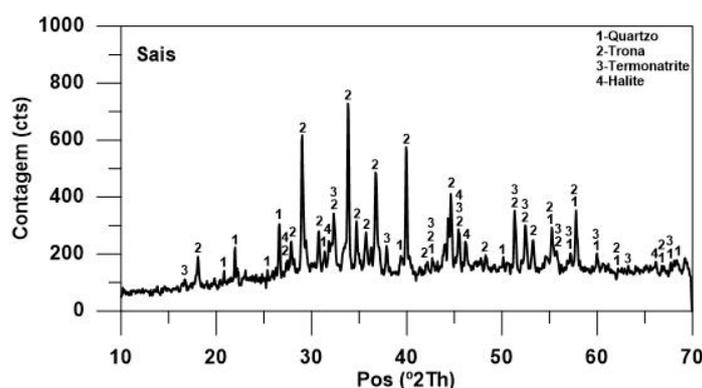


Figura 4.11: Análise DRX dos sais obtidos nos provetes da AE13.

### 4.3.2 AEs com CV

As argamassas produzidas com as cinzas volantes na terceira fase são, à semelhança das de cimento, para comparar com as de CFRSU. Neste caso, são consideradas argamassas activadas alcalinamente de referência. Portanto, as AEs de CV serviram, em conjunto com as CFRSU, para otimizar as capacidades

destes ligantes. A cura dos provetes foi realizada nos mesmos locais do que os provetes das AEs com CFRSU, os ensaios efectuados também foram os mesmos, a concentração molar de NaOH preparada foi 10 mol/kg e a produção das argamassas seguiu o procedimento definido em 3.6.1, isto é, o mesmo usado para as argamassas de cimento. Os resultados destas amassaduras são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Resultados das AEs com CV.

AE	AA / CV	H <sub>2</sub> O / CV	Espalhamento (mm)		Flexão (MPa)				Compressão (MPa)			
			Média	DP	Temperatura ambiente / cura seca		Cura húmida		Temperatura ambiente / cura seca		Cura húmida	
					Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
AE <sub>1</sub>	0,65	0,46	241,8	0,7	2,59	0,45	2,20	0	9,18	0,13	7,40	0
AE <sub>2</sub>	0,65	0,46	250,9	0,3	3,56	0,57	2,96	0	11,52	0,24	11,12	0
AE <sub>3</sub>	0,50	0,36	187,9	0,8	4,30	0,06	-	-	20,81	0,14	-	-

As AEs 1 e 2 foram realizadas entre as AEs 5 e 6 com CFRSU, pelo que as quantidades utilizadas são as mesmas, com substituição do cimento por cinza volante, em massa, e da água por AA, em volume. Após a produção da AE1 e colocação da argamassa no molde, este foi coberto por uma película de plástico e introduzido no forno durante 24 horas a 70 °C. No dia seguinte, os provetes foram desmoldados, ficando dois à temperatura ambiente do laboratório e um dentro da câmara húmida.

O espalhamento elevado (Tabela 4.14) resultou das quantidades utilizadas para a produção das argamassas, pois a relação H<sub>2</sub>O/CV foi próxima de 0,5, e da dimensão e da morfologia das partículas da CV, que são muito pequenas e esféricas, dispersando a argamassa com maior eficácia, não sendo necessário um adjuvante (Wongsa et al., 2017). Como observado para as argamassas de CFRSU, a cura húmida diminuiu a resistência mecânica aos 7 dias de idade.

Na AE2, a diferença esteve no processo de cura. Depois de o molde estar cheio com a argamassa e com a película de plástico por cima, este permaneceu durante 24 horas no laboratório e só no segundo dia foi para o forno a 70 °C, onde ficou por mais 24 horas. Após a desmoldagem, dois provetes ficaram à temperatura ambiente do laboratório e um dentro da câmara húmida, até ao sétimo dia após a amassadura. Como expectável, o espalhamento não sofreu melhorias, pois o processo de produção e as quantidades utilizadas foram as mesmas da AE1. Mas a resistência mecânica mostrou melhorias, com o provete com cura húmida a apresentar maior evolução (Tabela 4.14). As primeiras 24 horas de cura, com o molde à temperatura ambiente do laboratório, permitiram aos constituintes da argamassa uma reacção mais lenta e, possivelmente, um melhor rearranjo da estrutura, antes da introdução no forno, onde, com a temperatura mais elevada, as reacções e o ganho de resistência aceleraram.

Nas amassaduras anteriores, obteve-se um espalhamento elevado. Para a AE3, procurou-se enquadrar esse valor no intervalo 200 ± 20 mm e aumentar a resistência. Assim, alterou-se a quantidade do AA, substituindo em massa e não em volume, a quantidade de água utilizada nas argamassas de cimento e a cura dos provetes foi realizada na câmara seca. Falta mencionar que este procedimento foi executado antes da AE7 com CFRSU.

Observando a Tabela 4.14, conseguiu-se uma diminuição do espalhamento para o intervalo definido e um grande ganho de resistência à compressão. Com a redução do AA/CV, H<sub>2</sub>O/CV também diminuiu, tornando a argamassa menos fluida. Assim, durante a compactação, para libertar o ar contido no interior

e reajustar a argamassa no molde, a exsudação da água foi muito menor, podendo ter ajudado no aumento de resistência. A cura dos provetes feita num ambiente mais controlado também contribuiu para a melhoria dos resultados.

## 4.4 Terceira fase - Argamassas com relação líquido / ligante = 0,5

Após os vários testes efectuados com as CFRSU, a terceira fase da campanha experimental pretendeu confrontar este novo ligante com o cimento (CIM), utilizado na produção da argamassa tradicional e de referência, e com a CV, ligante mais comum em argamassas activadas alcalinamente. Portanto, para as três argamassas produzidas, manteve-se as mesmas quantidades mássicas dos constituintes, variando apenas o ligante e o líquido, a utilização do adjuvante (2%) nas argamassas com CFRSU e o procedimento de amassadura, que para o cimento e CV está definido em 3.6.1 e para as CFRSU em 3.6.2. As propriedades foram comparadas tanto no estado fresco, com os ensaios do espalhamento e da massa volúmica, como no estado endurecido, aos 7 e 28 dias, com a massa volúmica aparente, o módulo de elasticidade dinâmico, ultra-sons, resistência à flexão e à compressão.

### 4.4.1 Propriedades das argamassas no estado fresco

#### 4.4.1.1 Consistência por espalhamento

Este ensaio, realizado de acordo com a norma europeia EN 1015-3 (1999) e especificado no subcapítulo 3.11.1, serviu para comparar a trabalhabilidade de cada argamassa produzida. Inicialmente, estava definida uma consistência de  $200 \pm 20$  mm para todas as argamassas, mas, depois dos resultados alcançados na segunda fase para as CFRSU, optou-se pela análise de argamassas com a mesma relação líquido / ligante. Os resultados são apresentados Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Relação água / ligante, percentagem de adjuvante utilizado e resultados do espalhamento.

Ligante	Líquido / ligante	H <sub>2</sub> O / ligante	Adjuvante (%)	Espalhamento (mm)		DP (mm)	
CIM	0,50	0,50	0,0	222,8		1,9	
CV	0,50	0,36	0,0	186,5		1,5	
CFRSU	0,50	0,36	2,0	107,2	103,6	0,5	0,4

Para as argamassas com CV, a Tabela 4.15 mostra um valor médio para a consistência de 186,5 mm, ou seja, dentro do intervalo  $200 \pm 20$  mm. Na produção das AEs com CV na segunda fase, constatou-se que uma relação H<sub>2</sub>O/CV próxima de 0,5 resultava num espalhamento superior ao do cimento. Logo, com a redução de água na amassadura e com a viscosidade do AA, chegou-se a um resultado inferior.

A produção das argamassas com CFRSU é feita em duas partes: primeiros 15 minutos de amassadura e, depois, 45 minutos com a argamassa em repouso. Sendo assim, a Tabela 4.15 apresenta dois resultados para o ensaio do espalhamento, pois este foi realizado após as duas partes para controlar a trabalhabilidade da argamassa. Com as conclusões das AEs com CFRSU em 4.3.1.2, eram expectáveis valores bastante baixos no ensaio. Uma vez que, mantendo as mesmas relações líquido / ligante e água / ligante das argamassas com CV e adicionando um adjuvante para melhorar a trabalhabilidade, as diferenças entre as partículas de cada cinza ditaram a disparidade dos resultados. Como referido, enquanto as partículas de CV têm uma forma esférica que permite uma melhor dispersão no líquido, as de CFRSU são rugosas, porosas e apresentam uma capacidade de absorção de água elevada (Figura 2.1).

#### 4.4.1.2 Massa volúmica

O ensaio da massa volúmica da argamassa no estado fresco encontra-se descrito em 3.11.2 e foi realizado segundo a norma europeia EN 1015-6 (1998).

Analisando a Tabela 4.16, onde são apresentados os resultados obtidos, constata-se que as argamassas de cimento e de CV apresentam valores semelhantes. No entanto, as argamassas de CFRSU, no fim da amassadura, demonstram um valor mais baixo. Isto deve-se à argamassa se revelar bastante seca, não se ajustando da melhor forma dentro do recipiente após a compactação, ficando vários espaços vazios no interior. No final do tempo de repouso verificou-se o mesmo, justificando o abaixamento da massa volúmica e os maiores valores de desvio-padrão.

Tabela 4.16: Massa volúmica das argamassas no estado fresco.

Ligante	MV (kg/m <sup>3</sup> )		DP (kg/m <sup>3</sup> )	
CIM	2246,8		4,1	
CV	2246,9		1,3	
CFRSU	1873,3	1839,5	10,3	9,7

#### 4.4.2 Propriedades das argamassas no estado endurecido

##### 4.4.2.1 Massa volúmica aparente

Na primeira parte do ensaio do módulo de elasticidade dinâmico é efectuado o registo da massa e das dimensões dos provetes, como mencionado em 3.12.1. Assim, foi possível determinar a massa volúmica aparente para cada provete. Os provetes que resultam das amassaduras são prismáticos com as dimensões 40x40x160 mm<sup>3</sup>, podendo existir pequenas variações devido a defeitos nos moldes. Observando a Tabela 4.17, os provetes com CFRSU apresentam uma altura superior aos restantes, uma vez que, as amassaduras com este ligante têm a particularidade de formar gás através das reacções exotérmicas entre o AA e o alumínio reactivo na cinza, como já mencionado, que se prolongam para depois do tempo de repouso, já com a argamassa no molde. Por este motivo e com o molde a não ter nenhuma restrição na superfície superior, o provete aumenta em altura. Consequentemente, os provetes com CFRSU, apesar de apresentarem uma massa próxima dos de CV (Tabela 4.17), têm maior volume, reduzindo o valor da massa volúmica aparente (Tabela 4.18).

Tabela 4.17: Altura e massa dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Família	7º dia				28º dia			
	Altura (mm)	DP (mm)	Massa (g)	DP (g)	Média (mm)	DP (mm)	Massa (g)	DP (g)
CIM	40,51	0,03	582,28	0,33	40,66	0,01	587,10	1,49
CV	40,57	0,11	543,87	0,65	40,66	0,10	532,90	1,67
CFRSU	42,98	0,19	545,00	1,36	42,88	0,08	535,37	10,39

Tabela 4.18: Massa volúmica aparente dos provetes CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Família	7º dia		28º dia	
	MVA (kg/m <sup>3</sup> )	DP (mm)	MVA (kg/m <sup>3</sup> )	DP (mm)
CIM	2231,4	3,2	2245,9	5,7
CV	2084,4	8,3	2047,7	1,1
CFRSU	1978,4	2,4	1961,0	23,0

Confrontando os valores obtidos dos provetes de cimento e de CV, a massa volúmica aparente dos primeiros é superior devido à massa, pois o volume é idêntico (Tabelas 4.17 e 4.18). Ainda que o valor da densidade do AA seja maior do que o da água, não compensa a diferença da massa volúmica destes

dois ligantes; Ahmaruzzaman (2010) indica que a CV varia entre 2100 e 3000 kg/m<sup>2</sup>, enquanto o valor médio do cimento é 3100 kg/m<sup>3</sup>.

Observando a Figura 4.12, verifica-se que não existe grande variação da massa volúmica aparente para os provetes de cimento. No entanto, é notório o ligeiro decréscimo para CV e CFRSU, causado eventualmente pela cura realizada na câmara seca, que provocou uma diminuição da massa. Além disso, o desvio-padrão da família das CFRSU aos 28 dias demonstra um valor superior às restantes. Possivelmente, este resultado deve-se à diminuição do tamanho dos poros, ao longo do tempo, em algumas amostras. O facto de a argamassa se apresentar muito seca, dificultando a compactação, pode ter originado em certos provetes maior porosidade.

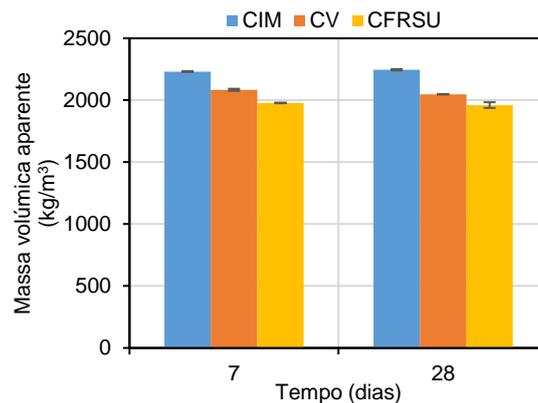


Figura 4.12: Massa volúmica aparente dos provetes CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

#### 4.4.2.2 Módulo de elasticidade dinâmico

Os resultados obtidos para o ensaio do módulo de elasticidade dinâmico estão apresentados na Tabela 4.19 e na Figura 4.13.

Tabela 4.19: Módulo de elasticidade dinâmico dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Família	7º dia		28º dia	
	MED (GPa)	DP (GPa)	MED (GPa)	DP (GPa)
CIM	34,93	0,35	37,37	0,36
CV	16,86	0,07	22,82	0,40
CFRSU	9,56	0,44	10,91	0,67

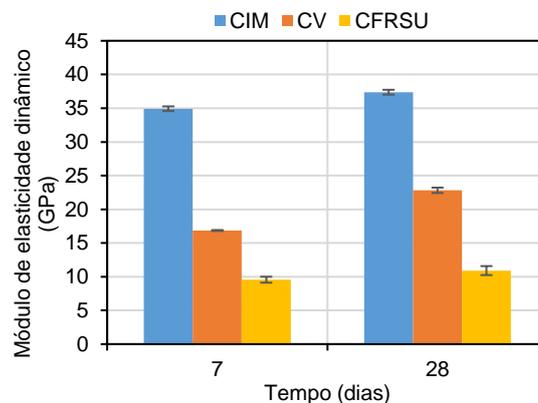


Figura 4.13: Módulo de elasticidade dinâmico dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Os provetes de cimento revelam melhores resultados aos 7 e 28 dias, mas não têm a maior taxa de desenvolvimento, pois, dos 7 para os 28 dias, o módulo de elasticidade dinâmico aumentou cerca de 7%, enquanto para os de CV cresceu mais de 35%. Já a família das CFRSU apresenta os valores mais baixos;

no entanto, a sua evolução dos 7 para os 28 dias foi o dobro da do cimento, registando uma subida de 14%. Portanto, a evolução da rigidez dos provetes com ligantes activados alcalinamente foi superior.

#### 4.4.2.3 Ultra-sons

O ensaio dos ultra-sons (US), realizado segundo 3.12.2, permite avaliar a homogeneidade da estrutura das argamassas, pois quanto mais densa, maiores são os resultados. A Tabela 4.20 e a Figura 4.14 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 4.20: Velocidade de propagação das ondas ultra sónicas nos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Família	7º dia		28º dia	
	US (m/s)	DP (m/s)	US (m/s)	DP (m/s)
CIM	4125,9	64,8	4586,4	40,0
CV	3085,2	34,0	3537,2	53,2
CFRSU	2626,8	35,3	2761,2	14,9

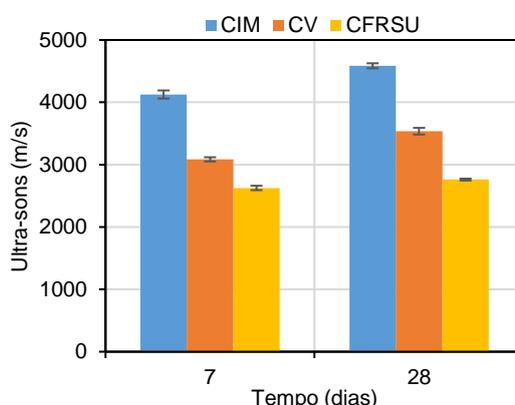


Figura 4.14: Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Depois dos resultados obtidos no ensaio anterior, era expectável que as argamassas de cimento apresentassem melhores resultados neste ensaio. O aumento da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas dos 7 para os 28 dias reflecte a evolução da matriz das argamassas, com as de CV a manifestarem maior progresso do que as de cimento (14,7 e 11,1%, respectivamente), o que justifica a evolução registada no ensaio do módulo de elasticidade dinâmico. Para as CFRSU, devido à elevada porosidade das amostras (Figura 4.15), a velocidade das ondas ultra-sónicas foi inferior e, ao longo do tempo, melhorou apenas 5%.

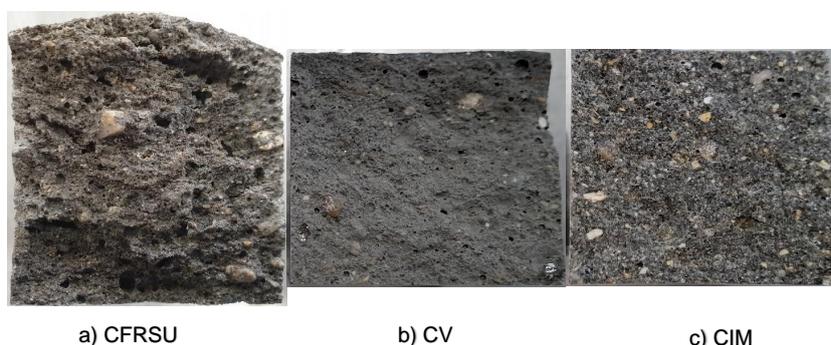


Figura 4.15: Interior dos provetes.

#### 4.4.2.4 Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão é descrito no subcapítulo 3.12.3 e foi executado segundo a norma europeia EN 1015-11 (1999). Os resultados são apresentados na Tabela 4.21 e Figura 4.16.

Tabela 4.21: Resistência à flexão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Família	7º dia		28º dia	
	Flexão (MPa)	DP (MPa)	Flexão (MPa)	DP (MPa)
CIM	5,35	0,21	6,89	0,16
CV	4,19	0,22	8,52	0,21
CFRSU	1,37	0,06	2,75	0,38

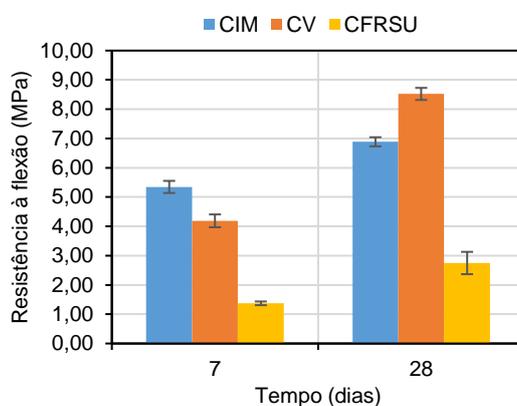


Figura 4.16: Resistência à flexão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Como nos ensaios do módulo de elasticidade dinâmico e dos ultra-sons, este ensaio apresenta uma evolução positiva dos 7 para os 28 dias. No entanto, a evolução da resistência dos provetes de CV e CFRSU entre as duas idades foi bastante superior à dos de CIM, superando 100%. Com este desenvolvimento, também foi notório que CV ultrapassou a resistência dos provetes de cimento aos 28 dias. Uma conclusão que se pode retirar é a lentidão do processo de polimerização, fazendo com que o desenvolvimento da resistência se prolongue no tempo, mesmo depois da cura térmica. Apesar de Olivia e Nikraz (2012) e Wardhono et al. (2016) apresentarem estudos para betões activados alcalinamente à base de CV e com AA diferentes, mencionam que a resistência pode variar até depois de 28 dias, devido às reacções de polimerização ao longo do tempo. Os resultados demonstraram a mesma tendência, com betões à base de cimento a registarem maiores valores no módulo de elasticidade, mas piores na resistência à flexão. Wardhono et al. (2016) também indicam valores menores para a velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos betões activados alcalinamente, mas referem que o comportamento mecânico à flexão se deve às características da microestrutura resultantes das reacções poliméricas, que constroem uma estrutura tridimensional e proporcionam uma solidez física. Já Olivia e Nikraz (2012) indicam que um alto teor de silicatos pode aumentar a elasticidade do betão activado alcalinamente. Quanto às CFRSU, com os problemas já mencionados, era expectável que os seus resultados fossem inferiores ao das restantes famílias.

#### 4.4.2.5 Resistência à compressão

Os resultados apresentados na Tabela 4.22 e Figura 4.17, para o ensaio da resistência à compressão, foram obtidos seguindo a metodologia definida em 3.12.4, com base na norma europeia EN 1015-11 (1999).

Tabela 4.22: Resistência à compressão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Família	7º dia		28º dia	
	Compressão (MPa)	DP (MPa)	Compressão (MPa)	DP (MPa)
CIM	43,92	0,66	55,15	1,63
CV	17,02	0,60	29,99	1,38
CFRSU	4,90	0,35	6,25	0,79

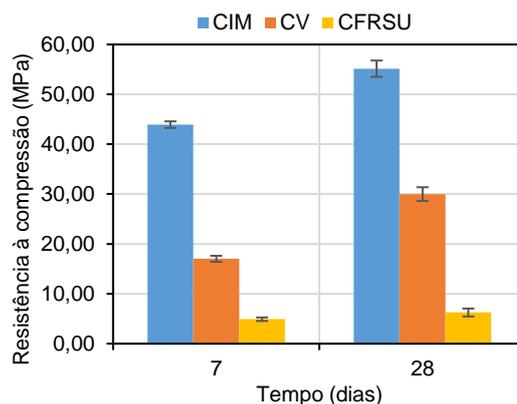


Figura 4.17: Resistência à compressão dos provetes de CIM, CV e CFRSU aos 7 e 28 dias.

Os resultados mostram o mesmo pendor positivo para a resistência à compressão dos 7 para os 28 dias, com o cimento a apresentar maiores valores, mas as CV a maior evolução. Já as CFRSU têm uma evolução semelhante à de CIM. Wardhono et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes comparando betões de cimento e poliméricos à base de CV, com o primeiro a atingir melhores resultados nos ensaios do módulo de elasticidade, ultra-sons e à compressão. Contudo, indicam que a estrutura e a qualidade do betão activado alcalinamente melhora com o tempo. Em relação às CFRSU, os fracos resultados da resistência, comparativamente com os restantes, devem-se a vários factores. O gás gerado durante as reacções aumenta a porosidade dos provetes e, segundo Chindaprasirt et al. (2009), a forma irregular e porosa influenciam negativamente a resistência dos betões activados alcalinamente. Dhir et al. (2018) também referem que as partículas de CFRSU apresentam grande capacidade de absorção de água e a fraca reactividade mencionada por Huang et al. (2019) mostra ser prejudicial à formação dos produtos de polimerização. Para esta última característica, os valores amorfos das CFRSU poderão variar apenas entre 31% e 67% (Dhir et al., 2018), enquanto as CV são um material pozolânico e mais reactivo.

#### 4.4.3 Comparação das CFRSU com AE8

Este subcapítulo tem a finalidade de comparar o espalhamento e a resistência mecânica aos 7 dias (Tabela 4.23) entre duas amassaduras com CFRSU e AA/CFRSU igual a 0,5, uma das quais teve os melhores resultados de resistência na segunda fase da campanha experimental (AE8) e a outra foi executada na terceira fase (CFRSU) para comparar com argamassas de cimento e CV.

Tabela 4.23: Comparação entre CFRSU e AE8.

AE	Máquina de moagem	Espalhamento (mm)		Flexão (MPa)		Compressão (MPa)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
CFRSU	Moinho Grande	103,6	0,4	1,4	0,1	4,9	0,4
AE8	Los Angeles	102,0	0,2	2,4	0,1	10,5	0,4

As diferenças na amassadura das duas argamassas resumem-se à diminuição da quantidade do adjuvante (para as CFRSU, não foi adicionado 3% no final do período de descanso da argamassa) e a máquina utilizada para moer. Mesmo assim, com a dimensão média das partículas de cinza a ser inferior nas amassaduras desta fase devido à moagem, como referido em 4.3.1.2, conseguiu-se um espalhamento da mesma ordem de valores de AE8. Portanto, era expectável obter valores de resistência para as CFRSU aproximados de AE8, mas não foi o que se verificou (Tabela 4.23).

Como referido, a humidade afecta a resistência de argamassas activadas alcalinamente (Huang et al., 2018), o que leva a concluir que as condições de cura foram diferentes, apesar de os provetes

terem sido colocados na mesma câmara. Sabendo que o humidificador da câmara seca esteve avariado até ao final do mês de Novembro, que a AE8 ocorreu no Verão e a amassadura de CFRSU foi efectuada no Inverno, conclui-se que a cura dos provetes da AE8 foi com menos humidade e maior temperatura, incrementando a resistência mecânica.

## 4.5 Quarta fase - Argamassas com relação líquido / ligante = 0,65

Na quarta e última fase da campanha experimental, foram avaliadas argamassas de CFRSU activada alcalinamente, com o intuito de compreender as limitações e adversidades do seu uso, enquanto o hidróxido e o silicato alcalinos variavam no AA. Com o aumento da relação líquido / ligante foi possível trabalhar-se com uma argamassa mais fluida, optimizando as diferenças entre os diferentes AA. A introdução de sílica no activador alcalino tinha a intenção de aumentar a resistência com o aumento de AA, como referido em 4.3.1.4, e a quantidade de adjuvante utilizado foi de 2% em todas as amassaduras.

Sendo assim, o processo de amassadura seguiu dois procedimentos: o referido em 3.6.2 para argamassas com apenas água e hidróxido de sódio no AA e o mencionado em 3.6.3 quando se juntou sílica. Os ensaios da argamassa no estado fresco são os mesmos da terceira fase e no estado endurecido incluiu-se os ensaios da retracção, absorção de água por capilaridade, carbonatação e difracção a raio-X a três pastas, para um estudo mais aprofundado. Por fim, os ensaios mecânicos também foram efectuados aos 91 dias para completar a informação sobre as argamassas ao longo do tempo.

### 4.5.1 Propriedades das argamassas no estado fresco

#### 4.5.1.1 Consistência por espalhamento

Como na fase anterior, este ensaio foi realizado como explicitado em 3.11.1 e seguiu a norma europeia EN 1015-3 (1999). O objectivo inicial de obter uma consistência de  $200 \pm 20$  mm não foi possível para todas as argamassas, mas conseguiu-se compreender a variação da trabalhabilidade com as alternâncias no AA e do procedimento de amassadura. Os resultados encontram-se expostos na Tabela 4.24, para AA só com NaOH, e na Tabela 4.25, com SiO<sub>2</sub> no AA.

Tabela 4.24: Relação água / ligante,  $M_{Na_2O} / M_{ligante}$  e resultados do espalhamento aos 15 e 60 minutos, sem sílica.

Família	H <sub>2</sub> O / ligante	$M_{Na_2O} / M_{ligante}$ (%)	15 minutos		60 minutos	
			Espalhamento (mm)	DP (mm)	Espalhamento (mm)	DP (mm)
8M0	0,49	12,2	184,9	2,8	178,0	3,0
10M0	0,46	14,4	180,9	1,9	176,9	2,1
12M0	0,44	16,3	173,1	0,9	166,3	4,2

Tabela 4.25: Relação água / ligante,  $M_{Na_2O} / M_{ligante}$ ,  $M_{SiO_2} / M_{ligante}$  e resultados do espalhamento, com sílica.

Família	H <sub>2</sub> O / ligante	$M_{Na_2O} / M_{ligante}$ (%)	$M_{SiO_2} / M_{ligante}$ (%)	Espalhamento (mm)	DP (mm)
8M1	0,49	6,9	6,9	154,4	4,6
10M1	0,46	8,1	8,1	186,3	10,9
12M1	0,44	9,2	9,2	188,6	1,3

Em relação aos resultados apresentados na Tabela 4.24, o espalhamento foi medido no final da amassadura, aos 15 minutos, e no final do tempo de repouso, 45 minutos depois, com a intenção de compreender a evolução da trabalhabilidade da argamassa. Os resultados demonstram uma perda de trabalhabilidade com o incremento de NaOH e, consequentemente, a diminuição de H<sub>2</sub>O no AA. Como

mencionado nos subcapítulos anteriores, as partículas de CFRSU apresentam uma elevada capacidade de absorção de água e, juntamente com a diminuição da quantidade de água e maior viscosidade do AA, pode ter provocado a diminuição dos valores do espalhamento. Também é possível evidenciar que as argamassas se tornam mais secas durante o tempo de repouso, causando um incremento na variabilidade dos valores. Observando a Figura 4.18, é notória a presença de gás através de várias depressões na argamassa 15 minutos depois do início da amassadura.



Figura 4.18: Ensaio da consistência por espalhamento aos 15 minutos de 8M0.

A introdução da  $\text{SiO}_2$  no AA obrigou à alteração do processo de amassadura, devido ao desenvolvimento de presa acelerado, como foi evidenciado pela AE13 com CFRSU (subcapítulo 4.3.1.4). Segundo os resultados da Tabela 4.25, a trabalhabilidade mostra uma tendência diferente das misturas anteriores, melhorando com a diminuição de água e o aumento de NaOH no AA. A justificação mais provável para o sucedido foi a execução do ensaio quando as reacções dos constituintes das CFRSU com o AA ainda se realizavam em grande quantidade, formando o gás hidrogénio, depois de uma amassadura de apenas 5 minutos, ajudando na dispersão da mistura. Portanto, quanto mais NaOH no AA, mais gás era gerado.

No entanto, a família 8M1 apresenta um valor bem mais baixo do que as restantes, possivelmente pela menor quantidade de NaOH, que promove a extinção das reacções rapidamente, induzindo um início de presa mais acelerado.

#### 4.5.1.2 Massa volúmica

Este ensaio foi realizado segundo a norma europeia EN 1015-6 (1998) e descrito no subcapítulo 3.11.2. Os resultados das argamassas sem sílica estão na Tabela 4.26 e com sílica na Tabela 4.27.

Tabela 4.26: Massa volúmica das argamassas sem sílica no estado fresco.

Ligante	15 minutos		60 minutos	
	MV ( $\text{kg/m}^3$ )	DP ( $\text{kg/m}^3$ )	MV ( $\text{kg/m}^3$ )	DP ( $\text{kg/m}^3$ )
8M0	1750,3	31,2	1955,6	18,5
10M0	1757,1	28,4	1972,3	2,7
12M0	1775,8	10,5	2010,1	18,7

Tabela 4.27: Massa volúmica das argamassas com sílica no estado fresco.

Ligante	MV ( $\text{kg/m}^3$ )	DP ( $\text{kg/m}^3$ )
8M1	1962,1	19,4
10M1	1876,4	57,2
12M1	1844,8	16,8

Para as argamassas sem sílica na sua constituição, a massa volúmica aumenta com o incremento de NaOH no AA, o que era expectável, pois, quanto maior a quantidade, maior a densidade do líquido. Além do mais, o tempo de repouso tornou as argamassas mais compactas e permitiu a contínua libertação de gás, justificando o aumento da massa volúmica. No entanto, para as argamassas com sílica,

a tendência é novamente contrária. O motivo, mais uma vez, pode ser a produção de gás, que tem uma relação directa com o teor de NaOH no AA, prejudicando a compactação da argamassa dentro do recipiente, formando mais vazios, o que vai ao encontro do referido no subcapítulo 4.5.1.1, com as famílias que apresentam maior espalhamento a registarem os menores valores de massa volúmica.

## 4.5.2 Propriedades das argamassas no estado endurecido

### 4.5.2.1 Massa volúmica aparente

Para efectuar este ensaio, seguiu-se o método mencionado em 3.12.1 que, como referido, pertence à parte inicial do ensaio do módulo de elasticidade dinâmico. Devido à expansão das argamassas em altura, provocada pela libertação de gás, é necessário inicialmente analisar essa particularidade e a massa, que são as propriedades relacionadas directamente com a massa volúmica aparente que mais variam. Observando a Figura 4.19, constata-se que ocorreram expansões em todas as famílias, com as argamassas sem sílica a registarem maiores valores. Mesmo entre estas, verifica-se que a expansão está directamente relacionada com a quantidade de NaOH no AA, pois a família 12M0 registou os valores mais elevados. Nas argamassas com sílica, a expansão foi inferior apesar da presença mais abundante de gás na mistura. A razão para essa ocorrência deve-se com o início de presa acelerado da argamassa, que limitou o aumento de volume. No entanto, a libertação de gás e o ganho de resistência em simultâneo prejudicaram a colocação da argamassa no molde, fazendo com que muito material tenha saído depois da compactação (Figura 4.21), afectando a massa dos provetes, que se tornaram mais leves e porosos (Figura 4.20). Para as famílias 8M0, 10M0 e 12M0, o início de presa foi bastante mais lento e o tempo de amassadura, juntamente com o de repouso, foram favoráveis para a ocorrência da maioria das reacções, conservando-se mais quantidade de material dentro do molde. Na Figura 4.20, também é evidente para estas três famílias que maiores concentrações de NaOH originam provetes mais pesados, possivelmente, consequência da maior densidade do AA.

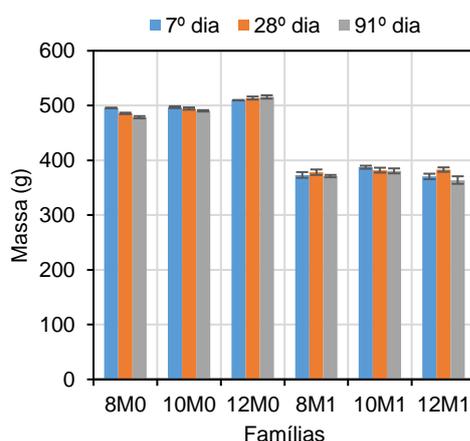
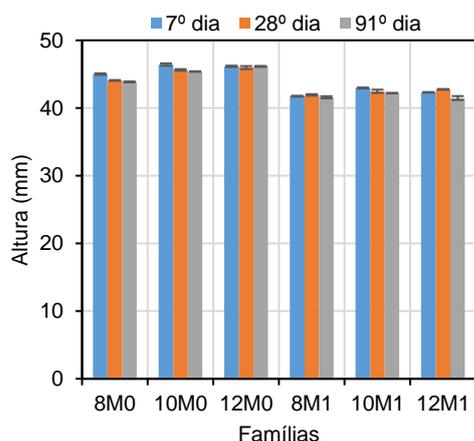


Figura 4.19: Relação entre a altura dos provetes e o AA. Figura 4.20: Relação entre a massa dos provetes e o AA.

Os resultados da massa volúmica aparente, apresentados na Tabela 4.28 e Figura 4.22, comprovam que as argamassas sem sílica têm valores mais elevados, com a família 10M0 a revelar os piores resultados, o que é justificado com uma variação em altura semelhante à família 12M0 e uma massa aproximada da 8M0. No entanto, o decréscimo de volume compensa a perda de massa, mostrando evolução nos resultados ao longo do tempo, assim como 12M0, apesar de não acontecer da

mesma forma, pois, a massa variou enquanto o volume se manteve estável (Figuras 4.19 e 4.20).



Figura 4.21: Expansão após a colocação da argamassa com sílica no molde.

Tabela 4.28: Massa volúmica aparente aos 7, 28 e 92 dias.

Família	7º dia		28º dia		91º dia	
	MVA (kg/m <sup>3</sup> )	DP (kg/m <sup>3</sup> )	MVA (kg/m <sup>3</sup> )	DP (kg/m <sup>3</sup> )	MVA (kg/m <sup>3</sup> )	DP (kg/m <sup>3</sup> )
8M0	1685,5	6,6	1704,4	10,7	1702,5	6,4
10M0	1631,3	6,4	1660,6	5,3	1692,8	3,2
12M0	1674,7	12,4	1704,0	5,8	1733,6	10,3
8M1	1378,7	24,0	1399,6	6,9	1405,2	17,4
10M1	1379,6	14,4	1411,1	2,3	1404,5	15,6
12M1	1368,1	19,8	1385,3	10,5	1370,7	18,8

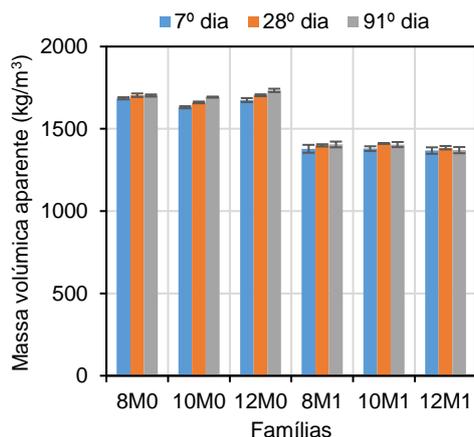


Figura 4.22: Relação entre a massa volúmica aparente e o AA.

As famílias com sílica, como esperado, apresentam valores inferiores e, segundo a Tabela 4.28, as famílias 10M1 e 12M1 sofrem um decréscimo dos valores com o tempo, devido à perda de peso, durante a cura na câmara seca, ser superior à diminuição de volume. Já as famílias 8M0 e 8M1 praticamente estabilizaram, com a primeira a manifestar uma diminuição do volume e da massa na mesma proporção no tempo, e na segunda os valores não variaram muito com o tempo.

#### 4.5.2.2 Módulo de elasticidade dinâmico

Este ensaio seguiu o procedimento do subcapítulo 3.12.1, assente na norma ASTM E1876 (2015), e teve melhores resultados na família de argamassas sem sílica, como se pode comprovar pela Tabela 4.29 e Figura 4.23. Nesta figura, constata-se, para essa família de argamassas, um aumento do módulo de elasticidade dinâmico com a concentração de NaOH de 8 para 10 mol/kg. No entanto, os valores de 12M0 são inferiores aos da família 10M0, ou seja, o aumento de NaOH no AA foi prejudicial. Contudo, 12M0 é a que apresenta maior evolução dos 7 para os 91 dias, aumentando quase 110%, aproximando-se dos valores de 10M0. Relativamente às misturas com

sílica, estas apresentam valores inferiores, com 8M1 a estabilizar a partir do 28º dia, 10M1 exibe valores superiores à anterior, mas é evidente um decréscimo do módulo de elasticidade dinâmico do 28º para o 91º dia, e a família 12M1 aumentou quase 100% entre o 7º e 91º dia, revelando assim melhores resultados com o incremento de NaOH e SiO<sub>2</sub> no AA.

Tabela 4.29: Módulo de elasticidade dinâmico aos 7, 28 e 91 dias.

Família	7º dia		28º dia		91º dia	
	MED (GPa)	DP (GPa)	MED (GPa)	DP (GPa)	MED (GPa)	DP (GPa)
8M0	4,96	0,34	6,99	0,33	8,06	0,63
10M0	5,72	0,26	8,11	0,37	10,90	0,70
12M0	5,02	0,27	7,50	0,14	10,54	0,51
8M1	1,33	0,09	1,75	0,02	1,79	0,02
10M1	1,78	0,09	2,25	0,09	1,90	0,21
12M1	1,76	0,06	2,73	0,06	3,38	0,19

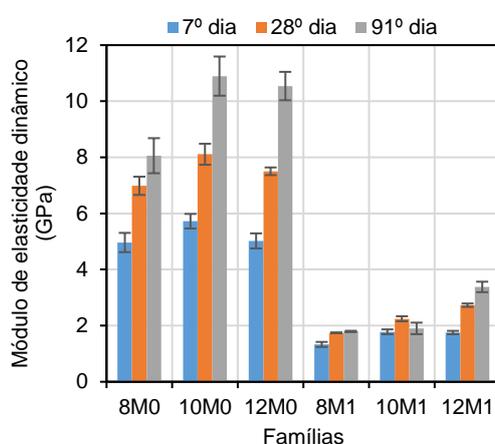


Figura 4.23: Relação entre o módulo de elasticidade dinâmico e o AA.

Os resultados deste ensaio são obtidos a partir de vibrações mecânicas impostas por um golpe elástico, que atravessam os provetes, e são convertidas para uma frequência de ressonância fundamental (ASTM E1876, 2015). Portanto, a concentração superior de NaOH no AA para as famílias 10M0 e 12M0 permitiu um maior desenvolvimento da estrutura interna dos provetes, comparativamente com 8M0; no entanto, a concentração molar de 12 mol/kg pode ter originado mais poros no interior das argamassas, justificando os valores inferiores à concentração 10 mol/kg. Como referido, a utilização da sílica obrigou à introdução das misturas no molde enquanto as reacções entre as CFRSU e o AA aconteciam, perdendo-se material e tornando os provetes mais leves e porosos. Além disso, com o tempo, surgiram eflorescências na superfície dos provetes de constituintes que migraram do interior para o exterior. Como consequência, obteve-se uma estrutura interna menos coesa, o que justifica os piores resultados para 8M1, 10M1 e 12M1.

#### 4.5.2.3 Ultra-sons

O procedimento deste ensaio foi assente na norma europeia EN 12504-4 (2004) e seguiu o definido em 3.12.2. Os resultados são apresentados na Tabela 4.30 e Figura 4.24. O aparelho de ultra-sons não conseguiu registar valores do ensaio para a família 8M1 ao 28º dia e, ao 91º dia, apenas foi possível fazer cinco leituras, devido à fraca coesão dos provetes, que se desfaziam facilmente, justificando o baixo valor do desvio-padrão.

Este ensaio depende da estrutura interna do material por onde as ondas ultra-sónicas longitudinais atravessam. Por conseguinte, estes resultados estão de acordo com os do ensaio do subcapítulo anterior, com as famílias de argamassas sem sílica a apresentarem melhores resultados e, entre estas, com 10M0 a obter o melhor resultado. Já 12M1 é a única mistura com sílica que manifesta uma tendência positiva ao longo do tempo. Assim, nota-se uma relação directa entre a velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas e o módulo de elasticidade dinâmico.

Tabela 4.30: Ultra-sons aos 7, 28 e 91 dias.

Família	7º dia		28º dia		91º dia	
	US (m/s)	DP (m/s)	US (m/s)	DP (m/s)	US (m/s)	DP (m/s)
8M0	2115,8	11,6	2424,6	31,0	2650,7	28,0
10M0	2141,2	15,2	2633,4	33,5	2972,8	19,4
12M0	2142,1	39,9	2515,2	27,2	2864,0	60,7
8M1	1163,3	134,2	-	-	956,8	2,0
10M1	1472,9	32,6	1389,0	16,7	1400,2	112,7
12M1	1603,5	42,3	1739,9	28,6	1836,8	19,4

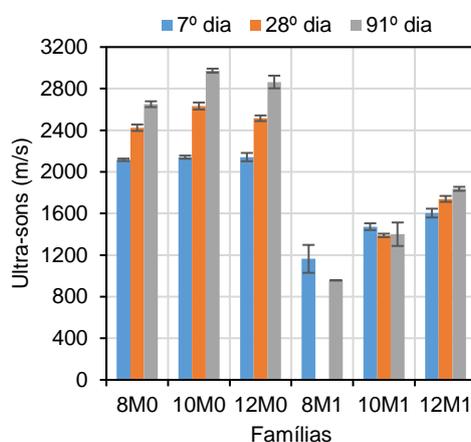


Figura 4.24: Relação da velocidade das ondas ultra-sónicas com o AA.

#### 4.5.2.4 Resistência à flexão

O ensaio da resistência à flexão foi realizado de acordo com a norma europeia EN 1015-11 (1999), como descrito em 3.12.3. Neste subcapítulo, também foram avaliados os provetes do ensaio da carbonatação, por estes se apresentarem completamente carbonatados com apenas 28 dias dentro da câmara de carbonatação.

Em relação ao aumento da concentração de NaOH e SiO<sub>2</sub> no AA, é notório, através da Tabela 4.31 e Figura 4.25, um incremento da resistência à flexão nas famílias com sílica. No entanto, a família 10M1 apresenta um decréscimo de resistência desde o 7º dia, enquanto as restantes praticamente estabilizaram a partir do 28º dia. Além disso, como nos ensaios anteriores, estas famílias demonstraram piores resultados do que as sem sílica, devido à porosidade, perda de material e baixa coesão dos provetes.

As misturas sem sílica, mais uma vez, apresentam os melhores resultados em todos os dias ensaiados, mas, a mistura 12M0 só conseguiu apresentar um valor superior a 8M0 aos 91 dias (Figura 4.25). O desenvolvimento de resistência à flexão de 7 para 28 dias foi superior para 8M0, com um crescimento de 79%, enquanto 10M0 e 12M0 tiveram cerca de 68% e 59%, respectivamente, demonstrando, para este intervalo de tempo, que a percentagem de ganho de resistência diminuiu com a concentração molal. Contudo, a situação inverteu-se dos 28 para os 91 dias, com 12M0, 10M0 e

8M0 a registarem desenvolvimentos, de respectivamente 71%, 48% e 37%, comprovando que, a longo prazo, a resistência dos provetes à flexão estabiliza mais rapidamente por ordem decrescente da concentração de NaOH e que o processo de polimerização é lento. Além disso, a Figura 4.25 demonstra resultados inferiores para a menor e maior concentração molal relativamente à intermédia. Vários estudos com ligantes e activadores alcalinos diferentes sugerem que a baixa concentração de NaOH provoca uma fraca reacção química, levando a uma menor dissolução da sílica e alumina do ligante e, conseqüentemente, uma baixa resistência (Chindaprasirt et al., 2009; Somna et al., 2011; Hamidi et al., 2016; Huseien et al., 2018). Já uma concentração elevada de NaOH no AA também pode ser prejudicial para a resistência devido à maior viscosidade do líquido que pode dificultar a dissolução da sílica e alumina, originando um menor grau de polimerização (Chindaprasirt et al., 2009). Hamidi et al. (2016) referem que uma concentração muito alta de NaOH estimula a produção de uma quantidade elevada de iões OH<sup>-</sup>, podendo interromper o processo de polimerização. Esta complicação é justificada por Somna et al. (2011) e Huseien et al. (2018) com a precipitação do gel de aluminossilicatos numa fase prematura, causada por OH<sup>-</sup>, prejudicando a polimerização e o ganho de resistência. Os mesmos autores também indicam que o excesso de NaOH promove uma dissolução acelerada do SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas impede as reacções de policondensação de ocorrer.

Tabela 4.31: Resistência à flexão aos 7, 28 e 91 dias.

Família	7º dia		28º dia		91º dia	
	Flexão (MPa)	DP (MPa)	Flexão (MPa)	DP (MPa)	Flexão (MPa)	DP (MPa)
8M0	1,16	0,06	2,08	0,26	2,84	0,05
10M0	1,55	0,11	2,60	0,09	3,86	0,07
12M0	1,10	0,07	1,74	0,20	2,97	0,13
8M1	0,29	0,02	0,33	0,00	0,38	0,09
10M1	0,81	0,03	0,62	0,00	0,57	0,00
12M1	0,76	0,14	1,02	0,08	1,05	0,07

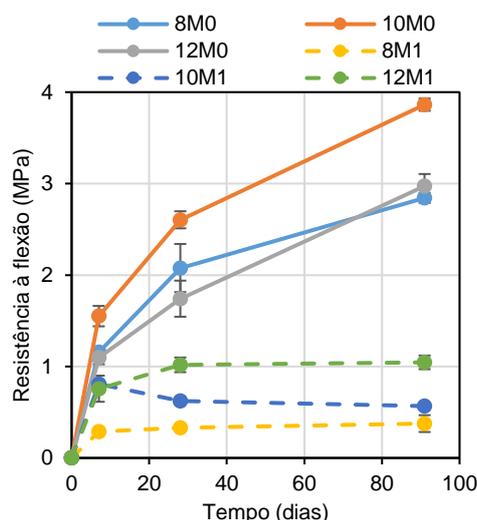


Figura 4.25: Variação da resistência à flexão com o tempo.

Como mencionado, os provetes ficam completamente carbonatados com 28 dias dentro da câmara de carbonatação. Porém, antes de serem introduzidos na câmara, a sua cura é igual à dos restantes provetes ensaiados à flexão até aos 28 dias de idade, pelo que este ensaio permite entender o efeito da carbonatação na resistência à flexão. A Tabela 4.32 e as Figuras 4.26 e 4.27 apresentam os resultados dos provetes carbonatados.

Tabela 4.32: Resistência à flexão aos 56 e 119 dias de provetes carbonatados.

Família	56º dia		119º dia	
	Flexão (MPa)	DP (MPa)	Flexão (MPa)	DP (MPa)
8M0	3,40	0,19	2,47	0,26
10M0	3,43	0,26	3,35	0,15
12M0	5,12	0,22	4,69	0,40
8M1	0,65	0,00	0,69	0,04
10M1	1,33	0,02	1,08	0,04
12M1	2,46	0,20	1,99	0,04

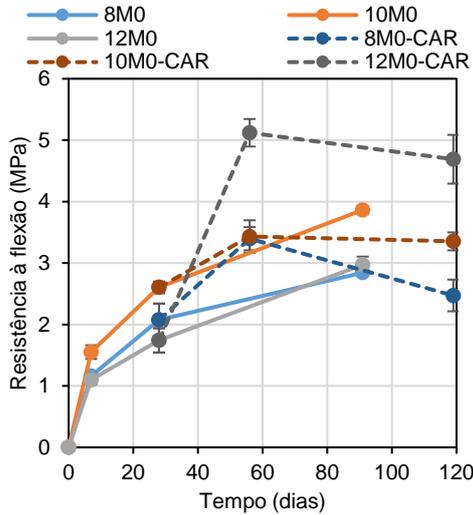


Figura 4.26: Variação da resistência à flexão de provetes carbonatados das famílias sem sílica com o tempo.

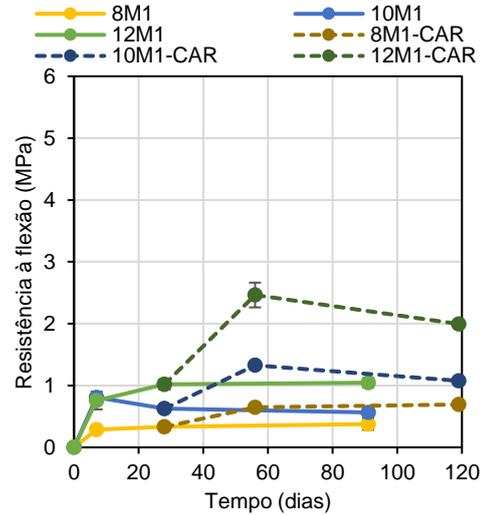


Figura 4.27: Variação da resistência à flexão de provetes carbonatados das famílias com sílica com o tempo.

Analisando a Figura 4.26, é evidente um ganho de resistência do 28º para o 56º dia para todas as famílias e, quanto maior a concentração molar de NaOH, maior o valor, com 12M0 a apresentar um crescimento de quase 200%. No entanto, todos os provetes carbonatados perderam resistência do dia 56 para o 119, com 8M0 e 10M0 a registarem resultados inferiores aos 91 dias sem carbonatação. Badar et al. (2014), no seu estudo sobre a corrosão de barras de aço em betões activados alcalinamente de CV com baixo e alto teor de cálcio, concluíram que a carbonatação acelerada provocou um aumento da porosidade das amostras, com principal evidência nas produzidas com maior teor de cálcio. A investigação de Bernal et al. (2013), com CV e EGAF activadas alcalinamente, referem que a carbonatação causa a descalcificação do gel C-A-S-H, aumentando a concentração dos átomos C e O. Além disso, os autores também identificaram a formação de microfendas nas regiões carbonatadas devido à retracção provocada pela carbonatação, geradas pelas tensões em volta dos grãos de EGAF não reagidos. Neste caso, pode ter acontecido em torno das partículas de CFRSU que não reagiram, justificando a perda de resistência.

As famílias 8M1, 10M1 e 12M1 têm um comportamento semelhante às misturas sem sílica, a registarem um aumento de resistência nos primeiros 28 dias dentro da câmara de carbonatação e uma queda até ao 119º dia, com à excepção de 8M1, que praticamente estabilizou (Figura 4.27). Além do mais, os resultados estão por ordem de concentrações de NaOH e SiO<sub>2</sub>, com a família 12M1 a revelar os valores de resistência à flexão mais elevados, seguida por 10M1 e depois por 8M1. Os ganhos entre os dias 28 e 56 foram de 142%, 112% e 96%, respectivamente, para 12M1, 10M1 e 8M1.

Os resultados comprovam que a cura da câmara de carbonatação, com HR de 55-65% e uma temperatura a rondar 23 °C, foi benéfica para o ganho de resistência, podendo ter acelerado os processos de policondensação, assim como a percentagem de CO<sub>2</sub> superior ao ambiente atmosférico (5%), que alterou a estrutura interna dos provetes com a produção de carbonatos.

#### 4.5.2.5 Resistência à compressão

Este ensaio, à semelhança dos anteriores, foi efectuado aos dias 7, 28 e 91 dias, seguindo o procedimento apresentado em 3.12.4, com base na norma EN 1015-11 (1999). Os seus resultados podem ser consultados na Tabela 4.33 e Figura 4.28.

Tabela 4.33: Resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias.

Família	7º dia		28º dia		91º dia	
	Compressão (MPa)	DP (MPa)	Compressão (MPa)	DP (MPa)	Compressão (MPa)	DP (MPa)
8M0	2,96	0,03	4,78	0,08	6,50	0,12
10M0	2,72	0,07	4,44	0,18	6,41	0,08
12M0	1,80	0,05	3,00	0,12	6,38	0,25
8M1	0,66	0,07	0,90	0,17	0,89	0,02
10M1	2,25	0,02	1,90	0,08	2,20	0,02
12M1	2,74	0,16	3,25	0,18	3,78	0,07

A Figura 4.28 apresenta um comportamento diferente para as misturas sem sílica em relação ao ensaio à flexão, exibindo, até ao 28º dia, uma perda de resistência à compressão com o aumento da concentração de NaOH. Como referido no subcapítulo anterior, o incremento de NaOH no AA promove uma maior viscosidade na mistura, que pode prejudicar a dissolução da sílica e alumina (Chindaprasirt et al., 2009), e o excesso de OH<sup>-</sup> pode impedir as reacções de policondensação (Somna et al., 2011; Hamidi et al., 2016; Huseien et al., 2018). No entanto, a longo prazo, as três famílias tiveram resultados muito semelhantes, com 12M0 a demonstrar, na Figura 4.28, uma evolução positiva desde o 7º dia e sem mostrar sinais de estabilização, dando a entender que, após o resultado aos 91 dias, a tendência da resistência à compressão é para continuar a aumentar, comprovando assim, como referido no subcapítulo anterior, que o processo de polimerização é lento. No entanto, relacionando estes resultados com os da resistência à flexão, as misturas que apresentam melhores resultados não são as mesmas, pois, à compressão é 8M0 e à flexão 10M0. Huseien et al. (2018) investigaram um ligante constituído por variados resíduos, como vidros de garrafas, CV, EGAF e desperdícios cerâmicos, para ser activado alcalinamente por NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, e os seus testes mostraram que as concentrações mais elevadas apresentaram melhores resultados na resistência à flexão, possivelmente, devido à maior quantidade de NaOH e às reacções entre SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formando o gel N-A-S-H. Os valores baixos de resistência também podem ser explicados pela investigação de Huang et al. (2019) com CFRSU e EGAF, onde constataram que a quantidade de sílica activa presente nos ligantes era muito baixa, afectando a formação dos géis C-S-H e C-A-S-H através das reacções de polimerização e, consequentemente, o desenvolvimento de resistência.

As famílias com sílica mostram a mesma disposição do ensaio anterior, com os valores da resistência a aumentarem com a concentração de NaOH e SiO<sub>2</sub> no AA. No entanto, ao observar a Figura 4.28, já não apresentam todos os valores abaixo das famílias sem sílica, com 10M1 e 12M1 a revelarem valores superiores a 12M0 aos 7 dias e 12M1 com um resultado superior a 12M0 também aos 28 dias. As famílias 12M0 e 12M1 têm no AA a mesma quantidade de água, mas a segunda tem uma concen-

tração molal de NaOH inferior devido à introdução de SiO<sub>2</sub>. No entanto, essa alteração permitiu aumentar a quantidade de sílica reactiva na mistura, beneficiando a formação de produtos polimerizados. Na mesma figura, também é perceptível que estas misturas estabilizam mais rapidamente, assim como aconteceu no ensaio à flexão.

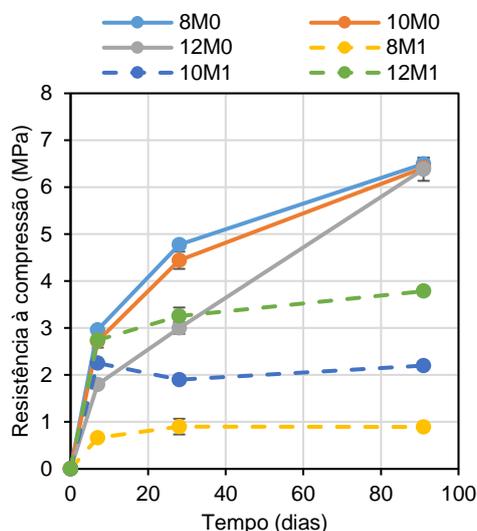


Figura 4.28: Variação da resistência à compressão com o tempo.

Além do referido, a porosidade dos provetes devido ao gás gerado pelas reacções entre os constituintes das CFRSU e o AA, a perda de material quando a argamassa foi introduzida no molde e do que ficou aderido ao mesmo depois do desmolde e o desenvolvimento de eflorescências na superfície, que provocou a desintegração dos provetes (Figura 4.29), são as principais razões dos fracos resultados das famílias com sílica em relação às restantes. Como referido em 4.3.1.4, a maioria dos sais presentes na superfície dos provetes com sílica é carbonato de sódio e, na Figura 4.30, é possível perceber que as eflorescências diminuem com o aumento da concentração de NaOH e SiO<sub>2</sub>. Possivelmente, a maior concentração provoca mais reacções de polimerização, devido a um pH mais elevado, e menor existência de iões Na<sup>+</sup> livres, o que também pode justificar o ganho de resistência. Por fim, como citado em 4.4.2.5, partículas irregulares e porosas e a baixa reactividade das CFRSU afectaram a resistência dos provetes.

Do mesmo modo que no ensaio à flexão, foram ensaiados provetes carbonatados à compressão. Os resultados apresentados na Tabela 4.34 e Figuras 4.31 e 4.32 são relativos aos dias 56 e 119, que correspondem a uma cura de 28 dias na câmara seca mais 28 ou 91 dias na de carbonatação.



Figura 4.29: Desintegração do provete da família 8M1 devido às eflorescências aos 7 dias de idade.



Figura 4.30: Variação da eflorescência das famílias com sílica aos 7 dias de idade nas famílias 8M1, 10M1 e 12M1.

Tabela 4.34: Resistência à compressão aos 56 e 119 dias de provetes carbonatados.

Família	56º dia		119º dia	
	Compressão (MPa)	DP (MPa)	Compressão (MPa)	DP (MPa)
8M0	10,57	0,28	9,47	0,09
10M0	10,77	0,19	11,17	0,20
12M0	16,77	0,21	16,70	0,22
8M1	1,45	0,05	1,57	0,06
10M1	5,19	0,04	4,33	0,14
12M1	7,84	1,04	10,13	0,63

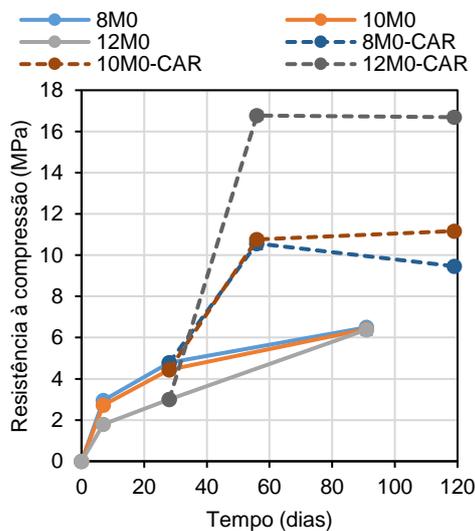


Figura 4.31: Variação da resistência à compressão de provetes carbonatados das famílias sem sílica com o tempo.

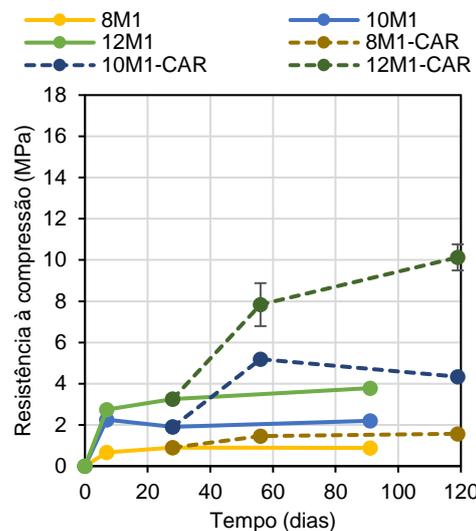


Figura 4.32: Variação da resistência à compressão de provetes carbonatados das famílias com sílica com o tempo.

Os resultados da resistência à compressão nas misturas sem sílica (Figura 4.31) mostram um comportamento semelhante ao da resistência à flexão, com grandes melhorias aos 28 dias dentro da câmara de carbonatação e depois um decréscimo até ao dia 119, com excepção de 10M0, que parece ter estabilizado. 8M0 e 10M0 tiveram um elevado acréscimo de resistência de 121% e 142% em relação ao 28º dia de ensaios, mas a família 12M0, que apresentava o pior valor dos três, teve um crescimento de quase 459%. A Figura 4.32 revela que os resultados das famílias com sílica, expostas a um ambiente

rico de  $\text{CO}_2$ , acompanham a tendência das misturas sem sílica e dos resultados à flexão, a apresentarem maior evolução nos primeiros 28 dias carbonatados e, quanto maior a concentração de  $\text{NaOH}$  e  $\text{SiO}_2$ , melhores são os valores. 8M1, 10M1 e 12M1, dos 28 aos 56 dias tiveram um incremento de resistência de 61%, 173% e 141%, respectivamente, mas só 12M1 apresenta um pendor vincadamente positivo a longo prazo. No estudo de Li et al. (2018), com formulação de pastas de  $\text{C}_3\text{S}$  com água, é referido que as reacções de carbonatação substituem os produtos de hidratação por  $\text{CaCO}_3$ . Também é mencionado que o desenvolvimento das reacções de hidratação torna as partículas do  $\text{C}_3\text{S}$  menores, enquanto os produtos de hidratação, como cristais de C-S-H e hidróxido de cálcio, aumentam. No entanto, no processo de carbonatação, as partículas de  $\text{C}_3\text{S}$  vão diminuindo para formar os cristais de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  amorfo, que se ligam entre eles para formar uma matriz densa, aumentando significativamente a resistência. Por fim, na mesma investigação, é referido que a estrutura tridimensional do  $\text{SiO}_2$  amorfo gera uma força de coesão mais forte do que o gel C-S-H, que é originado pelas forças de Van der Waals e Coulomb, e que a reacção de carbonatação é um processo de endurecimento rápido. No entanto, nesta investigação, foram utilizados constituintes diferentes, resultando do processo de carbonatação o gel C-S-H além de  $\text{CaCO}_3$ , como pode ser consultado no subcapítulo 4.5.3, mais adiante. No entanto, nessa mesma secção, são notórias as diferenças dos constituintes entre as pastas 10M0 e 10M0CAR, podendo-se concluir que os carbonatos podem ter tido uma influência positiva na resistência, possivelmente com a influência da  $\text{SiO}_2$ .

Por conseguinte, também se pode afirmar que, em geral, a presença dos provetes durante mais de 28 dias dentro da câmara de carbonatação, é prejudicial para estas argamassas de CFRSU activadas alcalinamente.

#### 4.5.2.6 Retracção

O ensaio da retracção foi realizado como exemplificado no subcapítulo 3.12.7, que se baseou na norma LNEC E398 (1993). Os resultados estão apresentados na Figura 4.33, para as famílias sem sílica e, na Figura 4.34, para as que têm sílica.

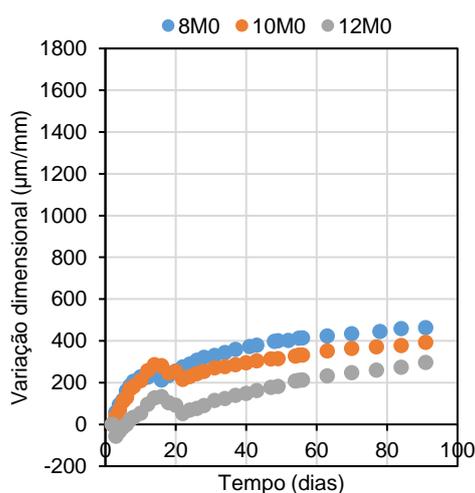


Figura 4.33: Variação dimensional das famílias sem sílica.

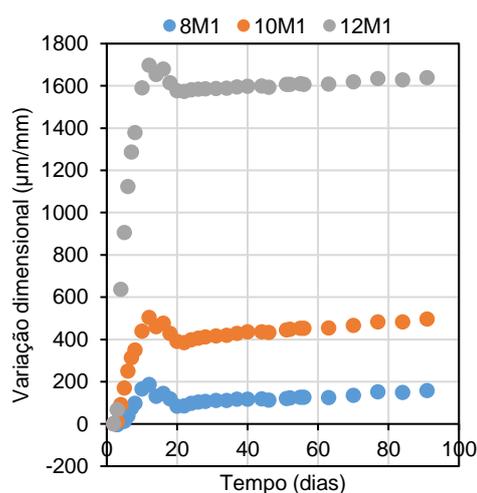


Figura 4.34: Variação dimensional das famílias com sílica.

Da Figura 4.33, conclui-se que as famílias com maior resistência à compressão têm maior variação dimensional, o que não é coerente, pois uma matriz mais resistente também deveria ser mais densa, o que levaria

a menor retração. Contudo, verificando a Figura 4.23 do módulo de elasticidade dinâmico, 8M0 apresenta os valores mais baixos e 10M0 os mais elevados, provando assim que a variação dimensional aumenta para a família com uma matriz menos rígida. 12M0 apresenta valores do módulo de elasticidade dinâmico próximos de 10M0, mas a sua variação foi inferior. Consultando a Figura 4.22, conclui-se que 12M0 tem uma maior massa volúmica aparente, tornando os provetes menos susceptíveis a variações dimensionais. Além disso, as Figuras 4.25 e 4.28 da resistência à flexão e à compressão, respectivamente, demonstram que, a partir do 28º dia, 8M0 evolui menos do que 10M0 e 12M0, indicando que começa a estabilizar, enquanto as restantes mostram uma tendência mais ascendente, o que pode levar a concluir que a menor concentração de NaOH, logo menor viscosidade do AA, permitiu o início das reacções de polimerização mais cedo, enquanto nas restantes as concentrações elevadas atrasaram o processo de polimerização.

A Figura 4.34 mostra a mesma tendência da Figura 4.33, com as famílias mais resistentes a revelarem maior retração. No entanto, a razão não é a mesma das famílias sem sílica, já que, consultando a Figura 4.23, verifica-se que 12M1 apresenta o maior valor do módulo de elasticidade dinâmico, seguido de 10M1. No entanto, a Figura 4.22 indica que a família 12M1 tem a massa volúmica aparente mais baixa das três famílias com sílica, devido ao gás produzido durante as reacções, que aumentava com a concentração de NaOH e SiO<sub>2</sub>, expulsando uma maior quantidade de material do molde e tornando os provetes mais leves e porosos. Portanto, as famílias com sílica mais porosas tiveram maior variação dimensional. Além do mais, comparando as figuras, as misturas com sílica tiveram a maior variação na fase inicial, principalmente para 12M1, e atingiram o equilíbrio com o ambiente mais cedo.

Os picos, que sobressaem nas Figuras 4.33 e 4.34, antes dos 20 dias, referem-se ao arranjo do humidificador da câmara de cura. Anteriormente, a humidade não era controlada, o que tornou a câmara mais seca. A instalação de um novo humidificador introduziu mais humidade no ar, fazendo com que os provetes expandissem, originando os picos. Em Anexos, é apresentada a Tabela E com os resultados variação dimensional dos provetes.

#### **4.5.2.7 Absorção de água por capilaridade**

Este ensaio mede a variação mássica dos provetes, ao longo do tempo, através da secção dos provetes que fica em contacto com a água, absorvendo-a e aumentando a massa. Assim, este ensaio relaciona-se com a porosidade dos provetes. Para a sua realização, seguiu-se o procedimento de 3.12.5 e a norma europeia EN 1015-18 (2002).

Os resultados do ensaio são apresentados nas Figuras 4.36 e 4.37, com os valores dos coeficientes de absorção de água capilar para cada família de argamassa, que representam o declive da recta que une os valores medidos aos 10 e 90 minutos e aos 10 e 4320 minutos.

Como mencionado no subcapítulo 4.3.1.1, a água prejudica a resistência dos provetes. Portanto, neste ensaio não foi excepção, com a absorção da água a desintegrar os provetes, afectando o registo da massa ao longo do tempo, e a provocar lixiviação de constituintes das argamassas. No entanto, foi notória a diferença de comportamento entre as famílias, com as misturas com sílica a mostrarem melhor resistência à degradação (Figura 4.35).

A Figura 4.36 indica um maior coeficiente de absorção capilar nas famílias de argamassa com sílica. Tal pode dever-se à maior porosidade que estes provetes apresentam. Contudo, tanto para as misturas sem e

com sílica, o coeficiente diminui com o incremento da concentração molar. Nos valores entre 10 e 4320 minutos, a Figura 4.37 mostra praticamente o mesmo. Huseien et al. (2018) também registaram uma diminuição da absorção de água com o aumento da concentração de NaOH, devido ao acréscimo de viscosidade da solução, originando uma superfície mais homogênea e densa. No entanto, enquanto se pode dizer que 12M0 pode ter uma matriz mais coesa do que 10M0 e este mais do que 8M0, nas restantes famílias, 12M1 apresenta maior porosidade, apesar do valor do coeficiente mais baixo. Uma das conclusões possíveis é a presença de poros no seu interior de uma dimensão que dificulta a ascensão da água, diminuindo a tensão superficial em relação a 8M1 e 10M1.



Figura 4.35: Degradação dos provetes no ensaio de absorção capilar: 8M1, 8M0, 10M1, 10M0, 12M1 e 12M0.

Além dos provetes se degradarem, como a Figura 4.35 mostra, outros constituintes saíram de dentro das amostras através de lixiviação, alterando a cor da água (Figura 4.38). Na Figura 4.39, tanto  $Al_2O_3$  como  $SiO_2$ , são solúveis em ambientes alcalinos, o que permite formar o gel N-A-S-H, como se pode comprovar na difracção de raios-X feita à pasta 10M0 e apresentada no subcapítulo 4.5.3. Contudo, os óxidos de ferro ( $FeO$  e  $Fe_2O_3$ ) não se dissolvem em meio alcalino, mantendo a sua estrutura cristalina, mas, quando entram em contacto com a água, com um pH mais neutro,  $FeO$  pode sair de dentro das amostras por lixiviação. Sendo assim, esse pode ser o motivo para a alteração da cor da água. Por fim, importa mencionar que Chen-Tan et al. (2009), ao investigar a activação da CV com NaOH, referem que nem todo o ferro se apresenta como óxidos e sugerem que Fe pode apresentar-se ligado a Al num sistema em espinela ou em vidros ricos em ferro, diminuindo a quantidade disponível de Al e Si para as reacções de polimerização. Em Anexos, apresentam-se as Tabelas F e G, com as variações mássicas e os coeficientes de absorção capilar.

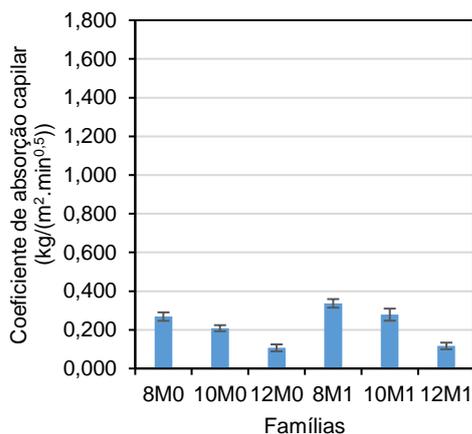


Figura 4.36: Relação entre o coeficiente de absorção capilar, entre 10 e 90 minutos, com o AA.

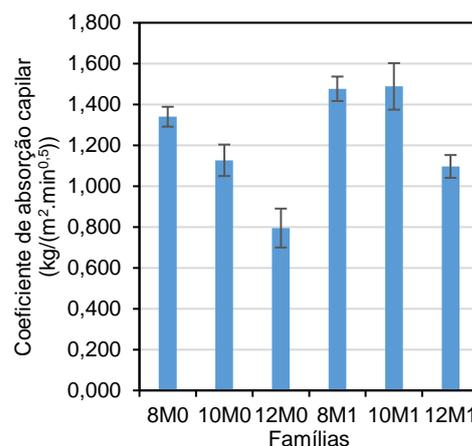


Figura 4.37: Relação entre o coeficiente de absorção capilar, entre 10 e 4320 minutos, com o AA.



Figura 4.38: Lixiviação e degradação dos provetes no fim do ensaio; Esquerda: 8M0, 10M0 e 12M0; Direita: 8M1, 10M1 e 12M1.

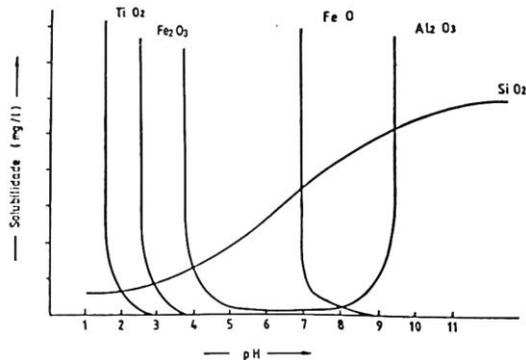


Figura 4.39: Solubilidade de FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> (Aires-Barros, 1991).

Devido à lixiviação de constituintes das amostras, a água foi colocada numa estufa para se obter os sais que estavam dissolvidos, tendo sido analisados, de seguida, em DRX (Figura 4.40). Da água usada no ensaio dos provetes com sílica, resultaram vários constituintes à base de sódio, sendo na sua maioria carbonatos: halite (NaCl), natrite (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), trona (Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), nahcolite (NaHCO<sub>3</sub>) e termonatrite (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O). A evaporação da água resultante do ensaio com as amostras sem sílica foi mais difícil, com os constituintes a mostrarem um comportamento higroscópico, tornando a amostra líquida quando saía do forno, nas primeiras horas de secagem. Este comportamento permitiu efectuar três análises. Dos primeiros sais analisados, verificou-se a existência de termonatrite, natron (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O) e carbonato de sódio hidratado (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O). Da segunda análise, com a amostra mais seca, obteve-se apenas termonatrite e carbonato de sódio hidratado, demonstrando que o constituinte natron desapareceu por ter perdido moléculas de água. Por fim, na última secagem, resultou apenas o carbonato de sódio termonatrite e halite, um cloreto de sódio bastante solúvel. Na Figura 4.40, é evidente a existência de uma parte mais amorfa para as duas primeiras secagens, devido a sais que não conseguem cristalizar, por serem um produto instável, e a presença de picos maiores no final, resultantes da alta cristalinidade dos sais resultantes.

### 4.5.3 DRX das pastas

A última parte da campanha experimental consistiu na análise de pastas com CFRSU através do ensaio do DRX. Escolheu-se duas pastas da família 10M0 (cura na câmara seca - P10M0; cura na câmara de carbonatação - P10M0-CAR) e uma da família 10M1 (cura na câmara seca - P10M1), como representantes das famílias sem e com sílica, respectivamente. A formulação destas pastas consistiu em retirar os agregados, mantendo-se a mesma relação líquido / ligante de 0,65, resultando num aumento das quantidades do AA e CFRSU para preencher o molde. Nas misturas sem sílica, este método provocou um incremento das reacções entre os dois constituintes, gerando uma maior quantidade de gás e um aumento de volume dos

provetes (Figura 4.41).

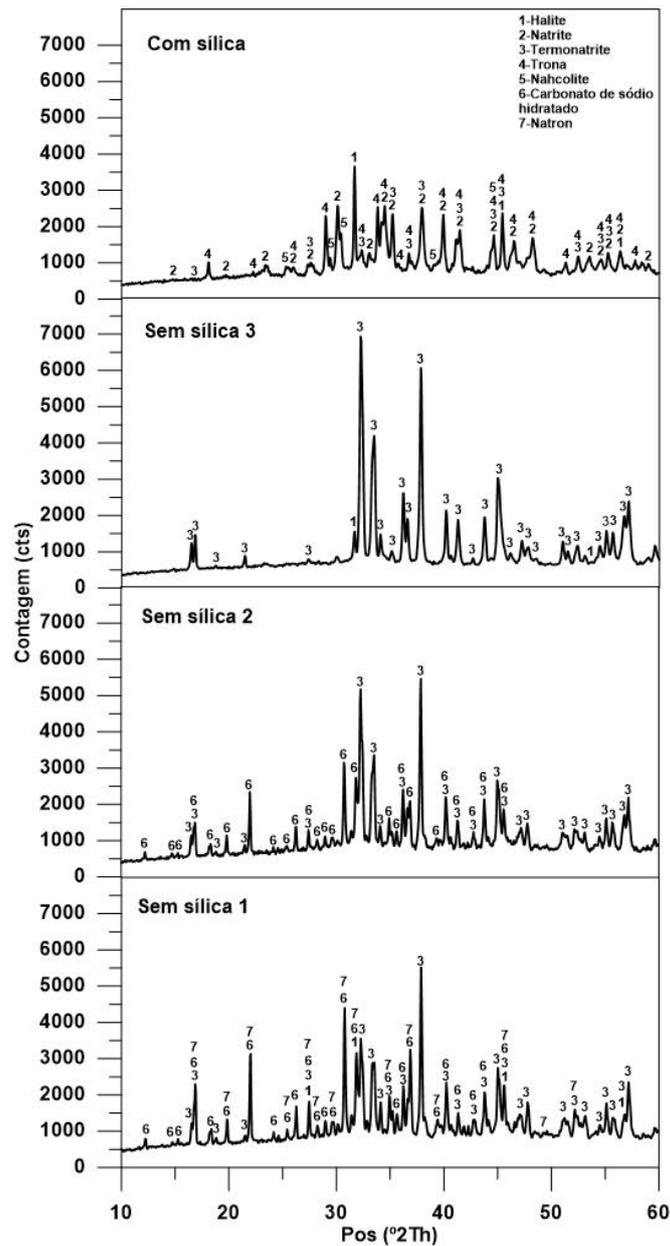


Figura 4.40: DRX dos sais resultantes das águas do ensaio de absorção de água por capilaridade.



Figura 4.41: Produção de gás durante a amassadura (a) e aumento de volume do provete (b).

O ensaio DRX da pasta P10M0 demonstrou a ocorrência das reacções de polimerização, devido à presença, em fase cristalina, de aluminossilicato de sódio hidratado ( $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ou seja, o gel N-A-S-



do gel C-S-H. Na Figura 4.42, P10M0-CAR apresenta esse gel, mas também aragonite e uma parte amorfa entre as posições 20° e 35°, podendo também incluir SiO<sub>2</sub> amorfa. Portanto, o ganho de resistência registado com a carbonatação em 4.5.2.4 e 4.5.2.5, para a flexão e compressão, respectivamente, pode advir desse processo. No entanto, nos mesmos subcapítulos, também foi evidente um decréscimo de resistência com uma cura mais prolongada na câmara de carbonatação. Bernal et al. (2013) mencionam que a carbonatação descalcifica o gel C-A-S-H, causando a sua retracção. Desta acção, resultam tensões que se formam à volta das partículas do ligante que não reagiram, formando microfendas. Além disso, referem que a nahcolite apresenta um volume molar muito inferior ao do natron, aumentando os poros e facilitando a entrada do CO<sub>2</sub> nos materiais. Nos resultados apresentados na Figura 4.42, o gel obtido para P10M0-CAR é o C-S-H e não o C-A-S-H, mas o processo de descalcificação também deve ocorrer, provocando a microfissuração junto às partículas de CFRSU que não reagiram, como quartzo. Além do mais, com a presença de nahcolite em P10M0-CAR e com a identificação de natron, após a primeira etapa de secagem (sem sílica 1) na Figura 4.40, estes resultados vão ao encontro do referido por Bernal et al. (2013), apesar da utilização de ligantes diferentes.

Por fim, o resultado do ensaio DRX para a pasta P10M1 identificou, mais uma vez, quartzo, como seria expectável, dado a baixa percentagem de sílica reactiva presente nas CFRSU, previamente mencionada em 2.2.3.2.2. Apesar da dificuldade na identificação de vários picos para esta família, também se detectou a presença de calcite (CaCO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) (Figura 4.42). Observando a Figura 4.40, a calcite apresenta-se nas CFRSU antes de serem misturadas com o AA mas, nas pastas P10M0 e P10M0-CAR, a sua presença não é notória. O NaOH, um dos constituintes do AA, também só é identificado nesta pasta, levando a concluir que, devido aos problemas mencionados na execução das argamassas com sílica nos capítulos prévios, a estrutura interna da calcite não foi alterada e o NaOH não reagiu na sua totalidade durante a mistura, precipitando.

## 5 Conclusões e desenvolvimentos futuros

### 5.1 Considerações finais

A produção de resíduos sólidos urbanos tem vindo a aumentar, devido ao crescimento populacional no mundo e, nos países menos desenvolvidos, a maioria da deposição destes resíduos continua a ser feita em aterros a céu aberto. As soluções de redução, reutilização, reciclagem e recuperação dos resíduos estão a receber maior atenção por parte dos países desenvolvidos, para reduzir a quantidade colocada em aterros. Como resultado desta política, a incineração de RSU tem aumentado. O aproveitamento da CFRSU no sector da construção permite atribuir uma nova utilidade aos resíduos produzidos, trazendo vantagens ambientais como a redução do consumo dos recursos naturais, das emissões dos gases de estufa e do espaço ocupado em aterro. O menor impacto do sector no ambiente possibilita a sua sustentabilidade. A análise às argamassas produzidas com CFRSU, com recurso a ensaios de normas europeias, serviu para desenvolver o conhecimento sobre este material. Os resultados obtidos apresentam valores longe dos das argamassas tradicionais de cimento e das activadas alcalinamente com CV. No entanto, esse comportamento era expectável, visto que o estudo da CFRSU como ligante é muito recente. Portanto, a identificação dos problemas que surgiram permitiu retirar diversas conclusões, possibilitando o desenvolvimento de várias investigações futuras, assim como a comparação com outros estudos, no sentido de se obter uma alternativa viável ao cimento.

### 5.2 Conclusões gerais

Nos objectivos propostos inicialmente, não era previsto obter resultados óptimos de um ponto de vista de desempenho, mas definir linhas orientadoras para futuros trabalhos com as conclusões retiradas. Deste modo, pode-se dizer que os objectivos foram atingidos. A investigação foi dividida em três etapas essenciais para analisar os resultados finais. A primeira focou-se na revisão da literatura existente sobre a CFRSU e a activação alcalina, com o intuito de conhecer os materiais e prever alguns resultados e comportamentos. Na segunda etapa, ficaram definidas as quantidades e misturas de cada argamassa, assim como os procedimentos para a realização dos ensaios, segundo as respectivas normas. Na mesma etapa, procedeu-se à execução desses ensaios. A última serviu para analisar e apresentar os resultados obtidos, justificados, sempre que possível, com a bibliografia apresentada na primeira parte e com outros estudos que se acharam adequados para completar a informação.

As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam toda a informação resumida sobre os resultados dos ensaios realizados e apresentados na terceira e quarta fases do capítulo 4, visto que a primeira se focou nas propriedades dos materiais e a segunda na optimização das argamassas de CFRSU para as fases seguintes. Na Tabela 5.1, os resultados de CV e CFRSU são comparados aos do cimento, considerado a mistura de referência. Nas Tabelas 5.2 e 5.3, considerou-se como base de comparação as argamassas com menores concentrações de NaOH e SiO<sub>2</sub>, para demonstrar a evolução dos resultados com a variação da quantidade dos constituintes do AA. A análise é efectuada através de percentagens e setas, que representam perda ou ganho, ou com o sinal de igualdade, quando os resultados não variam.

Analisando a Tabela 5.1, constata-se que as argamassas de cimento apresentam os melhores resultados em quase todos os ensaios, justificando o facto de o cimento ser o ligante mais utilizado. Comparando as argamassas activadas alcalinamente, denota-se ainda uma grande diferença entre CV e CFRSU, o que

era esperado, visto que o primeiro já vem a ser estudado há mais tempo, enquanto o segundo começou a ser investigado como ligante activado alcalinamente há pouco tempo.

Tabela 5.1: Resultados das argamassas com relação líquido / ligante = 0,5.

Ensaio	Famílias						
	CIM	CV			CFRSU		
Espalhamento (mm)	222,8	186,5	-16,3%	↘	103,6	-53,5%	↘
Massa volúmica no estado fresco (kg/m <sup>3</sup> )	2246,8	2247,0	0,0%	=	1839,5	-18,1%	↘
Massa volúmica aparente (7 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	2231,4	2084,4	-6,6%	↘	1978,4	-11,3%	↘
Massa volúmica aparente (28 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	2245,9	2047,7	-8,8%	↘	1961,0	-12,7%	↘
Módulo de elasticidade dinâmico (7 dias) (GPa)	34,93	16,86	-51,7%	↘	9,56	-72,6%	↘
Módulo de elasticidade dinâmico (28 dias) (GPa)	37,37	22,82	-38,9%	↘	10,91	-70,8%	↘
Ultra-sons (7 dias) (m/s)	4125,9	3085,2	-25,2%	↘	2626,8	-36,3%	↘
Ultra-sons (28 dias) (m/s)	4586,4	3537,2	-22,9%	↘	2761,2	-39,8%	↘
Resistência à flexão (7 dias) (MPa)	5,35	4,19	-21,7%	↘	1,37	-74,3%	↘
Resistência à flexão (28 dias) (MPa)	6,89	8,52	23,7%	↗	2,75	-60,1%	↘
Resistência à compressão (7 dias) (MPa)	43,92	17,02	-61,2%	↘	4,90	-88,8%	↘
Resistência à compressão (28 dias) (MPa)	55,15	29,99	-45,6%	↘	6,25	-88,7%	↘

Tabela 5.2: Resultados das argamassas de CFRSU sem sílica e com relação líquido / ligante = 0,65.

Ensaio	Famílias sem sílica						
	8M0	10M0			12M0		
Espalhamento (mm)	178,0	176,9	-0,6%	↘	166,3	-6,6%	↘
Massa volúmica no estado fresco (kg/m <sup>3</sup> )	1955,6	1972,3	0,9%	↗	2010,1	2,8%	↗
Massa volúmica aparente (7 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	1685,5	1631,3	-3,2%	↘	1674,7	-0,6%	↘
Massa volúmica aparente (28 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	1704,4	1660,6	-2,6%	↘	1704,0	0,0%	=
Massa volúmica aparente (91 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	1702,5	1692,8	-0,6%	↘	1733,6	1,8%	↗
Módulo de elasticidade dinâmico (7 dias) (GPa)	4,96	5,72	15,3%	↗	5,02	1,2%	↗
Módulo de elasticidade dinâmico (28 dias) (GPa)	6,99	8,11	16,1%	↗	7,50	7,4%	↗
Módulo de elasticidade dinâmico (91 dias) (GPa)	8,06	10,90	35,2%	↗	10,54	30,8%	↗
Ultra-sons (7 dias) (m/s)	2115,8	2141,2	1,2%	↗	2142,1	1,2%	↗
Ultra-sons (28 dias) (m/s)	2424,6	2633,4	8,6%	↗	2515,2	3,7%	↗
Ultra-sons (91 dias) (m/s)	2650,7	2972,8	12,2%	↗	2864,0	8,0%	↗
Resistência à flexão (7 dias) (MPa)	1,16	1,55	33,9%	↗	1,10	-5,3%	↘
Resistência à flexão (28 dias) (MPa)	2,08	2,60	25,4%	↗	1,74	-16,1%	↘
Resistência à flexão (91 dias) (MPa)	2,84	3,86	35,9%	↗	2,97	4,6%	↗
Resistência à flexão - Carbonatado (56 dias) (MPa)	3,40	3,43	1,1%	↗	5,12	50,8%	↗
Resistência à flexão - Carbonatado (119 dias) (MPa)	2,47	3,35	35,6%	↗	4,69	89,7%	↗
Resistência à compressão (7 dias) (MPa)	2,96	2,72	-8,1%	↘	1,80	-39,2%	↘
Resistência à compressão (28 dias) (MPa)	4,78	4,44	-7,0%	↘	3,00	-37,2%	↘
Resistência à compressão (91 dias) (MPa)	6,50	6,41	-1,3%	↘	6,38	-1,8%	↘
Resistência à compressão - Carbonatado (56 dias) (MPa)	10,57	10,77	1,9%	↗	16,77	58,7%	↗
Resistência à compressão - Carbonatado (119 dias) (MPa)	9,47	11,17	18,0%	↗	16,70	76,4%	↗
Retracção (µm/mm)	463,3	392,2	-15,3%	↘	296,9	-35,9%	↘
Absorção de água por capilaridade (kg/(m <sup>2</sup> ,min <sup>0,5</sup> ))	1,340	1,127	-15,9%	↘	0,795	-40,7%	↘

Nos ensaios do módulo de elasticidade dinâmico, ultra-sons e resistência à compressão, é notória uma evolução das argamassas de CV, diminuindo a perda para as de cimento, e, no caso da resistência à flexão, chega a apresentar um ganho de quase 24%. Já as argamassas de CFRSU, apesar de apresentarem resultados muito inferiores às de cimento, têm uma evolução muito semelhante, mostrando pequenas variações nas perdas de 7 para 28 dias, com exceção da resistência à flexão, que diminuiu razoavelmente.

Tabela 5.3: Resultados das argamassas de CFRSU com sílica e com relação líquido / ligante = 0,65.

Ensaio	Famílias com sílica						
	8M1	10M1			12M1		
Espalhamento (mm)	154,4	186,3	20,6%	↗	188,5	22,1%	↗
Massa volúmica no estado fresco (kg/m <sup>3</sup> )	1962,1	1876,4	-4,4%	↘	1844,8	-6,0%	↘
Massa volúmica aparente (7 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	1378,7	1379,6	0,1%	↗	1368,1	-0,8%	↘
Massa volúmica aparente (28 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	1399,6	1411,1	0,8%	↗	1385,3	-1,0%	↘
Massa volúmica aparente (91 dias) (kg/m <sup>3</sup> )	1405,2	1404,5	0,0%	=	1370,7	-2,5%	↘
Módulo de elasticidade dinâmico (7 dias) (GPa)	1,33	1,78	33,8%	↗	1,76	32,0%	↗
Módulo de elasticidade dinâmico (28 dias) (GPa)	1,75	2,25	28,7%	↗	2,73	56,4%	↗
Módulo de elasticidade dinâmico (91 dias) (GPa)	1,79	1,90	6,0%	↗	3,38	88,5%	↗
Ultra-sons (7 dias) (m/s)	1163,3	1472,9	26,6%	↗	1603,5	37,8%	↗
Ultra-sons (28 dias) (m/s)	NA	1389,0	-	-	1739,9	-	-
Ultra-sons (91 dias) (m/s)	956,8	1400,2	46,3%	↗	1836,8	92,0%	↗
Resistência à flexão (7 dias) (MPa)	0,29	0,81	180,5%	↗	0,76	162,6%	↗
Resistência à flexão (28 dias) (MPa)	0,33	0,62	89,0%	↗	1,02	208,0%	↗
Resistência à flexão (91 dias) (MPa)	0,38	0,57	50,9%	↗	1,05	178,2%	↗
Resistência à flexão - Carbonatado (56 dias) (MPa)	0,65	1,33	105,1%	↗	2,46	280,8%	↗
Resistência à flexão - Carbonatado (119 dias) (MPa)	0,69	1,08	55,1%	↗	1,99	187,6%	↗
Resistência à compressão (7 dias) (MPa)	0,66	2,25	239,2%	↗	2,74	312,7%	↗
Resistência à compressão (28 dias) (MPa)	0,90	1,90	111,2%	↗	3,25	261,6%	↗
Resistência à compressão (91 dias) (MPa)	0,89	2,20	146,7%	↗	3,78	324,9%	↗
Resistência à compressão - Carbonatado (56 dias) (MPa)	1,45	5,19	257,4%	↗	7,84	439,8%	↗
Resistência à compressão - Carbonatado (119 dias) (MPa)	1,57	4,33	175,7%	↗	10,13	544,3%	↗
Retracção (µm/mm)	157,8	496,1	214,4%	↗	1639,1	938,6%	↗
Absorção de água por capilaridade (kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>0,5</sup> ))	1,477	1,488	0,8%	↗	1,097	-25,7%	↘

NA - não foi possível obter resultados do ensaio.

Legenda das tabelas:

↗ Valor superior ao de referência

↘ Valor inferior ao de referência

= Valor idêntico ao de referência

Verde Melhor resultado do que o de referência

Vermelho Pior resultado do que o de referência

O aumento da concentração molal de NaOH provoca uma diminuição da quantidade de água no AA e, conseqüentemente, a viscosidade aumenta. A Tabela 5.2 mostra, assim, uma tendência negativa da trabalhabilidade com o aumento de NaOH. No sentido inverso, com uma argamassa mais espessa, a massa volúmica no estado fresco aumentou. As famílias 10M0 e 12M0 apresentam, na sua maioria, resultados superiores aos da família 8M0 e os que são inferiores, com o tempo, aproximaram-se, registrando aos 91 dias pequenas perdas e demonstrando que o aumento da quantidade de NaOH foi benéfica. No

entanto, a família 12M0 regista valores inferiores aos da 10M0 nos ensaios do módulo de elasticidade dinâmico, ultra-sons e resistência à flexão e à compressão, comprovando que a concentração molal de 12 mol/kg de NaOH foi elevada. Contudo, nos provetes carbonatados, quanto maior a concentração, melhores os resultados, assim como nos ensaios da retracção e da absorção de água por capilaridade. No caso do último ensaio, os provetes registaram perda de massa à medida que o ensaio se desenrolava, indicando que, nesta fase, a água é prejudicial à durabilidade destas argamassas.

As famílias com sílica mostram, em geral, uma melhoria dos resultados com o aumento da concentração de NaOH e SiO<sub>2</sub> no AA (Tabela 5.3). Nos ensaios do estado fresco, quanto maior a produção de gás, das reacções do AA com as CFRSU, melhor a trabalhabilidade. No entanto, no ensaio da massa volúmica, provocou vazios dentro do recipiente, prejudicando os resultados. A perda de material devido ao gás, quando a argamassa é colocada no molde, também influenciou os resultados da massa volúmica aparente. Por fim, quanto mais porosa a família de argamassas, maior variação dimensional foi registada.

Em suma, as reacções entre o alumínio metálico da CFRSU e o activador alcalino produziram gás que prejudicou o comportamento das argamassas. Estas tornaram-se mais volumosas, porosas e, como foi demonstrado no ensaio de retracção, com um comportamento instável para variações de humidade e temperatura. A reactividade dos constituintes da cinza também não é elevada e foi prejudicada pela presença de outros metais, diminuindo as reacções de polimerização. Este problema, juntamente com a porosidade referida, tornaram os provetes pouco coesos, obtendo-se uma resistência muito baixa, tanto à flexão como à compressão, e degradação em contacto com a água. Além disso, concentrações elevadas de NaOH no activador alcalino podem originar a formação de criptofluorescências e efluorescências nos provetes, provocando a desagregação do material. Desta forma, para melhorar o desempenho das CFRSU activadas alcalinamente, é necessário retirar o alumínio metálico da sua constituição ou deixá-lo corroer totalmente, antes da introdução dos agregados finos na mistura, para libertar todo o gás. Uma separação mais eficaz dos resíduos não metálicos dos metálicos e a utilização dos constituintes mais reactivos da CFRSU podem promover uma maior reactividade e, simultaneamente com a diminuição da porosidade, um melhoramento do desempenho geral.

### **5.3 Propostas de desenvolvimentos futuros**

A utilização das CFRSU como ligante activado alcalinamente é um processo recente e inovador, pelo que não é de estranhar que, durante a execução destas argamassas e na análise dos resultados no capítulo 4, vários problemas tivessem surgido. Por conseguinte, as dificuldades registadas poderão ser alvo de investigações futuras, para aprofundar o conhecimento deste material.

Assim, as propostas de desenvolvimentos futuros são as seguintes:

- utilizar as CFRSU sem metais para impedir a formação de gás e diminuição das reacções de polimerização devido à presença de ferro e alumínio;
- realizar análises mais aprofundadas às CFRSU para entender que outros constituintes podem ser prejudiciais ao desempenho das argamassas;
- modificar a cura dos provetes através de variações de tempo, de humidade e de temperatura e registar o desenvolvimento;
- variar o tempo dos provetes no interior da câmara de carbonatação e realizar os mesmos ensaios desta dissertação;

- controlo do pH das misturas durante a amassadura e depois no estado endurecido para perceber a sua influência nas reacções de polimerização;
- analisar a absorção de água das CFRSU e realizar os ensaios desta dissertação com variação de AA/CFRSU, para entender qual a melhor relação;
- testar diferentes adjuvantes para entender qual é mais estável em misturas alcalinas;
- utilizar silicato de sódio líquido, produzido industrialmente, em vez de um produzido no laboratório, com menor controlo de qualidade;
- analisar argamassas com as concentrações molares utilizadas nesta dissertação por períodos mais extensos, para perceber quando o desenvolvimento das argamassas começa a estabilizar, principalmente para as concentrações mais elevadas, como 10 mol/kg e 12 mol/kg de NaOH;
- substituir os agregados naturais por reciclados, para reduzir o impacte ambiental.

## Referências

- Abdalqader, A. F., Jin, F. & Al-Tabbaa, A., 2016. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. *Journal of Cleaner Production*, 113, pp. 66-75.
- Adam, A. A., 2009. Strength and durability properties of alkali activated slag and fly ash-based geopolymer concrete, Tese de Doutorado em Filosofia, Melbourne, Australia: RMIT University.
- Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, pp. 327-363.
- Aires-Barros, L., 1991. Alteração e alterabilidade de rochas. 1ª ed. Lisboa: Instituto Nacional de Investigação Científica.
- Astrup, T., Muntoni, A., Poletini, A., Pomi, R., Van Gerven, T. & Van Zomeren, A., 2016. Chapter 24 - Treatment and reuse of incineration bottom ash. Em: M. Prasad & K. Shih, edits. *Environmental Materials and Waste*. London, UK: Academic Press, pp. 607-645.
- Badar, M. S., Kupwade-Patil, K., Bernal, S. A., Provis, J. L. & Allouche, E. N., 2014. Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. *Construction and Building Materials*, 30, pp. 79-89.
- Bakharev, T., Sanjayan, J. G. & Cheng, Y. B., 2000. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(9), pp. 1367-1374.
- Bernal, S. A., Provis, J. L., Walkley, B., Nicolas, R. S., Gehman, J. D., Brice, D. G., Kilcullen, A. R., Duxson, P. & van Deventer, J. S. J., 2013. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research*, 53(9), pp. 127-144.
- Chang, F. Y. & Wey, M.Y., 2006. Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), pp. 594-603.
- Chen-Tan, N., van Riessen, A., Ly, C. & Southam, D. C., 2009. Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(4), pp. 881-887.
- Chen, Z., Liu, Y., Zhu, W. & Yang, E. H., 2016. Incinerator bottom ash (IBA) aerated geopolymer. *Construction and Building Materials*, 112, pp. 1025-1031.
- Chindapasirt, P., Jaturapitakkul, C., Chalee, W. & Rattanasak, U., 2009. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Management*, 29(2), pp. 539-543.
- Davidovits, J., 1994. Properties of geopolymer cements. *Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev State Technical Institute, Kiev, Ukraine, pp. 131-149.
- Dhir, R. K., de Brito, J., Lynn, C. J. & Silva, R. V., 2018. Chapter 3 - Municipal solid waste composition, incineration, processing and management of bottom ashes. Em: R. K. Dhir, J. de Brito, C. J. Lynn & R. V. Silva, *Sustainable construction materials: Municipal incinerated bottom ash*. Duxford, UK: Woodhead Publishing, pp. 31-90.
- Dhir, R. K., de Brito, J., Lynn, C. J. & Silva, R. V., 2018. Chapter 4 - Municipal incinerated bottom ash characteristics. Em: R. K. Dhir, J. de Brito, C. J. Lynn & R. V. Silva, *Sustainable construction materials: Municipal incinerated bottom ash*. Duxford, UK: Woodhead Publishing, pp. 91-138.
- Dhir, R. K., de Brito, J., Lynn, C. J. & Silva, R. V., 2018. Chapter 5 - Concrete-related applications. Em: R. K. Dhir, J. de Brito, C. J. Lynn & R. V. Silva, *Sustainable construction materials; Municipal incinerated bottom ash*. Duxford, UK: Woodhead Publishing, pp. 139-198.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. & Criado, M., 2005. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp. 1204-1209.

Gomes, A., Pinto, A. P. F. & Pinto, J. B., 2013. Cimento Portland e adições. Disciplina de Materiais de Construção. Lisboa: Instituto Superior Técnico.

Hamidi, Mohamed, R., Man, Z. & Azizli, K. A., 2006. Concentration of NaOH and the effect on the properties of fly ash based geopolymer. *Procedia Engineering*, 148, pp. 189-193.

Huang, G., Ji, Y., Li, J., Zhang, L., Liu, X. & Liu, B., 2019. Effect of activated silica on polymerization mechanism and strength development of MSWI bottom ash alkali-activated mortars. *Construction and Building Materials*, 201, pp. 90-99.

Huang, G., Ji, Y., Zhang, L., Li, J. & Hou, Z., 2018. The influence of curing methods on the strength of MSWI bottom ash-based alkali-activated mortars: The role of leaching of OH<sup>-</sup> and free alkali. *Construction and Building Materials*, 186, pp. 978-985.

Huseien, G. F., Ismail, M., Khalid, N. H. A., Hussin, M. W. & Mirza, J.H., 2018. Compressive strength and microstructure of assorted wastes incorporated geopolymer mortars: Effect of solution molarity. *Alexandria Engineering Journal*, 57(4), pp. 3375-3386.

Hu, Y., Bakker, M., Brem, G. & Chen, G., 2011. Controlled combustion tests and bottom ash analysis using household waste with varying composition. *Waste Management*, 31(2), pp. 259-266.

Kokalj, F., Samec, N. & Juric, B., 2005. Utilization of bottom ash from the incineration of. *Waste Management & Research*, 23, pp. 468-472.

Kowalski, P. R., Kasina, M. & Michalik, M., 2017. Metallic elements occurrences in the municipal waste incineration bottom ash. *Energy Procedia*, 125, pp. 56-62.

Krivenko, P., 2017. Why alkaline activation - 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8(3), pp. 323-334.

Lee, W.K. & Lee, J.H., 2013. Effect on compressive strength of paste/mortar/concrete by changing bottom ash content and activator pH. *Advanced Materials Research*, 742, pp. 304-309.

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), pp. 1-17.

Lynn, C. J., Ghataora, G. S. & Dhir, R. K., 2017. Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 10(2), pp. 185-201.

Nedeljković, M., Ghiassi, B., van der Laan, S., Li, Z. & Ye, G., 2019. Effect of curing conditions on the pore solution and carbonation resistance of alkali-activated fly ash and slag pastes. *Cement and Concrete Research*, 116, pp. 146-158.

Nepomuceno, M. C. S., 2005. Metodologia para a composição de betões auto-compactáveis. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil. Portugal: UBI, 150 p.

Nithiya, A., Saffarzadeh, A. & Shimaoka, T., 2018. Hydrogen gas generation from metal aluminum-water interaction in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. *Waste Management*, 73, pp. 342-350.

Nuaklong, P., Sata, V. & Chindaprasirt, P., 2016. Influence of recycled aggregate on fly ash geopolymer concrete properties. *Journal of Cleaner Production*, 112(4), pp. 2300-2307.

Olivia, M. & Nikraz, H., 2012. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Materials & Design*, 36, pp. 191-198.

Palacios, M., Banfill, P. F. G. & Puertas, F., 2008. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organ admixture. *ACI Materials Journal*, 105(2), pp. 140-148.

Palacios, M. & Puertas, F., 2005. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 35(7), pp. 1358-1367.

Pouhet, R. & Cyr, M., 2016. Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer. *Cement and Concrete Research*, 88, pp. 227-235.

Provis, J. L., 2009. Activating solution chemistry for. Em: J. L. Provis & J. S. van Deventer, edits. *Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications*. Australia: Woodhead Publishing, pp. 50-71.

Provis, J. L., Duxson, P., Kavalerova, E., Krivenko, P. V., Pan, Z., Puertas, F. & van Deventer, J. S.J., 2014. Chapter 2 - Historical aspects and overview. Em: J. L. Provis & J. S. van Deventer, edits. *Alkali Activated Materials*. Springer Netherlands, pp. 11-58.

Provis, J. L., Fernández-Jiménez, A., Kamseu, E., Leonelli, C. & Palomo, A., 2014. Chapter 4 - Binder chemistry – Low-calcium alkali- activated materials. Em: J. L. Provis & J. S. van Deventer, edits. *Alkali Activated Materials*. Springer Netherlands, pp. 93-124.

Puna, J. F. & Baptista, B. d. S., 2008. A gestão integrada de resíduos sólidos urbanos - perspectiva ambiental e económico-energética. *Química Nova*, 31(3), pp. 645-654.

Rendek, E., Ducom, G. & Germain, P., 2007. Influence of waste input and combustion technology on MSWI bottom ash quality. *Waste Management*, 27(10), pp. 1403-1407.

Scrivener, K. L. & Kirkpatrick, R. J., 2008. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, February, 38(2), pp. 128-136.

Silva, R., Brito, J. d., Lynn, C. & Dhir, R., 2017. Use of municipal solid waste incineration bottom ashes in alkali-activated materials, ceramics and granular applications: A review. *Waste Management*, 68, pp. 207-220.

Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P. & Chindaprasirt, P., 2011. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, 90(6), pp. 2118-2124.

Torgal, F. P. & Jalali, S., 2009. *Ligantes obtidos por activação alcalina*. 1ª ed. Guimarães: Universidade do Minho.

Valorsul, 2016. *Caderno de sustentabilidade*. Disponibilizado em [www.valorsul.pt/pt/seccao/a-valorsul/planos-e-relatorios/](http://www.valorsul.pt/pt/seccao/a-valorsul/planos-e-relatorios/) (acedido em 15/04/ 2019), 49 p.

Wardhono, A., Law, D. W. & Molyneaux, T. C. K., 2016. Flexural strength of low calcium class F fly ash-based geopolymer concrete in long term performance. *Materials Science Forum*, 841, pp. 104-110.

Wongsa, A., Boonserm, K., Waisurasingha, C., Sata, V. & Chindaprasirt, P., 2017. Use of municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash in high calcium fly ash geopolymer matrix. *Journal of Cleaner Production*, 148, pp. 49-59.

## **Normas**

E 391, Betões. Determinação da resistência à carbonatação, Especificação LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), 1993, Lisboa, Portugal.

E 398, Betões. Determinação da retracção e da expansão, Especificação LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), 1993, Lisboa, Portugal.

E 1876, ASTM Standard, 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 (ASTM) International, 2015, West Conshohocken, PA, USA.

EN 1015-1, European Standard, Methods of test for mortar for masonry - Part 1: Determination of particle size distribution (by sieve analysis), European Committee for Standardization (CEN), 1998, Brussels, Belgium.

EN 1015-3, European Standard, Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), European Committee for Standardization (CEN), 1999, Brussels, Belgium.

EN 1015-6, European Standard, Methods of test for mortar for masonry - Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar, European Committee for Standardization (CEN), 1998, Brussels, Belgium.

EN 1015-11, European Standard, Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar, European Committee for Standardization (CEN), 1999, Brussels, Belgium.

EN 1015-18, European Standard, Methods of test for mortar for masonry - Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar, European Committee for Standardization (CEN), 2002, Brussels, Belgium.

EN 1097-3, European Standard, Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 3: Determination of loose bulk density and voids, European Committee for Standardization (CEN), 1998, Brussels, Belgium.

EN 1097-6, European Standard, Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption, European Committee for Standardization (CEN), 2013, Brussels, Belgium.

EN 12504-4, European Standard, Determination of ultrasonic pulse velocity, European Committee for Standardization (CEN), 2004, Brussels, Belgium.

## Anexos

Tabela A: Quantidades dos materiais para as amassaduras das fases 3 e 4 da campanha experimental

Ligante	Denominação	Cimento (g)	CV (g)	CFRSU (g)	Água (l)	NaOH (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	Superplastificante (g)	(g) Areia <sub>0/1</sub>	(g) Areia <sub>0/4</sub>	Provetes	Moldes	A.A. utilizado (g)
Cimento	CIM	1039,1	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	1290,6	1290,6	6	2	0,0
CV	CV	0,0	1039,1	0,0	0,5	207,8	0,0	0,0	1290,6	1290,6	6	2	519,5
CFRSU	CFRSU	0,0	0,0	1039,1	0,5	207,8	0,0	20,8	1290,6	1290,6	6	2	519,5
	8M0	0,0	0,0	3636,8	2,4	756,4	0,0	72,7	4517,0	4517,0	21	7	2363,9
	10M0	0,0	0,0	3636,8	2,4	945,6	0,0	72,7	4517,0	4517,0	21	7	2363,9
	12M0	0,0	0,0	3636,8	2,4	1134,7	0,0	72,7	4517,0	4517,0	21	7	2363,9
	8M1	0,0	0,0	3636,8	1,8	322,9	250,2	72,7	4517,0	4517,0	21	7	2363,9
	10M1	0,0	0,0	3636,8	1,7	380,5	294,9	72,7	4517,0	4517,0	21	7	2363,9
	12M1	0,0	0,0	3636,8	1,6	431,9	334,7	72,7	4517,0	4517,0	21	7	2363,9
<b>Total</b>		1039,1	1039,1	22859,7	13,7	4387,6	879,8	457,2	30973,7	30973,7	144,0	48,0	15222,4

Tabela B: Quantidades do activador alcalino para cada amassadura.

	8M0	10M0	12M0	8M1	10M1	12M1	CFRSU	CV
<b>M NaOH / M H<sub>2</sub>O</b>	0,320	0,400	0,480	0,180	0,225	0,270	0,400	0,400
<b>M Na<sub>2</sub>O / M NaOH</b>	0,775	0,775	0,775	0,775	0,775	0,775	0,775	0,775
<b>SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	1,0	1,0	1,0	-	-
<b>M H<sub>2</sub>O (g)</b>	337,7	337,7	337,7	255,8	241,2	228,2	259,8	259,8
<b>M NaOH (g)</b>	108,1	135,1	162,1	46,1	54,4	61,7	103,9	103,9
<b>M SiO<sub>2</sub> (g)</b>	0,0	0,0	0,0	35,7	42,1	47,8	0,0	0,0
<b>M Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (g)</b>	83,7	104,7	125,6	35,7	42,1	47,8	80,5	80,5
<b>M SiO<sub>2</sub> + M NaOH + M H<sub>2</sub>O (g)</b>	445,8	472,8	499,8	337,7	337,7	337,7	363,7	363,7
<b>AA utilizado (g)</b>	337,7	337,7	337,7	337,7	337,7	337,7	259,8	259,8

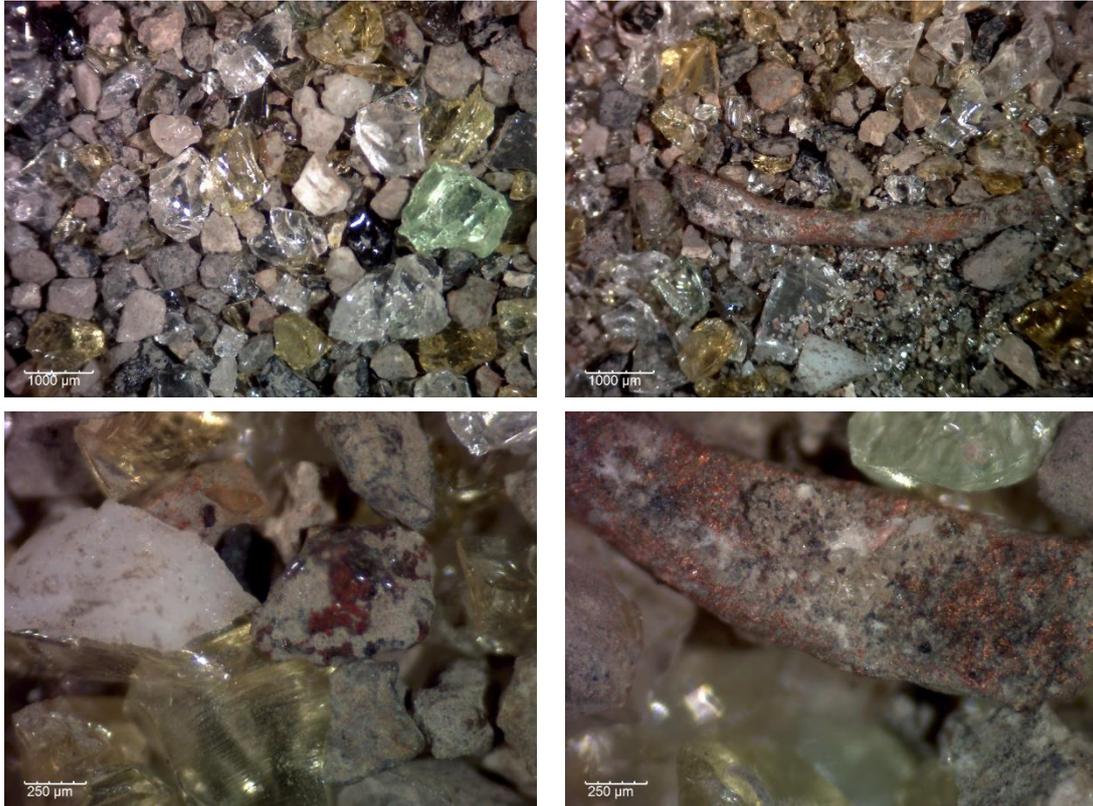


Figura A: Imagens microscópicas da CFRSU lavada, antes da moagem.



Figura B: Moinho grande e o seu interior com a CFRSU.

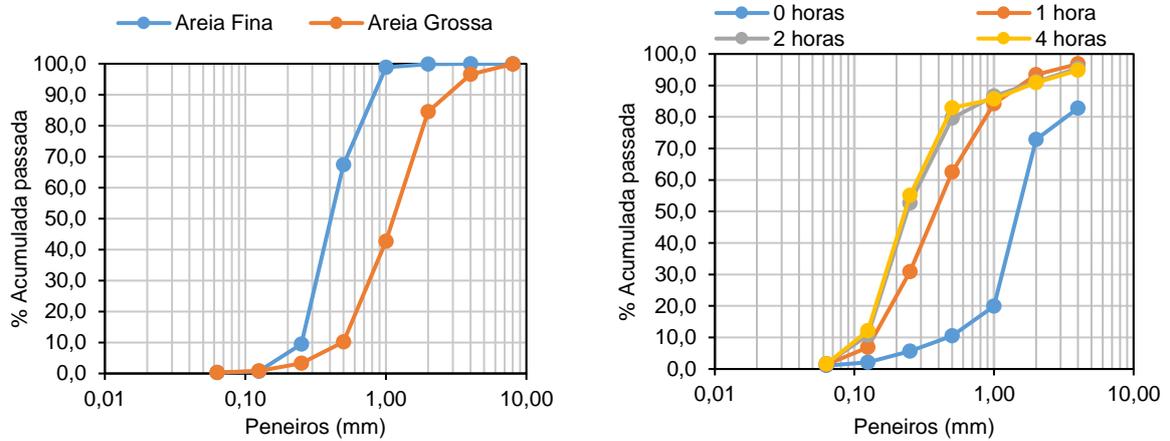


Figura C: Variação granulométrica dos agregados finos e da CFRSU

Tabela C: Composição química elementar da CFRSU.

	M		NM		M + NM	
	ppm	% wt	ppm	% wt	ppm	% wt
Mo	22,61	0,003	7,27	0,002	6,56	0,001
Zr	69,56	0,010	252,07	0,062	246,23	0,056
Sr	288,36	0,041	449,8	0,110	446,84	0,101
U	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Rb	10,09	0,001	20,39	0,005	19,77	0,004
Th	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Pb	436,46	0,062	1327,34	0,326	1338,77	0,303
Au	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As	31,31	0,004	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Hg	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Zn	1728,51	0,245	2436,26	0,598	2586,24	0,586
W	580,09	0,082	244,2	0,060	247,67	0,056
Cu	1257,55	0,178	1043,36	0,256	1022,27	0,232
Ni	972,32	0,138	114,88	0,028	129,74	0,029
Co	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Fe	475184,91	67,393	34222,81	8,396	51165,86	11,594
Mn	2189,53	0,311	454,82	0,112	567,86	0,129
Cr	1363,11	0,193	151,41	0,037	174,48	0,040
V	249,73	0,035	55,01	0,013	66,33	0,015
Ti	3742,24	0,531	1450,69	0,356	1619,46	0,367
Sc	< LOD	< LOD	132,91	0,033	143,27	0,032
Ca	76421,82	10,839	126711,19	31,088	129369,79	29,315
K	4325,15	0,613	9691,35	2,378	10288,96	2,331
S	5892,44	0,836	7086,27	1,739	7621,31	1,727
Ba	875,84	0,124	343,55	0,084	485,95	0,110
Cs	133,04	0,019	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Te	78,96	0,011	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Sb	26,58	0,004	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Sn	594,81	0,084	156,31	0,038	154,19	0,035
Cd	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ag	10,73	0,002	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Pd	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Nb	8,96	0,001	9,11	0,002	9,03	0,002
Bi	67,76	0,010	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Re	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ta	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Hf	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Al	27067,25	3,839	17393,84	4,267	20814,44	4,716
P	5957,14	0,845	7112,56	1,745	7886,08	1,787
Si	74644,17	10,586	181124,48	44,437	188130,42	42,630
Cl	3964,86	0,562	5259,12	1,290	5483,97	1,243
Mg	16896,83	2,396	10344,12	2,538	11286,52	2,557
	705092,72	100	407595,12	100	441312,01	100

Legenda da tabela:

M Fracção magnética

NM Fracção não magnética

Tabela D: Composição dos óxidos da CFRSU.

	M		NM		M + NM	
	ppm	% wt	ppm	% wt	ppm	% wt
MoO <sub>3</sub>	33,92	0,003	10,91	0,001	9,84	0,001
ZrO <sub>2</sub>	93,91	0,009	340,29	0,047	332,41	0,042
SrO	341,13	0,031	532,11	0,073	528,61	0,067
U	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Rb <sub>2</sub> O	11,04	0,001	22,31	0,003	21,63	0,003
Th	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PbO	470,07	0,043	1429,55	0,195	1441,86	0,183
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
SeO <sub>2</sub>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,33	0,004	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Hg	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
ZnO	2151,99	0,198	3033,14	0,415	3219,87	0,409
WO <sub>3</sub>	730,91	0,067	307,69	0,042	312,06	0,040
CuO	1571,94	0,145	1304,20	0,178	1277,84	0,162
NiO	1234,85	0,114	145,90	0,020	164,77	0,021
CoO	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	679514,42	62,609	48938,62	6,691	73167,18	9,291
MnO	2824,49	0,260	586,72	0,080	732,54	0,093
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1990,14	0,183	221,06	0,030	254,74	0,032
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	444,52	0,041	97,92	0,013	118,07	0,015
TiO <sub>2</sub>	6249,54	0,576	2422,65	0,331	2704,50	0,343
Sc	< LOD	< LOD	132,91	0,018	143,27	0,018
CaO	106990,55	9,858	177395,67	24,253	181117,71	22,999
K <sub>2</sub> O	5211,81	0,480	11678,08	1,597	12398,20	1,574
SO <sub>3</sub>	14731,10	1,357	17715,68	2,422	19053,28	2,419
BaO	977,44	0,090	383,40	0,052	542,32	0,069
Cs	133,04	0,012	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Te	78,96	0,007	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,90	0,003	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
SnO <sub>2</sub>	755,41	0,070	198,51	0,027	195,82	0,025
CdO	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ag	10,73	0,001	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PdO	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,81	0,001	13,03	0,002	12,91	0,002
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,55	0,007	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Re	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
HfO <sub>2</sub>	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51157,10	4,713	32874,36	4,494	39339,29	4,995
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13641,85	1,257	16287,76	2,227	18059,12	2,293
SiO <sub>2</sub>	161977,85	14,924	393040,12	53,735	408243,01	51,841
Cl	3964,86	0,365	5259,12	0,719	5483,97	0,696
MgO	27879,77	2,569	17067,80	2,333	18622,76	2,365
	1085334,917	100	731439,493	100	787497,57	100

Legenda da tabela:

- M      Fracção magnética  
 NM     Fracção não magnética

Tabela E: Variação dimensional das argamassas com CFRSU ( $\mu\text{m}/\text{mm}$ ).

Tempo (dias)	8M0	10M0	12M0	8M1	10M1	12M1
2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	57,81	37,50	-56,25	-4,69	10,94	67,19
4	93,75	67,97	-34,38	7,81	90,62	635,94
5	116,41	109,37	-14,06	12,50	169,53	905,47
6	159,38	128,12	0,00	38,28	249,22	1123,44
7	184,38	168,75	21,87	75,00	313,28	1285,94
8	206,25	181,25	33,59	96,87	349,22	1378,13
10	228,13	208,59	53,12	164,84	438,28	1590,62
12	226,56	257,03	96,09	186,72	503,91	1696,87
14	241,41	285,16	125,78	129,69	459,38	1653,12
16	211,72	280,47	132,81	143,75	476,56	1679,69
18	232,81	246,09	103,12	117,97	428,13	1614,84
20	255,47	253,12	90,62	82,81	390,63	1576,56
22	274,22	215,62	52,34	85,16	383,59	1573,44
24	289,06	228,91	67,97	96,88	398,44	1580,47
26	306,25	242,19	75,78	102,34	404,69	1583,59
28	320,31	253,12	89,84	106,25	411,72	1585,94
31	330,47	269,53	114,06	110,94	415,63	1586,72
34	343,75	276,56	123,44	110,94	419,53	1588,28
37	359,38	285,94	138,28	117,19	427,34	1594,53
41	371,88	295,31	147,66	117,19	435,16	1597,66
43	378,13	303,91	161,72	117,97	435,94	1598,44
48	396,88	312,50	177,34	112,50	432,03	1593,75
49	400,00	314,84	182,03	120,31	445,31	1607,03
52	402,34	327,34	207,03	122,66	446,88	1607,03
55	411,72	331,25	210,94	125,00	452,34	1610,16
56	414,06	331,25	212,50	125,78	451,56	1606,25
63	423,44	350,78	231,25	124,22	453,91	1607,81
70	433,59	363,28	247,66	135,16	466,41	1617,97
78	443,75	370,31	259,38	151,56	482,81	1634,37
84	458,59	377,34	272,66	148,44	482,03	1628,13
91	463,28	392,19	296,87	157,81	496,09	1639,06

Tabela F: Variação mássica média das argamassas com CFRSU (g) no ensaio de absorção de água por capilaridade.

Famílias	Tempo (min)											
	10		90		180		360		1440		4320	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
8M0	3,12	0,32	5,80	0,40	7,33	0,43	8,93	0,47	13,48	0,38	16,52	0,61
10M0	2,25	0,24	4,33	0,26	5,38	0,23	6,63	0,20	11,18	0,57	13,52	0,59
12M0	1,72	0,27	2,78	0,33	3,27	0,43	4,15	0,39	7,25	0,62	9,67	0,81
8M1	6,40	0,18	9,77	0,17	11,92	0,29	15,13	0,43	20,72	0,38	21,17	0,51
10M1	6,22	0,98	9,00	1,14	10,57	1,20	12,73	1,39	19,67	1,20	21,10	0,39
12M1	4,53	0,32	5,70	0,23	6,22	0,25	7,07	0,26	10,42	0,33	15,50	0,35

Tabela G: Coeficientes de absorção capilar das argamassas com CFRSU ( $kg/(m^2 \cdot min^{0,5})$ ).

Famílias	10 min - 90 min		10 min - 4320 min	
	Média	DP	Média	DP
8M0	0,268	0,022	1,340	0,049
10M0	0,208	0,016	1,127	0,077
12M0	0,107	0,018	0,795	0,095
8M1	0,337	0,022	1,477	0,060
10M1	0,278	0,031	1,488	0,114
12M1	0,117	0,017	1,097	0,056