

À minha mãe

As teses de matemática não são certas quando relacionadas com a realidade, e, enquanto certas, não se relacionam com a realidade

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

O autor deseja exprimir a sua gratidão a todos aqueles que contribuíram duma forma directa ou indirecta para a concretização deste trabalho.

À minha orientadora, Professora Maria Joana Álvares Ribeiro de Sousa Coutinho, pelo constante apoio, incentivo e enorme disponibilidade com que me saudou ao longo de todo o percurso.

À Professora Maria da Luz Garcia pela troca de experiências, conselhos e acompanhamento.

Ao Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção, em especial ao Manuel, ao Fernando, à Eng. Patrícia Pereira pela ajuda fornecida.

Ao Laboratório de Estruturas, à Cecília Silva, e à Eng. Paula Silva pela disponibilidade, prontidão e extremo profissionalismo demonstrado.

À Eng. Sandra Nunes, ao CEMUP e ao Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro pelo auxílio e pelo fornecimento de dados imprescindíveis ao estudo.

À D. Maria Teresa Pinto, pela imensurável disponibilidade e simpatia.

Aos meus grandes amigos Eng. Gustavo Oliveira, Eng. Manuel Afonso, Eng. Pedro Fragateiro, Eng. Gabriel Santos, pelo companheirismo e entejuda que revela ser maior a cada dia e a cada dificuldade que passa.

À Andreia, por me ter apoiado, compreendido, motivado e acarinhado durante toda esta fase da minha vida, nem sempre fácil.

E um agradecimento eterno e profundo à minha Mãe por ter acreditado sempre em mim.

RESUMO

A nível mundial a indústria do cimento é responsável por mais de 6% das emissões de CO₂, um dos gases com efeito de estufa. Este facto tem levado à implementação de estratégias de mitigação de emissões de CO₂ na indústria cimenteira, tais como a utilização crescente de adições, em geral subprodutos industriais, que substituem parcialmente o cimento Portland e que aumentam a durabilidade do betão estrutural.

A Indústria de Pasta de Papel produz grandes quantidades de resíduos que são depositados em aterros devido à falta de opções economicamente viáveis.

Neste trabalho apresenta-se um programa experimental que visa estudar a incorporação de cinzas do electrofiltro, um dos resíduos da indústria da pasta de papel como substituição parcial do cimento.

Para determinar as potencialidades deste material este estudo descreve-se a sua caracterização com recurso a análises químicas, mineralógicas, granulometria laser, análise por microscopia electrónica de varrimento. A sua avaliação como substituição parcial do cimento é efectuada por comparação de parâmetros de resistência e durabilidade entre provetes de argamassa com diferentes percentagens de substituição e provetes de controlo (nos quais não se efectuou qualquer substituição do cimento).

PALAVRAS- CHAVE: cinzas do electrofiltro, resíduo, betão, argamassas, adição.

ABSTRACT

On a world basis the cement industry is responsible for more than 6% of CO₂ emissions, one of the greenhouse effect gases. The implementation of strategies by the cement industries to confront the CO₂ emissions, such as the increasing use of additions, mostly by-products that can partially replace Portland cement in order to improve concrete's durability has been a fact over the years.

The paper industry produces big amounts of residues that are land filled due to the lack of sustainable economical options

This experimental program aims to study the incorporation of wood-ash, one of the paper industry residues, as a partial cement replacement.

To determinate the potential use of wood ash, its characterization was held with the use of chemical and mineralogical analysis, laser sieve, and scanning electron microscope. Its evaluation as a partial cement replacement is based on strength and durability parameters between mortars with different percentages of wood-ash and control mortars (with no replacement at all).

Key-words: wood-ash, residue, concrete, mortar, addition.

ÍNDICE GERAL

1.INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.1.1. Indústria de betão <i>versus</i> emissão de CO ₂	1
1.1.2. Utilização de resíduos industriais no betão	2
1.2. Conteúdo	3
2. ESTADO DA ARTE	5
2.1. Introdução	5
2.1.1 A Industria de Papel	5
2.2. Fabrico do Papel	6
2.2.1 Cinzas do Electrofiltro	7
2.3. Substâncias Quimicamente Nocivas ao betão Estrutural	8
2.3.1 Cloretos	8
2.3.2 Sulfatos	10
2.3.3. Carbonatação	11
2.3.4 Álcalis	13
2.3.5. Óxido de Magnésio	14
2.3.6. Corrosão das armaduras	14
2.3.6.1. Corrosão localizada	15
2.3.6.2. Corrosão generalizada	16
2.3.6.3. Corrosão sob tensão e fragilização por hidrogénio	16
3. ENSAIOS	19
3.1. Considerações gerais	19
3.2. Metodologias e descrição de equipamento	19
3.2.1. Microscópio electrónico de varrimento (mev)	19
3.2.2. granulómetro laser	20
3.2.3. Moinho de bolas	20
3.3. Caracterização dos Materiais	21
3.3.1. Introdução	21
3.3.2. Cimento	22
3.3.3. Areia normalizada CEN	23
3.3.4. Cinzas do electrofiltro	24
3.4. Ensaio	30
3.4.1. Introdução e Composição dos Provetes	30
3.4.2. Avaliação da Trabalhabilidade	30
3.4.3. Determinação da Massa Volúmica	32
3.4.4. Resistências Mecânicas	33
3.4.5. Determinação do Tempo de Presa	35
3.4.6. Expansibilidade	36
3.4.7. Carbonatação Acelerada	37
3.4.8. Índice de Actividade	39
3.4.9. Absorção de Água por Capilaridade	39
3.4.10. Penetração Acelerada por Cloretos	42
3.4.11. Resistividade Eléctrica	44
4. CONCLUSÕES	47
4.1. Introdução	47
4.2. Análise de propriedades e resultados	47
4.2.1. granulometria	47
4.2.2. Microscopia electrónica	48
4.2.2.1. Microscopia Electrónica de Varrimento	48
4.2.2.2. Espectometria de Raios-X	49
4.2.2.3. Difractometria	49
4.2.3. Análises químicas	49
4.2.4. Trabalhabilidade	50
4.2.5. Massa Volúmica	51

4.2.6. Resistências mecânicas.....	51
4.2.7. Consistência Normal e Tempo de Presa	52
4.2.8. Expansibilidade	52
4.2.9. Carbonatação Acelerada.....	52
4.2.10. Índice de Actividade	53
4.2.11. Absorção de Água por Capilaridade	53
4.2.12. Penetração Acelerada de Cloretos	54
4.2.13. Resistividade Eléctrica	54
4.3. Considerações finais	55
4.4. Trabalhos futuros.....	56
Bibliografia	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de fabrico de papel.....	7
Figura 2. Cinzas do electrofiltro.....	8
Figura 3. Máximo teor de cloretos no betão (extraído da NP EN 206-1).....	9
Figura 4. Classes de teor de cloretos (extraído da NP EN 206-1).....	9
Figura 5. Ataque por sulfatos com formação retardada de etringite (Fonte:University of Texas)	10
Figura 6. Avanço da frente de carbonatação e suas consequências (Fonte: Coutinho, 1998)	12
Figura 7. Variação do grau de carbonatação com a humidade relativa (Fonte: Coutinho, 2001)	12
Figura 8. Deterioração provocada por reacções álcalis-sílica (Fonte: Revista Techne)	14
Figura 9. Volume relativo dos produtos de corrosão (Fonte: Salta, 1996)	16
Figura 10. Microscópio Electrónico de Varrimento	20
Figura 11. Granulómetro laser do LABEST	20
Figura 12. Moinho de bolas cerâmicas	21
Figura 13. Curva granulométrica do CEM I – 42,5R	22
Figura14. Imagens obtidas do cimento em pó no MEV	23
Figura 15. Análise química elementar do cimento em pó realizada pelo MEV.....	23
Figura 16. Cinzas do electrofiltro: (a)Cinzas do electrofiltro após o processo de queima.; (b) Cinzas do electrofiltro após o processo de moagem e secagem.....	24
Figura 17. Curva granulométrica das cinzas do electrofiltro (CEF)	24
Figura 18. Curva granulométrica das cinzas do electrofiltro após o processo de moagem (MCEF) ...	25
Figura 19. Imagens das cinzas do electrofiltro não moídas no MEV (a) Ampliação de 200 vezes (b) Ampliação de 1500 vezes.....	26
Figura 20. Análise química elementar realizada pelo MEV das cinzas do electrofiltro (a)Grãos maiores (b) Grãos menores	27
Figura 21. Imagens das cinzas do electrofiltro moídas no MEV. (a) Ampliação de 300 vezes (b) Ampliação de 600 vezes	27
Figura 22. Análise química elementar de diferentes grãos. (a) Zona 1. (b) Zona 2	28
Figura 23. Difraccção por Raios X das cinzas d electrofiltro	29
Figura 24. Avaliação da trabalhabilidade de uma amassadura	31
Figura 25. Voluménometro de Le Châtelier	32

Figura 26. Equipamento de ensaio de resistência mecânica do LABEST. (a) Ensaio a flexão NP EN 196-1; (b) Ensaio a compressão NP EN 196-1	33
Figura 27. Comparação a resistência à flexão entre os diferentes provetes	34
Figura 28. Comparação a resistência à flexão entre os diferentes provetes	35
Figura 29. Aparelho de Vicat munido da agulha com anel para determinação do fim de presa	36
Figura 30. Ensaio de expansibilidade.....	37
Figura 31. Câmara de carbonatação acelerada (LABEST – FEUP)	38
Figura 32. Provetes de carbonatação pulverizados com fenolftaleína	39
Figura 33. Ensaio de absorção por capilaridade	40
Figura 34. Curvas de absorção capilar.....	41
Figura 35. Ensaio de penetração acelerada por cloretos. (a) Câmara de vácuo; (b) Equipamento para o ensaio de migração em regime não estacionário.....	43
Figura 36. Imagens das CEF no MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1500 vezes ...	48
Figura 37. Imagens das MCEF no MEV	49

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1. Produção mundial de celulose de eucalipto (milhares de toneladas).....	5
Quadro 2. Valor limite do teor de sulfatos (extraído e adaptado da NP EN 197-1).....	11
Quadro 3. Análise química do cimento utilizado (CEM I – 42,5R).....	22
Quadro 4. Limites da composição granulométrica da areia normalizada CEN	23
Quadro 5. Análise química das cinzas do electrofiltro (Fonte:Centro Técnico da Cerâmica e do Vidro)	25
Quadro 6. Análise mineralógica das cinzas do electrofiltro (Fonte:Centro Técnico da Cerâmica e do Vidro)	26
Quadro 7. Quantidade dos materiais utilizados na produção dos provetes de argamassa	30
Quadro 8. Resultado da avaliação da trabalhabilidade (em milímetros)	31
Quadro 9. Resultado da determinação das massas volúmicas.....	33
Quadro 10. Resistências Mecânicas aos 3 dias, 7 dias, 28 dias e 90 dias (em MPa)	34
Quadro 11. Resultado do ensaio de determinação dos tempos de presa.....	36
Quadro 12. Leituras e resultados do ensaio de expansibilidade	37
Quadro 13. Resultados do ensaio de carbonatação acelerada.....	38
Quadro 14. Resultados Índice de Actividade	39
Quadro 15. Coeficientes de absorção.....	42
Quadro 16. Resultado do ensaio de penetração acelerada por cloretos – Coeficientes de difusão (Dns).....	44
Quadro 17. Resistividade das argamassas	45
Quadro 18. Dimensão característica das amostras em que $d(X\%)$ é o diâmetro em que X% das partículas tem dimensão inferior a d:	47
Quadro 19. Dimensão característica das amostras	48
Quadro 20. Análise do desempenho da trabalhabilidade (mm).....	50
Quadro 21. Desempenho da Resistência à Flexão	51
Quadro 22. Desempenho da Resistência à Compressão.....	51
Quadro 23. Desempenho da Carbonatação Acelerada	52
Quadro 24. Resultados Índice de Actividade	53
Quadro 25. Análise do ensaio de absorção de água por capilaridade	53

Quadro 26. Análise dos coeficientes de difusão médios.....	54
Quadro 27. Análise das resistividades eléctricas.....	55
Quadro 28. Quadro-resumo dos desempenhos dos provetes.....	55

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

LABEST – Laboratório da Tecnologia do Betão e do Comportamento Estrutural

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

MEV – Microscópio Electrónico de Varrimento

CEF – Cinzas do electrofiltro.

10 CEF – Cinzas do electrofiltro com 10% de substituição na massa do cimento

25 CEF – Cinzas do electrofiltro com 25% de substituição na massa do cimento

MCEF – Cinzas do electrofiltro moídas

10 MCEF – Cinzas do electrofiltro moídas com 10% de substituição na massa do cimento

CTL – Controlo

σ 90d – Ensaio de resistência mecânica aos 90 dias

σ 60d – Ensaio de resistência mecânica aos 60 dias

σ 28d – Ensaio de resistência mecânica aos 28 dias

σ 7d – Ensaio de resistência mecânica aos 7 dias

σ 3d – Ensaio de resistência mecânica aos 3 dias

1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com 6,1 biliões de pessoas a depender de recursos do mesmo pequeno planeta, tem-se vindo a compreender que se está a “gastar” de uma conta finita. Neste momento, a quantidade de produtos agrícolas, animais e outros tipos de biomatéria extraídos da Terra anualmente, excede em cerca de 20% a quantidade que o Planeta é capaz de repor. Isto é, leva cerca de 14.4 meses a repor os recursos que utilizamos em 12 meses.

Está-se portanto a gastar do “capital”. O desenvolvimento sustentável funciona invertendo esta situação, expandindo a base de recursos e ajustando o modo como se utiliza essa base de maneira a se viver apenas de “juros” biológicos sem nunca se tocar no capital (...). Neste momento a chave da questão reside em dar prioridade à humanidade relativamente ao ambiente sem esquecer que esgotar os recursos implica destruir a humanidade (J. Kluger, 2002).

É possível que o desenvolvimento se torne sustentável se os materiais que se produzem e utilizam e as estruturas que se projectam e constroem, apresentam um desempenho satisfatório em serviço durante a respectiva vida útil especificada, são rentáveis e amigos do ambiente. Para além disto é necessário garantir que as capacidades dos materiais e elementos estruturais que são usados sejam totalmente exploradas e maximizadas em serviço no respectivo período de vida útil (Swamy, 2000).

1.1.1. INDÚSTRIA DE BETÃO VERSUS EMISSÃO DE CO₂

A produção do betão deve mostrar liderança e contribuir para o desenvolvimento sustentável no século XXI ao adoptar novas tecnologias que reduzam as emissões de gases estufa e assim contribuir para os objectivos estipulados pelo Protocolo de Quioto (Malhotra, 2004).

O betão é o material de construção mais utilizado no mundo. No entanto, a produção do cimento Portland, um constituinte essencial do betão, implica uma enorme libertação de CO₂ na atmosfera e é responsável por cerca de 90% do consumo total de energia na produção de betão (Moriconi, 2002). Com efeito, uma produção global anual de 30 Gton, a indústria cimenteira é responsável por 1.5 biliões de toneladas anuais de CO₂ representando cerca de 5% das emissões antropogénicas de dióxido de carbono. Dessas emissões 50% são inerentes ao processo químico de decomposição do carbonato de cálcio quando queimado a 850°C formando óxido de cálcio e libertando CO₂, 40% provêm do uso de combustíveis utilizados e os restantes 10% são emitidos de forma indirecta resultam da utilização de energia eléctrica e transportes (CIMPOR, 2008).

Em 2001 eram produzidas cerca de 1.5 mil milhões de toneladas de cimento em cada ano em todo o mundo. No entanto, prevê-se que a produção de cimento aumente para 3.5 mil milhões de toneladas no ano 2015 (Glass, 2001).

A redução de emissões de CO₂ é alcançada (CIMPOR, 2008):

- Reduzindo a quantidade de clínquer no fabrico de cimento (substituindo-se parte do clínquer por adições reactivas adequadas);
- Aumentando a eficiência energética do processo de produção do clínquer (que se prende exclusivamente com a tecnologia da linha de produção);
- Aumentando a percentagem de energia proveniente de combustíveis alternativos (por substituição dos combustíveis fósseis);
- Substituindo combustíveis com factores de emissão de CO₂ elevados, por outros com factores de emissão mais reduzidos;

1.1.2. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NO BETÃO

A indústria do betão serve dois propósitos na sociedade humana: a protecção do ambiente e a de preencher as necessidades dum mundo cada vez mais urbanizado e industrializado. Devido à sua dimensão, a produção de betão torna-se o veículo ideal para o uso seguro de milhões de toneladas de resíduos industriais tornando-se vantajoso numa perspectiva económica, de durabilidade, de eficiência energética e ecológica.

O sucesso do recurso a resíduos ou subprodutos industriais no betão depende do seu requisito de propriedades. Em última instância, o factor económico ditará a viabilidade da incorporação de um determinado resíduo no betão. A procura de um resíduo é torná-lo economicamente atraente (boa relação custo/benefício) para o consumidor final. Os benefícios podem incluir também a redução da poluição e um melhor controlo da qualidade ambiental. Geralmente o custo de ablução de um resíduo *versus* a tolerância às impurezas do betão contendo esse resíduo determinará a sua incorporação no betão (Samarin, 1998).

A consciência social conduz a um aumento na reutilização de resíduos. Na verdade, o uso de aterros para deposição de resíduos é a solução menos desejável porque para além de criar elevadas despesas aos seus produtores também os torna responsáveis pelo impacto ambiental que criam. Outro aspecto importante é falta de zonas para aterro e o aumento de restrições de índole ambiental que estão a provocar uma escalada dos custos associados à deposição em aterros. A reciclagem dos resíduos não só permite poupar os custos inerentes à sua deposição em aterro como também possibilita a redução do consumo de recursos naturais, e em alguns casos benefícios técnicos e económicos (Moriconi, 2002).

Para se substituir matéria-prima ou combustíveis utilizados no fabrico do clínquer devem ser observados os seguintes princípios (Uchikawa, 1997):

- Os resíduos industriais devem ser mais económicos do que as matérias-primas ou combustíveis convencionais de modo a serem atractivos às indústrias do sector. (Deve ainda considerar-se os custos de adaptação a um novo material ou tecnologia de processamento);
- Os resíduos industriais não devem afectar negativamente a qualidade do betão;
- O uso de resíduos industriais não pode causar poluição no meio ambiente;
- O resíduo industrial deve ser fornecido em quantidades suficientes e sem quebras de fornecimento;

O presente trabalho visa a valorização de um resíduo proveniente do processo de obtenção da pasta de papel denominado de cinzas do electrofiltro como substituto parcial do cimento. Dois dos aspectos fundamentais conducentes à sustentabilidade na indústria são a redução das emissões de CO₂ e dos resíduos produzidos. A indústria papelreira é um dos sectores estratégicos da economia nacional

produzindo-se vários tipos de resíduos como cascas e resíduos da manipulação da madeira, lamas vindas do processo de tratamento de efluentes (lamas primárias e lamas biológicas), cinzas provenientes dos filtros ou precipitadores electrostáticos, multiciclones da caldeira de biomassa, areias do leito fluidizado das caldeiras de recuperação e de biomassa, lamas inorgânicas (dregs e grits) entre outros.

Actualmente já se verifica aproveitamento de resíduos orgânicos na produção de energia “limpa” com a introdução de caldeiras de biomassa. No entanto grande percentagem dos resíduos sólidos (por exemplo, dregs e grits) da produção da pasta kraft tem como destino final o depósito em aterros, os quais são indesejáveis não só por provocarem enormes encargos financeiros, mas por poderem conter substâncias nocivas ao meio ambiente circundante, poluindo o solo, as águas e aquíferos e o ar, além do impacto visual que possam causar.

Considerar a incorporação de resíduos, tratados ou não, em argamassas ou betão pode ser uma contribuição para a sustentabilidade na construção mas é fundamental analisar com o maior cuidado as várias propriedades do resíduo em si, assim como das propriedades mecânicas e de durabilidade de argamassas e betões que o contem.

O resíduo é um material sólido com algumas fibras de madeira por queimar, com uma cor acastanhada, com cerca de 1% de humidade, provenientes dos multiciclones, filtros ou precipitadores electrostáticos da caldeira de recuperação.

1.2. CONTEÚDO

O presente relatório de projecto está organizado em quatro capítulos. Nos parágrafos seguintes é efectuada a sua descrição.

No Capítulo 1 (Introdução) faz-se o enquadramento do tema do projecto, tecendo-se considerações sobre a utilização de resíduos pela indústria do betão e a sustentabilidade na construção.

No Capítulo 2 (Estado da Arte) apresentam-se as bases de conhecimento com que se partiu para a realização deste trabalho referente às cinzas do electrofiltro. Faz-se também uma breve descrição do fabrico da pasta de papel e do processo que origina as cinzas do electrofiltro. São também referidos alguns elementos nocivos ao betão, cuja detecção deve ser cuidada.

No Capítulo 3 (Programa Experimental) é feita a caracterização dos materiais utilizados assim como a apresentação das metodologias e dos ensaios praticados para as diferentes argamassas em estudo.

O trabalho é finalizado com o Capítulo 4 onde é avaliado o desempenho do material com base no resultado dos ensaios, sua interpretação e sugestões para futuros desenvolvimentos do tema abordado.

2

ESTADO DA ARTE

2.1. INTRODUÇÃO

2.1.1 A INDÚSTRIA DE PAPEL

O fabrico de papel assume uma relevância significativa na economia de vários países. Justifica-se assim o elevado investimento feito nesta área, que se traduz, na generalidade dos casos, numa elevada escala de produção das fábricas de pastas celulósicas. Tipicamente, as empresas assumem um papel activo durante todo o processo produtivo, desde a exploração florestal até à comercialização da celulose ou papel. A concentração dos activos florestais das empresas determina a localização geográfica das fábricas (Papel e Celulose, 2008).

A comercialização de produtos de papel e celulose no mundo aproximou-se, no final da década de 90, dos US\$ 90 mil milhões. Em 2000, a Europa e a América do Norte produziam 69% da celulose do mundo. Cerca de 18% da celulose comercializada no mundo é branqueada de fibra curta, derivada de eucalipto. As pastas celulósicas de fibra longa, derivadas das coníferas, ultrapassam os 56%. A celulose de fibra curta tem tido um crescimento da sua comercialização mais acentuado (Papel e Celulose, 2008).

Em Portugal, o fabrico de papel como o quarto sector de maior exportação líquida, precedido apenas das indústrias dos têxteis, do couro e das madeiras. O pinho e o eucalipto fornecem a matéria-prima da pasta, cuja produção teve um crescimento de 15%, desde 1997 (Ministério do Desenvolvimento, 2008).

No Quadro 1 apresentam-se os valores da produção mundial de celulose de eucalipto.

Quadro 1. Produção mundial de celulose de eucalipto (milhares de toneladas)

1.000 t	1990	1995	2000	2005	2010
Espanha	735	895	1.040	1235	1490
Portugal	1075	1075	975	925	975
Brasil	1380	2280	3615	6090	10010
Chile	0	270	450	760	2265
Uruguai	0	0	0	0	1825
China	0	0	0	415	635
Outros	305	600	1050	1100	950
Total	3495	5120	7130	10525	18150

Na produção de celulose são também gerados resíduos, não incorporáveis no produto final. À semelhança do que acontece na maioria das indústrias, também neste sector existe a preocupação de tratar, reciclar, reutilizar, ou valorizar energeticamente parte dos resíduos produzidos. Muitas indústrias possuem, para esse efeito, aterros controlados para a deposição desses resíduos, bem como mecanismos para a sua separação por tipos (Silva, 2008).

2.2. FABRICO DO PAPEL

O papel tem uma das mais notáveis histórias. Foi descoberto há mais de 2000 anos atrás pelos chineses. Durante muito tempo, o papel foi fabricado de linho, e fibra de algodão, mas o crescimento do seu uso conduziu a uma procura para matérias-primas novas. Em 1840, um alemão chamado Keller teve a ideia de moer a madeira num moinho para extrair a fibra. Isto produziu a primeira polpa de madeira. A tecnologia do fabrico de papel fez grandes avanços desde então, especialmente nos últimos 20 anos.

O fabrico do papel baseia-se no princípio das fibras celulósicas se manterem unidas mesmo após secagem. O papel consiste numa folha seca e acabada, formada por uma suspensão de fibras vegetais que foram desintegradas, refinadas e depuradas com ou sem adição de outros constituintes (*Papel e Celulose*, 2008).

De seguida apresentam-se resumidamente as fases do fabrico do papel;

A primeira fase consiste na preparação e manuseamento da madeira que se traduz no corte de eucaliptos da espécie *Eucalyptus globulus* com cerca de sete anos de idade em toros. Após o corte dos toros, estes são descascados por meio de descascadores. As cascas resultantes desta fase são depois introduzidas numa caldeira de biomassa onde são recuperadas e usadas para a produção de vapor e energia.

A segunda fase consiste no fabrico da polpa ou pasta de papel crua que se baseia na separação das fibras celulósicas removendo a sua 'cola natural' denominada de lenhina. O processo para a obtenção utilizado actualmente denomina-se de processo kraft ou processo químico. Neste processo os cavacos são misturados com uma mistura de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, e submetidos a uma temperatura entre os 155°C e os 170°C e a uma pressão de cerca de 0,9 MPa nos denominados digestores. A acção combinada das substâncias químicas com o calor dissolve a lenhina e separa-a das fibras obtendo-se uma polpa castanha (celulose escura).

A terceira fase é denominada de fase de produção de pasta branqueada onde é utilizado o dióxido de cloro para dissolver ou eliminar a lenhina restante e assim destruir os pigmentos da madeira. Nesta fase também se processa a lavagem, secagem e armazenamento em tanques de abastecimento da massa resultante para alimentação das máquinas de produção de papel.

A massa vinda do processo anterior apresenta um conteúdo em água superior a 97% que necessita de ser extraído. Para isso, a mistura é lançada sob a forma de um jacto fino sobre uma tela móvel. A acção filtrante desta tela, combinada com um sistema de vácuo, extrai a maior parte da água contida na pasta formando assim a folha de papel. A folha é prensada entre rolos para a remoção de alguma água que ainda possa existir. A folha então atravessa a secção de secagem onde entra em contacto com cilindros de elevada dimensão aquecidos com vapor. Depois desta operação, o papel é enrolado em mandris que são rebobinados e segmentados em rolos menores.

A última fase denominada de fase de acabamento representa o sector da fábrica responsável pelo acabamento, corte nas dimensões especificadas e empacotamento (Modolo, 2006).

A Figura 1 sintetiza duma forma esquemática o processo de fabrico do papel.

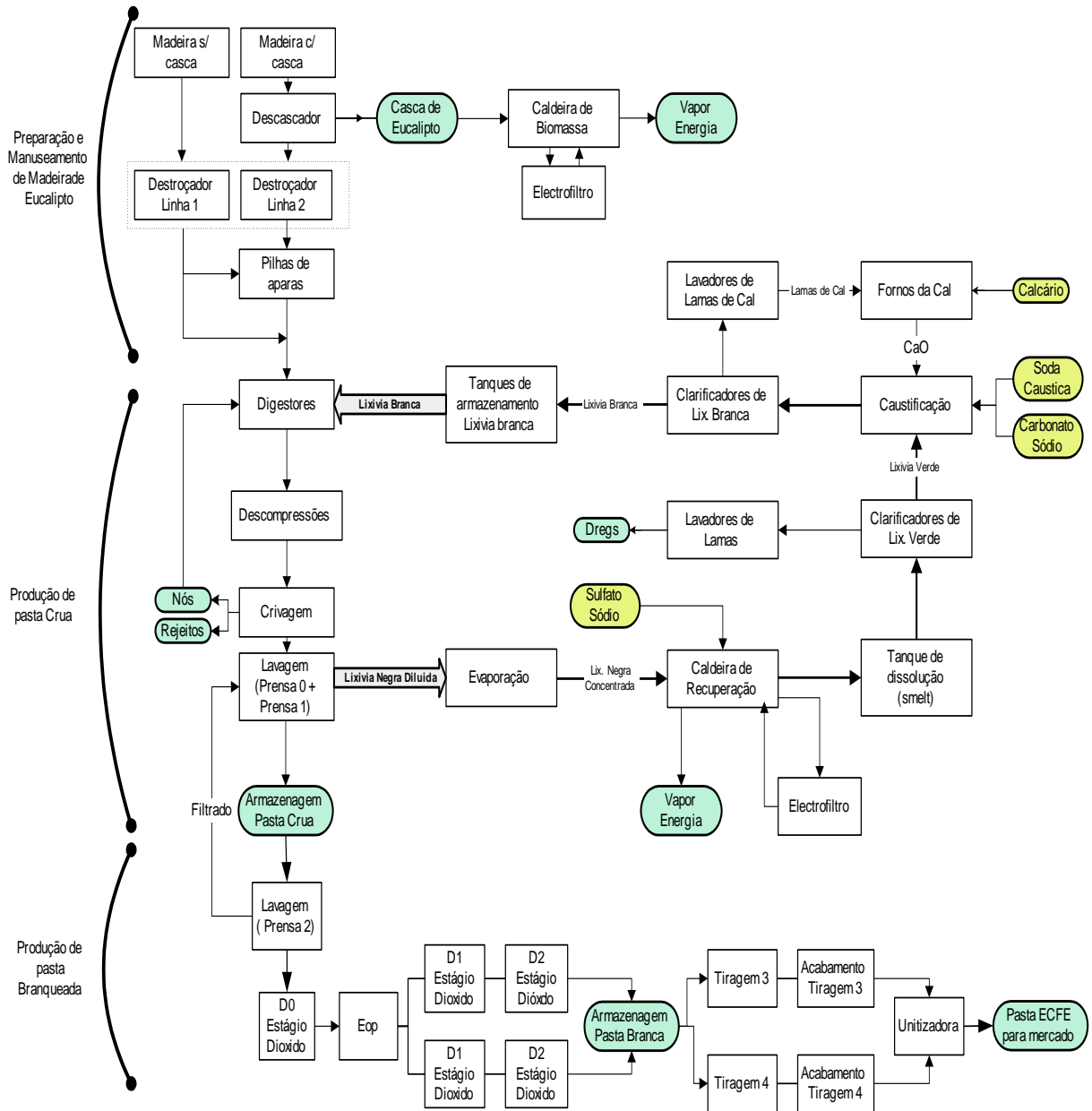


Figura 1. Esquema do processo de fabrico de papel

2.2.1 CINZAS DO ELECTROFILTRO

Denominam-se de **cinzas do electrofiltro** os resíduos resultantes da recuperação das cascas na caldeira da biomassa na primeira fase de processamento ou dos resíduos resultantes da incineração da lixívia negra, proveniente da digestão, na caldeira de recuperação.

Para este estudo, serão apenas consideradas as cinzas do electrofiltro provenientes da caldeira de biomassa.

A Figura 2 representa o aspecto das cinzas do electrofiltro quando retiradas da caldeira de biomassa. É um material sólido com algumas fibras de cascas de madeira por queimar de várias dimensões, com uma cor acastanhada, com cerca de 1% de humidade.



Figura 2. Cinzas do electrofiltro

2.3. SUBSTÂNCIAS QUIMICAMENTE NOCIVAS AO BETÃO ESTRUTURAL

2.3.1 CLORETOS

Os cloretos, por si só, não constituem um problema para o betão simples, pois não são formados compostos indesejáveis com os componentes do cimento, mesmo em doses elevadas. A presença do ião cloro torna-se relevante quando existem armaduras de aço pois o fenómeno de corrosão surge como possibilidade.

Os cloretos aparecem na massa de betão por estarem contidos na matéria-prima (cimento, agregados, água e eventualmente aditivos e adições) ou por terem penetrado do exterior, nomeadamente pela água do mar, pelos sais de degelo, pelas águas subterrâneas ou até mesmo pela poluição ambiental (DURAR, 1997). O cloreto de cálcio e o cloreto de sódio são utilizados frequentemente como sais de degelo em pavimentos de estradas, passeios, etc.

A penetração de cloretos resulta da combinação de vários mecanismos através de vários processos. Numa situação em que o betão se apresente suficientemente compacto e sem fissuras, os iões cloreto presentes na película de água que forra a superfície dos poros maiores (não saturados) e nos microporos (saturados) penetram essencialmente por difusão. A intensidade da difusão relaciona-se proporcionalmente com a humidade relativa do ar que faz variar a espessura da película de água presente. Se o betão for de pior qualidade, mais poroso, ou apresentar fissuração, a absorção irá ser o mecanismo preponderante onde a velocidade de transporte de água através da rede de poros e fendas dependerá da relação entre a taxa de evaporação, a sucção capilar e a pressão hidráulica, ou seja, o movimento da água, mecanismo de transporte dos cloretos nela dissolvidos, existirá se a evaporação nas superfícies de betão expostas ao ar também existir.

Quando a concentração de cloretos excede, junto da armadura, um determinado valor -teor crítico- pode-se dar a destruição da película passivante e conseqüentemente a corrosão das armaduras.

Pode definir-se o teor crítico de cloretos como o teor necessário para se dar por terminada a fase de iniciação do processo de corrosão sob a acção dos iões cloreto, ou seja, o teor crítico de cloretos é o valor mínimo do teor de cloretos que nas condições de uma dada estrutura induz deterioração.

O teor crítico de cloretos é influenciado pela composição, colocação, compactação e cura do betão sendo estes os factores que definem a sua capacidade de barreira à penetração e transporte dos iões cloreto. Depende também do tipo e quantidade de cimento utilizado por ser ele o principal responsável pela maior ou menor capacidade de combinação dos iões cloreto, assim como da alcalinidade da solução intersticial do betão (Hilsdorf, 1995).

Segundo a norma NP EN 206-1, o teor de cloretos de um betão, expresso em percentagem de iões cloreto por massa de cimento, não deve exceder o valor da Figura 3 (Moriconi, 2002).

Utilização do betão	Classe do teor de cloretos ^{a)}	Máximo teor de Cl ⁻ por massa de cimento ^{b)}
Sem armaduras de aço ou outros metais embebidos, com excepção de dispositivos de elevação resistentes à corrosão	Cl 1,0	1,0 %
Com armaduras de aço ou outros metais embebidos	Cl 0,20	0,20 %
	Cl 0,40	0,40 %
Com aço de pré-esforço	Cl 0,10	0,10 %
	Cl 0,20	0,20 %

^{a)} Para um uso específico do betão, a classe a aplicar depende das disposições válidas no local de utilização do betão **.

^{b)} Quando forem utilizadas adições do tipo II e quando estas forem consideradas para a dosagem de cimento, o teor de cloretos é expresso em percentagem de iões cloreto por massa de cimento mais massa total das adições consideradas.

Figura 3. Máximo teor de cloretos no betão (extraído da NP EN 206-1)

Em função da classe de exposição ambiental é possível definir as classes de teor de betão aplicáveis em Portugal (Figura 4).

Utilização do betão	Classes de exposição ambiental	
	XC, XF, XA	XS, XD
Betão sem armaduras de aço ou outros metais embebidos, com excepção de dispositivos de elevação resistentes à corrosão	Cl 1,0	Cl 1,0
Betão com armaduras de aço ou outros metais embebidos	Cl 0,4 ⁽¹⁾	Cl 0,2 ⁽¹⁾
Betão com armaduras pré-esforçadas	Cl 0,2 ⁽¹⁾	Cl 0,1 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Estas classes podem deixar de se aplicar se forem tomadas medidas especiais de protecção contra a corrosão, como protecção do betão ou recobrimentos, devidamente justificados, ou utilização de aço inox.

Figura 4. Classes de teor de cloretos (extraído da NP EN 206-1)

2.3.2 SULFATOS

Quando os sais se encontram no estado sólido, por si só, não atacam o betão. No entanto, quando se encontram sob a forma de solução podem reagir com a pasta de cimento hidratada. Trata-se de reacções entre um sólido e substâncias em dissolução, originando a formação de novos compostos sólidos, sem dissolução do sólido primitivo que origina impreterivelmente reacções expansivas. (Neville, 1995).

O ataque pelos sulfatos caracteriza-se pela reacção química entre os iões sulfato e os aluminatos do betão (aluminatos de cálcio hidratados do cimento ou alumina reactiva dos agregados) originando a formação de etringite (sulfoaluminato de cálcio hidratado) e também de algum gesso.

Os sulfatos mais comuns são os sulfatos de sódio, potássio, magnésio e cálcio que podem encontrar-se presentes no solo, na água do mar, na poluição industrial ou nos lençóis freáticos. Podem ter ainda origem interna no betão podendo ser provenientes dos combustíveis utilizados durante a produção do cimento. Isto acontece, porque o fuel-oil, muitas vezes utilizado como combustível, produz sulfuretos, que por oxidação se transformam em sulfatos (Mielenz, 1995).

Esta reacção pode ser de tal modo expansiva que o volume final seja duas vezes e meia o inicial, causando tensões intensas e fissuração irregular do betão, facilitando a penetração posterior de mais substâncias agressivas e progressão da deterioração, podendo nalguns casos originar desagregação da massa do betão causando perdas de resistência (Neville, 1995).

Os principais parâmetros que influenciam esta reacção expansiva são:

- Condições de exposição, isto é, a severidade do ataque e portanto a quantidade de substância agressiva;
- - Acessibilidade da substância agressiva e, portanto, a permeabilidade do betão que influencia a velocidade de transporte;
- - Susceptibilidade do betão que depende do tipo de cimento usado, ou seja, da quantidade de substância reactiva que ele contém;
- - Quantidade de água em presença.

Refere-se que a formação de etringite é máxima para 0°C e diminui até se anular para 80°C, pelo que é uma reacção lenta em países quentes (Coutinho, 1998).

Na Figura 5 é exposta uma zona sujeita a ataque por sulfatos junto ao pilar da ponte Pierre Laporte na cidade do Quebec.



Figura 5. Ataque por sulfatos com formação retardada de etringite (Fonte:University of Texas)

Hoje em dia sabe-se que os sulfatos podem também reagir com os silicatos cálcicos, dando origem à thaumasite.

As condições necessárias para que ocorra a formação de thaumasite são:

- Temperatura baixa, na ordem dos 4°C;
- Iões sulfato;
- Silicatos cálcicos ou silicatos cálcicos hidratados;
- Humidade, água;

Os tipos de estruturas susceptíveis deste tipo de ataque de sulfatos com formação de thaumasite são as fundações e lajes de pavimento em contacto com solos, túneis e tubagens de esgotos que se encontrem sujeitos a ambientes de temperaturas reduzidas, o que faz com que seja um fenómeno raro (Coutinho, 1998).

Como requisito químico do cimento, o teor de sulfatos no cimento, expresso em percentagem de SO_3 , é limitado pela norma NP EN 197-1 presente no Quadro 2:

Quadro 2. Valor limite do teor de sulfatos (extraído e adaptado da NP EN 197-1)

Tipo de Cimento	Teor de sulfatos (SO_3)					
	Classe de Resistência					
	32,5 N	32,5 R	42,5 N	42,5 R	52,5 N	52,5 R
CEM I	$\leq 3,5 \%$					$\leq 4,0 \%$
CEM II						
CEM IV						
CEM V						
CEM III/A	$\leq 4,0 \%$					$\leq 4,0 \%$
CEM III/B						
CEM III/C						

2.3.3. CARBONATAÇÃO

A carbonatação do betão, reacção química entre os compostos de cálcio do betão, principalmente hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e o dióxido de carbono, CO_2 , da atmosfera aumenta o risco da corrosão das armaduras porque provoca uma diminuição da alcalinidade do betão.

O dióxido de carbono presente na atmosfera penetra no betão essencialmente por difusão, começando a carbonatação à superfície do betão de recobrimento e penetrando lentamente para o seu interior.

A elevada alcalinidade do betão, com um pH na ordem dos 12,5 e 13,5 é causada principalmente pela presença de hidróxido de cálcio. A reacção entre o dióxido de carbono e o hidróxido de cálcio origina carbonato de cálcio cujo valor do pH pode ser inferior a 9. Esta diminuição do pH tenderá a deslocar-se para o interior da peça de betão armado, acabando por atingir a região da armadura, provocando a destruição da película passiva permitindo a sua corrosão (Coutinho, 1998).

Na Figura 6 pode-se presenciar uma representação esquemática das diferentes fases do avanço de frente do avanço da frente de carbonatação, onde se assiste a uma diminuição da alcalinidade do betão até à zona da armadura e conseqüente corrosão.

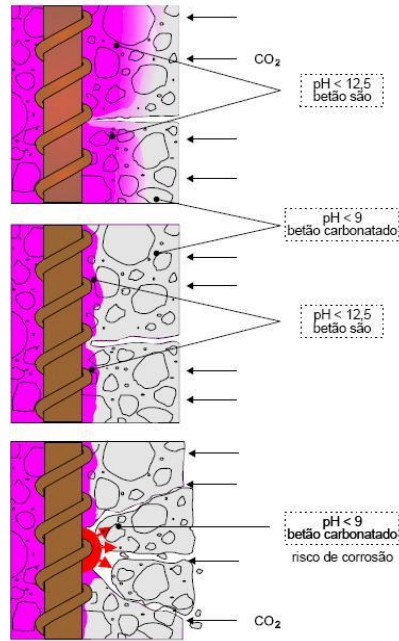


Figura 6. Avanço da frente de carbonatação e suas consequências (Fonte: Coutinho, 1998)

A difusão de uma substância resulta da tendência das diferentes concentrações em se equilibrarem e no caso de dióxido de carbono o gradiente de concentrações deve-se à reacção do dióxido de carbono sobretudo com os hidróxidos da pasta de cimento hidratado que se verifica apenas na presença de água, isto é, a difusão do dióxido de carbono dá-se através da película de água que forra as paredes do poro, até à superfície de poro onde se combina com os hidróxidos. (Coutinho, 1998)

O teor de humidade do betão é muito importante, uma vez que, quando os poros estão saturados, a penetração do dióxido de carbono é muito lenta, dada a baixa solubilidade do CO₂ na água. Por outro lado, betões muito secos são muito permeáveis à difusão dos gases, sendo, a taxa de carbonatação pequena porque não há água suficiente para a formação do ácido carbónico que reage com os hidróxidos alcalinos. Só quando a humidade relativa se situa entre 40 a 80% se presencia o grau de carbonatação máximo (Coutinho, 1998)

Na Figura 7 é apresentada a variação do grau de carbonatação.

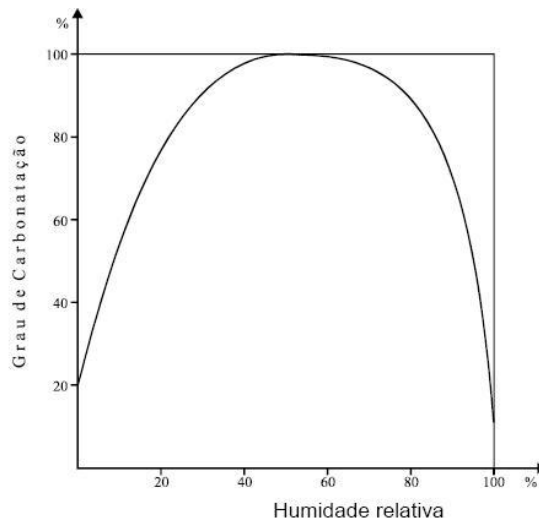


Figura 7. Variação do grau de carbonatação com a humidade relativa (Fonte: Coutinho, 2001)

Uma circunstância favorável é que, à medida que a carbonatação avança, verifica-se uma substituição do hidróxido de cálcio pela calcite (carbonato de cálcio) resultando numa diminuição da porosidade do betão e conseqüentemente, uma maior dificuldade de acesso do dióxido de carbono.

Numerosos modelos tentam traduzir a evolução da profundidade de carbonatação no tempo numa forma mais ou menos complexa. No entanto, numa forma simplificada, pode ser representada por uma lei do tipo:

$$\chi = k_c \times \sqrt{t}$$

Em que:

x (mm) – profundidade de carbonatação.

t (anos) – tempo.

K_c (mm/ano^{1/2}) – constante que depende da concentração de CO₂, da temperatura, da humidade relativa e do coeficiente de difusão.

O parâmetro de qualidade do betão com maior influência na carbonatação é a permeabilidade que é condicionada pela estrutura de poros e fendas. A rede de poros e fendas resulta numa consequência directa da composição do betão (relação água/cimento, natureza do cimento, adjuvantes, adições, etc.), cura, compactação e idade do betão (Coutinho, 1998).

2.3.4 ÁLCALIS

A presença de álcalis (sódio e potássio) no betão pode desencadear reacções com os seus constituintes quando estes contêm sílica reactiva.

A solução que circula nos poros e fendas do betão é uma solução saturada em hidróxido de cálcio que contém sódio e potássio em quantidades variáveis e que podem reagir com determinados tipos de sílica que exista nos constituintes do betão provocando expansões e a sua conseqüente deterioração. A expansão é provocada por um gel formado através da reacção entre os álcalis presentes no cimento e os minerais reactivos. Este gel, ao absorver a água exerce pressões hidráulicas produzindo expansões elevadas, causando fissurações que com o tempo interferem negativamente na durabilidade de uma estrutura de betão.

A reacção álcalis-sílica ocorre na presença de água. Para que esta reacção se dê é necessário que a humidade mínima no interior do betão seja de cerca de 85% a 20°C e para temperaturas mais elevadas, a reacção pode ocorrer a humidades mais baixas. De facto, com o aumento da temperatura, verifica-se uma diminuição da solubilidade do hidróxido de cálcio e um aumento da solubilidade de sílica (Gamino, 2001).

Esta é uma reacção que pode levar muito tempo a manifestar-se em termos de deterioração do betão em que a abertura de fendas é precedida pelo destacamento da superfície do betão.

A Figura 8 apresenta uma deterioração típica da reacção álcalis-sílica.



Figura 8. Deterioração provocada por reacções álcalis-silica (Fonte: Revista Techne)

Quando os cimentos apresentam teores em álcalis inferiores a 0,6 % é muito difícil dar-se o ataque químico dos agregados pelos álcalis não sendo, no entanto, suficiente a aplicação deste limite para evitar a ocorrência da reacção (Verstraete, 2003).

As rochas carbonatadas também podem ser susceptíveis de ataque pelos álcalis podendo ocorrer a substituição da dolomite por calcite (CaCO_3) e brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) criando-se assim condições para as argilas e constituintes mais finos provocarem expansões (Coutinho, 1998).

2.3.5. ÓXIDO DE MAGNÉSIO

Quando o óxido de magnésio se encontra em solução sólida com qualquer dos componentes do cimento e particularmente em solução sólida na fase vítrea, ou no estado amorfo, não possui qualquer tipo de acção pois, ou se encontra protegido da acção da água ou se hidrata facilmente no momento da amassadura. É quando ocorre cristalizado (periclase) que pode ter uma acção expansiva no comportamento do cimento endurecido (Coutinho, 1997).

De facto, devido ao estado cristalino do óxido de magnésio, a sua reacção não é imediata; estapode levar semanas, meses, ou até mesmo anos a ocorrer. Como o óxido se encontra no estado sólido, dá-se a passagem a hidróxido sem dissolução prévia, o que torna a reacção expansiva.

A expansão provoca a diminuição da coesão localmente, o que pode pôr em perigo a resistência total do betão ou argamassa (Coutinho, 1997).

Actualmente, o valor limite para a presença de óxido de magnésio é de 4% da massa de cimento imposto pela norma NP EN 450-1.

2.3.6. CORROSÃO DAS ARMADURAS

A elevada alcalinidade do betão permite que as armaduras no seu interior se encontrem protegidas da corrosão pois o pH da solução intersticial que circula nos seus poros e da ordem de 13 (como referido anteriormente). Com valores dessa ordem é formada logo após o começo da hidratação do cimento, uma camada microscópica de óxidos (com cerca de 10nm de espessura) que adere fortemente ao aço e que impede a corrosão designada por película passiva.

A destruição da película passiva (despassivação) pode ocorrer através da descida do pH por acção do dióxido de carbono no betão (carbonatação) ou pela lixiviação dos álcalis pela água. A presença de iões cloreto ultrapassando o valor crítico também pode desencadear a corrosão.

A corrosão das armaduras pode ser encarada como um processo que ocorre em dois períodos distintos (Tuuti, 1982):

- Período de iniciação - que corresponde ao tempo necessário para que estejam reunidas as condições de despassivação do aço.
- Período de propagação – que corresponde ao tempo que decorre desde o início da corrosão até ao momento em que a estrutura alcança o estado limite correspondente a um nível de degradação inaceitável.

Para que haja corrosão são necessários quatro elementos principais: um ânodo, um cátodo, um condutor metálico e um electrólito.

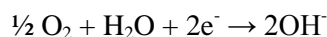
O ânodo é a zona da armadura despassivada e o cátodo a zona onde o oxigénio tem acesso.

No ânodo processa-se a dissolução do ferro, passando os iões para a solução na forma Fe^{2+} e libertando 2 electrões:



Estes electrões, por sua vez, passam através da armadura, que funciona como condutor eléctrico, para o cátodo.

A interface betão/armadura, que funciona como cátodo, os electrões reagem com o oxigénio e a água, originando iões hidróxido (OH^{-}):



A combinação do ião ferro com o ião hidróxido resulta no que é correntemente denominado de ferrugem.

Na verdade, a água apenas funciona como constituinte da solução electrolítica sendo apenas o oxigénio consumido.

De facto, a corrosão é dependente de um conjunto de factores que se devem verificar para que o mecanismo se possa desenvolver.

É necessário que a despassivação (destruição da película passiva) ocorra. É obrigatório também, que ocorra diferença de potencial nas superfícies das armaduras. A disponibilidade de oxigénio nas zonas catódicas é essencial e estas precisam de se encontrar ligadas electricamente e electroliticamente de modo a permitir a passagem de iões e electrões (Coutinho, 1998).

2.3.6.1. Corrosão localizada

A presença de cloretos é responsável pela corrosão localizada tendo como consequência *picadas no aço*, pois a película passiva é destruída apenas em pequenas superfícies.

Devido à presença de cloretos são formadas pilhas electroquímicas no betão armado. No entanto, embora a corrosão localizada seja maioritariamente associada à presença de cloretos, os iões como SO_4^{2-} e S^{2-} , que podem ser provenientes do meio ambiente ou até mesmo dos elementos constituintes

do betão armado podem formar sais solúveis, que se existirem em concentrações superiores ao seu valor crítico podem também provocar a despassivação das armaduras(Coutinho, 1998).

A corrosão por acção dos cloretos é geralmente caracterizada por zonas anódicas pequenas, onde o teor crítico de cloretos ao nível das armaduras foi atingido, e por grandes zonas catódicas. De facto, como as áreas catódicas são superiores às anódicas, desenvolvem-se no ânodo densidades de corrente muito elevadas originando a dissolução acentuada no aço. Por outro lado, os cloretos actuam como um catalisador nas zonas catódicas, acelerando também o processo de dissolução (Fraczek, 1987).

Desta forma, no ânodo, os cloretos combinam-se com os iões de ferro, formando cloreto de ferro e libertando electrões que passam para o cátodo através da armadura.

A corrosão por cloretos é bastante severa pela sua elevada velocidade de propagação e pela acentuada diminuição de secção das armaduras.

2.3.6.2. Corrosão generalizada

Na corrosão generalizada, a despassivação já não ocorre num nível pontual mas sim, como o nome indica, em toda a superfície da armadura.

A corrosão generalizada poderá ocorrer em consequência directa pela penetração de cloretos, carbonatação do betão de recobrimento até à armadura ou lixiviação de álcalis.

A corrosão generalizada tem como efeito a redução da secção transversal das armaduras e fissuração do betão de recobrimento pois os produtos formados -a ferrugem – têm um volume superior ao aço podendo atingir um valor 600% superior ao volume de origem conforme se pode observar na Figura9 (Salta, 1996).

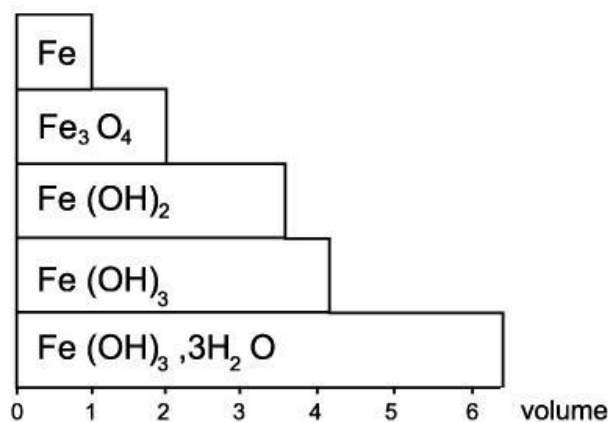


Figura 9. Volume relativo dos produtos de corrosão (Fonte: Salta, 1996)

2.3.6.3. Corrosão sob tensão e fragilização por hidrogénio

O aço pré-esforçado, além de estar sujeito aos tipos de corrosão referidos anteriormente, também se encontra sujeito à corrosão sob tensão e à corrosão por fragilização por hidrogénio. Na verdade, estes tipos de corrosão só aparecerão, mais uma vez, pela perda da película de passivação, o que não acontecerá se o aço de pré-esforço se encontrar envolvido por betão são ou calda de injeção.

A corrosão sob tensão resulta da distribuição não uniforme da tensão na armadura. Na verdade, as heterogeneidades no metal (defeitos) levam a que o aço se encontre mais traccionado numas zonas do que noutras. Nesses pontos, onde a tensão é muito elevada e permanente, o alongamento provoca, a

nível atómico, dilatação das órbitas dos electrões, tornando-os mais susceptíveis de saírem dessas órbitas, desencadeando todo o processo anódico nas extremidades e conduzindo à propagação de fissuras e corrosão.

O outro tipo de corrosão que poderá causar rotura sem aviso da estrutura de betão pré-esforçado, que é designado por corrosão fragilizante por hidrogénio e consiste no desencadeamento de um processo catódico. Em determinadas condições, o hidrogénio molecular formado provoca tensões brutais no interior do aço, desencadeando a sua fissuração e conseqüente corrosão (Coutinho, 1998).

3

ENSAIOS

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Para a concretização deste estudo apresenta-se a caracterização de diferentes materiais utilizados assim como das diferentes argamassas produzidas.

Foram estudadas quatro argamassas, uma de cimento (CTL), servindo de controlo, uma com cinzas moídas de electrofiltro com uma proporção de 10% de substituição (10MCEF) e duas argamassas com cinzas de electrofiltro no seu estado original com percentagens de 10% (10CEF) e 25% (25CEF) respectivamente.

3.2. METODOLOGIAS E DESCRIÇÃO DE EQUIPAMENTO

3.2.1. MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO (MEV)

O microscópio electrónico de varrimento possibilita a observação e caracterização de praticamente todo o tipo de materiais independentemente da sua natureza numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). O recurso à sua utilização é sustentado pela sua capacidade de obtenção de imagens de superfícies heterogéneas compostas por vários materiais.

O microscópio electrónico de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscope) é hoje muito utilizado em Ciência de Materiais tendo variadas aplicações em petrografia do cimento e do betão. Além de permitir obter imagens da superfície da amostra com muita ampliação, permite obter espectros de raios X (EDS) por detecção dos raios X emitidos pelos elementos num espectrómetro de energia dispersiva (Coutinho, 2008).

Para a execução deste estudo foi utilizado um microscópio electrónico de varrimento munido de micro análise de raios X em que a observação das amostras foi efectuada por electrões secundários e electrões retro-fundidos que pode ser encontrado no Centro de Materiais da Universidade do Porto.



Figura 10. Microscópio Electrónico de Varrimento

3.2.2. GRANULÓMETRO LASER

Para a determinação da finura dos elementos em estudo, foi utilizado o método da análise granulométrica por difractometria laser. É um método que se baseia no princípio de que o ângulo de difracção é inversamente proporcional à dimensão da partícula. O seu funcionamento é baseado no facto de um feixe de luz se dispersar segundo uma gama de ângulos dependente da dimensão da partícula onde incide. Como, com um laser, é possível medir a intensidade da luz junto do feixe original então os resultados são convertidos numa curva granulométrica (Coutinho, 2008).

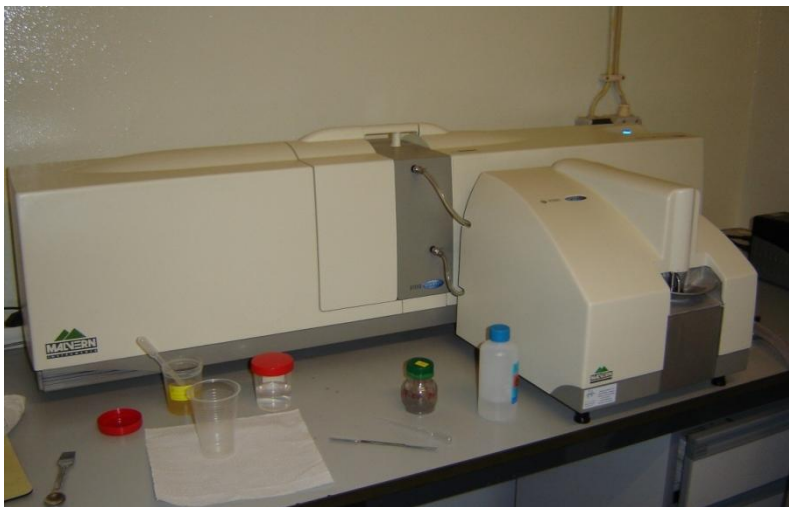


Figura 11. Granulómetro laser do LABEST

3.2.3. MOÍNHOS DE BOLAS

O moinho de bolas é composto por 2 rolos giratórios os quais giram numa velocidade considerável (1360 a 1390 rpm). No recipiente (cilindro fechado) são introduzidas esferas de porcelana de diâmetros variados que, por atrito, quebram o material introduzido para moagem.



Figura 12. Moinho de bolas cerâmicas

É possível que não fosse necessário moer o material por tanto tempo, no entanto devido à urgência da execução dos trabalhos, preferiu-se optar por deixar para uma fase posterior de estudo a questão da optimização da moagem com o moinho disponível.

Para a realização do estudo experimental foram tomadas todas as precauções a nível de acondicionamento de materiais encontrando-se estes devidamente fechados, selados e correctamente identificados de forma a minimizar o risco de qualquer tipo de contaminação assim como humidade e variações térmicas.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1. INTRODUÇÃO

Na execução dos provetes foram utilizados os seguintes componentes:

- Cimento CEM I 42,5 R cedido pela SECIL (fábrica do Outão);
- Areia normalizada CEN, proveniente de Leucate, França, fornecida pela SNL (Société Nouvelle du Littoral);
- Cinzas do electrofiltro originários da fábrica PORTUCEL SOPORCEL-Unidade de Cacia;
- Água potável;

No programa experimental enquadram-se uma série de ensaios, entre os quais:

- Análise química (NP EN 196-2);
- Avaliação da trabalhabilidade (ASTM C 109/90 e ASTM 230);
- Determinação da massa volúmica (E-64);
- Ensaio das resistências mecânicas (NP EN 196-1);
- Determinação do tempo de presa e expansibilidade (NP EN 196-3);
- Ensaio de resistência à carbonatação (E-391);
- Determinação do índice de actividade (NP EN 450-1);
- Ensaio de absorção de água por capilaridade (E-393);
- Ensaio de penetração acelerada por cloretos (E-463);
- Ensaio de resistividade eléctrica (RILEM TC 154-EMC);

3.3.2. CIMENTO

Para a produção das argamassas optou-se pela escolha de um cimento CEM I sendo este o cimento com menor percentagem de adições correspondendo a sua composição a pelo menos 95% de clínquer do cimento Portland tornando-se assim o mais indicado para este tipo de estudo.

A figura seguinte apresenta o resultado de uma análise granulométrica por difractometria laser efectuada no granulómetro laser do LABEST:

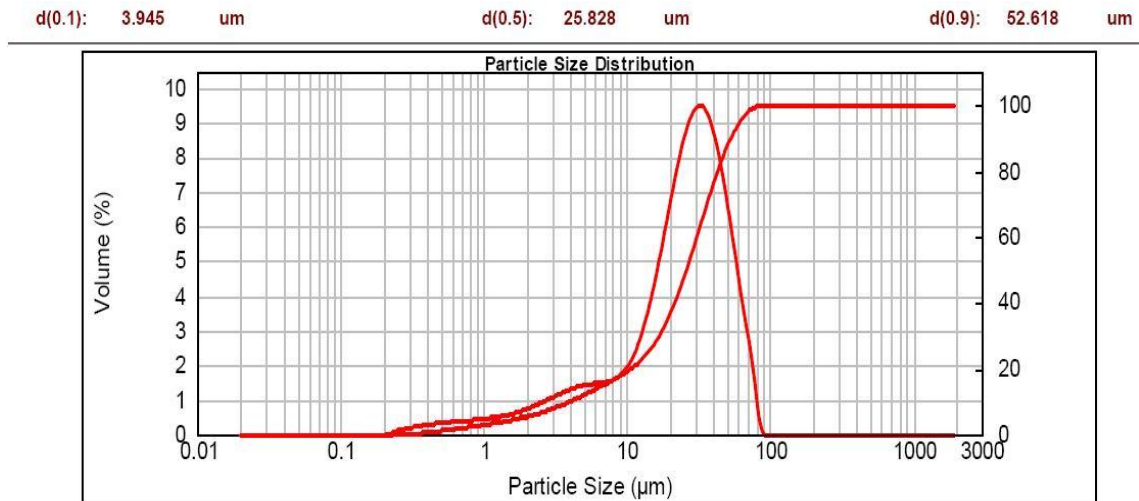


Figura 13. Curva granulométrica do CEM I – 42,5R

O Quadro 3 expõe a análise química do cimento Portland utilizado (CEM I – 42,5R). Esta análise foi retirada do boletim de autocontrolo cedido pela empresa Secil, que forneceu o cimento.

Quadro 3. Análise química do cimento utilizado (CEM I – 42,5R)

Análise Química CEM I 42.5 R		
Perda ao Fogo (%)	P.F	2.90
Resíduo Insolúvel (%)	R.I	1.33
Óxido de Silício (%)	SiO ₂	20.82
Óxido de Alumínio (%)	Al ₂ O ₃	3.93
Óxido de Ferro(%)	Fe ₂ O ₃	3.51
Óxido de Cálcio (%)	CaO	63.37
Óxido de Magnésio (%)	MgO	2.60
Sulfatos (%)	SO ₃	2.81
Cloretos (%)	Cl ⁻	0.04
Cal Livre (%)		1.69

A Figura 14 apresenta as imagens obtidas através da análise do cimento realizada no microscópio electrónico de varrimento do CEMUP.

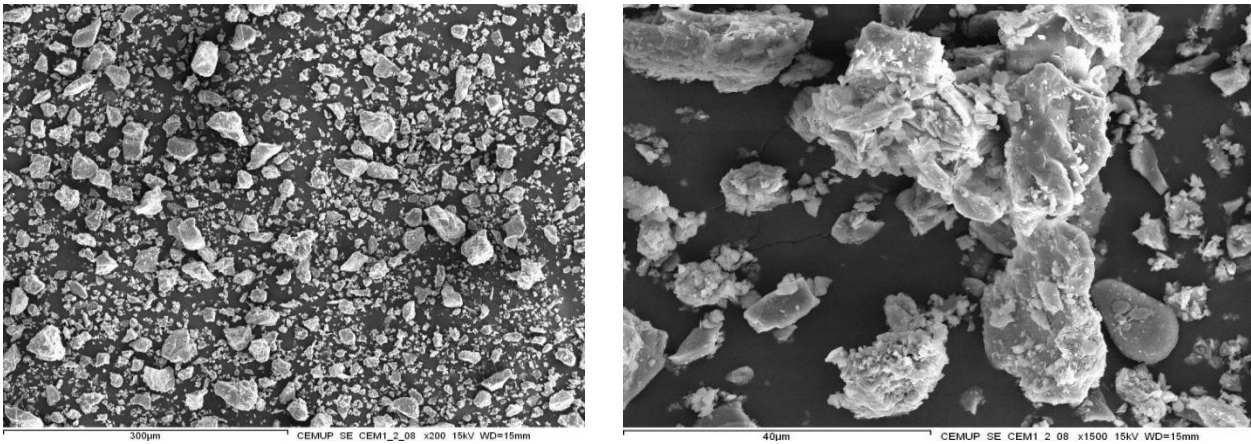


Figura14. Imagens obtidas do cimento em pó no MEV

A Figura 15 mostra uma análise química elementar da região da Figura 14.

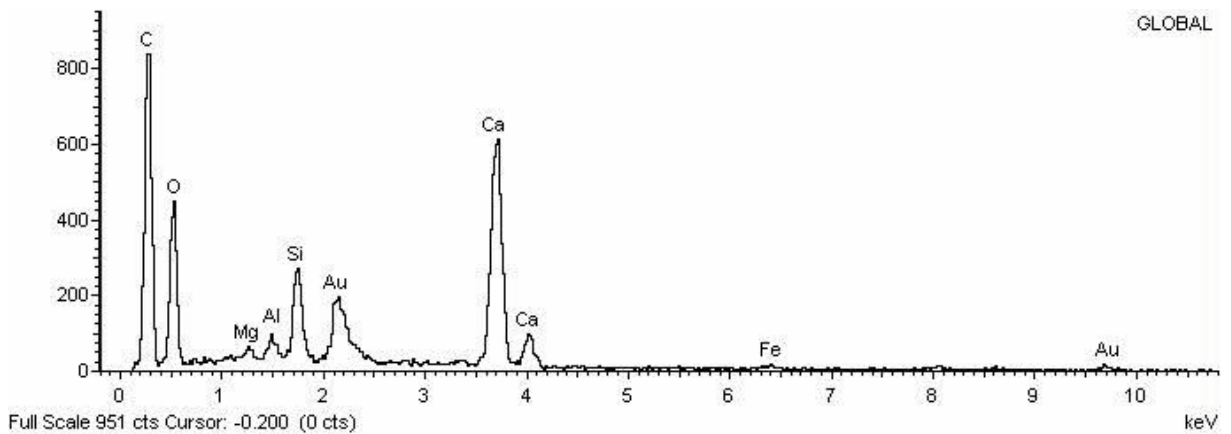


Figura 15. Análise química elementar do cimento em pó realizada pelo MEV

3.3.3. AREIA NORMALIZADA CEN

Durante a produção das argamassas foi utilizada uma areia normalizada CEN, certificada segundo a norma NP EN 196-1 (1996), controlada pelo Laboratoire d'Essais des Materiaux de la Ville de Paris.

Consiste numa areia natural, com grãos de forma arredondada em que o seu teor em sílica é pelo menos igual a 98%, estando os limites da sua fracção granulométrica compreendidos no quadro a seguir apresentado:

Quadro 4. Limites da composição granulométrica da areia normalizada CEN

Abertura dos peneiros com malha quadrada (mm)	Resíduos acumulados (%)
2.00	0
1.60	7±5
1.00	33±5
0.50	67±5
0.16	87±5
0.08	99±5

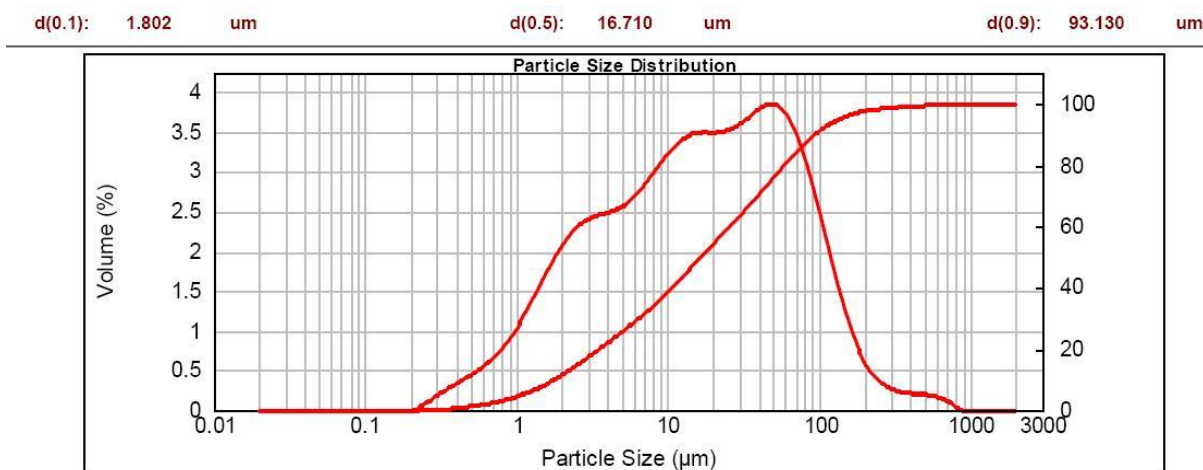


Figura 17. Curva granulométrica das cinzas do electrofiltro após o processo de moagem (MCEF)

Em termos químicos, as cinzas foram analisadas no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro segundo a normalização dos cimentos (NP EN 450-1), tendo-se também procedido à sua identificação mineralógica. Os resultados são apresentados nos Quadros 5 e 6.

Quadro 5. Análise química das cinzas do electrofiltro (Fonte:Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro)

Análise Química CEF		
Perda ao Fogo (%)	P.F	29.0
Resíduo Insolúvel (%)	R.I	15.0
Óxido de Silício (%)	SiO ₂	18.0
Óxido de Alumínio (%)	Al ₂ O ₃	2.1
Óxido de Ferro (%)	Fe ₂ O ₃	1.8
Óxido de Cálcio (%)	CaO	32.0
Óxido de Magnésio (%)	MgO	5.5
Óxido de Sódio (%)	Na ₂ O	2.5
Óxido de Potássio (%)	K ₂ O	6.8
Óxido de Manganês (%)	MnO	0.8
Sulfatos (%)	SO ₃	2.6
Cloretos (%)	Cl	3.0

Quadro 6. Análise mineralógica das cinzas do electrofiltro (Fonte: Centro Técnico da Cerâmica e do Vidro)

Fases Mineralógicas Identificadas	Fórmula Química	%
Calcite	CaCO_3	60
Quartzo α	SiO_2	21
Silvite	KCl	6
Halite	NaCl	3
Aftitalite	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	4
Magnesite	$\text{Mg}(\text{CO}_3)$	4
Micas (Moscovite)	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1
Manganocalcite	$(\text{Ca},\text{Mn})\text{CO}_3$	<1

Procedeu-se também a análises dos materiais em estudo, CEF e MCEF no microscópio electrónico de varrimento no CEMUP.

A Figura 19 apresenta as imagens obtidas através da análise das cinzas não moídas do electrofiltro realizada no microscópio electrónico de varrimento do CEMUP.

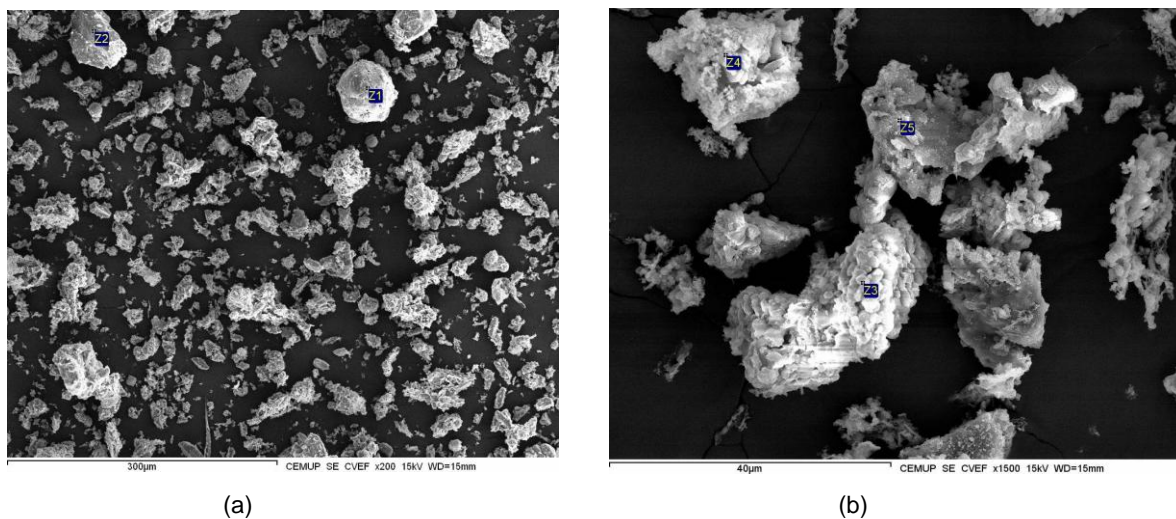
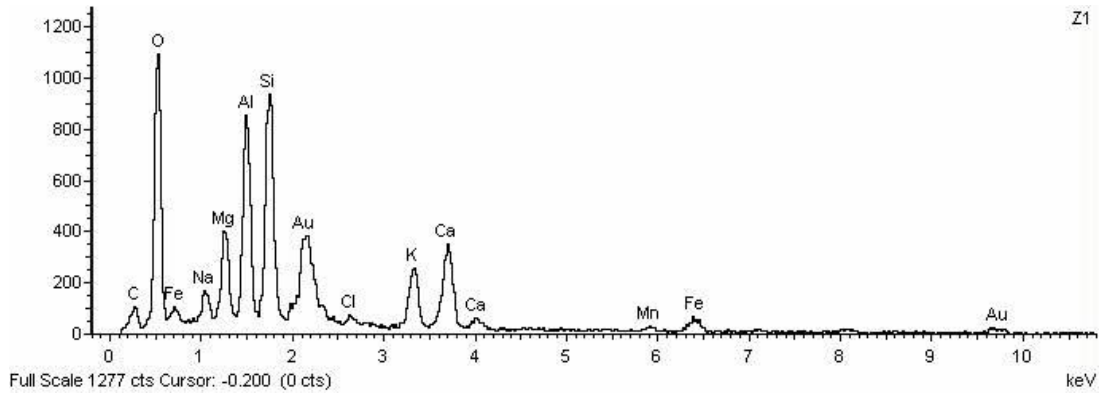
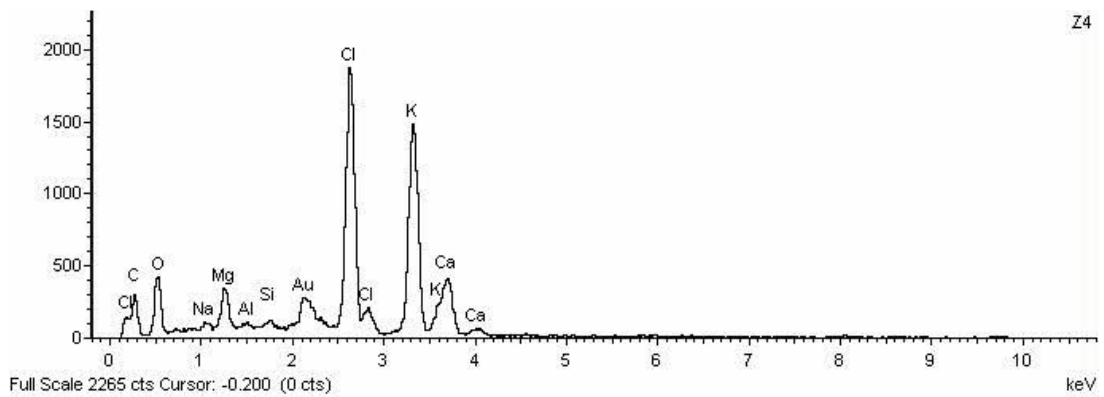


Figura 19. Imagens das cinzas do electrofiltro não moídas no MEV (a) Ampliação de 200 vezes
(b) Ampliação de 1500 vezes

Nota-se uma grande diferença no tamanho das partículas e, por isto, foram realizadas micro análises nos diferentes tamanhos de grãos. Como estas análises são pontuais, foram realizadas em diversos pontos. A Figura 20 a) apresenta uma análise típica dos grãos maiores e a Figura 20 b) apresenta uma análise típica dos grãos menores.

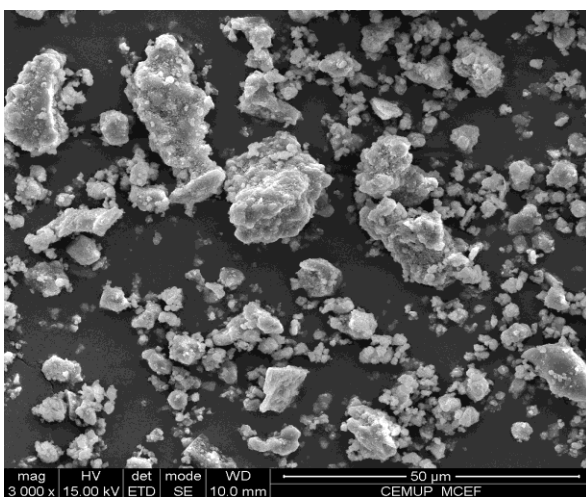


(a)

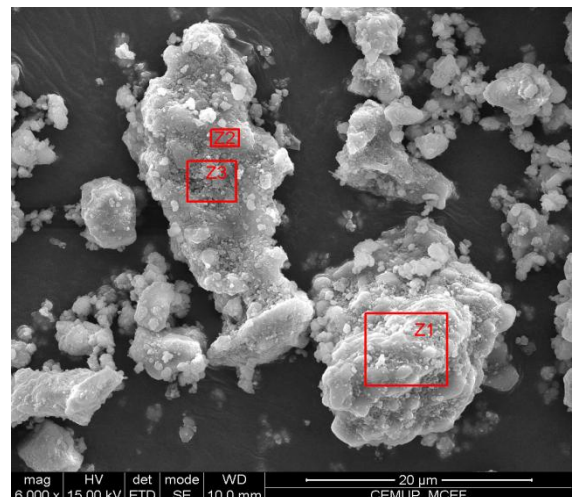


(b)

Figura 20. Análise química elemental realizada pelo MEV das cinzas do electrofiltro (a) Grãos maiores (b) Grãos menores

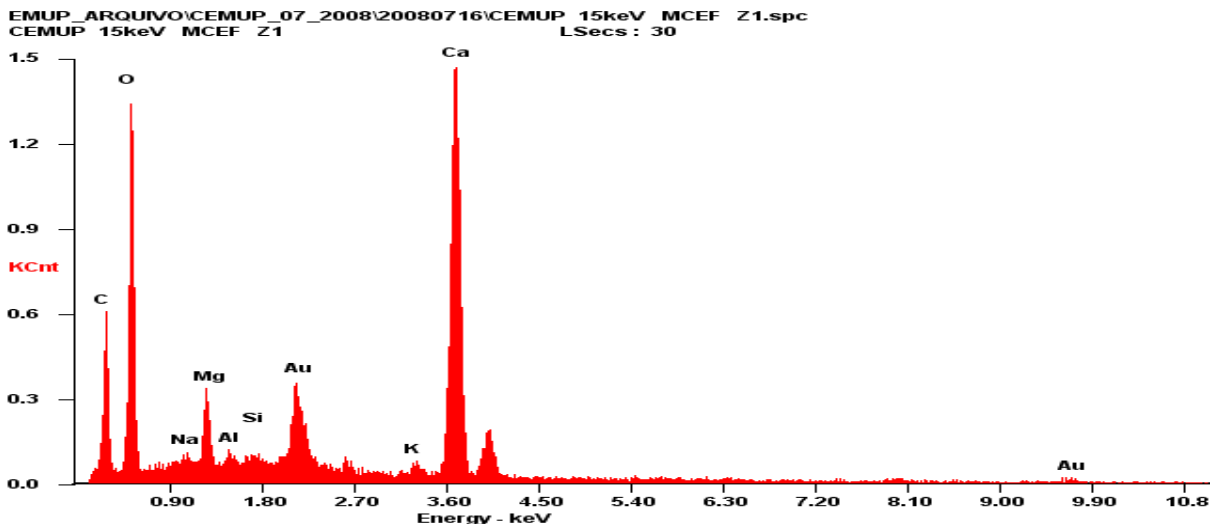


(a)

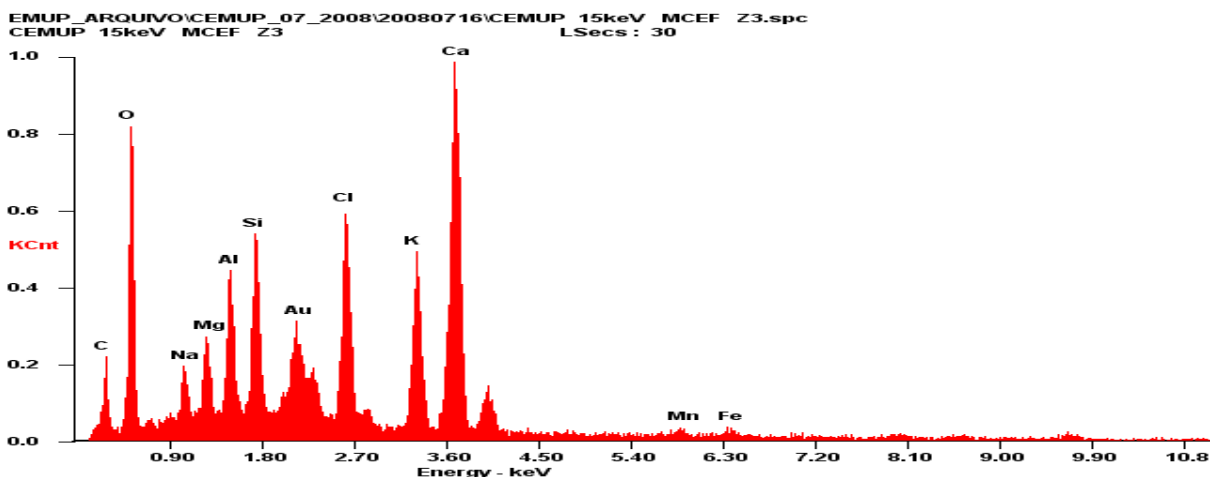


(b)

Figura 21. Imagens das cinzas do electrofiltro moídas no MEV. (a) Ampliação de 300 vezes (b) Ampliação de 600 vezes



(a)



(b)

Figura 22. Análise química elementar de diferentes grãos. (a) Zona 1. (b) Zona 2

De notar a presença de um pico de carbono (C) referente à fita-cola utilizada para fixar a amostra, amostra esta submetida ao vácuo para análise. O pico do ouro (Au) refere-se ao banho de ouro que a amostra é submetida antes da análise para se tornar condutora.

Ensaio de Fluorescência de Raios-X permitiram obter valores em termos de óxidos mais tarde confirmados por análises químicas. Este ensaio serviu para detectar a presença de sílica amorfa e consequente reactividade potencial do material.

3.4. ENSAIOS

3.4.1. INTRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS PROVETES

Após preparação da adição sucedeu-se o fabrico dos provetes de argamassa para realização dos ensaios citados anteriormente. A relação água/ligante (A/L) foi mantida constante para as diferentes argamassas não tendo sido necessário considerar o uso de adjuvantes para manter a trabalhabilidade conforme descrito em 3.4.2. O Quadro 7 apresenta as quantidades dos materiais utilizados na produção dos provetes de argamassa.

Quadro 7. Quantidade dos materiais utilizados na produção dos provetes de argamassa

Componente	Quantidade utilizada na produção (g)			
	CTL	10CEF	10MCEF	25CEF
CEM I 42,5 R	450	405	405	337.5
Areia	1450	1450	1450	1450
CEF	0	45	0	112.5
MCEF	0	0	45	0
Água	225	225	225	225

O procedimento de produção dos provetes descritos acima foi baseado na norma NP EN 196-1.

Os ensaios para os quais foram necessárias mais de uma amassadura para a produção dos provetes, foi primeiro realizada uma amassadura a qual foi posta de lado enquanto se produzia a segunda. No final do período de mistura da segunda, a primeira foi introduzida no misturador. A partir daí contou-se 1 minuto para a homogeneização das duas amassaduras e realizou-se o ensaio de trabalhabilidade com a mistura.

Em seguida, a argamassa foi compactada nos moldes respectivos de cada ensaio, permanecendo nos moldes durante 24 horas. Após este período, os provetes foram desmoldados e submersos em água no interior da câmara de cura a $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ até a data dos ensaios.

3.4.2. AVALIAÇÃO DA TRABALHABILIDADE

A trabalhabilidade consiste na maior ou menor facilidade de execução da argamassa (transporte, colocação, compactação e acabamento) e a menor ou maior facilidade de segregação durante essas operações (Coutinho, 2002), sendo a sua avaliação de fundamental importância.

Na avaliação da trabalhabilidade, seguiu-se o procedimento descrito pelas normas americanas ASTM C 109/90 e ASTM 230. A argamassa, depois de finalizada sua preparação, foi colocada num molde tronco-cónico em duas camadas. Cada camada foi compactada (com 20 pancadas) sendo o molde depois rasado e alisado. Em seguida, retirou-se o molde e submeteu-se o provete a 25 quedas da mesa em 15 segundos. Finalizado este procedimento, anotaram-se os diâmetros de espalhamento da argamassa (em milímetros) e considerou-se a sua média como resultado deste ensaio.

Para verificar que a trabalhabilidade era da mesma ordem de grandeza fez-se uma primeira amassadura de controlo (CTL) tendo-se determinado o diâmetro de espalhamento médio. Este valor foi considerado como diâmetro de espalhamento padrão e verificou-se se nas amassaduras incluindo as cinzas o diâmetro de espalhamento se encontrava no intervalo $[204.1 \pm 10]$ mm. Na realidade verificou-se que sim por isso não foi necessário recorrer ao uso de adjuvantes.



Figura 24. Avaliação da trabalhabilidade de uma amassadura

Quadro 8. Resultado da avaliação da trabalhabilidade (em milímetros)

Amassadura	CTL	10CEF	10MCEF	25CEF
1	204.1	207.4	207.9	202.1
2	206.8	201.3	217.4	198.4
3	207.1	202.7	213.3	194.5
4	208.1	210.1	218.8	200.8
5	208.6	205.6	214.7	191.4
6	207.9	209.3	211.8	195.7
7	202.4	204.8	209.1	199.2
8	206.8	200.7	208.9	184.2
9	210.4	205.7	218.1	201.4
Diâmetro Espalhamento (mm)	206.9±2.4	205.3±3.3	213.3±4.2	196.4±5.8

3.4.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA

As massas volúmicas do cimento CEM I 42.5 R e das cinzas do electrofiltro foram determinadas segundo a Especificação do LNEC E 64-1979. A determinação da massa volúmica obtém-se pela fixação da massa de um material sendo o seu volume obtido a partir da leitura do deslocamento de um líquido num volumenómetro apropriado (Coutinho, 1997).

Na figura 25 é representado o volumenómetro utilizado neste ensaio, designado incorrectamente por *densímetro de Le Châtelier*.

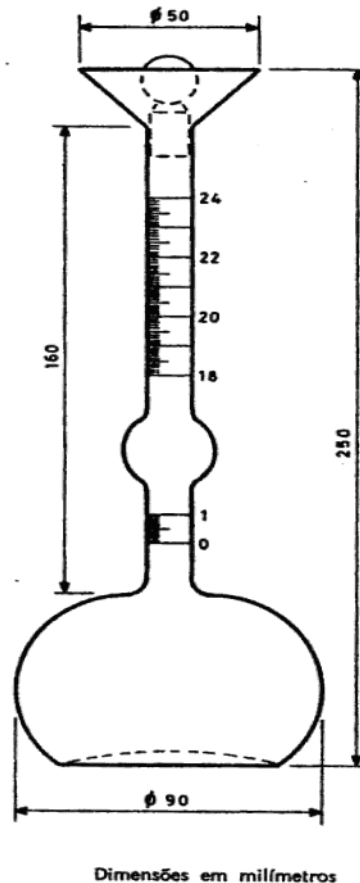


Figura 25. Volumenómetro de Le Châtelier

O volumenómetro foi colocado em banho-maria a uma temperatura de 20°C e enchido com petróleo a um nível entre a graduação 0 e 1. Em seguida deitou-se uma quantidade previamente pesada de material. Depois de o material ter sido cuidadosamente colocado com a ajuda de um funil para evitar a sua aderência às paredes, o volumenómetro foi mantido em posição inclinada e sendo rodado cuidadosamente com o objectivo de libertar eventuais bolhas de ar.

A massa volúmica do provete, em gramas por centímetro cúbico, é expressa pela equação (1):

$$\frac{m}{V_2 - V_1} \quad (1)$$

Em que:

m é a massa do provete seco, em gramas;

V_1 é o valor lido no voluménómetro contendo somente o petróleo, em centímetros cúbicos;

V_2 é o valor lido no voluménómetro contendo o petróleo e o provete, em centímetros cúbicos;

No Quadro 9 são apresentados os resultados do ensaio de determinação da massa volúmica do cimento CEM I 42.5 R e das cinzas do electrofiltro.

Quadro 9. Resultado da determinação das massas volúmicas

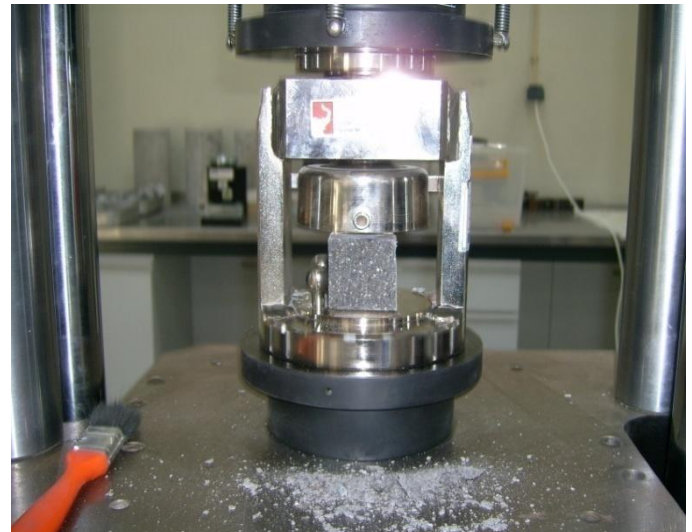
Material	m (g)	V_1 (cm ³)	V_2 (cm ³)	Massa Volúmica (g/cm ³)
CEM I 42.5 R	65.00	0.40	21.50	3.08
CEF	42.50	0.30	18.10	2.39

3.4.4. RESISTÊNCIAS MECÂNICAS

Seguiu-se a norma NP EN 196-1 para a determinação das resistências mecânicas (flexão e compressão) dos provetes produzidos como descrito anteriormente. Foram considerados 3 provetes 40x40x160mm para cada idade tendo sido ensaiados primeiro à flexão e depois, utilizando os meios prismas resultantes, procedeu-se ao ensaio à compressão.



(a)



(b)

Figura 26. Equipamento de ensaio de resistência mecânica do LABEST. (a) Ensaio a flexão NP EN 196-1; (b) Ensaio a compressão NP EN 196-1

Segundo a norma NP EN 196-1 a prensa é configurada para aplicar, no ensaio à flexão uma velocidade uniforme de (50 ± 10) N/s e no ensaio à compressão uma velocidade uniforme de (2400 ± 200) N/s. O sistema fornece os dados do ensaio como a carga máxima a rotura, em Newtons.

Para obtenção das resistências a flexão e compressão dos provetes em Megapascal (MPa), utilizou-se a equação (2) para o cálculo da resistência à flexão e a equação (3) para o cálculo da resistência à tracção, de acordo com a NP EN 196-1.

$$R_{flexão} = \frac{1,5 \times F \times l}{b^3} \quad (2)$$

Em que:

F é a carga máxima à rotura, obtida no ensaio, convertida em Newtons;

l é o espaçamento entre os roletes inferiores em milímetros (igual a 100mm) e

b é a dimensão lateral do provete em milímetros (igual a 40mm).

$$R_{compressão} = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Em que:

F é a carga máxima à rotura, obtida no ensaio, convertida em Newtons e

A é a área em contacto do provete com a prensa, em milímetros quadrado

No Quadro 10 e na Figura 27 e 28 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência mecânica.

Quadro 10. Resistências Mecânicas aos 3 dias, 7 dias, 28 dias e 90 dias (em MPa)

Provetes	CTL		10MCEF		10CEF		25CEF	
	Flexão	Compressão	Flexão	Compressão	Flexão	Compressão	Flexão	Compressão
	(Mpa)							
σ3d	9.44±0.47	38.79±2.82	7.11±1.48	40.23±0.81	8.13±0.67	34.88±0.92	7.09±1.38	28.39±0.40
σ7d	9.37±0.59	45.26±1.69	9.27±0.32	41.55±2.73	9.13±0.66	43.21±1.41	8.75±0.15	34.47±0.59
σ28d	10.38±1.37	48.25±3.01	9.80±0.87	47.22±2.67	10.14±1.00	45.05±2.28	9.35±0.79	40.14±1.69
σ90d	10.13±0.95	57.28±2.06	9.40±0.49	57.48±1.24	9.17±0.31	51.99±1.67	9.24±0.26	42.65±2.30

A Figura 27 demonstra um gráfico de colunas comparativo relativamente à resistência à flexão.

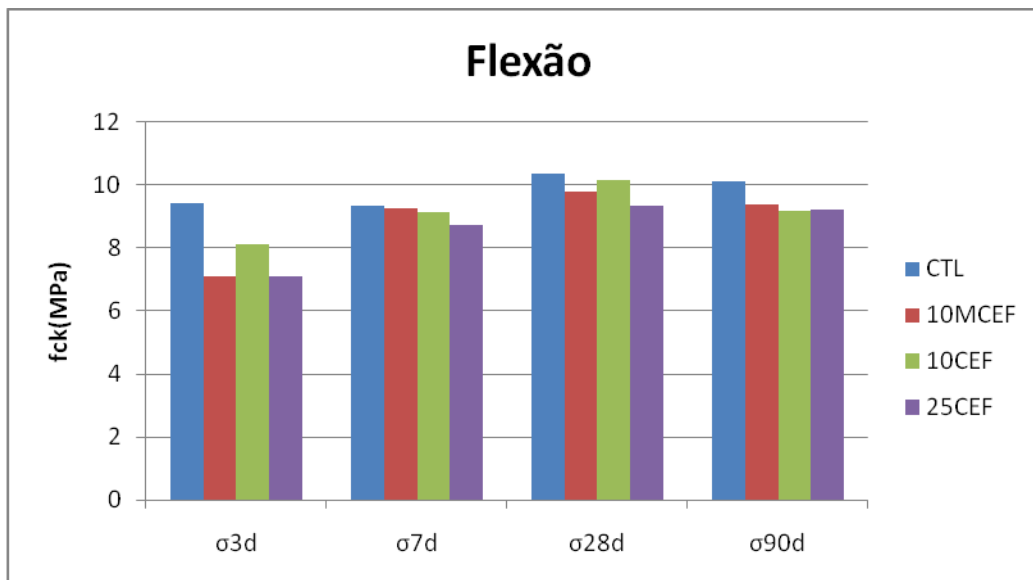


Figura 27. Comparação a resistência à flexão entre os diferentes provetes

A Figura 28 demonstra um gráfico de colunas comparativo relativamente à resistência à compressão.

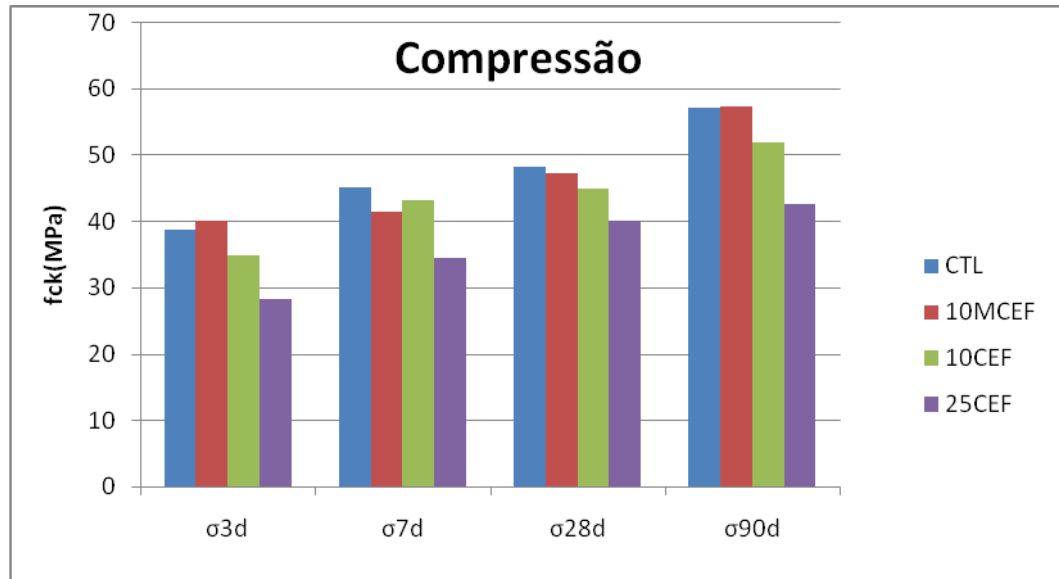


Figura 28. Comparação a resistência à compressão entre os diferentes provetes

3.4.5. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA

Com o objectivo de avaliar a influência dos materiais utilizados no tempo de início e fim de presa, foi realizado o ensaio descrito pela norma NP EN 196-3. O tempo de início de presa é considerado o período entre a amassadura e a perda de plasticidade e o fim de presa é o tempo necessário para que a pasta adquira a firmeza suficiente para resistir a uma certa pressão.

Para o fabrico da pasta de consistência normal segundo a norma NP EN 196-3 determinou-se a quantidade de água necessária por ensaios de penetração. O teor de água para a amassadura da pasta de consistência normal foi assim obtido através de tentativas com quantidades de água diferentes até se ter encontrado uma amassadura que conduzisse uma distância de 6 ± 1 mm entre a sonda e a placa da base no aparelho de Vicat munido da sonda.

Após a obtenção da pasta com as características descritas, seguiu-se para a determinação do início de presa em que se fizeram leituras em intervalos de tempo sucessivos, com o aparelho de Vicat munido de uma agulha com secção de 1mm^2 e 55mm de altura. Quando esta agulha estabilizou ao fim de 30 segundos a uma distância de 4 ± 1 mm da base, o tempo desde o instante do início da amassadura até este momento é considerado o tempo de início de presa.

O fim de presa é determinado com uma agulha semelhante provida de um anel com 5mm de diâmetro de modo que a extremidade da agulha se projecta 0,5mm para além da aresta deste acessório. Atinge-se o fim de presa quando a agulha, poisada na superfície do bloco de ensaio, deixa a sua marca, sem que o acessório circular imprima qualquer sinal, isto é, a agulha penetra menos de 0,5mm.



Figura 29. Aparelho de Vicat munido da agulha com anel para determinação do fim de presa

O Quadro 11 apresenta a quantidade de água necessária para obter a pasta de consistência normal, assim como a relação água/ligante e os tempos de início e fim de presa para cada caso.

De acordo com a norma NP EN 197-1, o tempo de início de presa deve ser superior a 60 minutos.

Quadro 11. Resultado do ensaio de determinação dos tempos de presa

Pastas	Consistência Normal		Tempo de Presa		Valores Norma NP EN 197-1 (min)
	Quantidade de água(g)	Relação Água/Ligante	Início de Presa(min)	Fim de Presa(min)	
CTL	150	0.30	155	215	≥60
10MCEF	149	0.30	145	212	
10CEF	153	0.31	135	195	
25CEF	165	0.33	160	215	

3.4.6. EXPANSIBILIDADE

A pasta de cimento, após a presa, não deve sofrer grandes variações de volume, principalmente expansões. As expansões, se impedidas, podem causar a destruição do material. Este tipo de expansões pode ser causado por hidratação retardada ou lenta (ou outras reacções) de alguns compostos presentes na pasta como óxido de cálcio livre, óxido de magnésio e sulfato de cálcio (Coutinho, 2006). O ensaio realizado permite detectar a expansibilidade do óxido de cálcio livre.

Este ensaio, de acordo com a norma NP EN 196-3, consistiu na colocação da pasta de consistência normal em 2 aparelhos de Le Chatelier. Este aparelho consiste num pequeno cilindro fendido com 30mm de diâmetro interno e 30mm de altura. Depois de cheio com a pasta de cimento, o aparelho foi coberto com duas placas de vidro e comprimido por um pequeno peso de 150 gramas de encontro à pasta, sendo o conjunto mantido dentro de água a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

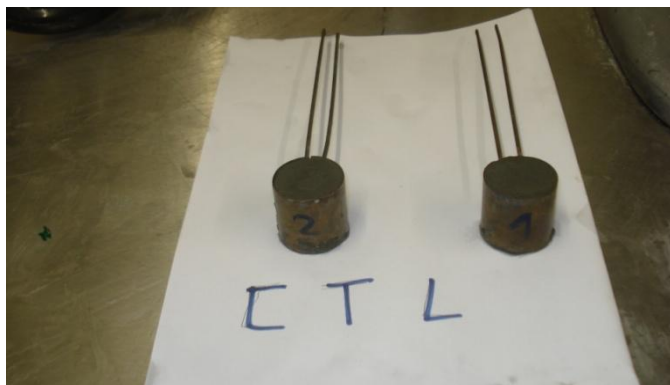


Figura 30. Ensaio de expansibilidade

Ao fim deste intervalo de tempo mediu-se o afastamento entre as duas agulhas (anotando este valor como sendo A), e elevou-se a temperatura da água até 100°C em 1 hora, mantendo-se depois esta temperatura durante 3 horas. Após estas 3 horas retiraram-se os provetes da água e mediu-se novamente a distância entre agulhas (medição B). Após os provetes arrefecerem, mediu-se novamente a distância entre as agulhas (medição C).

A diferença entre as medições C e A representa a expansibilidade da pasta de cimento a qual não deve exceder, de acordo com a norma NP EN 197-1 o valor de 10 mm.

O Quadro 12 apresenta os resultados deste ensaio.

Quadro 12. Leituras e resultados do ensaio de expansibilidade

	Afastamento entre agulhas (em milímetros)			Média da diferença C-A (em milímetros)	Valores NP EN 197-1
	A	B	C		
CTL	10	12	12	2	≤10
	7	9	9		
10MCEF	20	22	22	2	
	20	22	22		
10CEF	16	18	18	1.5	
	5	6	6		
25CEF	16.5	18	18	2.25	
	13	16	16		

3.4.7. CARBONATAÇÃO ACELERADA

Uma das reacções químicas no betão que afectam a durabilidade pondo em risco as armaduras (betão armado ou pré-esforçado) é a carbonatação, reacção entre os compostos cálcicos do betão com o dióxido de carbono.

A carbonatação tem como consequência uma diminuição da alcalinidade do betão. O ph do betão inalterado é de cerca de 12.5, valor devido sobretudo à forte alcalinidade do hidróxido de cálcio, mas quando se dá a carbonatação o valor do ph pode ser inferior a 9.

A carbonatação é assim causada pela entrada de dióxido de carbono do ar através dos poros para o interior do betão que reage com o hidróxido de cálcio produzindo-se carbonato de cálcio cujo ph é muito inferior.

Com isto, abre-se a possibilidade de corrosão das armaduras, tendo por consequência a redução da secção do aço e destacamentos do betão de recobrimento.

A determinação da resistência à carbonatação foi baseada na norma E 391-1993. Foi analisado um provete com dimensões 40x40x160mm de cada argamassa A câmara (Figura 31) apresenta uma humidade relativa (HR) de 65%, sendo a temperatura aproximadamente 20°C, com uma concentração de CO₂ de 5%. Estes parâmetros são controlados por sensores localizados no interior do aparelho.



Figura 31. Câmara de carbonatação acelerada (LABEST – FEUP)

As amostras permaneceram em cura húmida por 14 dias e, em seguida, a 50% de humidade relativa e a 20°C por 30 dias. Após este período, os provetes foram introduzidos na câmara de carbonatação acelerada com uma das faces 40x40mm assentes na base da câmara.

Após permanecerem 30 dias na câmara, cortou-se de cada provete uma fatia de cerca de 1 cm de espessura e depois pulverizou-se as suas secções rectangulares com solução de fenolftaleína. A fenolftaleína apresenta cor rosa forte nas zonas isentas de carbonatação (pH elevado) mantendo-se incolor nas zonas que foram afectadas por esta (pH baixo). Voltou-se a repetir a operação 64 dias depois.

O Quadro 13 exhibe os valores obtidos para este ensaio.

Quadro 13. Resultados do ensaio de carbonatação acelerada

Provete	Profundidade de carbonatação (mm)	
	1ª Leitura	2ª Leitura
Idade	30 dias	64 dias
CTL	2.0±0.0	2.0±0.4
10MCEF	4.7±0.6	5.0±0.8
10CEF	5.3±0.6	5.5±1.4
25CEF	9.2±1.6	9.4±1.3

A Figura 32 mostra os provetes, após serem pulverizados com fenolftaleína, para a medição da profundidade de carbonatação.



Figura 32. Provetes de carbonatação pulverizados com fenolftaleína

3.4.8. ÍNDICE DE ACTIVIDADE

O Índice de actividade de uma adição corresponde à razão (em percentagem) entre a resistência à compressão de provetes normalizados de argamassa preparados com determinada percentagem (em massa) da adição em estudo e a restante de cimento de referência e a resistência à compressão de provetes normalizados de argamassa preparados apenas com cimento de referência, ambos ensaiados com a mesma idade e condições.

A determinação do Índice de Actividade seguiu o preconizado na Norma 450-1 embora as características das cinzas em estudo não sejam as mesmas que as cinzas volantes.

Quadro 14. Resultados Índice de Actividade

Provete	σ (MPa)		IA (%)	
	28d	90d	28d	90d
CTL	48.3	57.3	-	-
10MCEF	47.2	57.5	97.9	100.4
10CEF	45.05	52.0	93.4	90.8
25CEF	40.1	42.7	83.19	74.5

3.4.9. ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE

Com o intuito de se avaliar a influência dos resíduos utilizados como adições na durabilidade do betão, tem grande importância a consideração da facilidade com que a água penetra pelos seus poros e fendas. A água é o principal meio de transporte de substâncias nocivas no betão. Com isto, torna-se importante a avaliação da absorção de água por capilaridade.

A absorção ou sucção capilar corresponde à entrada de água na rede porosa do betão devido a forças capilares que resultam da diferença de pressão entre a superfície livre da água no exterior do betão e a sua superfície nos poros capilares e depende do diâmetro capilar (Coutinho, 1998).

Para este ensaio seguiu-se a norma E 393 na parte aplicável de acordo com a recomendação RILEM TC 116 PCD.



Figura 33. Ensaio de absorção por capilaridade

Os provetes foram secos em estufa a 40°C até se obter massa constante tendo-se deixado arrefecer até temperatura ambiente. Em seguida, os provetes foram colocados num recipiente e encheu-se com água rapidamente o recipiente até o nível atingir 5 ± 1 mm. A colocação dos provetes foi cuidadosa para não molhar os provetes na zona que deve permanecer emersa.

Após este procedimento, foi feito o registo da absorção aos 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 270 minutos baseado na indicação da Taywood Engineering e da Concrete Society (Coutinho, 1998)

Este ensaio foi baseado na medição da velocidade de absorção da água pelo betão não saturado, imerso em água alguns milímetros. Com isto, verificou-se que a absorção capilar é proporcional à raiz do tempo e pode ser modelada pela equação (4).

$$A = a_0 + S \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

Em que:

A é a quantidade de água absorvida por unidade de área da secção em contacto com a água desde o início do ensaio, em mg/mm^2 ;

a_0 é a quantidade de água inicialmente absorvida pelos poros em contacto com a água, em mg/mm^2 ;

S é o coeficiente de absorção do material, em $\frac{\text{mg}}{\text{mm}^2 \cdot \sqrt{\text{min}}}$;

e t é o tempo a contar deste o instante inicial do ensaio, em minutos.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas de absorção capilar obtidas com os dados deste ensaio.

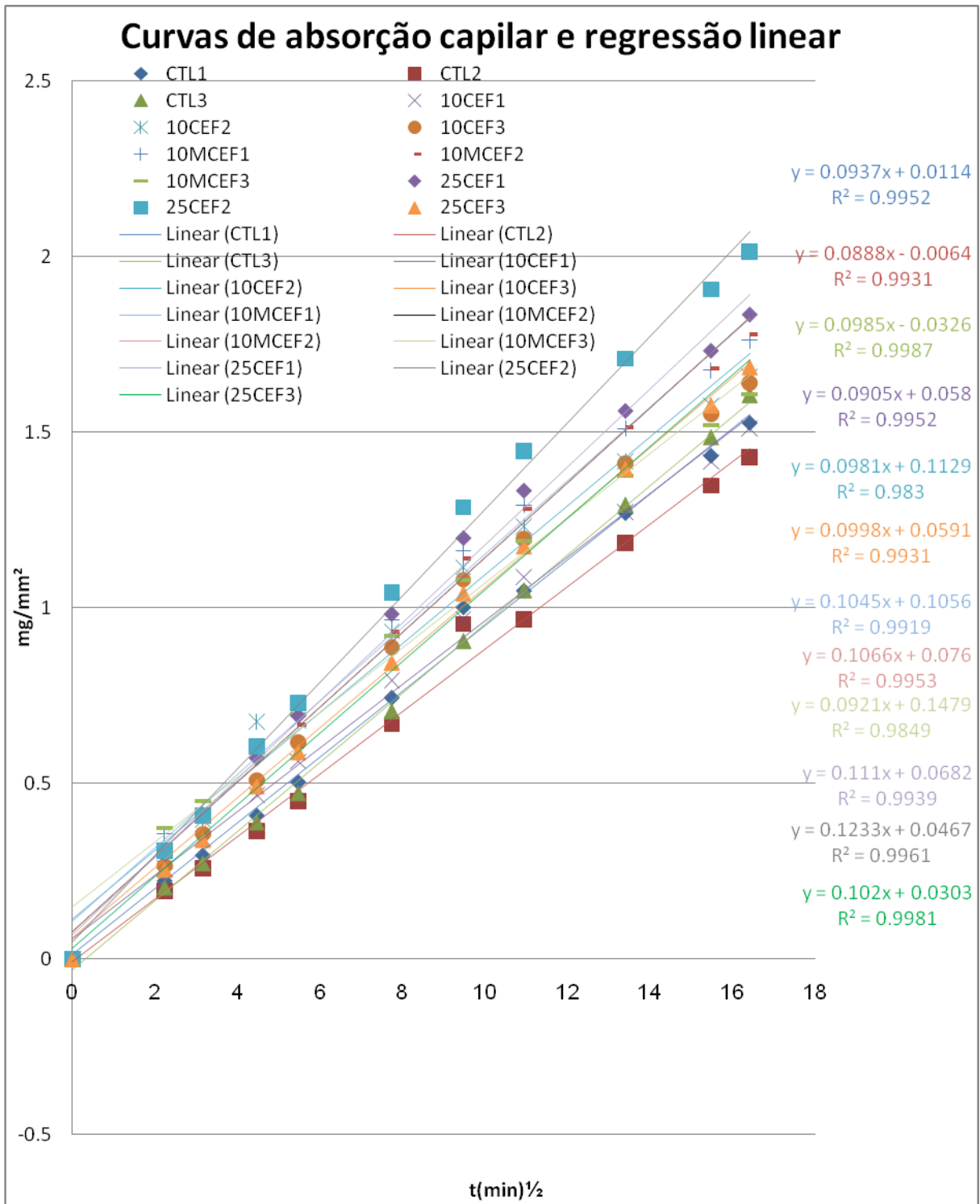


Figura 34. Curvas de absorção capilar

As equações referentes as rectas obtidas por regressão linear (traçadas no gráfico da Figura)assim como os coeficientes de absorção e suas médias são apresentados no

Quadro 15

Quadro 15. Coeficientes de absorção

Provete	S [mg/(mm ² .min ^{1/2})]	
CTL ₁	0.093	
CTL ₂	0.089	0.094±0.005
CTL ₃	0.100	
10MCEF ₁	0.108	
10MCEF ₂	0.122	0.110±0.010
10MCEF ₃	0.101	
10CEF ₁	0.088	
10CEF ₂	0.094	0.093±0.005
10CEF ₃	0.098	
25CEF ₁	0.101	
25CEF ₂	0.0104	0.096.9±0.009
25CEF ₃	0.087	

3.4.10. PENETRAÇÃO ACELERADA POR CLORETOS

A penetração de cloretos destrói a camada passiva que protege as armaduras do betão, se a concentração de cloretos for superior a um dado limite. Ocorre a corrosão das armaduras se esta camada for destruída e se existir humidade e oxigénio suficientes. Por esta razão, o ensaio de penetração acelerada por cloretos é um ensaio muito importante quando se quer estudar aspectos relacionados com a durabilidade.

O ensaio de penetração acelerada por cloretos aqui descrito, refere-se ao ensaio de migração em regime não estacionário para a determinação do coeficiente de difusão dos cloretos, baseado na Especificação do LNEC E-463. Para este ensaio utilizaram-se provetes moldados de 100 mm de diâmetro e 50 mm de altura.

De acordo com a Especificação citada, os provetes foram lavados e deles retirado o excesso de água da superfície. Em seguida foram colocados na câmara de vácuo para que se procedesse ao tratamento por vácuo por 3 horas. Com a bomba de vácuo ainda em funcionamento, encheu-se o recipiente com solução saturada de hidróxido de cálcio de modo que todos os provetes fiquem imersos. O vácuo foi mantido por mais uma hora antes de permitir a entrada do ar no recipiente. Mantiveram-se os provetes na solução até a realização do ensaio.

Submeteu-se cada provete, entre as faces circulares (direcção pela qual se dá a penetração dos cloretos) a um potencial eléctrico externo, o que fez com que os iões cloro externos (provenientes de uma solução de NaCl), inicialmente apenas em contacto com a superfície do provete, migrassem para o interior do provete (Figura 35).

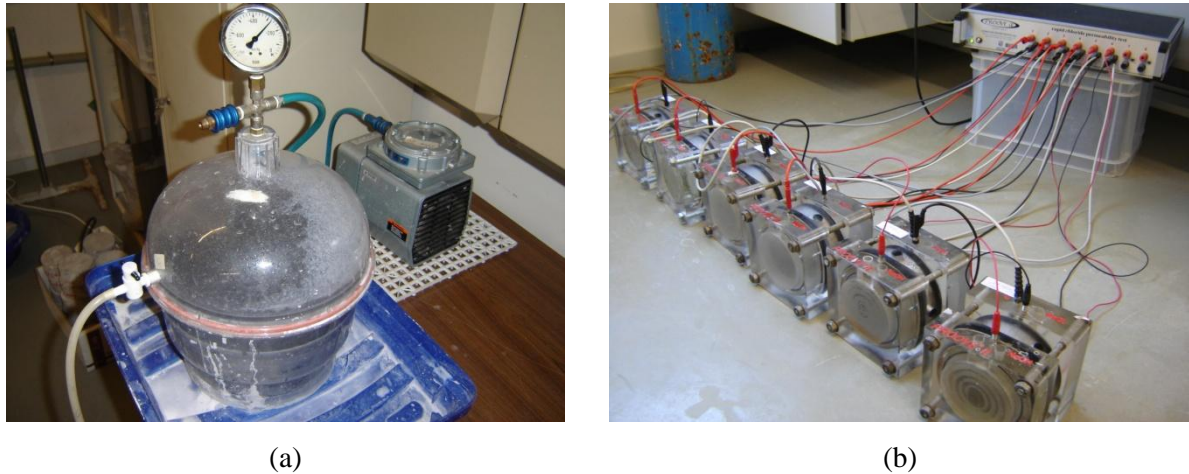


Figura 35. Ensaio de penetração acelerada por cloretos. (a) Câmara de vácuo; (b) Equipamento para o ensaio de migração em regime não estacionário

Finalizado este processo de migração (24 horas de duração neste caso) os provetes foram abertos axialmente por compressão linear e, para se visualizar e medir as profundidades de penetração, pulverizaram-se as secções rectangulares com uma solução diluída de nitrato de prata. Após ser visível a profundidade de penetração facultada pelo precipitado branco de cloreto de prata, procedeu-se a sua medição de 10 mm em 10 mm, segundo o diâmetro do provete, com uma folga de 10 mm a cada bordo, obtendo deste modo sete valores para a profundidade. Estas medições foram realizadas com a precisão de 0,1mm.

O coeficiente de difusão em regime não estacionário é calculado com base na equação (5).

$$D = \frac{0,0239 \times (273 + T) \times L}{(U - 2) \times t} \left(x_d - 0,0238 \times \sqrt{\frac{(273 + T) \times L \times x_d}{U - 2}} \right) \quad (5)$$

Em que:

D é o coeficiente de difusão no estado não estacionário, em $\times 10^{-12} m^2/s$;

U é o valor da voltagem aplicada, em volts;

T é o valor médio das temperaturas inicial e final na solução anódica, em °C;

L é a espessura do provete, em milímetros;

X_d é o valor médio da profundidade de penetração, em milímetros e

t é a duração do ensaio, em horas.

Os resultados obtidos estão dispostos no Quadro 16.

Quadro 16. Resultado do ensaio de penetração acelerada por cloretos – Coeficientes de difusão (Dns)

Provete	Dns	
	x10 ⁻¹² m ² /s	
CTL ₁	9.7	10.9±1.1
CTL ₂	11.7	
CTL ₃	11.5	
10MCEF ₁	18.5	16.9±1.5
10MCEF ₂	15.5	
10MCEF ₃	16.7	
10CEF ₁	19.1	18.1±1.2
10CEF ₂	16.7	
10CEF ₃	18.5	
25CEF ₁	29.3	27.0 ±4.7
25CEF ₂	30.0	
25CEF ₃	21.5	

3.4.11. RESISTIVIDADE ELÉCTRICA

A importância da resistividade como parâmetro da durabilidade do betão tem se tornado cada vez mais evidente e tem sido progressivamente inserida pelos meios científicos europeus. Quando a rede porosa do betão se encontra totalmente saturada, a corrente eléctrica terá maior ou menor facilidade em fluir dependendo da natureza e interligação entre os poros.

O cálculo da resistividade eléctrica foi possibilitado pela realização dos ensaios de penetração de cloretos em condições de saturação total dos provetes já que, os poros do betão quando estão totalmente saturados, a corrente eléctrica fluem com maior ou menor facilidade através do betão de acordo com a natureza e conectividade da rede porosa.

O Quadro 17 apresenta os resultados da resistividade calculados de acordo com a equação (6).

$$\rho = R \times \frac{A}{L} = \frac{V \times A}{L \times I} \quad (6)$$

Em que:

ρ é a resistividade eléctrica, em $\Omega.m$;

R é a resistência eléctrica em Ω (Ohms);

I é a corrente em amperes;

V é a diferença de potencial em volts;

L é o comprimento do provete em metros e

A é a área transversal do provete atravessado pela corrente em m².

Quadro 17. Resistividade das argamassas

Provete	ρ ($\Omega.m$)	
CTL ₁	57.0	
CTL ₂	54.4	55.7±1.3
CTL ₃	55.6	
10MCEF ₁	45.0	
10MCEF ₂	45.3	45.4±0.6
10MCEF ₃	46.1	
10CEF ₁	43.5	
10CEF ₂	47.4	44±7 2.3
10CEF ₃	43.3	
25CEF ₁	44.9	
25CEF ₂	47.7	45.9±1.6
25CEF ₃	44.9	

4

CONCLUSÕES

4.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo pretendeu-se interpretar as propriedades analisadas relativamente aos materiais e posteriormente às argamassas com substituição parcial do cimento por cinzas do electrofiltro moídas (MCEF) e não moídas (CEF) com vista à sua incorporação como material de substituição parcial em betão estrutural. Para tal procedeu-se a uma análise comparativa entre as argamassas de controlo (CTL) e as argamassas com diferentes percentagens de substituição de CEF e MCEF.

4.2. ANÁLISE DE PROPRIEDADES E RESULTADOS

4.2.1. GRANULOMETRIA

Na análise granulométrica a laser das cinzas do electrofiltro pretendeu-se determinar a percentagem de passados acumulados do cimento, das cinzas do electrofiltro moídas e não moídas e obter uma comparação das finuras entre os diferentes materiais.

O Quadro 18 demonstra a importância da moagem das cinzas CEF para obtenção de um material de maior finura.

As cinzas recolhidas provenientes de Cacia no seu estado original (CEF) apresentam partículas mais grossas do que o cimento que se pretende substituir parcialmente. As cinzas moídas já apresentam uma finura equivalente, com maior finura nos diâmetros inferiores.

O Quadro 18 apresenta as dimensões características dos diferentes percentis das respectivas análises granulométricas;

Quadro 18. Dimensão característica das amostras em que $d(X\%)$ é o diâmetro em que $X\%$ das partículas tem dimensão inferior a d :

Amostra	Dimensão característica (μm)		
	$d(10\%)$	$d(50\%)$	$d(90\%)$
CEM I 42.5 R	3.95	25.83	52.62
CEF	7.16	28.97	210.77
MCEF	1.80	16.71	93.13

A diferença de granulometria dos materiais apresentados reflecte-se no valor obtido da superfície específica obtida pelo ensaio de granulometria laser representada no Quadro 19.

Quadro 19. Dimensão característica das amostras

Material	Superfície específica (m ² /Kg)
CEM I 42.5 R	815
MCEF	1270
CEF	545

Atente-se na bimodalidade da curva granulométrica das MCEF provavelmente devido à presença de materiais mais resistentes que outros ou devido à presença das fibras vegetais.

4.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

4.2.2.1. Microscopia Electrónica de Varrimento

As imagens obtidas por microscopia electrónica vão de encontro ao demonstrado na granulometria laser ao observar-se uma elevada dispersão granulométrica. A Figura 36a) e b) mostram que algumas partículas de maior dimensão apresentam uma configuração morfológica arredondada e as restantes partículas apresentam configuração irregular e diversificada.

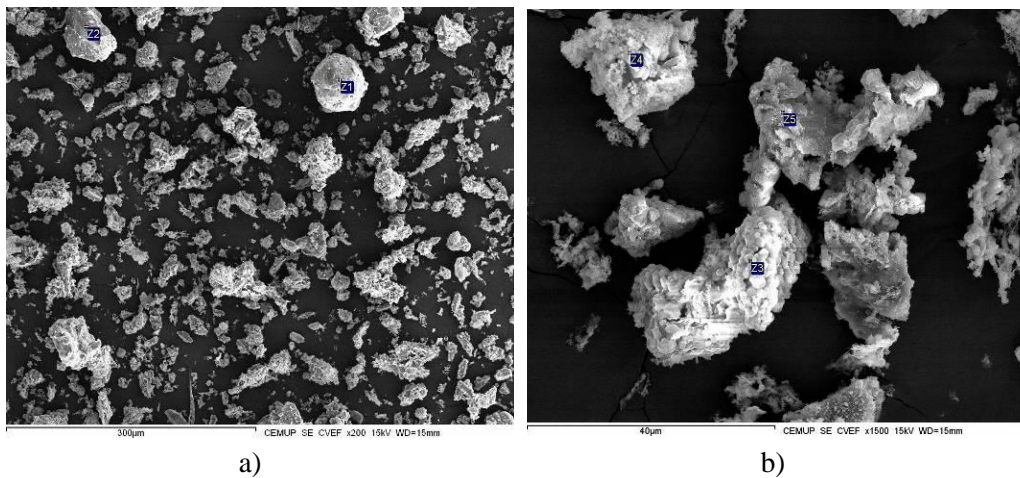


Figura 36. Imagens das CEF no MEV. (a) Ampliação de 200 vezes. (b) Ampliação de 1500 vezes

Na análise da amostra de cinzas do electrofiltro moídas (MCEF) observa-se a mesma forma desigual e diferenciada conforme se pode demonstrar na Figura 37

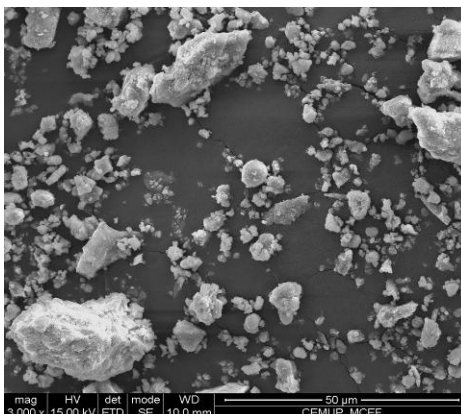


Figura 37. Imagens das MCEF no MEV

4.2.2.2. Espectometria de Raios-X

Com o recurso a espectros de raios X pontuais, verificou-se nas partículas de maior dimensão uma predominância de cálcio (Ca), oxigénio (O), carbono (C) sugerindo a presença de carbonato de cálcio. Noutras zonas aparece também cloreto (Cl), potássio (K), silício (Si), alumínio (Al), magnésio (Mg), sódio (Na). Nas partículas de menor dimensão constatou-se uma predominância de silício (Si) e oxigénio (O).

4.2.2.3. Difractometria

Pela análise do difractograma de Raios X constatou-se que não existia matéria amorfa, sendo os minerais predominantes a Calcite e o Quartzo, confirmando os espectros obtidos no Microscópio Electrónico de Varrimento.

4.2.3. ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas vieram corroborar os resultados obtidos na granulometria laser e na microscopia electrónica de varrimento e difractometria de Raios X.

A análise química, revelou ainda dados relevantes quanto à presença de elementos na sua composição;

- O elevado teor de cloretos na ordem dos 3% obriga a um tratamento obrigatório de forma a reduzir a sua quantidade para uma correcta utilização como adição no betão estrutural respeitando o preconizado na norma NP EN 206-1.
- Sendo a perda ao fogo uma propriedade determinada pela perda de massa do material a uma temperatura de 1000 °C (Coutinho, 2006), o seu valor elevado (na ordem dos 29% além de incluir a parte correspondente às fibras encontradas, material orgânico, o restante poderá ser explicado pelo desdobramento do ~~óxido~~ carbonato de cálcio e magnésio livres que apresentam um valor de 32% e 5,5% respectivamente.
- O resíduo insolúvel representa a parte do material que não é solúvel a quente e em determinadas condições em ácido clorídrico. Dos componentes das matérias-primas para fabrico do clínquer, a sílica, a alumina e os óxidos de ferro não são dissolvidos no ácido (Coutinho, 2006). Desta forma, o valor elevado desta propriedade para as cinzas do electrofiltro, justifica-se pela presença de sílica que se situa na ordem dos 18%.

- A presença de sulfatos não compromete a utilização das cinzas do electrofiltro como adição sendo a sua quantidade bastante reduzida (na ordem dos 2,6%) e portanto, bastante abaixo do limite superior previsto na norma NP EN 206-1.
- A presença de óxido de magnésio, embora preocupante, por poder causar acções expansivas (Coutinho A. d., 1997) não compromete a utilização das cinzas do electrofiltro como adição em percentagens como as consideradas neste trabalho pois embora se encontre numa quantidade considerável (na ordem dos 5,5%), o máximo teor de óxido de magnésio preconizado na norma NP 450-1 (4%) da massa do cimento (ligante) não seria ultrapassado.

4.2.4. TRABALHABILIDADE

Com base na anotação dos diversos diâmetros de espalhamento para as diferentes amassaduras obteve-se um valor médio. Em seguida, os valores médios foram utilizados para o cálculo do desempenho.

Os desempenhos foram calculados da seguinte forma:

$$\frac{V_{\text{substituição}} - V_{\text{controlo}}}{V_{\text{controlo}}} \times 100\%$$

Onde:

$V_{\text{substituição}}$ representa o diâmetro de espalhamento da argamassa com substituição do cimento por cinzas do electrofiltro.

V_{controlo} representa o diâmetro de espalhamento da argamassa de controlo.

Quadro 20. Análise do desempenho da trabalhabilidade (mm)

Amassadura	CTL	10CEF	10MCEF	25CEF
1	204.1	207.4	207.9	202.1
2	206.8	201.3	217.4	198.4
3	207.1	202.7	213.3	194.5
4	208.1	210.1	218.8	200.8
5	208.6	205.6	214.7	191.4
6	207.9	209.3	211.8	195.7
7	202.4	204.8	209.1	199.2
8	206.8	200.7	208.9	184.2
9	210.4	205.7	218.1	201.4
Diâmetro Espalhamento (mm)	206.9±2.4	205.3±3.3	213.3±4.2	196.4±5.8
Desempenho (%)	-	-0.8	3.1	-5.1

Os valores obtidos por este ensaio demonstram claramente que as argamassas produzidas com substituição parcial do cimento por cinzas do electrofiltro moídas melhoram a trabalhabilidade. No

entanto, as argamassas produzidas com substituição parcial do cimento por cinzas do electrofiltro não moídas apresentam uma trabalhabilidade um pouco inferior à da argamassa de controlo.

4.2.5. MASSA VOLÚMICA

O ensaio de determinação da massa volúmica provou que o cimento CEM I 42,5 R se encontrou em boas condições de realizar o estudo pois o seu valor foi de 3,08 g/cm³. Este valor é superior ao limite de 3,05 g/cm³, indicando portanto que o cimento CEMI se encontra em boas condições (Coutinho, 1997).

O valor da massa volúmica obtido para as cinzas é de 2,39 g/cm³—valor dentro das grandezas usuais das várias adições.

4.2.6. RESISTÊNCIAS MECÂNICAS

O Quadro 21 e 22 apresentam os resultados para a avaliação da resistência à flexão e à compressão respectivamente;

Quadro 21. Desempenho da Resistência à Flexão

Flexão	CTL (Mpa)	10MCEF (Mpa)	10CEF (Mpa)	25CEF (Mpa)	Desempenho 10MCEF (%)	Desempenho 10CEF (%)	Desempenho 25CEF (%)
σ_{3d}	9.4	7.1	8.1	7.1	-24.7	-13.9	-24.9
σ_{7d}	9.4	9.3	9.5	9.1	-1.1	-2.5	-6.7
σ_{28d}	10.4	9.8	10.1	9.4	-5.6	-2.3	-9.9
σ_{90d}	10.1	9.4	9.2	9.2	-7.2	-9.4	-8.8

Quadro 22. Desempenho da Resistência à Compressão

Compressão	CTL (Mpa)	10MCEF (Mpa)	10CEF (Mpa)	25CEF (Mpa)	Desempenho 10MCEF (%)	Desempenho 10CEF (%)	Desempenho 25CEF (%)
σ_{3d}	38.8	40.2	34.89	28.4	3.7	-10.1	-26.8
σ_{7d}	45.3	41.6	43.2	34.5	-8.2	-4.5	-23.8
σ_{28d}	48.3	47.2	45.1	40.1	-2.1	-6.6	-16.8
σ_{90d}	57.3	57.5	52.0	42.7	0.3	-9.2	-25.5

Pela análise do conjunto dos resultados depreende-se que a substituição parcial do cimento CEM I 42,5 R por cinzas do electrofiltro resulta numa perda de resistência. No entanto verifica-se que essa perda de resistência não é tão acentuada no caso das argamassas produzidas com uma substituição de 10% de cinzas do electrofiltro moídas (10MCEF), pressupondo-se que o preenchimento dos espaços vazios por parte das partículas mais finas de MCEF seja a causa mais provável deste tipo de desempenho.

Em todo os casos, as resistências aumentam com a idade, embora o crescimento seja menos acentuado para a argamassa com 25% de cinzas de electrofiltro. É de realçar que a argamassa com cinzas moídas apresenta valores muito semelhantes aos da argamassa de controlo.

4.2.7. CONSISTÊNCIA NORMAL E TEMPO DE PRESA

A necessidade de água foi ligeiramente superior para a argamassa produzida com 25% de substituição parcial do cimento CEM I 42,5 R por cinzas do electrofiltro não moídas (25CEF) tendo-se verificado uma reduzida divergência nos provetes 10CEF e 10MCEF. Estes resultados estão de acordo com os da trabalhabilidade e resistência. De facto, para argamassas equivalentes, isto é, com a mesma razão água/ligante, verifica-se perda de trabalhabilidade, tanto maior quanto maior a percentagem de substituição de cimento por adição.

O tempo de início e fim de presa foi idêntico aos quatro provetes e respeitou o previsto na norma NP EN 197-1 com uma ligeira diminuição na argamassa produzida com 10% de substituição de cinzas do electrofiltro não moídas (10CEF). Este efeito pode ser justificado com as diferentes condições ambientais dos dias em que foram realizados os ensaios laboratoriais.

4.2.8. EXPANSIBILIDADE

Os materiais utilizados não apresentaram sinais de expansibilidade encontrando-se dentro do limite preconizado pela norma NP EN 197-1.

4.2.9. CARBONATAÇÃO ACELERADA

No Quadro 23 referente ao ensaio de carbonatação acelerada transcrevem-se os resultados obtidos e apresentam-se os seus respectivos desempenhos;

Os desempenhos foram calculados deste modo:

$$-\frac{V_{\text{substituição}} - V_{\text{controlo}}}{V_{\text{controlo}}} \times 100\%$$

Onde:

$V_{\text{substituição}}$ representa a profundidade de carbonatação média da argamassa com substituição do cimento por cinzas do electrofiltro.

V_{controlo} representa a profundidade de carbonatação média da argamassa de controlo.

Quadro 23. Desempenho da Carbonatação Acelerada

Provete	Desempenho (%)	
	Tempo de exposição	
	30 dias	64 dias
10MCEF	-135	-150
10CEF	-165	-175
25CEF	-360	-370

As cinzas do electrofiltro apresentaram uma baixa resistência à carbonatação demonstrando uma tendência quase proporcional entre a percentagem de substituição e o decréscimo de resistência à carbonatação.

4.2.10. ÍNDICE DE ACTIVIDADE

O Quadro 24 expõe os resultados dos Índices de actividade dos ensaios realizados.

Quadro 24. Resultados Índice de Actividade

Provete	σ (MPa)		IA (%)	
	28d	90d	28d	90d
CTL	51.4	57.3	-	-
10MCEF	48.9	57.5	95.2	100.3
10CEF	46.2	52.0	89.9	90.7
25CEF	41.4	42.7	80.4	74.4

Atente-se no facto do Índice de Actividade das cinzas 10 MCEF e 10MCEF ter excedido o limite mínimo considerado na norma EN 450-1 aos 28 e aos 90 dias correspondente a um valor de 75% e 85% respectivamente. No entanto, os provetes preparados com 25% de substituição parcial do CEM I 42,5 R por cinzas do electrofiltro não moídas (25CEF) apenas cumpriram o limite mínimo estabelecido aos 28 dias.

4.2.11. ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE

O Quadro 25 apresenta os resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade.

Os desempenhos foram calculados deste modo:

$$-\frac{V_{\text{substituição}} - V_{\text{controlo}}}{V_{\text{controlo}}} \times 100\%$$

Onde:

$V_{\text{substituição}}$ representa a o coeficiente de absorção médio da argamassa com substituição do cimento por cinzas do electrofiltro.

V_{controlo} representa a o coeficiente de absorção médio da argamassa de controlo

Quadro 25. Análise do ensaio de absorção de água por capilaridade

Provete	S [mg/(mm ² .min ^{1/2})]	Desempenho (%)
CTL	0.094	-
10MCEF	0.110	-17.0
10CEF	0.093	0.9
25CEF	0.097	-3.2

Para a análise deste ensaio verificou-se que, embora se tenham obtido valores diferentes nas percentagens de desempenho dos provetes, os valores do coeficiente de absorção de água por

capilaridade são todos semelhantes, próximos de 0,1 (mg/mm².min^{1/2}) indicando que esta propriedade não permite distinguir estes tipos de argamassa.

4.2.12. PENETRAÇÃO ACELERADA DE CLORETOS

No Quadro 26 são apresentadas as análises dos resultados deste ensaio.

Os desempenhos foram calculados deste modo:

$$-\frac{V_{\text{substituição}} - V_{\text{controlo}}}{V_{\text{controlo}}} \times 100\%$$

Onde:

$V_{\text{substituição}}$ representa o coeficiente de difusão médio da argamassa com substituição do cimento por cinzas do electrofiltro.

V_{controlo} representa o coeficiente de difusão médio da argamassa de controlo.

Quadro 26. Análise dos coeficientes de difusão médios

Provete	Dns ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	Desempenho (%)
CTL	10.9	-
10MCEF	16.9	-55.0
10CEF	18.1	-66.1
25CEF	27.0	-147.7

Na análise deste ensaio verificou-se que a as cinzas do electrofiltro não apresentam qualquer tipo de melhoria relativamente a este parâmetro de durabilidade, pelo contrário, a permeabilidade à penetração de cloretos cresce quando a percentagem de substituição aumenta. Não obstante, para a mesma percentagem de substituição (10%) o desempenho obtido pela amostra moída foi ligeiramente melhor. Este favorecimento no desempenho poderá ser explicado pela finura obtida pela moagem.

4.2.13. RESISTIVIDADE ELÉCTRICA

No Quadro 27 são apresentadas as análises deste ensaio.

Os desempenhos foram calculados da seguinte forma:

$$\frac{V_{\text{substituição}} - V_{\text{controlo}}}{V_{\text{controlo}}} \times 100\%$$

Onde:

$V_{\text{substituição}}$ representa a resistividade da argamassa com substituição do cimento por cinzas do electrofiltro.

V_{controlo} representa a resistividade da argamassa de controlo.

Quadro 27. Análise das resistividades eléctricas

Provete	ρ ($\Omega.m$)	Desempenho (%)
CTL	55.7	-
10MCEF	45.4	-18.5
10CEF	44.7	-19.7
25CEF	45.9	-17.6

Com base nos valores obtidos pôde-se concluir que a resistividade baixa quando se recorre à substituição parcial de cinzas de electrofiltro no cimento. A rede porosa parece ficar mais apta à entrada de agentes agressivos, qualquer que seja a percentagem de substituição dentro das consideradas.

4.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a análise final de resultados, é apresentado o Quadro 28 com o desempenho dos provetes.

Quadro 28. Quadro-resumo dos desempenhos dos provetes

		Unidades	CTL	10MCEF	10CEF	25CEF
Compressão 3 dias	Resultado	MPa	38,79	40,23	34,88	28,39
	Desempenho (%)			3,7	-10,1	-26,8
Compressão 7 dias	Resultado	MPa	45,26	41,55	43,21	34,47
	Desempenho (%)			-8,2	-4,5	-23,8
Compressão 28 dias	Resultado	MPa	48,25	47,22	45,05	40,14
	Desempenho (%)			-2,1	-6,6	-16,8
Compressão 90 dias	Resultado	MPa	57,28	57,48	51,99	42,65
	Desempenho (%)			0,3	-9,2	-25,5
Absorção	Resultado	mg/(mm ² .min ^{1/2})		0,110	0,093	0,097
	Desempenho (%)			-17,0	0,9	-3,2
Cloretos	Resultado	x10 ⁻¹² m ² /s	10,90	16,9	18,1	27,0
	Desempenho (%)			-55,0	-66,1	-147,7
Resistividade	Resultado	$\Omega.m$	55,70	45,40	44,70	45,90
	Desempenho (%)			-18,5	-19,7	-17,6
Carbonatação 1ª leitura	Resultado	mm	2,00	4,70	5,30	9,20
	Desempenho (%)			-135,0	-165,0	-360,0
Carbonatação 2ª leitura	Resultado	mm	2,00	5,00	5,50	9,40
	Desempenho (%)			-150,0	-175,0	-370,0

Como se pode verificar em praticamente todas as propriedades analisadas as cinzas estudadas não melhoraram a qualidade da argamassa.

Recordando os resultados da análise de difracção por raios X constatou-se que a ausência de matéria amorfa enuncia uma desvantagem em termos de pozolanicidade potencial.

As análises químicas, que se encontraram em conformidade com a microscopia electrónica de varrimento e com o DRX, apresentaram um valor elevado de teor em cloretos que remete as cinzas para um tratamento prévio acrescido do material antes da sua hipotética utilização como substituição parcial do cimento. A elevada percentagem de resíduo insolúvel deveu-se à presença de sílica enquanto o valor excessivo de perda ao rubro se deveu essencialmente ao desdobramento do carbonato de cálcio.

Em relação às resistências mecânicas verificou-se que o provetes produzidos com MCEF apresentam um desempenho mais satisfatório quando comparados com os CEF. De facto, o mesmo se verificou para o ensaio de penetração acelerada de cloretos e carbonatação acelerada. A razão para que isto tivesse acontecido pode residir na maior finura que as MCEF apresentam e, conseqüentemente, um melhor preenchimento dos espaços vazios.

Relativamente às propriedades analisadas, referentes à durabilidade, verificou-se que, em geral, não houve de facto melhoria após incorporação das cinzas, como seria de esperar depois de se constatar que o material não contém matéria amorfa e portanto não apresenta propriedades pozolânicas.

4.4. TRABALHOS FUTUROS

Embora o resíduo analisado não tenha demonstrado reactividade, é possível que se sujeito a tratamento térmico, se verifique uma mudança, pelo menos parcial, de matéria cristalina para amorfa e assim possa vir a demonstrar características pozolânicas. Evidentemente que o tratamento para reduzir os cloretos seria imprescindível, pelo menos para utilização em betão estrutural.

É de salientar também que a presente investigação relativa à incorporação destes materiais, pelo menos em Portugal, parece ser pioneira e portanto haver ainda um longo caminho a percorrer.

Note-se que toda a abordagem realizada terá que ser completada com novos ensaios uma vez que na Fábrica de Cacia da Portucel Soporcel, de onde provem o resíduo estudado, tenciona-se efectuar um *upgrade* do seu equipamento, o que poderá naturalmente trazer modificações nas características dos resíduos. Estes poderão eventualmente apresentar características no futuro que os tornem mais compatíveis com a utilização no betão estrutural.

A reutilização de resíduos deve ser encarada como um tema de consciência social. A investigação da aplicabilidade deste tipo de materiais deve prosseguir e tornar-se cada vez mais um tema sonante na agenda mundial. A procura de soluções que aumentem a sustentabilidade na construção é o passo certo para uma atitude ambientalmente correcta na engenharia civil.

Na verdade, será do maior interesse encontrar uma aplicabilidade efectiva no betão dum resíduo como as cinzas do electrofiltro contribuindo assim para um desenvolvimento económico, social e ambiental.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM 109/90 - *Test method of hydraulic cement mortars*. EUA: 1990.
- RILEM TC 154-EMC - *Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion*. 2004.
- NP EN 196-1 - *Método de ensaio de cimentos: Parte 1 - Determinação das resistências mecânicas*. 1996.
- NP EN 196-2 - *Método de ensaio de cimentos: Parte 2 - Análise química de cimentos*. 1996.
- NP EN 196-3 - *Método de ensaio de cimentos: Parte 3 - Determinação do tempo de presa e da expansibilidade*. 1996.
- NP EN 206-1 - *Betão Parte 1- Especificação, desempenho, produção e conformidade*. 2007.
- ASTM C 230/C 230M - *Standard Specification for flow table for use in tests of hydraulic cement* 2003.
- Especificação E 391 - *Betões. Resistência à carbonatação*. 1993.
- Especificação E 393 - *Betões. Determinação da absorção de água por capilaridade*. 1993.
- EN 450-1 - *Cinzas volantes para betão Parte 1 - Definição, especificações e critérios de conformidade*. 2005.
- CIMPOR - *2º Relatório de Sustentabilidade*. 2008.
- Coutinho, Agostinho de Sousa - *Fabrico e Propriedades do Betão*. Lisboa: LNEC, 1997.
- Coutinho, Maria Joana Álvares Ribeiro de Sousa - *Melhoria da durabilidade dos betões por tratamento da cofragem*. Porto: FEUP, 1998.
- Coutinho, Maria Joana de Sousa - *Investigação inicial de resíduos da indústria de papel*. Curia: 2008.
- DURAR - *Manual de inspeccion, evaluation y diagnostico de corrosion en estructuras de hormigon armado*. Rio de Janeiro, Brazil: CYTED, 1997.
- Fraczek, J. - *A review of electrochemical principles as applied to corrosion of steel in a concrete or grout*. ACI, 1987.
- Gamino, A. L. - *Ensaio para a determinação da potencialidade de ocorrência de reacções álcalis-agregado*. São Paulo, Brasil: 2001.
- Hilsdorf, Jörg Kropp & H. K. - *Performance Criteria for Concrete Durability*. 1995.
- J. Kluger, A. Dorfman - *The Challenge We Face*. 2002.
- Malhotra, V. M. - *Fiber Composites, High Performance and Smart Materials*. Chennai, India: 2004.
- Mielenz, R. C. - *Natural pozzolans for concrete*. Blacksburg, EUA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1995.

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - *Produção Mundial de Celulose de Eucalipto*. 2008.

Modolo, R. - *Valorização de resíduos do sector da pasta de papel em produtos da construção*. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2006.

Moriconi, V. Corinaldesi & G. - *Waste Management*. Farmington Hills, EUA: 2002.

Neville, A. M. - *Properties of Concrete*. Essex, United Kingdom: Longman, 1995.

Papel e Celulose. - Brasil: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Interior, 2008.

Salta, M. - *Utilização de armaduras revestidas e de materiais resistentes à corrosão. Introdução de inibidores*. LNEC, 1996.

Samarin, A. - *The Anthropogenic Paradox - Is Sustainable Future Possible?* . University of Wollongong, Australia: 1998.

Silva, António - *Estudo da Durabilidade de Betão Estrutural com Resíduos Agroindustriais*. Porto: 2008.

Swamy, R. N. - *Sustainable Concrete for Infrastructure regeneration and reconstruction*. João Pessoa, Brasil: 2000.

Tuuti, K. - *Corrosion of steel in concrete* Estocolmo: Swedish Cement and Concrete research Institute, 1982.

Uchikawa, Hiroshi - *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing* 1997.

Verstraete, J. - *Amorphisation mechanism of a flint aggregate during the alkali-silica reaction*. Douai, France: 2003.