



ESTUDO DA POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

ANA ISABEL TRIGO DA CUNHA

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de
**MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL — ESPECIALIZAÇÃO EM MATERIAIS E PROCESSOS DE
CONSTRUÇÃO**

Orientadora: Professora Doutora Maria Joana Ávares Ribeiro de Sousa Coutinho

JUNHO DE 2013

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA CIVIL 2012/2013

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

Tel. +351-22-508 1901

Fax +351-22-508 1446

✉ miec@fe.up.pt

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia Civil - 2012/2013 - Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2013.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão eletrónica fornecida pelo respetivo Autor.

À memória da minha avó

AGRADECIMENTOS

Este trabalho concretizou-se graças à ajuda e apoio de algumas pessoas pelo que desejo os meus sinceros agradecimentos a todos que me auxiliaram na sua realização.

À minha orientadora, Professora Maria Joana Álvares Ribeiro de Sousa Coutinho, pela oportunidade e confiança depositadas, pelo constante apoio, motivação, incentivo e disponibilidade ao longo de todo o percurso.

À Eng^a Patrícia e a todo o pessoal do Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção, que sempre me auxiliaram no que precisei e me receberam com toda a simpatia.

Às Eng^{as} Ana Mafalda Matos e Telma Ramos, pelo inigualável apoio, amizade e disponibilidade em todas as fases do trabalho.

À Ana Matos, da secretaria de materiais de construção que tantas vezes incomodei.

À Eng^a Paula que me prestou auxílio num ensaio presente neste trabalho.

Gostaria de expressar o meu agradecimento, à LIPOR pela cedência do material de estudo.

A todos os meus amigos que me acompanharam durante o meu percurso académico, com amizade e apoio constante, em especial aos ‘descomunais’.

Aos meus pais que, sem eles, nada disto seria possível.

Ao meu namorado e melhor amigo, Guilherme, que tanto me ajudou e esteve sempre ao meu lado a incentivar-me.

RESUMO

O betão é o material de construção mais utilizado atualmente, sendo consumido, por ano, cerca de 1 m³ por pessoa. É conhecido que o cimento Portland, sendo uma indústria de consumo intensivo de energia, emite grandes quantidades de CO₂ (aproximadamente 960kg de CO₂ por tonelada de clínquer produzido), tornando-o responsável por cerca de 5% das emissões globais de CO₂ antropogénico em todo o mundo.

Com o preocupante aumento dos gases de efeito de estufa, principalmente CO₂, uma pequena redução de emissão deste gás, pode ter um impacto global significativo em termos ambientais. Uma contribuição essencial da indústria cimenteira para reduzir estas emissões é através do uso de adições pozolânicas de resíduos para substituir parcialmente o clínquer. De outro modo, estes resíduos seriam inúteis e provavelmente depositados em aterro com risco de poluição consequente. Assim, cria-se uma economia substancial de energia e poupança de matérias-primas. Vários materiais já são atualmente empregues, outros ainda se encontram em estudo, como cinzas de Pellets (biomassa) ou de resíduos sólidos municipais.

Este trabalho teve como objetivo estudar a possibilidade de reaproveitamento de cinzas de resíduos sólidos municipais (MSWA), provenientes da LIPOR e de cinzas de Pellets (PA). Ambas foram moídas e utilizadas em argamassa como substituição parcial de cimento para verificar a aplicabilidade em betão. Foram produzidas argamassas, com dosagens de cimento de substituição de 0% (controle), 10% e 20% por cinzas.

Os testes foram efetuados em provetes de diferentes tipos de argamassa para determinar as resistências mecânicas aos 7, 28, 90 e 180 dias, bem como a propriedades relacionadas com a durabilidade, incluindo a penetração de iões cloreto, carbonatação, expansão causada por sulfatos e resistência à reação álcali-silica (ASR).

Em relação à expansão provocada pela ASR, as argamassas contendo PA apresentaram melhor desempenho que o provete de controlo, melhorando com a dosagem de substituição. Relativamente às resistências mecânicas, as cinzas obtiveram menores resistências que o controle, piorando o seu desempenho com o aumento da percentagem de substituição. A carbonatação foi maior nas argamassas com PA, como é habitual quando são utilizados materiais pozolânicos, aumentando com a percentagem de substituição.

Este programa de investigação indica que o MSWA e PA têm que ser melhorados para a sua possível utilização em betão, contribuindo assim para a sustentabilidade na construção.

PALAVRAS-CHAVE: argamassa, MSWA, PA, adição, betão.

ABSTRACT

Currently, concrete is the most used material in the world. About one cubic meter per person per year is consumed. It's also a known fact that Portland cement, being an energy intensive industry, results in large quantities of CO₂ (more or less 960kg of CO₂ per ton of clinker produced), making it responsible for 5% of anthropogenic CO₂ emissions, worldwide.

With the concerning increase of the greenhouse effect, mainly due to CO₂, a small reduction of these emissions could have a significant world environmental impact. An essential contribution of the concrete industry to reduce these emissions is to use pozzolanic additions obtained from waste in order to partially substitute clinker. These waste materials would eventually end up in a landfill with subsequent risk of pollution. Using waste in cement contributes to energy and raw material savings. Some waste materials are already being used and others are being studied such as pellets ash or municipal solid waste.

The present work concerns studying reuse of municipal solid waste ash (MSWA), from the company LIPOR, and the use of pellets ash. Both were ground and used in mortar as a partial substitute for cement, in order to verify the applicability in concrete. Mortars with 0% cement substitution (control), 10% and 20% substitution by ash were produced.

Tests were conducted in different types of mortar specimens, to determine mechanical strength at 7, 28, 90 and 180 days, as well as properties related with durability, which include chloride ion penetration, carbonation, expansion due to sulfates and resistance to alkali-silica reaction (ASR).

In relation to ASR expansion, PA containing mortars presented a better performance than control, improving with the substitution dosage. As for mechanical strength, ash mortar presented a worse result when compared to control, reducing performance with higher percent replacement. Carbonation was higher for PA mortars, as usual when pozzolanic materials are used, increasing with the replacement dosage.

This research program points out that MSWA and PA have to be improved for a possible utilization in concrete and to contribute to sustainability in construction.

KEYWORDS: mortar, MSWS, PA, addition, concrete.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	III
ABSTRACT	V
1	INTRODUÇÃO..... 1
1.1.	POLUIÇÃO E RESÍDUOS 1
1.2.	FABRICO DE CIMENTO PORTLAND 2
1.3.	UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS NO BETÃO 3
1.4.	BIOMASSA E APLICAÇÃO DE CINZAS NO BETÃO 4
1.5.	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO 5
1.6.	BIBLIOGRAFIA 5
2	ESTADO DA ARTE DE MSWA 7
2.1.	PROCESSO DE FORMAÇÃO DE MSWA 7
2.2.	CARATERÍSTICAS E CONSTITUINTES DE MSWA..... 10
2.2.1.	CINZA VOLANTE E CINZAS SCRUBBER DE RSU 11
2.2.2.	CINZAS DE FUNDO OU ESCÓRIAS 14
2.3.	PROBLEMAS RELACIONADOS COM A GESTÃO DE RSU 16
2.4.	RSU EM PORTUGAL, EUROPA E NO MUNDO 17
2.4.1.	TRATAMENTO NA EUROPA DE RSU 18
2.5.	POSSÍVEIS APLICAÇÕES PARA MSWA..... 21
2.5.1.	MSWA COMO MATERIAL DE ATERRO 21
2.5.2.	CINZAS DE FUNDO/ESCÓRIAS NAS CAMADAS DOS PAVIMENTOS DE ESTRADAS 22
2.5.3.	MSWA COMO AGREGADO EM BETÃO NÃO ESTRUTURAL..... 24
2.5.3.1.	Cinzas de fundo ou Escórias como agregado em betão não estrutural 26
2.5.4.	MSWA COMO SUBSTITUTO PARCIAL DA MATÉRIA PRIMA DO CLÍNQUER 27
2.5.5.	MSWA COMO SUBSTITUTO PARCIAL DE CIMENTO EM ARGAMASSAS E BETÃO NÃO ESTRUTURAL 28
2.5.5.1.	Cinzas de Fundo Como Material De Substituição Parcial de cimento..... 29
2.5.5.2.	Cinzas Volantes como Material de Substituição de Cimento..... 31
2.6.	APLICAÇÃO DE MSWA EM BETÃO ESTRUTURAL: CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 34
2.7.	BIBLIOGRAFIA 37
3	ESTADO DA ARTE DE PELLETS 43

3.1.	BIOMASSA	43
3.2.	PELLETS	43
3.2.1.	CARATERÍSTICAS DO PELLETS	43
3.2.2.	VANTAGENS DO USO DE PELLETS.....	45
3.2.3.	APLICAÇÕES DE PELLETS	46
3.2.4.	PELLETS EM PORTUGAL	46
3.3.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PELLETS	47
3.4.	NORMALIZAÇÃO DOS PELLETS	48
3.5.	CINZAS DE PELLETS	50
3.5.1.	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	50
3.5.2.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	51
3.5.3.	LIXIVIAÇÃO DE METAIS	52
3.5.4.	APLICAÇÕES DAS CINZAS DE PELLETS.....	52
3.6.	APLICAÇÃO DE CINZAS DE PELLETS EM BETÃO	53
3.6.1.	CINZAS DA CO-COMBUSTÃO DE CARVÃO E PELLETS COMO SUBSTITUTO DE CIMENTO	53
3.6.2.	CINZAS DA CO-COMBUSTÃO DE CARVÃO E BIOMASSA COMO SUBSTITUTO DE CIMENTO	55
3.6.2.1.	Caraterização da composição química e microscopia	55
3.6.2.2.	Expansão ASR.....	59
3.6.2.3.	Necessidade de água e tempo de presa.....	62
3.6.2.4.	Resistências Mecânicas	63
3.7.	BIBLIOGRAFIA	65
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	69
4.1.	INTRODUÇÃO	69
4.2.	MATERIAIS UTILIZADOS	70
4.2.1.	CIMENTO	70
4.2.1.1.	Caraterísticas químicas, físicas e mecânicas.....	70
4.2.1.2.	Granulometria	71
4.2.1.3.	Observação microscópica de pasta de cimento.....	72
4.2.2.	MSWA.....	73
4.2.2.1.	Afinação da moagem de MSWA.....	75
4.2.2.2.	Granulometria	76
4.2.2.3.	Análise química.....	76
4.2.2.4.	Pozolanicidade.....	77
4.2.2.5.	Microscopia de MSWA	77
4.2.2.6.	Observação microscópica de pasta de MSWA	80

4.2.3.	PELLETS.....	81
4.2.3.1.	Granulometria.....	81
4.2.3.2.	Análise Química.....	82
4.2.3.3.	Microscopia.....	82
4.2.4.	AREIA NORMALIZADA CEN.....	84
4.2.5.	DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA.....	85
4.2.6.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA.....	87
4.2.6.1.	Determinação da consistência normal.....	87
4.2.6.2.	Determinação do início e fim de presa.....	88
4.2.7.	EXPANSIBILIDADE.....	90
4.3.	ENSAIOS NAS ARGAMASSAS.....	91
4.3.1.	COMPOSIÇÃO E FABRICO DOS PROVETES.....	91
4.3.2.	AVALIAÇÃO DA TRABALHABILIDADE.....	92
4.3.3.	RESISTÊNCIAS MECÂNICAS.....	93
4.3.4.	CARBONATAÇÃO ACELERADA.....	97
4.3.5.	PENETRAÇÃO POR CLORETOS.....	99
4.3.5.1.	Considerações gerais.....	99
4.3.5.2.	Ensaio.....	100
4.3.6.	ENSAIO DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA AVALIADA NO ENSAIO DOS CLORETOS.....	105
4.3.7.	REAÇÃO ÁLCALIS-SÍLICA (ASR).....	107
4.3.8.	ATAQUE PELOS SULFATOS EM ARGAMASSAS COM PA.....	112
4.4.	BIBLIOGRAFIA.....	115
5	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	119
5.1.	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	119
5.2.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS E PROPRIEDADES.....	119
5.2.1.	AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO.....	119
5.2.2.	ANÁLISES QUÍMICAS.....	119
5.2.3.	GRANULOMETRIA.....	121
5.2.4.	TRABALHABILIDADE.....	122
5.2.5.	MASSA VOLÚMICA.....	122
5.2.6.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA.....	122
5.2.7.	EXPANSIBILIDADE.....	123
5.2.8.	RESISTÊNCIAS MECÂNICAS.....	123

5.2.9.	ÍNDICE DE ATIVIDADE	124
5.2.10.	CARBONATAÇÃO ACELERADA EM ARGAMASSAS COM PA	125
5.2.11.	PENETRAÇÃO ACELERADA POR CLORETOS EM ARGAMASSAS COM PA	126
5.2.12.	REAÇÃO ÁLCALIS-SÍLICA (ASR)	127
5.2.13.	PENETRAÇÃO AOS SULFATOS EM ARGAMASSAS COM PA.....	128
5.3.	BIBLIOGRAFIA	129

6 VALIDAÇÃO DE RESULTADOS, CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS 131

6.1.	INTRODUÇÃO	131
6.2.	VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE MSWA	131
6.2.1.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	131
6.2.2.	RESISTÊNCIAS MECÂNICAS.....	132
6.2.3.	CONCLUSÕES GERAIS	135
6.3.	DESENVOLVIMENTOS FUTUROS COM MSWA	137
6.4.	VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE PA	138
6.4.1.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	138
6.4.2.	RESISTÊNCIAS MECÂNICAS.....	139
6.4.3.	EXPANSÃO DEVIDO À ASR	140
6.4.4.	CONCLUSÕES GERAIS	140
6.5.	DESENVOLVIMENTOS FUTUROS COM PA	142
6.6.	BIBLIOGRAFIA	143

ANEXOS..... 145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Diagrama de fluxo do processo de fabricação de cimento [17].	2
Figura 2.1 – Caracterização ilustrativa dos RSU segundo um estudo da Universidade do Minho [54].	7
Figura 2.2 – Centro de Valorização Energética (CVE) da LIPOR na Maia, [42].	8
Figura 2.3 – Póliplo de garras da LIPOR, [58].	8
Figura 2.4 – Esquema do processo de tratamento de RSU da LIPOR, [55].	9
Figura 2.5 – Microscopia de cinzas volantes de RSU (500 μ m*400 μ m), [39].	12
Figura 2.6 - Micrografia eletrónica de (a) cinzas volantes e (b) cinzas scrubber, [37].	12
Figura 2.7 – Classificação visual das escórias da LIPOR (análise em massa), [55].	14
Figura 2.8 - Cristais de hedenbergite num agregado de CF, [50].	15
Figura 2.9 - Magnetite embebida num matriz vítrea sílica, [50].	15
Figura 2.10 – Imagem ilustrativa do impacto ambiental dos RSU, [6].	17
Figura 2.11 – Resíduos sólidos urbanos gerado por país por pessoa, entre 1995 e 2009, [16].	18
Figura 2.12 - Quantidade de lixo gerado na UE-27 e tratamentos de resíduos, [16].	19
Figura 2.13 - Quantidade de resíduos para aterro, incinerados, reciclados e para compostagem, em 2008, em percentagem, na EU-27, [16].	20
Figura 2.14 – Critérios de aceitação de resíduos para aterro de acordo com RD 2003/33/EC (EU Council, 2003) e comparação com as libertações em campo [26].	23
Figura 2.15 – Troço experimental no Campus da FEUP (assinalado a verde) [55].	24
Figura 2.16 – Distribuição da dimensão das partículas de WBA e APCFA comparado com a distribuição de dimensão das partículas de referência (Fuller), [19].	25
Figura 2.17 – Comparação da distribuição da dimensão das partículas das diferentes misturas de betão, com WBA e APCFA, com a curva de referência (Fuller), [19].	25
Figura 2.18 – Relação entre resistência à compressão e percentagem de CF/CV como agregado [19].	26
Figura 2.19 – Aspeto de um provete de betão de escórias da LIPOR [55].	27
Figura 2.20 – Resultados do ensaio da resistência à compressão da experiência de Bertolini <i>et al</i> [4] com cinzas de RSU.	29
Figura 2.21 – Resistência à compressão das pastas de cimento com escória de cinzas de fundo e da pasta de control (OPC), [38].	30
Figura 2.22 – Resistência à flexão da argamassa com diferentes percentagens de substituição de CF [30].	31
Figura 2.23 – Resistência à compressão da argamassa com diferentes percentagens de substituição de CF [30].	31
Figura 2.24 - Efeito da CV na consistência do cimento e no tempo de presa [56].	32
Figura 2.25 – Efeito da CV de RSU nas propriedades mecânicas de argamassas, [56].	33
Figura 2.26 – Evolução da resistência à compressão no tempo de betão de controlo, com cimento Portland (esquerda) e no SBCC (direita), para diferentes razões água cimento [36].	34
Figura 2.27 – Fragmentação à superfície do betão exposto em meio ambiente (esquerda) e em laboratório (direita), [50].	34
Figura 2.28 – Grão de alumínio (seta), que causou fragmentação na figura 2.26 da direita, [50].	35
Figura 2.29 – Sucessão de alumínio metal (spektrum 1), uma camada de hidróxido de alumínio amorfo rachado (spektrum 2) e uma camada compacta de hidróxido de alumínio (spektrum 3) [50].	36
Figura 2.30 – Gel silico - alcalino dentro dum fragmento de garrafa de vidro (setas), em betão com oito anos [50].	36
Figura 2.31 – Gel silico alcalino (setas) num fragmento de vidro numa amostra de laboratório após 9 meses em câmara húmida, [50].	37

Figura 2.32 – Gel alcali-sílica num poro de uma amostra de betão de campo (esquerda). À direita a composição química lida pelo espectro EDX, [50].	37
Figura 3.1 – Pellets comerciais.	44
Figura 3.2 – Processo de produção de Pellets de madeira [25].	45
Figura 3.3 – Pellets no refinador com crivo.	45
Figura 3.4 – Imagens do depósito da matéria-prima na JunglePower.	46
Figura 3.5 – Desenvolvimento da Resistência à compressão para argamassas com 0 e 20% de substituição de cimento por CFA e CBFA, em que a biomassa são Pellets de madeira [36].	54
Figura 3.6 – Desenvolvimento da Resistência à compressão para argamassas com 0 e 40% de substituição de cimento por CFA e CBFA, em que a biomassa são Pellets de madeira [36].	55
Figura 3.7 – Imagem ilustrativa de “switch grass” (<i>Panicum Virgatum</i>), [42].	55
Figura 3.8 – Microscopia eletrónica de varrimento de cimento e cinzas volantes. a) Cimento; b) Classe C; c) Classe F; d) SW1; e) SW2; f) Wood, [60].	57
Figura 3.9 – SEM de uma partícula de cinza de madeira: morfologia porosa e não esférica [59].	57
Figura 3.10 – Cristal de hidróxido de cálcio laminado na mistura de madeira (ao 658º dia) [60].	58
Figura 3.11 – Cinzas volantes de carvão reativa de classe F (ao 56º dia) e de classe C (1 ano) [60].	58
Figura 3.12 – Partícula reativa de cinza volante de SW1 (20% “switch grass”, 80% carvão) e de SW2 (10% “switch grass”, 90% carvão), em betão após 1 ano [60].	59
Figura 3.13 – MEV de CV da mistura SW1 e Espectro de elementos, ao 573º dia [60].	59
Figura 3.14 – Topo de pilar de descarregador de barragem afetado por ASR [37].	61
Figura 3.15 – Imagens ilustrativas de danos da reação ASR no edifício de areia branca, no Recife, Brasil [37].	61
Figura 3.16 – Expansão ASR com 35% de cinzas como cimento no estudo de Wang and Baxter [58].	62
Figura 3.17 – Necessidade de água para as diferentes misturas de Wang <i>et al</i> [59].	63
Figura 3.18 – Tempo de presa no estudo de Wang <i>et al</i> [59] (tipos de cinzas descritas em 3.6.2.1.)	63
Figura 3.19 – Resistência à compressão das amostras segundo Wang <i>et al</i> [59] (tipos de cinzas descritas em 3.6.2.1.)	64
Figura 3.20 – Resistência à flexão das amostras de Wang <i>et al</i> [59] (tipos de cinzas descritas em 3.6.2.1.)	64
Figura 4.1 – Cimento no MEV ampliado 500 vezes (esquerda); ampliado 5000 vezes (direita).	70
Figura 4.2 – Análise granulométrica do cimento CEM I 42.5 R.	72
Figura 4.3 – Pasta de cimento, com 5 dias, em MEV ampliada 500 vezes e 10000 vezes, respetivamente.	72
Figura 4.4 - Espectro de elementos da pasta de cimento, Z1 e Z2.	73
Figura 4.5 – Mapa de tratamentos de resíduos e regiões da LIPOR, [15].	73
Figura 4.6 – Escórias maturadas recebidas da LIPOR.	74
Figura 4.7 – Lixiviação de alguns metais (esquerda) e de SO ₃ , Cl e COT (direita) das escórias da LIPOR, [26].	74
Figura 4.8 – Material rejeitado pela peneiração (esquerda) e material resultante da peneiração (direita).	75
Figura 4.9 - Moinho de bolas e MSWA após moagem.	75
Figura 4.10 – Análise granulométrica do MSWA.	76
Figura 4.11 - MEV de MSWA, ampliada 200 e 1000 vezes respetivamente.	78
Figura 4.12 - MEV de MSWA representativo da aglomeração das partículas, ampliado 5000 vezes.	78
Figura 4.13 - MEV de MSWA com espetro de elementos, de Z1 a Z5 (da esquerda para a direita).	79
Figura 4.14 – MEV de pasta de cimento e MSWA (40% de substituição de cimento) com 5 dias, ampliada 1000 e 2000 vezes, respetivamente.	80
Figura 4.15 – MEV de diferentes zonas de pasta de cimento e MSWA (40% de substituição de cimento), com 5 dias, ampliada 5000 vezes.	80

Figura 4.16 – Espectro de elementos de z1 à esquerda (sobretudo CaCO_3) e z2 à direita (sobretudo etringite-sulfoaluminato tricálcico hidratado).	81
Figura 4.17 – Análise granulométrica do PA.	81
Figura 4.18 – Diagrama para a determinação da pozolanicidade, [5].	83
Figura 4.19 – Microscopia de PA ampliada 500 e 2000 vezes.	83
Figura 4.20 - Análise microscópica de PA ampliado 5000 vezes, e de elementos de PA por zonas: Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5.	84
Figura 4.21 – Areia Normalizada utilizada.	85
Figura 4.22 - Material colocado em repouso (esquerda) e pronto para medição (direita).	87
Figura 4.23 – Misturador mecânico usado do LMEC.	88
Figura 4.24 – Aparelho de Vicat, sonda e molde para determinação da consistência normal do LMEC.	88
Figura 4.25 – Aparelho de Vicat mecânico.	89
Figura 4.26 – a) Resultado final do ensaio do tempo de presa, b) Fendilhação visível com 10% de MSWA e c) 10% de PA.	89
Figura 4.27 – Aparelhos de Le Chatelier com placas de ferro e embebidos em água.	90
Figura 4.28 – Medição da distância entre as agulhas e fervura dos moldes.	90
Figura 4.29 – Amassadura de uma argamassa normalizada.	92
Figura 4.30 - Misturador mecânico e compactador mecânico (60 pancadas num minuto) do LEMC.	92
Figura 4.31 – Equipamento de medição da trabalhabilidade.	93
Figura 4.32 – Provetes prismáticos em água e provetes prontos para ensaio à flexão.	94
Figura 4.33 - Pesagem dos provetes e máquina de ensaio.	94
Figura 4.34 - Ensaio à flexão e meios prismas resultantes.	94
Figura 4.35 – Fim do ensaio à compressão.	95
Figura 4.36 - Resistência à flexão nas argamassas com MSWA aos 29, 90 e 180 dias.	95
Figura 4.37 - Resistência à compressão nas argamassas com MSWA aos 29, 90 e 180 dias.	96
Figura 4.38 - Resistência à flexão nas argamassas com PA aos 7, 28 e 90 dias.	96
Figura 4.39 - Resistência à compressão nas argamassas com PA aos 7, 28 e 90 dias.	97
Figura 4.40 – Carbonatação aos 28 e 41 dias efetivos.	98
Figura 4.41 – Carbonatação.	98
Figura 4.42 - Profundidade de carbonatação média das argamassas.	99
Figura 4.43 - Esquema do funcionamento do método CTH [28].	100
Figura 4.44 – Molde de Cloretos na mesa vibratória.	102
Figura 4.45 – Câmara de saturação.	102
Figura 4.46 – Células para os cloretos e equipamento para o ensaio de migração em regime não estacionário.	103
Figura 4.47 - Medida da profundidade de penetração dos cloretos.	103
Figura 4.48 – Profundidade de penetração de cloretos (parte mais clara).	104
Figura 4.49 – Coeficiente de difusão de cloretos (média de 3 provetes para cada argamassa).	105
Figura 4.50 – Resistividade para argamassas.	106
Figura 4.51 – Esquema da reação álcali-sílica.	107
Figura 4.52 - Compactação da argamassa no molde do ensaio ASR.	108
Figura 4.53 – Equipamento de medição da expansão ASR.	109
Figura 4.54 – Curva expansão vs tempo devido a ASR em MSWA.	110
Figura 4.55 - Curva expansão tempo do ensaio ASR em PA.	110
Figura 4.56 – Expansão final das argamassas depois de 14 dias em solução de NaOH.	111
Figura 4.57 – Agregado (areia) com gel em cima, de um provete de ensaio de ASR (PA20), ampliado 10000 vezes.	112

Figura 4.58 – Espectro de elementos do agregado (areia-z1-esquerda) e do gel (z2-direita) da Figura 4.54.	112
Figura 4.59 - Esquema do ataque pelos sulfatos.....	112
Figura 4.60 –Deflectómetro e provetes em solução de sulfato de sódio.	113
Figura 4.61 – Gráfico Expansão vs tempo do ensaio de resistência aos sulfatos.	115
Figura 5.1 - Índice de atividade pozolânica das argamassas com adições de MSWA e PA aos 28 e 90 dias de idade.	125
Figura 5.2 - Especificação LNEC E- 461 [7].	127
Figura 5.3 – Expansão durante 26 semanas devido a sulfatos, no trabalho de Matos and Sousa-Coutinho [8].....	129
Figura 5.4 – Expansão do presente trabalho até às 14 semanas.	129
Figura 6.1 – Comparação geral de resultados de MSWA.	136
Figura 6.2 – Expansão de um provete com MSWA (de baixo) em relação ao de controlo.....	136
Figura 6.3 – Provetes de controlo.....	137
Figura 6.4 – Provetes com MSWA, com fissuras, bolhas e fragmentação.....	137
Figura 6.5 – Comparação geral de resultados de PA.....	142

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Resultado do teste de lixiviação EN 12457-2 em CF e CV (expressos em mg kg ⁻¹), [19].	10
Tabela 2.2 – Composição química de cimento, cinzas volantes e cinzas scrubber, [37].	13
Tabela 2.3 – Composição química, em percentagem, de cinzas de fundo.	15
Tabela 2.4 - Quantidade de resíduos municipais tratados na UE-27, entre 1995 e 2009, [16].	19
Tabela 2.5 – Resultados da Caracterização geotécnica das escórias da LIPOR [55].	21
Tabela 2.6– Composição química das cinzas de vários clínquers usados por Lam <i>et al</i> [34] (em %).	28
Tabela 2.7– Composição química do cimento, das cinzas de fundo e da escória, [38].	29
Tabela 2.8 – Composição química do cimento e CF usadas por Juric <i>et al</i> [30].	30
Tabela 2.9 – Composição química dos elementos da SBCC, [36].	33
Tabela 3.1 – Composição química elementar de Pellets de acordo com Chandrasekaran <i>et al</i> [1].	47
Tabela 3.2 – Várias Normas para Pellets de madeira [9].	49
Tabela 3.3 – Exemplo da análise de elementos do estudo de Arvelakis and Frandsen [q].	51
Tabela 3.4 – Composição química de cinzas de co-combustão com diferentes biomassas, de acordo com diferentes autores [1,28,40].	51
Tabela 3.5 – Composição químicas das cinzas volantes usadas por Johnson <i>et al</i> [36].	53
Tabela 3.6 – Elementos das cinzas volantes usadas por Johnson <i>et al</i> [36].	54
Tabela 3.7 – Análise de óxidos e perda ao fogo (LOI) das cinzas e do cimento dos estudos de Wang and Baxter [58,59].	56
Tabela 4.1 – Características do cimento utilizado (disponibilizada pela SECIL).	70
Tabela 4.2 – Resultados das resistências das argamassas com 100% de cimento, no ensaio de MSWA e PA, unidades em MPa.	71
Tabela 4.3 - Dimensão característica das amostras em que d(X%) é o diâmetro em que X% das partículas tem dimensão inferior a d.	72
Tabela 4.4 - Dimensão característica das amostras em que d(X%) é o diâmetro em que X% das partículas tem dimensão inferior a d.	76
Tabela 4.5 – Análise química do MSWA.	77
Tabela 4.6 – Análise de sulfatos e cloretos.	77
Tabela 4.7 - Dimensão característica das amostras em que d(X%) é o diâmetro em que X% das partículas tem dimensão inferior a d.	82
Tabela 4.8– Análise química do PA.	82
Tabela 4.9 - Granulometria da areia Normal [6].	85
Tabela 4.10 – Massas volúmicas determinadas para o cimento, MSWA e PA.	86
Tabela 4.11 – Tempos de início e fim de presa.	89
Tabela 4.12 – Expansibilidade das pastas em milímetros.	91
Tabela 4.13 – Composição dos provetes de argamassa.	91
Tabela 4.14 – Trabalhabilidade média de todas as amassaduras de argamassas realizadas para os ensaios deste trabalho.	93
Tabela 4.15 – Profundidade carbonatada de cada espécie de argamassa.	98
Tabela 4.16 – Coeficiente de difusão de cloretos.	104
Tabela 4.17 – Valores de Resistividade para as argamassas.	106
Tabela 4.18 - Expansões médias ao fim de 14 dias.	109
Tabela 4.19 – Expansão aos Sulfatos da argamassa CTL e PA10.	114
Tabela 5.1 – Requisitos químicos dos cimentos [3].	120
Tabela 5.2 – Requisitos químicos das pozolanas (NP 4220) e verificação de conformidade do MSWA e PA.	121

Tabela 5.3 - Dimensão média e característica das amostras em que $d(X\%)$ é o diâmetro em que $X\%$ das partículas tem dimensão inferior a d	121
Tabela 5.4 - Trabalhabilidade média das argamassas.....	122
Tabela 5.5 - Requisitos físicos das pozolanas, [5].....	123
Tabela 5.6 – Resultados e desempenho da resistência à compressão.	124
Tabela 5.7 – Classes de pozolanicidade e respectivas composições do ligante da argamassa normal, [5].	124
Tabela 5.8 – Índices de Atividade das pozolanas e comparação com o mínimo exigido, [5].	125
Tabela 5.9 – Resultados e desempenho do ensaio da carbonatação acelerada.	126
Tabela 5.10 - Relação entre o coeficiente de difusão e a resistência do betão à penetração dos cloretos [10].	126
Tabela 5.11 - Valores do coeficiente de penetração de cloretos em regime não estacionário e respetivo desempenho.	127
Tabela 5.12 – Expansão ASR e respetivo desempenho.....	128
Tabela 5.13 – Expansão e desempenho da expansão em PA10.	128
Tabela 6.1 - Composição química do MSWA usado por vários autores (apenas se apresentam os componentes com relevância).	132
Tabela 6.2 – Desempenhos das resistências mecânicas de betões ou argamassas com adição de MSWA obtidos por vários autores.....	133
Tabela 6.3 – Comparação geral dos Resultados Obtidos.	135
Tabela 6.4 - Composição química do PA usado por vários autores (apenas se apresentam os componentes com relevância), em percentagem.	139
Tabela 6.5 – Desempenhos das resistências mecânicas de betões e argamassas com adição de PA, cinzas de madeira e de co combustão de madeira e Pellets obtidos por vários autores.....	139
Tabela 6.6 - Desempenho relativo à ASR (em termos de expansão) de betões ou argamassas com adição de PA e cinzas de co combustão com biomassa.....	140
Tabela 6.7 – Comparação geral dos resultados obtidos com PA.....	141

SÍMBOLOS, ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS

μm – micrómetro

Ag – Prata

Al – Alumínio

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

As – Arsênio

ASR – Reação álcali-sílica

ASTM – American Society for Testing and Materials

Ba – Bário

BaO – Óxido de bário

Be – Berílio

Bi – Bismuto

C_3A – Aluminato tricálcico

C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico

C_2S – Silicato bicálcico

C_3S – Silicato tricálcico

Ca – Cálcio

CaO – Óxido de cálcio

Ca(OH)_2 – Hidróxido de cálcio

CBFA – Fly ash from co-combustion of coal and biomass. Cinzas volantes de carvão com biomassa de co-combustão.

Cd – Cádmiio

CDR – Combustíveis derivados de resíduos

CEM I 42,5 R – Cimento Portland da classe I 42.5 R

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

CF – Cinzas de fundo

CFA – Coal Fly Ash (cinzas volantes de carvão)

Cl – Cloreto

Co – Cobalto

CO – Monóxido de carbono

CO_2 – Dióxido de carbono

COT – Carbono orgânico totsl

Cr – Crômio

Cr_2O_3 – óxido de cromo

CSH – Gel de Silicato de Cálcio Hidratado
CTL – Controlo (0% de substituição, 100% cimento)
CV – Cinzas volantes
CVE – Central de Valorização Energética
Cu – cobre
Fe – Ferro
Fe₂O₃ – Óxido de ferro
FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
HCl – ácido clorídrico
HF – ácido fluorídrico
Hg – Mercúrio
HgO – Óxido de Mercúrio
K – Potássio
K₂O – óxido de potássio
kg – Quilograma
kpc – kg per capita
LEMC – Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção
Li – Lítio
LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
LOI – Loss of ignition – perda ao fogo
MEV – Microscópio Eletrónico de Varrimento
MPa – Mega Pascal
Mg – Magnésio
MgO – Óxido de magnésio
Mn – Manganês
MnO / Mn₃O₄ - Óxido de manganês
Mo – Molibdênio
MSWA – Municipal solid waste ash: Cinzas de resíduos sólidos urbanos
MSWA10 – Argamassa com substituição de 10% de cimento por MSWA
Na – Sódio
NaCl – Cloreto de sódio
Na₂O – óxido de sódio, teor em álcali.
Na₂SO₄ – Sulfato de sódio.
NaOH – Hidróxido de sódio
Ni – Níquel

NO_x – óxidos nitrosos
° C – Graus centígrados
P₂O₅ – Pentóxido de fósforo
PA – Pellets Ash (Cinzas de Pellets)
PA10 – Argamassa com substituição de 10% de cimento por PA
PAH – Hidrocarbonetos poliaromáticos
Pb – Chumbo
PCDD – Dibenzodioxinas policloradas
PCDF – dibenzofuranos policlorados
P.F. – Perda ao fogo
R 7 – Ensaio de resistência mecânica aos 7 dias
R 28 – Ensaio de resistência mecânica aos 28 dias
R 90 – Ensaio de resistência mecânica aos 90 dias
R 180 – Ensaio de resistência mecânica aos 180 dias
R.I. – Resíduo insolúvel
RSU – Resíduos sólidos urbanos
RU – Resíduos urbanos
S – Enxofre
Sb – Antimônio
Se – Selênio
Si – Silício
SiO₂ – Óxido silício
Sn – Estanho
SO₂ – Dióxido de enxofre
SO₃ – trióxido de enxofre
SO₄ – Sulfato
Sr – Estrôncio
SrO – Óxido de estrôncio
TiO₂ – Dióxido de titânio
Tl – Tálcio
ton – Toneladas
U – Urânio
UE – União Europeia
V – Vanádio

V_2O_5 – Pentóxido de vanádio

w/c – Razão água/cimento

Y – Ítrio

Zn – Zinco

ZnO – Óxido de zinco

1

INTRODUÇÃO

1.1. POLUIÇÃO E RESÍDUOS

A qualidade do ar é essencial para a nossa saúde. No entanto, desde a revolução industrial, a sua qualidade deteriorou-se consideravelmente - principalmente como resultado das atividades humanas.

As atividades industriais desempenham um papel importante no bem-estar económico da população, contribuindo para o crescimento sustentável. No entanto, a civilização e o desenvolvimento vêm com vários impactos negativos sobre a humanidade, como por exemplo, o aumento da produção industrial e de energia, da queima de combustíveis fósseis e o crescimento dramático no tráfego das estradas, que afetam a qualidade do ar, da água e dos solos levando a sérios problemas de saúde humana e animal. Por exemplo, a poluição do ar é cada vez mais a principal causa de doenças pulmonares como a asma - o dobro das pessoas sofrem hoje de asma, em comparação com à 30 anos atrás [6].

Desde o início da década de 1970, a UE tem vindo a trabalhar para melhorar a qualidade do ar, controlando as emissões de substâncias nocivas para a atmosfera, melhorando a qualidade do combustível, e através da integração de requisitos de proteção ambiental nos setores de transporte e energia. Como resultado da legislação da UE, tem-se verificado um grande progresso no combate a gases poluentes atmosféricos, como o dióxido de enxofre, chumbo, óxidos de nitrogénio, monóxido e dióxido de carbono e benzenos. No entanto, apesar da redução de algumas emissões nocivas, a qualidade do ar continua a causar problemas. Obviamente, ainda há muito a ser feito a nível local, nacional, europeu e internacional [6].

A par da melhoria do estilo de vida, a quantidade de resíduos gerados pela sociedade tem crescido cada vez mais, tornando-se a sua gestão, tratamento e deposição um problema grave. A taxa de geração de resíduos sólidos é um fenómeno crescente e é acelerada pelo rápido crescimento populacional e urbanização, desenvolvimento tecnológico e estilos de vida em mudança [1]. Estimativas realizadas em 2012 sugerem que a geração de resíduos sólidos urbanos a nível global excede os 2 mil milhões de toneladas por ano.

Na EU grande parte dos resíduos municipais ou é queimado em incineradores, ou depositado em aterros sanitários (67%), mas ambos os métodos criam danos ambientais [2]. A deposição em aterro não só ocupa mais espaço e terreno, como também polui o ar, água e solo, libertando dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) na atmosfera, produtos químicos e pesticidas na terra e nas águas subterrâneas. Isto, por sua vez, é prejudicial para a saúde humana, bem como para as plantas e animais.

A UE está a apontar para uma redução significativa na quantidade de lixo gerado, através de novas iniciativas de prevenção de resíduos, melhor utilização de recursos (reciclagem e reutilização), incentivando uma mudança de padrões de consumo mais sustentáveis, fazendo com que o aterro

sanitário só seja usado como último recurso. A incorporação de resíduos na fabricação de betão pode fornecer uma solução satisfatória para os problemas colocados pela gestão de resíduos.

1.2. FABRICO DE CIMENTO PORTLAND

O material de construção mais utilizado em todo Mundo é o betão. Anualmente, mais de 1 m³ é produzido, por pessoa, em todo o mundo [16]. Os constituintes básicos do betão são cimento, água, agregados grossos e agregados finos. Entre estes, o maior contribuinte para as emissões dos gases de estufa é o cimento Portland.

Como representado na Figura 1.1, a produção de cimento é um processo multi-plataforma que envolve diferentes atividades. Em primeiro lugar, a matéria prima é condicionada, o calcário e alguns aditivos contendo cálcio (Ca), sílica (SiO₂) e alumínio (Al) são triturados, moídos, secos e misturados. Depois este pó é aquecido num pré aquecedor e pré-calcinador, para iniciar a dissociação de carbonato de cálcio (CaCO₃) em óxido de cálcio (CaO) e CO₂.

O pó é posteriormente queimado num forno para continuar a reação entre CaO e outros elementos para formar silicatos de cálcio e aluminatos, a temperaturas de até 1450°C.

A fase de pré calcinação pode processar cerca de 20 a 40% da matéria-prima antes da etapa de calcinação do forno. Finalmente, a mistura obtida chamada clinquer é arrefecida e moída com gesso ou outros materiais, tais como escória, cinzas volantes, pozolanas, ou resíduos de outras indústrias, tais como materiais de produção de aço ou até mesmo de construção e demolição de materiais. Este material incorporado no clinquer para formar cimento, é triturado e embalado [17].

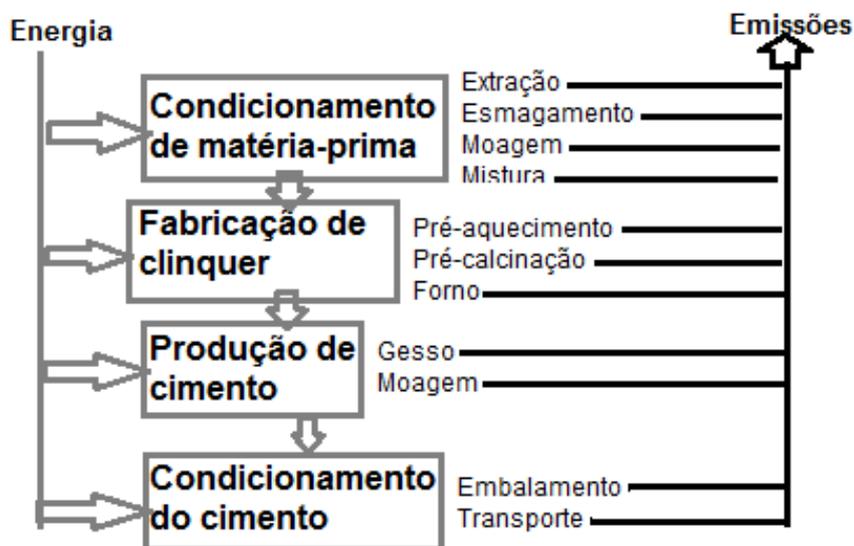


Figura 1.1 – Diagrama de fluxo do processo de fabricação de cimento [17].

A produção de cimento consome enormes quantidades de energia e emite uma grande quantidade de CO₂. A indústria de produção de cimento é a segunda maior fonte de dióxido de carbono industrial: cerca de 960 kg de CO₂ é gerado por cada tonelada de cimento Portland produzido [12]. Uma das vantagens da utilização de cinzas como matéria-prima do cimento é a redução das emissões de CO₂, minimizando assim o efeito do aquecimento global.

Por cada tonelada de Cimento Portland produzido, 1,6 toneladas de calcário são removidas da paisagem. Como uma grande quantidade de energia é utilizada para decompor o carbonato de cálcio

(CaCO₃) em cal (CaO), uma grande quantidade de CO₂ é emitido durante o processo. Como, por exemplo, as cinzas de resíduos sólidos municipais (MSWA) são compostas por cal em vez de carbonato de cálcio, pode-se reduzir a emissão de dióxido de carbono com o seu emprego no betão. Visto que as cinzas de MSWA contêm CaO, SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃, a composição de cinzas volantes e cinzas de fundo é semelhante à composição de matérias-primas para produção de cimento. No entanto, existem alguns problemas técnicos que desencorajam esta aplicação, como o teor de cloretos e alumínio elevados, alterando a qualidade do produto. A alta concentração de metais pesados também será uma preocupação ambiental [12].

É estimado que a indústria cimenteira produza aproximadamente 5% das emissões globais de CO₂ provocadas pelo Homem, um dos principais gases do efeito de estufa.

1.3. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS NO BETÃO

Betão à base de cimento Portland é o mais amplamente utilizado na indústria da construção civil e as adições ou substitutos parciais do cimento tornaram-se uma parte integrante deste, ajudando-o a tornar-se sustentável.

A reciclagem de resíduos industriais em aplicações de engenharia civil sofreu uma evolução considerável ao longo do tempo, contribuindo para uma construção sustentável. Grandes quantidades de resíduos industriais já são atualmente empregues como matéria-prima e como componentes na indústria de cimento, dos quais se salienta: a escória de alto-forno, cinzas volantes, sílica de fumo, cinzas de casca de arroz e escória de metais não ferrosos. No entanto, existem muitos outros por utilizar na indústria dos resíduos, por exemplo, pneus usados, óleos, lodo, pó residual após combustão, borracha, plástico, madeira e sub-produtos da agricultura [4].

O betão sustentável deverá: requisitar muito pouca energia, ser produzido com formação de poucos resíduos, utilizar recursos que existam em quantidades abundantes na Terra, ter uma massa térmica muito elevada, ser produzido com materiais reciclados e produzir estruturas duráveis. O betão sustentável será então produzido à base de cimento Portland, adições pozolânicas/cimentícias siliciosas e adjuvantes que providenciam uma rede porosa refinada e impermeabilidade singular, que asseguram a integridade a longo prazo da construção em betão armado ou pré-esforçado [15].

O uso de certas adições é vantajoso pois melhora as propriedades mecânicas e de durabilidade do betão pelo seu benéfico impacto na microestrutura do material. De facto, a acção sinérgica entre os constituintes deste tipo de betão, conduz a uma baixíssima permeabilidade e porosidade, e ainda a uma elevada resistência aos ataques químicos. As adições ao hidratar, consomem hidróxido de cálcio diminuindo o risco de formação de etringite (resultante da combinação de sulfato com a alumina do cimento ou do agregado, na presença de hidróxido de cálcio e água), assim como o risco de ataque dos álcalis à sílica reactiva do agregado [15].

Este “betão sustentável ou ecológico”, de baixo impacto ambiental, é obtido através da selecção do tipo de cimento, do tipo e dosagem de adições, e deverá também apresentar qualidade adequada à aplicação em questão, e portanto, de acordo com o tipo de obra a realizar [15].

Problemas mundiais com a gestão de resíduos fizeram com que o conceito de utilização de cinzas usado como material de construção seja hoje bastante reconhecido. Atualmente até já existem normas para a aplicação de certas adições em betão como cinzas volantes e sílica de fumo. A reutilização de resíduos como agregado reciclado para produção de betão também é muito interessante, pois reduz o uso de agregados naturais.

O uso correto de adições tem vantagens em termos económicos e técnicos, e melhores propriedades do betão fresco e endurecido tais como:

- Melhoria da trabalhabilidade;
- Facilidade de bombagem;
- Redução de segregação;
- Redução da exsudação;
- Redução da retração plástica;
- Redução da fissuração térmica por controlo do calor de hidratação;
- Significativa redução da permeabilidade.

Além destas vantagens, a substituição parcial do cimento Portland por adições acarreta um menor gasto de energia uma vez que a sua preparação consome muito menos (ou nenhuma, no caso de um subproduto) do que a energia consumida no fabrico do cimento Portland. Assim sendo, uma criteriosa escolha destes materiais torna-se imprescindível [7].

1.4. BIOMASSA E APLICAÇÃO DE CINZAS NO BETÃO

A perspetiva de esgotamento dos recursos fósseis naturais utilizados como combustível (carvão, petróleo e gás natural), bem como os danos ao ambiente provocados pela sua utilização resultou na necessidade de encontrar uma alternativa aos combustíveis fósseis. Uma crescente consciencialização global sobre as questões ambientais está a ser usada como a força motriz por trás do uso de fontes alternativas e renováveis de energia.

A biomassa é considerada a mais promissora fonte de energia renovável [11], embora uma completa avaliação do ciclo de vida possa identificar problemas ambientais relacionados com a plantação, colheita, transporte e processamento que envolvem a utilização desta energia [5].

A biomassa incorpora subprodutos da indústria da madeira, culturas agrícolas, resíduos florestais e madeira. A biomassa pode ser usada para produção de energia, em diferentes escalas, incluindo geração de energia em grande escala, ou projetos de aquecimento térmico de pequena escala em instituições governamentais, educacionais e outras instituições.

Na última década, as preocupações com as emissões de gases de efeito estufa têm suscitado interesse em Pellets de madeira como fonte de energia neutra em carbono. Os Pellets, produzidos a partir da secagem e extrusão destes subprodutos de madeira, são um combustível sólido e uma fonte de energia renovável pertencente à classe da biomassa, tendo a vantagem de serem facilmente armazenados e transportados.

Apesar do processamento de resíduos de madeira ser uma fonte sustentável e renovável de combustível para produção de energia, o processo térmico leva a quantidades significativas de cinzas de madeira como material de desperdício de subprodutos.

As cinzas de biomassa não contêm metais tóxicos, como no caso de cinzas de carvão. Os constituintes formados nas cinzas de combustíveis de biomassa são bastante diversos, dependendo do tipo de biomassa, do tipo de solo e da colheita. Em geral, os maiores elementos inorgânicos formados nas cinzas presentes nos combustíveis de biomassa são cálcio (Ca), potássio (K), sódio (Na), silício (Si) e fósforo (P). Alguns combustíveis de biomassa possuem elevado teor de silício (por exemplo, casca de arroz), enquanto outros possuem elevado teor de metal alcalino (madeira). Enquanto a composição elementar das cinzas é determinada pelos constituintes inorgânicos na biomassa original, a cristalinidade e a mineralogia dependem da técnica de combustão utilizada [9].

A utilização de cinzas de resíduos de biomassa em betão é um meio sustentável para a sua eliminação. De facto, atualmente, a maior parte das cinzas de biomassa produzida é reciclada em florestas ou usada como um complemento para melhorar a alcalinidade do solo, podendo ainda ser rejeitada para

deposição em aterro, na maioria das vezes sem qualquer forma de controlo. Porém o descarte de cinzas de madeira em aterros deve ser devidamente projetado devido à facilidade de contaminação do ar, com partículas finas, pelo vento, que pode causar problemas de saúde respiratórios aos moradores perto do local de eliminação.

Ban and Ramli [3] demonstraram que as cinzas volantes de madeira podem ser utilizadas como material de substituição de cimento para a produção de betão estrutural, com grau aceitável de resistência e durabilidade e Elinwa *et al* [8] analisaram e provaram a sua possível aplicação em betão auto-compactável.

1.5. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma:

- Capítulo 1 (Introdução): faz-se o enquadramento do tema, considerações sobre resíduos, cinzas de biomassa e a sua utilização pela indústria do betão, analisa-se os objetivos e estrutura do presente trabalho.
- Capítulo 2 (Estado da arte do MSWA): apresenta as bases do conhecimento sobre o MSWA, a sua formação, características, gestão e aplicações na construção, nomeadamente em betão.
- Capítulo 3 (Estado da arte de Pellets): aborda o conceito de Pellets e de cinzas de Pellets, as suas características e aplicações de cinzas de Pellets e de resíduos de biomassa em betão.
- Capítulo 4 (Parte Experimental): é feita a caracterização dos materiais utilizados assim como a apresentação das metodologias e dos ensaios praticados para as diferentes argamassas em estudo e resultados obtidos.
- Capítulo 5 (Análise e Discussão de resultados) - avalia o desempenho do material testado com base no resultado dos ensaios, sua interpretação e desempenho face ao material de controlo.
- Capítulo 6 (Conclusões e Desenvolvimentos Futuros) – é feita uma comparação geral de todos os resultados face a parâmetros de durabilidade e de resistência mecânica e referem-se sugestões para futuros desenvolvimentos do tema abordado.

1.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Alhassan, H. M.; Tanko, A. M. - *Characterization of Solid Waste Incinerator Bottom Ash and the Potential for its Use*. International Journal of Engineering Research and Application (IJERA) 2, Issue 4, Julho/Agosto 2012, p.516-522.
- [2] Aubert, J.E.; Husson, B.; Sarramone, N. *Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash*. Journal of Hazardous Materials B136, 2006, p.624-631.
- [3] Ban, C.C.; Ramli, M. *The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: an overview*. Resources, Conservation and Recycling 55, 2011, p.669–685.
- [4] Chandra, Satish. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. Noyes Publications, New Jersey, 1997.

- [5] Chandrasekaran, S.R.; Hopke, P.K.; Rector, L.; Allen, G.; Lin, L. Chemical Composition of Wood Chips and Wood Pellets. *Energy Fuels* 26, 2012, p.4932-4937.
- [6] Comissão Europeia. (http://ec.europa.eu/environment/soil/index_en.htm). Acedido em 22 de Junho de 2013.
- [7] Coutinho, J. Sousa - *CINZA DE CASCA DE ARROZ (RHA) INDUSTRIAL - ENSAIOS*. Porto: FEUP, 2007.
- [8] Elinwa, A.U.; Ejeh, P.S.; Mamuda, A.M. *Assessing of the fresh concrete properties of self-compacting concrete containing sawdust ash*. *Construction and Building Materials* 22, 2008, p.1178–1182.
- [9] Garcia, M.L.; Sousa-Coutinho, J. *Strength and durability of cement with forest waste bottom ash*. *Construction and Building* 41, 2013, p.897-910.
- [10] Goh, S.W.; You, Z. A preliminary study of the mechanical properties of asphalt mixture containing bottom ash. *Can. J. Civ. Eng.* 35, 2008, p.1114-1119.
- [11] Kalemkiewicz, J.; Chmielarz, U. Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 69, 2012, p.109-121.
- [12] Lam, C.H.K.; Barford, J.P.; McKay, G. *Utilization of municipal solid waste incineration ash in Portland cement clinker*. *Clean Techn Environ Policy* 13, 2011, p.607-615.
- [13] Mafalda, Ana Matos. *Estudo de Argamassas com Substituição Parcial de Cimento por Resíduos de Vidro Moídos*. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.
- [14] Park, N.D.; Rutherford, P.M.; Thring, R.W.; Helle, S.S. *Wood pellet fly ash and bottom ash as an effective liming agent and nutrient source for rye grass (*Lolium perenne* L.) and oats (*Avena sativa*)*. *Chemosphere* 86, 2012, p.427-432.
- [15] Pereira, Inês Grijó. *Cinza de Casca de Arroz - uma adição sustentável*. Projeto de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.
- [16] Scrivener, K.L.; Kirkpatrick, R.J. *Innovation in use and research on cementitious material*. *Cement Concrete Research* 38 (2), 2008, p.128–136.
- [17] Usón, A.A.; López-Sabirón, A.M.; Ferreira, G.; Sastresa, E.L. *Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23, 2013, p.242-260.

2

ESTADO DA ARTE DE MSWA

2.1. PROCESSO DE FORMAÇÃO DE MSWA

A incineração é uma solução comum em todo o mundo para gerir o aumento da produção do lixo sólido municipal. Em geral, há dois tipos de instalações de incineração: as de combustíveis derivados de resíduos (CDR) e as de queima em massa. As primeiras envolvem uma triagem dos resíduos sólidos urbanos (RSU) para remover vidros e metais, de modo a obter resíduos com um maior valor calorífico, para serem triturados e incinerados, sendo o calor gerado, recuperado para produzir energia elétrica, térmica ou para cogeração. Por outro lado, o processo de queima em massa consiste em queimar os RSU sem separação ou trituração, tal como são recebidos. No máximo, há uma remoção, e talvez trituração, de alguns objetos muito grandes, que são incompatíveis com os sistemas de manipulação de cinzas da incineradora [58,59].

O MSWA - Municipal Solid Waste Ash, ou seja, as cinzas de resíduos sólidos municipais/urbanos, são provenientes da incineração, em massa ou de CDR, de resíduos sólidos urbanos gerados pelas atividades domésticas, comerciais e de construção de pessoas singulares, que são recolhidos e tratados pelos municípios.

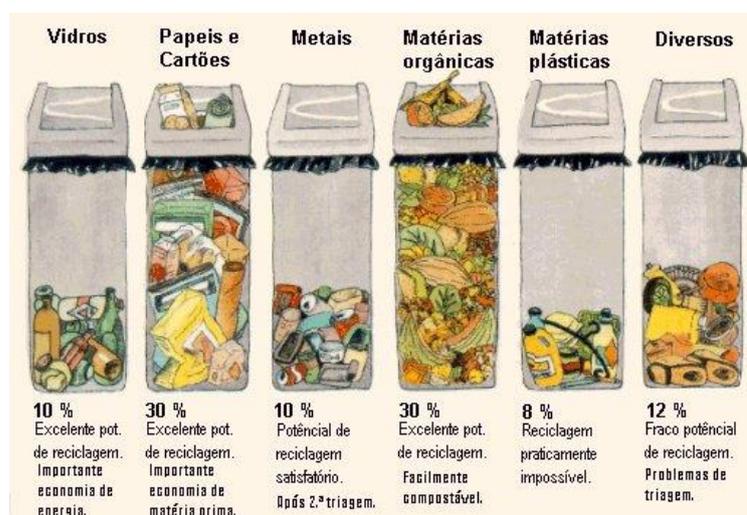


Figura 2.1 – Caracterização ilustrativa dos RSU segundo um estudo da Universidade do Minho [54].

Os resíduos sólidos urbanos produzidos nos municípios da LIPOR, tal como na generalidade das regiões, são constituídos por materiais combustíveis – papel e cartão, materiais fermentáveis, plásticos,

e, em menor percentagem, têxteis e madeira de embalagem – e por uma fração inorgânica – vidro, metais, e outros, entre os quais materiais de construção [55].

As cinzas empregues no presente trabalho provêm da LIPOR – Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto. A Central de Valorização Energética da LIPOR tem uma capacidade diária de 1000 ton de RSU não sujeitos a preparações especiais, sendo por isso designada por central em massa [55].

A Central de Valorização Energética (CVE), situada na Maia, possui como principal objetivo proceder ao tratamento térmico controlado dos resíduos urbanos que não apresentem potencialidades de valorização pelos processos de reciclagem orgânica e multimaterial, recuperando a sua energia endógena para a produção de energia elétrica.



Figura 2.2 – Centro de Valorização Energética (CVE) da LIPOR na Maia, [42].

Os resíduos chegam à Central provenientes dos vários circuitos camarários dos Municípios que constituem a LIPOR e são armazenados numa fossa de receção. Esta tarefa de deposição dos resíduos ocorre no interior de um edifício fechado, mantido em depressão para evitar a propagação de odores, sendo os resíduos posteriormente transferidos pela ação de um pólopo de garras para as duas linhas de tratamento onde são queimados a elevadas temperaturas (1000° C a 1200° C) na presença de excesso de oxigénio [41].



Figura 2.3 – Pólopo de garras da LIPOR, [58].

Deste processo de combustão são libertados gases a elevadas temperaturas que passam por uma caldeira de recuperação de energia, onde o seu calor é aproveitado para a produção de vapor de água, posteriormente transformado em energia elétrica. A Central é autossuficiente em termos energéticos, debitando na Rede Elétrica Nacional cerca de 90% da sua produção, através de um posto de transformação integrado no próprio complexo [41].



Figura 2.4 – Esquema do processo de tratamento de RSU da LIPOR, [55].

Os gases e os materiais inertes resultantes do processo de combustão são submetidos a um rigoroso sistema de controlo e monitorização ambiental. Em primeiro lugar, os gases, são tratados num sistema do tipo semi-húmido, constituído por reatores de grande capacidade, que utilizam uma solução aquosa de hidróxido de cálcio e carvão ativado para remover componentes ácidos, metais pesados, compostos organoclorados e filtros de mangas para reter as partículas [55]. Por outro lado, as cinzas, após um processo de inertização, isto é, mistura com substâncias que evitem o seu posterior arrastamento pelas águas pluviais, e as escórias, têm como destino o confinamento em Aterro Sanitário.

Apesar da incineração reduzir o volume dos RSU e fornecer energia, não pode ser a solução final, visto que são geradas cinzas de fundo e volantes que devem ser eliminadas. As cinzas de fundo (CF) são recolhidas na base da câmara de combustão e consistem num tipo de escória. Contudo, é a fração mais fina, as cinzas volantes, que causam mais problemas a nível ambiental [18].

É preciso ter em atenção que vários resíduos perigosos permanecem após a incineração e que os gases libertados pelos fornos de RSU não podem ser libertados diretamente para a atmosfera sem tratamento, pois, o gás de combustão contém, ou tem potencial para conter as seguintes classes de poluentes [5, 64, 32] :

- Gases ácidos, dióxido de enxofre (SO₂), ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), óxidos nitrosos (NO x);
- Dióxido e monóxido de carbono (CO₂ e CO);

- Metais pesados sob várias formas químicas, por exemplo, chumbo (Pb), cádmio (Cd), tálio (Tl), prata (Ag), níquel (Ni), selênio (Se), antimônio (Sb), crômio (Cr), cobre (Cu) e manganês (Mn);
- Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH);
- Dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados (PCDD e PCDF).

É de salientar que as tecnologias CDR permitem uma maior recuperação de recursos, e maior eficiência de combustão, mas à custa de terreno e custos de capital inicial maior. Acrescente-se que representam uma oportunidade excelente para exploração, atendendo aos seus benefícios ambientais e económicos, pois, a valorização dos CDR vai de encontro aos princípios das políticas energéticas e ambientais europeias e nacionais. Estas políticas assentam na procura de fontes de energia primária, de natureza não fóssil, na redução das emissões de CO₂ e na minimização da deposição de resíduos em aterro. Por outro lado, as tecnologias de queima de massa dependem da dimensão do equipamento.

Em norma, a quantidade de resíduos após incineração é reduzida entre 65 a 80% em massa e 85 a 90% em volume [1,4,10, 34, 49,58, 59, 61]. Consequentemente, principalmente dois subprodutos sólidos são produzidos: cerca de 80-90% são cinzas de fundo (CF) ou escórias, o subproduto mais importante, e o valor restante é atribuído às cinzas volantes (CV) [1,19, 61]. Alguns autores defendem que as CV representam cerca de 3% do total das cinzas dos RSU [2]. No que concerne à LIPOR, a produção de escórias é de, aproximadamente, 200 kg por cada ton de RSU [55].

2.2. CARATERÍSTICAS E CONSTITUINTES DE MSWA

As características e componentes das cinzas dos RSU podem variar consideravelmente em função da matéria-prima dos resíduos, do processo de combustão, do intemperismo ou de qualquer tratamento aplicado às cinzas [29].

Como referido anteriormente, na incineração produzem-se dois tipos de cinzas: cinzas volantes (CV) e cinzas de fundo (CF). As CV da incineração dos resíduos urbanos são finas e normalmente caracterizadas por um elevado teor de cloretos (acima de 10%) e quantidades significativas de substâncias perigosas (metais pesados e compostos orgânicos).

As cinzas de fundo da fornalha ou escórias são removidas a partir do leito da incineradora e têm dimensões mais grosseiras [58] (várias dezenas de milímetros). A quantidade de cloretos e produtos químicos perigosos é geralmente muito mais baixa do que nas CV [4].

Alguns autores verificaram que os elementos presentes em CV apresentam formas mais solúveis que os das CF, ou seja, as CF têm menos probabilidade de lixiviação dos elementos [32]. Na tabela seguinte expõe-se o resultado obtido, num teste de lixiviação, de acordo com a diretiva Europeia de aterro EN 12457-2, a CF e CV de Ginés *et al* [19].

Tabela 2.1- Resultado do teste de lixiviação EN 12457-2 em CF e CV (expressos em mg kg⁻¹), [19].

Elemento	Cinzas de Fundo	Cinzas Volantes	Valores limites [14]		
			Inerte	Não Perigosos	Perigosos
Arsênio (As)	0.01 – 0.05	0.10 – 0.64	0.5	2	25
Bário (Ba)	0.24 – 0.36	18.6 – 32.2	20	100	300

Cádmio (Cd)	0.01	0.05	0.04	1	5
Crômio (Cr)	0.08 – 0.31	1.60 – 3.63	0.5	10	70
Cobre (Cu)	1.02 – 2.61	1.60 – 2.71	2	50	100
Mercúrio (Hg)	< 0.01	0.10 – 0.17	0.01	0.2	2
Molibdênio (Mo)	0.29 – 0.25	0.26 – 3.25	0.5	10	30
Níquel (Ni)	0.06 – 0.10	0.57 – 1.84	0.4	10	40
Chumbo (Pb)	0.05 – 0.10	66.1 - 211	0.5	10	50
Antimônio (Sb)	0.13 – 0.35	0.01 – 0.07	0.06	0.7	5
Selênio (Se)	0.02 – 0.25	0.25 – 3.45	0.1	0.5	7
Zinco (Zn)	0.04 – 0.51	7.90 -100	4	50	200

As cinzas provenientes da incineração dos RSU são uma mistura complexa de vários minerais. Os principais componentes são a sílica (SiO_2), óxido de cálcio (CaO), óxido de alumínio (Al_2O_3) e ferro.

Qualquer que seja a aplicação prevista para estas cinzas, os processos de tratamento terão de existir com maior ou menor grau de complexidade [55]. De entre as opções de tratamento mais usuais destacam-se [67]:

- Recuperação dos metais ferrosos – comum à grande maioria das centrais de incineração;
- Recuperação dos metais não ferrosos – é uma prática crescente devida não só à mais valia que eles próprios representam, mas também aos problemas que lhes estão associados na utilização dos resíduos;
- Compactação – reduz o volume ocupado pelos resíduos e diminui a sua permeabilidade, reduzindo, deste modo, a capacidade de contaminação por lixiviação;
- Classificação – define as características e as propriedades de cada fração, facilitando a gestão do conjunto;
- Maturação – possibilita uma estabilização desejável e necessária das características físico-químicas do material. Por maturação das cinzas entende-se o processo de as deixar ao ar livre, exposta ao vento, chuva e sol, fazendo com que os elementos das cinzas, perigosos ou não, se vão lixiviando.
- Solidificação/estabilização – permitem física ou quimicamente imobilizar os constituintes perigosos através de tecnologias ou processos que utilizam aditivos, ligantes hidráulicos ou betuminosos;
- Vitrificação – consiste em fundir as cinzas a aproximadamente 1300°C , destruindo contaminantes orgânicos, como dioxinas. Os metais pesados são encapsulados na matriz silicosa [58].

2.2.1. CINZA VOLANTE E CINZAS SCRUBBER DE RSU

As cinzas volantes de RSU possuem cor cinzenta e aproximadamente 1-500 micrómetros (μm) de diâmetro [1]. Em relação à forma alguns autores defendem que são finas partículas de forma irregular [43], enquanto outros que as partículas esféricas são comuns, e compostas por alumino silicatos complexos de sódio, cálcio e potássio. O material amorfo e cristalino associado é enriquecido com metais pesados mais voláteis [65].

No entanto, na figura 2.5 pode-se verificar que as cinzas volantes têm várias formas, umas são esféricas (densas ou porosas - cenosferas), outras parecem ter uma forma vítrea e há também partículas alongadas e muito porosas.

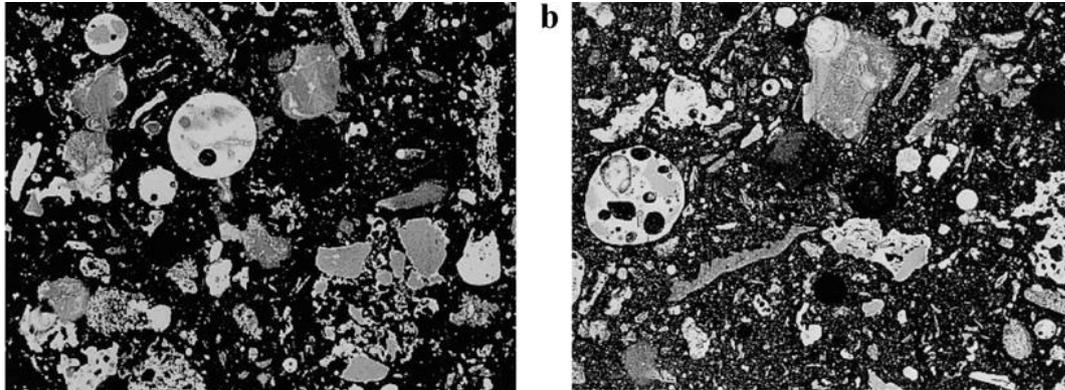


Figura 2.5 – Microscopia de cinzas volantes de RSU (500µm*400 µm), [39].

As cinzas volantes são compostas principalmente por sílica, cálcio, alumina, óxido de ferro e outros óxidos, e são bastante semelhantes aos materiais atualmente utilizados com cimento, como a escória de alto-forno granulada e cinzas volantes de carvão. Por isso, podem ter comportamento pozzolânico e a sua adição ao cimento pode ter um papel benéfico no desenvolvimento da pasta de cimento hidratado [56,57].

Em relação às cinzas scrubber são poucos os autores que as abordam. Algumas pesquisas explicam que a cinza scrubber é recolhida a partir de um filtro de ventilação e contém cinzas sólidas muito finas, cloretos, e alguns compostos orgânicos [37, 35]. Lam *et al* [34] explicam que as cinzas scrubber vêm da remoção da dioxina, da fase gasosa da queima e, devido à sua extrema acidez, deve ser neutralizada através da adição de quantidades substanciais de hidróxido de cálcio e de carbono ativo.

As cinzas scrubber são a maior componente das cinzas volantes (80%), são muito difíceis de vitrificar (fundir numa fase vítrea) para aplicação posterior, pois, têm um alto ponto de fusão (2750°C), não sendo a sua reciclagem viável, ao contrário das cinzas volantes.

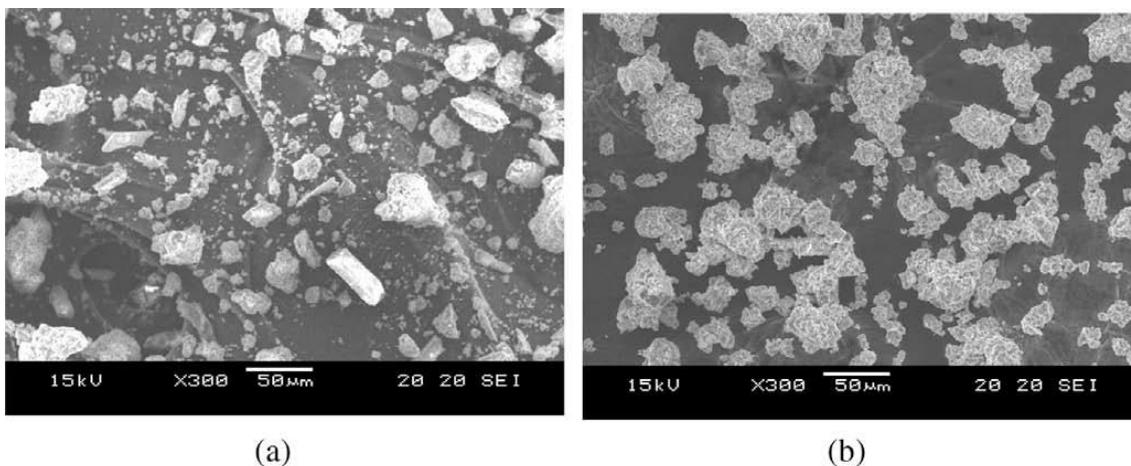


Figura 2.6 - Micrografia eletrônica de (a) cinzas volantes e (b) cinzas scrubber, [37].

Na tabela seguinte podemos analisar a diferença entre a composição química de cimento, cinzas volantes e scrubber, segundo Lee and Li [37] e Ginés *et al* [19].

Tabela 2.2 – Composição química de cimento, cinzas volantes e cinzas scrubber, [37].

Composição Química	Cimento	CV (%)	CV (%)	Cinza scrubber
	Lee and Li [37]		Ginés <i>et al</i> [19]	Lee and Li [37]
Na ₂ O	-	5.9	5.8	2.9
MgO	2.8	1.7	1.38	1.3
Al ₂ O ₃	5.7	-	3.5	6.5
SiO ₂	22.3	12.8	6.35	2.5
SO ₃	-	17.6	4.64	4.1
Cl	-	5.4	8.38	29.0
K ₂ O	-	2.7	4.59	2.4
CaO	62.1	40	23.05	40.4
Fe ₂ O ₃	3.4	1.0	0.63	0.5
HgO	-	0.3	-	1.2
ZnO	1,41	-	-	-

As cinzas volantes e scrubber são consideradas um resíduo perigoso que deve ser devidamente estabilizado antes da sua disposição final em aterro, para evitar a poluição do solo e águas subterrâneas com metais pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, etc) [57,37].

Embora a sua composição varie de acordo com a tecnologia usada no processo de incineração, as CV normalmente apresentam um elevado teor de metais pesados, compostos orgânicos e cloretos. Ao ser vitrificada, a lixiviação da CV é reduzida, tal como a migração de contaminantes em direção ao solo e água subterrâneas. Esta cinza vitrificada pode ser usada em:

- Materiais de construção: cimento, betão, cerâmica, vidro e vidro-cerâmica;
- Base de estradas;
- Aplicações geotécnicas: aterros, taludes e estabilização de solos;
- Agricultura: melhoria de solos
- Blocos para proteção costeira [58,59].

Apesar de produzir bons resultados, este processo de tratamento traz muitos mais custos do que, por exemplo, o tratamento com ligantes betuminosos. Neste caso, forma-se um corpo de imobilização de cimento endurecido, durável, monolítico, que após a hidratação não será facilmente lixiviado.

2.2.2. CINZAS DE FUNDO OU ESCÓRIAS

As cinzas de fundo/escórias apresentam-se como uma massa heterogênea no aspeto e na dimensão dos seus constituintes. São partículas cinzentas escuras, irregulares e porosas [38,25,9], com diâmetro variando entre 0,1 e 100 mm [1] e teor de humidade próximo de 20% [55], que ficam na grelha após a combustão completa.

Nestas cinzas pode-se encontrar vidro, metais magnéticos e paramagnéticos, minerais, cerâmica e materiais não queimados [19]. Geralmente têm uma baixa massa volúmica (2,4 a 2,5 g/cm³) [59] e uma textura áspera da superfície [21].

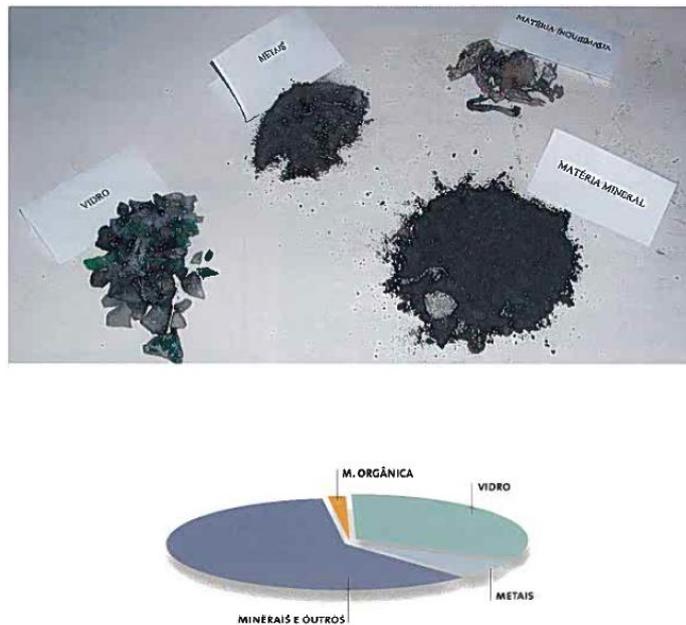


Figura 2.7 – Classificação visual das escórias da LIPOR (análise em massa), [55].

Muller and Rubner [50] através de análise XRD, reportaram que os componentes das CF podem ser divididos essencialmente em seis grupos:

- Silicatos cristalinos numa matriz vítrea: hedenbergite (figura 2.8), ferrohedenbergite, melilita, Wollastonita, quartzo, feldspato;
- Óxidos, às vezes numa matriz vítrea sílica: magnetite (figura 2.9), hematite, periclase;
- Vidro de garrafa, maioritariamente composto por Na₂O, CaO e SiO₂;
- Metais: alumínio, bronze, aço, cobre, zinco;
- Fragmentos de cerâmica: tijolo, gesso, argamassa;
- Componentes de origem orgânica: carvão vegetal, fibras de plantas, polímeros.



Figura 2.8 - Cristais de hedenbergite num agregado de CF, [50].

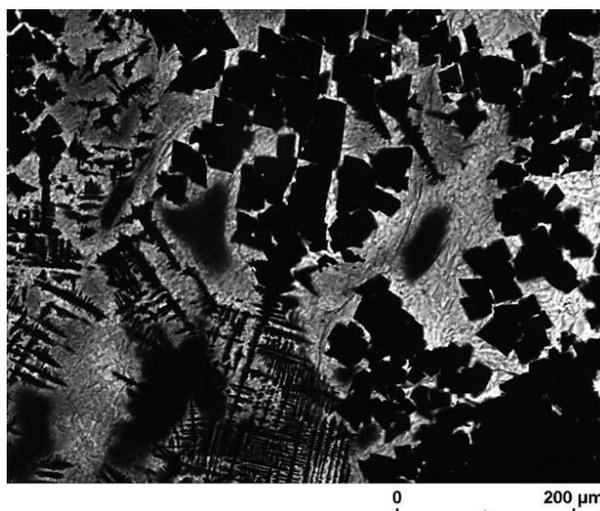


Figura 2.9 - Magnetite embebida num matriz vítrea sílica, [50].

Na tabela seguinte encontram-se as composições químicas de CF dos estudos de Ginés *et al* [19] e de Cioffi *et al* [11].

Tabela 2.3 – Composição química, em percentagem, de cinzas de fundo.

Componentes	CF (%)	
	Ginés <i>et al</i> [19]	Cioffi <i>et al</i> [11]
SiO ₂	49.38	52
CaO	14.68	8.1
Cl	n.d.	-
Fe ₂ O ₃	8.38	5.0
Na ₂ O	7.78	0.5
Al ₂ O ₃	6.58	29.0
MgO	2.32	-
K ₂ O	1.41	0.8

Cu	1.26	-
SO ₃	0.57	0.5
ZnO	0.38	-

A tabela 2.3 sugere que as CF podem ter comportamento pozolânico e a sua adição ao betão pode ter um papel benéfico no desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento hidratado. Assim sendo, uma grande vantagem para a sustentabilidade da indústria de betão pode ser atingida, se as CF da incineração de RSU realmente pudessem ser usadas como adições minerais. Na realidade, segundo Bertolini *et al* [4], estas cinzas estão disponíveis em grandes quantidades, por todo o mundo, e poderão ser convertidas num recurso capaz de produzir betão de qualidade.

As CF recém-extintas mostram uma alta reatividade, devido à sua sílica reativa e cal. No entanto, as propriedades químicas e mecânicas podem mudar em condições naturais. Após um período de intemperismo natural, que dura pelo menos dois meses, a CF é catalogada como resíduo não perigoso de acordo com a Diretiva dos Aterros Europeus, e é considerada adequada para aterro ou reutilização [19].

É de salientar algumas aplicações encontradas na bibliografia para as CF:

- Agregados em trabalhos de pavimentação, incluindo bases granulares e misturas com ligantes betuminosos ou hidráulicos, passeios de pedestres, campos de ténis e estufas [9, 25,33,55];
- Melhoria da qualidade dos solos [1];
- Recobrimento diário dos aterros sanitários [55];
- Agregados em blocos de betão e elementos pré-fabricados ou betonados *in situ* [55];
- Agregados leves artificiais [11].

É de acrescentar que, de acordo com Muller and Rubner [50], através de técnicas de reprocessamento de resíduos, e com os componentes prejudiciais (metais pesados e hidrocarbonetos) abaixo dos limites legais, as cinzas podem ser utilizadas como agregados ou adições minerais em materiais de construção e em cimento.

No entanto, na Europa não se podem usar cinzas volantes com cinzas de resíduos municipais ou industriais como materiais de co combustão, segundo a NP EN 450-1 [28].

2.3. PROBLEMAS RELACIONADOS COM A GESTÃO DE RSU

Os princípios básicos da gestão de RSU em Portugal são: prevenção/redução, reutilização, recuperação de reciclagem (por exemplo, incineração com recuperação de calor) e o poluidor-pagador (poluidor é responsabilizado e arca com os custos resultantes da sua poluição) [46].

A incineração tem sido amplamente aceite e utilizada como um método eficaz de lidar com RSU e torna-se cada vez mais importante para a gestão destes resíduos, e para a quantidade crescente que não pode ser reciclada.

Em países onde a densidade populacional é elevada, e o espaço disponível para disposição é escasso, a incineração é uma técnica comum para o tratamento de resíduos, gerando energia e não provocando problemas de lixiviados.

Saliente-se que os aterros tornam-se cada vez mais difíceis de gerir devido aos altos custos, aos regulamentos mais rigorosos, à diminuição da disponibilidade de terras públicas, e a uma frequente oposição à implantação de novos aterros [50,56].

No entanto, embora a incineração tenha vantagens como a redução do volume de resíduos, a inativação de agentes patogénicos e uma potencial recuperação de energia, também possui desvantagens, como a libertação dos gases poluentes, emissão de odor, geração de cinzas que muitas vezes requerem tratamento antes da sua eliminação, além de ser necessário efetuar-se uma avaliação de risco para a saúde e verificar se estes riscos estão abaixo dos níveis admissíveis [64].



Figura 2.10 – Imagem ilustrativa do impacto ambiental dos RSU, [6].

Concluindo, a deposição em aterro, quer dos resíduos, como das cinzas dos resíduos, cria graves problemas sociais e económicos e possui potenciais efeitos ambientais adversos a longo prazo, por causa da poluição das águas subterrâneas com lixiviados e contaminação dos solos, por isso, as pesquisas sobre o uso de resíduos de incineradoras de RSU na produção de betão é um avanço positivo no desenvolvimento sustentável, salvando recursos naturais, usando matéria-prima a custo zero e diminuindo o volume de resíduos armazenados em aterros [50].

2.4. RSU EM PORTUGAL, EUROPA E NO MUNDO

O exponencial crescimento da população, da urbanização, o desenvolvimento da economia social, juntamente com a melhoria de vida, resultaram num aumento da quantidade de RSU gerados em todo o mundo.

Devido aos recursos terrestres insuficientes, as incineradoras são consideradas em muitos países como a principal tecnologia, para um sistema de gestão de resíduos, capaz de lidar com a crescente procura de tratamento de resíduos sólidos urbanos e industriais em regiões urbanas [8].

A nível mundial, em média, os países desenvolvidos geram 521,95-759,2 kg por pessoa (kpc) de RSU e os países em desenvolvimento normalmente 109,5-525,6 kpc [31].

Estimativas realizadas em 2012 sugerem que a geração de resíduos sólidos urbanos a nível global excede os 2 mil milhões de toneladas por ano, o que é uma ameaça potencial à dilapidação ambiental. Por conseguinte, a gestão de RSU parece ser um dos principais temas de proteção ambiental nos dias atuais e também no futuro [31].

Em Portugal, no ano de 2010, foram gerados mais de 5 milhões de toneladas de RSU [47]. Na figura 2.11 pode-se verificar-se um aumento significativo entre 1995 e 2009.

A deposição em aterro, incineração e reciclagem são os tratamentos mais comuns para os RSU. Em 2010, em Portugal 62% dos RSU gerados foram enviados para aterro sanitário, 19% foi incinerado e o restante foi reciclado e para compostagem. Apesar do aterro ser ainda a prática mais comum, o tratamento de resíduos por incineração tem aumentado [16]. De acordo com os dados disponíveis, de 1998 a 2010 observou-se um aumento da incineração de 100% em Portugal [16].

A geração total de resíduos municipais em 2009, na Europa, variou consideravelmente, indo de 831 kpc na Dinamarca até 316 kpc na República Checa. Estas variações mostram diferenças nos padrões de consumo e de riqueza económica dos países, mas também dependem muito da organização da recolha dos resíduos municipais e do seu tratamento.

Tendo em conta a Figura 2.11, na maioria dos países (23 em 31) a quantidade de resíduos municipais gerados aumentou entre 1995 e 2009. A Noruega, Bulgária e Eslovénia foram os países com maior diminuição de resíduos gerados entre 1995 e 2009.

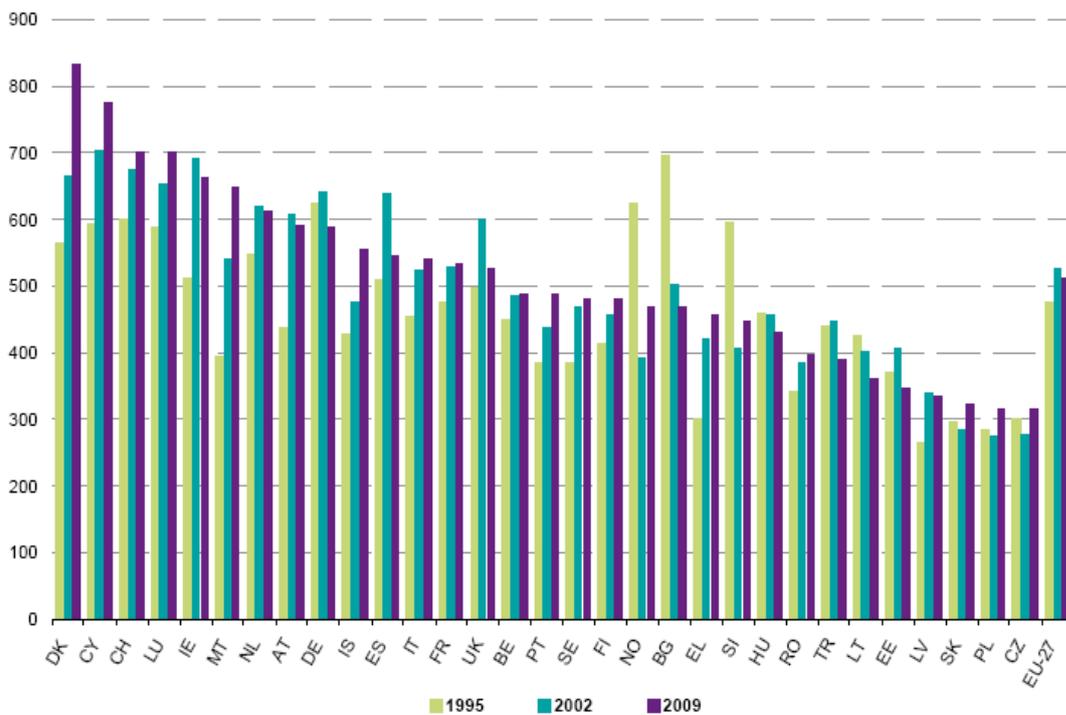


Figura 2.11 – Resíduos sólidos urbanos gerado por país por pessoa, entre 1995 e 2009, [16]

Legenda: DK – Dinamarca; CY – Chipre; CH - Suíça; LU – Luxemburgo; IE – Irlanda; MT – Malta; NL – Países Baixos; AT – Áustria; DE – Alemanha; IS - ; ES – Espanha; IT – Itália; FR – França; UK – Reino Unido da Grã-Bretanha e Irlanda do Norte; BE – Bélgica; PT – Portugal; SE – Suécia; FI – Finlândia; NO - Noruega; BG – Bulgária; EL – Grécia; SI – Eslovénia; HU – Hungria; RO – Roménia; TR - Turquia ; LT – Lituânia; EE – Estónia; LV – Letónia; SK – Eslováquia; PL – Polónia; CZ – República Checa; EU-27 – Europa dos 27.

2.4.1. TRATAMENTO NA EUROPA DE RSU

Em geral, na Europa, os resíduos são tratados de quatro maneiras diferentes: aterro, incineração, reciclagem e compostagem.

A tabela 2.4 mostra a quantidade de resíduos municipais tratados na UE-27, no período compreendido entre 1995 e 2009. A figura 2.12 mostra a quantidade de lixo gerado na UE-27 e a quantidade de tratamento de resíduos nas 4 categorias diferentes.

A categoria “outros tratamentos” foi calculada através da diferença entre a soma da quantidade tratada e da quantidade de resíduos gerada.

Tabela 2.4 - Quantidade de resíduos municipais tratados na UE-27, entre 1995 e 2009, [16].

	1995	2009	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	Change 1995-2009
million tonnes																
Landfill	141	138	140	137	138	139	135	131	124	117	109	108	106	100	96	-32 %
Incineration	31	32	33	34	36	38	39	41	41	43	47	49	50	50	51	63 %
Recycling	22	23	28	30	37	38	40	46	47	49	51	54	57	59	59	172 %
Composting	13	15	16	18	21	27	28	32	34	36	38	40	42	44	45	239 %
kg per capita																
Landfill	296	290	293	285	287	288	278	269	254	239	221	219	213	201	191	-35 %
Incineration	65	66	70	71	76	79	81	85	84	89	95	99	100	99	101	56 %
Recycling	46	48	58	62	77	78	83	95	97	100	105	109	116	118	118	159 %
Composting	28	31	33	37	44	55	58	65	69	74	78	82	85	88	89	224 %

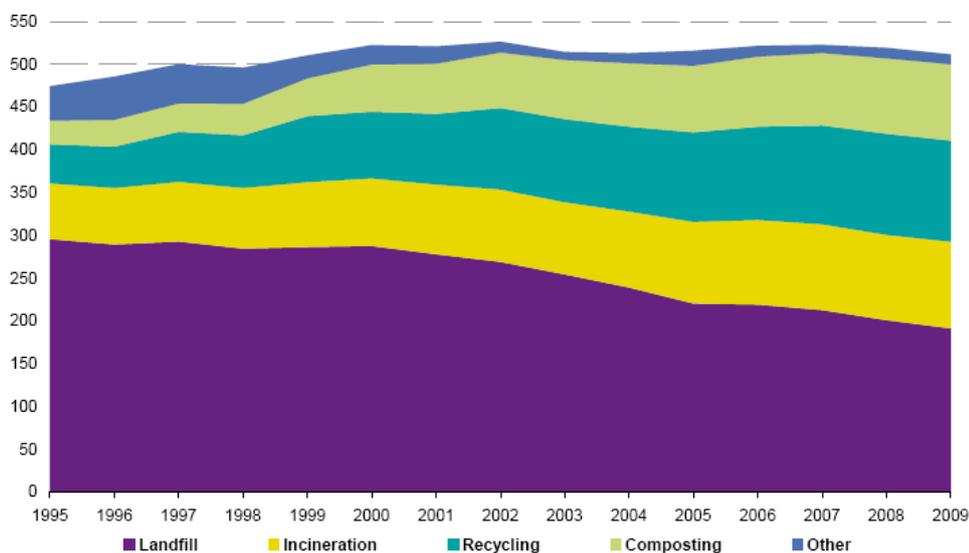


Figura 2.12 - Quantidade de lixo gerado na UE-27 e tratamentos de resíduos, [16].

Legenda: Landfill – Aterro; Incineration – Incineração; Recycling – Reciclagem; Composting – Compostagem; million tonnes – Milhões de tonelada; Change – Mudança; Other – Outros.

Apesar do aumento da geração/produção de resíduos, a quantidade de resíduo enviado para aterro tem diminuído. Os resíduos de aterro na UE-27 diminuíram 32% de 1995 para 2009 [16].

A distribuição de resíduos municipais reciclados aumentou de 11% para 24%. A recuperação de material orgânico para compostagem é o método de tratamento que mais aumentou. Este aumento corresponde a uma taxa de crescimento anual de 9,1%. A reciclagem e a compostagem, juntos atingiram 42% em 2009 e excederam os resíduos para aterro desde 2008 [16].

A Figura 2.13 ilustra a grande diferença entre países, no que concerne ao estado dos sistemas de controlo de resíduos.

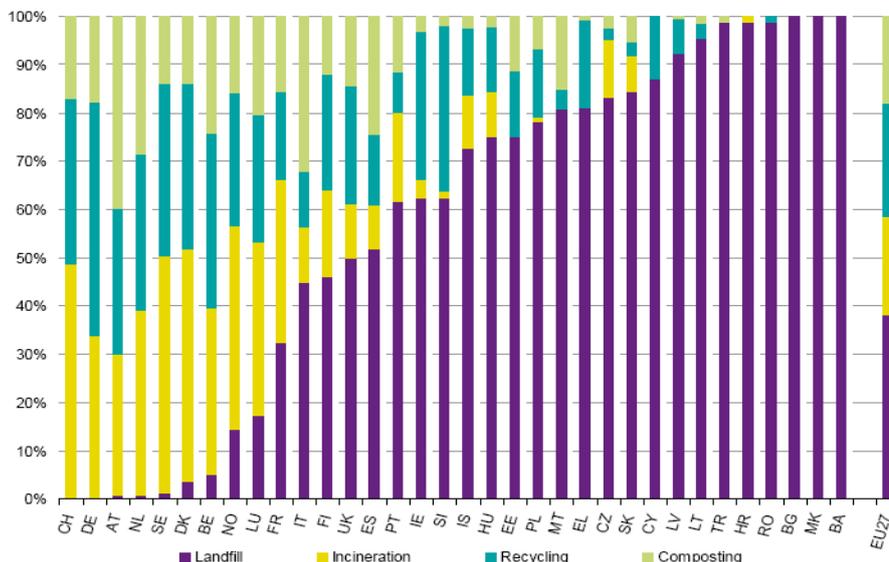


Figura 2.13 - Quantidade de resíduos para aterro, incinerados, reciclados e para compostagem, em 2008, em percentagem, na EU-27, [16].

Legenda: CH – Suíça; DE – Alemanha; AT – Áustria; NL –Países Baixos; SE – Suécia; DK – Dinamarca; BE - Bélgica; NO - Noruega; LU – Luxemburgo; FR – França; IT – Itália; FI – Finlândia; UK – Reino Unido da Grã-Bretanha e Irlanda do Norte; ES – Espanha; PT – Portugal; IE – Irlanda; SI - Eslovénia; IS - Islândia; HU – Hungria; EE – Estónia; PL – Polónia; MT – Malta; EL – Grécia; CZ – República Checa; SK – Eslovaca; CY – Chipre; LV – Letónia; LT – Lituânia; TR - Turquia; HR - Croácia ; RO – Roménia; BG – Bulgária; MK - Macedónia; BA - Bósnia-Herzegóvina; EU-27 – Europa dos 27.

As taxas mais altas de reciclagem são as da Alemanha (48%), Suécia (36%) e Bélgica (36%), enquanto a Áustria (40%) e a Holanda (28%) foram os países com maior quantidade de compostagem.

A Irlanda e a Grécia são os únicos dos antigos estados-membros que não tinham incineradoras em 2009, apesar da Irlanda ter 4% de resíduos incinerados em 2009, que foram atribuídos quase exclusivamente à co-incineração de combustível derivado de resíduos, e também ao uso de madeira como combustível e de óleos e gorduras na obtenção de biodiesel [16].

Para enfrentar as consequências do aterro, os governos europeus incentivam a reutilização de CF como material de construção secundário, tanto para evitar o uso de recursos não-renováveis, como para evitar o excessivo depósito em aterro. Deste modo, a prática mais difundida é a reutilização de CF como substituto agregado para a base de estradas, que está sujeita a requisitos que são definidos por cada país europeu.

Como exemplo, na Holanda, quase 50% das CF de RSU são usadas em aplicações de construção, e percentagens menores são usadas na França e na Alemanha [23]. Na Dinamarca as escórias de incineração, bem como diversos outros resíduos, apresentam taxas de aproveitamento da ordem dos 90%, isto é, praticamente só os rejeitos do tratamento do material são depositados em aterro [55]. No entanto, é necessário ter em conta que algumas cinzas de RSU podem conter concentrações elevadas

de componentes lixiviáveis em água e podem ser classificadas como perigosas. Portanto, as cinzas de RSU devem ser submetidas a uma análise química para determinar se são classificadas como perigosas e para determinar os componentes lixiviáveis [23].

2.5. POSSÍVEIS APLICAÇÕES PARA MSWA

2.5.1. MSWA COMO MATERIAL DE ATERRO

O trabalho de Sarmiento *et al* [55] baseou-se na regulamentação francesa para investigar a aplicação de escórias como material de aterro. Segundo esta regulamentação as escórias são materiais pertencentes à categoria de solos orgânicos e subprodutos industriais.

As escórias, do trabalho de Sarmiento *et al* [55], resultantes da central de incineração da LIPOR, têm sido predominantemente usadas por esta entidade, na realização de acessos e caminhos, bem como na cobertura de alguns RSU depositados em aterro sanitário. Quando devidamente compactadas, estas escórias, apresentam uma elevada capacidade de carga, que as torna, em muitos casos, mais adequadas que alguns solos de empréstimo vulgarmente utilizados nas situações referidas [55].

De modo a avaliar as possibilidades de emprego das escórias da LIPOR, em aterro e na construção rodoviária, Sarmiento *et al* [55] procederam a uma série de ensaios de caracterização geotécnica, cujos resultados se encontram na tabela seguinte.

Tabela 2.5 – Resultados da Caracterização geotécnica das escórias da LIPOR [55].

Classificação	Parâmetros	Ensaio	Resultados		
			Frescas	Maturadas	
Solos	Natureza	Granulometria	< 75 µm	8,2 %	9,7 %
			< 2 µm	51,2 %	50,6 %
		Caraterísticas Argilosas	Azul de Metileno	0,09 %	0,07 %
			Equivalente de Areia	-	55 %
	Mecânicos	Los Angeles	48 %	41 %	
	Proctor normal	γ_{dpn}		16,3 kN/m ³	
		W_{OPN}		17,7 %	
	Estado	Proctor pesado	γ_{dpp}	17,2 kN/m ³	17,8 kN/m ³
			W_{OPP}	14,7 %	14,5 %
			CBR – compactação leve	49 %	56 %
		Índice Portante Imediato	-	40 %	
Rochas		Fragmentalidade	-	2,5 %	

Nesta investigação concluiu-se o subseqüente:

- ✓ Em relação às propriedades gravimétricas, a classificação das escórias da LIPOR ficou comprometida como agregado leve, pois, os valores da massa volúmica e da baridade aproximaram-se dos valores limites;
- ✓ Com as propriedades mecânicas, aferiu-se a partir do ensaio de Los Angeles que as escórias são um material frágil. Os melhores resultados obtidos, por esta pesquisa, com as escórias maturadas mostram que o envelhecimento dos resíduos propicia maior estabilidade do material;
- ✓ O Guia Técnico do LCPC-SETRA [44,45] classifica-as na categoria D₂, de solos insensíveis à água. Este tipo de material é descrito como tendo comportamento semelhante ao dos solos permeáveis e sem coesão, os quais, quando bem graduados e devidamente compactados, evidenciam ótimas capacidades de resistência ao tráfego, isto é, têm características excelentes para utilização na construção de aterros, desde que devidamente maturadas [55].
- ✓ As escórias da LIPOR apresentam características adequadas à sua utilização, desde que sejam cumpridas algumas exigências de caráter ambiental, tais como a sua aplicação em locais não inudáveis e suficientemente afastados de zonas de captação de água [55].

De acordo com o caderno de encargos Tipo Obra, das Estradas de Portugal, – a utilização dos diversos tipos de solos nos aterros baseia-se na classificação unificada dos solos, contida na especificação ASTM D2487 [2]. Segundo esta, as escórias estudadas por Sarmiento *et al* [55] são de classe S5 (CBR \geq 40%), ou seja, um material que se admite em qualquer parte do aterro: na parte inferior, no corpo e na superior.

2.5.2. CINZAS DE FUNDO/ESCÓRIAS NAS CAMADAS DOS PAVIMENTOS DE ESTRADAS

As potenciais consequências ambientais constituem a limitação mais importante no uso de escórias nas camadas dos pavimentos. A lixiviação é uma questão importante nesta aplicação porque os iões de metais pesados podem poluir fontes de água subterrânea. De modo a investigar esta questão, Izquierdo *et al* [26] construíram um troço de estrada (com 5 metros de largura e 3,7 metros de comprimento) com CF e analisaram os elementos da sua lixiviação, tirando as seguintes conclusões:

- ✓ Em comparação com os requisitos regulamentares As, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn tiveram baixas libertações e não devem ser considerados como motivo de preocupação. Isto sugere que estes elementos estão retidos nas cinzas de fundo e não serão facilmente libertados, a menos que as condições de campo sejam modificadas (por exemplo, uma clara diminuição da alcalinidade);
- ✓ A libertação de Cu, Mo, Se e Pb é mais significativa, o que sugere uma certa relevância ambiental destes materiais. E ainda indica que o pH exerce uma influência considerável sobre a valorização de cinzas de fundo. Por conseguinte, um envelhecimento para uma diminuição do pH é essencial e com pouco custo adicional;
- ✓ Cl⁻, F⁻ e SO₄²⁻ são moderadamente libertados e embora não sejam particularmente prejudiciais, os seus lançamentos são suficientemente altos para serem tomados em consideração, uma vez que estas espécies podem atingir os aquíferos;
- ✓ Os lixiviados foram menores do que os máximo permitidos nas normas europeias: EN 12457-2 e EN 12457-3.

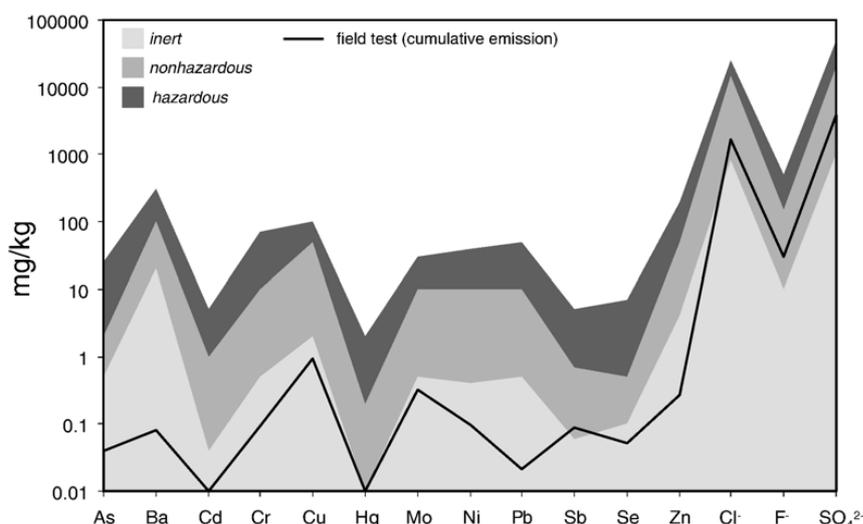


Figura 2.14 – Critérios de aceitação de resíduos para aterro de acordo com RD 2003/33/EC (EU Council, 2003) e comparação com as libertações em campo [26].

Legenda: inert – agregado; field test (cumulative emission) – teste de campo (emissões acumuladas); nonhazardous – não perigosos; hazardous – perigosos.

Devido à baixa densidade e elevada rigidez, as CF tornaram-se amplamente utilizadas como agregado especialmente na construção de estradas sendo o comportamento mecânico aceitável. De acordo com Sarmento *et al* [55], devido às suas características físicas e mecânicas, a utilização mais natural passa pela incorporação nas camadas inferiores, isto é, nas sub-bases e bases rodoviárias.

Note-se que vários estudos apoiam a sua aplicação como substituto de material de base de estradas, de baixo tráfego, tendo sempre em conta a presença de materiais tóxicos, elementos químicos orgânicos e mau cheiros que possam limitar a sua reutilização [23-26,40,55]. Alguns autores recomendam que o uso nas misturas de betuminoso seja limitado a 20%, como ligante ou base, e a 10% na mistura da camada superficial para assegurar um desempenho satisfatório do pavimento [9,25,1,29].

A perspetiva de aplicação de escórias, em sub-bases e bases, como material misturado com ligantes, nomeadamente o cimento, foi abordada no estudo de Sarmento *et al* [55]. Neste estudo realizaram-se dois ensaios de aplicação: no leito de pavimento da estrada e na base do passeio pertencentes a um troço experimental construído junto das instalações da FEUP, como se mostra na figura 2.15. A realização deste projeto envolveu a utilização das escórias no leito de pavimento e na base granular do passeio, em substituição do material granular. O troço foi isolado com um sistema de impermeabilização adequado, de forma que as águas infiltradas e em contacto com as escórias pudessem ser recolhidas e analisadas.

Tecnicamente, a equipa de trabalho deparou-se com um único aspeto negativo: a compactação do material tornou-se extremamente difícil quando a humidade das escórias era muito elevada. Sarmento *et al* [55] recomenda que o teor em água das escórias esteja sempre que possível, próximo do teor ótimo obtido no ensaio de compactação.



Figura 2.15 – Troço experimental no Campus da FEUP (assinalado a verde) [55].

A adequação deste material ficou claramente demonstrada neste troço experimental. Os resultados mecânicos da pesquisa de Sarmiento *et al* [55] permitiram concluir que a valorização das escórias da LIPOR passa necessariamente pela sua maturação, responsável por um acréscimo considerável nas resistências. Os autores indicaram que as escórias deveriam ser convenientemente tratadas e misturadas com ligantes e/ou outros agregados modo a produzir um material com potencial mais elevado.

2.5.3. MSHA COMO AGREGADO EM BETÃO NÃO ESTRUTURAL

Os resultados experimentais de Ginés *et al* [19] confirmam a possibilidade do uso de betão de baixa resistência produzido com CF e CV como agregados, cuja composição química se apresenta nas tabelas 2.2 e 2.3. Neste trabalho as CF foram naturalmente temperadas e chamadas de weathered bottom ash (WBA).

As CV são rotuladas pelos autores de Air Pollution control fly ash (APCFA), ou seja, cinzas volantes de controlo da poluição. Os autores realizaram várias proporções de mistura WBA/APCFA com CEM I 52.5 R. Na figura 2.16 seguinte pode-se observar a granulometria dos elementos usados como agregados.

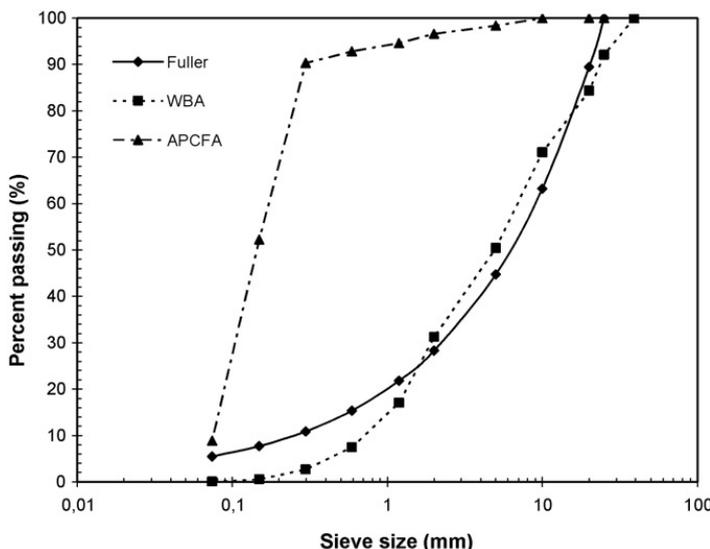


Figura 2.16 – Distribuição da dimensão das partículas de WBA e APCFA comparado com a distribuição de dimensão das partículas de referência (Fuller), [19].

Legenda: Percent passing – passadas; Sieve size – abertura do peneiro.

Na figura seguinte apresenta-se a granulometria das várias misturas efetuadas. Note-se que as misturas 95/5 e 90/10 são as que mostram uma distribuição de partículas mais similar à de referência.

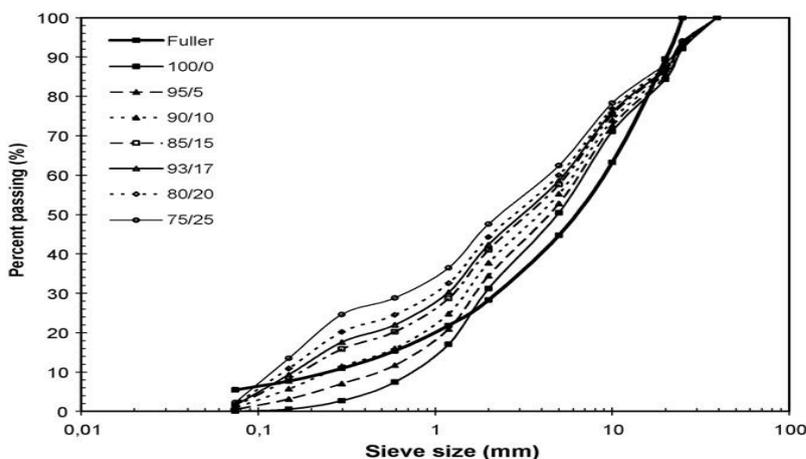


Figura 2.17 – Comparação da distribuição da dimensão das partículas das diferentes misturas de betão, com WBA e APCFA, com a curva de referência (Fuller), [19].

Legenda: Percent passing – passadas; Sieve size – abertura do peneiro.

No que concerne à resistência mecânica, pode-se verificar na figura 2.18 que as misturas 95/5 e 90/10 têm o maior valor de resistência à compressão, 4 MPa abaixo do obtido com o betão de controlo, de acordo com os autores. Observe-se também que a resistência mostra uma queda linear à medida que a porção de APCFA vai aumentando.

No entanto, a resistência à compressão com 100% de WBA é mais baixa que o esperado, considerando a tendência do gráfico. De acordo com Ginés *et al* [19] pode-se explicar porque esta mistura não tem uma granulometria extensa e não existe reação pozolânica entre a portlandite da APCFA e os silicatos da WBA, que aumenta a resistência à compressão devido à formação de pastas hidratadas.

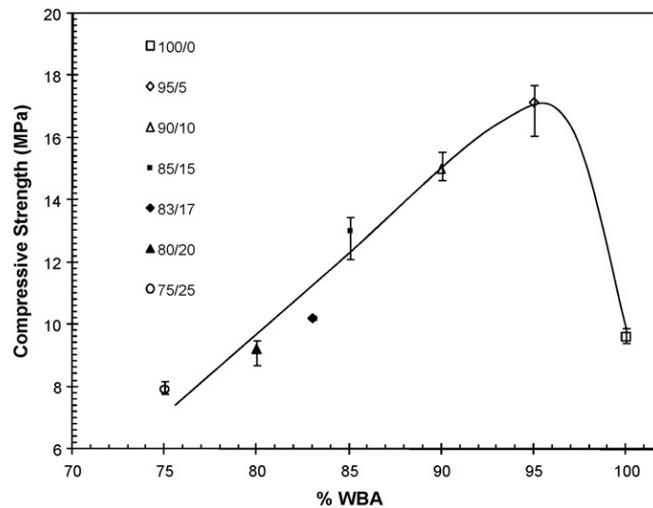


Figura 2.18 – Relação entre resistência à compressão e percentagem de CF/CV como agregado [19].

Os resultados de dois ensaios de lixiviação diferentes exibiram que modelos com menos de 10% de APCFA são ambientalmente adequados. Portanto, segundo estes investigadores a substituição de agregados no betão, com WBA e APCFA a 95/5% e 90/10% podem ser adequadas para betão pré-fabricado não-estrutural.

2.5.3.1. Cinzas de fundo ou Escórias como agregado em betão não estrutural

As CF foram utilizadas em estudos como agregados de betão [1,11,50,55], mas a reação expansiva indesejável de alumínio, com emissão de hidrogénio, foi relatada como uma das principais causas da danificação e fragmentação progressiva do betão [4,11].

Depois de colocar e compactar o betão, o hidrogénio é aprisionado no material fresco, produzindo uma rede de bolhas, que leva a uma redução significativa da força e ao aumento da permeabilidade do betão endurecido [4].

Um exemplo desta utilização é o estudo de Sarmiento *et al* [55] onde se detetou problemas de instabilidade dimensional em alguns dos provetes, levando inclusivamente à desintegração dum provete compactado com escórias frescas (figura 2.19), e a uma evolução atípica das resistências com a idade comprometendo a sua aplicação no betão. Concluiu-se que as escórias à saída da Central não apresentam as características necessárias para utilização como agregado em misturas de betão.



Figura 2.19 – Aspeto de um provete de betão de escórias da LIPOR [55].

As escórias devem ser melhoradas, à semelhança do que se faz com agregados naturais, muitas vezes britados e lavados. Esta fase de melhoria é noutros países, normalmente realizada em unidades de tratamento e valorização de escórias, produzindo um material com características mais adequadas à construção civil e obras públicas [55].

Consoante o nível de exigência da aplicação prevista, Sarmiento *et al* [55] afirmou que este tratamento pode ir desde a simples separação dos metais ferrosos e não ferrosos (prováveis responsáveis pela excessiva fendilhação ocorrida) até à lavagem do material para remoção de alguns sais que se podem apresentar em quantidades nefastas.

Do ponto de vista granulométrico, Sarmiento *et al* [55] reconhecem a vantagem associada à remoção da fração fina (partículas que passam através do peneiro de 75 μm de abertura), caracterizada por uma capacidade de absorção de água muito elevada que provoca o aumento significativo da água de amassadura, e, portanto a diminuição da resistência.

Outro exemplo da aplicação de CF como agregados em betão é o estudo de Muller and Rubner [50] que analisou 3 grupos de betão: um após semanas de armazenamento, outro conservado a 40°C com 99,9% de HR durante 9 meses e o último exposto ao meio ambiente ao longo de 8 anos em que se observou a reação de alumínio e ASR. Este estudo será abordado nas considerações finais.

2.5.4. MSWA COMO SUBSTITUTO PARCIAL DA MATÉRIA PRIMA DO CLÍNQUER

Um método de reciclagem das cinzas de incineração de RSU é substituir a matéria prima do clínquer, para a produção de cimento, tirando proveito dos elevados teores de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO .

O cimento Portland é obtido a partir de uma mistura devidamente proporcionada de calcário ou cré (CaCO_3), argila ou xisto argiloso (silicatos de alumínio e ferro) ou a partir de margas ou calcários margosos (margas-mistura de materiais calcários e argilosos) e, eventualmente, uma ou outra substância apropriada rica em sílica, alumina ou ferro, reduzida a pó muito fino, que se sujeita à ação de temperaturas da ordem de 1450°C, obtidas geralmente em fornos rotativos.

Àquelas temperaturas as matérias - primas reagem entre si, no que são ajudadas pela fase líquida obtida pela fusão de cerca de 20% da matéria - prima (clínquerização), originando novos compostos. Em virtude destes fenómenos químicos e físicos, os produtos da reação, ao arrefecerem, aglomeram-se em pedaços com dimensões variáveis, chamados clínquer. Os duros nódulos de clínquer são depois

arrefecidos e moídos simultaneamente com uma pequena percentagem de gesso até se obter uma granulometria muito fina.

Portanto, os resíduos de materiais com CaO, tais como, cinzas provenientes da incineração de RSU podem reduzir as emissões de CO₂, provenientes da fabricação de cimento Portland, reduzindo o uso de calcário, substituindo-o por materiais ricos em CaO em vez de CaCO₃ [34].

Como exemplo, o estudo de Lam *et al* [34] empregou cinzas da incineração de RSU como parte da matéria-prima do clínquer para produção de cimento. Os autores misturaram CF, CV e CV pré-lavadas com água, com a matéria-prima do clínquer num forno de laboratório a 1400°C e concluíram que para realizar esta substituição é necessário proceder a um pré-tratamento das cinzas, de modo a remover cloretos, sulfato de fósforo, sal alcalino, e metais pesados, melhorando a possibilidade de utilização das cinzas e reduzindo o impacto ambiental.

Tabela 2.6– Composição química das cinzas de vários clínquers usados por Lam *et al* [34] (em %).

Type	OPC	BA2C	BA4C	BA6C	BA8C	FA2C	FA4C	FA6C	FA8C	FAW2C	FAW4C	FAW6C	FAW8C
Al ₂ O ₃	5.13	5.53	5.53	5.56	5.38	5.07	5.12	5.08	5.23	5.34	5.57	5.46	5.83
SiO ₂	23.3	22.6	22.4	22.2	23.0	23.8	24.4	24.4	24.8	23.9	23.8	24.0	24.0
CaO	66.2	65.0	64.9	64.5	64.8	64.8	64.2	64.2	63.7	64.9	64.6	64.4	64.1
Fe ₂ O ₃	3.53	3.74	3.62	3.71	3.42	3.58	3.91	3.61	3.48	3.68	3.65	3.89	3.61
P ₂ O ₅	0.17	0.40	0.57	0.94	1.27	0.41	0.39	0.44	0.50	0.28	0.36	0.39	0.40
SO ₃	0.27	0.13	0.18	0.19	0.23	0.11	0.14	0.15	0.17	0.12	0.14	0.20	0.24
Cl	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0.03	0.04	0.04	0.05
MgO	0.83	0.56	0.60	0.54	0.63	0.72	0.64	0.66	0.71	0.71	0.61	0.68	0.70
Free lime	0.61	0.98	1.04	1.23	2.31	1.37	1.64	2.01	2.55	0.49	1.41	1.19	1.55
Total alkali	0.23	0.80	0.78	0.98	0.94	0.17	0.25	0.36	0.29	0.34	0.36	0.43	0.61
Effective C ₃ S	50.0	46.4	46.6	46.0	37.9	37.8	29.1	28.2	19.6	39.5	33.6	32.1	27.0
C ₂ S	27.3	26.4	25.6	24.7	29.7	35.3	42.5	42.1	48.2	36.9	38.1	40.5	43.2
C ₃ A	7.62	8.33	8.54	8.44	8.48	7.38	6.94	7.36	7.97	7.91	8.59	7.88	9.34
C ₄ AF	10.8	11.4	11.0	11.3	10.4	10.9	11.9	11.0	10.6	11.2	11.1	11.8	11.0

Legenda: OPC – cimento Portland; BA2C - cimento com 2% de substituição de CF; FA2C - cimento com 2% de substituição de CV; FAW2C - cimento com 2% de substituição de CV lavadas.

Lam *et al* [34] verificaram que com a adição de até 6% de CF em clínquer a composição química é aceitável comparada com o clínquer de cimento Portland de controlo e que as CV têm C₃S mais baixo do que o esperado, enquanto as CV lavadas têm este valor mais alto. Os autores explicaram isto devido ao fato dos cloretos terem sido removidos durante o processo de lavagem e o conteúdo em fósforo ser muito baixo. É de salientar que conseguiram estabilizar os metais pesados na matriz cimentícia.

2.5.5. MSWA COMO SUBSTITUTO PARCIAL DE CIMENTO EM ARGAMASSAS E BETÃO NÃO ESTRUTURAL

O estudo de Bertolini *et al* [4] descreve o efeito da substituição do cimento Portland por CF e CV, em que as CV foram lavadas para reduzir o teor de cloretos (no início mais de 10%) e as CF foram sujeitas a moagem seca e húmida.

Tendo em conta a figura 2.20, Bertolini *et al* [4] com os resultados do ensaio de resistência à compressão, concluíram que a substituição de 30% de cimento por CF, após moagem húmida, são uma

atrativa adição mineral para produção de betão, prevenindo o aprisionamento das bolhas de hidrogénio da reação catódica das partículas de alumínio metálico contidas nas CF.

Quando a CF foi adicionada depois da moagem seca, a resistência e a durabilidade do betão foram negativamente afetados pelo aprisionamento de bolhas de gás.

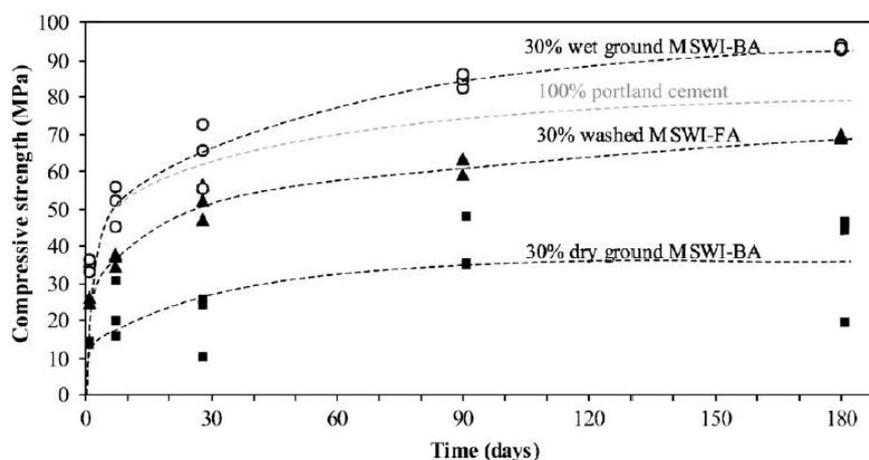


Figura 2.20 – Resultados do ensaio da resistência à compressão da experiência de Bertolini *et al* [4] com cinzas de RSU.

2.5.5.1. Cinzas de Fundo Como Material De Substituição Parcial de cimento

Lin and Lin [38] usaram CF de Taiwan, que foram temperadas com água, após serem retiradas impurezas grosseiras. Prepararam uma escória fundida a 1400°C a partir das CF durante 30 minutos, adicionaram água para obter escória fina e moeram no moinho de bolas.

Na tabela seguinte apresenta-se a composição química dos elementos usados por Lin and Lin [38] nas pastas, verificando-se que a percentagem mais alta, em todos os elementos, é a de sílica e de óxido de cálcio.

Tabela 2.7– Composição química do cimento, das cinzas de fundo e da escória, [38].

	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	pH
Cimento	20.5	62.5	6.5	3.2	<0.01	<0.01	0.95	<0.01	-
CF	25.6	26.1	6.33	10.33	3.92	3.92	0.82	0.47	12.2
Escória	31.07	26.44	8.81	11.21	2.39	2.39	1.4	0.09	9.6

Ao efetuar o ensaio de resistência à compressão nas pastas, Lin and Lin [38], concluíram que a resistência inicial das pastas testadas diminuiu com o aumento dos níveis de reposição de escórias. Porém, provaram que as pastas com escórias em idades mais avançadas mostraram propriedades

semelhantes à pasta de controlo. Sugeriram também que os iões amorfos ativos (Si, Al) reagiram com os produtos de hidratação, Ca(OH)_2 formando CSH, aumentando a resistência tardia.

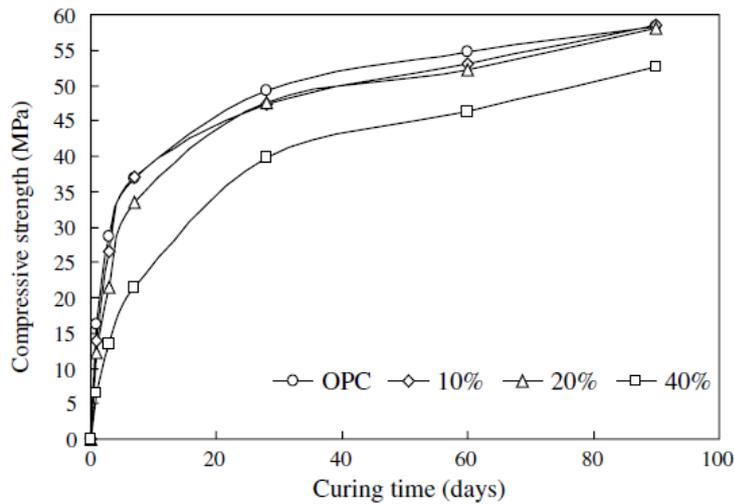


Figura 2.21 – Resistência à compressão das pastas de cimento com escória de cinzas de fundo e da pasta de control (OPC), [38].

Legenda: Compressive strength – Resistência à compressão; Curing time (days) – tempo de cura (dias).

Para finalizar, além das suas reações pozolânicas tornarem possível o uso da escória como substituto de cimento, esta continha bastante quantidade de vidro e de acordo com Lin and Lin [38], os metais pesados foram imobilizados (vitrificados), sendo esta pasta altamente resistente à lixiviação.

Outro exemplo de um estudo que substituiu cimento com CF é o de Juric *et al* [30] que concluíram que substituir até 15% de cimento por CF e usar em aplicações de betão de baixa resistência é uma opção viável. Na tabela 2.8 encontra-se a diferença em termos de composição química das CF usadas pelos autores e o cimento.

Tabela 2.8 – Composição química do cimento e CF usadas por Juric *et al* [30].

Óxido	CEM I 42.5 R (%)	CF (%)
SiO_2	22,3	24
Al_2O_3	5,83	14,8
Fe_2O_3	2,17	2,7
CaO	60,81	39
MgO	2,82	1,7
Na_2O	0,34	0,9
K_2O	0,72	0,2
SO_3	2,75	-

Juric *et al* [30] empregaram substituições de 5 a 40% de cimento por CF obtendo as resistências à flexão e compressão apresentadas na figura 2.22 e 2.23. Aos 28 dias, a resistência à flexão e compressão diminuem linearmente 0,03 e 0,02 MPa, por ponto percentual de CF, respectivamente.

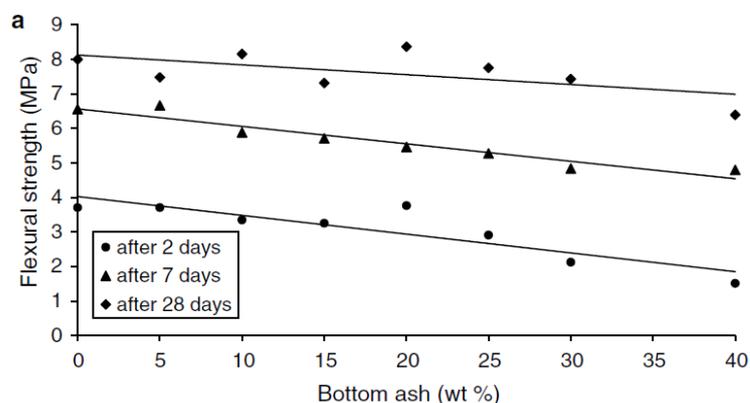


Figura 2.22 – Resistência à flexão da argamassa com diferentes percentagens de substituição de CF [30].

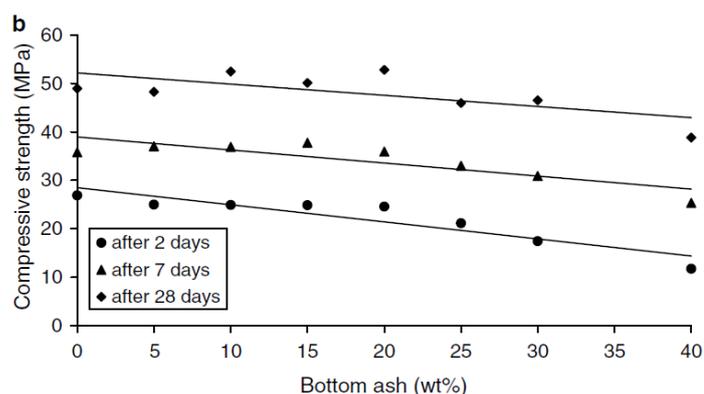


Figura 2.23 – Resistência à compressão da argamassa com diferentes percentagens de substituição de CF [30].
Legenda: after 2 days – após 2 dias; Flexural strength - Resistência à flexão; Compressive strength – Resistência à compressão.

Do exposto Juric *et al* [30] afirmaram que a CF desenvolve resistência em idades mais tardias do que o CEM I 42.5 R, sendo uma possível explicação a quantidade de CaO ser insuficiente para formar todos os compostos cimentícios. Tendo em conta a NP EN 197-1 [27] só as substituições a partir de 30% não obtiveram os 20 MPa requeridos nos dois primeiros dias da argamassa com substituição de cimento.

2.5.5.2. Cinzas Volantes como Material de Substituição de Cimento

Vários estudos consultados concluem que as CV têm boa qualidade química e física, o que torna a sua reutilização como substituição parcial do cimento, em misturas de betão, potencialmente viável [12,57,58, 68].

Para evitar o aterro de CV Shi and Kan [56] misturaram estas cinzas com cimento, de forma a imobiliza-las e diminuir as consequências da lixiviação. Este estudo aborda propriedades físicas, como a consistência e o tempo de presa da argamassa com CV.

Na figura 2.24 ilustra-se os resultados obtidos por Shi and Kan [56] acerca destas propriedades, cujos testes foram realizados de acordo com a Norma Nacional Chinesa GB/T 1346-2001.

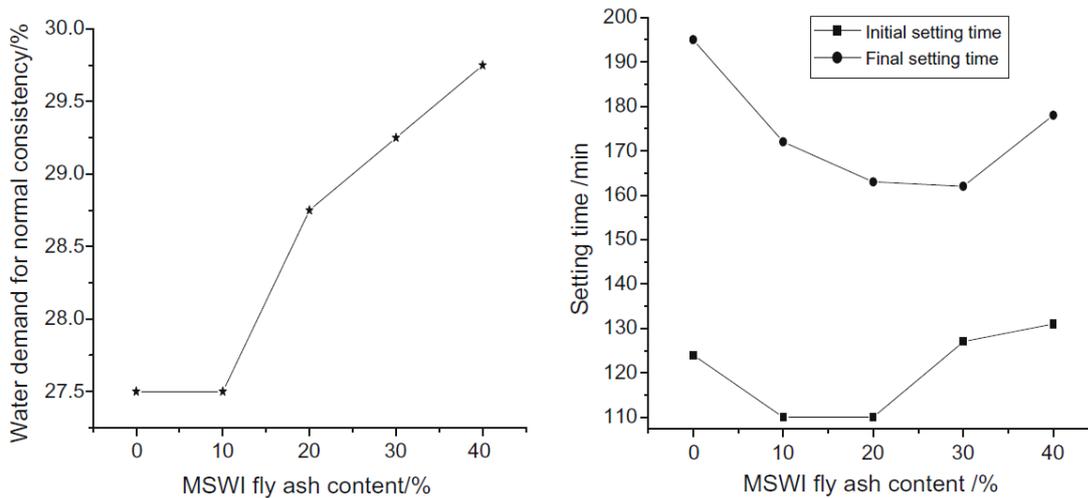


Figura 2.24 - Efeito da CV na consistência do cimento e no tempo de presa [56].

Legenda: Water demand for normal consistency – Necessidade de água para consistência normal; MSWI fly ash content – conteúdo de CV da incineração de RSU; Setting time – tempo de presa.

Shi and Kan [56] assumiram que as CV aumentam ligeiramente a necessidade de água para uma consistência normal. Em relação aos tempos de presa, quando a percentagem de substituição é menor que 30%, o tempo de início e fim de presa é menor que o de controlo e com mais de 30% de CV, o início de presa é mais tarde do que o de controlo mas o fim de presa mais cedo.

O resultado da resistência à compressão e flexão é apresentado na figura 2.25, em que o cimento usado foi Portland classe P II 52.5. Shi and Kan [56] observaram que a resistência diminui à medida que se aumenta o conteúdo de CV. Contudo, para uma substituição de 10% a resistência é comparável à de controlo aos 28 e 60 dias, ultrapassando-a aos 120 dias, sendo esta substituição ideal neste caso.

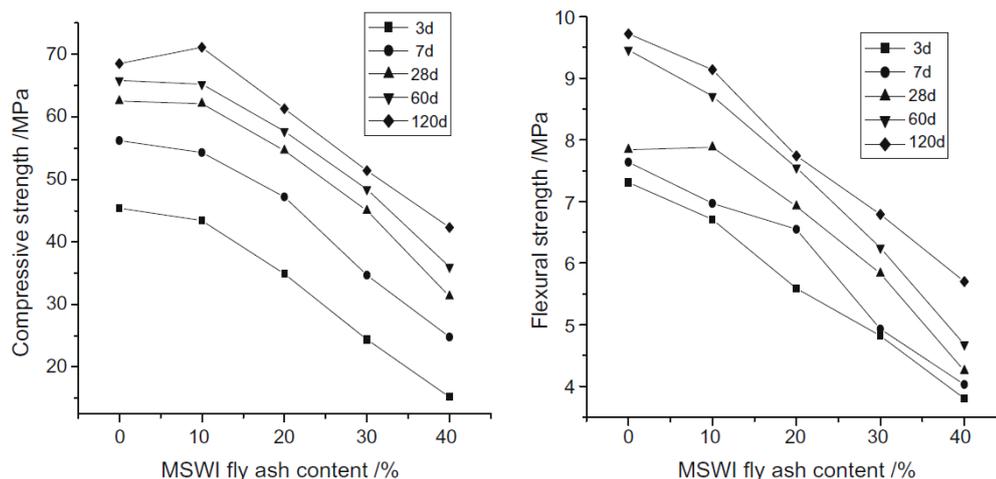


Figura 2.25 – Efeito da CV de RSU nas propriedades mecânicas de argamassas, [56].

Para melhorar a aplicação de CV Lee *et al* [36] misturaram-nas com cinzas scrubber. Posteriormente adicionaram resíduos de vidro a esta mistura, e fundiram estes materiais a 1400°C, num forno elétrico, formando uma escória vítrea. Ao betão realizado com esta escória os autores chamaram de slag blended cement concrete (SBCC). A tabela 2.9 mostra as diferentes composições químicas dos vários elementos da SBCC.

Tabela 2.9 – Composição química dos elementos da SBCC, [36].

Constituintes químicos	Cimento	CV	Scrubber	Mistura de cinzas	Resíduos de vidro	Escória modificada
Na ₂ O	-	5,86	2,89	3,06	10,72	1,66
MgO	2,79	1,66	1,26	0,87	1,18	1,57
Al ₂ O ₃	5,74	-	6,50	5,85	3,38	16,06
SiO ₂	22,31	12,81	2,49	6,09	71,81	35,09
SO ₃	-	17,62	4,11	4,49	-	-
Cl	-	5,41	29,03	26,63	-	0,04
K ₂ O	-	2,71	2,40	3,55	1,11	-
CaO	62,1	40,02	40,43	40,49	10,44	38,68
Fe ₂ O ₃	3,36	1,04	0,50	0,46	-	2,36

A figura 2.26 mostra os resultados do ensaio da resistência à compressão. A evolução da resistência à compressão da SBCC foi mais lenta que a de control do 1º ao 14º dia. Quanto maior a razão água/cimento, mais a resistência se desenvolve lentamente. Lee *et al* [36] concluíram que a escória modificada é pozolânica.

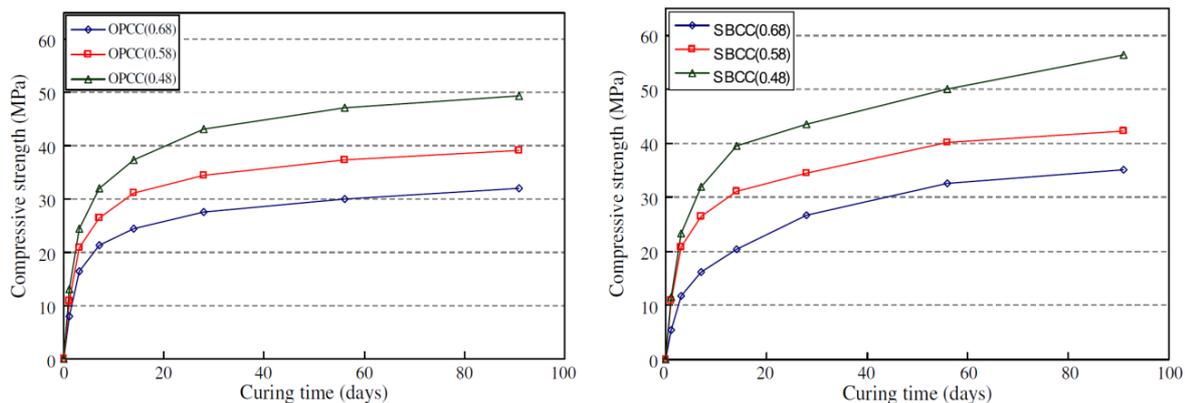


Figura 2.26 – Evolução da resistência à compressão no tempo de betão de controlo, com cimento Portland (esquerda) e no SBCC (direita), para diferentes razões água cimento [36].

Legenda: Compressive strength (MPa) – Resistência à compressão; Curing time (days) – Tempo de cura (dias); (0.68),(0.58),(0.48) – razão água/cimento; OPCC (Ordinary Portland cement concrete - betão com cimento Portland comum).

A toxicidade de lixiviação de metais pesados, em betão com CV, é muito mais baixa do que a do limite regulamentar em todas as idades de testes realizados [3,69,52]. No entanto, tendo em conta todos os estudos verificados, para a produção de clínquer de cimento de boa qualidade, a percentagem de substituição de CV da incineração de RSU não deve ser mais que 30 % [69].

Embora obtendo bons resultados, esta solução de fundir as cinzas a 1400°C, não parece ser economicamente viável, devido ao elevado gasto de energia.

2.6. APLICAÇÃO DE MSWA EM BETÃO ESTRUTURAL: CONSIDERAÇÕES FINAIS

As CF têm sido usadas como agregado em betão mas reações expansivas, frequentemente relacionadas com a presença de alumínio ou compostos de alumínio têm sido reportadas, danificando progressivamente o betão. [4]

De acordo com Muller and Rubner [50], o principal mecanismo que afeta a durabilidade do betão com CF é a reação expansiva de alumínio com a pasta de cimento, em meio alcalino, que forma hidróxido de alumínio e aluminato de cálcio hidratado, provocando fissuração, quer nas amostras de campo, quer nas de laboratório como se pode ver da figura 2.27.

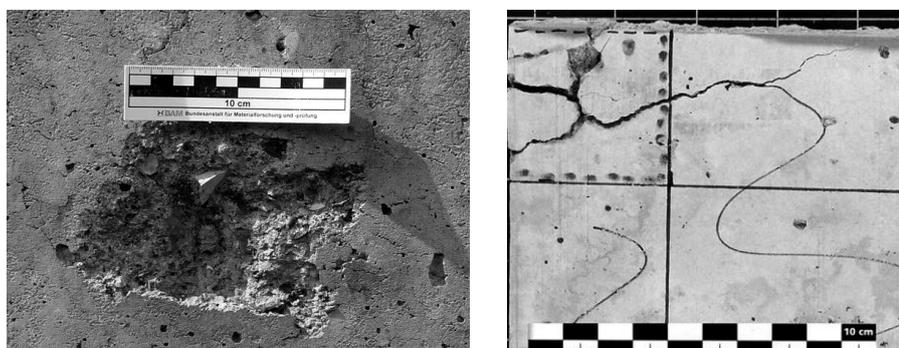


Figura 2.27 – Fragmentação à superfície do betão exposto em meio ambiente (esquerda) e em laboratório (direita), [50].

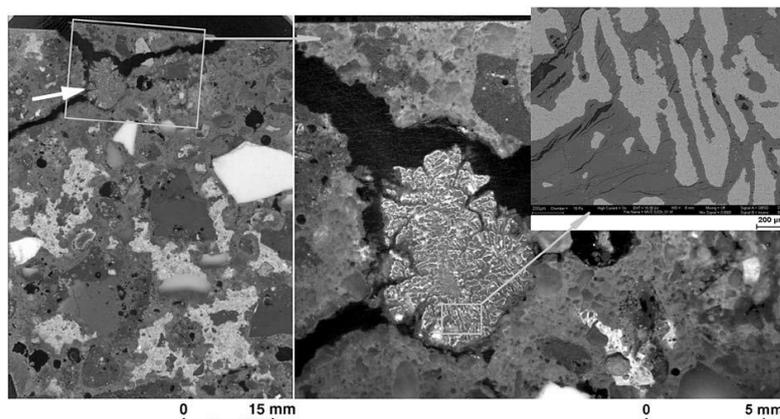
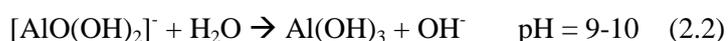


Figura 2.28 – Grão de alumínio (seta), que causou fragmentação na figura 2.26 da direita, [50].

De acordo com Bertolini *et al* [4] o hidrogénio, da reação expansiva anteriormente descrita, é produzido pela reação catódica do processo eletroquímico de corrosão de alguns metais. Bertolini *et al* associaram este metal ao alumínio, pois, a presença de vestígios metálicos de alumínio, foi detetada por análise de difração de Raios-X, tal como no presente trabalho.

Segundo Muller and Rubner [50] o alumínio reage com a água para formar aluminato em soluções alcalinas ($\text{pH} > 10$), devido ao seu comportamento anfotérico, libertando hidróxido de alumínio e um desenvolvimento constante de hidrogénio (equação 2.1). Como esta reação não é estável continua como indicado a seguir:



Se a humidade estiver presente, a reação pode prosseguir durante muito tempo após o endurecimento do betão. Se a reação ocorrer próximo da região de superfície ou com uma taxa de reação elevada, a fragmentação extensa sobre a superfície do betão ocorrerá [50].

Para prevenir a reação de expansão do metal de alumínio, autores [4,50] têm pré-armazenado e pré-tratado cinzas. Vários relataram que a moagem húmida e o armazenamento em água podem evitar problemas relacionados com a evolução de hidrogénio no betão fresco, e que quando os efeitos negativos da libertação de hidrogénio podem ser evitados, as CF molhadas mostram comportamentos de uma adição pozolânica.

Bertolini *et al* [4] acrescentaram que a moagem húmida pode evitar problemas relacionados com o hidrogénio no betão fresco, pois, a reação que liberta o gás começa na lama, até se esgotar e ser seguro adicionar-se ao betão. No entanto, esta extinção pode demorar alguns dias a meses.

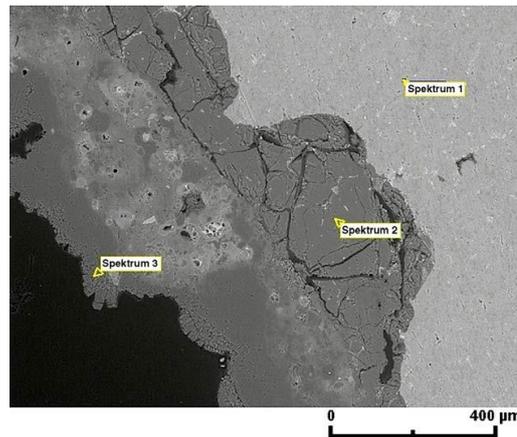


Figura 2.29 – Sucessão de alumínio metal (spektrum 1), uma camada de hidróxido de alumínio amorfo rachado (spektrum 2) e uma camada compacta de hidróxido de alumínio (spektrum 3) [50].

Note-se que Muller and Rubner [50] também concluíram que um problema secundário surge com a suscetibilidade de fragmentos de garrafas de vidro e compostos vítreos das CF à ASR. Embora tivessem observado bastante formação de gel silicioso, em todas as amostras, os danos foram esporádicos. A análise micro estrutural indicou claramente que uma grande quantidade de gel silício-alcalino formado se acomodou nos poros (das CF) e espaços vazios (devidos à libertação de H_2 da reação de alumínio na matriz da pasta de cimento), não exercendo qualquer tipo de pressão no material (Figura 2.30 a 2.32). No entanto, é sabido que se o vidro for bem moído pode funcionar como pozolana em betão [20].

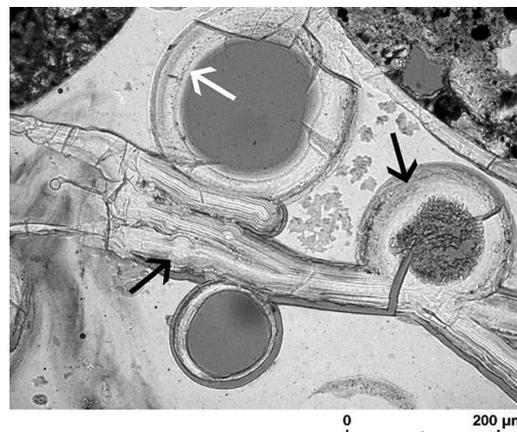


Figura 2.30 – Gel silico - alcalino dentro dum fragmento de garrafa de vidro (setas), em betão com oito anos [50].

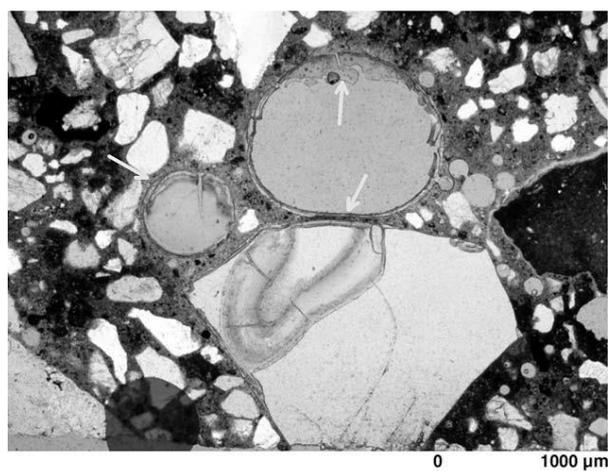


Figura 2.31 – Gel silico alcalino (setas) num fragmento de vidro numa amostra de laboratório após 9 meses em câmara húmida, [50].

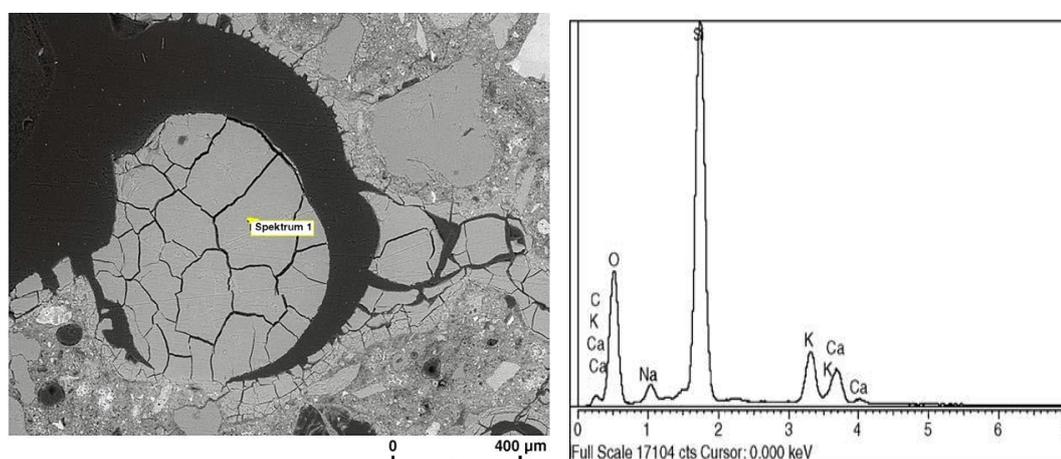


Figura 2.32 – Gel alcali-silica num poro de uma amostra de betão de campo (esquerda). À direita a composição química lida pelo espectro EDX, [50].

2.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Alhassan, H. M.; Tanko, A. M. - *Characterization of Solid Waste Incinerator Bottom Ash and the Potential for its Use*. International Journal of Engineering Research and Application (IJERA) 2, Issue 4, Julho/Agosto 2012, p.516-522.
- [2] ASTM D2487 - *Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes*.
- [3] Aubert, J. E.; Husson, B.; Vaquier, A. *Use of municipal solid waste incineration fly ash in concrete*. Cement and Concrete Research, Vol. 34, n.º6, 2004, pp. 957-963.
- [4] Bertolini, L.; Carsana, M.; Cassago, D.; Curzio, A. Q.; Collepardi, M. *MSWI ashes as mineral additions in concrete*. Cement and Concrete Research 34, 2004, p.1899–1906.
- [5] Brereton, C. *Municipal solid waste - incineration, air pollution control and ash management*. Resources, Conservation and Recycling 16, 1996, p.227-264.
- [6] Brit Dems (<http://nationalistunityforum.co.uk/index.php/the-growing-issue-of-garbage-disposal/>). 8 de Abril de 2013.

- [7] Caderno de Encargos Tipo Obra: 14.01 - *Terraplenagem Características dos Materiais*. Estradas de Portugal, S.A., Fevereiro 2009.
- [8] Chen, Ho-Wen; Chang, Ni-Bin; Chen, Jeng-Chung; Tsai, Shu-Ju. *Environmental performance evaluation of large-scale municipal solid waste incinerators using data envelopment analysis*. Waste Management 30, 2010, p.1371–1381.
- [9] Chen, J. S.; Kuo, P. H.; Huang, L. S. *Engineering and environmental characterization of municipal solid waste bottom ash applied to asphalt concrete*. Journal of the Chinese Institute of Civil and Hydraulic Engineering 24, n.º 1, 2012, p.25-32.
- [10] Cheng, H.; Hu, Y. *Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: Current and future practices in China*. Bioresource Technology 101, 2010, p.3816-3824.
- [11] Cioffi, R.; Colangelo, F.; Montagnaro, F.; Santoro, L. *Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash*. Waste Management 31, 2011, p.281–288.
- [12] Collivignarelli, Carlo; Sorlini, Sabrina. *Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures*. Waste Management 22, n.º 8, 2002, p.909-912.
- [13] Dulce e Nuno (https://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&cad=rja&ved=0CHKQFjAJ&url=http%3A%2F%2Fhomepage.ufp.pt%2Fmadinis%2FTrabalhos%2FRSOL%2F2000_2001%2FDulce%2520e%2520Nuno.pps&ei=iPpiUarjKazb7AaZioBQ&usg=AFQjCNE M7CaMG3buQ8PFpRU1PgjY6UgE-Q&sig2=kpaE2gdKV22 O-uDkyc5Q&bvm=bv.44770516.d.ZGU). 8 de Abril de 2013.
- [14] EN 12457-2: *Characterisation of waste Leaching Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges-part 2:one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm*. European Committee for Standardization (CEN), 2004.
- [15] ERSUC. (<http://ersuc.pt/www/dados/ler.pdf>). 16 de Abril de 2013.
- [16] Eurostat (http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Municipal_waste_statistics). 28 de Março de 2013.
- [17] Ferraris, Monica; Salvo, Milena; Ventrella, Andrea; Buzzi, Luigi; Veglia, Massimo. *Use of vitrified MSWI bottom ashes for concrete production*. Waste Management 29, n.º3, 2009, p.1041-1047.
- [18] Ferreira, Celia; Ribeiro, A.; Ottosen, L. *Possible applications for municipal solid waste fly ash*. Journal of Hazardous Materials 96, n.º 2-3, 2003, p.201-216.
- [19] Ginés, O.; Chimenos, J. M.; Vizcarro, A.; Formosa, J.; Rosell, J. R. *Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations*. Journal of Hazardous Materials 169, n.º 1-3, 2009, p.643-650.
- [20] Goh, Chia-Chia; Show, Kuan-Yeow; Cheong, Hee-Kiat. *Municipal solid waste fly ash as a blended cement material*. Journal of Materials in Civil Engineering 15, n.º 6, 2003, p.513-523.
- [21] Goh, S.W.; You, Z. *A preliminary study of the mechanical properties of asphalt mixture containing bottom ash*. Can. J. Civil Eng. 35, 2008, p.1114–1119.
- [22] GUIDE TECHNIQUE POUR L'UTILISATION DES MATERIAUX REGIONAUX D'ILE-DE-FRANCE – *Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères*. Novembre, 1998.
- [23] Hassan, H. F. *Recycling of municipal solid waste incinerator ash in hot-mix asphalt concrete*. Construction & Building Materials 19, n.º2, 2005, p.91-98.

- [24] Hassan, M.M.; Khalid, H. *Mechanical and environmental characteristics of bituminous mixtures with incinerator bottom ash aggregates*. International Journal of Pavement Engineering 11, No. 2, 2010, p.83–94.
- [25] Huang, Chin-Ming; Chiu, Chui-Te; Li, Kung-Cheh; Yang, Wan-Fa. *Physical and environmental properties of asphalt mixtures containing incinerator bottom ash*. Journal of Hazardous Materials B137, 2006, p.1742–1749.
- [26] Izquierdo, M.; Querol, X.; Josa, A.; Vazquez, E.; López-Soler, A. *Comparison between laboratory and field leachability of MSWI bottom ash as a road material*. Science of the Total Environment 389, 2008, p.10-19.
- [27] Instituto Português da Qualidade. *Cimento. Parte 1 Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes Parte 1 NP EN 197-1*. Lisboa, IPQ, 2006.
- [28] Instituto Português da Qualidade. *Cinzas volantes para betão Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade NP EN 450-1*. Lisboa, IPQ, 2012.
- [29] Izquierdo, M.; Querol, X.; Vazquez, E. *Procedural uncertainties of Proctor compaction tests applied on MSWI bottom ash*. Journal of Hazardous Materials 186, 2011, p. 1639–1644.
- [30] Juric, B.; Hanzic, L.; Ilic, R.; Samec, N. *Utilization of municipal solid waste bottom ash and recycled aggregate in concrete*. Waste Management 26, n.º12, 2006, p.1436-1442.
- [31] Karak, T.; Bhagat, R. M.; Bhattacharyya, P. *Municipal Solid Waste Generation, Composition, and Management: The World Scenario*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 42, Copyright 2012, p.1509–1630, Taylor & Francis Group.
- [32] Kikuchi, Ryunosuke. *Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker*. Resources, Conservation and Recycling 31, 2001, p.137–147.
- [33] Kuo, Wen-Ten; Liu, Chih-Chien; Su, De-Sin. *Use of washed municipal solid waste incinerator bottom ash in pervious concrete*. Cement & Concrete Composites, 2013.
- [34] Lam, Charles Hoi King; Barford, John Patrick; McKay, Gordon. *Utilization of municipal solid waste incineration ash in Portland cement clinker*. Clean Techn Environ Policy 13, 2011, p.607–615.
- [35] Lee, T. C.; Rao, M. K. *Recycling municipal incinerator fly- and scrubber-ash into fused slag for the substantial replacement of cement in cement-mortars*. Waste Management 29, n.º 6, 2009, p.1952-1959.
- [36] Lee, Tzen-Chin; Chang, Chieh-Jen; Rao, Ming-Kang; Su, Xun-Wei. *Modified MSWI ash-mix slag for use in cement concrete*. Construction and Building Materials 25, n.º 4, 2011, p.1513-1520.
- [37] Lee, Tzen-Chin; Li, Zong-Syun. *Conditioned MSWI ash-slag-mix as a replacement for cement in cement mortar*. Construction and Building Materials 24, n.º 6, 2010, p.970-979.
- [38] Lin, K. L.; Lin, D.F. *Hydration characteristics of municipal solid waste incinerator bottom ash slag as a pozzolanic material for use in cement*. Cement & Concrete Composites 28, 2006, p.817–823.
- [39] Lin, K.L.; Lin, D.F. *Pozzolanic Reactivity of the Synthetic Slag from Municipal Solid Waste Incinerator Cyclone Ash and Scrubber Ash*. Journal of the Air & Waste Management Association 56, p.569-574.
- [40] Lin, Yen-Ching; Yen, Jui-Hung; Lateef, S. K.; Hong, Pui-Kwan A.; Lin, Cheng-Fang. *Characteristics of residual organics in MSWI bottom ash*. Journal of Hazardous Materials 182, 2010, p.337–345.

- [41] LIPOR. (<http://www.lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-energetica/descricao-do-processo/>). 26 de Abril de 2013.
- [42] LIPOR. (<http://www.lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-energetica/galeria/fotos/>). 15 de Abril de 2013.
- [43] Liu, Yuan-yuan; Wang Jia-jia; Lin Xiang; Wang, Li-ao; Zhong, S.; Yang, W. *Microstructures and thermal properties of municipal solid waste incineration fly ash*. J. Cent. South Univ. 19, 2012, p.855–862.
- [44] LCPC - SETRA (1992) - *Réalisation des remblais et des couches de Forme*. Guide Technique, Fascicule I, Principes généraux. Septembre, p. 98, 1992.
- [45] LCPC - SETRA (1992) - *Réalisation des remblais et des couches de Forme*. Guide Technique, Fascicule II, Annexes techniques, Septembre, p.102, 1992.
- [46] Magrinho, A.; Didelet, F.; Semiao, V. *Municipal solid waste disposal in Portugal*. Waste Management 26, 2006, p.1477–1489.
- [47] Margallo, M., Aldaco, R.; Bala, A.; Fullana, P.; Irabien, Á. *Best Available Techniques in Municipal Solid Waste Incineration: State of the Art in Spain and Portugal*, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS 29, 2012, p.1345-1350.
- [48] Matos, Ana M.; Sousa-Coutinho, Joana. *Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement*. Construction and Building Materials 36, 2012, pp. 205–215.
- [49] Monteiro, R.C.C.; Alendouro, S.J.G.; Figueiredo, F.M.L.; Ferro, M.C.; Fernandes, M.H.V. *Development and properties of a glass made from MSWI bottom ash*. Journal of Non-Crystalline Solids 352, 2006, p.130–135.
- [50] Muller, U.; Rubner, K. *The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component*. Cement and Concrete Research 36, n.º 8, 2006, p.1434-43.
- [51] Pan, J.R., Huang, C., Kuo, J.J., Lin, S.H., 2008. *Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement*. Waste Manag. 28, p.1113-1118.
- [52] Rashid, Rosmadi Abdul; Frantz, Gregory C. *MSW incinerator ash as aggregate in concrete and masonry*. Journal of Materials in Civil Engineering 4, n.º 4, 1992, p.353-368.
- [53] Rémond, S.; Pimienta, P.; Bentz, D. P. *Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars: I. Experimental study*. Cement and Concrete Research 32, n.º2, 2002, p.303-311. [40] Renascimento Gestão e Reciclagem de Resíduos (<http://www.renascimento.pt/pt/?id=2231&mid=180>). 30 de Março de 2013.
- [54] Resíduos sólidos urbanos (<http://www3.di.uminho.pt/~jcr/XML/CURSOS/LAD2003/tp1/Reciclagem/RSU.htm>). 8 de Abril de 2013.
- [55] Sarmiento, Joaquim. *Valorização de Escórias resultantes da incineração de resíduos sólidos urbanos*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Civil, LIPOR, Outubro de 2002
- [56] Shi, Hui-sheng; Kan, Li-li. *Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash-cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system*. Construction and Building Materials 23, n.º 6, 2009, p.2160-2166.
- [57] Shi, Hui-Sheng; Kan, Li-Li. *Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete*. Journal of Hazardous Materials 164, n.º 2-3, 2009, p.750-754.

- [58] Siddique, Rafat. *Use of municipal solid waste ash in concrete*. Resources, Conservation and Recycling 55, 2010, n.º 2, p. 83-91.
- [59] Siddique, Rafat. *Utilization of municipal solid waste (MSW) ash in cement and mortar*. Resources, Conservation and Recycling 54, 2010, n.º 12, p.1037-1047.
- [60] Sikalidis, C. A.; Zabaniotou, A. A.; Famellos, S. P. *Utilisation of municipal solid wastes for mortar production*. Resources, Conservation and Recycling 36, n.º 2, 2002, p.155-167.
- [61] Song, Y.; Yun, J.; Kim, T. *Compression strength properties of the hardened cement mortar mixed with municipal incineration fine bottom ashes*. Environmental Earth Sciences 61, n.º 8, 2010, p.1703-1711.
- [62] Sorlini, S.; Abbá, A.; Collivignarelli, C. *Recovery of MSWI and soil washing residues as concrete aggregates*. Waste Management 31, 2011, p.289–297.
- [63] Sousa Coutinho, Joana. *Materiais de Construção 2 1º Parte - Ligantes e caldas 2002*. Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto, Porto, 2002, actualizada em 2013.
- [64] Valberg, P. A.; Drivas, P. J.; McCarthy, S.; Watson, A.Y. *Evaluating the health impacts of incinerator emissions*. Journal of Hazardous Materials 47, 1996, p.205-227.
- [65] Wan, X.; Wang, W.; Ye, T.; Guo, Y.; Gao, X. *A study on the chemical and mineralogical characterization of MSWI fly ash using a sequential extraction procedure*. Journal of Hazardous Materials 134, 2006, p.197–201.
- [66] Wang, L.; Jin, Y.; Nie, Y.; Li, R. *Recycling of municipal solid waste incineration fly ash for ordinary Portland cement production: A real-scale test*. Resources, Conservation and Recycling 54, 2010, p.1428–1435.
- [67] Wiles, C. C. – *Municipal solid waste combustion ash: State of the knowledge*. Journal of Hazardous Material, 1996, p.325-344.
- [68] Wu, K.; Shi, H.; Schutter, G.; Guo, X.; Ye, G. *Experimental study on alinite ecocement clinker preparation from municipal solid waste incineration fly ash*. Materials and Structures 45, n.º 8, 2012, p.1145-1153.
- [69] Wu, K.; Shi, H.; Schutter, G.; Guo, X.; Ye, G. *Preparation of alinite cement from municipal solid waste incineration fly ash*. Cement and Concrete Composites 34, n.º3, 2012, p.322-327.

3

ESTADO DA ARTE DE PELLETS

3.1. BIOMASSA

A perspectiva de esgotamento dos recursos fósseis naturais utilizados como combustível (carvão, petróleo e gás natural), bem como danos ao meio ambiente, causados pelo processo da sua utilização, resultou na necessidade de se investigar alternativas [38].

A biomassa é a matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e micro-organismos. Esta definição inclui os produtos, subprodutos e resíduos da agricultura, da silvicultura e das indústrias conexas, bem como as frações orgânicas não fossilizadas e biodegradáveis dos resíduos industriais e urbanos [44]. É a única energia renovável que pode ser transportada e armazenada e é a quarta maior fonte de energia [29] sendo considerada a mais promissora fonte de energia renovável [24]. Comparativamente com o carvão, a biomassa é caracterizada por um significativo conteúdo em compostos alcalinos (especialmente potássio), cálcio e fósforo [38].

Todos os países tendem a aumentar a participação de biomassa no processo de combustão industrial. A UE introduziu regulamentos para aumentar a quantidade de biomassa no processo de combustão de carvão de 7,5% (2010) para 14% (2020) [38].

Atualmente, a combustão continua a ser a tecnologia de biomassa mais usada mundialmente. No entanto, a biomassa tem um número de propriedades desafiantes que a tornam mais difícil de lidar do que os tradicionais combustíveis fósseis. A pelletização é um caminho eficiente para melhorar os combustíveis de biomassa para se obter mais energia e reduzir os custos de armazenamento, manuseamento e transporte [57].

3.2. PELLETS

3.2.1. CARACTERÍSTICAS DO PELLETS

Os Pellets de madeira são combustíveis renováveis, produzidos na forma de cilindros, geralmente com pequenas partículas de madeira, compactadas e extremamente densas. Possuem uma dimensão pequena (6-8 mm de diâmetro, comprimento 12-38 mm), e um baixo conteúdo de humidade (5-8%). São constituídos por produtos naturais e, a maioria, não contém elementos tóxicos na sua composição [8].

Os Pellets podem ser produzidos a partir de resíduos de florestas, de terra arável ou madeira que já foi utilizada ou a partir de material virgem. A sua produção representa a possibilidade de utilizar diferentes resíduos num combustível uniforme.

Os Pellets, pela exigência de baixa humidade do processo e pela elevada densidade relativa aparente, são menos higroscópicos e muito mais resistentes ao apodrecimento ou à fermentação do que os resíduos na sua condição natural. O seu armazenamento e transporte são facilitados, ampliando assim o seu raio económico de aproveitamento, além de possuir baixas quantidades de cinzas remanescentes após a combustão [11].



Figura 3.1 – Pellets comerciais.

Os Pellets surgiram, no cenário mundial, para solucionar a crise do petróleo no final da década de 70 na América do Norte [8]. Na Finlândia, o Centro de Pesquisa Técnica estudou a pelletização já na década de 1980, mas os projetos foram então levados a um impasse, principalmente devido a uma queda nos preços do petróleo e, portanto, à falta de competitividade [52]. O uso de Pellets de madeira aumentou, acentuadamente na década de 1990, na Suécia, Dinamarca, Áustria e na América do Norte [52]. A alta nos preços do combustível fóssil forçou a busca de um combustível alternativo para ser usado no aquecimento industrial e comercial [8]. Hoje, os Pellets oferecem uma forma útil de aquecimento para casas unifamiliares, competindo com os sistemas de aquecimento de petróleo e eletricidade.

O processo de produção foi originalmente desenvolvido para a indústria de rações. Este processo consiste em alguns subprocessos: secagem (se os resíduos tiverem uma percentagem de humidade superior a 15%-20%), refinamento, compactação, arrefecimento e embalagem [25], idêntico ao que se encontra ilustrado na figura 3.2.

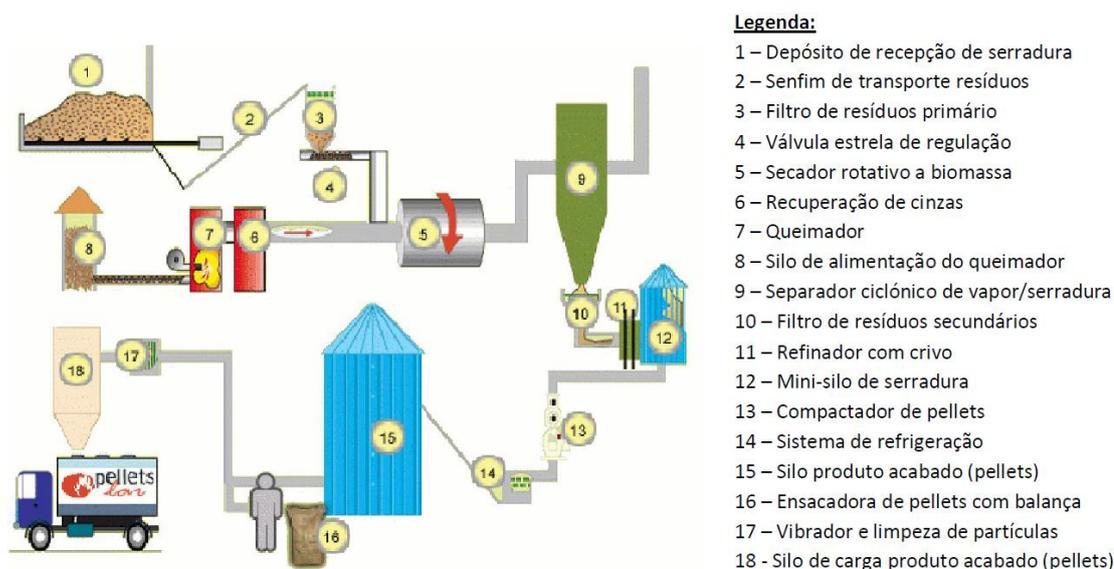


Figura 3.2 – Processo de produção de Pellets de madeira [25].



Figura 3.3 – Pellets no refinador com crivo.

3.2.2. VANTAGENS DO USO DE PELLETS

Quando comparados com lenha convencional os Pellets apresentam algumas vantagens, tais como [51]:

- Elevado poder calorífico;
- Baixo teor de humidade (10 a 12%) face à lenha (25 a 35% de teor de humidade), o que permite que a combustão seja muito mais eficiente e liberte muito menos fumo;
- Uma tonelada de Pellets para aquecimento produz sensivelmente a mesma energia que uma tonelada e meia de madeira, assim sendo, os Pellets ocupam muito menos espaço de armazenamento;
- Não há necessidade de cortar árvores para a produção de Pellets, uma vez que a matéria-prima necessária provém de serrações e de desperdícios gerados pela própria floresta (mato). No entanto, a fábrica JunglePower utiliza madeira virgem (Figura 3.4);
- Menor quantidade de cinzas.



Figura 3.4 – Imagens do depósito da matéria-prima na JunglePower.

Relativamente ao fuelóleo os Pellets apresentam também bastantes vantagens [51]:

- Valor comercial inferior, traduzindo-se numa clara vantagem económica;
- Muito menor volatilidade;
- Percentagem de carbono contida nos Pellets é inferior à do fuelóleo;
- O recurso à biomassa contribui de forma direta, para a redução do risco de incêndios (limpeza das matas), sendo igualmente um instrumento de prevenção e combate a pragas (caso da doença de nemátodo de pinheiro);
- São de uso fácil e conveniente, necessitando de menor espaço de armazenamento;
- Produzem uma quantidade diminuta de resíduos sólidos e gasosos na fase de combustão;
- Apresentam estabilidade associada ao preço quando comparado com os combustíveis fósseis;
- O seu armazenamento é seguro, não há fugas nem perigo de explosão.

3.2.3. APLICAÇÕES DE PELLETS

A utilização de Pellets é favorável ao meio ambiente, pois, a madeira é um material renovável, e tem baixas emissões de gases de efeito de estufa. Além disto, os Pellets podem ser derivados de resíduos (galhos, serragem) constituindo um passivo ambiental.

O uso de Pellets pode ter três aplicações distintas:

- Produção de Calor comercial e residencial: fornos de padarias, fornos cerâmicos, aquecimento de estufas, aquecimento de moradias e de prédios, aquecimento central e das águas sanitárias de casas e empresas;
- Produção de calor e eletricidade: cogeração;
- Produção de Eletricidade: através de combustão dedicada ou gaseificação e centrais termo elétricas.

3.2.4. PELLETS EM PORTUGAL

Em Portugal, as instalações de produção de Pellets foram instaladas desde 2005. Em 2011, mais de 90% dos pellets produzidos foram exportados, principalmente para o Norte da Europa, sendo o

consumo anual em 2008 estimado de 10.000 toneladas. A principal norma para Pellets utilizada em Portugal é a norma alemã DIN Plus [44].

Os resíduos de biomassa em Portugal têm uma grande capacidade de contribuir para a produção de energia e são parcialmente explorados para esse fim. No âmbito da produção de Pellets, as fontes de biomassa podem ser provenientes de:

- Silvicultura;
- Indústria de processamento de madeira: mobiliário, carpintaria, painéis laminados, parquet, serrarias e impregnação. Nos resíduos destas operações estão, principalmente, serragem, pó de madeira e cavacos de madeira [45];
- Desperdícios agrícolas: têm um forte potencial de utilização, reduzindo assim a dependência dos resíduos anteriormente mencionados. No entanto, a biomassa deve estar limpa, sem a presença de terra ou outros elementos que possam danificar as máquinas de produção [45];
- Resíduos da floresta cortada e limpeza de arbustos [44] e ainda madeira virgem.

É de salientar que os Pellets resultantes de resíduos agrícolas têm emissões maiores, e produzem mais cinza do que os aglomerados resultantes de floresta ou de resíduos industriais [44].

O território português é muito rico em matérias-primas que podem ser utilizadas como fontes de bio-combustível, sendo que quase um terço do território é floresta. Cerca de 4,3 milhões de m³ de volume sólido de madeira por ano, pode ser usado como combustível [45]. Por isso, os Pellets possuem um preço modesto e um bom potencial de exportação. No entanto, existe uma grande concorrência de resíduos com as instalações de energia de biomassa e, por vezes, onde os produtores de Pellets estão concentrados não existe riqueza de resíduos agrícolas e industriais, o que aumenta o custo final de produção, devido ao transporte.

O principal problema da falta de consumo interno tem sido convencer os clientes de pequena escala que os Pellets são uma boa alternativa de combustível. Apesar dos benefícios atuais na aquisição de novos equipamentos para a energia renovável, estes são insuficientes para cobrir a enorme discrepância de investimento de capital no aquecimento Pellets quando comparado com gás natural, já instalado [44,45].

3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PELLETS

A composição química e as características físicas são importantes parâmetros para se avaliar a qualidade dos Pellets [8]. Na tabela 3.1 apresenta-se a composição química de uma amostra de Pellets de acordo com Chandrasekaran *et al* [9].

Tabela 3.1 – Composição química elementar de Pellets de acordo com Chandrasekaran *et al* [1].

Elemento	Pellets de madeira [9] (mg/kg)
Cl	36.6
SO ₄	0.222
S	73.9
Hg	0.00736
Li	0.772

Na	60
Mg	216
Al	60.2
K	777
Ca	1139
V	0.151
Cr	1.46
Mn	91.1
Fe	91.7
Cu	2.72
Zn	9.28
Ni	0.52
Co	0.077
As	0.31
Ba	17.9

3.4. NORMALIZAÇÃO DOS PELLETS

Com o aumento da utilização de Pellets, tornam-se essenciais normas para a sua regulamentação. Estas normas ajudam a reduzir o impacto ambiental de substâncias tóxicas que são libertadas quando a madeira é queimada.

Inicialmente apenas alguns países da Europa tinham normas oficiais especificamente para combustíveis de biomassa compactada. O Instituto Alemão de Normas, *Deutsches Institut für Normung* (DIN), propôs as seguintes normas para avaliação da qualidade de Pellets:

- DIN 51731: Exigências e testes para combustíveis sólidos, madeira compactada sem tratamento. Norma de qualidade muito rigorosa quanto à concentração de certos elementos químicos, estabelecendo valores limites máximos para as emissões [8];
- DIN EN 15270: Queimadores de Pellets em pequenos aquecedores. Definições, exigências, testes e características;
- DIN 66165: Procedimento para análise da dimensão de partículas, análise de peneiro.

Desde 2002, na Alemanha criou-se um selo de qualidade para as empresas, o “DIN Plus”, baseado na DIN EN 15270. Este estabelece padrões de conformidade de todo o processo produtivo, bem como de transporte e armazenamento. Para receber este selo, a empresa deve ser vistoriada frequentemente e apresentar as análises realizadas no produto. A norma proíbe qualquer aditivo ou substância artificial como plásticos, adesivos, tintas ou preservantes de madeira [8].

A Suécia foi um dos primeiros países a estabelecer uma norma de qualidade para Pellets, em 1999, (norma SS187120), classificando-os em três grupos de acordo com seus padrões de qualidade [8].

A Áustria segue a norma ÖNORM M7135 [47]. ÖNORM é o Instituto Normativo Austríaco e a norma padrão estabelece exigências e especificações da madeira para a formação de Pellets. Além dessa norma, também são usadas as normas que tratam da logística e armazenagem de Pellets, M7136 e M7137, respetivamente.

Os Estados Unidos seguem normas não oficiais recomendadas pelo PFI (*Pellets Fuel Institute*) que determina padrões específicos para os combustíveis densificados desde 1995. Nesta norma os pellets são classificados quanto à qualidade e às propriedades como *Super Premium (SP)*, *Premium (P)*, *Standard (S)* e *Utilitário (U)* [8].

Tabela 3.2 – Várias Normas para Pellets de madeira [9].

Especificação	Unidades	CEN/TS ^a	Áustria	Alemanha	Suécia	PFI (EUA)
Valor calorífico	MJ/kg	20.00-20.47	>18.00	17.45-19.54	>16.91	18.61
Cinza	%	0.3	<0.5	<1.5	≤0.7	<1
humidade	%	<10	<12	<12	≤10	<8
Cloretos	ppm	<100-300	<200	<300	≤300	<300
Enxofre	%	<0.01-0.005	<0.04	0.08	≤0.08	
Nitrogénio	%	<0.1-0.5	<0.30	0.3		
Arsénico	mg/kg			0.8		
Cádmio	mg/kg	0.1		0.5		
Crómio	mg/kg	1		8		
Cobre	mg/kg	2		5		
Mercúrio	mg/kg			0.05		
Chumbo	mg/kg			<10		
Zinco	mg/kg	10		<100		

^a Comité Europeu CEN/TS 14961 “Anexo A” Exemplos de Especificações para sólidos biocombustíveis de alta qualidade recomendado para uso doméstico

Atualmente na Europa está em vigor a EN 14961 que se divide nas seguintes partes:

- EN 14961-1:2010 [17] para uso geral, incluindo Pellets de biomassa de diferentes matérias primas;
- EN 14961-2:2011 [18] de Pellets de madeira para uso não industrial;
- EN 14961-3:2011 [19] de briquetes de madeira para uso não industrial;
- EN 14961-4:2011 [20] de resíduos de madeira para uso não industrial;
- EN 14961-5:2011 [21] de lenha para uso não industrial;
- EN 14961-6:2012 [22] de Pellets não lenhosos para uso não industrial.

Em termos de aplicação de cinzas em betão, a ASTM (American Standard Testing and Materials) C 618 proíbe o uso de cinzas volantes de biomassa em betão [58], apesar da demonstrada atividade

pozolânica de cinzas siliciosas derivadas de resíduos de biomassa, tais como, casca de arroz, palha de trigo, bagaço da cana e madeira [26,63,48].

No entanto, na Europa Comité Europeu, através da EN 450-1 [15], aprovou o uso de cinzas volantes de biomassa em betão, se derivadas da co-combustão de carvão com madeira, palha, cascas de azeitonas, madeira verde, biomassa cultivada, farinhas de origem animal, resíduos sólidos municipais ou lamas de papel [36,53]. No entanto, devido ao vasto alcance dos recursos de biomassa e às condições de combustão, um limite de conteúdo de alcalis, cloretos e perda ao fogo é limitado a 5%, 0,1% e até 9% respetivamente [58].

Em Portugal é possível utilizar cinzas de Pellets, entre outros materiais inorgânicos, em betão se estiverem de acordo com a NP 4220 [33]. Segundo esta norma as cinzas terão de ser constituídas maioritariamente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , o teor de óxido livre terá que ser inferior a 2,5%, o teor de alcalis (Na_2O eq.) inferior a 5%, SO_3 inferior a 3%, cloretos inferior a 0,1%, perda de fogo inferior a 9% e ser pozolânico de acordo com a análise descrita na NP EN 196-5 [32].

3.5. CINZAS DE PELLETS

Foram raros os estudos encontrados que analisassem apenas cinzas de Pellets. As investigações encontradas avaliam as cinzas volantes de carvão (CFA – Coal fly ash), as cinzas da co-combustão do carvão e Pellets ou cinzas volantes de carvão e biomassa (CBFA – fly ash from co-combustion of coal and biomass), cujas propriedades se irão descrever. É de salientar que estas propriedades dependem das condições de combustão, do tipo de biomassa e da percentagem interveniente [38].

3.5.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O teor em cinzas, de Pellets de madeira, terá que ser menor que 0,5, 1,5 ou 3% do peso seco, dependendo do tipo de fibra de madeira utilizada na produção [18]. Durante a combustão dos Pellets, os resíduos de cinzas ricas em silício podem reagir com alcalis e formar silicatos alcalinos de baixo ponto de fusão [57].

Em relação à massa volúmica encontrou-se valores de $2,86 \text{ g/cm}^3$ para cinzas de co-combustão (20% de carvão e 80% de resíduos de madeira) [35] e $2,14 \text{ g/cm}^3$ para cinzas de carvão [35]. Ou seja, a introdução de biomassa em carvão resulta num aumento da massa volúmica das cinzas, cujo aumento depende do tipo de biomassa.

As partículas de CBFA (cinzas volantes com biomassa de co-combustão) são de forma irregular, retangulares e com poucos grãos esféricos [60,28], como se pode observar na Figura 3.8 d) e Figura 3.8 e). A dimensão de CFA (cinza volante de carvão) e de CBFA varia entre 3 e $5 \mu\text{m}$ [59], enquanto as partículas de CF (cinzas de fundo) de madeira possuem uma dimensão maior, 19 a $250 \mu\text{m}$ [59].

De acordo com Kuokkanen *et al* [39] o pH das cinzas de Pellets é da ordem de 13,3. No estudo de Chouchene *et al* [10] com CBFA (70% pellets de madeira, 30% de carvão) o pH observado foi de 11,2. Também se encontrou na bibliografia consultada um pH de 12 para CF de madeira [41] e 10,9 para CFA [35].

No que concerne à perda ao fogo, a quantidade de carbono não queimado nas cinzas, Koukouzas *et al* [40] relataram um valor de 16,24% em CBFA (50% carvão, 50% resíduos de madeira), 1,19% em CFA e 2,64% em CF de resíduos de madeira. Estes autores salientaram que a quantidade de carvão não queimado e as propriedades das cinzas variam conforme a temperatura de combustão da mistura de carvão e biocombustível.

Wils *et al* [62] também verificaram que a adição da biomassa resulta num significativo aumento do total de carvão não queimado nas cinzas, observando uma perda ao fogo de 27,4% em CBFA (89% carvão, 11% biomassa de madeira), maior do que os 14,6% em CFA.

Por último, uns aspeto importante a ter em conta são as propriedades pozolânicas. Os materiais pozolânicos não endurecem quando misturados com água. No entanto, quando finamente moídos na presença de água reagem com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissolvido, formando silicatos, aluminatos de cálcio e aumentando a resistência [38]. CFA assim como CF de vários tipos (casca de arroz, palha e madeira) mostram elevada atividade pozolânica [57,58,49,54]. A atividade pozolânica de CBFA é significativamente mais baixa do que a do carvão, como comprovado por Tkaczewska *et al* [55].

3.5.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Arvelakis and Frandsen [1] compararam CBFA (10% de madeira, 90% carvão), CFA e CF de madeira concluindo que a adição de Pellets de madeira ao carvão resulta em cinzas contendo mais CaO , Na_2O e SiO_2 e menos quantidade de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O e SO_2 . Esta informação pode-se observar na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Exemplo da análise de elementos do estudo de Arvelakis and Frandsen [1].

Elemento/Óxido	CFA	CBFA	CF
SiO_2	70.2	79.25	18.9
Al_2O_3	17.1	12.58	4.69
CaO	1.3	2.10	30.49
Fe_2O_3	6.7	2.63	2.67
K_2O	1.00	0.83	9.46
Na_2O	0.3	0.57	2.1
SO_2	1.00	nd	4.04
Cl	nd	nd	<0.02

Em relação à composição química de outro tipo de biomassa, na tabela seguinte encontra-se a composição química de cinzas da co-combustão de carvão e diferentes tipos de biomassa, de acordo com vários autores [1,28,40].

Tabela 3.4 – Composição química de cinzas de co-combustão com diferentes biomassas, de acordo com diferentes autores [1,28,40].

Óxido/ Elemento	20% Pellets [1]	50% Resíduos de madeira [40]	12,5% Palha [1]	20% Caroço de azeitona [28]	20% Resíduos de floresta [28]
K_2O	0.92	2.23	2.68	Nd	Nd
Na_2O	0.61	1.46	1.32	3.51	2.97
CaO	1.66	14.19	19.7	28.68	26.60

MgO	6.12	5.00	19.13	5.64	5.30
SiO ₂	77.29	28.50	48.68	Nd	Nd
Al ₂ O ₃	12.26	15.11	2.36	21.92	23.40
Fe ₂ O ₃	2.97	7.70	5.33	17.16	16.00
TiO ₂	0.70	0.48	0.20	0.51	0.50
P ₂ O ₅	Nd	0.73	0.50	Nd	Nd
SO ₃	Nd	9.65	Nd	Nd	Nd
Mn ₃ O ₄	Nd	Nd	Nd	0.10	0.11
Cr ₂ O ₃	Nd	Nd	Nd	0.12	0.12
SrO	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
BaO	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Zn	Nd	Nd	Nd	0.02	0.03
Cu	Nd	Nd	Nd	0.006	0.006
Co	Nd	Nd	Nd	0.003	0.003
Cd	Nd	Nd	Nd	0.002	0.002
Ni	Nd	Nd	Nd	0.05	0.04
V	Nd	Nd	Nd	0.03	0.03

Nd – não detetado.

Com a exceção da co-combustão com palha, o SiO₂ e o Al₂O₃ foram os principais constituintes encontrados nas CBFA. A mistura de Pellets tem a quantidade mais baixa de CaO (1,66%) e de Fe₂O₃ (2,97%) em relação às outras biomassas.

3.5.3. LIXIVIAÇÃO DE METAIS

Izquierdo *et al* [34] examinaram a lixiviação de CBFA (carvão+ Pellets 14 e 45,4%) em concordância com a EN 12457-2 [16] onde concluíram que Pellets de madeira no carvão leva a um aumento do conteúdo de elementos perigosos como As, Mo, Sb e Se.

3.5.4. APLICAÇÕES DAS CINZAS DE PELLETS

Apesar das cinzas serem um resíduo capaz de poluir o ambiente, podem ter várias aplicações:

- Agricultura (melhoria dos solos);
- Aterro;
- Produção de material sintético (zeólitos), dependendo da composição mineralógica e teor de Al e Si;
- Construção (produção de cimento) pode ser limitada devido à baixa pozolanicidade e teor significativo de metais alcalinos significativos [38].

3.6. APLICAÇÃO DE CINZAS DE PELLETS EM BETÃO

Não se encontraram nenhuns estudos que empregassem apenas cinzas de Pellets como material substituto de cimento em betão. Alguns estudos referem o uso destas cinzas obtidas por co combustão, como material substituto de cimento, aplicando-o em betão. Serão estes estudos que se farão referência e se irão abordar.

De longe, o uso mais importante das cinzas volantes tradicionais de carvão (CFA) é como substituto parcial de cimento no betão [36], pois, o seu armazenamento a longo prazo consome terras valiosas e aumenta o risco de contaminação das águas subterrâneas por metais pesados lixiviados. Os benefícios das CFA como uma mistura mineral de cimento derivam da sua ação pozolânica. As cinzas reagem com o hidróxido de cálcio e as reações de hidratação do cimento formam o gel CSH, contribuindo assim para a resistência do betão [36], além de reduzirem a reação alcalis sílica.

A co-combustão de biomassa renovável ou os seus resíduos com carvão podem reduzir o consumo de carvão, bem como as emissões de CO₂, óxidos nitrosos, óxidos sulfurosos e mercúrio [36]. A biomassa com carvão tem um efeito benéfico no processo de combustão, graças à sua elevada volatilidade e reactividade [38].

3.6.1. CINZAS DA CO-COMBUSTÃO DE CARVÃO E PELLETS COMO SUBSTITUTO DE CIMENTO

Johnson *et al* [36] estudaram CV de carvão convencional (CFA) e dois tipos de CV de carvão e biomassa (CBFA), obtidas numa central termoelétrica de combustão do carvão de lignite puro e de co-combustão de lignite de carvão com 15% e 66% de Pellets de madeira, como material de substituição de cimento.

De acordo com Johnson *et al* [36] a co-combustão de carvão de lignite com até 66% de Pellets de madeira não alterou a composição das CV, obtendo-se uma perda ao fogo menor que 1% e metais tóxicos com concentrações dentro dos valores usuais de CV de carvão.

Tabela 3.5 – Composição químicas das cinzas volantes usadas por Johnson *et al* [36].

	CFA	15CBFA	66CBFA
Total	96.3	97.1	97.1
SiO ₂	43.0	45.2	43.6
Al ₂ O ₃	21.0	21.5	21.0
Fe ₂ O ₃	4.2	4.0	3.9
MgO	2.60	2.50	2.91
CaO	14.5	13.6	14.5
Na ₂ O	7.50	7.30	7.46
K ₂ O	0.60	0.70	1.17
TiO ₂	0.90	1.00	0.89
P ₂ O ₅	0.60	0.60	0.67
MnO	0.02	0.02	0.12
Cr ₂ O ₃	<0.01	<0.01	<0.01
V ₂ O ₅	0.02	0.03	0.02
S	0.62	0.26	0.51
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	68.2	70.7	68.5
LOI	0.8	0.4	0.9

As concentrações de Ba, Be, Cu, Pb, Y e Zn aumentaram com a percentagem de biomassa. O maior aumento foi de 305% de Zn, na amostra 66CBFA. No entanto, de acordo com Johnson *et al* [36] as concentrações de todos os elementos na CBFA encontram-se dentro dos valores reportados para CV de carvão.

Tabela 3.6 – Elementos das cinzas volantes usadas por Johnson *et al* [36].

	CFA	15CBFA	66CBFA
Ag	<2	<2	<2
As	<30	<30	36
Ba	3800	3900 (2)*	6700 (76)
Be	3.7	4.2 (14)	4.7 (27)
Bi	<20	<20	<20
Cd	<2	<2	<2
Co	17	16 (-6)	<25
Cu	37	41 (11)	49 (32)
Hg	<0.3	<0.3	<0.3
Li	20	16 (-20)	57 (185)
Mo	13	10 (-23)	<15
Ni	28	27 (-4)	31 (11)
Pb	39	48 (23)	55 (41)
Sb	<10	<10	<10
Se	<30	<30	<30
Sn	<20	<20	<20
Sr	3500	3300 (-6)	3600 (3)
Tl	<30	<30	<30
U	<20	<20	<20
Y	41	45 (10)	47 (15)
Zn	37	53 (43)	150 (305)
Cl	30	20 (-33)	63 (110)

*Números em parênteses representam a percentagem relativa dos elementos entre CBFA e CFA.

Legenda: 15CBFA – CV compostas por 85% de CV de carvão e 15% de CV de Pellets de madeira; 66CBFA – CV compostas por 34% de CV de carvão e 66% de CV de Pellets de madeira.

Nos gráficos da resistência à compressão (Figura 3.5 e 3.6) pode-se observar um maior desenvolvimento da resistência inicialmente na argamassa sem adições. Em idades mais tardias as argamassas com CFA e CBFA superam a resistência à compressão de argamassas sem cinzas. Todos os requisitos da ASTM C 618 foram cumpridos. Neste trabalho não é apresentado nem índice de atividade, nem ensaio de pozolanicidade mas as resistências à compressão apresentadas revelam comportamento típico de pozolanas.

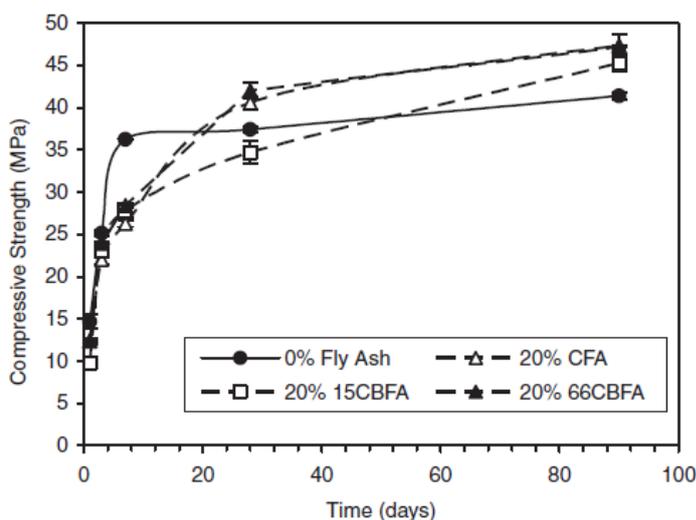


Figura 3.5 – Desenvolvimento da Resistência à compressão para argamassas com 0 e 20% de substituição de cimento por CFA e CBFA, em que a biomassa são Pellets de madeira [36].

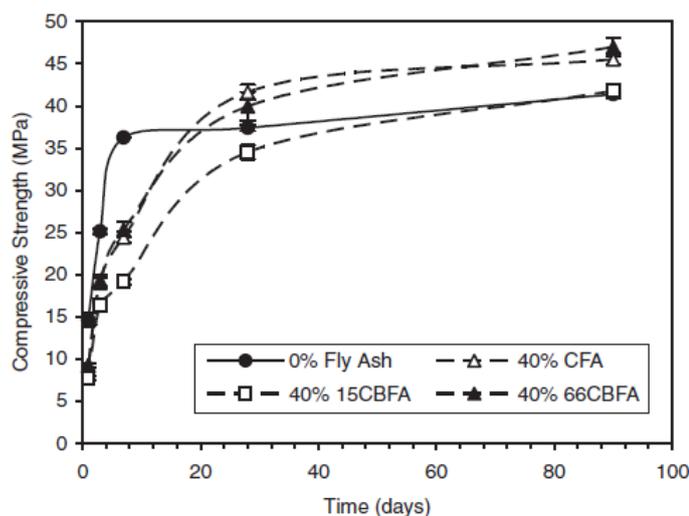


Figura 3.6 – Desenvolvimento da Resistência à compressão para argamassas com 0 e 40% de substituição de cimento por CFA e CBFA, em que a biomassa são Pellets de madeira [36].

3.6.2. CINZAS DA CO-COMBUSTÃO DE CARVÃO E BIOMASSA COMO SUBSTITUTO DE CIMENTO

3.6.2.1. Caracterização da composição química e microscopia

Wang and Baxter realizaram alguns estudos [58,59,60] com argamassas com cinzas volantes de biomassa e carvão, cujas siglas e definições se apresentam a seguir:

- “ Switch grass” – Panicum Virgatum (Figura 3.7);
- Class C – Cinza volante de carvão de classe C de acordo com ASTM C 618;
- Class F – Cinza volante de carvão de classe F de acordo com ASTM C 618;
- SW1 – Cinzas de co-combustão de 20% “switch grass” e 80% de carvão;
- SW2 – Cinzas de co-combustão de 10% “switch grass” e 90% de carvão;
- 10P – Cinzas de co-combustão de 10% “switch grass” e 90% de carvão;
- SAW – Cinzas de co-combustão de 20% serrim e 80% de carvão;
- Wood – Cinzas da combustão de madeira virgem;
- Wood C – 20% de cinzas volantes de madeira e 80% de cinzas volantes de carvão de classe C;
- Wood F – 20% de cinzas volantes de madeira e 80% de cinzas volantes de carvão de classe F.



Figura 3.7 – Imagem ilustrativa de “switch grass” (*Panicum Virgatum*), [42].

Tabela 3.7 – Análise de óxidos e perda ao fogo (LOI) das cinzas e do cimento dos estudos de Wang and Baxter [58,59].

Peso (%)	Class C	Class F	SW1	SW2	10P	SAW	Wood	Cimento
SiO ₂	37.26	54.91	52.16	53.02	36.22	35.23	48.94	21.5
Al ₂ O ₃	19.62	27.79	23.55	25.78	20.88	20.87	12.47	4.2
Fe ₂ O ₃	6.07	7.54	7.57	7.95	6.2	6.22	5.45	2.7
CaO	24.18	1.11	2.37	1.88	20.78	21.86	13.55	64.3
MgO	5.37	0.84	1.31	0.91	5.06	5.12	3.16	2.2
Na ₂ O	1.5	0.19	0.7	0.26	1.61	1.72	1.68	0.51
K ₂ O	0.43	2.4	4.01	2.14	2.01	1.89	3.37	-
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0
TiO ₂	1.52	1.63	1.45	1.65	1.36	1.42	0.78	0
MnO	0.01	0.02	0.04	0.02	0.06	0.07	0.12	0
P ₂ O ₅	1.2	0.28	1.04	1.1	1.73	1.73	0.95	0
SrO	0.3	0.1	0.13	0.2	0.32	0.33	0.06	0
BaO	0.66	0.12	0.18	0.38	0.59	0.620	0.07	-
SO ₃	1.83	0.38	2.25	1.23	3.35	3.87	1.3	2.6
LOI	0.7	1.72	3.85	3.06	1.33	1.29	7.89	1.3

Na figura 3.8 pode-se observar a microscopia do cimento e de algumas CV usadas no estudo de Wang *et al* [60] e verificar-se que as CV de madeira apresentam formas irregulares enquanto as outras partículas são aproximadamente esféricas.

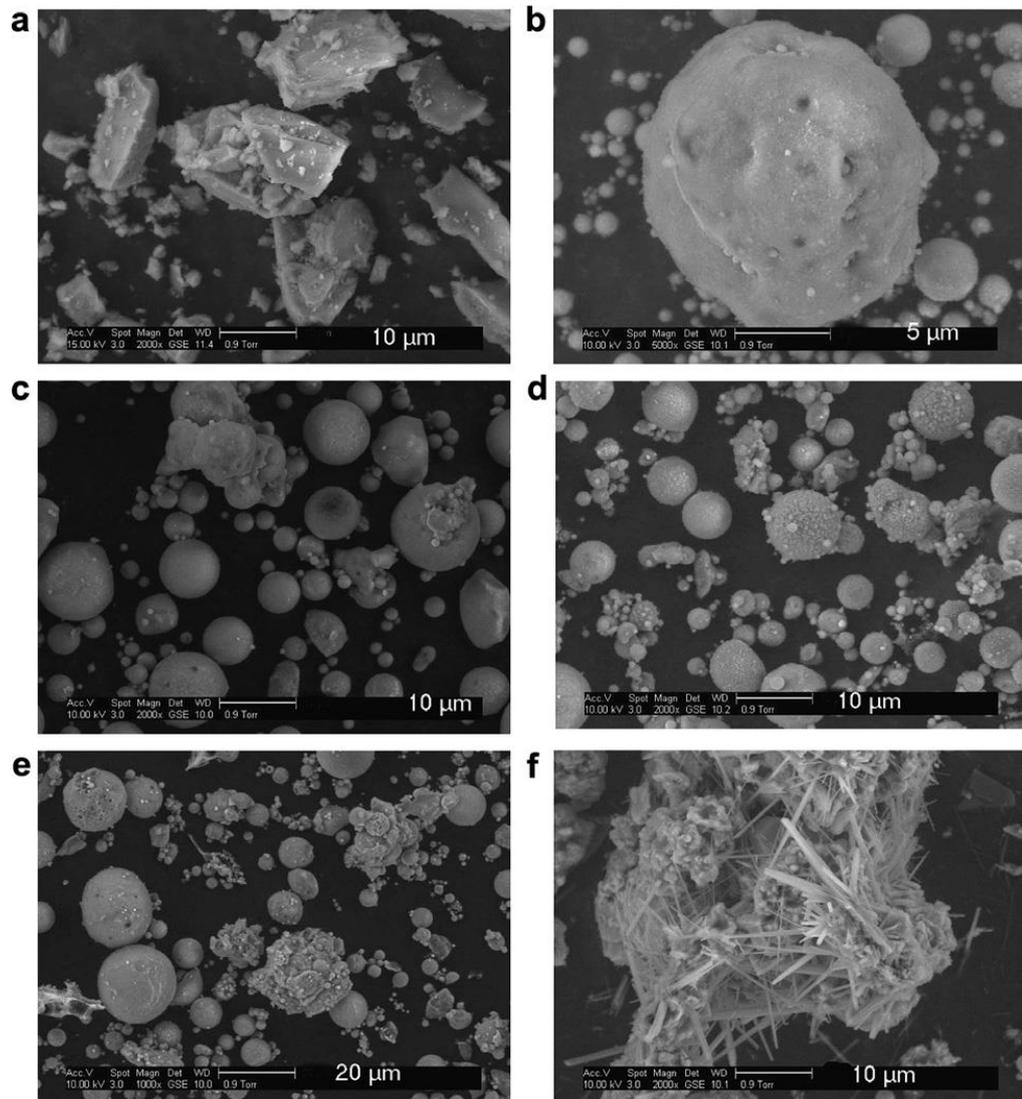


Figura 3.8 – Microscopia eletrônica de varrimento de cimento e cinzas volantes. a) Cimento; b) Classe C; c) Classe F; d) SW1; e) SW2; f) Wood, [60].

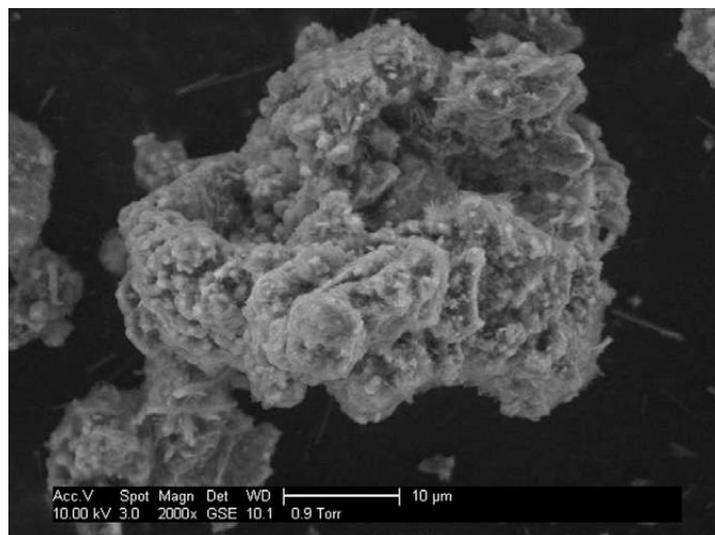


Figura 3.9 – SEM de uma partícula de cinza de madeira: morfologia porosa e não esférica [59].

A figura 3.10 do estudo de Baxter *et al* [60] mostra um cristal de hidróxido de cálcio, produto da hidratação de cimento e reagente da reação pozolânica, apresentando morfologia laminar.

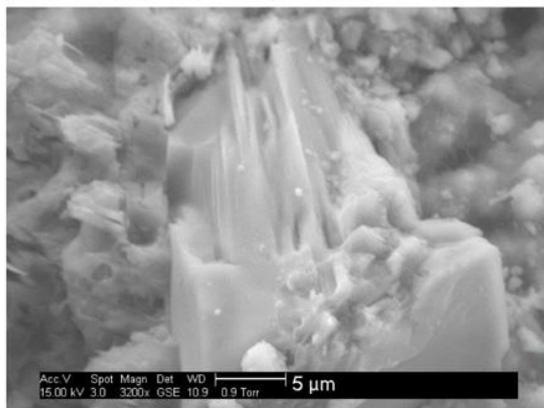


Figura 3.10 – Cristal de hidróxido de cálcio laminado na mistura de madeira (ao 658º dia) [60].

De acordo com Wang *et al* [60], ao fim de um ano de cura do betão, muitas partículas de cinzas (carvão e biomassa) reagiram lentamente com o hidróxido de cálcio, formando gel CSH em torno destas, com núcleos interiores inertes (ver figura 3.11 e 3.12).

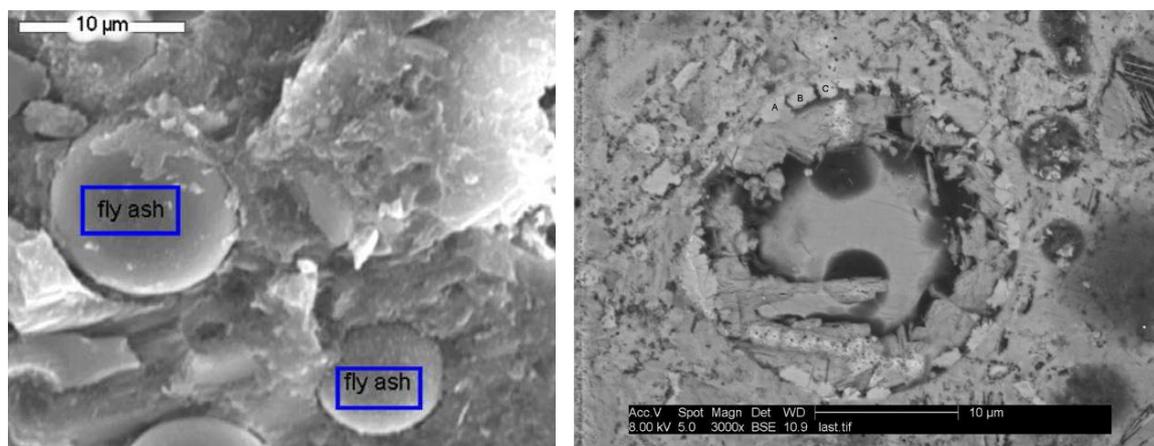


Figura 3.11 – Cinzas volantes de carvão reativa de classe F (ao 56º dia) e de classe C (1 ano) [60].

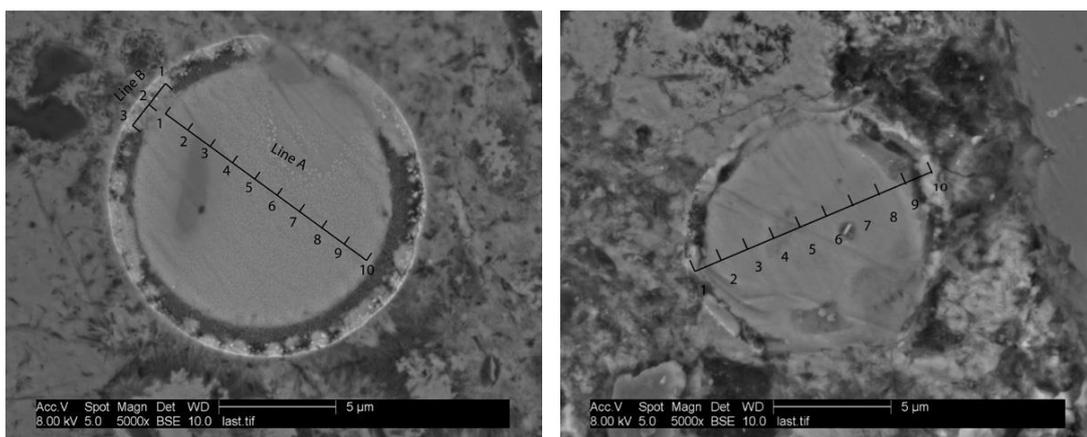


Figura 3.12 – Partícula reativa de cinza volante de SW1 (20% “switch grass”, 80% carvão) e de SW2 (10% “switch grass”, 90% carvão), em betão após 1 ano [60].

Estes autores também salientaram que as CV com elevados teores de ferro (> 50% em mol) podem ter reatividade pozolânica significativa (ver espectro da figura 3.13).

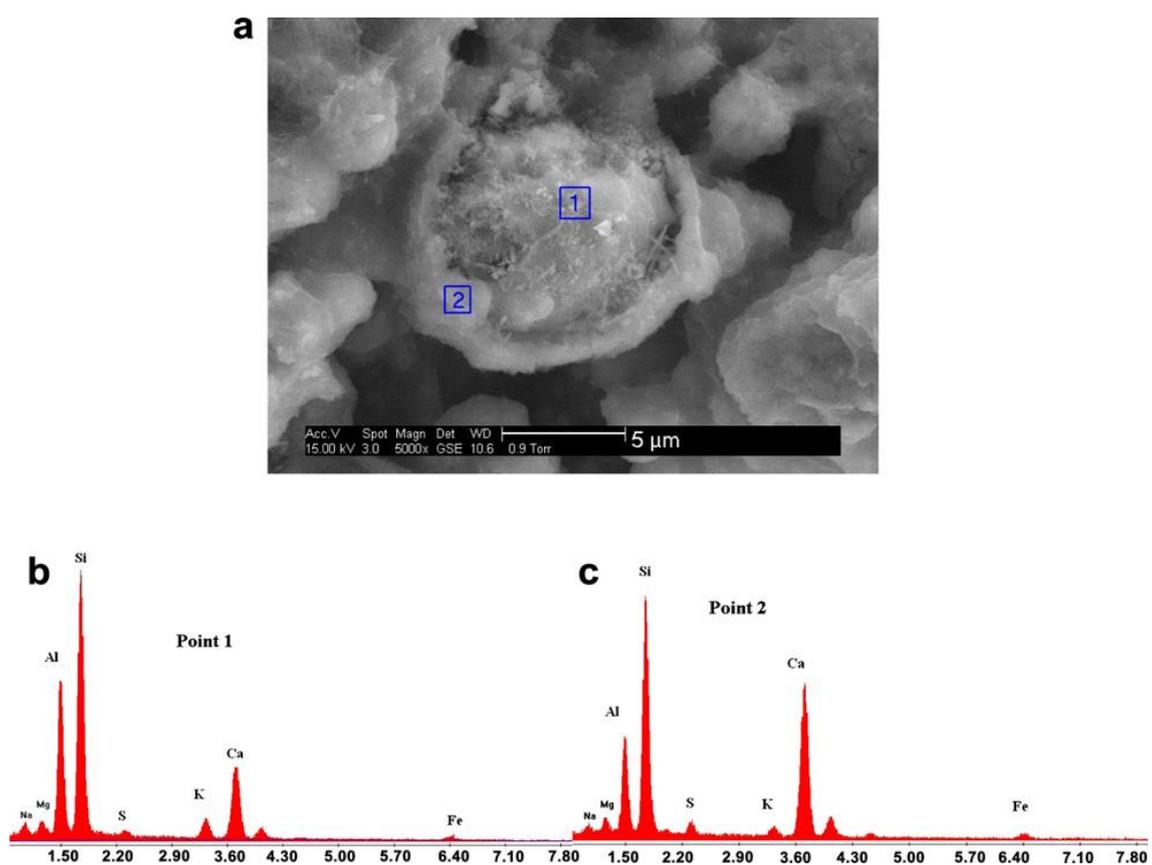


Figura 3.13 – MEV de CV da mistura SW1 e Espectro de elementos, ao 573º dia [60].

3.6.2.2. Expansão ASR

Neste tipo de reação o mecanismo de ataque recai sobre apenas algumas substâncias do betão, mais precisamente sobre os agregados, quando estes contêm sílica reativa [53].

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 agregados. A reação começa com um ataque à sílica não perfeitamente cristalizada pelos hidróxidos alcalinos da solução intersticial. Como resultado forma-se um gel de silicatos alcalinos quer em planos de debilidade ou nos poros do agregado onde existe sílica reactiva, ou então, à superfície das partículas de agregado. Neste último caso forma-se uma superfície alterada típica, que pode vir a destruir a aderência entre as partículas de agregado e a pasta de cimento envolvente. À medida que o gel se vai formando resultam tensões internas cada vez mais elevadas, causando expansões, fissuração e rotura da pasta de cimento [12].

Os principais parâmetros que influenciam as expansões são [12]:

- A reatividade dos agregados que está relacionada com a presença de sílica amorfa, parcialmente cristalizada ou variedades criptocristalinas;
- Quantidade de agregado reativo e sua granulometria;
- Concentração na solução intersticial em álcali e cálcio (quantidade interna de substâncias agressivas);
- Tipo de cimento;
- Condições ambientais (quantidade externa de substâncias agressivas - por exemplo provenientes de sais descongelantes);
- Quantidade de água disponível.

Os meios empregues para combater esta reação são [12]:

- Não utilizar agregados com sílica reactiva;
- Utilizar cimentos com teor de álcali, expresso em óxido de sódio, inferior a 0,6% em relação a massa do cimento;
- Usar pozolanas, escória granulada de alto-forno ou sílica de fumo, entre outras adições em quantidade e qualidade suficiente;
- Limitar, se possível, a quantidade de álcalis vindos do exterior (sais descongelantes por exemplo);
- Usar baixas razões água/ligante (betões mais compactos);
- Evitar humidade no betão, que é imprescindível para se dar a reação.

De acordo com a NP EN 196-2 [30], o teor em álcali (solúveis em ácido) é designado por equivalente em óxido de sódio, o qual é calculado pela equação 1.

$$\text{Equivalente em NaOH (\%)} (Na_2O_{eq}) = Na_2O(\%) + 0.658 K_2O(\%) \quad (3.1)$$



Figura 3.14 – Topo de pilar de descarregador de barragem afetado por ASR [37].



Figura 3.15 – Imagens ilustrativas de danos da reação ASR no edifício de areia branca, no Recife, Brasil [37].

Wang and Baxter [58] investigaram a reação ASR nas amostras de argamassas 10P (Cinzas de co combustão de 10% “switch grass” e 90% de carvão) e nas argamassas SAW (Cinzas de co combustão de 20% serrim e 80% de carvão), que mostraram muito melhor performance do que as argamassas com cinzas volantes de classe C, apesar do seu alto conteúdo de alcali, como se pode observar na figura 3.16. O ensaio foi realizado de acordo com a ASTM C 1567 [3].

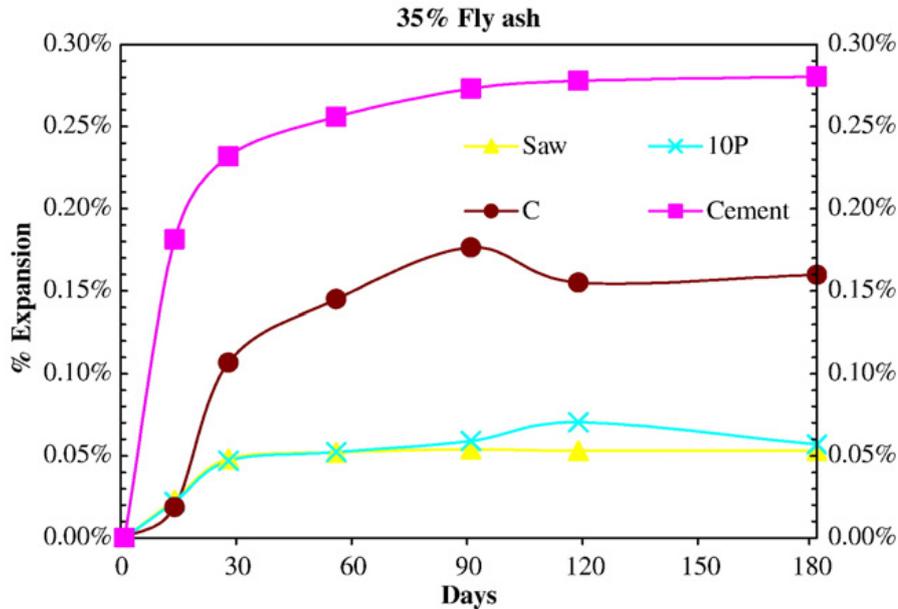


Figura 3.16 – Expansão ASR com 35% de cinzas como cimento no estudo de Wang and Baxter [58].

Nesta investigação os autores concluíram que as cinzas de biomassa têm desempenho semelhante ou superior em relação à resistência e durabilidade do betão, indicando que a exclusão de cinzas de biomassa, no betão, na ASTM C 618 [6,7] é inapropriada.

3.6.2.3. Necessidade de água e tempo de presa

A pasta de cimento de consistência normal tem uma resistência especificada à penetração de uma sonda normalizada. A água necessária para uma tal pasta é determinada por sucessivos ensaios de penetração em pastas com quantidades de água diferentes [31,53].

Todos os procedimentos para o tempo de presa obedeceram à ASTM C 403/C 403 M-99. Em relação à necessidade de água, Wang *et al* concluíram que todas as amostras do estudo [59], exceto a de madeira, tinham necessidade de água similar ou mais baixa que a de cimento. Note-se que as misturas com cinzas de biomassa necessitam de maior quantidade de água do que as de carvão de classe C e classe F.

A maior necessidade de água da cinza de madeira, segundo Wang *et al* pode dever-se à forma irregular das partículas, à sua elevada porosidade e ao alto valor de perda de fogo, que em principio corresponde à quantidade de carbono na cinza. A necessidade de água, geralmente mais baixa das cinzas, representa uma vantagem relativamente ao cimento puro e decorre da alta temperatura de tratamento, que produz partículas menos porosas, mais finas e esféricas, o que aumenta a fluidez do betão fresco e reduz a quantidade de água.

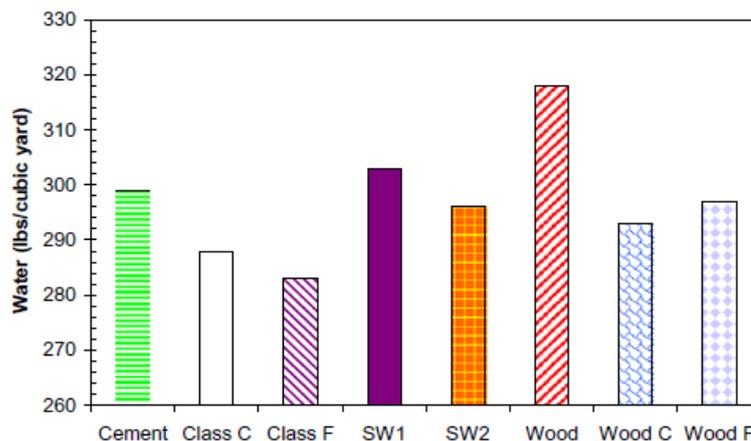


Figura 3.17 – Necessidade de água para as diferentes misturas de Wang *et al* [59].

Legenda: lbs (pound) – libra (1 lbs = 453,59 g); cubic yard – jarda cúbica (1 yard = 0,9144 m).

Cimento – 148,3 kg/m³; Class C – 142,9 kg/m³; Class F - 140,9 kg/m³; SW1 - 150,8 kg/m³; SW2 – 146,8 kg/m³; Wood – 156,7 kg/m³; Wood C – 145,8 kg/m³; Wood F – 146,8 kg/m³. (tipos de cinzas descritas em 3.6.2.1.).

Relativamente ao tempo de presa, Wang *et al* [59] aferiram que maiores percentagens de substituição de cimento por cinzas volantes levam a maiores tempos de presa.

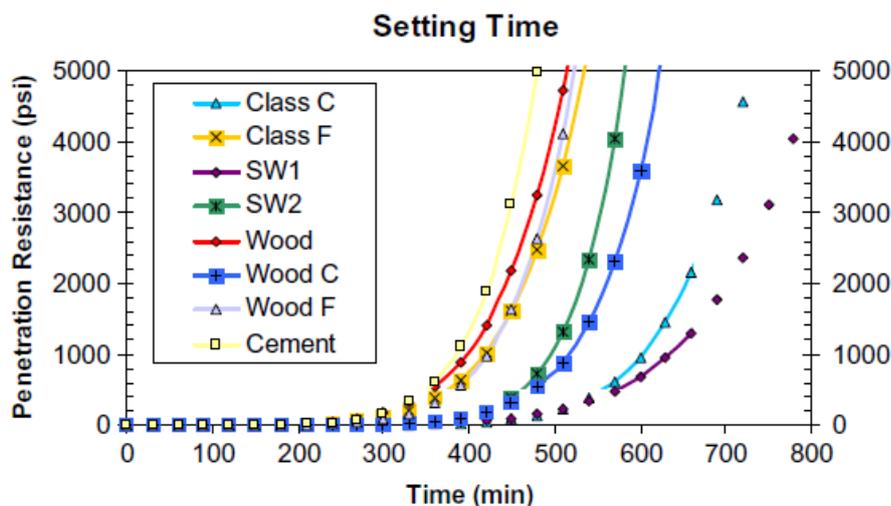


Figura 3.18 – Tempo de presa no estudo de Wang *et al* [59] (tipos de cinzas descritas em 3.6.2.1.).

3.6.2.4. Resistências Mecânicas

A resistência mecânica do cimento é a propriedade mais importante em termos de utilização estrutural pelo que todas as normas fixam valores mínimos desta característica [46].

Tal como noutros estudos [36,58] a mistura de cimento apresenta a maior resistência até aos 7 dias. A partir dos 28 dias até um ano, a resistência à compressão de todas as amostras com cinzas são comparáveis à de cimento puro, exceto a de com cinzas de madeira. Como se pode analisar nas misturas Wood C, Wood F, SW1 e SW2 os resultados são semelhantes aos das cinzas volantes de carvão, o que significa que as cinzas volantes de biomassa podem ter propriedades pozolânicas, o que

é consistente com outras investigações de cinzas, como por exemplo de casca de arroz e de cana-de-açúcar [43,13].

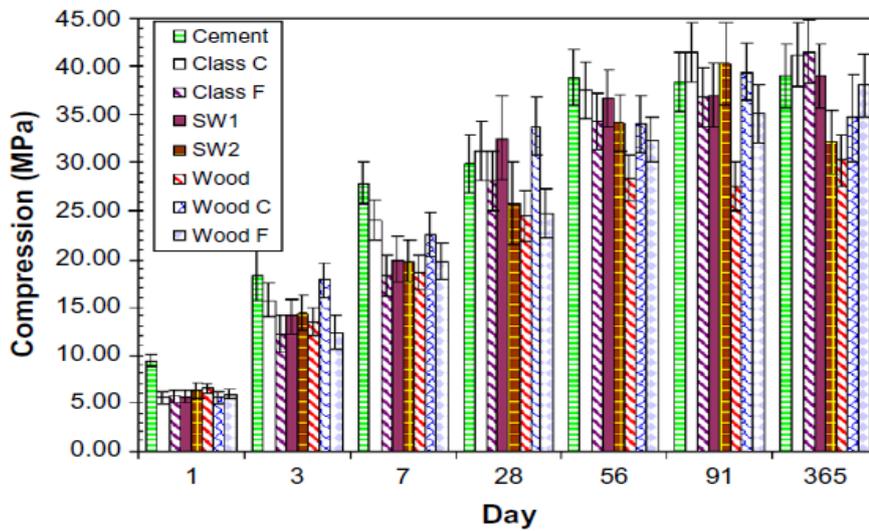


Figura 3.19 – Resistência à compressão das amostras segundo Wang *et al* [59] (tipos de cinzas descritas em 3.6.2.1.).

Relativamente à resistência à flexão em argamassa, aos 56 dias, todas as misturas, exceto a de madeira, apresentaram valores próximos ao cimento puro. Os valores relativos às cinzas volantes de biomassa não diferem significativamente dos de cinzas volantes de carvão.

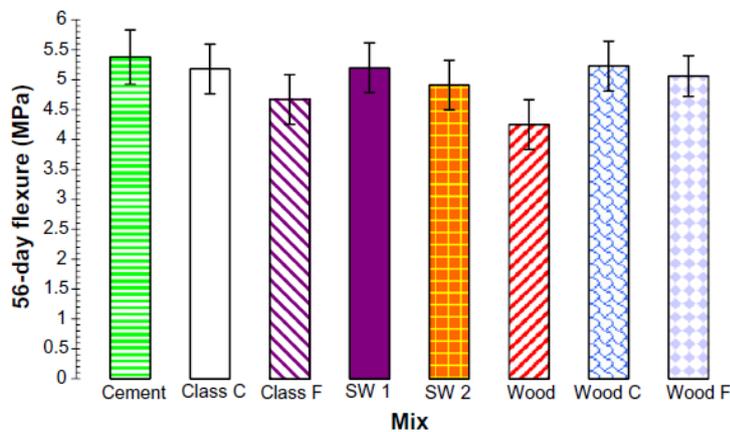


Figura 3.20 – Resistência à flexão das amostras de Wang *et al* [59] (tipos de cinzas descritas em 3.6.2.1.).

A conclusão geral deste trabalho é que as cinzas da co combustão de biomassa e carvão e de madeira pura possuem propriedades, quando utilizadas em betão, semelhantes às das cinzas volantes de carvão puro. Os dados também indicam que as cinzas de madeira pura são menos adequadas para a aplicação em betão do que as restantes [59].

3.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Arvelakis, S.; Frandsen, F.J. *Rheology of fly ashes from coal and biomass co-combustion*. Fuel 89, 2010, p.3132–3140.
- [2] ASTM - C114, *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*.
- [3] ASTM C 1567- 08 *Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method)*.
- [4] ASTM C403/C403M-99 - *Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance*.
- [5] ASTM C490 - *Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete*.
- [6] ASTM C618 - 12a - *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*.
- [7] ASTM C618 – 78 - *Standard Specification for Fly Ash And Raw Or Calcined Natural Pozzolan For Use As A Mineral Admixture In Portland Cement Concrete*.
- [8] Caraschi, J. C.; Pinheiro, D. G.; Ventorim, G. *CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS PELLETS DE MADEIRA PRODUZIDOS NO BRASIL*. Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira (EBRAMEM) XIII, 23 a 25 de Julho de 2012, UFES/Vitória, Brasil.
- [9] Chandrasekaran, S. R.; Hopke, P. K.; Rector, L.; Allen, G.; Lin, L. *Chemical Composition of Wood Chips and Wood Pellets*. Energy Fuels 26, 2012, p.4932–4937.
- [10] Chouchene A, Jeguirim M, Trouve G, Favre-Reguillon A, Le Buzit G. *Combined process for the treatment of olive oil mill wastewater: absorption on sawdust and combustion of the impregnated sawdust*. Bioresource Technology 101, 2010, p.6962–6971.
- [11] Ciolkosz, D.; Wilson, T. H.; Wilson, T. O. *Manufacturing Fuel Pellets from Biomass - Renewable and Alternative Energy Fact Sheet*. Universidade do estado de Pensilvânia, departamento de Engenharia Biológica e de Agricultura, 2009.
- [12] Coutinho, J. S. *Melhoria da durabilidade dos betões por tratamento da cofragem*. Dissertação para doutoramento. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 24 Julho, 1998. (publicado em livro em 2005).
- [13] Coutinho, J. Sousa. *The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures*. Cement & Concrete Composites 25, 2003, p. 51-59.
- [14] Dahl O, Nurmesniemi H, Poykio R, Watkins G. *Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler*. Fuel Processing Technology 90, 2009, p.871–878.
- [15] EN 450-1: *Fly Ash for Concrete, Part 1, Definition, Specification and Conformity Criteria*. European Committee for Standardization (CEN), 2005.
- [16] EN 12457-2: *Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*. European Committee for Standardization (CEN), 2006.
- [17] EN 14961-1: 2010. *Solid biofuels – Fuel Specification and classes, Part 1 – General requirements*. European Committee for Standardization (CEN), 2010.
- [18] EN 14961-2: 2011. *Solid biofuels – Fuel Specification and classes, Part 2 – Wood pellets for non-industrial use*. European Committee for Standardization (CEN), 2011.

- [19] EN 14961-3: 2011. *Solid biofuels – Fuel Specification and classes, Part 3 – Wood briquettes for non-industrial use*. European Committee for Standardization (CEN), 2011.
- [20] EN 14961-4: 2011. *Solid biofuels – Fuel Specification and classes, Part 4 – Wood chips for non-industrial use*. European Committee for Standardization (CEN), 2011.
- [21] EN 14961-5: 2011. *Solid biofuels – Fuel Specification and classes, Part 5 – Firewood for non-industrial use*. European Committee for Standardization (CEN), 2011.
- [22] EN 14961-6: 2012. *Solid biofuels – Fuel Specification and classes, Part 6 – Non-woody pellets for non-industrial use*. European Committee for Standardization (CEN), 2012.
- [23] EN 15234-1: *Solid biofuels - Fuel quality assurance - Part 1: General requirements*. European Committee for Standardization (CEN), 2011.
- [24] Ericsson, E. *Co-firing – a strategy for bioenergy in Poland*. Energy 32, 2007, p.1838-1847.
- [25] Fonseca e Sá, A. J. *Caracterização da Recolha de Matéria-prima para a Produção de Pellets*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, 2009.
- [26] Fouad, F.H.; Copham, C.A.; Donovan, J.M. *Evaluation of concrete containing fly ash with high carbon content and/or small amounts of wood*. EPRI, Palo Alto, CA and Southern Company, 1998.
- [27] Gesfinu (<http://www.gesfinu.com/index.php?cat=11&item=26&PHPSESSID=070157a0d89280a382b87567ba30b904>). 23 de Maio de 2013.
- [28] Grammelis, P.; Skodras, G.; Kakaras, E. *Effects of biomass co-firing with coal on ash properties. Part I: Characterisation and PSD*. Fuel 85, 2006, p.2310–2315.
- [29] Huang, H.; Jiao, Z.; Chen, H.; Zhao, X. *Study on ash melting and Combustion Characteristics of Compound Biomass Pellets*. Conferência Internacional de Design de Sistemas Inteligentes e Aplicação de Engenharia, 2010, Universidade Jilin, Changchun, China.
- [30] Instituto Português da Qualidade - *Método de ensaios de cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos NP EN 196-2*. Lisboa, IPQ, 2006.
- [31] Instituto Português da Qualidade - *Método de ensaios de cimentos. Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade NP EN 196-3*. Lisboa, IPQ, 2006.
- [32] Instituto Português da Qualidade - *Método de ensaios de cimentos. Parte 5: ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos NP EN 196-5*. Lisboa, IPQ, 2006.
- [33] Instituto Português de Qualidade – *Pozolanas para betão, argamassa e caldas. Definições, requisitos e verificação da conformidade NP 4220*. Lisboa, IPQ, 2010.
- [34] Izquierdo, M.; Moreno, N.; Font, O.; Querol, X.; Alvarez, E.; Antenucci, D.; et al. *Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash*. Fuel 87, 2008, p.1958–1966.
- [35] Jayasinghe GY, Tokashiki Y, Kitou M. *Evaluation of coal fly ash-based synthetic aggregates as a soil ameliorant for the low productive acidic red soil*. Water, Air, and Soil Pollution 204, 2009, p.29–41.
- [36] Johnson, A.; Catalan, L.J.J; Kinrade, S.D. *Characterization and evaluation of fly-ash from co-combust of lignite and wood pellets for use as cement admixture*. Fuel 89, 2010, p.3042-3050.
- [37] joinville (http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/carneane/materiais/ART_020709.pdf). 13 de Junho de 2013.
- [38] Kalembkiewicz, J.; Chmielarz, U. *Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial wastes*. Resources, Conservation and Recycling 69, 2012, p.109-121.

- [39] Kuokkanen, M.; Pöykiö, R.; Kuokkanen, T. and Nurmesniemi, H. *Wood ash – a potential forest fertilizer*. Energy research at the University of Oulu, Proceedings of the EnePro conference, June 3rd, 2009, University of Oulu, Finland, p.89-93.
- [40] Koukoulas, N.; Ward, CR.; Papanikolaou, D.; Li, Z.; Ketikidis, C. *Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass–coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology*. Journal of Hazardous Materials 169, 2009, p.100–107.
- [41] Lima AT, Ottosen LM, Ribeiro AB. *Electroremediation of straw and co-combustion ash under acidic conditions*. Journal of Hazardous Materials 161, 2009, p.1003–1009.
- [42] MAHONIA VINEYARDS & NURSERY (<http://www.mahonianursery.com/grasses-sedges/heavy-metal-blue-switch-grass.html>). 12 de Junho de 2013.
- [43] Martirena, F.; Middendorf, B.; Day, R.L.; Gehrke, M.; Roque, P.; Martinez, L.; Betancourt, S. *Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugarcane straw*. Cement and Concrete Research 36, 2006, p.1056–1061.
- [44] Monteiro, E.; Mantha, V.; Rouboa, A. *Portuguese pellets market: Analysis of the production and utilization constrains*. Energy Policy 42, 2012, p.129–135.
- [45] Monteiro, E.; Mantha, V.; Rouboa, A. *The Feasibility of Biomass Pellets*. Energy Sources, Part B, Vol. 8, 2013, p.28–34.
- [46] Neville, A. M. *Properties of concrete*. 4th ed. Harlow: Addinon Wesley Longman, 1995.
- [47] ÖSTERREICHISCHE NORMEN. Önorm M 7135: *Preßlinge aus naturbelassenem Holz an naturbelassender Rinde – Pellets und Briketts – Anforderungen und Prüfbestimmungen*. Viena, 2000.
- [48] Park, N. D.; Rutherford, P. M.; Thring, Ronald W.; Helle, S. S. *Wood pellet fly ash and bottom ash as an effective liming agent and nutrient source for rye grass (Lolium perenne L.) and oats (Avena sativa)*. Chemosphere 86, 2012, p.427–432.
- [49] Pereira, Inês Grijó. *Cinzas de Casca de Arroz – Uma Adição Sustentável*. Relatório de projeto de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Julho de 2008, Porto.
- [50] Rhen, C., Ohman, M., Gref, R., Wasterland, I. *Effect of raw material composition in woody biomass pellets on combustion characteristics*. Biomass Bioenergy 31, 2007, p 66–72.
- [51] Salústio, J. M. C. *Análise da Viabilidade de Serviços ESCO com base em soluções de Aquecimento a Pellets*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.
- [52] Saracoglu, N.; Gunduz, G. *Wood Pellets—Tomorrow’s Fuel for Europe*. Energy Sources, Part A, Vol. 31, 2009, p.1708–1718.
- [53] Sousa Coutinho, Joana. *Materiais de Construção 2 1ª Parte – Ligantes e caldas 2002*. Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto, Porto, 2002, actualizada em 2013.
- [54] Sousa, Susana P. B. *Betões Eco-eficientes Com Cinza de Casca de Arroz*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005, Porto.
- [55] Tkaczewska, E.; Małolepszy, J. *Hydration of coal–biomass fly ash cement*. Construction and Building Materials 23, 2009, p.2694–2700.
- [56] Venturini P, Borello D, Iossa C, Lentini D, Rispoli F. *Modeling of multiphase combustion and deposit formation in a biomass-fed furnace*. Energy 35, 2010, p.3008–3021.

- [57] Wang, L.; Skjevrak, G.; Hustad, J. E.; Gronli, M. G. *Effects of Sewage Sludge and Marble Sludge Addition on Slag Characteristics during Wood Waste Pellets Combustion*. Energy Fuels 25, 2011, p.5775–5785.
- [58] Wang, S.; Baxter, L. *Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability*. Fuel Processing Technology 88, 2007, p.1165-1170.
- [59] Wang, S.; Miller, A.; Llamazos, E.; Fonseca, F.; Baxter, L. *Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties*. Fuel 87, 2008, p.365-371.
- [60] Wang, S.; Baxter, L.; Fonseca, F. *Biomass fly ash in concrete: SEM, ECX and ESEM analysis*. Fuel 87, 2008, p.372-379.
- [61] Wiinikka, H.; Gebart, R.; Boman, C.; Bostrom, D.; Ohman, M. *Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets*. Fuel 86, 2007, p. 181–193.
- [62] Wils, A.; Calmano, W.; Dettmann, P.; Kaltschmitt, M.; Ecke, H. *Reduction of fuel side costs due to biomass co-combustion*. Journal of Hazardous Materials 207-208, 2012, p.147–151.
- [63] Yu, Q.; Sawayana, K.; Sugita, S.; Shoya, M., Isojima, Y. *The reaction between rice husk ash and Ca(OH)₂ solution: nature of its products*. Cement and Concrete Research 29, 1999, p.37–43.

4

PROGRAMA EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUÇÃO

De modo a descobrir a potencialidade dos materiais em estudo, cinzas de fundo de RSU e cinzas de Pellets (PA), como substitutos parciais de cimento no betão, realizou-se um estudo, para cada um dos materiais em separado, das propriedades de argamassas com substituição parcial do cimento.

Assim, efetuou-se um trabalho experimental com argamassa em que o cimento Portland (CEM I 42.5R da SECIL) foi substituído por 10% ou 20% de MSWA/PA, isto é, MSWA10/PA10 e MSWA20/PA20 respetivamente. A argamassa de controlo foi considerada com 100% de cimento. Posteriormente compararam-se os resultados de diversos parâmetros, entre as argamassas de controlo e as de MSWA/PA. Nas argamassas foram utilizados os seguintes constituintes:

- Cimento CEM I 42,5 R cedido pela SECIL (fábrica da Maceira Liz);
- Areia normalizada CEN;
- Cinzas de fundo de resíduos sólidos municipais (fornecidas pela LIPOR);
- Cinzas de Pellets (fornecidas por um cliente da Jungle Power Lda, em Lousada, empresa produtora de Pellets);
- Água destilada.

Para a execução do trabalho experimental foram efetuados os seguintes ensaios em argamassas:

- Ensaio das resistências mecânicas – compressão e flexão (NP EN 196-1);
- Avaliação da trabalhabilidade (ASTM C 109/90 e ASTM 230);
- Ensaio de penetração acelerada de cloretos (E-463) (apenas em PA);
- Ensaio de barra de argamassas – ASR – reação álcali-sílica (ASTM C 1567-08);
- Ensaio de carbonatação acelerada (LNEC E-391 PA apenas);
- Ensaio de resistência aos sulfatos (LNEC E-462 apenas em PA);
- Tempo de presa e expansibilidade (NP EN 196-3);
- Determinação da Finura (NP EN 196-6);
- Determinação do calor de hidratação (NP EN 196-6).

Nas cinzas e cimentos foram também realizadas:

- Análise química (às cinzas) por fluorescência de raios-X;
- Análise granulométrica (em granulometria laser);
- Determinação da massa volúmica (LNEC E-64 de acordo com a parte referente a massa volúmica na NP EN 196-5).

4.2. MATERIAIS UTILIZADOS

4.2.1. CIMENTO

Para o fabrico das argamassas decidiu-se pela escolha de um cimento CEM I 42.5R. O CEM I possui uma menor percentagem de adições, com uma composição de pelo menos 95% de clínquer (NP EN 197-1), considerando-se assim o mais indicado para este tipo de estudo.

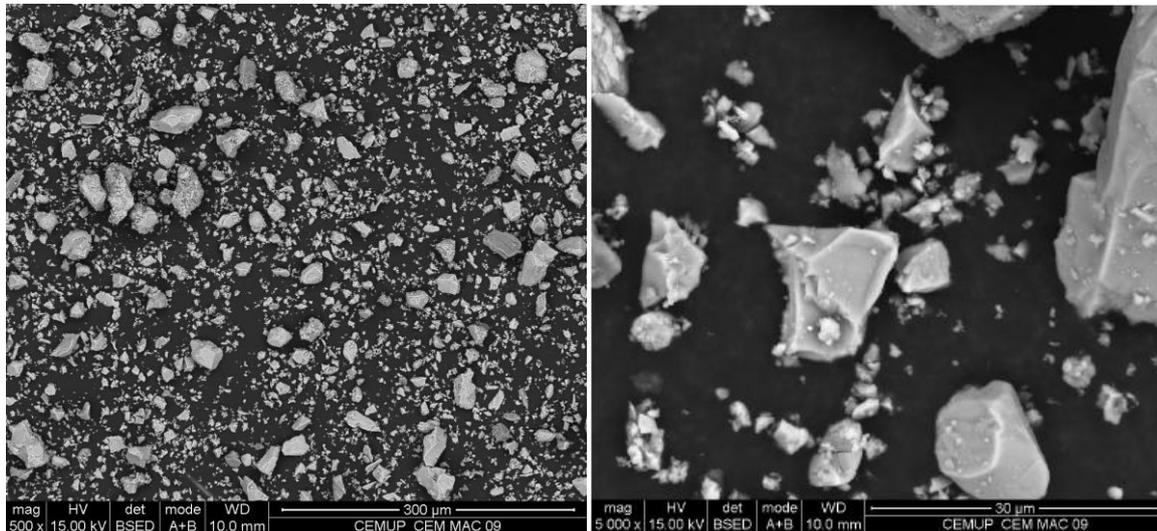


Figura 4.1 – Cimento no MEV ampliado 500 vezes (esquerda); ampliado 5000 vezes (direita).

4.2.1.1. Características químicas, físicas e mecânicas

Na tabela 4.1 mostram-se os resultados de um controlo estatístico fornecido pela SECIL, com a composição química, as propriedades físicas e os valores médios da resistência à compressão e à flexão, determinados em provetes de argamassa normalizada.

Tabela 4.1 – Características do cimento utilizado (disponibilizada pela SECIL).

				Mensal	Anual
Características químicas	Perda ao fogo	P.F.	%	2,86	2,64
	Resíduo insolúvel	R.I.	%	1,30	1,55
	Óxido de Silício	SiO ₂	%	20,50	20,06
	Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	%	4,37	4,71
	Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	%	3,45	3,34
	Óxido de Cálcio	CaO	%	62,36	62,01
	Óxido de Magnésio	MgO	%	1,66	2,06
	Sulfatos	SO ₃	%	3,34	3,57
	Óxido de Potássio	K ₂ O	%	0,58	0,77
	Óxido de Sódio	Na ₂ O	%	0,17	0,21

	Cloretos	Cl ⁻	%	0,05	0,08
	Cal livre		%	-	1,36
	Peso específico		g/cm ³	3,13	3,12
	Resíduo de peneiração 45 µm		%	3,58	3,24
	Resíduo de peneiração 32 µm		%	6,12	9,25
Características	Superfície específica Blaine		cm ² /g	4007	3978
Físicas	Água na pasta normal		%	28,8	28,9
	Tempo início de presa		min	163	161
	Tempo fim de presa		min	227	228
	Expansibilidade		mm	1,0	1,0
	Resistência compressão 2 dias		MPa	31,2	32,1
	Resistência compressão 7 dias		MPa	47,2	47,3
Características mecânicas	Resistência compressão 28 dias		MPa	58,2	58,6
Médias	Resistência flexão 2 dias		MPa	5,7	5,8
	Resistência flexão 7 dias		MPa	7,9	7,8
	Resistência flexão 28 dias		MPa	9,0	8,9

Em relação à resistência à compressão e flexão, aquando da determinação das resistências mecânicas nos materiais em estudo também se fez um controlo com o cimento, onde se obteve os resultados expressos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados das resistências das argamassas com 100% de cimento, no ensaio de MSWA e PA, unidades em MPa.

	CTL(7 dias)	Diferença	CTL (28 dias)	Diferença	CTL(28 dias)	Diferença
Resistência à compressão	46,1	-1,2	46,5	-12,4	57,1	-1,3
Resistência à flexão	6,3	-1,5	7,1	- 2,9	7,2	- 1,8

Como se pode observar todas as resistências testadas em laboratório foram menores do que as características da SECIL. No caso do ensaio, aos 28 dias, do MSWA a diferença é mais significativa chegando a ser -12,4 MPa e -2,9 MPa, em relação à da SECIL, de resistência à compressão e de resistência à flexão, respetivamente.

4.2.1.2. Granulometria

Procedeu-se também à análise granulométrica, por difratometria laser, efetuada no granulómetro laser do departamento de química da FEUP, apresentando-se os resultados na Figura 4.2.

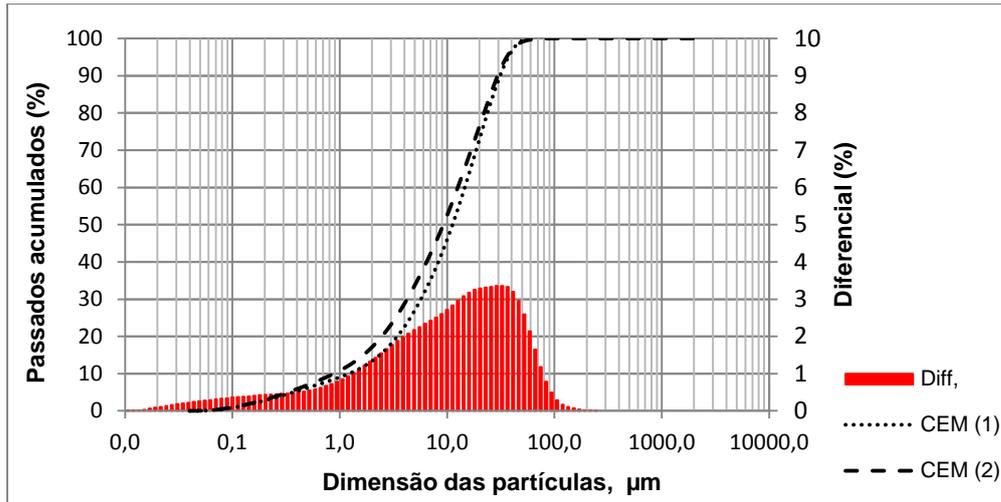


Figura 4.2 – Análise granulométrica do cimento CEM I 42.5 R.
 Legenda: CEM (1) – sem ultrassons; CEM (2) – com ultrassons.

Tabela 4.3 - Dimensão característica das amostras em que $d(X\%)$ é o diâmetro em que X% das partículas tem dimensão inferior a d.

	d(10) (μm)	d(50) (μm)	d(90) (μm)
CEM I 42.5R	0,976	10,14	32,53

4.2.1.3. Observação microscópica de pasta de cimento

Efetou-se uma pasta de cimento para visualização microscópica que demonstrou muitas placas de hidróxido de cálcio hexagonais (z1) e agulhas de etringite a saírem do cimento cobertas de gel CSH (z2).

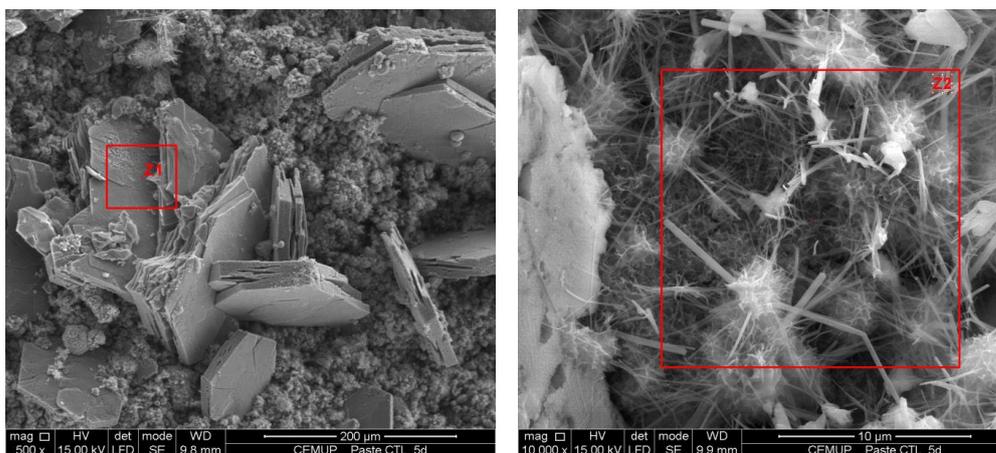


Figura 4.3 – Pasta de cimento, com 5 dias, em MEV ampliada 500 vezes e 10000 vezes, respectivamente.

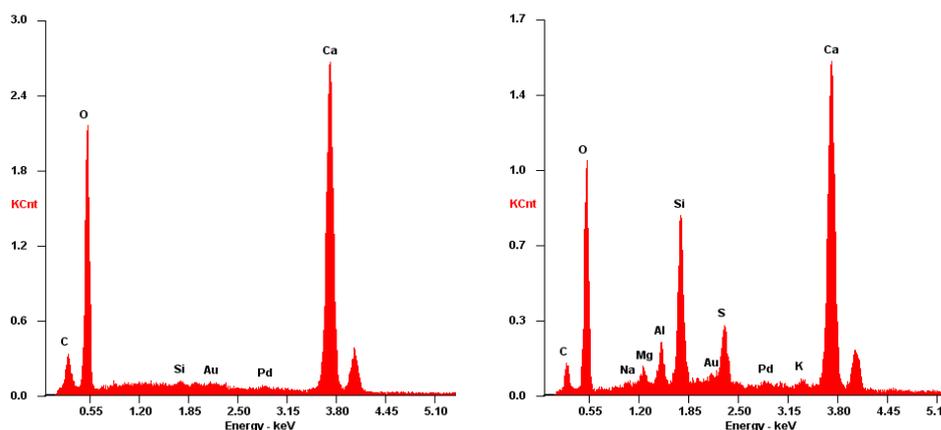


Figura 4.4 - Espectro de elementos da pasta de cimento, Z1 e Z2.

4.2.2. MSWA

O MSWA empregue neste trabalho é proveniente da Central de Valorização Energética (CVE), situada na Maia, da LIPOR, entidade responsável pela gestão, valorização e tratamento dos Resíduos Urbanos produzidos pelos oito municípios que a integram: Espinho, Gondomar, Maia, Matosinhos, Porto, Póvoa de Varzim, Valongo e Vila do Conde. A CVE tem como objetivo recuperar a energia calorífica dos resíduos que não podem ser aproveitados através de compostagem e reciclagem.



Figura 4.5 – Mapa de tratamentos de resíduos e regiões da LIPOR, [15].

Do tratamento dos Resíduos Urbanos (RU) na CVE resultam dois tipos de subprodutos: as cinzas inertizadas e as escórias. Estes materiais dependem não só do processo de combustão, mas também da matéria-prima da combustão, isto é, dos RU. Os RU produzidos nos municípios da LIPOR são constituídos por materiais combustíveis – papel e cartão, plásticos, e, em menor percentagem, têxteis e madeira de embalagem – e por uma fração inorgânica – vidro, metais e outros materiais. Os principais componentes das escórias correspondem, essencialmente, à fração de materiais não combustíveis e

potenciam uma utilização como material granular, substituindo os solos ou os agregados naturais obtidos na indústria extrativa [16].

Para a produção das argamassas usou-se as escórias que se apresentam como uma massa heterogênea no aspeto e na dimensão dos seus constituintes, de cor acinzentada (Figura 4.6) com teor em humidade próximo de 20%. No seu aspeto físico, este material é bem graduado, bastante poroso e friável, apresentando, no entanto, resistência e estabilidade razoáveis quando devidamente compactado. No que respeita à composição química, são predominantes os elementos silício, oxigénio, ferro, cálcio, alumínio, sódio, potássio, e carbono, os quais representam 80-90% da composição total [26].



Figura 4.6 – Escórias maturadas recebidas da LIPOR.

As escórias empregues neste estudo foram maturadas durante 6 meses, pois, de acordo com Sarmiento *et al* [26] a maturação do material provoca geralmente reduções substanciais na capacidade de mobilização de alguns contaminantes, como cloretos (Cl) e carbono orgânico total (COT). Por isso, a maturação torna a valorização das escórias da LIPOR ainda mais facilitada [26].

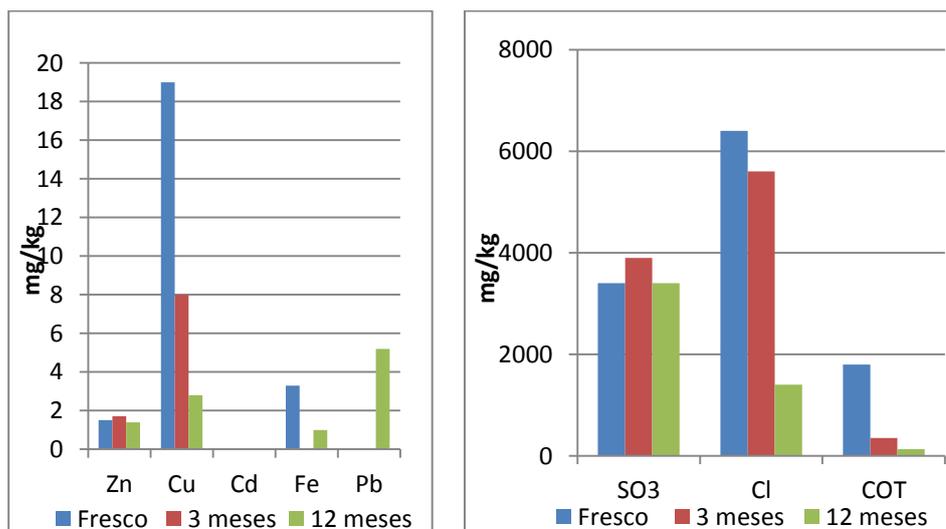


Figura 4.7 – Lixiviação de alguns metais (esquerda) e de SO₃, Cl e COT (direita) das escórias da LIPOR, [26].

Conforme se pode analisar nos gráficos anteriores, a lixiviação diminui com o tempo, ou seja, à medida que as escórias ficam a maturar.

4.2.2.1. Afinação da moagem de MSWA

Ao analisar o material verificou-se que este continha partículas de grandes dimensões não combustíveis, como por exemplo metais. Foi por isso necessário peneirar todo o material recebido, cerca de 10kg, no peneiro 11,2mm. Cerca de 17% do material ficou retido neste peneiro.

Em seguida, procedeu-se à moagem dos resíduos finos, num moinho de bolas, usando esferas de aço, mais precisamente na máquina de Los Angeles, de forma a considerar-se o material como potencial substituto parcial do cimento, com uma finura da ordem do cimento, isto é, da ordem de dezenas de micra.

Foram utilizadas 8450g de bolas de aço para 8300g de material. O moinho ficou ligado até perfazer 9999 voltas.



Figura 4.8 – Material rejeitado pela peneiração (esquerda) e material resultante da peneiração (direita).



Figura 4.9 - Moinho de bolas e MSWA após moagem.

4.2.2.2. Granulometria

Efetuada a moagem procedeu-se à análise granulométrica por difratometria laser efetuada no granulómetro laser do departamento de química da FEUP, apresentando-se os resultados na Figura 4.10.

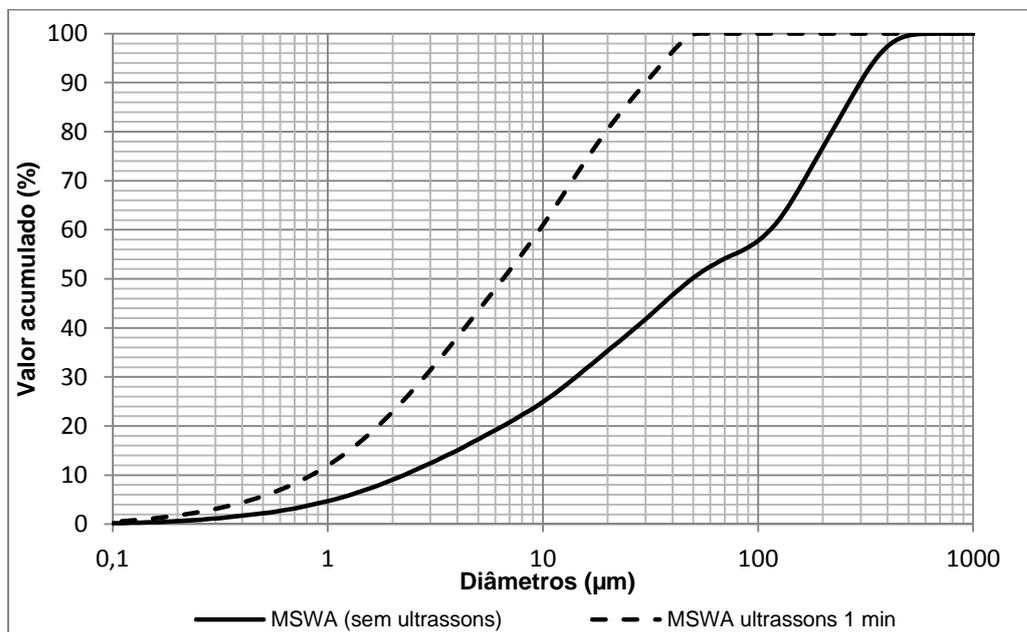


Figura 4.10 – Análise granulométrica do MSWA.

Foi muito importante realizar o ensaio de granulometria laser com ultrassons, uma vez que esta técnica permitiu dispersar as partículas e analisar a sua verdadeira dimensão, por isso, será esta análise que se terá em conta na avaliação da dimensão das partículas.

Tabela 4.4 - Dimensão característica das amostras em que d(X%) é o diâmetro em que X% das partículas tem dimensão inferior a d.

	d(10) (μm)	d(50) (μm)	d(90) (μm)
CEM I 42.5R	0,976	10,14	32,53
MSWA	0,932	7,286	34,44

4.2.2.3. Análise química

Efetuaram-se análises químicas, por fluorescência de Raios-X, em MSWA, obtendo-se a seguinte composição química (Tabela 4.5). Note-se que o MSWA é maioritariamente constituído por sílica (52%), e o óxido de cálcio ocorre como segundo componente (14,71%).

Tabela 4.5 – Análise química do MSWA

Elementos	MSWA (%)
SiO ₂	52,21
Al ₂ O ₃	7,58
Fe ₂ O ₃	6,04
MnO	0,07
CaO	14,71
MgO	2,83
Na ₂ O	3,39
K ₂ O	1,78
TiO ₂	0,59
P ₂ O ₅	2,19
Perda ao Fogo	8,24

Foi realizada uma análise de sulfatos e cloretos, por gravimetria, podendo-se consultar os resultados na tabela 4.6. Este ensaio foi realizado em duplicado. Dada a natureza da amostra, o valor de sulfato (SO₄²⁻) tem caráter somente informativo. O valor de SO₃ é obtido por cálculo estequiométrico a partir do valor de SO₄²⁻ e o de Cl por titulação argentométrica.

Tabela 4.6 – Análise de sulfatos e cloretos.

Material	% SO ₄ ²⁻	% SO ₃	% Cl
MSWA	0,49	0,41	0,097

4.2.2.4. Pozolanicidade

Em relação à determinação da pozzolanicidade, o método passa por comparar a concentração de íon cálcio, expresso em óxido de cálcio, presente na solução aquosa em contacto com o ligante hidratado, depois de um período de tempo determinado, com a quantidade de íon cálcio que faz saturar uma solução da mesma alcalinidade.

Realizou-se o ensaio da pozzolanicidade, numa amostra com 90% de cimento CEM I 42.5 R e 10% de MSWA, de acordo com a norma NP EN 196-5. Na altura de entrega deste trabalho aguardavam-se os resultados corretos dos ensaios de pozzolanicidade.

4.2.2.5. Microscopia de MSWA

Na Figura 4.11 pode-se observar que o MSWA possui poucas partículas de dimensão bastante grande (com 200µm). Algumas são intermédias e a maioria são muito pequenas.

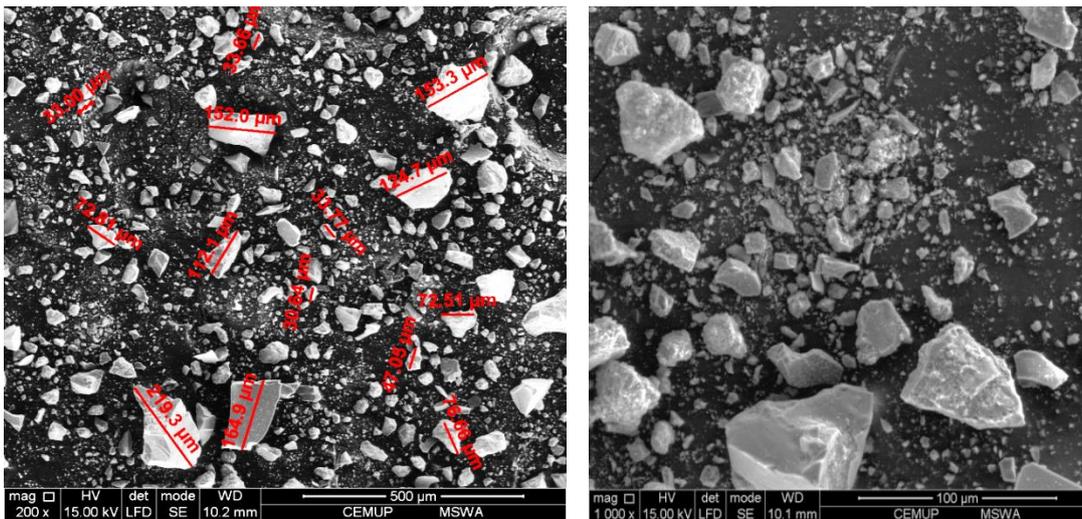


Figura 4.11 - MEV de MSWA, ampliada 200 e 1000 vezes respetivamente.

A Figura 4.12 permite constatar a aglomeração de partículas presentes no MSWA e verificar a importância da análise de granulometria com ultrassons. Caso contrário os resultados obtidos de $d(90)=34\mu\text{m}$, com ultrassons, teriam sido $d(90)=300\mu\text{m}$ (sem os ultrassons), pois, não haveria dispersão das partículas.

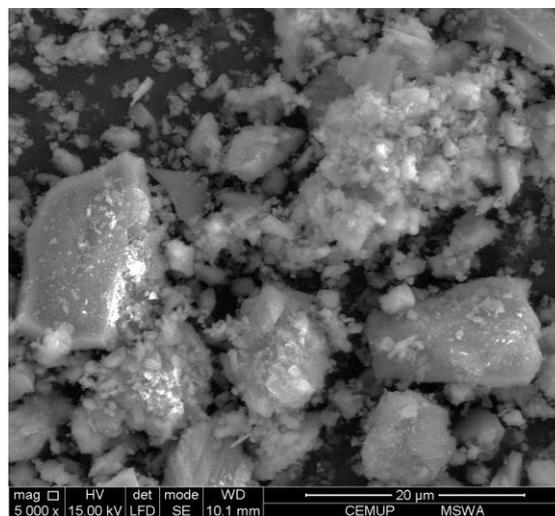


Figura 4.12 - MEV de MSWA representativo da aglomeração das partículas, ampliado 5000 vezes.

Na Figura 4.13 podem-se presenciar os principais elementos presentes nas diferentes partículas de MSWA. Por exemplo as partículas maiores (Z1 e Z2) possuem maior quantidade de silício, oxigénio e sódio, ao passo que a partícula menor (Z5) tem maior quantidade de ferro e oxigénio.

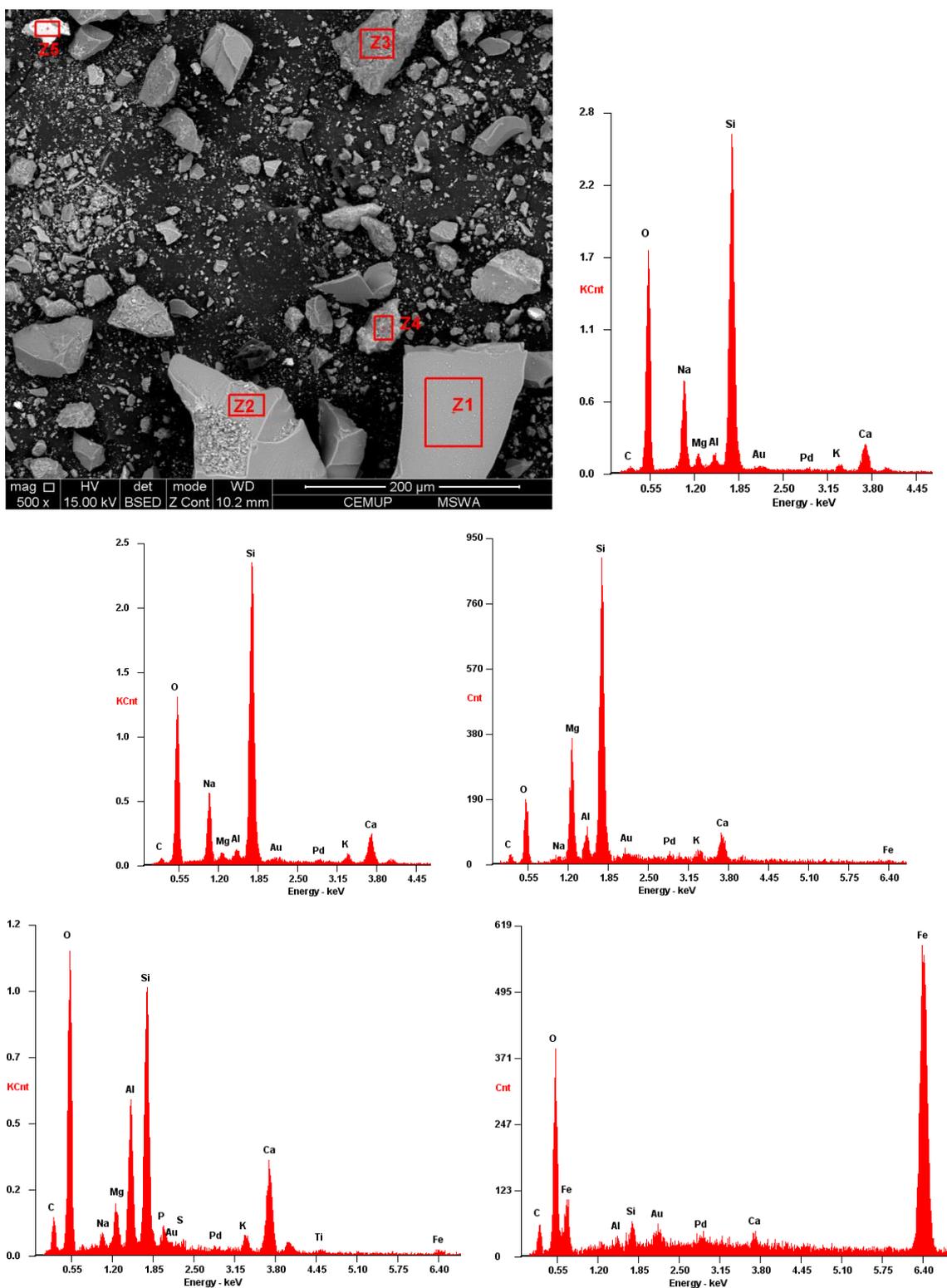


Figura 4.13 - MEV de MSAWA com espectro de elementos, de Z1 a Z5 (da esquerda para a direita).

4.2.2.6. Observação microscópica de pasta de MSWA

Procedeu-se à visualização de uma pasta de cimento, com 5 dias de idade, com substituição de 40% do cimento por MSWA. Esta pasta apresenta fissuração generalizada com formações esbranquiçadas que provaram ser, na visualização ao microscópio eletrónico, etringite (Figura 4.15 - Z2) com algumas plaquinhas nas pontas e entrelaçadas.

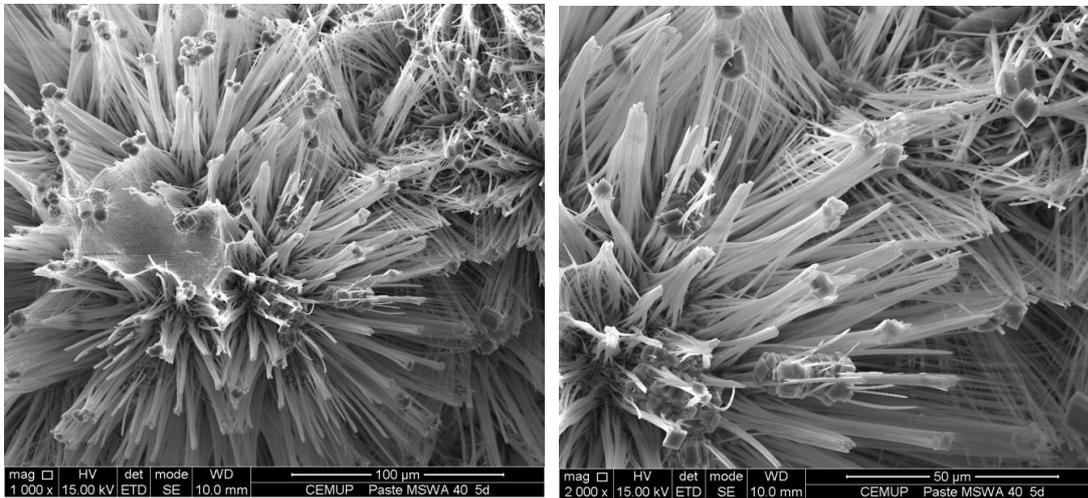


Figura 4.14 – MEV de pasta de cimento e MSWA (40% de substituição de cimento) com 5 dias, ampliada 1000 e 2000 vezes, respetivamente.

Na zona 1, da Figura 4.15, encontram-se placas de carbonato de cálcio tal como se pode comprovar no espectro de elementos da Figura 4.16. Note-se que as quantidades elevadas de CaO (14,71%), assim como perda ao fogo (8,24%) podem indicar presença de CaCO₃ no MSWA. Seria necessário proceder a ensaios complementares, como análise mineralógica, para verificar tal situação.

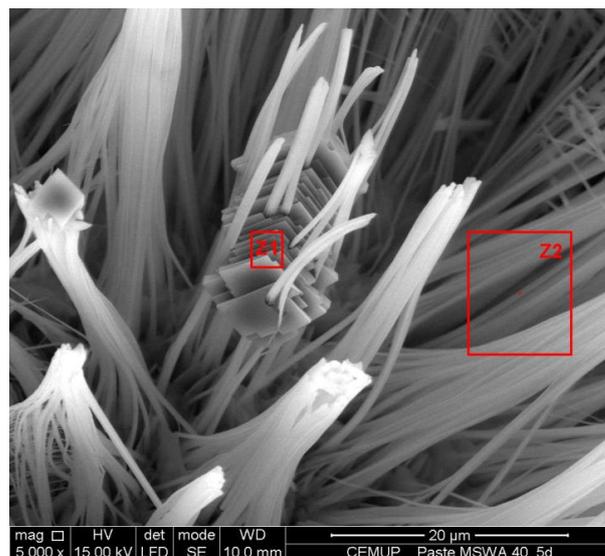


Figura 4.15 – MEV de diferentes zonas de pasta de cimento e MSWA (40% de substituição de cimento), com 5 dias, ampliada 5000 vezes.

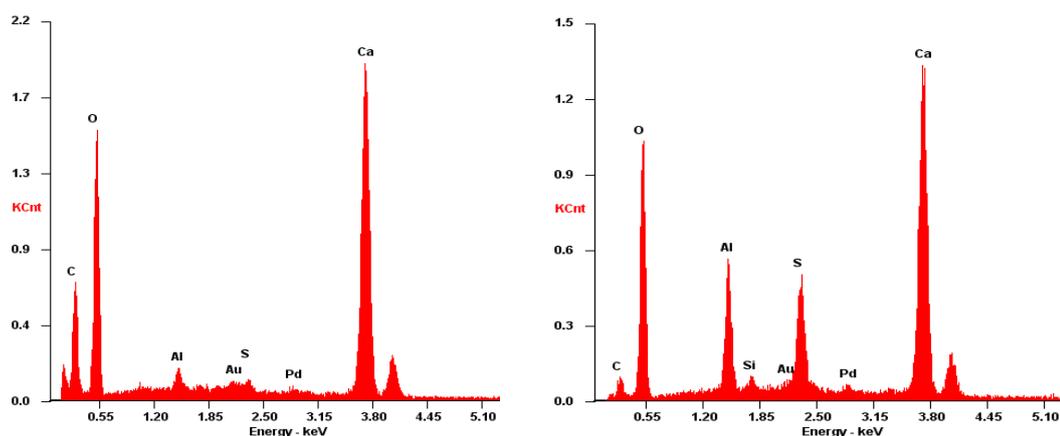


Figura 4.16 – Espectro de elementos de z1 à esquerda (sobretudo CaCO_3) e z2 à direita (sobretudo etringite-sulfoaluminato tricálcico hidratado).

4.2.3. PELLETS

As cinzas de pellets recebidas para aplicação neste trabalho foram secas, em estufa a 105°C , durante 24 horas e moídas no moinho de bolas, durante 9999 voltas.

4.2.3.1. Granulometria

A figura seguinte apresenta o resultado de uma análise granulométrica por difratometria laser efetuada no granulômetro laser do departamento de química.

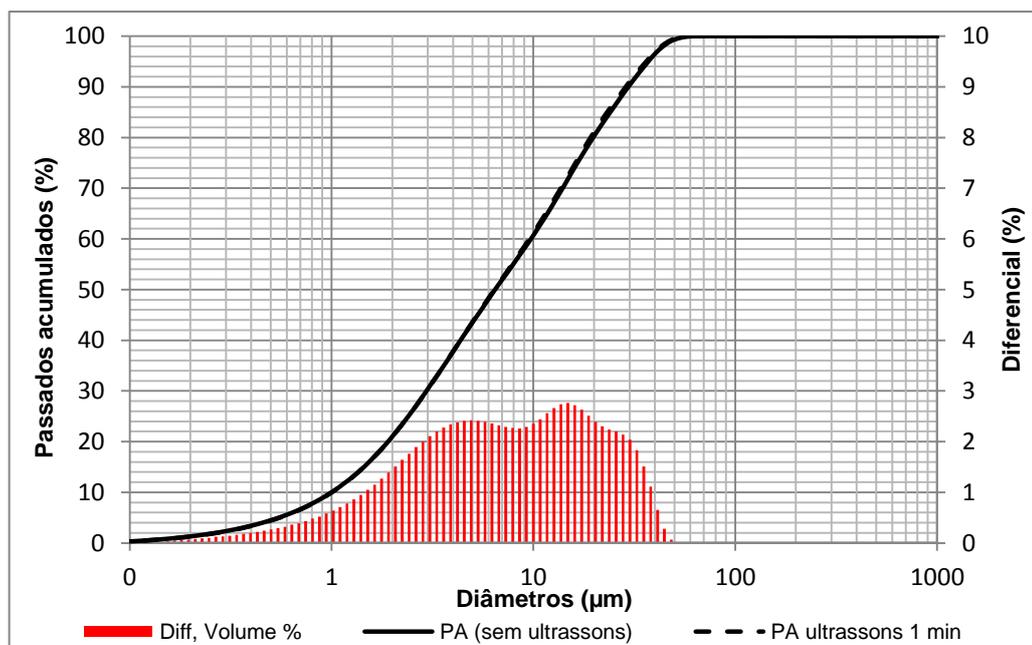


Figura 4.17 – Análise granulométrica do PA.

Tabela 4.7 - Dimensão característica das amostras em que $d(X\%)$ é o diâmetro em que $X\%$ das partículas tem dimensão inferior a d .

	$d(10)$ (μm)	$d(50)$ (μm)	$d(90)$ (μm)
CEM I 42.5R	1,337	12,33	34,25
PA	1,007	6,422	28,710

4.2.3.2. Análise Química

Realizaram-se análises químicas por fluorescência em Raios-X ao PA, obtendo-se a seguinte composição química (Tabela 4.8). Assinale-se que o PA é maioritariamente constituído por sílica (31,44%), e o óxido de cálcio surge como segundo componente (23,52%).

Tabela 4.8– Análise química do PA.

Elementos	PA (%)
SiO_2	31,44
Al_2O_3	7,09
Fe_2O_3	6,89
MnO	0,66
CaO	23,52
MgO	6,98
Na_2O	1,66
K_2O	5,89
TiO_2	6,59
P_2O_5	2,08
Perda ao Fogo	5,66

Em relação à quantidade de sulfatos e cloretos as percentagens foram de 3,5% e 0,047%, respetivamente, tendo estes ensaios sido realizados por análise semi-quantitativa/fluorescência de Raios-X e por titulação argentométrica, respetivamente.

4.2.3.3. Pozolanicidade

Realizou-se o ensaio da pozzolanicidade, numa amostra com cimento CEM I 42.5 R e PA, de acordo com a norma NP EN 196-5. Os resultados foram 69,4 mmol/L de OH^- e 6,10 mmol/L de CaO. De acordo com a Norma Portuguesa EN 196-5 a mistura de CEM e PA satisfaz o ensaio da pozzolanicidade.

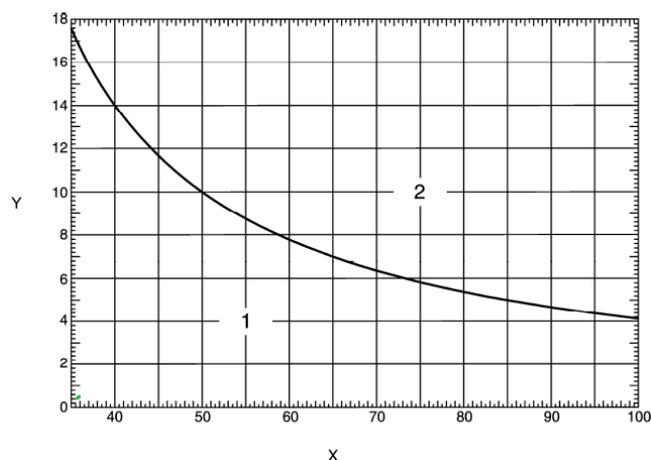


Figura 4.18 – Diagrama para a determinação da pozolanicidade, [5].

Legenda: 1 satisfaz; 2 não satisfaz; X concentração em ião hidróxido, mmol/l; Y concentração em ião cálcio (expresso em óxido de cálcio), mmol.

4.2.3.4. Microscopia

O material PA foi visto ao microscópio eletrónico no CEMUP, assim como os seus elementos químicos, tal como se pode observar na Figura 4.19 e 4.20. Verificou-se que existiam poucas partículas de maior dimensão, a maioria são muito pequenas.

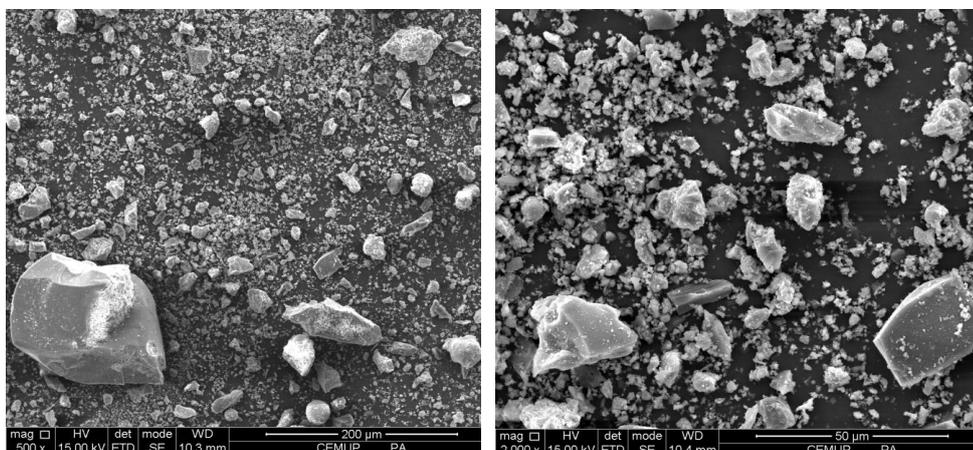


Figura 4.19 – Microscopia de PA ampliada 500 e 2000 vezes.

Na Figura 4.20 estão assinaladas diferentes zonas do PA. A Z1 é uma partícula maior com estruturas densas de silício, alumínio, sódio e potássio. Na Z2 encontra-se carbono, potássio e silício, na Z3 cálcio, potássio e silício. A zona 4 tem partículas mais claras aglomeradas com bastante óxido de ferro. Em Z5 viu-se cálcio, silício, alumínio, magnésio e sódio.

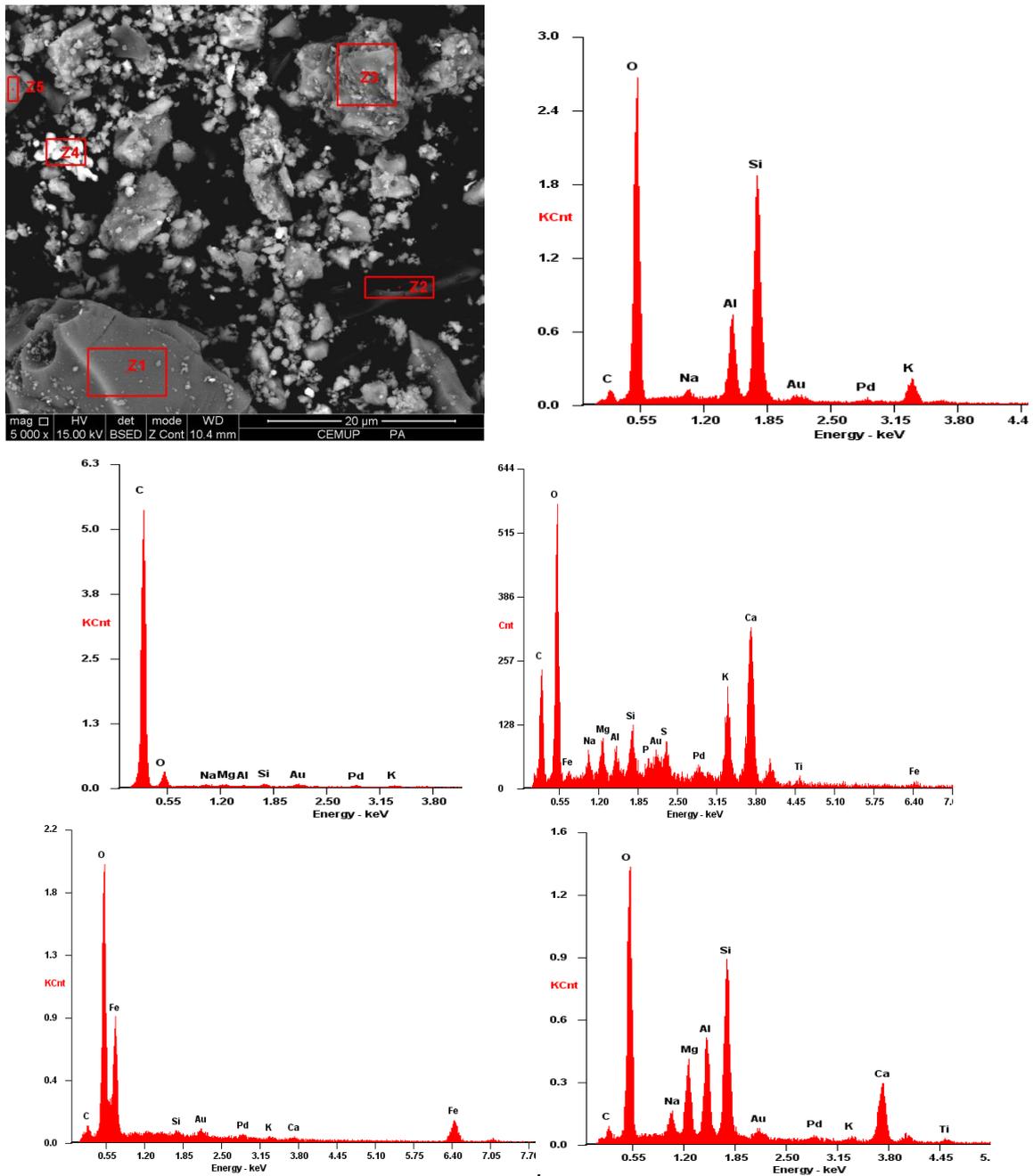


Figura 4.20 - Análise microscópica de PA ampliado 5000 vezes, e de elementos de PA por zonas: Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5.

4.2.4. AREIA NORMALIZADA CEN

Na produção das argamassas foi empregue uma areia normalizada CEN, certificada segundo a norma NP EN 196-1, controlada pelo Laboratoire d'Essais des Matériaux de la Ville de Paris. Resume-se a uma areia natural, com grãos de forma arredondada, em que o teor em sílica é pelo menos igual a 98%, estando os limites da sua fracção granulométrica compreendidos na tabela a seguir apresentada [6].

Tabela 4.9 - Granulometria da areia Normal [6].

Abertura do Peneiro (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±1



Figura 4.21 – Areia Normalizada utilizada.

4.2.5. DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA

A massa volúmica faz parte das propriedades fundamentais para caracterizar um material. Para calcular a composição de um betão, para determinar a superfície específica de um cimento e por vezes no caso de CEM I, para verificar se o cimento está já parcialmente hidratado é necessário determinar a sua massa volúmica. De facto o conhecimento desta grandeza também permite detetar a existência de material inerte no cimento Portland pois, um valor da massa volúmica inferior a $3,05 \text{ g/cm}^3$ indica que está mal cozido, ou ainda parcialmente hidratado [29].

A massa volúmica é determinada conhecendo a massa e medindo o seu volume a partir do deslocamento de um líquido num voluménometro apropriado, designado incorretamente por “densímetro”, de Le Châtelier. Seguiu-se a especificação do LNEC E64 para determinação da massa volúmica dos cimentos e de MSA e PA com algumas adaptações.

Primeiramente colocou-se o material na estufa a cerca de 105°C até massa constante, o que demorou cerca de 24 horas. Após o material estar seco, pesou-se 50g de material MSA, 62,1 de PA e 65g de cimento CEM I 42,5 R. De acordo com o procedimento seguido, são usadas apenas 65 gramas de cimento para realizar o ensaio. É importante referir que no caso da adição esta possui uma menor massa volúmica, o que quer dizer que com a mesma quantidade a capacidade de medição do voluménometro era ultrapassada, daí se ter utilizado uma quantidade diferente.

O ensaio foi realizado em ambiente a $20\pm 5^{\circ}\text{C}$. Com o auxílio do funil de tubo longo, o voluménometro, que foi previamente seco com ar comprimido, encheu-se com o líquido auxiliar, neste caso petróleo, até um nível compreendido entre as graduações zero e um da escala, evitando molhar as paredes.

De seguida, rolhou-se o voluménometro e deixou-se em repouso. Depois de estabilizada a temperatura leu-se o valor da escala correspondente ao nível do líquido.

Posteriormente, com o funil de tubo curto introduziu-se o material, pouco a pouco, tendo o cuidado de evitar que alguma parte ficasse aderente às paredes do voluménometro acima do nível do líquido. Inclinou-se ligeiramente o voluménometro e rodou-se alternadamente num e noutro sentido, para favorecer a libertação de bolhas de ar aderentes às partículas, até que, colocado novamente na posição vertical, não se observasse o desprendimento de bolhas de ar.

Por fim, rolhou-se novamente e colocou-se em repouso, para depois se ler o valor na escala correspondente.

No final do procedimento experimental procedeu-se ao cálculo através da expressão a seguir apresentada:

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1} \quad (4.1)$$

Em que:

m – massa do provete seco

V1- Leitura no voluménometro contendo apenas o líquido auxiliar (petróleo), em centímetros cúbicos.

V2- Leitura no voluménometro contendo o líquido auxiliar e o provete, em centímetros cúbicos.

Tabela 4.10 – Massas volúmicas determinadas para o cimento, MSWA e PA.

Material	Massa (g)	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	Massa volúmica (g/cm ³)	Gama de valores da Literatura
CEM I 42.5R	65	0,7	21,2	3,17	>3,05
MSWA	50	0,5	19,5	2,63	2,4 [26,27]
PA	62,2	0,6	22,3	2,87	-



Figura 4.22 - Material colocado em repouso (esquerda) e pronto para medição (direita).

4.2.6. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA

Quanto a este parâmetro salientam-se dois períodos de tempo de presa: o início de presa, que se entende como o tempo decorrido entre a amassadura e a perda da plasticidade, e o fim de presa, que é o tempo necessário para que a pasta adquira a firmeza suficiente para resistir a uma certa pressão.

Durante um período inicial designado por período dormente ou de indução, após a amassadura de água e cimento, a fluidez ou consistência de pasta mantém-se relativamente constante e embora se verifique uma perda gradual de fluidez é possível recuperá-la se se reamassar a pasta [28].

Em geral 2 a 4 horas depois da amassadura, a temperaturas normais, a mistura começa a ganhar rigidez muito rapidamente e considera-se que atingiu o início de presa. No entanto, a resistência é ainda muito baixa e o endurecimento só começa após o fim de presa que ocorre umas horas depois. O endurecimento é, depois, muito rápido nos primeiros um ou dois dias e, posteriormente, a resistência continua a aumentar mas a uma taxa cada vez menor, durante semanas, meses e anos [28].

Para a determinação desta característica seguiu-se a NP EN 196-3 [7].

4.2.6.1. Determinação da consistência normal

Primeiramente realizou-se a argamassa, de acordo com a NP EN 196-3, com 500 g de cimento, ou 450 g de cimento e 50 g de adição, e aproximadamente 125g de água. Começou-se por considerar 128g de água. Quando o misturador mecânico entrou em funcionamento, a velocidade lenta, registou-se o “tempo zero”.



Figura 4.23 – Misturador mecânico usado do LMEC.

Introduziu-se imediatamente a pasta no molde de Vicat ligeiramente oleado, colocado previamente numa placa de base de vidro ligeiramente oleada, e encheu-se até ter um ligeiro excesso sem compactação nem vibração excessivas.

Ajustou-se o aparelho de Vicat manualmente, previamente munido da sonda. Colocou-se o molde e a placa de base no eixo da sonda do aparelho de Vicat. Baixou-se a sonda com cuidado até entrar em contacto com a pasta. Fez-se uma pausa de 1 s a 2 s nesta posição, de modo a evitar uma velocidade inicial ou uma aceleração forçada das partes móveis. Soltou-se então rapidamente as partes móveis. Efectuou-se a leitura da escala.

A leitura é feita, por tentativas, até se obter 6 ± 2 mm, que indica a distância entre a face inferior da sonda e a placa de base, juntamente com o teor de água da pasta expresso em percentagem em massa do cimento. Todos os ensaios foram aceites, pois, conduziram a uma distância de (6 ± 2) mm entre a sonda e a placa de base.



Figura 4.24 – Aparelho de Vicat, sonda e molde para determinação da consistência normal do LMEC.

4.2.6.2. Determinação do início e fim de presa

Colocou-se o molde cheio e a sua placa de base por baixo da agulha do aparelho de Vicat. Como se usou uma sonda mecânica, o início de presa registou-se quando a distância entre a sonda e a placa foi

de $6\pm 3\text{mm}$. Após essa altura o aparelho começou a trabalhar e a fazer registos de 5 em 5 minutos até à altura em que a sonda penetrou 0,5mm. Nesta altura regista-se o fim de presa.



Figura 4.25 – Aparelho de Vicat mecânico.

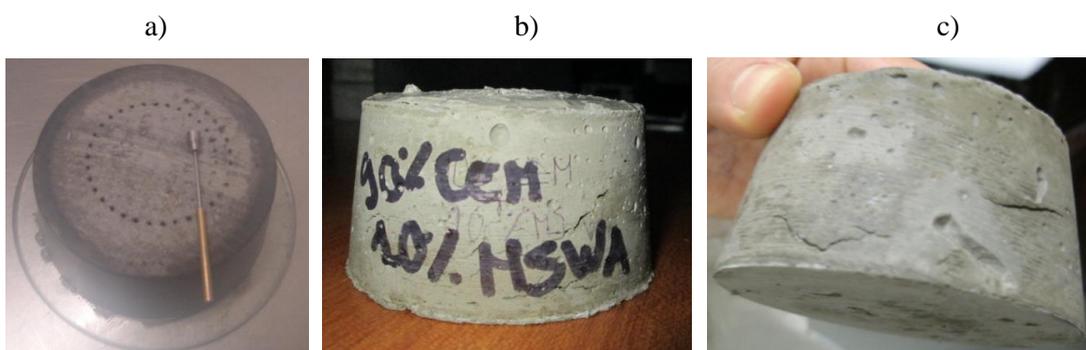


Figura 4.26 – a) Resultado final do ensaio do tempo de presa, b) Fendilhação visível com 10% de MSWA e C) 10% de PA.

Tabela 4.11 – Tempos de início e fim de presa.

Pastas	w/c	Consistência Normal (mm)	Tempo de Início de Presa	Tempo de Fim de Presa
CTL	0,28	6	3h08m	4h23m
MSWA10	0,28	5	3h42m	5h52m
PA10	0,28	6	2h49m	5h54m

No cimento observou-se uma diferença nos valores de início e fim de presa, relativamente aos fornecidos pela SECIL, mais 25 minutos e mais 22 minutos de duração, respetivamente. Os tempos de presa dos materiais diferem um pouco do controlo, o MSWA ocorre 34 minutos mais tarde e o PA 19 minutos mais cedo.

Como é possível observar no tempo de fim de presa, que corresponde ao tempo em que a agulha penetrou menos de 0,5mm (ou seja, deixou de se observar na pasta a marca do anel), os resultados já foram bastante afastados. O MSWA teve o fim de presa 2 horas e 10 minutos depois do início, enquanto o controlo demorou 1 hora e 15 minutos e o PA 3 horas e 5 minutos.

4.2.7. EXPANSIBILIDADE

No clínquer se a matéria-prima com que o forno é alimentado contém um pouco mais de óxido de cálcio do que o necessário para se combinar com os silicatos e aluminatos ou se a queima ou arrefecimento são insatisfatórios, o óxido de cálcio em excesso continuará livre. A sua posterior hidratação será muito lenta e acompanhada por expansões [28].

Como a expansibilidade apenas se manifesta alguns meses ou mesmo anos depois do fabrico, é importante verificar esta característica através de um ensaio acelerado, criado por Le Chatelier e regulamentado pela NP EN 196-3 [7], detetando a expansibilidade do óxido de cálcio livre.

Para realizar este ensaio utilizou-se, como habitualmente, o resto da pasta de consistência normal e encheram-se 3 aparelhos de Le Chatelier para cada tipo de argamassa. Cobriu-se cada aparelho com duas placas de ferro e manteve-se dentro de água, a $20\pm 1^\circ\text{C}$, durante 24°C.



Figura 4.27 – Aparelhos de Le Chatelier com placas de ferro e embebidos em água.

Posteriormente, mediu-se o afastamento entre as 2 agulhas. Aquecem-se os moldes até 100°C numa hora, deixando ferver durante 3. Deixou-se arrefecer e tornou-se a medir a distância entre as agulhas.



Figura 4.28 – Medição da distância entre as agulhas e fervura dos moldes.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.12, todos abaixo do recomendado pela normalização para ligantes (NP EN 197-1) de 10mm. A expansibilidade do cimento está de acordo com a do fornecedor.

Tabela 4.12 – Expansibilidade das pastas em milímetros.

Pastas	A	B	C	C-A
CTL	13,3	13,8	14,3	1
MSWA10	18,5	19,5	16,5	2
PA10	16,3	16,8	17,8	1,5

As medidas A, B e C correspondem, respetivamente, à distância entre as extremidades das agulhas do molde, antes da ebulição, após a ebulição e após arrefecimento. A precisão exigida na sua medição é 0,5mm.

4.3. ENSAIOS NAS ARGAMASSAS

4.3.1. COMPOSIÇÃO E FABRICO DOS PROVETES

Primeiramente pesaram-se todos os materiais para a execução dos provetes de argamassa e para a realização dos ensaios no estado fresco e endurecido. A seguinte tabela exhibe as quantidades dos materiais empregues no fabrico dos provetes de argamassa. É de salientar que a razão w/c foi mantida constante nas diferentes argamassas.

Tabela 4.13 – Composição dos provetes de argamassa.

Componente	CTL	MSWA10	MSWA20	PA10	PA20
Cimento (g)	450	405	360	405	360
MSWA (g)	0	45	90	0	0
Pa (g)	0	0	0	45	90
Areia (g)	1350	1350	1350	1350	1350
Água (ml)	225	225	225	225	225
Razão w/c	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Para todas as argamassas o procedimento adotado para a sua produção foi baseado na norma NP EN 196-1 [6]. A amassadura foi executada mecanicamente, num misturador com dimensões e características especificadas na norma e segundo o procedimento da figura 4.29. Nas misturas com adições, o MSWA/PA é adicionado logo de início juntamente com o cimento.

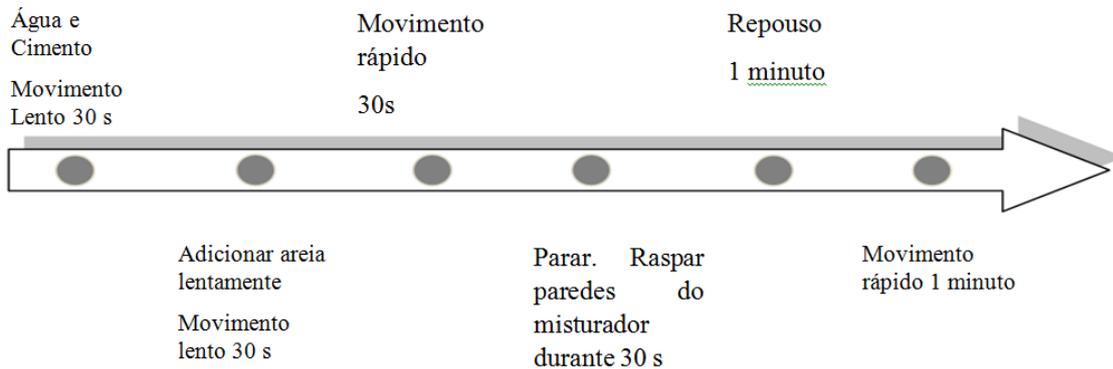


Figura 4.29 – Amassadura de uma argamassa normalizada.

De seguida, no final de todas as amassaduras efetuaram-se os ensaios de avaliação da trabalhabilidade como se verá de seguida, registando-se os resultados. Após a sua realização, a argamassa foi colocada em moldes para ser compactada, em duas camadas, num compactador ou manualmente, conforme o ensaio a realizar.

Por último, a argamassa permaneceu nos moldes durante um período de 24 ± 2 horas de acordo com a Norma NP EN 196-1. 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 de realização dos ensaios.

No caso do material PA, para economizar argamassa, alguns provetes de ensaios distintos (cloretos e carbonatação) foram produzidos a partir de uma mistura de duas amassaduras seguidas. Ou seja, primeiro realizou-se uma amassadura que foi posta de parte, num recipiente, enquanto se concebia a segunda. Estando concluída a segunda amassadura juntou-se a primeira que estava de parte, e introduziu-se no misturador durante 1 minuto para a homogeneização das duas em movimento rápido. Realizou-se o ensaio de trabalhabilidade a cada amassadura separadamente antes da mistura.



Figura 4.30 - Misturador mecânico e compactador mecânico (60 pancadas num minuto) do LEMC.

4.3.2. AVALIAÇÃO DA TRABALHABILIDADE

Por trabalhabilidade entende-se a maior ou menor facilidade de execução do betão (transporte, colocação, compactação e acabamento) e a menor ou maior facilidade de segregação durante essas operações [28].

Para a realização do ensaio de avaliação da trabalhabilidade de argamassas seguiu-se o procedimento descrito pelas normas americanas ASTM C 190/90 e ASTM 230. A argamassa foi colocada num molde troncocónico, em duas camadas, compactando cada uma com 20 pancadas. De seguida submeteu-se o molde a 25 pancadas durante 15 segundos e mediram-se 3 diâmetros de espalhamento das argamassas cuja média se designa por trabalhabilidade. Note-se que o equipamento foi sempre previamente humedecido.



Figura 4.31 – Equipamento de medição da trabalhabilidade.

De maneira a averiguar se a trabalhabilidade das argamassas com PA e MSWA era da mesma ordem de grandeza da trabalhabilidade de controlo, realizou-se primeiro a amassadura de controlo para determinar o diâmetro de espalhamento médio. Este valor foi considerado como diâmetro de espalhamento padrão e confirmou-se que nas amassaduras, com substituição parcial de cimento, o diâmetro de espalhamento se encontrava no intervalo admissível $[200.0 \pm 15.0]$ mm. As argamassas em geral verificaram a condição, apresentando uma trabalhabilidade menor do que o CTL.

Tabela 4.14 – Trabalhabilidade média de todas as amassaduras de argamassas realizadas para os ensaios deste trabalho.

Argamassas	Trabalhabilidade (mm)	Desvio Padrão
CTL	199	4,49
MSWA10	200	5,55
MSWA20	195	2,49
CTL	202	5,54
PA10	197	5,27
PA20	192	4,72

4.3.3. RESISTÊNCIAS MECÂNICAS

A resistência mecânica do cimento é a propriedade mais importante em termos de utilização estrutural pelo que todas as normas fixam valores mínimos desta característica [20]. Como a resistência depende,

em elevado grau, das condições de amassadura, da proporção dos provetes e da natureza do ensaio escolhido, é necessário prescrever a maneira exata de ensaiar o cimento, de modo a obter resultados comparáveis [29].

Para a avaliação da resistência mecânica seguiu-se a NP EN 196-1 [6] e efetuou-se para as idades de 7 (apenas no PA), 28, 90 e 180 dias (este só no MSWA).

Para esta operação, após a realização da argamassa, os provetes 40x40x160mm foram preservados nos moldes durante 24 horas, e depois de desmoldados foram imediatamente dispostos dentro de água na câmara húmida (a 20°C) do LEMC até ao momento dos ensaios de resistência. Na data de ensaio, os provetes foram recolhidos e ensaiados à flexão, resultando cada provete em dois meios prismas. Cada meio prisma foi então submetido ao ensaio de resistência à compressão.

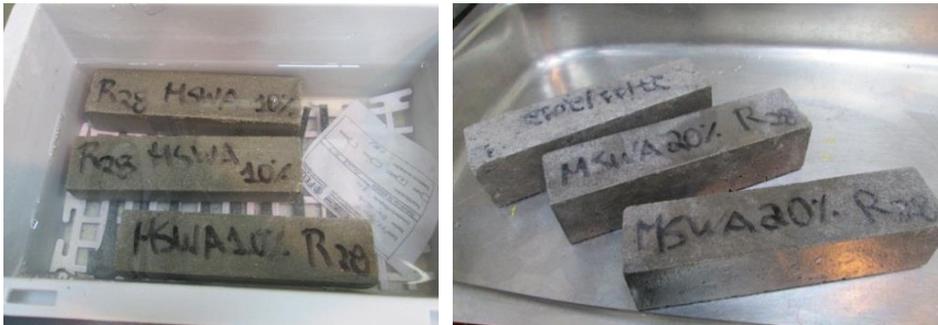


Figura 4.32 – Provetes prismáticos em água e provetes prontos para ensaio à flexão.

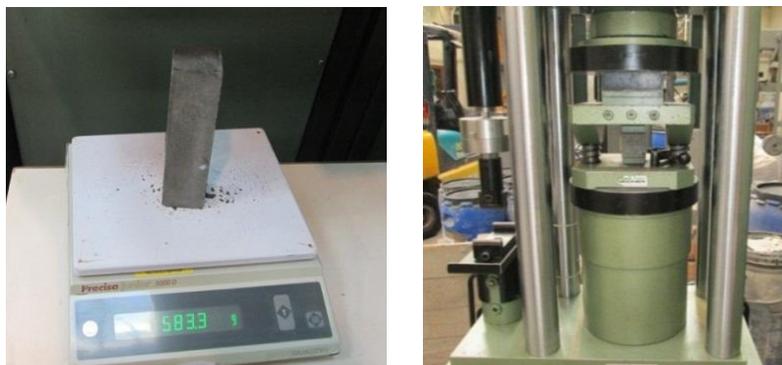


Figura 4.33 - Pesagem dos provetes e máquina de ensaio.



Figura 4.34 - Ensaio à flexão e meios prismas resultantes.



Figura 4.35 – Fim do ensaio à compressão.

No ensaio de resistência à flexão calculou-se a média aritmética de três resultados individuais correspondentes aos três prismas.

De modo a avaliar a resistência à compressão, para cada grupo de argamassa, calculou-se a média aritmética dos seis resultados individuais, obtidos a partir das seis determinações, efetuadas em seis meios prismas de cada grupo.

Os resultados alcançados neste ensaio encontram-se nas Figura 4.36 a 4.39, e todos os resultados numéricos podem ser consultados no Anexo.

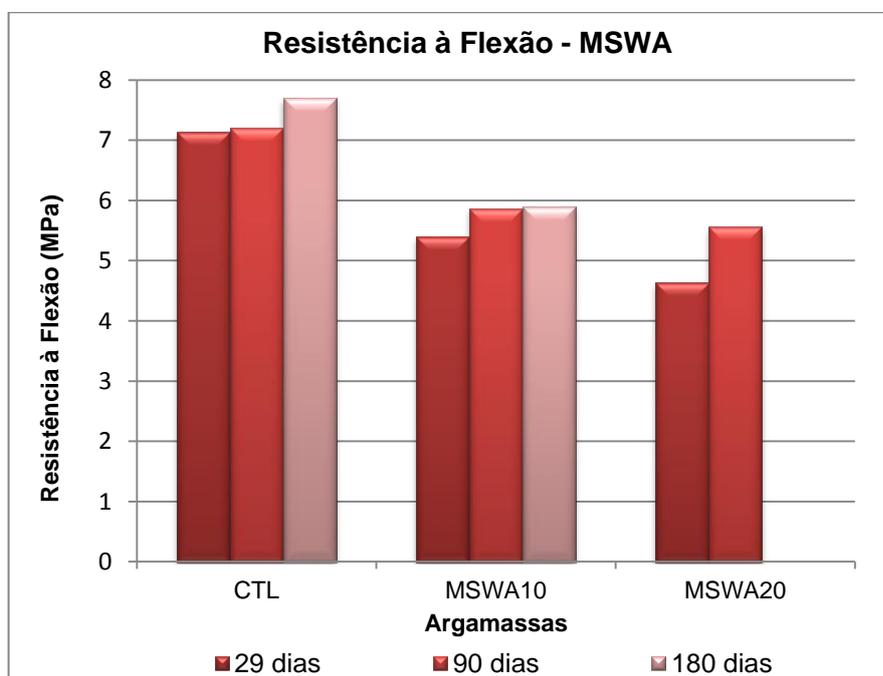


Figura 4.36 - Resistência à flexão nas argamassas com MSA aos 29, 90 e 180 dias.

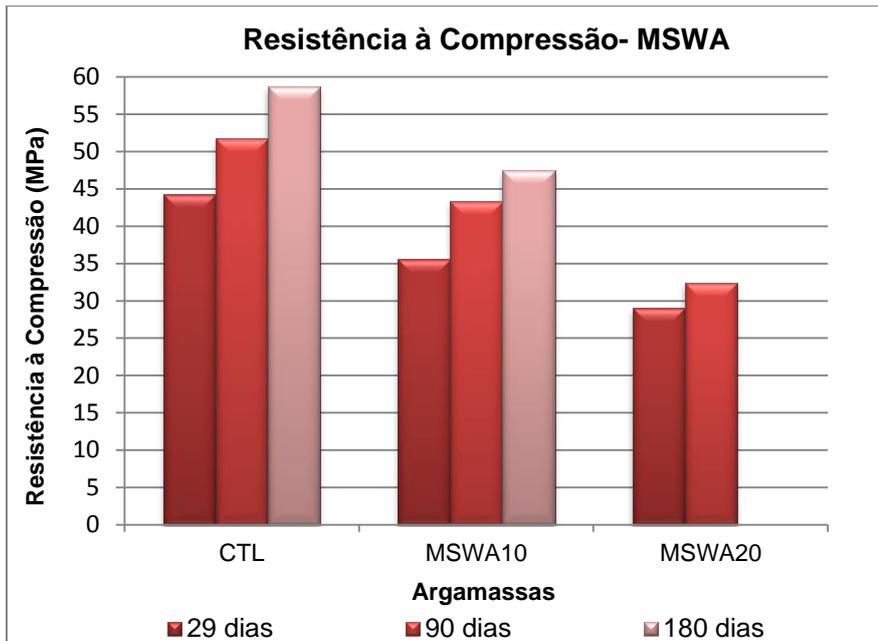


Figura 4.37 - Resistência à compressão nas argamassas com MSWA aos 29, 90 e 180 dias.

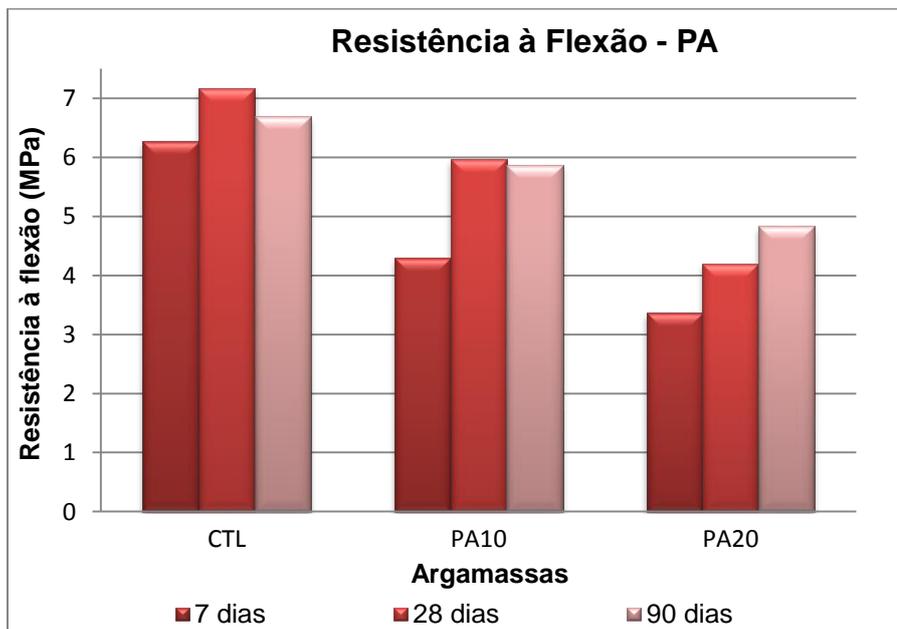


Figura 4.38 - Resistência à flexão nas argamassas com PA aos 7, 28 e 90 dias.

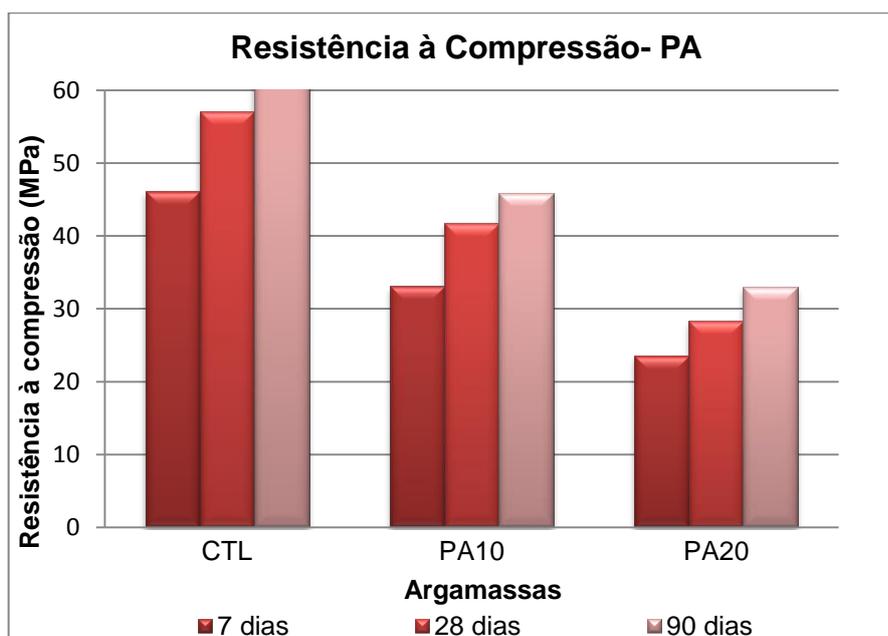


Figura 4.39 - Resistência à compressão nas argamassas com PA aos 7, 28 e 90 dias.

4.3.4. CARBONATAÇÃO ACELERADA

A carbonatação, causada pela entrada de CO_2 presente na atmosfera através dos poros para o interior do betão, é uma reação química entre os compostos cálcicos do betão (hidróxido de cálcio) com o dióxido de carbono produzindo CaCO_3 , que afecta a durabilidade deste material. O pH do betão inalterado é cerca de 12-13, valor devido à forte alcalinidade do hidróxido de cálcio, no entanto quando se dá a carbonatação o valor do pH pode ser inferior a 9.

É de salientar que se a carbonatação progredir atingindo o betão envolvente das armaduras, estas ficarão suscetíveis de corrosão, tendo por consequência a redução da secção do aço, fissuração e destacamentos do betão de recobrimento. Por isso, é muito importante em termos de durabilidade do betão a análise deste fenómeno.

O ensaio da determinação da resistência à carbonatação foi baseado na norma E-391 [10] (e RILEM CPC-18 [25]) e realizado apenas em argamassas com PA e de controlo. Foram analisados dois provetes com dimensões 40x40x160mm de cada argamassa. Após 14 dias em câmara húmida, os provetes foram curados ao ar com humidade relativa (HR) de aproximadamente 50% até aos 36 dias, mais 8 do que o indicado pela norma, pois a câmara de carbonatação estava ocupada, devido a outro estudo.

A câmara de carbonatação apresenta uma HR de 65%, sendo a temperatura aproximadamente 20°C, com uma concentração de CO_2 de 5%. Estes parâmetros são controlados por sensores localizados no interior do aparelho. Os provetes foram introduzidos na câmara de carbonatação acelerada com uma das faces 40x40mm assentes na base da câmara.

Após 28 dias na câmara, cortou-se de cada provete, uma fatia de cerca de 1 cm de espessura e depois pulverizou-se as suas secções retangulares com solução de fenolftaleína. A fenolftaleína provoca uma 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 de duas em duas semanas.

Os cortes das secções de argamassa, com substituição de cimento por 20% de PA, resultaram em superfícies totalmente carbonatadas (Figura 4.40), o que significa que a carbonatação foi mais que a espessura da fatia cortada. Assim, optou-se por se realizar um corte a 4cm realizado, após cerca de 7 semanas dentro da câmara (53 dias), sendo estes os resultados considerados. Acrescente-se que houve um período de 16 dias em que a câmara esteve desligada.

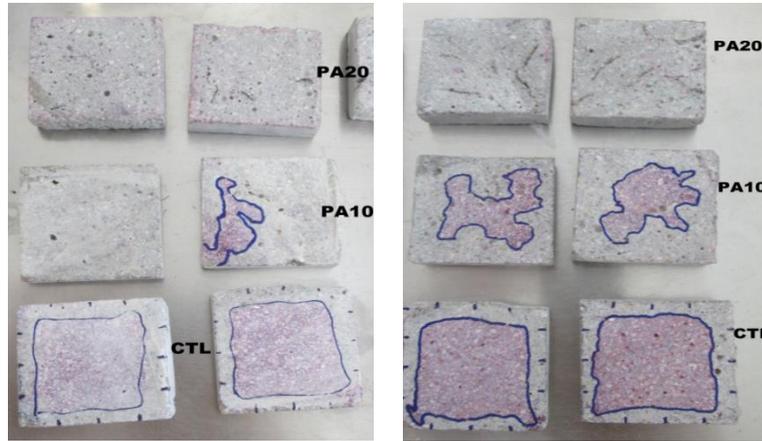


Figura 4.40 – Carbonatação aos 28 e 41 dias efetivos.

Então a profundidade de carbonatação, foi medida em todas as arestas de cada provete em três pontos distintos (no caso de CTL) ou seis (no caso de PA10 e PA20), com a ajuda de uma craveira, depois foi calculada uma média dessas profundidades para cada espécie de argamassa, estando os resultados apresentados na Tabela 4.15 e na Figura 4.42.

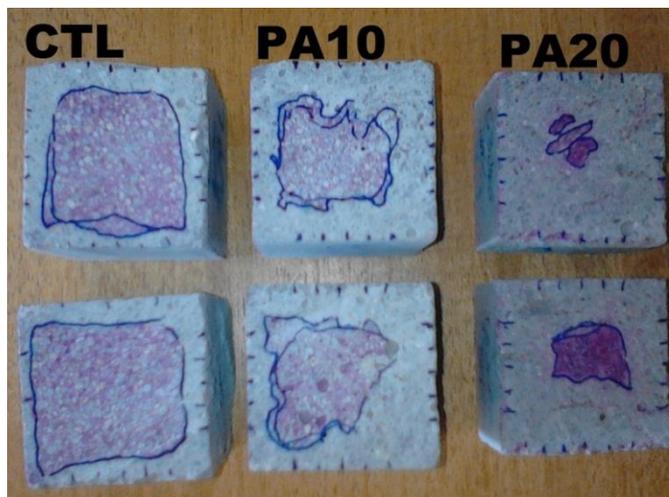


Figura 4.41 – Carbonatação.

Tabela 4.15 – Profundidade carbonatada de cada espécie de argamassa.

Profundidade Média (mm)	Tempo de câmara (dias)	Desvio padrão
----------------------------	---------------------------	---------------

CTL	5,245	53	1,384
PA10	9,495	53	4,033
PA20	16,458	53	3,809

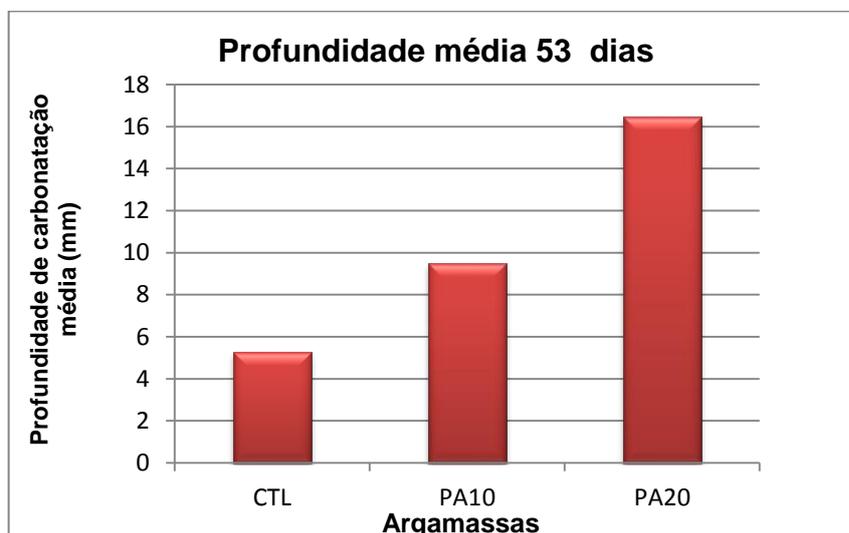


Figura 4.42 - Profundidade de carbonatação média das argamassas.

A carbonatação foi muito menor nos provetes de controlo. A argamassa PA10 teve quase o dobro da profundidade de carbonatação da argamassa de controlo e PA20 o triplo.

4.3.5. PENETRAÇÃO POR CLORETOS

4.3.5.1. Considerações gerais

Embora os cloretos alterem o tempo de presa do cimento e a velocidade do endurecimento, não são perigosos para o betão simples pois não formam compostos indesejáveis com os componentes do cimento, mesmo em doses muito elevadas. No entanto, no betão armado ou pré-esforçado a penetração dos cloretos é a principal causa da corrosão localizada em betão armado.

O cimento hidratado possui um $\text{pH} > 12,5$, protegendo as armaduras da corrosão através de uma finíssima camada de óxidos (camada de passivação) formada devido à elevada alcalinidade do betão e se os iões cloreto, penetrarem no betão com uma concentração superior ao teor crítico em cloretos, provocam uma dissolução localizada da película passiva. Se houver humidade e oxigénio suficiente, originam oxidação, o que pode reduzir drasticamente a secção do aço em intervalos de tempo muito curtos, para além de que visto que a formação da ferrugem se faz com um notável aumento de volume acaba por provocar fissuração, descamação e delaminação.

A penetração, quando o betão se encontra num ambiente com cloretos pode efetuar-se através de diversos mecanismos, tais como [30]:

- Absorção de água do mar por mecanismos de sucção capilar;
- Fissuras existentes;

- Permeação por diferenças de pressão;
- Difusão por diferenças de concentração de cloretos;
- Eletromigração por diferenças de potencial elétrico.

4.3.5.2. Ensaio

Para analisar a resistência à migração de cloretos realizaram-se ensaios em regime não estacionário, baseados na metodologia desenvolvida por Luping, método rápido – CTH de acordo com NT Build 492 [21] e com LNEC E-463 [23]. Este ensaio baseia-se numa relação teórica entre os fenómenos de difusão e migração que permite o cálculo do Coeficiente de Difusão Aparente (D_{ns}) após um ensaio acelerado. A migração consiste no transporte de iões num eletrólito devido à ação de um campo elétrico.

Um potencial elétrico externo é aplicado axialmente entre a amostra e força os iões cloreto para fora do provete. Depois de um certo período de tempo, a amostra é dividida axialmente e uma solução de nitrato de prata é pulverizada sobre uma das secções.

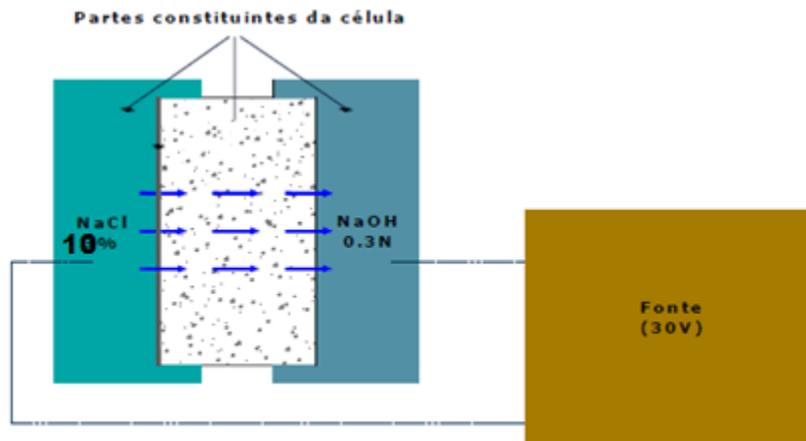


Figura 4.43 - Esquema do funcionamento do método CTH [28].

A profundidade de penetração de cloretos pode então ser medida a partir da precipitação de cloreto de prata branco. Depois o coeficiente de migração dos cloretos pode ser calculado do seguinte modo:

$$D_{ns} = \frac{RTL}{ZFU} * \frac{xd - \alpha * \sqrt{xd}}{t} \quad (4.2)$$

$$\alpha = 2 * \sqrt{\left(\frac{RTL}{ZFU}\right) * \varepsilon} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon = erf^{-1} * \left(1 - \left(2 * \frac{Cd}{Co}\right)\right) \quad (4.4)$$

Sendo:

D_{ns} – coeficiente de difusão em regime não estacionário, m^2/s ;

T – valor médio das temperaturas inicial e final na solução anódica (graus Kelvin);

R - constante dos gases perfeitos: $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$;

L- espessura do provete, m;

Z – Valor absoluto da valência do ião para os cloretos, $z=1$;

F- constante de Faraday = $9,648\cdot 10^4 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$

U – Valor absoluto da voltagem efetiva aplicada, V;

x_d – valor médio da profundidade de penetração dos cloretos, m;

t- tempo de duração do ensaio, segundos;

erf^{-1} – inverso da função erro;

α - constante de laboratório

$\varepsilon = 0,764$ se a concentração externa de cloretos de $0,5\cdot M\cdot C_d$

C_o - concentração de cloretos livres na solução catódica: $C_o\approx 2N$;

C_d – concentração de cloretos para a qual ocorre mudança de cor: $C_d\approx 0,07N$ para betão com cimento CEM I;

Visto que $\text{erf}^{-1}\left(1 - \frac{2\cdot 0,07}{2}\right) = 1,28$, pode-se usar a seguinte equação simplificada:

$$D = \left(\frac{0,0239\cdot(273+T)\cdot L}{(U-2)\cdot t}\right) * (x_d - 0,0238 * \sqrt{\frac{(273+T)\cdot Lx_d}{U-2}}) \quad (4.5)$$

Em que:

D – coeficiente de difusão no estado não estacionário, $\cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$;

U – valor absoluto da voltagem aplicada, V;

T - valor médio das temperaturas inicial e final na solução anódica, °C;

x_d – valor médio da profundidade de penetração, mm;

t – duração do ensaio, horas.

Usaram-se 9 provetes cilíndricos com 100 mm de diâmetro e 50 mm de altura: três provetes relativos a cada argamassa, CTL, PA10 e PA20, que foram moldados, de acordo com a norma NP EN 196-1 [6]. Conforme o preconizado pela especificação E-463, submeteu-se cada provete, entre as faces circulares (direção pela qual se dá a penetração dos cloretos) a um potencial elétrico externo, o que faz com que os iões cloreto externos, provenientes de uma solução de 10% de NaCl, inicialmente apenas em contacto com a superfície do provete, migrem para o interior do provete.

Note-se que os moldes cilíndricos foram previamente oleados apenas lateralmente, de modo a evitar que o óleo desmoldante bloqueasse a entrada de cloretos nos poros da argamassa. A compactação foi realizada na mesa vibratória durante 40 segundos. Decorridas 24 horas os provetes foram desmoldados e colocados em água na câmara húmida do LEMC até à realização do ensaio.



Figura 4.44 – Molde de Cloretos na mesa vibratória.

Na véspera da realização do ensaio, os provetes foram retirados do seu local de acondicionamento, limpou-se o excesso de água e colocaram-se na câmara de saturação por vácuo a uma pressão de acordo com a especificação do LNEC durante uma hora. Com a bomba de vácuo em funcionamento, permitiu-se o enchimento do recipiente com uma solução saturada de hidróxido de cálcio, ficando todos os provetes imersos, durante mais três horas em vácuo. Terminado o tempo, desligou-se a bomba e os provetes ficaram imersos na solução cerca de $18h \pm 2$ horas.



Figura 4.45 – Câmara de saturação.

Cada provete foi depois introduzido numa célula própria para o efeito, colocando-se a face moldada de cada provete em contacto com a solução de 10% de NaCl e a outra em contacto com solução de NaOH (12 g por litro de água destilada). Aplicou-se entre os topos do provete um potencial eléctrico, o que forçou, por migração, o transporte dos iões cloreto através da argamassa (Figura 4.43). Neste caso a corrente de voltagem aplicada foi de 20V e o tempo de ensaio foi de 24 horas, valores de acordo com as intensidades de corrente lidas inicialmente e segundo a especificação do LNEC.

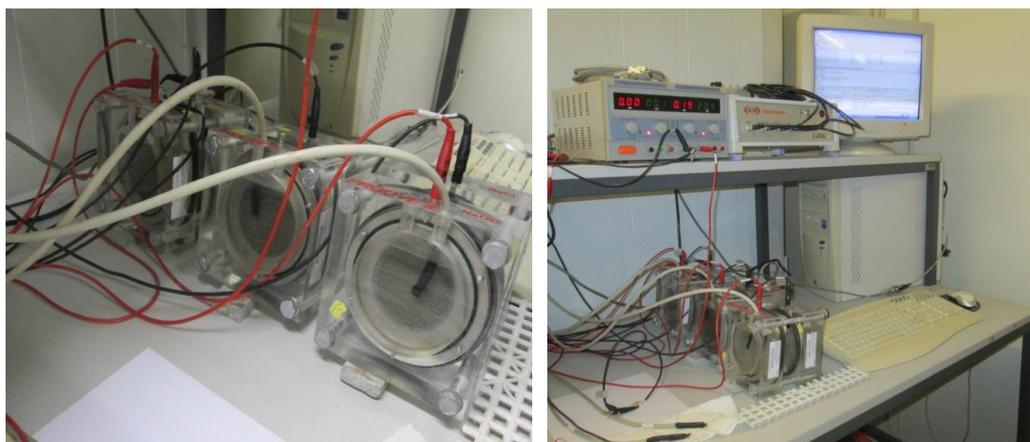


Figura 4.46 – Células para os cloretos e equipamento para o ensaio de migração em regime não estacionário.

Concluído este processo de migração 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 de nitrato de prata. Após ser visível a profundidade de penetração facultada pelo precipitado branco de cloreto de prata, procedeu-se à medição da profundidade de penetração 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, tal como exemplificado na Figura 4.47. Estas medições foram realizadas com a precisão de 0,1mm.

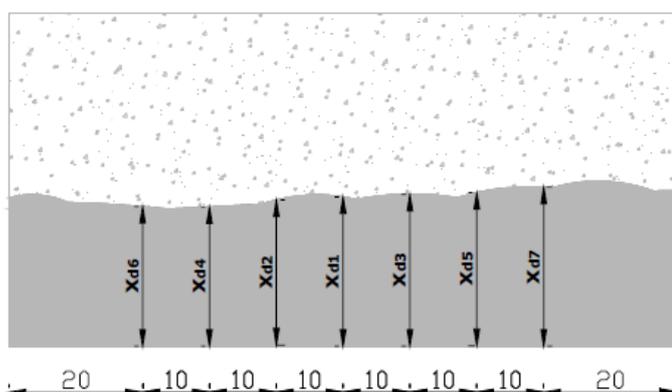


Figura 4.47 - Medida da profundidade de penetração dos cloretos

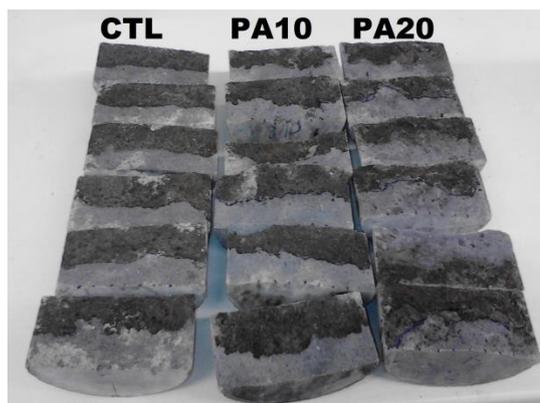


Figura 4.48 – Profundidade de penetração de cloretos (parte mais clara).

Como se pode verificar na Figura 4.48, a profundidade de penetração de cloretos, denunciada pelo nitrato de prata foi mais acentuada nos provetes PA20 e atingiu menos os provetes CTL.

Com a medida da profundidade de penetração através do precipitado branco visível do cloreto de prata, obteve-se um valor médio de penetração, x_d , necessário para o cálculo do Coeficiente de Difusão em regime não estacionário, D_{ns} , conforme apresentado na Equação 4.5 (LNEC E-463).

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.16 e na Figura 4.49. As argamassas de controlo e PA10 apresentam o menor coeficiente de difusão. Na argamassa PA20 o coeficiente de difusão assume um maior valor.

Tabela 4.16 – Coeficiente de difusão de cloretos.

Provete	$D_{esq} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{ns\text{médio}} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	Δ
CTL - 1	16,06		
CTL - 2	14,50	15,2	0,793
CTL - 3	15,04		
PA10 - 1	14,56		
PA10 - 2	17,68	15,56	1,833
PA10 - 3	14,44		
PA20 - 1	17,63		
PA20 - 2	18,23	17,38	0,995
PA20 - 3	16,29		

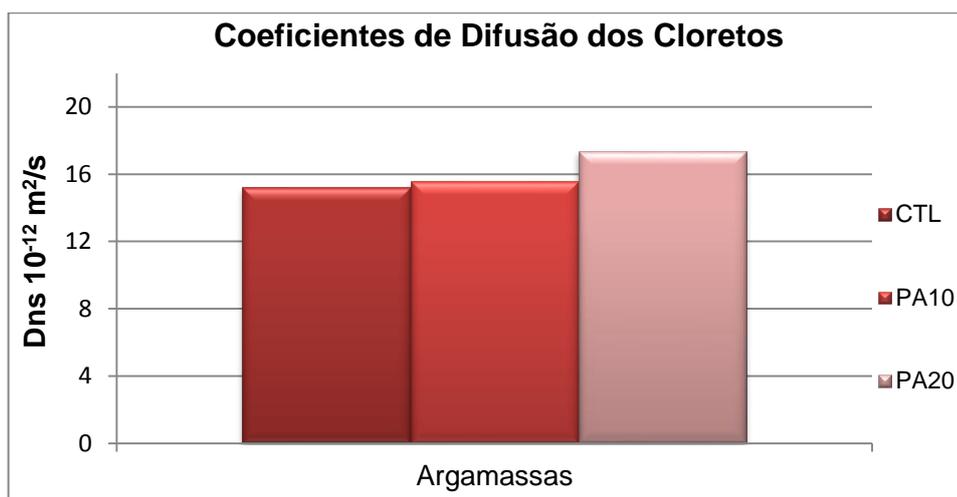


Figura 4.49 – Coeficiente de difusão de cloretos (média de 3 provetes para cada argamassa).

4.3.6. ENSAIO DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA AVALIADA NO ENSAIO DOS CLORETOS

A resistividade é uma propriedade intrínseca relacionada com a capacidade do betão para transportar carga elétrica, que por sua vez depende da natureza e topografia da estrutura porosa, da distribuição de água, da concentração iónica na solução intersticial e da temperatura [23]. A importância da resistividade como parâmetro da durabilidade do betão tem-se tornado cada vez mais evidente, e tem sido progressivamente incluída pelos meios científicos europeus, em abordagens para projetos de durabilidade de estruturas marítimas. Na realidade, quando os poros do betão estão totalmente saturados, a corrente elétrica flui com maior ou menor facilidade através do betão, de acordo com a natureza e conectividade da rede porosa [22].

Considerou-se importante o cálculo da resistividade, facilitada pela realização dos ensaios de penetração de cloretos nos provetes em iguais condições de saturação. Assim avalia-se a estrutura porosa do betão, constituindo uma valiosa informação do ponto de vista da durabilidade, a partir do conhecimento da intensidade de corrente, medida ao fim de cinco minutos de ensaio.

Os valores da resistividade alcançados, foram calculados através da Equação 4.6 seguidamente apresentada:

$$\rho = R * \frac{A}{L} = \frac{V * A}{L * I} \quad (4.6)$$

Na qual:

ρ – Resistividade eléctrica ($\Omega \cdot \text{m}$)

R – Resistência eléctrica ($\Omega \cdot \text{Ohm}$)

I – Corrente (Amperes)

V – Diferença de potencial (Volt)

L – Comprimento do provete (m)

A – Área transversal do provete atravessado pela corrente (m^2).

Os resultados obtidos com as argamassas de controlo e PA são apresentados nas Tabela 4.17, bem como na Figura 4.50, onde se pode fazer uma avaliação mais comparativa dos valores, para cada um dos diferentes tipos de argamassas (os resultados numéricos apresentam-se em Anexo).

Tabela 4.17 – Valores de Resistividade para as argamassas.

Provete	Resistividade kΩ.cm	Resistividade média kΩ.cm	Desvio Padrão
CTL 1	4,946	5,046	0,119
CTL 2	5,177		
CTL 3	5,015		
PA10 1	5,204	4,99	0,311
PA10 2	5,130		
PA10 3	4,632		
PA20 1	4,80	4,64	0,340
PA20 2	4,25		
PA20 3	4,87		



Figura 4.50 – Resistividade para argamassas.

Como se pode analisar na Figura 4.50 a resistividade foi muito semelhante nas argamassas, sendo maior na de controlo e menor na PA20.

4.3.7. REAÇÃO ÁLCALIS-SÍLICA (ASR)

A reação álcali-sílica no betão envolve hidróxidos alcalinos, normalmente derivados do cimento utilizado, e sílica reativa presente nos agregados. Esta reação química também necessita de água para se produzir o produto da reação que é um gel silício alcalino que dilata com a absorção da humidade.

A quantidade de gel e as pressões exercidas são muito variáveis, dependendo da temperatura de reação, tipo e proporções de materiais reagentes, composição de gel, e outros fatores. Este gel migra pelas microfissuras e poros do betão, podendo originar exsudações à superfície do betão. O gel é capaz de se expandir, no interior do betão e provocar fissuração, um conseqüente desalinhamento estrutural dos elementos e fragmentação.

Na maioria dos casos, os efeitos mais negativos, levando a uma maior expansão devido à ASR, são alcançados quando as partículas apresentam dimensão maior que 1 mm. A velocidade com que se verifica as expansões depende da granulometria do agregado: quanto maior a sua dimensão, mais lenta será a reação.

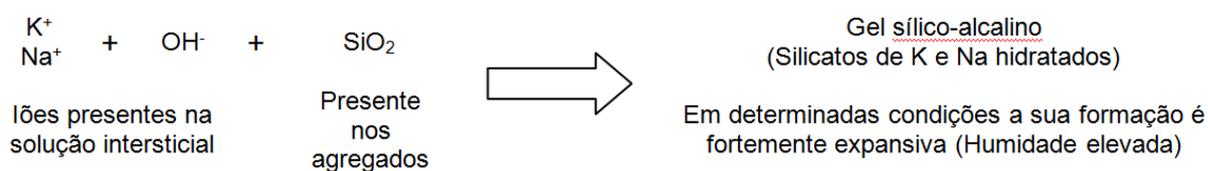


Figura 4.51 – Esquema da reação álcali-sílica.

Para avaliar a ASR foi efetuado o ensaio da barra de argamassa segundo a norma americana ASTM C 1567-08 [4], porém, algumas alterações foram efetuadas. Designadamente na proporção de materiais a usar na amassadura, ponto 8.5.3., as proporções seriam 2.25 de areia e 0.47 de água, no entanto foram eleitas as relações relatadas na NP EN 196-1: 3 de areia e 0.5 de água. A areia utilizada (CEN) também é diferente em termos da granulometria preconizada na ASTM 1567-08. A amassadura foi realizada de acordo com a NP EN 196-1. Trabalhos anteriores já relataram que estas diferenças por si só não acarretam grandes alterações nos resultados [19].

Posteriormente realizou-se o procedimento normal de medição da trabalhabilidade e procedeu-se à moldagem.

Os moldes do ensaio da barra de argamassa foram cuidadosamente pincelados com óleo descofrante, colocando-se apenas os parafusos metálicos depois de olear para evitar a contaminação destes. Preencheram-se os moldes com duas camadas de argamassa, compactando cada uma delas. A argamassa foi compactada nos cantos do molde, à volta dos parafusos e ao longo das superfícies do molde até obter um provete homogéneo. Depois da camada de topo estar compactada retirou-se o excesso de argamassa.



Figura 4.52 - Compactação da argamassa no molde do ensaio ASR.

Os provetes permaneceram nos moldes 24 ± 2 h. Após este período, desmoldaram-se e houve o especial cuidado em identificá-los e também numerar as suas faces para que a ordem da medição da expansão segundo as 4 faces fosse sempre constante e para que as medições se realizassem sempre na mesma posição.

Introduziram-se os provetes de cada espécie na respetiva caixa com água suficiente para que ficassem imersos. Fecharam-se devidamente as caixas e colocaram-se em banho de água a $80 \pm 2.0^\circ\text{C}$ durante 24h.

Após 24 h removeram-se os provetes de uma vez da água e secaram-se as suas superfícies com uma toalha prestando particular atenção aos parafusos metálicos. Fez-se então a leitura zero de cada provete imediatamente após os parafusos estarem secos.

Depositaram-se os provetes da mesma espécie numa caixa contendo hidróxido de sódio a 80°C , estando estes completamente imersos, fecharam-se e arrumaram-se novamente no banho de água.

As leituras seguintes, foram efetuadas aproximadamente à mesma hora durante um período de 26 dias após a leitura zero. Note-se que o processo de secagem e leitura não deveria durar mais do que 15 ± 5 s a partir do momento que os provetes eram retirados da água. No entanto, este tempo nem sempre foi cumprido. Depois da leitura, o provete medido ficava em espera numa toalha enquanto se faziam as leituras dos restantes.

Antes da medição da expansão de cada provete, o aparelho de medição era calibrado por uma barra de invar. Executadas as leituras de um tipo de provetes, estes eram novamente colocados na sua caixa e seguia-se a leitura de outro tipo, e assim sucessivamente.



Figura 4.53 – Equipamento de medição da expansão ASR.

Sempre que necessário foi repostado o nível de NaOH nos recipientes que continham os provetes. Não foram realizadas leituras nos fins de semana existentes no decorrer do ensaio.

Os resultados do ensaio foram obtidos de seguinte forma:

- Efetuaram-se as medições das leituras (depois de zerado com a barra de invar) em cada uma das faces de cada provete – L_i ;
- Calculou-se a média aritmética do comprimento real em cada dia de cada provete;

$$Lx = \frac{\sum_{i=1}^4 L_i}{4} \quad (4.7)$$

- A expansão é a diferença entre o comprimento médio em cada dia e a leitura zero, L_0 , em percentagem

$$e = \frac{Lx - L_0}{250} * 100\% \quad (4.8)$$

As expansões obtidas ao longo do tempo encontram-se representadas graficamente na Figura 4.54 e 4.55. Os valores médios das expansões dos provetes de cada argamassa encontram-se na Tabela 4.18.

Como se pode verificar os provetes de PA foram os que sofreram menor expansão ASR seguidos pelas argamassas de MSWA. O PA10 não teve um comportamento tão favorável como o PA20, sendo a sua expansão menor que a expansão do CTL. A expansão do MSWA também foi menor que a do CTL.

Tabela 4.18 - Expansões médias ao fim de 14 dias.

	$e_{14\text{dias}} (\%)$	$e_{\text{médio}} (\%)$	Desvio padrão
CTL 1	0,2228	0,21725	0,0056
CTL 2	0,2117		
MSWA10-1	0,1647	0,148	0,0167
MSWA10-2	0,1313		

CTL 1	0,0789		
CTL 2	0,0793	0,0791	0,00018
PA10-1	0,0472		
PA10-2	0,0484	0,0478	0,00058
PA20-1	0,0251		
PA20-2	0,0227	0,0239	0,0012

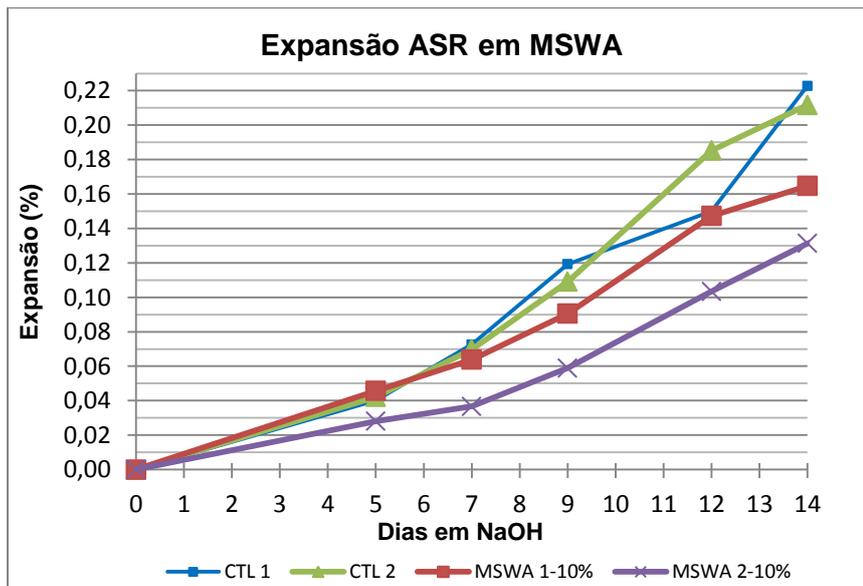


Figura 4.54 – Curva expansão vs tempo devido a ASR em MSA.

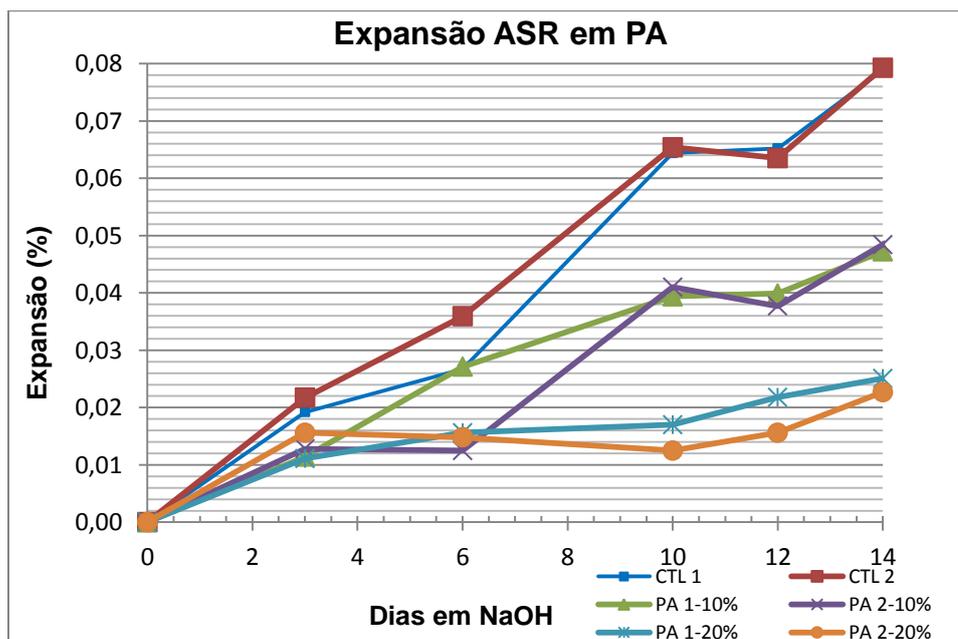


Figura 4.55 - Curva expansão tempo do ensaio ASR em PA.

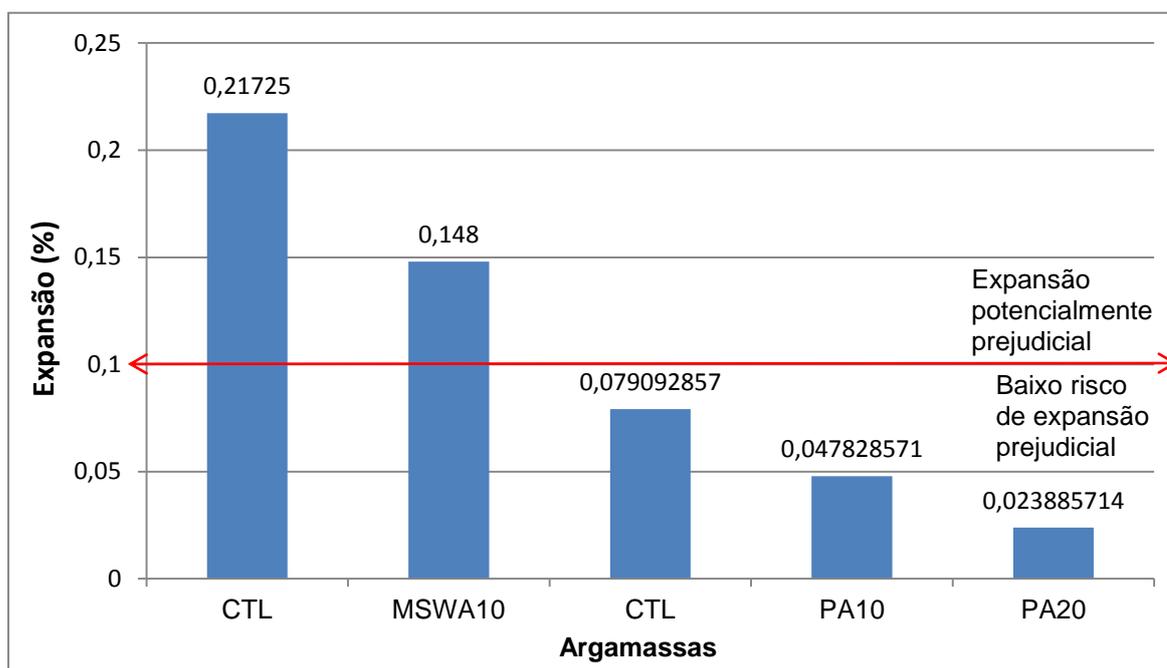


Figura 4.56 – Expansão final das argamassas depois de 14 dias em solução de NaOH.

Segundo a especificação E-461-3 do LNEC, para averiguar a reactividade de agregados se a expansão for inferior a 0.10% ao fim de 14 dias o agregado é da Classe I (agregado não reactivo), entre 0.10% e 0.20% da Classe II (agregado potencialmente reactivo) e superior a 0.20% Classe III (agregado potencialmente reactivo), sendo os da classe III mais reactivos do que os da classe II.

Note-se que o valor de expansão observado nos dois conjuntos de materiais (CEM I e agregado), para as duas argamassas de CTL em cada estudo (MSWA e PA) resultou em valores muito diferentes (0,22% e 0,08%, respetivamente). Estes ensaios foram realizados com 4 meses de intervalo, pelo que os cimentos eram de lotes diferentes.

No presente trabalho o agregado, areia CEN resultou em reativo da Classe III e da Classe II (conforme o lote do cimento) usando um ligante constituído por 100% de cimento CEM I. O facto da areia CEN ser reativa e portanto a expansão ter resultado num valor razoável permite compreender que quando se utiliza MSWA e principalmente PA verifica-se uma mitigação da reação álcali-sílica, tanto maior quanto mais adição se utiliza.

Os provetes de ASR com PA, após um mês do fim do ensaio, foram vistos no MEV. Nas figuras subsequentes podem-se observar as pastas PA20 em MEV. A Figura 4.57 exhibe o agregado (areia-espectro z1) com gel em cima (espectro z2), como se pode provar no espectro da figura 4.58 pela quantidade de silício e oxigénio. O gel resulta do ataque dos hidróxidos de cálcio à sílica.

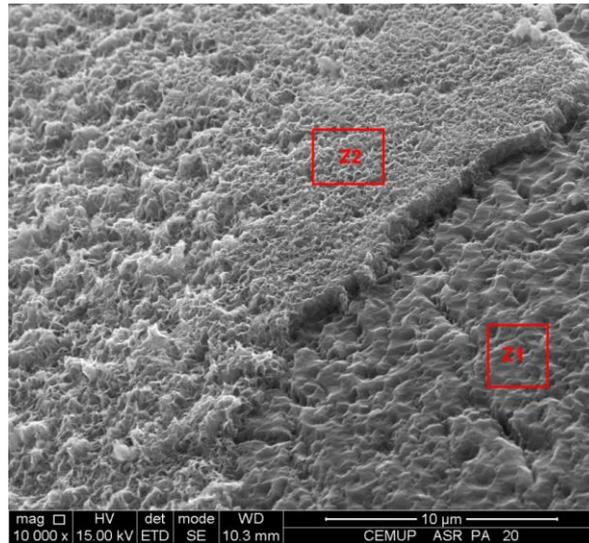


Figura 4.57 – Agregado (areia) com gel em cima, de um provete de ensaio de ASR (PA20), ampliado 10000 vezes.

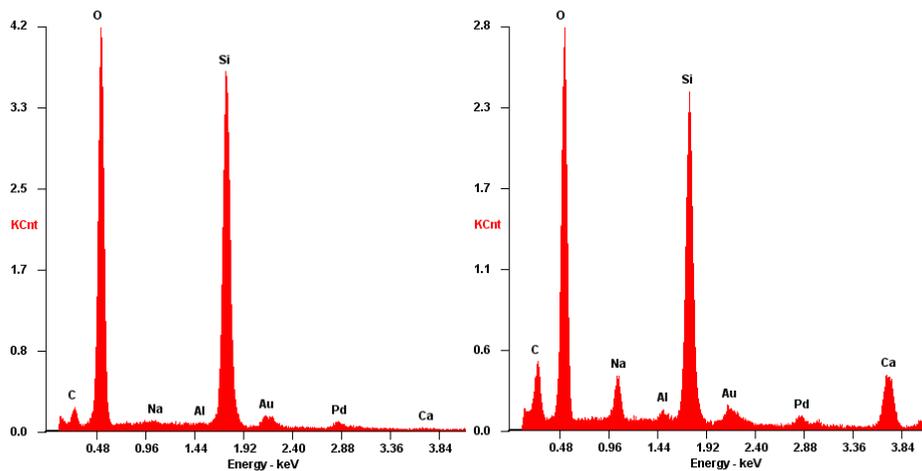


Figura 4.58 – Espectro de elementos do agregado (areia-z1-esquerda) e do gel (z2-direita) da Figura 4.54.

4.3.8. ATAQUE PELOS SULFATOS EM ARGAMASSAS COM PA

Os sulfatos representam um dos maiores riscos de agressão química para o betão. O seu ataque é o ataque químico mais conhecido, pois, quase todas as normalizações limitam o teor de sulfatos da água de amassadura e do conjunto dos constituintes do betão. Além disso, impõe a utilização de cimentos específicos quando a estrutura se situa em terrenos sulfatados ou em contato com águas com sulfatos.

A reação dos iões sulfato com os aluminatos do betão (aluminatos de cálcio hidratados do cimento e alumina dos agregados) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) forma a etringite (sulfo aluminato de cálcio hidratado) e gesso.

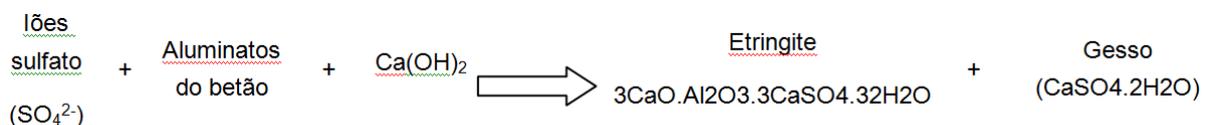


Figura 4.59 - Esquema do ataque pelos sulfatos.

Como a etringite é fortemente expansiva pode ocorrer uma fendilhação irregular na estrutura. Esta fendilhação facilita a penetração de novos agentes agressivos e acelera o processo de deterioração, podendo em alguns casos produzir uma degradação em toda a massa do betão, com perdas de resistência notáveis.

Para avaliar a resistência aos sulfatos seguiu-se a norma E 462 do LNEC [12], determinando-se a expansão em seis provetes de 20 mm x 20 mm

x 160 mm quando imersos em sulfato de sódio. A argamassa foi feita de acordo com a NP EN 196-1, mas compactada apenas com 10 pancadas. Após a desmoldagem, as espécies foram imersas em solução saturada de hidróxido de cálcio durante 28 dias.

Aos 28 dias remove-se da solução saturada de hidróxido de cálcio um provete de cada vez e limpam-se os pernos com o auxílio de um pano húmido, faz-se a leitura das quatro faces de cada provete no deflectómetro, introduzindo cada um dos provetes no aparelho de medição. Repete-se a operação invertendo o provete e obtém-se o L_0 .

Após as leituras, os provetes 2, 4 e 6 são transferidos para uma solução de sulfato de sódio e os provetes 1, 3 e 5 continuam na solução saturada de hidróxido de cálcio. As leituras dos provetes foram registadas de duas em duas semanas, durante 14 semanas, pois, embora o registado na norma seja 26, na altura de entrega da tese o ensaio encontrava-se nas 14 semanas. É de salientar que o provete nº1 de PA10 partiu na altura de desmoldagem, pelo que a solução de hidróxido de cálcio desta mistura só conteve dois provetes.

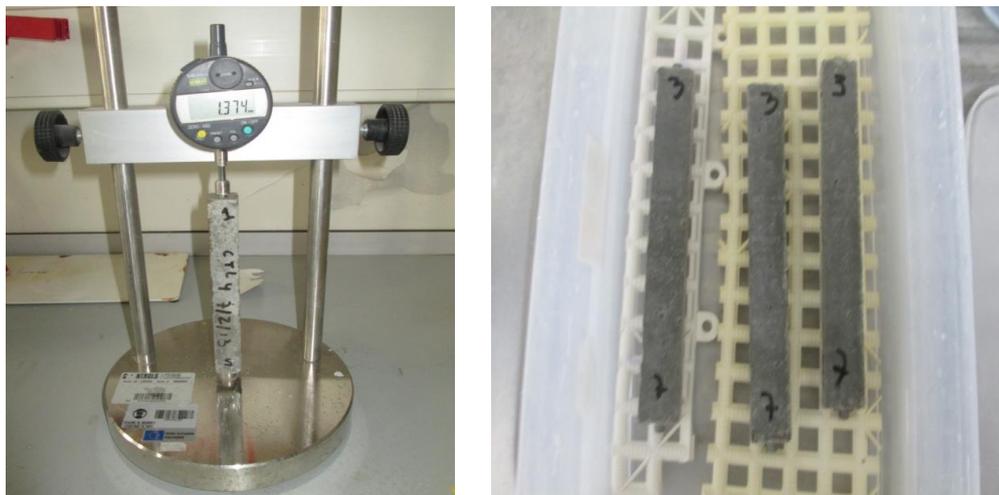


Figura 4.60 –Deflectómetro e provetes em solução de sulfato de sódio.

O atual aumento do comprimento de cada espécie no dia x é tirado através das seguintes expressões:

$$\text{Exp Ca(OH)}_2 (x) = \frac{L_x - L_0}{1600} \quad (4.9)$$

$$\text{Exp SO}_4\text{Na}_2 (x) = \frac{L_x - L_0}{1600} \quad (4.10)$$

A expansão de cada argamassa é dada por:

$$ExpCa(OH)2 = \frac{Exp(1)+Exp(3)+Exp(5)}{3} \quad (4.11)$$

$$Exp SO4Na2 = \frac{Exp(2)+Exp(4)+Exp(6)}{3} \quad (4.12)$$

Portanto, o valor da expansão dos provetes imersos em $Ca(OH)_2$ é a média da expansão dos provetes 1, 3 e 5 e a dos provetes imersos em Na_2SO_4 é a média dos provetes 2, 4 e 6. A expansão ao fim das 14 semanas será a diferença entre as expansões dos provetes imersos em Na_2SO_4 e dos provetes imersos em $Ca(OH)_2$, tal como indicado na equação:

$$\text{Expansão} = \text{ExpSO4Na2 (x)} - \text{Exp Ca(OH)2 (x)} \quad (4.13)$$

Na altura de entrega deste trabalho o ensaio encontrava-se na semana 14, mas este deve permanecer 26 semanas. Na Tabela 4.19 pode-se observar que, nas leituras efetuadas até à data de entrega todas as expansões foram menores que 0,1%.

Tabela 4.19 – Expansão aos Sulfatos da argamassa CTL e PA10.

Semanas	CTL $Ca(OH)_2$	CTL Na_2SO_4	Expansão CTL	PA10 $Ca(OH)_2$	PA10 Na_2SO_4	Expansão PA10
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,013	0,004	-0,009	0,012	-0,004	-0,017
4	0,013	0,021	0,008	0,013	0,006	-0,007
6	0,010	0,027	0,017	0,011	0,019	0,008
8	-0,008	0,021	0,029	-0,006	0,017	0,023
10	-0,009	0,022	0,030	-0,009	0,025	0,035
12	-0,012	0,083	0,053	-0,012	0,038	0,050
14	-0,011	0,053	0,064	-0,013	0,045	0,058

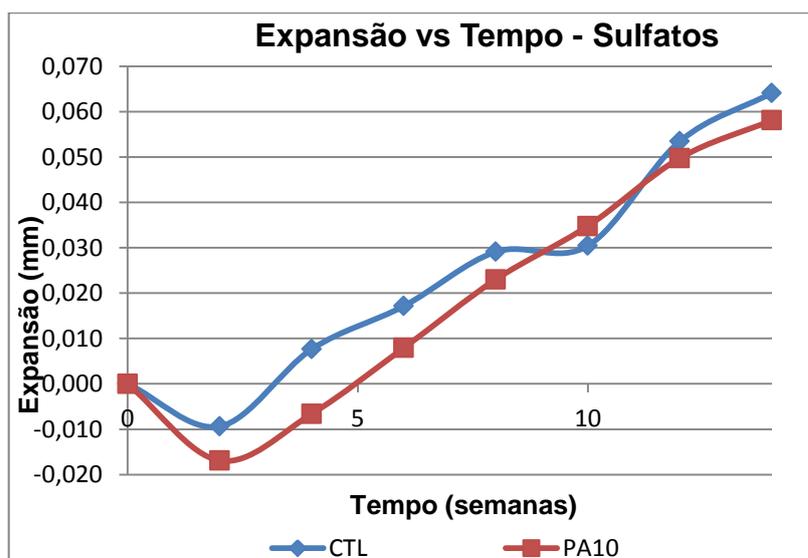


Figura 4.61 – Gráfico Expansão vs tempo do ensaio de resistência aos sulfatos.

4.4. BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM C 109/90 - *ASTM Designation C109-90-Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars*.
- [2] ASTM C 230 - *ASTM Designation C230M-98-Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of hydraulic Cement*. Philadelphia
- [3] ASTM C 490 – *ASTM Designation C 490 - Standard Practice for use of apparatus for the determination of length change of hardened cement paste, mortar and concrete*. Philadelphia.
- [4] ASTM C 1567- 08 *Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method)*.
- [5] Instituto Português da Qualidade – *Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes NP EN 197-1*. Lisboa, IPQ, 2012.
- [6] Instituto Português da Qualidade - *Método de ensaios de cimentos. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas NP EN 196-1*. Lisboa, IPQ, 2006.
- [7] Instituto Português da Qualidade - *Método de ensaios de cimentos. Parte 3: Determinação do tempo de presa e expansibilidade NP EN 196-3*. Lisboa, IPQ, 2006.
- [8] Instituto Português da Qualidade - *Método de ensaios de cimentos. Parte 5: ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos NP EN 196-5*. Lisboa, IPQ, 2006.
- [9] Instituto Português da Qualidade - *Método de ensaios de cimentos. Parte 6: Determinação da finura NP EN 196-6*. Lisboa, IPQ, 2010.
- [10] Laboratório Nacional de Engenharia Civil - *Betões. Determinação da resistência à carbonatação E-391*. Lisboa, LNEC, 1993.
- [11] Laboratório Nacional de Engenharia Civil. *Cimentos. Determinação da massa volúmica E-64*. Lisboa, LNEC, 2009.

- [12] Laboratório Nacional de Engenharia Civil. *Cimentos. Resistência dos cimentos ao ataque por sulfatos E-462*. Lisboa, LNEC, 2004.
- [13] Laboratório Nacional de Engenharia Civil - *Determinação do coeficiente de difusão dos cloretos por migração em regime não estacionário E-463*. Lisboa, LNEC, 2004.
- [14] LIPOR. (<http://www.lipor.pt/pt/a-lipor/quem-somos/historial/>). 15 de Abril de 2013.
- [15] LIPOR. (<http://www.lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-energetica/descricao-unidade/>). 15 de Abril de 2013
- [16] LIPOR. (<http://www.lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-energetica/descricao-do-processo/>). 15 de Abril de 2013.
- [17] LIPOR. (<http://www.lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-energetica/galeria/fotos/>). 15 de Abril de 2013.
- [18] Matos, Ana Mafalda; Sousa-Coutinho, Joana. *Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement*. Construction and Building Materials 36, 2012, p. 205-215.
- [19] Muller, U.; Rubner, K. – *The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component*. Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, pp. 1434-1443.
- [20] Neville, A. M. *Properties of concrete*. 4th ed. Harlow: Addison Wesley Longman, 1995.
- [21] Nordtest method – *NT build 492 concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments*. Filândia, 1999.
- [22] Pereira, Inês Grijó. *Cinza de casca de arroz – uma adição sustentável*. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.
- [23] Pereira, Paulo. *Corkcrete – Betão autocompactável com finos de cortiça*. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2012.
- [24] Physical and mechanical properties of cement-based products containing incineration bottom ash. Waste Management, Vol. 23, 2003, pp 145–156.
- [25] RILEM. *RILEM CPC-18 measurement of hardened concrete carbonation depth*. Mater Struct No. 102; 1984. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.
- [26] Sarmiento, Joaquim. *VALORIZAÇÃO DE ESCÓRIAS RESULTANTES DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, LIPOR.
- [27] Siddique, Rafat. *Utilization of municipal solid waste (MSW) ash in cement and mortar*. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 54, 2010, pp. 1037-1047.
- [28] Sousa Coutinho, Joana. *Materiais de Construção 2 1ª Parte – Ligantes e caldas 2002*. Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto, Porto, 2002, actualizada em 2010.
- [29] Sousa Coutinho, Joana. *Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem*. Tese de Doutoramento. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1998.
- [30] Sousa, Susana. *Betões eco-eficientes com cinza de casca de arroz*. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2005.

5

ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

No capítulo anterior examinaram-se algumas propriedades relativas aos materiais estudados e às argamassas produzidas com substituição parcial de cinzas de resíduos sólidos urbanos e cinzas de Pellets, de modo a conhecer as potencialidades de utilização destes materiais como substituição parcial do cimento.

Neste capítulo será feita a análise e discussão dos resultados alcançados através dos ensaios descritos anteriormente, comparando o material MSWA e PA com o CTL.

5.2. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS E PROPRIEDADES

5.2.1. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

Para os diferentes tipos de argamassa, foi calculado o desempenho de cada uma das propriedades estudadas em relação aos provetes de controlo, tendo-se utilizado para o efeito a seguinte equação:

$$Desempenho = \left[\frac{X - Propriedade\ X_{CTL}}{X_{CTL}} \right] * 100 \% \quad (5.1)$$

Em que:

X – Resultado da propriedade X para a argamassa com substituição de cimento por MSWA ou PA.

X_{CTL} – Resultado da propriedade X para a argamassa de controlo.

Um sinal negativo ou positivo foi atribuído a esse desempenho conforme mostrou pior ou melhor performance do que o CTL, respetivamente.

5.2.2. ANÁLISES QUÍMICAS

É importante não produzir betão armado ou pré esforçado com cloretos, pois, estes podem reduzir a secção do aço, em tempo relativamente curto, através de corrosão forte e rápida. Por isso, uma forma de os evitar é garantir que a sua quantia nos componentes do betão é mínima.

Para determinar a quantidade de cloretos no cimento obedece-se à NP EN 196-2 [4]. Em termos de limites do teor em cloretos no cimento, segundo a NP EN 197-1 [3] deverá ser inferior a 0,1% da massa do cimento para todos os cimentos correntes e o teor de cloretos de todos os constituintes do betão devem ser somados. Tanto o CEM I 42.5 R, como o MSWA, como o PA, respeitaram este limite de cloretos, com quantidades de 0,08%, 0,097% e 0,047%, respetivamente.

Tabela 5.1 – Requisitos químicos dos cimentos [3].

1	2	3	4	5
Propriedade	Método de ensaio	Tipo de cimento	Classe de resistência	Requisitos ^{a)}
Perda ao fogo	EN 196-2 ^{a)}	CEM I CEM III	Todas	≤ 5,0 %
Resíduo insolúvel	EN 196-2 ^{a) b)}	CEM I CEM III	Todas	≤ 5,0 %
Teor de sulfatos (em SO ₃)	EN 196-2 ^{a)}	CEM I	32,5 N	≤ 3,5 %
		CEM II ^{c)}	32,5 R 42,5 N	
		CEM IV	42,5 R	
		CEM V	52,5 N 52,5 R	≤ 4,0 %
		CEM III ^{d)}	Todas	
Teor de cloretos	EN 196-2 ^{a)}	Todos ^{e)}	Todas	≤ 0,10 % ^{f)}
Pozolanicidade	EN 196-5 ^{a)}	CEM IV	Todas	Satisfaz

a) Os requisitos são indicados em percentagem da massa do cimento como produto final.
b) A determinação do resíduo insolúvel é em ácido clorídrico e carbonato de sódio.
c) O cimento tipo CEM II/B-T e CEM II/B-M com percentagem de xisto cozido > 20 % poderá conter até 4,5 % de sulfatos (SO₃) em todas as classes de resistência.
d) O tipo de cimento CEM III/C poderá conter até 4,5 % de sulfatos.
e) O tipo de cimento CEM III poderá conter mais do que 0,10 % de cloretos, mas neste caso o teor máximo de cloretos deve ser referido na embalagem ou na guia de remessa.
f) Para aplicações em betão pré-esforçado, os cimentos poderão ser produzidos para satisfazer um valor inferior. Se assim for, o valor de 0,10 % deve ser substituído por este valor inferior, o qual deve ser indicado na guia de remessa.

Relativamente às pozolanas, estas também têm de obedecer a requisitos químicos que constam na norma NP 4220 [5], e os quais se referem na Tabela 5.2. Conforme as análises químicas ao MSWA e PA podem mostrar, não se cumprem todos os requisitos preconizados nesta norma.

No que concerne à quantidade de óxido de cálcio (CaO), não é feita a distinção entre o CaO livre e reativo, apresentando-se apenas o total na análise química que não cumpre o limite normativo em nenhum dos materiais. Este alto conteúdo pode causar problemas de expansibilidade excessiva. No entanto, esta não foi observada no ensaio de expansibilidade.

Como referido anteriormente, devido ao elevado teor de perda ao fogo e do CaCO₃ encontrado nas pastas com MSWA, é possível que parte do óxido de cálcio presente na análise de MSWA se encontre sob a forma de CaCO₃.

Por último, no que diz respeito ao teor de SO₃, cujo limite normativo é 3%, o PA apresenta 3,5%.

Tabela 5.2 – Requisitos químicos das pozolanas (NP 4220) e verificação de conformidade do MSWA e PA.

Propriedades	Métodos de ensaio	Análises químicas		Critérios de aceitação
		MSWA	PA	
Perda ao fogo	NP EN 196-2 ⁽¹⁾	8,24 %	5,66 %	≤ 9 %
Cloretos	NP EN 196-2	0,097	0,047 %	≤ 0,10 %
Trióxido de enxofre (SO ₃)	NP EN 196-2	0,41	3,5 %	≤ 3,0 %
Álcalis (expressos em Na ₂ O)	NP EN 196-2	4,61	5,7 %	≤ 5,0 %
Óxido de cálcio reativo ⁽²⁾	Nota de 3.1 da NP EN 197-1	14,71	23,52	≤ 10,0 %
Óxido de cálcio livre	NP EN 451-1			≤ 2,5% ⁽³⁾
Pozolanidade	NP EN 196-5 ⁽⁴⁾	(5)	(5)	

(1) Com tempo de calcinação de 1 h;

(2) Em alternativa, considera-se satisfeito o teor de óxido de cálcio reativo se, determinado o teor de óxido de cálcio total (segundo a NP EN 196-2), este for inferior a 10 %;

(3) Se o teor de óxido de cálcio livre for > 1,0 %, deve verificar-se se a expansibilidade satisfaz o fixado no Quadro 3;

(4) As proporções do cimento de referência e da pozolâna são as da classe de pozolanidade declarada pelo produtor, estabelecidas no Quadro 2.

(5) A aguardar resultados.

5.2.3. GRANULOMETRIA

A granulometria do CEM I 42.5R, do MSWA e do PA é algo semelhante, tal como se pode notar nas curvas ilustradas no Capítulo 4 (Figuras 4.2, 4.10 e 4.18). Foi muito importante realizar o ensaio de granulometria laser com ultrassons uma vez que esta técnica permitiu dispersar as partículas e analisar a sua verdadeira dimensão.

Conforme a análise executada e de acordo com os valores da Tabela 5.3 (Tabela 4.4 e 4.7) o PA possui mais finos do que o cimento, e as dimensões das partículas do MSWA são mais parecidas com as do cimento.

Deste modo, pode concluir-se que o PA e o MSWA poderão preencher a rede porosa já que estes apresentam distribuição granulométrica algo diferente da do cimento, podendo funcionar como filer.

Tabela 5.3 - Dimensão média e característica das amostras em que d(X%) é o diâmetro em que X% das partículas tem dimensão inferior a d.

		CEM I 42.5R	MSWA	PA
Com ultrassons	Média (µm)	13,97	12,740	11,000
	d(10) (µm)	0,976	0,932	1,007
	d(50) (µm)	10,14	7,286	6,422
	d(90) (µm)	32,53	34,44	28,710

5.2.4. TRABALHABILIDADE

Os valores obtidos por este ensaio demonstram, em geral, que as argamassas produzidas com substituição parcial do cimento por cinzas de resíduos sólidos urbanos e cinzas de pellets, em geral, diminuem a trabalhabilidade.

No caso das argamassas com substituição de 10% de MSWA a sua trabalhabilidade melhorou ligeiramente mas piorou com 20% de MSWA.

Verificou-se ainda que quanto maior a percentagem de substituição de PA mais a trabalhabilidade diminui. Isto significa que a substituição parcial de cimento por PA não permite economia no uso de superplastificante. É de salientar que não se usou nenhum de modo a evitar reações entre o plastificante e as cinzas.

Tabela 5.4 - Trabalhabilidade média das argamassas.

Argamassas	Trabalhabilidade ⁽¹⁾ (mm)	Desempenho	Desvio Padrão
CTL	199	-	4,49
MSWA10	200	0,57 %	5,55
MSWA20	195	-1,78 %	2,49
CTL	202	-	5,54
PA10	197	-2,59 %	5,27
PA20	192	-4,89 %	4,72

⁽¹⁾ A trabalhabilidade corresponde ao diâmetro médio de espalhamento de todas as amassaduras realizadas no programa experimental para cada tipo de argamassa.

5.2.5. MASSA VOLÚMICA

O ensaio de determinação da massa volúmica demonstrou que o cimento CEM I 42,5 R estava em boas condições para o estudo, pois, o seu valor foi de 3,17 g/cm³. Este valor é superior ao limite de 3,05 g/cm³, indicado para o CEM I [13] e está de acordo com a ficha técnica do CEM I 42,5R fornecida pela Secil.

O valor da massa volúmica obtida para o MSWA foi de 2,63 g/cm³, um pouco superior aos obtidos por outros autores [11,12]. Relativamente ao PA foi de 2,87 g/cm³

5.2.6. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA

No que concerne aos cimentos com adições, os tempos mínimos de início de presa são definidos na norma NP 4220, assim como outras características físicas que as adições devem respeitar, que se encontram na Tabela 5.5. O tempo de presa de um cimento pozolânico não deve exceder em mais de 120 minutos o tempo de presa de um cimento sem adições. Assim sendo, as pastas de MSWA e PA cumprem o exigido na norma de pozolanas para betão, com um tempo de início de presa de 3h42min e 4h59min, respetivamente. O tempo de início de presa do cimento sem adições foi de 3h08m.

Tabela 5.5 - Requisitos físicos das pozolanas, [5].

Propriedades	Métodos de ensaio	Critérios de aceitação
Finura	NP EN 451-2	$\leq 40,0 \%$
Massa volúmica	NP EN 196-6	valor declarado pelo produtor $\pm 0,20 \text{ g/cm}^3$
Índice de actividade	NP EN 196-1 ¹⁾	\geq percentagem do cimento de referência correspondente à classe de pozolanicidade declarada pelo produtor (ver Quadro 2)
Expansibilidade	NP EN 196-3 ¹⁾	$\leq 10 \text{ mm}$
Tempo de início de presa		$< (120 \text{ min} + \text{o tempo de início de presa (min) de provetes com } 100 \% \text{ de cimento de referência})$
Necessidade de água		valor declarado pelo produtor $\pm 20 \%$
¹⁾ Os provetes com pozolana devem ser executados com um ligante em que as proporções cimento de referência/pozolana correspondem às da classe de pozolanicidade declarada pelo produtor (ver Quadro 2).		

5.2.7. EXPANSIBILIDADE

Os materiais usados não apresentaram sinais de expansibilidade encontrando-se dentro do limite recomendado pela norma NP 4220 e também pela NP EN 197-1. Note-se que os valores de expansibilidade são bastantes menores que o valor máximo de 10mm, tanto para cimentos sem adições como para cimentos pozolânicos. Este resultado foi importante na medida em que ambos os tipos de cinza estudadas contém um teor de elevado teor de óxido de cálcio.

Considera-se o resultado legítimo visto que foram feitos dois provetes de cada pasta. A expansibilidade foi menor na pasta CTL (1 mm) e maior nas pastas com MSWA (2 mm) e com PA (1,5 mm).

5.2.8. RESISTÊNCIAS MECÂNICAS

Tal como exposto previamente, a resistência à compressão do cimento é uma das propriedades mais importantes, devendo obedecer a valores mínimos especificados. A norma NP EN 197-1 qualifica os cimentos em termos de resistência, em cimentos de endurecimento normal e rápido.

Os cimentos de endurecimento rápido, como o usado no presente trabalho, dizem respeito a cimentos cuja resistência é elevada aos primeiros dias, tendo que respeitar valores especificados aos 2 dias de idade.

Pela análise do conjunto dos resultados (Tabela 5.6) depreende-se que a substituição parcial do cimento CEM I 42,5 R por MSWA e PA resulta numa acentuada perda de resistência, mostrando, neste caso, o CTL melhor desempenho.

No PA a perda de resistência é bastante acentuada e aumenta com o aumento da percentagem de substituição. No MSWA esta perda de resistência também é significativa, mas não tão acentuada como no PA.

Tabela 5.6 – Resultados e desempenho da resistência à compressão.

	CTL	MSWA10	MSWA20	CTL	PA10	PA20
R7	Não Realizado			46,13	33,13	23,50
Desempenho				x	-28,18	-49,06
R28	44,35	35,65	29,03	57,13	41,80	28,30
Desempenho	x	-19,62	-34,54	x	-26,84	-50,47
R90	51,73	43,35	32,37	63,6	45,9	33,0
Desempenho	x	-16,20	-37,44	x	-27,80	-48,17
R180	58,75	47,45	Não Realizado			
Desempenho	x	-19,23				

5.2.9. ÍNDICE DE ATIVIDADE

Para calcular este índice é preciso ter em conta a classe de pozolanicidade. Esta classe é declarada pelo produtor informando o utilizador da reatividade da pozolana. Esta reatividade é identificada pela relação entre as percentagens de cimento de referência e de pozolana que satisfazem o ensaio de pozolanicidade. Por exemplo, a classe de pozolanicidade POZ 85/15, que corresponde a uma mistura de 85% de cimento de referência com 15% de pozolana, é mais reativa que a classe POZ 70/30 que, para ser reativa, tem que ter 30% de pozolana, [5].

Tabela 5.7 – Classes de pozolanicidade e respetivas composições do ligante da argamassa normal, [5].

Classes de pozolanicidade	Ligante da argamassa normal	
	cimento de referência (% em massa)	pozolana (% em massa)
POZ 90/10	90	10
POZ 85/15	85	15
POZ 80/20	80	20
POZ 75/25	75	25
POZ 70/30	70	30
POZ 65/35	65	35
POZ 60/40	60	40

O índice de atividade indica a influência da pozolana na resistência à compressão do betão e é quantificado pela razão, em percentagem, entre as resistências à compressão aos 28 dias da argamassa preparada com cimento de referência e pozolana nas proporções correspondentes à classe de pozolanicidade declarada pelo produtor, e entre a argamassa preparada apenas com o cimento de referência.

Neste estudo as classes de pozolanicidade são POZ 90/10 e POZ 80/20. Como se pode observar na Tabela 5.7, pertencente à mesma norma, o índice de atividade deve ser igual ou superior à percentagem do cimento de referência correspondente à classe de pozolanicidade.

Os valores do índice de atividade para a substituição de 10% e 20% de cimento por MSWA e PA, para idades de 28 e 90 dias, encontram-se na Tabela 5.8. Como se pode analisar, nenhuma das argamassas

respeita o índice de atividade exigido aos 28 dias. A substituição de 10% de MSWA é o que se encontra mais próximo. No entanto, mesmo aos 90 dias de idade este critério não é satisfeito.

Desta análise pode-se concluir que os materiais são pouco ou nada pozolânicos. As conclusões acerca de MSWA não são certas, pois, não existe o resultado do ensaio de pozolanicidade.

Tabela 5.8 – Índices de Atividade das pozolanas e comparação com o mínimo exigido, [5].

	R28	Mínimo exigido aos 28 dias	R90
MSWA10	80,38%	90%	83,80%
MSWA20	65,46%	80%	62,56%
PA10	73,16%	90%	72,20%
PA20	49,53%	80%	51,83%

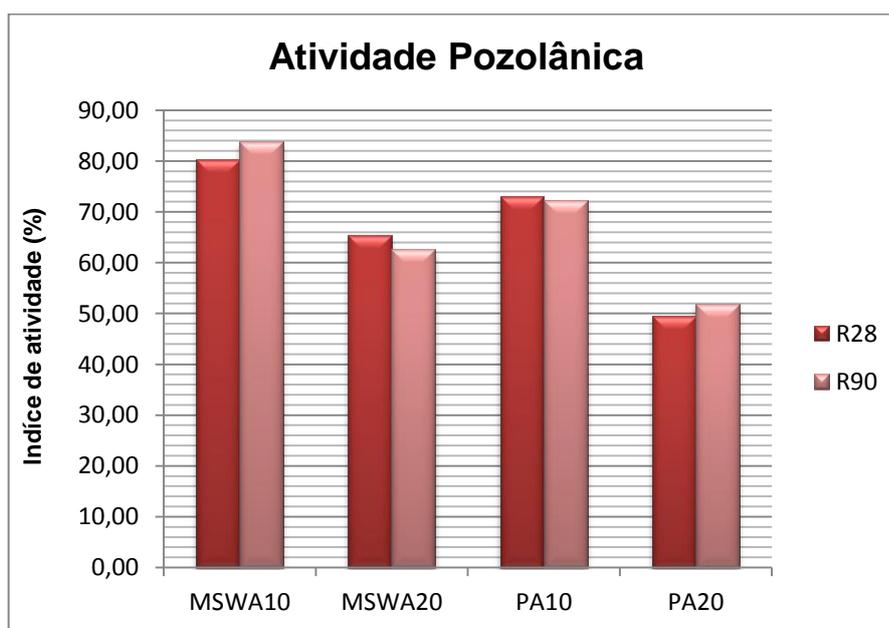


Figura 5.1 - Índice de atividade pozolânica das argamassas com adições de MSWA e PA aos 28 e 90 dias de idade.

5.2.10. CARBONATAÇÃO ACELERADA EM ARGAMASSAS COM PA

Quando as adições são pozolanas consomem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, logo a quantidade é menor nas argamassas com estas adições, propiciando uma carbonatação mais rápida (o pH no interior do betão desce mais rapidamente). No caso de PA estudado neste trabalho, que não parece pozolânico considerando as evoluções das resistências, a carbonatação foi muito superior à argamassa de controlo, principalmente com substituição de 20%.

Nas argamassas com adições a rede porosa será mais grosseira, pois, a adição não é pozolânica difundindo-se o CO_2 facilmente. De facto, é possível que embora as adições parecessem mais finas por

granulometria laser, seja possível que as partículas não sejam bem dispersas na massa aquando da mistura, ao contrário do que acontece aquando do ensaio da análise granulométrica com ultrassons.

Tabela 5.9 – Resultados e desempenho do ensaio da carbonatação acelerada.

	Profundidade Média (mm)	Idade (dias)	DESEMPENHO
CTL	5,245	53	-
PA10	9,495	53	-81,04%
PA20	16,458	53	-213,81%

A resistência à carbonatação revelou-se um ponto muito fraco neste material, o que é grave, já que a carbonatação é uma das principais causas da falta de durabilidade das estruturas de betão.

Estes resultados não foram comparados/validados pois não foi encontrado qualquer estudo que avaliasse esta propriedade em PA.

5.2.11. PENETRAÇÃO ACELERADA POR CLORETOS EM ARGAMASSAS COM PA

A penetração de cloretos é a condição principal para que ocorra corrosão no aço do betão armado. A seguinte tabela permite classificar os betões no que se refere à penetração de cloretos em função do coeficiente de difusão de cloretos em regime não estacionário obtido no ensaio acelerado (segundo a especificação LNEC E- 463 [6]). Como no presente trabalho trata-se de argamassas, supõem-se que os limites das classes apresentados serão mais altos uma vez que não existirão partículas de agregado grosso a dificultar o percurso dos cloretos.

Tabela 5.10 - Relação entre o coeficiente de difusão e a resistência do betão à penetração dos cloretos [10].

Coeficiente de difusão em estado não estacionário, Dns	Classe de resistência à penetração de cloretos
$Dns \geq 15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Baixa
$10 \cdot 10^{-12} < Dns < 15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Moderada
$5 \cdot 10^{-12} < Dns < 10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Elevada
$2,5 \cdot 10^{-12} < Dns < 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Muito Elevada
$Dns \leq 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Extremamente Elevada

Os resultados obtidos encontram-se na tabela seguinte e indicam que o PA20 foi de longe o mais sensível ao ataque por cloretos, apresentando o maior coeficiente de difusão. O melhor resultado foi obtido para os provetes de CTL e PA10, pois apresentam coeficientes de difusão bastante semelhantes, embora o de CTL seja ligeiramente inferior. De acordo com a Tabela 5.10, todos os provetes apresentam uma classe de resistência à penetração de cloretos baixa.

No entanto, esta classificação refere-se a betão e não a argamassa. Considerando que o betão corresponde a uma argamassa com “obstáculos” correspondentes aos agregados grossos, e desprezando o efeito da zona de interface, poder-se-á dizer que esta classificação, para argamassa, corresponderá a limites maiores uma vez que na argamassa os cloretos não terão que contornar os “obstáculos” correspondentes às partículas de agregado grosso ao longo da rede porosa. Por outras palavras, a difusão será mais facilitada na argamassa.

Tabela 5.11 - Valores do coeficiente de penetração de cloretos em regime não estacionário e respetivo desempenho.

Provete	$D_{ns_{médio}}$ ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	Desempenho	Classe de resistência à penetração
CTL	15,2	-	Baixa
PA10	15,56	-2,37%	Baixa
PA20	20,96	-37,89%	Baixa

5.2.12. REAÇÃO ÁLCALIS-SÍLICA (ASR)

A expansão ASR, seguindo o ensaio descrito na norma americana ASTM 1567-08, para os provetes de MSWA e PA não se mostrou perigosa. Aliás a expansão foi inferior nos provetes com substituição relativamente aos CTL.

Neste ensaio os provetes foram fabricados de acordo com a NP EN 196-3, e portanto o traço da argamassa não é o mesmo do que o sugerido na ASTM 1567-08. Acrescente-se que a granulometria da areia reativa também foi diferente como referido anteriormente.

Segundo a especificação E-461 do LNEC [7], para uma expansão inferior a 0,10% ao fim de 14 dias o agregado é da Classe I (agregado não reativo), entre 0,10% e 0,20% da Classe II (agregado potencialmente reativo) e superior a 0,20% Classe III (agregado potencialmente reactivo), sendo os da classe III mais reativos do que os da classe II (Figura 5.2).

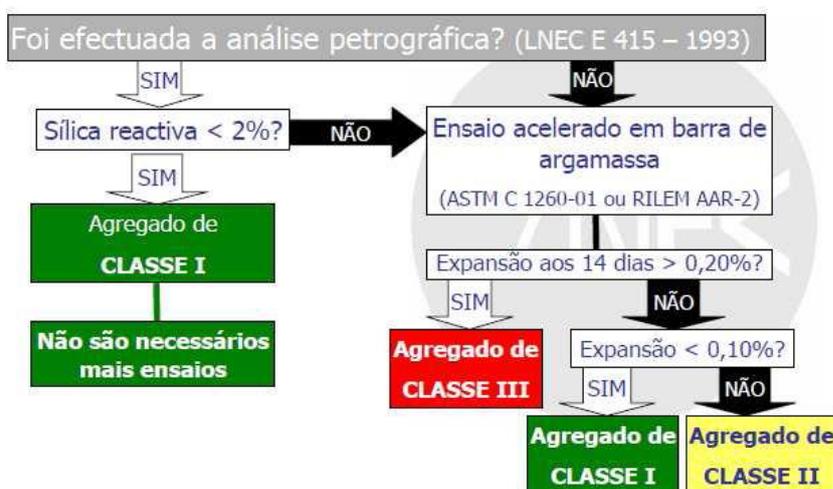


Figura 5.2 - Especificação LNEC E- 461 [7].

O limite 0,10% encontra-se marcado no gráfico de expansão das argamassas na Figura 4.56 do capítulo 4. Neste caso não foram avaliados os agregados, mas sim a reatividade das pozolanas face ao álcali do cimento comparando-as com o CTL.

O MSWA e PA usados como substituto parcial de cimento, apresentaram uma expansão ASR reduzida, tal como obtido por outros investigadores que investigaram MSWA [9]. No PA observou-se mesmo que quanto maior a percentagem de substituição do cimento mais reduzida foi a expansão ASR.

Tabela 5.12 – Expansão ASR e respetivo desempenho.

	$e_{\text{médio}}$ (%)	Desempenho
CTL	0,217	-
MSWA	0,148	31,88%
CTL	0,079	-
PA10	0,048	39,53%
PA20	0,024	69,80%

5.2.13. PENETRAÇÃO AOS SULFATOS EM ARGAMASSAS COM PA

O ensaio de penetração aos sulfatos na altura da entrega deste trabalho encontrava-se na semana 14 e como foi dito anteriormente (capítulo 4 – 4.3.8) este ensaio deve prosseguir por 26 semanas sendo prematuro tirar qualquer conclusão.

Como se pode verificar na Tabela 5.13 a expansão da argamassa PA10 teve um melhor desempenho que a CTL até à data.

Tabela 5.13 – Expansão e desempenho da expansão em PA10.

Expansão CTL	Expansão PA10	Desempenho PA10
0,064%	0,058%	+9,38%

No entanto, em ensaios semelhantes realizados com o mesmo tipo de cimento, e para pó de vidro como substituto parcial de cimento, as expansões começaram a disparar apenas a partir das 18 semanas [8]. Na Figura 5.3 pode-se analisar a expansão devido a sulfatos do trabalho de Matos and Sousa-Coutinho [18] e comparar com a do presente trabalho da Figura 5.4. Da observação das figuras conclui-se que a expansão devido aos sulfatos no presente trabalho ainda pode aumentar muito.

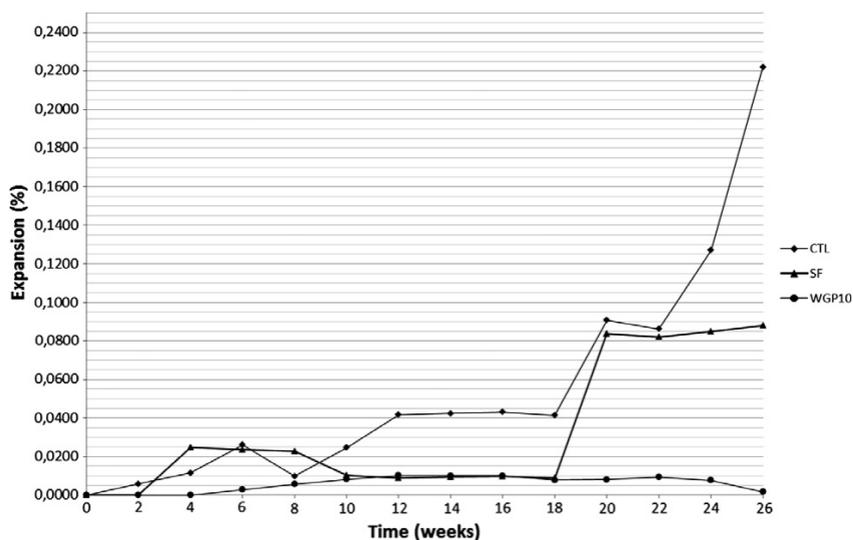


Figura 5.3 – Expansão durante 26 semanas devido a sulfatos, no trabalho de Matos and Sousa-Coutinho [8].

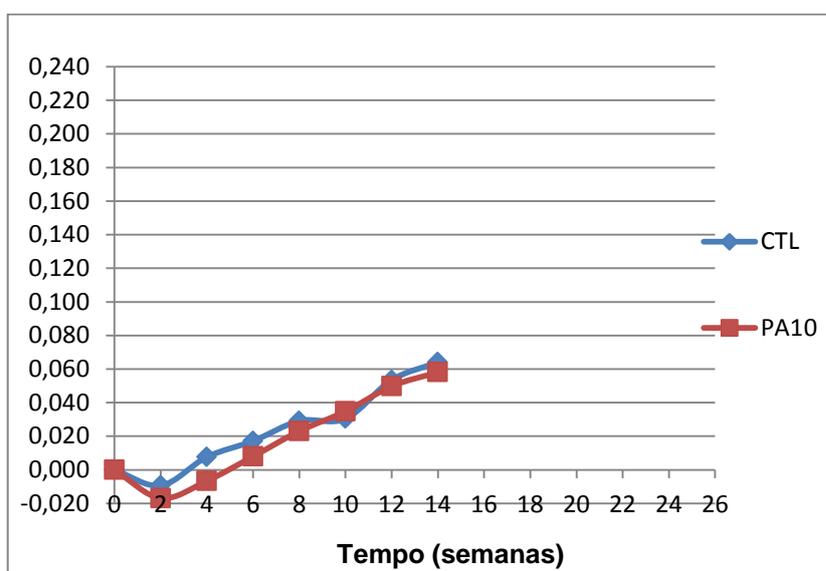


Figura 5.4 – Expansão do presente trabalho até às 14 semanas.

5.3. BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM C 1567- 08 *Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method)*.
- [2] Coutinho, J. Sousa – *Cinza de Casca de Arroz (rha) Industrial – Ensaio*. Porto: FEUP, 2007.
- [3] Instituto Português da Qualidade – *Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes NP EN 197-1*. Lisboa, IPQ, 2012.
- [4] Instituto Português da Qualidade – *Métodos de ensaio de cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos NP EN 196-2*. Lisboa, IPQ, 2006.

- [5] Instituto Português da Qualidade – *Pozolanas para betão, argamassa e caldas: Definições, requisitos e verificação da conformidade para cimentos correntes NP 4220*. Lisboa, IPQ, 2010.
- [6] Laboratório Nacional de Engenharia Civil - *Determinação do coeficiente de difusão dos cloretos por migração em regime não estacionário E-463*. Lisboa, LNEC, 2004.
- [7] Laboratório Nacional de Engenharia Civil – *Metodologias para Prevenir Reações Expansivas Internas E-461*. Lisboa, LNEC, 2004
- [8] Matos, A.M.; Sousa-Coutinho, J. *Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement*. Construction and Building Materials 36, 2012, p.205–215
- [9] Muller, U.; Rubner, K. *The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component*. Cement and Concrete Research, Vol. 36, n.º 8, 2006, pp. 1434-43.
- [10] L. Nilsson, M. H.Ngo, O. E. Gjorv, High-Performance Repair Materials for Concrete Structures in the Port of Gothenburg, Paper presented at the Second International Conference on Concrete Under Severe Conditions Environment and Loading, Ed. By O. E. Gjorv, K. Sakai and N. Banthia, E. & FN Spon, London and New York, 1998, pp. 1193-1198
- [11] Sarmiento, Joaquim. *VALORIZAÇÃO DE ESCÓRIAS RESULTANTES DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, LIPOR.
- [12] Siddique, Rafat. *Utilization of municipal solid waste (MSW) ash in cement and mortar*. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 54, 2010, pp. 1037-1047.
- [13] Sousa Coutinho, Agostinho de. *Fabrico e Propriedades do Betão – Volume 1*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1997.

6

VALIDAÇÃO DE RESULTADOS, CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

6.1. INTRODUÇÃO

No capítulo 5 fez-se uma análise dos resultados obtidos, comparando cada resultado ou propriedade com o CTL. No presente capítulo pretende-se validar os resultados obtidos através da comparação com os resultados alcançados por outros investigadores. Primeiramente analisa-se os resultados do MSWA e posteriormente de PA

Foram encontrados bastantes estudos que aplicavam MSWA em cimento. No entanto, a maior parte destes foram praticados com cinzas volantes. A validação é ainda limitada pelas propriedades exploradas pelos outros autores, pelos métodos de ensaio, normas, materiais e métodos utilizados. Devido à insuficiência de estudos encontrados examinaram-se resultados com diferentes percentagens e misturas de substituição de MSWA, tanto como por agregados como substituto parcial de cimento Portland.

No final deste capítulo apresenta-se a comparação geral de todos os resultados obtidos no que se refere a características de durabilidade e resistências mecânicas, as conclusões gerais do trabalho realizado bem como sugestões de desenvolvimentos futuros.

6.2. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE MSWA

O propósito do presente trabalho seria verificar se a aplicação do MSWA, como substituto parcial de cimento Portland, é viável em betão.

Esta tarefa foi um pouco condicionada pela variedade de tipos e condições de ensaios utilizados por esses autores para medir parâmetros relacionados com a durabilidade. Os desempenhos apresentados em percentagem obtidos por outros autores, refere-se sempre ao CTL por eles usado.

6.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A gestão dos resíduos assenta em larga medida na sua caracterização química, uma vez que esta é a principal responsável pela sua classificação como perigosos ou não [11]. Os resultados da determinação da composição química de escórias resultantes da incineração de RSU devem ser interpretados com cautela, pois, são um material extremamente heterogéneo, devido à matéria-prima que as origina.

Compararam-se as composições de MSWA neste estudo, com a composição de MSWA usado por outros autores cujos resultados em relação à durabilidade foram positivos. Este trabalho encontrou semelhanças com outros, em termos da quantidade de sílica, óxido de cálcio e de ferro, conforme se pode observar na Tabela 6.1. O valor de cloretos no presente trabalho foram ligeiramente maiores que nos restantes. A quantidade de alumina da pesquisa de Cioffi *et al* [3] foi muito maior que nas restantes.

Tabela 6.1 - Composição química do MSWA usado por vários autores (apenas se apresentam os componentes com relevância).

Autores	Composição química - MSWA									
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Cu	Cl	SO ₃
Ginés <i>et al</i> (2009)	49,38	14,68	8,38	7,78	6,58	2,32	1,41	1,26	n.d.	0,57
Cioffi <i>et al</i> (2011)	52	8,1	5,0	0,5	28	-	0,8	-	-	0,5
Ana Cunha (2013)	52,21	14,71	6,04	3,30	7,58	2,83	1,78	-	0,097	0,41

6.2.2. RESISTÊNCIAS MECÂNICAS

Os ensaios de resistência à compressão de betões e/ou argamassas com adição de MSWA, revelaram um decréscimo na resistência à compressão para todas as idades.

Nalguns casos observa-se uma tendência em que a perda de resistência mecânica diminui à medida que aumenta a idade, nesta investigação só aconteceu com 10% de substituição dos 28 para os 90 dias. Também se observou que quanto maior a percentagem de substituição maior a perda de resistência.

Lin and Lin [8] foram os autores que obtiveram uma menor perda de resistência, chegando mesmo aos 90 dias a conseguir, com substituição de 10%, uma resistência equivalente à de controlo. No entanto, estes autores prepararam a cinza por fusão, a 1400°C, o que não parece uma solução economicamente viável a longo prazo.

Juric *et al* [6] aplicaram MSWA em betão em que a granulometria foi muito diferente da desta pesquisa. Estes autores trabalharam com escórias de dimensões grosseiras e não tiveram uma perda de resistência tão grande como a do presente trabalho.

As diferenças nos estudos realizados, tais como, composição das argamassas e/ou betões, tipo de cura até à data do ensaio, influencia das normas de cada país, bem como a dimensão das partículas de MSWA e composição química deste, não permitem uma comparação ideal dos resultados de vários autores.

Tabela 6.2 – Desempenhos das resistências mecânicas de betões ou argamassas com adição de MSWA obtidos por vários autores.

Autores	Material	Material de substituição	Dimensão das partículas	Resistência à compressão (MPa)			Observações
				R28	R90	R180	
Sarmiento <i>et al</i> (2002)	Substituição de agregado por escórias em Betão	b – 36%; e* - 52%; a- 11%	Material bem graduado 0/19 mm	-22,6%	-	-	b - brita; e* -escórias lavadas; e – escórias; a – areia
		b – 36%; e – 52%; a- 11%	(< 10 %) <75µm	-41,5%	-	-	
		b – 28%; e – 72%	Material passado no peneiro nº4 da ASTM vai entre 55 e 70%	-42,06%	-	-	
Ginés <i>et al</i> (2009)	Substituição de agregado em Betão	WBA – 95%; CV – 5%	Material bem graduado entre 0,07 e 30 mm	-18,7%	-	-	WBA – cinzas de fundo temperada; CV – cinzas volantes
		WBA – 90%; CV – 10%		-27,76%	-	-	
		WBA – 100%; CV – 0%		-54,8%	-	-	
Bertolini <i>et al</i> (2004)	Substituição de cimento em betão; usado CEM I 52.5R	30% CF	(90%) <30µm; (50%) <15µm; (10%) <0,4µm	-59,7%	-51,4%	-47,5%	moagem seca
		30% CF	(90%) <10µm; (50%) <0,5µm;	-6,5%	-18,1%	-18,8%	moagem húmida
		30% CV	-	-19,4%	-16,7%	-12,5%	Lavadas
Lin and Lin (2006)	Substituição de cimento em betão; cimento tipo I companhia Tailandesa	10%	-	-6%	0%	-	CF temperadas, fundidas a 1400°C e moídas no moinho de bolas
		20%	-	-6%	-1,7%	-	

Juric <i>et al</i> (2006)	Betão com agregado artificial de CF; CEM I 42.5R	5%	(90%) < 6 mm; (50%) <4 mm; (10%) < 0,25 mm	-2,08%	-	-	-
		25%		-4,17%	-	-	-
Ana Cunha (2013)	Argamassa com substituição de cimento por CF; CEM I 42.5R	10%	(90%) < 34,44 μm; (50%) < 7,286 μm; (10%) < 0,932μm	19,62%	-16,2%	-19,23%	Cinzas temperadas e moagem seca
		20%		34,54%	37,44%	-	

6.2.3. CONCLUSÕES GERAIS

Para a análise final de resultados, é apresentada a Tabela 6.3 com o desempenho dos provetes. Também são apresentados os mesmos resultados graficamente na Figura 6.1 para uma melhor percepção.

Pode-se verificar que:

- ✓ Perderam resistência, sendo que a resistência diminui com o aumento da percentagem de MSAWA;
- ✓ Contribui para uma melhoria da resistência à ASR;
- ✓ Os resultados das análises químicas disponíveis, mostraram que o MSAWA possui uma quantidade elevada de óxido de cálcio, cerca de 14,71%, o que ultrapassa completamente os limites estipulados.

Tabela 6.3 – Comparação geral dos Resultados Obtidos.

Ensaio	CTL	MSWA10	MSWA20	Normas Associadas
R28 (MPa)	44,35	35,65	29,03	NP EN 196-1 NP 4220
Desempenho	-	-19,62%	-34,54%	
R90 (MPa)	51,73	43,35	32,37	
Desempenho	-	-16,20%	-37,44%	
R180 (MPa)	58,75	47,45	-	
Desempenho	-	-29,23%	-	
ASR (%)	0,217	0,148	-	LNEC E-461
Desempenho	-	31,88%	-	ASTM C 1567
Índice de atividade	MSWA10	MSWA20	Respeita as Normas	NP4220
R28	80,38	65,46	KO	
R90	83,80	62,56	KO	
Análises Químicas			Respeita as Normas	NP EN 196-2 NP 4220
Perda ao fogo		8,24%	OK	
Cloretos		0,097%	OK	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	-	0,41%	OK	
Álcalis (expressos em Na ₂ Oeq)		4,61%	OK	
Óxido de cálcio		14,71%	KO	

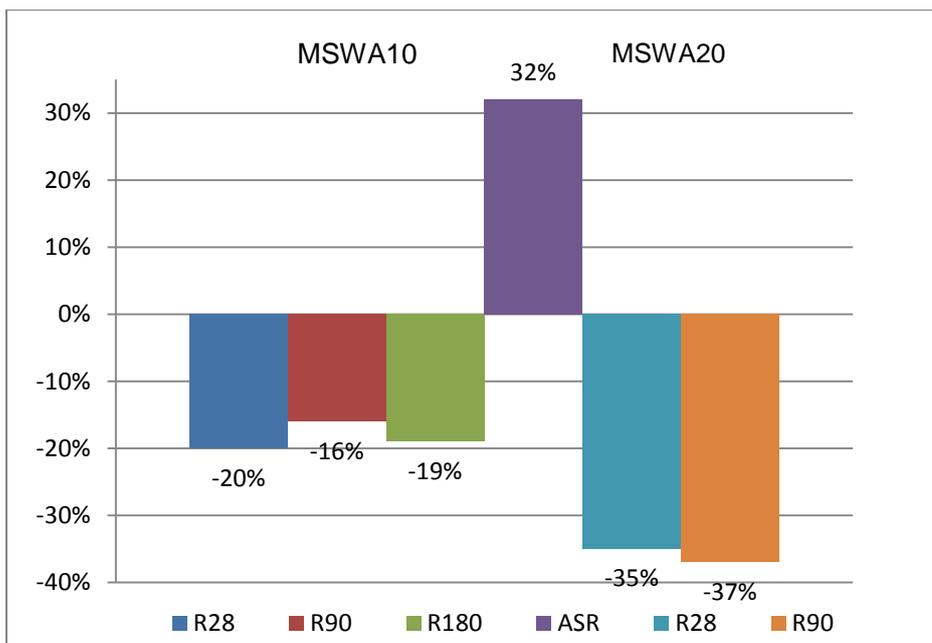


Figura 6.1 – Comparação geral de resultados de MSWA.

Considerando os resultados obtidos, o resíduo no estado em que foi estudado não parece apresentar propriedades pozolânicas, piorando a resistência para qualquer idade.

O material apresentou-se muito poroso e as resistências muito reduzidas pelo que se pensa que se verifica o fenómeno descrito por Muller and Rubner [10] e Bertolini *et al* [2].

De acordo com estes autores, o principal mecanismo que afeta a durabilidade do betão com CF é a reação expansiva de alumínio com a pasta de cimento, em meio alcalino, libertando hidrogénio e formando hidróxido de alumínio.

Na Figura 6.2 pode-se verificar uma ligeira expansão de um provete de MSWA, em relação ao de controlo, possivelmente devido à libertação do gás hidrogénio, tal como observado por Bertolini *et al* [2] e Muller and Rubner [10].

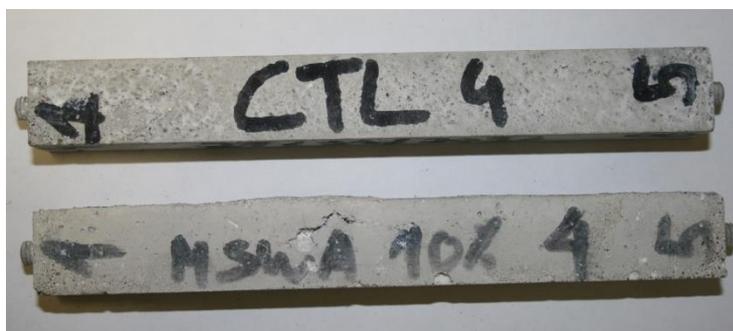


Figura 6.2 – Expansão de um provete com MSWA (de baixo) em relação ao de controlo.

A Figura 6.3 e 6.4 permite analisar a diferença entre os provetes de controlo (6.3) e de MSWA (6.4) em termos visuais.

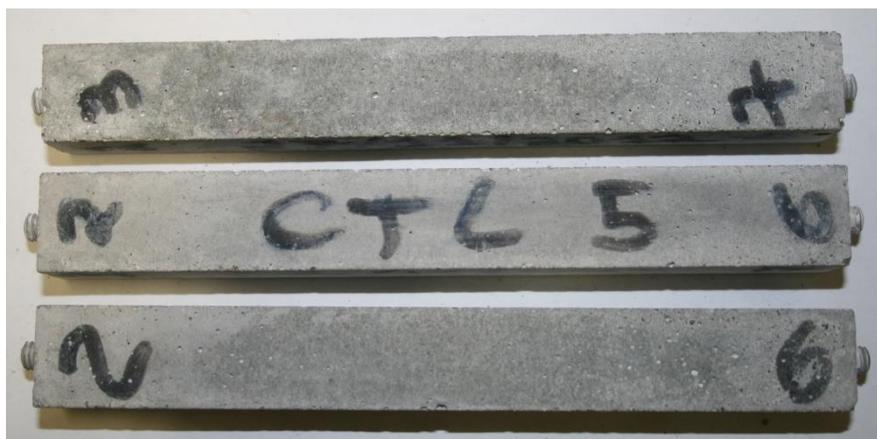


Figura 6.3 – Provetes de controlo.



Figura 6.4 – Provetes com MSWA, com fissuras, bolhas e fragmentação.

As pastas com 40% de substituição por MSWA, apresentadas no capítulo 4, exibiram fissuração generalizada com formações de etringite. É muito provável que estas quantidades abundantes de etringite resultem de reações com o alumínio livre, presente no resíduo, já detetado por outros autores [3,10].

6.3. DESENVOLVIMENTOS FUTUROS COM MSWA

Nos pontos subsequentes destacam-se algumas das questões mais importantes a abordar em desenvolvimentos futuros na investigação de MSWA incluída em betões:

- Efetuar uma moagem húmida, em vez de seca, levando a cabo um novo estudo completo do resíduo;
- Repetir os ensaios de resistência aos sulfatos, já que estes não foram concluídos;
- Realizar ensaios de carbonatação e de penetração aos iões cloretos, pois, são importantes para utilização de betão armado;
- Fazer um novo programa experimental testando percentagens intermédias às efetuadas neste, por exemplo, 5 e 15%;
- Adicionar um superplastificante nas argamassas com menor trabalhabilidade;
- Realizar ensaios de absorção de água por capilaridade;
- Realizar o programa de ensaios em betão;

- Estudo da utilização de MSWA como agregado devido ao efeito positivo na expansão ASR;
- Levar a cabo programas de ensaio mais vastos que englobem a determinação da influência de MSWA, por exemplo na fluência e retração do betão.

No caso da industrialização de MSWA, os principais custos inerentes estão relacionados com sua a moagem, pois, o MSWA trata-se de um resíduo sólido e tem um custo de matéria-prima mais económico do que o cimento, pois, o seu destino final é a deposição em aterro.

Deve-se salientar que na moagem de MSWA foi usado um moinho de bolas, e no caso da sua industrialização como pozolana, será de esperar o uso de um moinho mais sofisticado e eficiente, alcançando uma moagem de mais material em menos tempo e obtendo dimensões menores.

6.4. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE PA

A validação dos resultados de PA foi limitada, pois, nenhum artigo foi encontrado que estudasse as consequências de Pellets nas propriedades de betão. No entanto, alguns estudos abordam a inclusão de biomassa com cinzas de carvão e serão esses os pontos considerados como referência. Ainda se tem a acrescentar a limitação da variedade de tipos e condições de ensaios utilizados por esses autores para medir parâmetros relacionados com a durabilidade e as diferentes percentagens de substituição de PA. Os desempenhos apresentados em percentagem obtidos por outros autores, refere-se sempre ao CTL por eles usado.

6.4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Compararam-se as composições de PA neste estudo, com as cinzas de co combustão de Pellets/madeira e carvão usadas por outros autores. Analisou-se um estudo com madeira, pois, esta é a matéria-prima dos Pellets e no estudo referido [1] também se refere a madeira para Pellets.

Na tabela 6.4 podem-se verificar as diferenças entre a utilização de cinzas provenientes ou não de carvão, tais como:

- Os Pellets e a madeira possuem um valor de sílica muito mais baixo do que as cinzas de carvão;
- O conteúdo em óxido de alumínio também é menor do que nas cinzas de carvão;
- O óxido de cálcio é muito maior nas cinzas de Pellets comparativamente com as provenientes de carvão, e o óxido de potássio também;
- A quantidade de óxido de sódio é ligeiramente maior nos Pellets e na madeira, exceto no caso de Johnson *et al* [5];
- Não foram detetados cloretos nas amostras de cinzas de carvão mas nas restantes sim, mas em quantidades inferiores ao admitido por norma;
- Em relação aos sulfatos os autores que trabalharam com cinzas de carvão não reconheceram a sua presença. Nos Pellets e na madeira o valor está acima do admitido por norma.

Tabela 6.4 - Composição química do PA usado por vários autores (apenas se apresentam os componentes com relevância), em percentagem.

Autores	Composição Química - PA								Observações
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	
Arvelakis and Frandsen (2010)	79,25	12,58	2,1	2,63	0,83	0,57	n.d	n.d.	90% Carvão 10% Madeira
	18,9	4,69	30,49	2,67	9,46	2,1	4,04	<0.02	100% Madeira
	77,29	12,29	1,66	2,97	0,92	0,61	-	-	80% Carvão 20% Pellets
Johnson <i>et al</i> (2010)	43,6	21,0	14,5	3,9	1,17	7,46	0,51	63 mg/kg	34% Carvão 66% Pellets
Ana Cunha (2013)	31,44	7,09	23,52	6,89	5,89	1,66	3,5	0,047	Pellets

6.4.2. RESISTÊNCIAS MECÂNICAS

Os ensaios de resistência à compressão de betões e/ou argamassas com adição de PA e madeira revelaram um decréscimo na resistência à compressão, em geral constante, para todas as idades

Com a utilização de cinzas de co combustão aos 7 dias o desempenho também é negativo. No entanto, à medida que a idade aumenta a resistência também vai aumentando, devido às cinzas de carvão presentes, que são conhecidas pelo seu comportamento pozolânico e um ganho de resistência em idades mais tardias.

Tabela 6.5 – Desempenhos das resistências mecânicas de betões e argamassas com adição de PA, cinzas de madeira e de co combustão de madeira e Pellets obtidos por vários autores.

Autores	Material	Material de substituição	Resistência à compressão			Observações
			R7	R28	R90	
Johnson <i>et al</i>	Argamassa	20% de substituição de cinzas de co combustão de Pellets e carvão em cimento	-22,2%	-5,4%	+7,3%	15% de Pellets na co combustão
			-19,44%	+16,2%	+17,1%	66% de Pellets na co combustão
Wang <i>et al</i>	Betão	1cinzas : 3cimento	-32,1%	-16,7%	-25%	Cinzas de madeira virgem
			-17,9%	+16,7%	+5%	80% Carvão 20% Madeira
Ana	Argamassa	20 % de PA	-49,1%	-50,5%	-48,2%	Substituição de

Cunha (2013)		10 % de PA	-28,2%	-26,8%	-27,8%	cinzas de Pellets em cimento
-----------------	--	------------	--------	--------	--------	------------------------------

6.4.3. EXPANSÃO DEVIDO À ASR

A validação deste parâmetro focou-se na comparação com o ensaio realizado por Wang and Baxter [12] que analisou esta característica em cinzas de co combustão de carvão e biomassa. Estes autores não usaram Pellets como biomassa, mas sim ‘switch grass’ e serrim.

Por ‘switch grass’ entende-se um tipo de erva de nome ‘Panicum virgatum’. Enquanto o serrim pode ser um tipo de matéria-prima para produção de Pellets.

Saliente-se que também não foram encontrados outros estudos que realizassem o ensaio ASR. Tal como no presente trabalho, Wang and Baxter [12] observaram uma melhoria na expansão ASR.

Tabela 6.6 - Desempenho relativo à ASR (em termos de expansão) de betões ou argamassas com adição de PA e cinzas de co combustão com biomassa.

Autores	Material	Material de substituição	Desempenh o	Observações
Wang and Baxter (2007)	Betão	1 cinzas : 3cimento	+88,9%	10% ‘switch grass’; 90% carvão
			+88,9%	20% serrim; 80% carvão
Ana Cunha (2013)	Argamassa	10% de PA	+39,2%	Substituição de cimento
		20% de PA	+69,2%	

6.4.4. CONCLUSÕES GERAIS

Para a análise final de resultados, é apresentada a Tabela 6.7 com o desempenho dos provetes. Também são apresentados os mesmos resultados graficamente na Figura 6.5 para uma melhor perceção.

Pode-se verificar que:

- ✓ Todas as argamassas com PA verificaram uma perda significativa da resistência à compressão;
- ✓ A expansão ASR foi bastante inferior nas argamassas incorporando PA, esta tendência também se observa no estudo de Wang and Baxter [6]. No caso do PA, a expansão diminui à medida que se aumenta a percentagem de substituição do cimento;
- ✓ A carbonatação mostrou-se exagerado nos provetes com PA e quanto maior a sua percentagem maior o grau de carbonatação;
- ✓ A resistência aos iões cloretos revelou-se baixa em todos os provetes, inclusive no de controlo;
- ✓ A expansão devido aos sulfatos foi menor no PA10 do que no CTL, mas ambos ficaram abaixo do limite.

- ✓ Os resultados das análises químicas disponíveis, mostraram que o PA possui uma quantidade elevada de óxido de cálcio, cerca de 23,52%, o que ultrapassa muito os limites estipulados. Os sulfatos e alcális também ficaram acima do estipulado na NP4220.

Tabela 6.7 – Comparação geral dos resultados obtidos com PA.

Ensaio	CTL	PA10	PA20	Normas Associadas
R7 (MPa)	46,13	33,13	23,5	NP 4220
Desempenho	X	-28,2%	-49,1%	
R28 (MPa)	57,13	41,80	28,30	
Desempenho	X	-26,8%	-50,5%	
R90 (MPa)	63,6	45,9	33,0	
Desempenho	X	-27,8%	-48,2%	
ASR (%)	0,079	0,048	0,024	LNEC E-461
Desempenho	X	39,5%	69,8%	ASTM C 1567
Índice de atividade	PA10	PA20	Respeita as Normas	NP 4220
R28	73,16	49,53	KO	
R90	72,20	51,83	KO	
Carbonatação (mm)	5,245	9,495	16,458	LNEC E-391
Desempenho	X	-81,04%	-213,81%	
Dns ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	15,2	15,56	20,96	LNEC E-463 ENV 206
Desempenho	X	-2,37%	-37,89%	
Resistência à penetração	baixa	baixa	baixa	LNEC E-462
Expansão aos sulfatos	0,064	0,058	-	
Desempenho	x	+9,38%	-	
Análises Químicas			Respeita as Normas	NP 4220
Perda ao fogo	5,66%		OK	
Cloretos	0,047%		OK	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	3,5%		KO	
Álcalis (expressos em Na ₂ O _{eq})	5,7%		OK	
Óxido de cálcio	23,52 %		KO	
Pozolanicidade	Satisfaz		OK	

(1) Menos 0,7 MPa que o valor limite

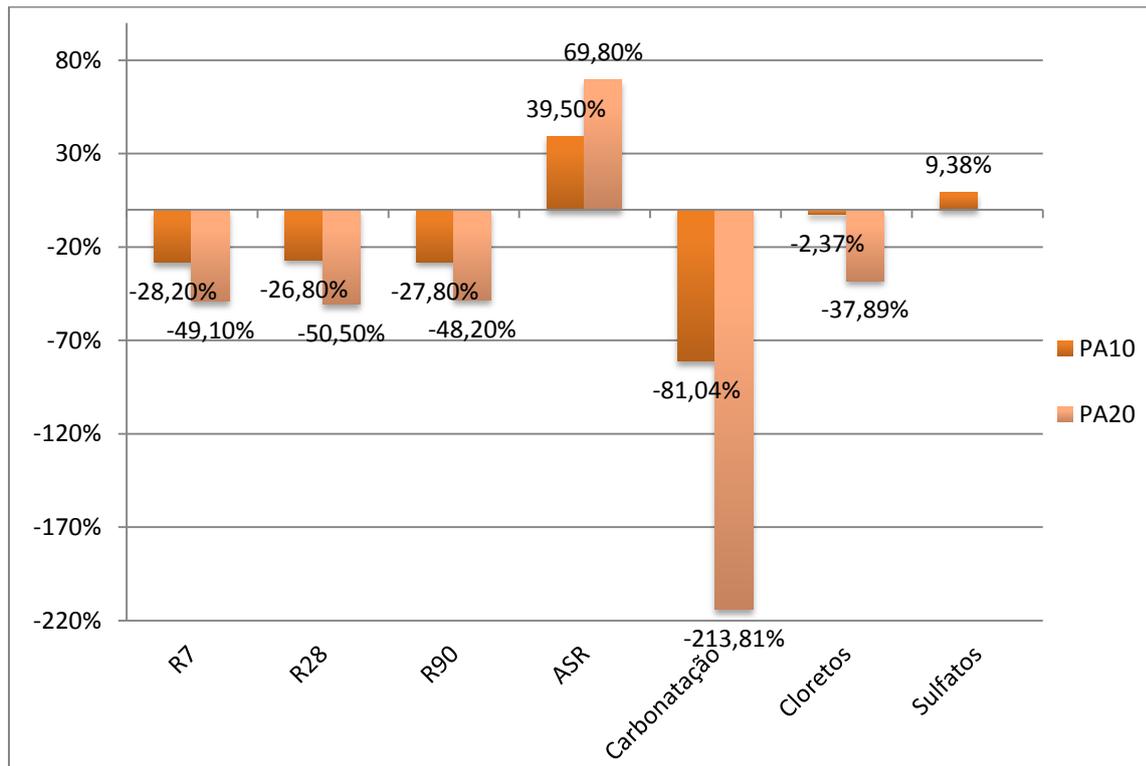


Figura 6.5 – Comparação geral de resultados de PA.

6.5. DESENVOLVIMENTOS FUTUROS COM PA

Nos pontos subsequentes destacam-se algumas das questões mais importantes a abordar em desenvolvimentos futuros na investigação de PA incluída em betões:

- Efetuar uma moagem húmida, em vez de seca, levando a cabo um novo estudo completo do resíduo.

Se se obtiver bons resultados:

- Realizar ensaios de absorção de água por capilaridade;
- Fazer um novo programa experimental testando percentagens intermédias às efetuadas neste, por exemplo, 5 e 15%;
- Adicionar um superplastificante nas argamassas com menor trabalhabilidade;
- Realizar o programa de ensaios em betão
- Estudo da utilização de PA como agregado devido ao efeito positivo na expansão ASR;
- Levar a cabo programas de ensaio mais vastos que englobem a determinação da influência de PA, por exemplo na fluência e retracção do betão.

6.6. BIBLIOGRAFIA

- [4] Arvelakis, S.; Frandsen, F.J. *Rheology of fly ashes from coal and biomass co-combustion*. Fuel 89, 2010, p.3132–3140.
- [3] Bertolini, L.; Carsana, M.; Cassago, D.; Curzio, A. Q.; Collepardi, M. *MSWI ashes as mineral additions in concrete*. Cement and Concrete Research 34, 2004, p.1899–1906.
- [9] Cioffi, R.; Colangelo, F.; Montagnaro, F.; Santoro, L. *Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash*. Waste Management 31, 2011, p.281–288.
- [15] Gines, O.; Chimenos, J. M.; Vizcarro, A.; Formosa, J.; Rosell, J. R. *Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations*. Journal of Hazardous Materials 169, n.º 1-3, 2009, p.643-650.
- [25] Johnson, A.; Catalan, L.J.J.; Kinrade, S.D. *Characterization and evaluation of fly-ash from co-combust of lignite and wood pellets for use as cement admixtures*. Fuel 89, 2010, p.3042-3050.
- [5] Juric, B.; Hanzic, L.; Ilic, R.; Samec, N. *Utilization of municipal solid waste bottom ash and recycled aggregate in concrete*. Waste Management 26, n.o12, 2006, p.1436-1442.
- [52] Koukouzas, N.; Ward, CR.; Papanikolaou, D.; Li, Z.; Ketikidis, C. *Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology*. Journal of Hazardous Materials 169, 2009, p.100–107.
- [2] Lin, K. L.; Lin, D.F. *Hydration characteristics of municipal solid waste incinerator bottom ash slag as a pozzolanic material for use in cement*. Cement & Concrete Composites 28, 2006, p.817–823.
- [16] Matos, A.M.; Sousa-Coutinho, J. *Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement*. Construction and Building Materials 36, 2012, p.205–215.
- [37] Muller, U.; Rubner, K. *The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component*. Cement and Concrete Research 36, n.º8, 2006, p.1434-43.
- [1] Sarmiento, Joaquim. *Valorização de Escórias resultantes da incineração de resíduos sólidos urbanos*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Civil, LIPOR, Outubro de 2002.
- [6] Wang, S.; Baxter, L. *Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability*. Fuel Processing Technology 88, 2007, p.1165-1170.

ANEXOS

ANEXO A

Trabalhabilidades das argamassas realizadas

Moldagem para o ensaio da carbonatação e de cloretos

Argamassas	Diâmetros			Média	Desvio Padrão
1º CTL	208	207	208	208	0,47
2º CTL	195	195	200	197	2,36
1º PA10	193	197	186	192	4,55
2º PA10	206	200	196	201	4,11
1º PA20	188	195	191	191	2,87
2º PA20	186	185	187	186	0,82

Moldagem para o ensaio de resistência aos 7 dias

Argamassas	Diâmetros			Média	Desvio Padrão
CTL	202	204	202	203	0,94
PA10	192	190	185	189	2,94
PA20	197	198	200	198	1,25

Moldagem para o ensaio de resistência aos 28 dias

Argamassas	Diâmetros			Média	Desvio Padrão
CTL	192	198	196	195	2,49
MSWA10	193	192	189	191	1,70
MSWA20	195	194	191	193	1,70
CTL	196	205	204	202	4,03
PA10	196	197	198	197	0,82
PA20	190	185	189	188	2,16

Moldagem para o ensaio de resistência aos 90 dias

Argamassas	Diâmetros			Média	Desvio Padrão
CTL	199	203	207	203	3,27
MSWA10	209	202	203	205	3,09
MSWA20	197	196	199	197	1,25
CTL	194	199	193	195	2,62
PA10	201	200	204	202	1,70
PA20	193	192	196	194	1,70

Moldagem para o ensaio de resistência aos 180 dias

Argamassas	Diâmetros			Média	Desvio Padrão
CTL	199	203	207	203	3,27
MSWA10	202	201	206	203	2,16

Moldagem para o ensaio ASR

Argamassas	Diâmetros			Média	Desvio Padrão
CTL	195	202	196	198	3,09
MSWA10	202	204	198	201	2,49
CTL	203	199	198	200	2,16
PA10	203	201	196	200	2,94
PA20	198	192	197	196	2,62

Moldagem para o ensaio dos sulfatos

Argamassas	Diâmetros			Média	Desvio Padrão
CTL	210	209	212	210	1,25
PA10	199	198	195	197	1,70

ANEXO B
Resistências mecânicas aos
7 dias - PA

	CTL		PA10		PA20	
Peso (g)	584		575		578	
	587		574		578	
	588		576		577	
Média	586		575		578	
Resistência Flexão (kN)	2,8		1,9		1,4	
	2,6		1,8		1,4	
	2,6		1,8		1,5	
Média	2,7		1,8		1,4	
Desvio-Padrão	0,09		0,05		0,05	
Resistência Flexão (MPa)	6,6		4,5		3,3	
	6,1		4,2		3,3	
	6,1		4,2		3,5	
Média	6,3		4,3		3,4	
Desvio-Padrão	0,24		0,14		0,09	
Resistência compressão (kN)	76	74,6	51,8	53,7	35	38,9
	72,1	73,1	52,2	49,7	37,9	36,5
	74,3	72,9	55,1	55,7	40,4	36,8
Média	73,83		53,03		37,58	
Desvio-Padrão	1,29		2,05		1,74	
Resistência compressão (MPa)	47,5	46,6	32,4	33,5	21,9	24,3
	45,1	45,7	32,6	31,1	23,7	22,8
	46,4	45,5	34,4	34,8	25,3	23
Média	46,13		33,13		23,50	
Desvio-Padrão	0,80		1,26		1,10	

ANEXO C

Resistências mecânicas aos 28 dias – MSA

	CTL		MSWA10		MSWA20	
Peso (g)	583		577		577	
	595		583		579	
	593		573		571	
Média	591		577		576	
Resistência Flexão (kN)	2,8		2,0		1,9	
	3,2		2,4		2,1	
	3,1		2,5		1,9	
Média	3,0		2,3		2,0	
Desvio-Padrão	0,17		0,22		0,09	
Resistência Flexão (MPa)	6,6		4,7		4,5	
	7,5		5,6		4,9	
	7,3		5,9		4,5	
Média	7,1		5,4		4,6	
Desvio-Padrão	0,39		0,51		0,19	
Resistência compressão (kN)	78,9	76,6	59,7	61,8	45,8	43,2
	73,8	81,5	51,9	53,2	48,3	50,3
	54,2	60,8	58,6	57,3	47,8	43,2
Média	70,97		57,08		46,43	
Desvio-Padrão	9,98		3,50		2,63	
Resistência compressão (MPa)	49,3	47,9	37,3	38,6	28,6	27
	46,1	50,9	32,4	33,2	30,2	31,5
	33,9	38	36,6	35,8	29,9	27
Média	44,35		35,65		29,03	
Desvio-Padrão	6,23		2,20		1,67	

ANEXO D
Resistências mecânicas aos
28 dias – PA

	CTL		PA10		PA20	
Peso (g)	586		581		569	
	587		581		551	
	586		580		568	
Média	586		581		563	
Resistência Flexão (kN)	3,0		2,3		1,6	
	3,1		2,6		1,8	
	3,1		2,7		1,9	
Média	3,1		2,5		1,8	
Desvio-Padrão	0,05		0,17		0,12	
Resistência Flexão (MPa)	7,0		5,4		3,8	
	7,2		6,1		4,3	
	7,3		6,4		4,5	
Média	7,2		6,0		4,2	
Desvio-Padrão	0,12		0,42		0,29	
Resistência compressão (kN)	93,5	93,1	71,3	62	44,5	48,5
	88,1	91,8	66,9	69,1	44	45,4
	90,3	91,7	64,9	67	43,5	45,8
Média	91,42		66,87		45,28	
Desvio-Padrão	1,81		2,95		1,64	
Resistência compressão (MPa)	58,4	58,2	44,6	38,7	27,8	30,3
	55,1	57,4	41,8	43,2	27,5	28,4
	56,4	57,3	40,6	41,9	27,2	28,6
Média	57,13		41,80		28,30	
Desvio-Padrão	1,12		1,86		1,02	

ANEXO E

Resistências mecânicas aos 90 dias – MSWA

	CTL		MSWA10		MSWA20	
Peso (g)	590		570		583	
	587		575		576	
	580		569		574	
Média	586		571		578	
Resistência Flexão (kN)	3,1		2,5		2,5	
	3,1		2,7		2,2	
	3,0		2,3		2,4	
Média	3,1		2,5		2,4	
Desvio-Padrão	0,05		0,16		0,12	
Resistência Flexão (MPa)	7,3		5,9		5,9	
	7,3		6,3		5,2	
	7,0		5,4		5,6	
Média	7,2		5,9		5,6	
Desvio-Padrão	0,14		0,37		0,29	
Resistência compressão (kN)	82,1	85	69,5	66,6	49,5	50
	87,7	87,1	73	69,9	45,4	51,7
	77,8	76,9	67,3	69,9	53,4	60,8
Média	82,77		69,37		51,80	
Desvio-Padrão	4,24		2,07		4,71	
Resistência compressão (MPa)	51,3	53,1	43,4	41,6	30,9	31,2
	54,8	54,4	45,6	43,7	28,4	32,3
	48,7	48,1	42,1	43,7	33,4	38
Média	51,73		43,35		32,37	
Desvio-Padrão	2,61		1,29		2,95	

ANEXO F
Resistências mecânicas aos
90 dias – PA

	CTL		PA10		PA20	
Peso (g)	589		573		572	
	587		573		568	
	588		572		569	
Média	588		573		570	
Resistência Flexão (kN)	2,6		2,3		2,4	
	3,0		2,7		2,0	
	3,0		2,5		1,8	
Média	2,9		2,5		2,1	
Desvio-Padrão	0,19		0,16		0,25	
Resistência Flexão (MPa)	6,1		5,4		5,6	
	7,0		6,3		4,7	
	7,0		5,9		4,2	
Média	6,7		5,9		4,8	
Desvio-Padrão	0,42		0,37		0,58	
Resistência compressão (kN)	99	106,8	67,5	72	52,2	54,7
	103,1	97,7	79,1	71	50,2	52
	99,1	105,1	74,8	76,3	52,9	54,4
Média	101,80		73,45		52,73	
Desvio-Padrão	3,40		3,77		1,52	
Resistência compressão (MPa)	61,9	66,7	42,2	45	32,6	34,2
	64,4	61	49,4	44,4	31,4	32,5
	61,9	65,7	46,8	47,7	33,1	34
Média	63,60		45,92		32,97	
Desvio-Padrão	2,13		2,35		0,95	

ANEXO G

Resistências mecânicas aos 90 dias – PA

	CTL		PA10	
Peso (g)	576		573	
	584		575	
	578		576	
Média	579		575	
Resistência Flexão (kN)	2,9		2,5	
	3,5		2,4	
	3,5		2,6	
Média	3,3		2,5	
Desvio-Padrão	0,28		0,08	
Resistência Flexão (MPa)	6,8		5,9	
	8,2		5,6	
	8,2		6,1	
Média	7,7		5,9	
Desvio-Padrão	0,66		0,21	
Resistência compressão (kN)	99,3	97,7	76,4	72,6
	94,2	91,4	77,5	76,5
	89,8	91,5	75,1	77,5
Média	93,98		58,75	
Desvio-Padrão	3,48		2,20	
Resistência compressão (MPa)	62,1	61,1	47,8	45,4
	58,9	57,1	48,4	47,8
	56,1	57,2	46,9	48,4
Média	58,75		47,45	
Desvio-Padrão	2,20		1,05	

ANEXO H
Resistividade - PA

Designação	Provete	U (V)	t (h)	Carga Passada (Coulombs)	Intensidade (A)	Resistividade k Ω .cm	Resistividade média k Ω .cm	Desvio padrão
Control	1	20	24	55486	0,642	4,946	5,046	0,119
	2	20	24	53010	0,614	5,177		
	3	20	24	54730	0,633	5,015		
10%	1	20	24	52532,928	0,608	5,204	4,99	0,311
	2	20	24	53292,384	0,617	5,130		
	3	20	24	59023,296	0,683	4,632		
20%	1	20	24	5980	0,065	4,80	4,64	0,340
	2	20	24	1440	0,074	4,25		
	3	20	24	1440	0,065	4,87		

ANEXO I

Determinação do coeficiente de difusão dos cloretos por ensaio de migração em regime não estacionário - PA

Designação	Provete	Idade à data de Ensaio	U (V)	t (h)	Tm (°C)	Profundidade de Penetração (mm)							Xd _{med} (mm)	Dns	Dns médio	Desvio padrão
						xd6	xd4	xd2	xd1	xd3	xd5	xd7				
Control	1	105	20	24	24,795	21,57	23,37	23,60	23,14	22,81	23,29	21,51	22,76	16,06	15,20	0,793
	2	105	20	24	24,221	21,56	20,89	21,35	20,34	18,20	19,94	22,91	20,74	14,49		
	3	105	20	24	24,682	21,27	20,30	20,05	18,92	22,80	24,09	22,59	21,43	15,04		
10%	1	106	20	24	24,237	24,80	24,40	22,26	16,96	20,43	17,14	19,86	20,84	14,56	15,56	1,833
	2	106	20	24	23,800	24,17	22,91	22,71	24,53	25,12	27,56	27,60	24,94	17,68		
	3	106	20	24	24,209	25,29	21,38	23,08	17,46	18,58	18,76	20,19	20,68	14,44		
20%	1	106	20	24	24,0	18,95	32,06	31,83	24,23	21,01	22,44	23,58	24,87	17,63	17,38	0,995
	2	106	20	24	23,0	22,20	28,04	31,23	31,42	26,64	20,63	19,90	25,72	18,23		
	3	106	20	24	22,0	17,84	21,09	18,95	23,31	24,66	24,01	32,83	23,24	16,29		

ANEXO J

Expansões ASR ao longo de 14 dias - MSWA

Data Leitura	CTL						MSWA 10%					
	Provete 1			Provete 2			Provete 1			Provete 2		
	Lx	L	Exp (%)									
27-11- 2012	-1,779	-1,776		-3,014	-3,011		-5,657	-5,657		-5,874	-5,872	
	-1,773			-3,010			-5,657			-5,878		
	-1,778			-3,016			-5,659			-5,879		
	-1,783			-3,011			-5,653			-5,880		
28-11- 2012	-1,632	-1,620		-2,873	-2,861		-5,503	-5,490	0,0000	-5,726	-5,711	0,0000
	-1,630			-2,872			-5,505			-5,731		
	-1,634			-2,880			-5,508			-5,732		
	-1,644			-2,880			-5,502			-5,740		
03-12- 2012	-1,520	-1,520	0,0401	-2,768	-2,756	0,0421	-5,396	-5,375	0,0457	-5,650	-5,641	0,0281
	-1,542			-2,771			-5,400			-5,659		
	-1,542			-2,782			-5,385			-5,663		
	-1,551			-2,779			-5,396			-5,667		
05-12- 2012	-1,447	-1,439	0,0726	-2,698	-2,687	0,0698	-5,342	-5,330	0,0638	-5,614	-5,619	0,0367
	-1,452			-2,697			-5,345			-5,638		
	-1,457			-2,709			-5,351			-5,643		
	-1,462			-2,707			-5,346			-5,646		
07-12- 2012	-1,334	-1,322	0,1193	-2,604	-2,589	0,1091	-5,279	-5,263	0,0905	-5,574	-5,564	0,0589
	-1,339			-2,603			-5,284			-5,583		
	-1,343			-2,613			-5,285			-5,584		
	-1,347			-2,610			-5,281			-5,590		
10-12- 2012	-1,590	-1,245	0,1500	-2,422	-2,398	0,1853	-5,142	-5,121	0,1473	-5,472	-5,453	0,1034
	-1,162			-2,419			-5,147			-5,480		
	-1,163			-2,427			-5,152			-5,480		
	-1,169			-2,428			-5,148			-5,482		
12-12- 2012	-1,076	-1,063	0,2228	-2,351	-2,332	0,2117	-5,097	-5,078	0,1647	-5,396	-5,383	0,1313
	-1,083			-2,346			-5,099			-5,402		
	-1,085			-2,357			-5,101			-5,407		
	-1,092			-2,358			-5,098			-5,410		
14-12- 2012	-0,990	-0,973	0,2589	-2,273	-2,247	0,2456	-5,056	-5,028	0,1847	-5,361	-5,337	0,1496
	-1,000			-2,268			-5,054			-5,365		
	-1,005			-2,277			-5,056			-5,364		
	-1,004			-2,279			-5,053			-5,366		

	Colocação em água
	Colocação em NaOH

Anexo L

Expansões ASR ao longo de 14 dias – PA

Data Leitura	CTL						PA 10%						PA 20%					
	Provete 1			Provete 2			Provete 1			Provete 2			Provete 1			Provete 2		
	Lx	L	Exp (%)															
08-02-2013	-5,231	-5,249	0,0000	-5,393	-5,410	0,0000	-3,299	-3,319	0,0000	-3,742	-3,756		-3,143	-3,144		-1,730	-1,732	
	-5,236			-5,391			-3,306			-3,740			-3,142			-1,734		
	-5,233			-5,394			-3,300			-3,734			-3,141			-1,731		
	-5,238			-5,404			-3,314			-3,747			-3,150			-1,733		
11-02-2013	-5,197	-5,201	0,0192	-5,352	-5,355	0,0217	-3,288	-3,290	0,0114	-3,715	-3,724	0,0128	-3,112	-3,116	0,0111	-1,683	-1,693	0,0156
	-5,190			-5,353			-3,286			-3,716			-3,114			-1,692		
	-5,198			-5,346			-3,276			-3,731			-3,114			-1,697		
	-5,205			-5,358			-3,299			-3,722			-3,125			-1,700		
14-02-2013	-5,167	-5,182	0,0267	-5,304	-5,320	0,0359	-3,263	-3,251	0,0271	-3,737	-3,725	0,0125	-3,102	-3,105	0,0156	-1,675	-1,695	0,0148
	-5,163			-5,307			-3,259			-3,735			-3,101			-1,687		
	-5,168			-5,303			-3,258			-3,736			-3,107			-1,706		
	-5,177			-5,313			-3,272			-3,739			-3,110			-1,712		
18-02-2013	-5,103	-5,088	0,0644	-5,264	-5,246	0,0654	-3,244	-3,220	0,0394	-3,672	-3,654	0,0410	-3,101	-3,102	0,0170	-1,698	-1,701	0,0125
	-5,100			-5,265			-3,239			-3,678			-3,095			-1,703		
	-5,110			-5,264			-3,243			-3,681			-3,109			-1,697		
	-5,117			-5,271			-3,255			-3,683			-3,101			-1,705		
20-02-2013	-5,084	-5,086	0,0652	-5,251	-5,251	0,0635	-3,236	-3,219	0,0399	-3,668	-3,662	0,0377	-3,090	-3,090	0,0218	-1,692	-1,693	0,0156
	-5,083			-5,251			-3,225			-3,684			-3,081			-1,697		
	-5,085			-5,250			-3,232			-3,683			-3,092			-1,685		
	-5,094			-5,255			-3,243			-3,672			-3,095			-1,698		
22-02-2013	-5,054	-5,052	0,0789	-5,200	-5,211	0,0793	-3,244	-3,201	0,0472	-3,645	-3,635	0,0484	-3,074	-3,081	0,0251	-1,655	-1,675	0,0227
	-5,049			-5,206			-3,228			-3,632			-3,069			-1,695		
	-5,048			-5,220			-3,162			-3,694			-3,096			-1,687		
	-5,057			-5,218			-3,171			-3,570			-3,085			-1,661		
27-02-2013	-4,970	-4,966	0,1132	-5,126	-5,113	0,1187	-3,166	-3,155	0,0656	-3,579	-3,568	0,0752	-3,060	-3,061	0,0333	-1,625	-1,631	0,0404
	-4,976			-5,123			-3,161			-3,576			-3,053			-1,632		
	-4,977			-5,120			-3,162			-3,581			-3,063			-1,629		
	-4,987			-5,130			-3,174			-3,580			-3,067			-1,638		

 Colocação em NaOH

Anexo M

Resistência aos Sulfatos CTL

Data	CTL																		Exp Ca(OH) ₂	Exp Na ₂ SO ₄	Expansão
	Provete 1			Provete 2			Provete 3			Provete 4			Provete 5			Provete 6					
	Leituras	L1	Exp1	Leituras	L1	Exp1	Leituras	L1	Exp1	Leituras	L1	Exp1	Leituras	L1	Exp1	Leituras	L1	Exp1			
07-03-2013	1,122	1,121	0,000	1,641	1,636	0,000	-0,934	-0,854	0,000	1,285	1,285	0,000	2,058	2,050	0,000	0,38	0,366	0,000	0,000	0,000	0,000
	1,122			1,641			-0,949			1,289			2,075			0,379					
	1,128			1,646			-0,948			1,28			2,054			0,368					
	1,124			1,654			-0,95			1,287			2,055			0,388					
	1,115			1,63			-0,736			1,285			2,04			0,353					
	1,119			1,624			-0,777			1,286			2,035			0,34					
	1,123			1,621			-0,768			1,285			2,044			0,366					
	1,111			1,628			-0,767			1,28			2,037			0,353					
21-03-2013	1,144	1,145	0,715	1,628	1,629	1,018	-0,926	-0,834	-0,521	1,291	1,296	0,810	2,07	2,069	1,293	0,392	0,379	0,237	0,013	0,004	-0,009
	1,143			1,625			-0,927			1,298			2,087			0,386					
	1,16			1,636			-0,923			1,295			2,067			0,383					
	1,147			1,621			-0,928			1,296			2,067			0,399					
	1,136			1,635			-0,734			1,297			2,065			0,36					
	1,142			1,629			-0,745			1,295			2,058			0,36					
	1,145			1,624			-0,746			1,301			2,07			0,384					
	1,139			1,632			-0,744			1,298			2,069			0,367					
04-04-2013	1,147	1,143	0,714	1,647	1,653	1,033	-0,927	-0,835	-0,522	1,322	1,326	0,828	2,07	2,070	1,294	0,423	0,406	0,254	0,013	0,021	0,008
	1,145			1,65			-0,926			1,322			2,076			0,42					
	1,148			1,645			-0,925			1,322			2,068			0,412					
	1,147			1,649			-0,928			1,329			2,068			0,428					
	1,135			1,664			-0,728			1,327			2,075			0,387					
	1,142			1,66			-0,756			1,328			2,061			0,39					
	1,145			1,654			-0,745			1,329			2,072			0,396					
	1,136			1,658			-0,746			1,325			2,073			0,39					
18-04-2013	1,142	1,142	0,714	1,656	1,662	1,039	-0,934	-0,844	-0,527	1,33	1,335	0,834	2,068	2,067	1,292	0,434	0,419	0,262	0,01	0,027	0,017
	1,144			1,663			-0,934			1,336			2,076			0,431					
	1,152			1,654			-0,932			1,335			2,074			0,424					
	1,146			1,659			-0,931			1,335			2,068			0,442					
	1,136			1,673			-0,743			1,333			2,059			0,397					
	1,141			1,666			-0,767			1,339			2,059			0,401					

	1,141			1,661			-0,754			1,339			2,069			0,408					
	1,135			1,667			-0,755			1,334			2,061			0,418					
02-05-2013	1,116	1,113	0,695	1,64	1,649	1,031	-0,961	-0,873	-0,545	1,313	1,319	0,824	2,039	2,038	1,274	0,421	0,419	0,262	-0,08	0,021	0,029
	1,114			1,655			-0,962			1,315			2,055			0,425					
	1,116			1,639			-0,959			1,318			2,036			0,423					
	1,12			1,655			-0,959			1,316			2,038			0,42					
	1,107			1,657			-0,779			1,322			2,032			0,396					
	1,112			1,651			-0,794			1,325			2,03			0,394					
	1,11			1,643			-0,783			1,324			2,039			0,393					
	1,105			1,651			-0,783			1,318			2,034			0,386					
16-05-2013	1,114	1,111	0,694	1,654	1,655	1,034	-0,966	-0,875	-0,547	1,325	1,330	0,831	2,034	2,040	1,275	0,543	0,407	0,255	-0,009	0,022	0,030
	1,112			1,655			-0,966			1,331			2,039			0,42					
	1,119			1,65			-0,95			1,32			2,044			0,569					
	1,117			1,654			-0,963			1,329			2,049			0,514					
	1,103			1,661			-0,778			1,331			2,025			0,461					
	1,108			1,655			-0,8			1,334			2,057			0,397					
	1,111			1,65			-0,785			1,333			2,036			0,415					
	1,102			1,658			-0,788			1,333			2,032			0,414					
30-05-2013	1,111	1,109	0,693	1,669	1,673	1,045	-0,999	-0,883	-0,552	1,348	1,360	0,850	2,032	2,031	1,269	0,457	0,452	0,283	-0,012	0,041	0,054
	1,108			1,671			-0,967			1,341			2,037			0,455					
	1,119			1,665			-0,965			1,404			2,032			0,455					
	1,113			1,671			-0,963			1,351			2,033			0,461					
	1,101			1,682			-0,795			1,357			2,025			0,511					
	1,106			1,677			-0,799			1,361			2,025			0,431					
	1,112			1,669			-0,790			1,360			2,035			0,430					
	1,100			1,678			-0,787			1,354			2,030			0,420					
13-06-2013	1,111	1,105	0,691	1,693	1,696	1,060	-0,967	-0,872	-0,545	1,374	1,380	0,863	2,033	2,031	1,269	0,483	0,464	0,290	-0,011	0,053	0,064
	1,104			1,690			-0,966			1,377			2,051			0,478					
	1,110			1,686			-0,963			1,378			2,030			0,473					
	1,108			1,688			-0,965			1,378			2,030			0,481					
	1,100			1,731			-0,769			1,381			2,023			0,444					
	1,103			1,695			-0,773			1,387			2,023			0,452					
	1,107			1,689			-0,788			1,388			2,033			0,460					
	1,100			1,699			-0,788			1,380			2,024			0,444					

Anexo N

Resistência aos Sulfatos PA 10%

Data	PA 10%															Exp Ca(OH) ₂	Exp Na ₂ SO ₄	Expansão
	Provete 2			Provete 3			Provete 4			Provete 5			Provete 6					
	Leituras	L1	Exp1															
07-03-2013	1,763	1,688	0,000	2,514	2,508	0,000	2,575	2,575	0,000	0,957	0,942	0,000	0,842	0,834	0,000	0,000	0,000	0,000
	1,752			2,503			2,572			0,95			0,839					
	1,687			2,509			2,579			0,953			0,84					
	1,667			2,503			2,57			0,972			0,839					
	1,666			2,507			2,565			0,928			0,855					
	1,662			2,513			2,565			0,927			0,818					
	1,654			2,505			2,586			0,928			0,813					
	1,654			2,512			2,584			0,923			0,822					
21-03-2013	1,67	1,668	1,043	2,534	2,530	1,581	2,583	2,576	1,610	0,97	0,961	0,600	0,83	0,831	0,519	0,012	0,004	-0,017
	1,668			2,527			2,578			0,967			0,84					
	1,665			2,531			2,584			0,982			0,834					
	1,669			2,528			2,579			0,982			0,829					
	1,676			2,53			2,569			0,945			0,834					
	1,665			2,53			2,569			0,949			0,831					
	1,665			2,528			2,571			0,942			0,821					
	1,667			2,529			2,575			0,949			0,826					
04-04-2013	1,698	1,698	1,061	2,536	2,530	1,581	2,609	2,569	1,606	0,995	0,961	0,601	0,861	0,859	0,537	0,013	0,006	-0,007
	1,699			2,525			2,609			0,965			0,861					
	1,696			2,528			2,61			0,973			0,862					
	1,699			2,528			2,604			0,973			0,865					
	1,7			2,537			2,606			0,946			0,86					
	1,697			2,525			2,602			0,949			0,858					
	1,696			2,534			2,603			0,946			0,85					
	1,697			2,53			2,31			0,943			0,857					
18-04-2013	1,708	1,706	1,066	2,542	2,529	1,581	2,62	2,615	1,634	0,971	0,958	0,599	0,868	0,869	0,543	0,011	0,019	0,008
	1,706			2,524			2,623			0,979			0,867					
	1,703			2,527			2,621			0,967			0,872					
	1,707			2,529			2,614			0,977			0,871					
	1,709			2,529			2,608			0,942			0,874					
	1,702			2,526			2,61			0,945			0,867					
	1,704			2,528			2,611			0,939			0,862					
	1,705			2,529			2,611			0,941			0,867					
02-05-2013	1,713	1,701	1,063	2,511	2,501	1,563	2,606	2,607	1,629	0,94	0,929	0,581	0,878	0,869	0,543	-0,006	0,017	0,023
	1,701			2,495			2,609			0,945			0,863					
	1,698			2,498			2,608			0,949			0,871					
	1,704			2,498			2,604			0,954			0,867					
	1,701			2,496			2,604			0,911			0,866					

	1,695			2,515			2,611			0,914			0,863					
	1,695			2,497			2,609			0,908			0,857					
	1,697			2,498			2,603			0,91			0,859					
16-05-2013	1,721	1,732	1,083	2,499	2,493	1,558	2,619	2,620	1,638	0,94	0,928	0,580	0,886	0,866	0,541	-0,009	0,025	0,035
	1,712			2,492			2,623			0,954			0,881					
	1,708			2,489			2,624			0,937			0,888					
	1,714			2,486			2,617			0,956			0,885					
	1,784			2,492			2,618			0,907			0,891					
	1,755			2,49			2,619			0,913			0,88					
	1,754			2,504			2,621			0,905			0,879					
	1,71			2,491			2,622			0,909			0,884					
30-05-2013	1,734	1,734	1,084	2,500	2,489	1,556	2,645	2,645	1,653	0,930	0,925	0,578	0,902	0,901	0,563	-0,012	0,038	0,050
	1,738			2,488			2,646			0,934			0,896					
	1,732			2,485			2,650			0,929			0,901					
	1,735			2,491			2,649			0,939			0,907					
	1,737			2,485			2,617			0,908			0,904					
	1,732			2,486			2,647			0,915			0,900					
	1,733			2,487			2,658			0,915			0,894					
	1,733			2,490			2,648			0,927			0,900					
13-06-2013	1,763	1,760	1,100	2,486	2,481	1,550	2,673	2,620	1,638	0,948	0,928	0,580	0,926	0,932	0,582	-0,013	0,045	0,058
	1,760			2,481			2,679			0,951			0,935					
	1,757			2,480			2,681			0,934			0,934					
	1,762			2,484			2,678			0,943			0,938					
	1,764			2,482			2,668			0,903			0,933					
	1,757			2,476			2,675			0,908			0,929					
	1,757			2,480			2,676			0,911			0,928					
	1,757			2,477			2,678			0,922			0,930					



RESULTADOS DO AUTOCONTROLO
 AUTOCONTROL RESULTS | RÉSULTATS DE L'AUTOCONTRÔLE
VALORES MÉDIOS
 AVERAGE RESULTS | RÉSULTATS MOYENNE

REFERÊNCIA **Cimento Portland - EN 197-1 CEM I 42,5 R**
 REFERENCE **Portland Cement | Ciment Portland**

BOLETIM Nº **ACM-030/2012**
 REPORT N. | RAPPORT N.

FÁBRICA **Maceira-Liz**
 PLANT | USINE

DATA **14-11-2012**
 DATE

MÊS **Setembro 2012**
 MONTH | MOIS **September | Septembre**

ENSAIOS MECÂNICOS

MECHANICAL TESTS | ESSAIS MECANIKES [NP EN 196-1]

IDADE AGE	Resistência à Flexão (MPa) Flexural Strength Résistance à la Flexion		Resistência à Compressão (MPa) Compressive Strength Résistance à la Compression	
	MÊS MONTH MOIS	ANO YEAR AN	MÊS MONTH MOIS	ANO YEAR AN
	2 dias days jours	5,7	5,8	31,2
7 dias days jours	7,9	7,8	47,2	47,3
28 dias days jours	9,0	8,9	58,2	58,6

ANÁLISE QUÍMICA

CHEMICAL ANALYSIS | ANALYSES CHIMIQUES

	MÊS MONTH MOIS	ANO YEAR AN	
Perda ao Fogo (%) Loss on Ignition Perte au Feu	-	2,86	2,64
Resíduo Insolúvel (%) Insoluble Residue Résidu Insoluble	-	1,30	1,55
Óxido de Silício (%) Silicon Oxide Oxyde de Silicium	SiO ₂	20,50	20,06
Óxido de Alumínio (%) Aluminium Oxide Oxyde de Aluminium	Al ₂ O ₃	4,37	4,71
Óxido de Ferro (%) Ferric Oxide Oxyde de Fer	Fe ₂ O ₃	3,45	3,34
Óxido de Cálcio (%) Calcium Oxide Oxyde de Calcium	CaO	62,36	62,01
Óxido de Magnésio (%) Magnesium Oxide Oxyde de Magnésium	MgO	1,66	2,06
Sulfatos (%) Sulfates Sulfates	SO ₃	3,34	3,57
Óxido de Potássio (%) Potassium Oxide Oxyde de Potassium	K ₂ O	0,58	0,77
Óxido de Sódio (%) Sodium Oxide Oxyde de Sodium	Na ₂ O	0,17	0,21
Cloretos (%) Chloride Chlorures [NP EN 196-2]	Cl	0,05	0,08
Cal Livre (%) Free Lime Chaux Libre			1,36
Índice da Saturação em Cal Lime Saturation Factor Depot de Chaux			
Índice Silicioso Silica Ratio Indice Siliceux			
Índice Aluminoso Alumina-Iron Ratio Indice Alumineux			

ENSAIOS FÍSICOS

PHYSICAL TESTS | ESSAIS PHYSIQUES

	MÊS MONTH MOIS	ANO YEAR AN	
Peso Específico (g/cm ³) Specific weight Masse volumique	3,13	3,12	
Resíduo de Peneiração (%) Sieve Residue Residue de Tamisage [NP EN 196-6]	45 µm	3,58	3,24
	32 µm	6,12	9,25
Superfície Específica de Blaine (cm ² /g) Blaine Spec. Surface Surface spécif. Blaine [NP EN 196-6]	4007	3978	
Água na Pasta Normal (%) Water demand Eau de Gâchage [NP EN 196-3]	28,8	28,9	
Tempo de Presa (min) Setting Time Temps de Prise [NP EN 196-3]	Início Initial Debut	163	161
	Fim Final Fin	227	228
Expansibilidade (mm) Soundness Expansion [NP EN 196-3]	1,0	1,0	
Índice de Reflectância (0 a 100) Reflection (Whiteness) Index de reflectance			

INFORMAÇÃO ADICIONAL

ADDITIONAL INFORMATION | INFORMATION SUPPLÉMENTAIRE

--

COMPOSIÇÃO POTENCIAL DE BOGUE

BOGUE'S COMPOSITION | COMPOSITION POTENCIAL DE BOGUE

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Silicato Tricálcico (%) Tricalcium Silicate Silicate Tricalcique				
Silicato Bicálcico (%) Dicalcium Silicate Silicate Bicalcique				
Aluminato Tricálcico (%) Tricalcium Aluminate Aluminate Tricalcique				
Ferro-aluminato Tetracálcico (%) Tetracalcium Aluminoferrite Feraluminate Tetraalcique				

APROVADO

APPROVED | APPROUVÉ

