



Universidade de Aveiro
2021

Departamento de
Materiais e Cerâmica

Engenharia de

Samuel José de
Almeida Moreira

Valorização de resíduos industriais em
argamassas-cola



Universidade de Aveiro
2021

**Departamento de Engenharia de Materiais
e Cerâmica**

**Samuel José de
Almeida Moreira**

**Valorização de resíduos industriais em
argamassas-cola**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Labrincha Baptista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor Rui Miguel Teixeira Novais, Investigador no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Professora Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães
Professora Associada C/Agregação, Universidade de Aveiro

Doutor António Santos Silva
Investigador Auxiliar, Lnec - Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Professor Doutor João António Labrincha Baptista
Professor Associado C/Agregação, Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Saint-Gobain, Weber, S.A. pela hospitalidade e oportunidade de estágio, que me permitiu estar em contato com o mundo industrial numa experiência enriquecedora, quer a nível profissional, quer a pessoal e também pela disponibilização de todos os recursos necessários.

A todo o pessoal do laboratório com quem trabalhei, especialmente à Vera Fernandes, Marie Blier, Eduardo Costa, António Sousa, Cândido Vieira, Rui Reis e Dona Glória por todo o apoio na realização dos trabalhos.

Ao Engenheiro Luís Silva pela disponibilidade, orientação e partilha de conhecimentos, estando sempre pronto a ajudar ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Doutor João Labrincha e ao Doutor Rui Novais pela orientação, disponibilidade, exigência e partilha de conhecimentos.

A todos os colegas de laboratório na Universidade, especialmente o André Capitão e João Carvalheiras por todo o apoio e esclarecimento de dúvidas e prontidão para me ajudarem.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica pela disponibilização do equipamento necessário para a caracterização de materiais e a todos os seus técnicos pelo apoio e assistência técnica.

Aos meus pais que me possibilitaram chegar até aqui e por todo o apoio e motivação.

À minha irmã e cunhado por sempre me motivarem e darem apoio.

À minha namorada que me acompanhou nesta jornada e que foi um pilar importante de motivação.

palavras-chave

Argamassas-cola, argamassas ecológicas, lama de anodização de alumínio, escória de alto-forno, cinzas volantes, grits, subprodutos e resíduos produzidos em Portugal

resumo

Num mundo que tenta, cada vez mais, caminhar para um futuro mais sustentável, existem ainda grandes fatores de poluição ambiental que necessitam de ser trabalhados. O setor dos cimentos e argamassas é um deles. É conhecido o enorme impacto ambiental da produção de cimento Portland e a quantidade de CO₂ emitida para a atmosfera na produção de clínquer e na queima de combustíveis associados à esta produção. Deste modo, existe uma procura cada vez maior para a produção de ligantes para argamassas, bem como as argamassas em si, mais sustentáveis e que entrem num paradigma de economia circular, idealizando subprodutos/resíduos de outros setores industriais como matérias-primas capazes de formular um novo ligante.

Neste projeto estudaram-se e produziram-se argamassas-cola com formulações que incorporam resíduos provenientes de outros sectores industriais, nomeadamente escórias granuladas de alto-forno (GGBFS), ativadas por lamas de anodização de alumínio, cinzas volantes da queima de biomassa, cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos e grits da indústria da pasta de papel. Dentro deste objectivo específico denotam-se duas vias de trabalho e investigação. Na primeira via pretende-se desenvolver argamassas-cola a partir de um ligante ecológico formulado e estudado anteriormente pela Saint-Gobain Weber, inicialmente usando areias comerciais como agregado e posteriormente fazendo a substituição parcial e total das mesmas por grits. Em paralelo avaliou-se a possibilidade de produção de argamassas-cola substituindo 50% de cimento Portland por cinzas volantes da queima de biomassa (CTB) dando continuidade a trabalhos desenvolvidos na empresa.

Os subprodutos/resíduos foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X, distribuição granulométrica e área superficial específica (método BET).

As argamassas foram estudadas e caracterizadas quanto a sua resistência à aderência, através de ensaios de tração perpendicular, resistência à compressão, densidade aparente e absorção de água.

keywords

Mortars, ecological mortars, aluminium anodizing sludge, ground granulated blast furnace slag, fly ash, by-products and waste produced in Portugal

abstract

In a world that is trying to reach a sustainable future, there are still great environmental pollution beacons which need to be considered and worked upon. The cement and mortar sector is one of them. It is known that the production of Portland cement has an enormous environmental impact with a huge CO₂ emission through the formation of clinker and the burning of fossil fuels needed to it. Because of this, there is a demand greater and greater to produce binders and mortars more sustainable, idealizing byproducts and wastes from other industrial sectors as raw materials capable of formulating new binders/mortars.

In this project, adhesive mortars that incorporate wastes such as ground granulated blast furnace slags (GGBFS), activated by aluminium anodizing sludge; fly ash from biomass burning, fly ash from urban solid waste burning and grits from the paper pulp industry, were studied and produced. To reach this objective, there were taken two work paths of investigation. The first one consisted of producing adhesive mortars from an ecological binder formulated and studied in previous works, comparing them to a reference formulation used in Saint-Gobain Weber, initially using commercial sand as aggregate and after partially and totally replacing it with grits. In parallel, another study was conducted which continued a previous work, evaluating the substitution of 50 percent of cement for fly ash from biomass burning (CTB) in adhesive mortars.

All by-products and wastes were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, granulometric distribution and surface area (BET method).

The mortars were studied and characterized for their adhesive behaviour, by perpendicular traction tests, compressive resistance, through compression tests and their densities and porosities were determined.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Abreviaturas e acrónimos..... | i |
| Índice de figuras | ii |
| Índice de tabelas..... | iv |
| 1. Enquadramento e Objetivos..... | 1 |
| 2. Introdução | 3 |
| 2.1. Argamassas | 3 |
| 2.1.1. Constituintes..... | 4 |
| 2.1.1.1. Ligantes..... | 4 |
| 2.1.1.1.1 Cimento Portland..... | 4 |
| 2.1.1.1.2 Tipos de cimento Portland | 8 |
| 2.1.1.1.3 Hidratação do cimento Portland | 9 |
| 2.1.1.1.4 Impacte ambiental do cimento Portland | 13 |
| 2.1.1.1. Agregados..... | 14 |
| 2.1.1.2. Aditivos e adjuvantes | 15 |
| 2.1.2. Tipos de argamassas..... | 15 |
| 2.2. Valorização e utilização de subprodutos e resíduos de outros setores industriais na composição do ligante e argamassa | 17 |
| 2.2.1. Escórias de alto-forno (GGBFS) | 17 |
| 2.2.2. Lamas de anodização de alumínio..... | 21 |
| 2.2.3. Resíduos da indústria da celulose | 23 |
| 2.2.4. Cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos..... | 27 |
| 3. Materiais e métodos..... | 29 |
| 3.1. Lamas de anodização de alumínio..... | 29 |
| 3.1.1. Pré-tratamento laboratorial | 29 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.2. | Escoria 1 -GGBFS | 30 |
| 3.3. | Cinzas da queima de biomassa (CTB) | 30 |
| 3.4. | Cinzas de fundo da queima de resíduos sólidos urbanos (VS) | 31 |
| 3.4.1. | Pré-tratamento laboratorial | 31 |
| 3.5. | Grits..... | 31 |
| 3.5.1. | Pré-tratamento laboratorial | 31 |
| 3.6. | Técnicas de caracterização | 32 |
| 3.6.1. | Distribuição granulométrica | 32 |
| 3.6.2. | Área superficial específica (método BET)..... | 33 |
| 3.6.3. | Composição química - Fluorescência de Raios X (FRX) | 33 |
| 3.6.4. | Composição mineralógica - Difração de Raios X (DRX) | 33 |
| 4. | Argamassas-Cola | 34 |
| 4.1. | Plano de trabalho e formulações..... | 34 |
| 4.1.1. | Argamassas-cola à base de ligante ecológico | 34 |
| 4.1.1.1. | Validação do ligante ecológico | 37 |
| 4.1.2. | Argamassas-cola com substituição de 50% de Cimento Portland por resíduos..... | 38 |
| 4.2. | Preparação das argamassas..... | 39 |
| 4.3. | Parâmetros de caracterização das argamassas..... | 40 |
| 4.3.1. | Características no estado fresco..... | 41 |
| 4.3.2. | Características no estado endurecido | 42 |
| 4.4. | Ensaio mecânicos | 45 |
| 4.4.1. | Aderência..... | 45 |
| 4.4.2. | Ensaio de compressão | 47 |
| 5. | Resultados e discussão | 49 |
| 5.1. | Caracterização dos materiais..... | 49 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 5.1.1. | Escória 1 – GGBFS | 49 |
| 5.1.2. | Lama de anodização de alumínio (LAC)..... | 51 |
| 5.1.3. | Cinzas da queima de RSU (VS) | 53 |
| 5.1.4. | Cinzas da queima de biomassa (CTB) | 55 |
| 5.1.5. | Escória de alumínio (EscAlFr)..... | 57 |
| 5.1.6. | Grits | 60 |
| 5.1.7. | Resumo da caracterização dos materiais usados | 62 |
| 5.2. | Argamassas-cola à base de ligante ecológico..... | 65 |
| 5.2.1. | Validação do ligante | 65 |
| 5.2.2. | Propriedades do amassado | 65 |
| 5.2.3. | Resultados dos ensaios mecânicos e propriedades físicas | 67 |
| 5.3. | Argamassas-cola com substituição de 50% de Cimento Portland..... | 72 |
| 5.3.1. | Propriedades do amassado | 72 |
| 5.3.2. | Resultados dos ensaios mecânicos e propriedades físicas | 73 |
| 6. | Conclusões..... | 79 |

Abreviaturas e acrónimos

C_3S – silicato tricálcico (alite)

C_2S – silicato dicálcico (belite)

C_3A – aluminato tricálcico

C_4AF – aluminoferrato tetracálcico (ferrite)

C_6ASH_{32} – sulfoaluminato de cálcio (etringite)

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

EN – norma europeia

NP – norma portuguesa

CEM – tipo de cimento

ton- tonelada

wt% - percentagem mássica

PIB – produto interno bruto

GGBFS – escória granulada de alto-forno

CTB – cinzas da queima de biomassa

LAC – lama de anodização de alumínio calcinada a 900 °C

RSU – resíduos sólidos urbanos

VS – cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos, provenientes da ValorSul

EscAlFr – escória de alumínio de França

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Esquemática do processo de fabricação de cimento Portland [14]..... | 7 |
| Figura 2 - Representação da evolução da resistência ao longo do tempo de uma pasta de cimento [13] | 10 |
| Figura 3 - Microestrutura de cristais de etringite em agulhas [1]..... | 12 |
| Figura 4 - a) taxa de hidratação dos constituintes do cimento em função do tempo. B) Evolução no tempo da contribuição dos constituintes do cimento para a resistência mecânica [16] | 12 |
| Figura 5 - técnica de granulação de escória (adaptado de [30]) | 18 |
| Figura 6 - Anodização de alumínio ou ligas de alumínio, adaptado de [35]. | 21 |
| Figura 7 - esquematização de uma central de QUEIMA DE biomassa [1]..... | 24 |
| Figura 8 – Lama de anodização de alumínio sem pré-tratamento | 29 |
| Figura 9 - Equipamento de rolos de homogeneização | 32 |
| Figura 10 - aparelho de vicat para determinação do tempo de presa (adaptado de [16]) | 42 |
| Figura 11 - Dinamómetro usado para os ensaios de aderência por tração perpendicular | 44 |
| Figura 12 - Tipos de rotura por aderência, prevista na norma EN 12004. Legenda: 1- acessório de tração; 2- ladrilho; 3- cola; 4- suporte ou placa de betão. (adaptado de [55]) | 45 |
| Figura 13 - Placa para ensaio de aderência | 45 |
| Figura 14 - Moldes 4x4x16 para ensaios de flexão e compressão | 47 |
| Figura 15 - Ensaio mecânico de compressão..... | 48 |
| Figura 16 - Difractograma de raios X do subproduto Escória 1-GGBFS | 50 |
| Figura 17 - Distribuição granulométrica do subproduto Escória 1-GGBFS | 50 |
| Figura 18 - Espectro de DRX da LAC | 52 |
| Figura 19 - Distribuição granulométrica (cumulativa) da LAC..... | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Espectro de DRX da cinza VS | 54 |
| Figura 21 - Distribuição granulométrica (cumulativa) do resíduo VS | 55 |
| Figura 22 - Espectro de DRX do resíduo CTB..... | 56 |
| Figura 23 -Distribuição granulométrica (cumulativa) das cinzas CTB | 57 |
| Figura 24 - Espectro DRX da EscAlFr..... | 59 |
| Figura 25 - Distribuição granulométrica (cumulativa) do resíduo EscAlFr | 59 |
| Figura 26 - Espectros dos Grits L2 (cima) e L1 (baixo)..... | 61 |
| Figura 27 - Distribuições granulométricas dos grits l2 (cima) e grits l1 (baixo) | 62 |
| Figura 28 - Resultados dos ensaios mecânicos e propriedades físicas das argamassas à base de ligante ecológico. A) Aderência; B) Resistência à compressão; C) Densidade; D) Absorção de água | 68 |
| Figura 29 - Resultados dos ensaios mecânicos e das propriedades físicas das argamassas com 50% de substituição de cimento portland. a) aderência; b) resistência à compressão; c) densidade; d) absorção de água | 74 |

Índice de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 -Algumas propriedades das fases cristalinas de um cimento Portland [12]. | 7 |
| Tabela 2 - Tipos de cimento Portland [10] | 8 |
| Tabela 3 - Classes de resistência dos cimentos Portland (adaptado de [14, 15]) | 9 |
| Tabela 4 - Classificação de argamassas-cola segundo a norma EN 12004..... | 17 |
| Tabela 5 - Composição típica de escória de alto-forno [1]..... | 19 |
| Tabela 6 - Composição química (%ponderal) de lama calcinada a 800 °c (adaptado de [1]) | 22 |
| Tabela 7 - Composição química (%ponderal) das cinzas volantes da queima de biomassa (adaptado de [39])..... | 25 |
| Tabela 8 - Composição química (%ponderal) de grits (adaptado de [44])..... | 26 |
| Tabela 9 - Composição química típica de cinzas volantes da queima de RSU, adaptado de [44, 45, 47]..... | 28 |
| Tabela 10 - Formulação do sistema de ligante testado em [1] | 34 |
| Tabela 11 – Formulações de argamassas-cola em estudo a partir do ligante ecológico | 36 |
| Tabela 12 – Formulações de argamassas-cola com substituição de 50 % de Cimento Portland | 38 |
| Tabela 13 - Água de amassadura de cada formulação (%) | 40 |
| Tabela 14 - Condições de cura para argamassas-cola..... | 46 |
| Tabela 15 - Composição química (% peso, em óxidos) da escória 1-ggbfs obtida por frx | 49 |
| Tabela 16 - Composição química (% peso, em óxidos) da LAC obtida por FRX..... | 51 |
| Tabela 17 - Composição química (% peso, em óxidos) do resíduo VS | 54 |
| Tabela 18 - Composição química (% peso, em óxidos) do resíduo CTB | 56 |
| Tabela 19 - Composição química (% peso, em óxidos) da escória de alumínio EscAlFr | 58 |
| Tabela 20 - Composição química (% peso, em óxidos) dos grits I2 e I1 | 60 |

| | |
|--|----|
| Tabela 21 - Resumo da caracterização dos materiais usados..... | 64 |
| Tabela 22 - Resistência à compressão do ligante Fa após 48h de cura em comparação com trabalhos anteriores | 65 |
| Tabela 23 - Propriedades do amassado das formulações Eco 1, Eco 2 e Eco 7 | 66 |
| Tabela 24 - tipo de rotura das formulações à base de ligante ecológico..... | 69 |
| Tabela 25 - Propriedades do amassado das formulações A, B, G, H e OPC35VS..... | 72 |
| Tabela 26 - Tipo de rotura das formulações com 50% substituição de cimento Portland | 75 |

1. Enquadramento e Objetivos

Num mundo que tenta, cada vez mais, caminhar para um futuro mais sustentável, existem ainda grandes fatores de poluição ambiental que, para tal, necessitam de ser trabalhados. O setor dos cimentos e argamassas é um deles. É conhecido o enorme impacto ambiental da produção de cimento Portland e a quantidade de CO₂ emitida para a atmosfera através da formação de clínquer e da queima dos combustíveis necessários para o efeito. Deste modo, existe uma procura cada vez maior para a produção de ligantes para argamassas, bem como as argamassas em si, mais sustentáveis e que entrem num paradigma de economia circular, incorporando subprodutos/resíduos de outros setores industriais como matérias-primas capazes de formular um novo ligante. Esse é o objetivo geral deste projeto de mestrado.

A presente proposta foi possível devido à parceria entre a Saint-Gobain Weber Portugal, S.A., sediada em Esgueira e o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. A Saint-Gobain Weber é uma empresa reconhecida internacionalmente, fundada em 1990, que pertence ao grupo Saint-Gobain, cuja área de especialização é a produção de argamassas industriais para o setor da construção.

A empresa reconhece o impacto ambiental e pegada ecológica da sua produção e como tal tem vindo a procurar alternativas, reduzindo a quantidade de cimento Portland nas suas formulações, substituindo-o por subprodutos/resíduos de outros setores.

Como objetivo específico deste trabalho, pretende-se estudar e produzir argamassas-cola que incorporem resíduos provenientes de outros sectores industriais. Será estudada a incorporação de escórias metalúrgicas (GGBFS) ativadas por lamas de anodização de alumínio, cinzas volantes da queima de biomassa, cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos e grits provenientes da indústria da pasta de papel. Dentro deste objectivo específico seguiram-se duas vias de trabalho e investigação. Na primeira via pretende-se produzir argamassas-cola a partir de um ligante ecológico

formulado e estudado em [1], comparando-o com uma formulação referência da Weber, inicialmente usando areias comerciais como agregado e, numa segunda fase, substituindo parcial e totalmente as areias por um resíduo (grits). Em paralelo, será avaliada a possibilidade de produzir argamassas-cola substituindo 50% do cimento Portland utilizado na formulação de referência indicada pela empresa por cinzas volantes da queima de biomassa (CTB), dando continuidade a um trabalho anterior [2]. Foi também avaliada, numa fase posterior, a substituição de cimento Portland por cinzas volantes da queima de resíduos sólidos urbanos.

2. Introdução

O cimento, betão, argamassa, entre outros, são materiais-base da sociedade atual, presentes numa grande maioria das obras de engenharia civil. Pode-se, portanto assumir que sem estes materiais o mundo seria bastante distinto da realidade atual. O aumento populacional e o avanço tecnológico do setor da construção civil geram um aumento na produção global da indústria cimenteira, com projeções que apontam para uma taxa de crescimento anual de 3,5% entre 2019 e 2024 [1, 2]. A produção global de cimento tem vindo a crescer rapidamente. Quando se compara a produção de 1950 com a actualidade, o aumento foi superior a 30 vezes, atingindo valores de produção de cerca de 5 biliões de toneladas em 2018 e podendo atingir cerca de 6,2 biliões de toneladas até 2024, tendo como principais produtores o continente asiático, nomeadamente países como a China [1, 3, 4, 5]. Estima-se que só na União Europeia sejam produzidas 40 milhões ton anualmente [6].

Este crescimento na produção de cimento e argamassas tem associado a si um aumento do impacte ambiental, devido ao maior consumo de matérias-primas, energia, água e emissão de CO₂, tornando esta indústria a terceira maior fonte antropogénica de emissões de dióxido de carbono [7].

2.1. Argamassas

Argamassas são materiais de natureza compósita, constituídas por uma matriz ligante (geralmente cimento), agregados sólidos granulares (geralmente areias), água e, quando necessário, aditivos e/ou adjuvantes. Através da junção destes materiais, o material ligante preenche os vazios existentes no volume de agregados, proporcionando coesão à mistura e formando uma pasta que endurece (cura), permitindo ter características favoráveis à utilização em construção civil, nomeadamente em revestimentos de alvenaria, refechamento de juntas, acabamentos, assentamento de azulejos e tijolos, entre outros [8].

2.1.1. Constituintes

2.1.1.1. Ligantes

A função principal de um material ligante na composição de uma argamassa é ligar/aglomerar os materiais constituintes de uma argamassa de forma a que se realize o endurecimento (presa) e confira coesão entre os mesmos [9].

Os ligantes podem ser divididos em dois grupos: hidrófilos ou hidrófobos. Esta classificação está relacionada com a sua relação com a água. Ligantes hidrófilos têm afinidade com a água e a sua mistura com a mesma gera endurecimento. Dentro desta categoria existem ainda ligantes aéreos, que após a mistura com a água, têm um endurecimento exclusivo ao ar, não sendo resistentes à água; e hidráulicos, em que a água provoca a formação de uma pasta que endurece, sendo resistentes à água [7, 8]. Por outro lado, os ligantes hidrófobos não têm afinidade com a água, repelindo-a após endurecimento, não sendo a mesma o fator gerador de endurecimento da pasta. Deste modo, esta categoria de ligantes endurece por vias de arrefecimento, evaporação dos solventes ou por reações químicas entre os componentes [7, 8].

De um modo geral, os ligantes mais correntes para argamassas são os cimentos e as cais, aéreas e hidráulicas. No caso de camadas de acabamento de reboco ou revestimento de alvenaria interior pode também ser utilizado gesso, normalmente em conjunto com outros ligantes. Um dos primeiros ligantes usados, porém pouco utilizado atualmente, é a argila [1]. A escolha do ligante é realizada consoante a aplicação a que se destina.

2.1.1.1.1 Cimento Portland

Cimentos são ligantes hidrófilos hidráulicos produzidos a partir de uma mistura de matérias-primas calcárias, argilosas e outros materiais ricos em sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e Fe_2O_3 , sendo o calcário composto por carbonato de cálcio (CaCO_3) e a argila fundamentalmente por aluminossilicatos hidratados, resultantes da decomposição de

feldspatos. O cimento pode-se dividir em dois grandes grupos nomeadamente o cimento natural, que contém um teor de argila de 20 a 40%, e o cimento Portland, que tem na sua composição 40 a 50% de margas, contendo óxidos nas seguintes proporções: óxido de cálcio 60-65%, óxido de silício 20-24%, óxido de alumínio 6-10%, óxido de magnésio 1% e óxido de ferro até 3,5% [11]. O foco deste projeto incide no cimento Portland.

No processo de fabrico do cimento Portland, as matérias-primas extraídas das pedreiras necessitam de uma preparação, sendo moídas, geralmente num britador de maxilas, onde se obtém um material fino. Posteriormente faz-se nova moagem, em moinho de bolas, originando um material muito fino que se denomina de cru. As matérias-primas, o cru, passam por um conjunto de ciclones onde se garante a homogeneização, mas também se realiza um pré-aquecimento das mesmas. Neste ponto, as matérias-primas estão então prontas para serem cozidas em fornos rotativos, onde se atingem temperaturas de 1400-1500 °C para que ocorram reações químicas que levam à clinquerização. A clinquerização é uma reação em que os componentes fundamentais das argilas reagem com o óxido de cálcio derivado do calcário, originando silicatos e aluminatos de cálcio, especialmente silicato tricálcico, $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, geralmente conhecido por C_3S , silicato dicálcico, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ou C_2S , mas também menores quantidades de aluminato tricálcico, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A , e ferrite $4\text{Ca}.\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF [11].

O processo químico e físico que ocorre dentro do forno pode ser dividido, de certa forma, em fases, consoante a temperatura atingida e as reações químicas e físicas que ocorrem. Até 100 °C dá-se a evaporação da água livre e até 450 °C da água adsorvida nas argilas. Entre 500 e 600 °C ocorre a desidroxilação dos minerais argilosos e acima de 800 °C o carbonato de cálcio (CaCO_3) decompõe-se em óxido de cálcio, ou cal (CaO) e dióxido de carbono, de acordo com a Equação 1 [11, 8].



Esta etapa é responsável por um elevado consumo de energia e gera expressiva quantidade de CO_2 .

Acima de 900 °C ocorre formação de C_2S , atingindo o seu máximo por volta de 1200 °C. Entre 1100 e 1250 °C forma-se C_4AF e C_3A . Finalmente, acima de 1300 °C forma-se silicato tricálcico (C_3S), por combinação de C_2S com CaO . O processo é concluído a 1450 °C, formando-se o clínquer [8, 11].

O clínquer obtido apresenta-se sob a forma de grânulos, variando a granulometria entre 3 e 20 mm, possuindo 20-30 % de fase vítrea [11], uma vez que se pratica arrefecimento brusco.

Os componentes principais do clínquer no cimento Portland conferem propriedades distintas que determinam o tipo de cimento. Essas propriedades estão descritas na Tabela 1.

O clínquer obtido é depois moído, juntamente com outros constituintes, nomeadamente gesso e outros aditivos. Após este processo, o cimento está pronto a ser armazenado e preparado para expedição. A Figura 1 esquematiza o processo de fabrico descrito [13].

TABELA 1 -ALGUMAS PROPRIEDADES DAS FASES CRISTALINAS DE UM CIMENTO PORTLAND [12].

| Nome | Abreviatura | Proporção (%) | Propriedades |
|-----------------------------|-------------|---------------|--|
| Silicato tricálcico | C_3S | 20-65 | Desenvolvimento rápido de resistência (reduzido tempo de cura); responsável pela resistência a curto-prazo; calor de hidratação relativamente baixo. |
| Silicato dicálcico | C_2S | 10-55 | Desenvolvimento lento da resistência (tempo de cura extenso); responsável pela resistência a médio/longo prazo; calor de hidratação muito baixo. |
| Aluminato tricálcico | C_3A | 0-15 | Presença muito rápida, baixa resistência ao ataque químico; calor de hidratação elevado. |
| Ferrite | C_4AF | 5-15 | Baixa contribuição para a presa ou resistência; responsável pela cor cinzenta do cimento. |

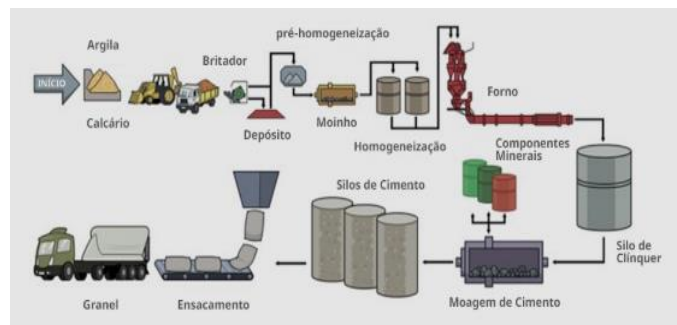


FIGURA 1 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO DE CIMENTO PORTLAND [14].

2.1.1.1.2 Tipos de cimento Portland

As aplicações do cimento Portland são distintas e requerem propriedades algo diferenciadas. Segundo a norma EN-197 (2001) [10], existem, essencialmente, cinco tipos de cimento Portland, estando classificados na Tabela 2.

TABELA 2 - TIPOS DE CIMENTO PORTLAND [10]

| Tipo (NP EN 197) | Cimento Portland | Proporção (%) | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | Características |
|------------------|------------------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|--|
| CEM I | Normal | Máx. | 67 | 31 | 14 | 3,8 | 100% clínquer |
| | | Min. | 42 | 8 | 5 | 0,7 | |
| | | Médio. | 49 | 25 | 12 | 2,4 | |
| CEM II | Calor de hidratação moderado | Máx. | 55 | 39 | 8 | 16 | >65% clínquer |
| | | Min. | 37 | 19 | 4 | 6 | |
| | | Médio. | 46 | 29 | 6 | 12 | |
| CEM III | Endurecimento rápido | Máx. | 70 | 38 | 17 | 10 | Clínquer + 36 a 95% de escórias de alto forno |
| | | Min. | 34 | 0 | 7 | 6 | |
| | | Médio. | 56 | 15 | 12 | 8 | |
| CEM IV | Calor de hidratação reduzido | Máx. | 44 | 57 | 7 | 18 | 40-64% clínquer + 11-35% sílica de fumo, pozolana ou cinzas volantes |
| | | Min. | 21 | 34 | 3 | 6 | |
| | | Médio | 30 | 46 | 5 | 13 | |
| CEM V | Resistente a sulfatos | Máx. | 54 | 49 | 5 | 15 | >20% clínquer + 18% escórias + pozolana e/ou cinzas siliciosas |
| | | Min. | 35 | 24 | 1 | 6 | |
| | | Médio. | 43 | 36 | 4 | 12 | |

Para além desta classificação, os cimentos Portland de presa rápida podem ser classificados segundo classes de resistência (Tabela 3). Estas classes indicam os valores mínimos de resistência à compressão após 28 dias de cura, garantidos pelos fabricantes. É importante frisar que a classificação N e R distingue a resistência a 2 ou 7 dias, ou seja, tem por base o tempo de cura, sendo N para normal e R para rápido [15].

Por exemplo, um cimento classificado com 42,5R tem de atingir pelo menos 20 MPa dois dias após a hidratação.

TABELA 3 - CLASSES DE RESISTÊNCIA DOS CIMENTOS PORTLAND (ADAPTADO DE [14, 15])

| Classe de resistência | Resistência à compressão (MPa) | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------|-----------------|
| | 2 dias | 7 dias | 28 dias |
| | | | Mínima / Máxima |
| 32,5 N | - | ≥16 | ≥ 32,5/≤ 52,5 |
| 32,5 R | ≥10 | - | |
| 42,5 N | ≥10 | - | ≥42,5/≤ 62,5 |
| 42,5 R | ≥20 | - | |
| 52,5 N | ≥20 | - | ≥52,5/- |
| 52,5 R | ≥30 | - | |

2.1.1.1.3 Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento Portland compreende a junção de água ao mesmo e todas as reações que ocorrem devido a esta adição. É através da hidratação que ocorre endurecimento, conferindo as propriedades ligantes e proporcionando as características desejadas para a argamassa ou betão. Essas reações são de cariz exotérmico, ou seja, envolvem libertação espontânea de calor, são complexas e originam a formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, bem como Portlandite (cal livre - Ca(OH)_2). A Portlandite pode ser um composto problemático no cimento e por sua vez na argamassa, a longo prazo. Sendo cal livre formada no sistema, tem a capacidade de sofrer de carbonatação, reagindo com o CO_2 atmosférico e formando CaCO_3 , que causa o aparecimento de manchas esbranquiçadas que são desagradáveis do ponto de vista estético. Para além disso, favorece o ataque por sulfatos aos aluminatos bem como ataque por álcalis à sílica reativa que possa estar

presente nos agregados da argamassa. Por outro lado, esta cal livre, na presença de uma pozolana reage com a sílica amorfa, formando compostos silicato de cálcio hidratados, podendo neste caso favorecer o aumento da resistência mecânica tardia. A formação destes produtos determina, de certa forma, a durabilidade da argamassa [8, 14, 15].

Durante um período inicial, que se designa por período dormente, que consiste no intervalo de tempo entre a mistura da pasta com a água e o início de presa, a pasta mantém-se com uma fluidez quase constante, ganhando pouca consistência. Após 2 a 4 horas ocorre o início de presa, no qual a mistura começa a ganhar rigidez muito rapidamente, porém ainda com uma resistência muito baixa. A presa é então a perda progressiva da consistência pastosa da pasta. Quando a pasta começa a apresentar um comportamento típico de um sólido, atinge-se o fim da presa e o início do processo de endurecimento, que se prolonga no tempo, aumentando gradualmente a rigidez e resistência mecânica da pasta de cimento, segundo o desenvolvimento das reações químicas de hidratação, até que estas se completem. No período de endurecimento, no primeiro ou segundo dia, o processo é muito rápido e posteriormente, o aumento de resistência acontece a uma taxa cada vez menor, durante semanas, meses e até mesmo anos. A Figura 2 apresenta, a título exemplificativo, a evolução da resistência ao longo do tempo esperada para uma pasta à base de cimento Portland [12, 14, 16].

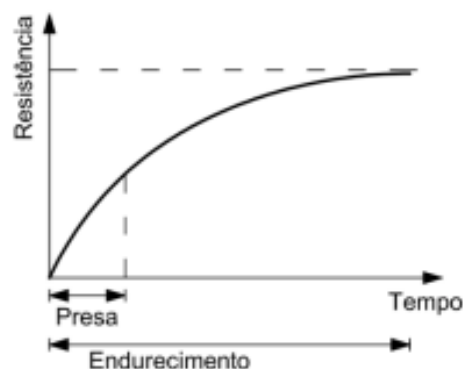
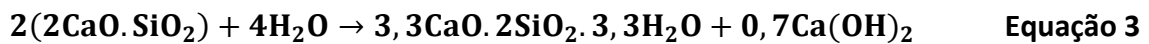
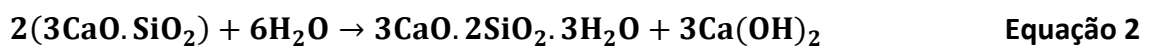


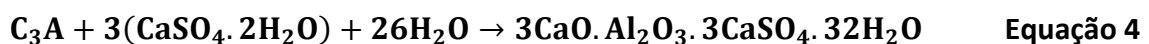
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA AO LONGO DO TEMPO DE UMA PASTA DE CIMENTO [13]

As reações de hidratação do C_3S e do C_2S , descritas nas Equações 2 e 3, geram uma família de silicatos de cálcio hidratados ($C_xS_yH_z$), estruturalmente semelhantes,

porém com relações de cálcio/silício e teor de água de cristalização variáveis. Para simplificação, convencionou-se que estes compostos seriam referidos apenas como C-S-H, não tendo composição fixa, uma vez que esta depende da relação água/cimento, temperatura e tempo de hidratação. A hidratação do C₃S consome, em mol, maior quantidade de água que o C₂S e origina uma quantidade de hidróxido de cálcio (portlandite) superior ao dobro da resultante da hidratação do C₂S (cerca de 40% do total dos produtos de hidratação na alite e 18% na belite) [13, 16].



Relativamente ao aluminato tricálcico (C₃A), no seu estado puro, reage rapidamente, formando compostos cristalinos hidratados, tais como C₃AH₆, C₄AH₁₉ e C₂AH₉, libertando grande quantidade de calor, provocando uma presa rápida (alguns minutos), de tal modo, que se esta reação não for retardada ou controlada, impossibilita a utilização do cimento em obra. Deste modo, por vezes é essencial a adição de sulfatos (gesso [CaSO₄·2H₂O] - sulfato de cálcio di-hidratado) em quantidades inferiores a 5% (em massa) de cimento. O gesso reage com os aluminatos (Equação 4), dando origem a um composto mineral, sulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como etringite (C₃ASH₃₂) [17]. A etringite tem microestrutura em forma de agulhas (Figura 3) e precipita sobre a superfície do C₃A, formando uma camada protectora que diminui a solubilidade deste composto [12, 14].



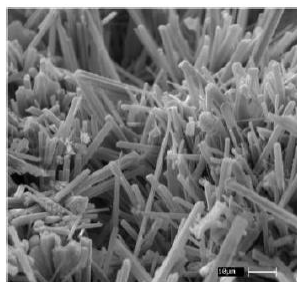


FIGURA 3 - MICROESTRUTURA DE CRISTAIS DE ETRINGITE EM AGULHAS [1]

Após o desaparecimento do gesso, este transforma-se em monossulfato de cálcio hidratado.

O C_4AF reage com a água libertando aluminato tricálcico e ferrato monocálcico, sendo esta última fase a que reage com o hidróxido de cálcio libertado nas reações anteriores, formando soluções sólidas com o aluminato tricálcico hidratado [12, 14].

As velocidades de hidratação dos vários constituintes do cimento são bastante diferenciadas, o que certamente influencia a contribuição de cada um para a resistência mecânica do material. A Figura 4a) apresenta a taxa de hidratação dos constituintes do cimento em função do tempo e a 4b) a evolução no tempo da contribuição dos constituintes do cimento para a sua resistência mecânica.

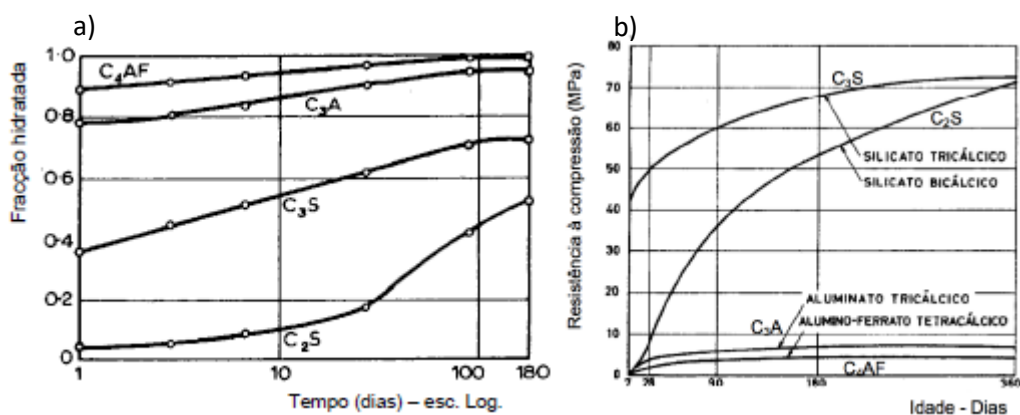


FIGURA 4 - A) TAXA DE HIDRATAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO CIMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO. B) EVOLUÇÃO NO TEMPO DA CONTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES DO CIMENTO PARA A RESISTÊNCIA MECÂNICA [16]

A análise da Figura 4 indica que os constituintes que mais rapidamente hidratam são o C_4AF e o C_3A , mas a sua contribuição para a resistência mecânica do cimento é baixa. Por outro lado, os silicatos de cálcio asseguram a resistência, sendo o C_3S o que mais contribui nas idades precoces [13].

2.1.1.1.4 Impacte ambiental do cimento Portland

A produção de cimento, apesar de muito bem otimizada e controlada nos dias correntes, continua a ter um impacte ambiental enorme e significativo. É estimado que por tonelada de cimento Portland comum produzido, sejam emitidos 800-850 kg de CO_2 para a atmosfera. Esta emissão de CO_2 provém de três fontes: a descarbonatação do calcário, que corresponde a cerca de metade da contribuição, o uso de combustível fóssil para o aquecimento do forno e eletricidade (gerada de fonte não renovável) para moagem do cru e do clínquer. Estas emissões correspondem a cerca de 5 a 6% de todas as emissões antropogénicas de CO_2 [18, 19]. Estes valores mostram que a produção do cimento Portland é, do ponto de vista ambiental, insustentável. Neste contexto, o grupo Saint-Gobain e a empresa Weber Portugal, S.A. procuram materiais alternativos para aumentar a sustentabilidade da sua atividade.

Como referido, o maior impacte na produção do cimento Portland está associado à formação do clínquer. Deste modo, a forma mais adequada de atenuar o volume de emissões geradas é reduzindo a produção do mesmo, tentando usar materiais suplementares, subprodutos ou resíduos de outros setores, que tenham características cimentícias (ex.: escórias de alto forno, escórias de fundição de ferro, cinzas volantes da queima de carvão e de biomassa, entre outros). Para além disso, pode-se ainda procurar alternativas aos combustíveis usados para o aquecimento dos fornos, como por exemplo biomassa, pneus, resíduos pré-tratados industriais e municipais, etc). O uso de cimentos de baixa energia, que contenham menor quantidade de clínquer, formando menor quantidade de alite, é também uma alternativa [20, 8]. No caso de atividades a jusante, como a fabricação de argamassas, procura-se utilizar menor quantidade de cimento nas formulações.

2.1.1.1. Agregados

O uso de, apenas, um material ligante, como o cimento hidratado e endurecido, não é uma alternativa viável devido a instabilidade dimensional (fluência e retração elevadas) e custo elevado. Deste modo, a adição de agregados permite conferir como que um “esqueleto” à pasta de cimento, diminuindo a instabilidade referida e aumentar a resistência mecânica da argamassa [22] e reduzir o custo das misturas.

Os agregados são geralmente o componente maioritário de uma argamassa, utilizando-se partículas com diferentes granulometrias desde, por exemplo, a areia fina, até ao agregado grosso de modo a minimizar o conteúdo de vazios na mistura e reduzir também a quantidade de pasta de cimento necessária. Qualquer variação na qualidade dos agregados terá um impacto considerável nas propriedades finais da argamassa. Características como a inércia química, baixo coeficiente de expansão térmica e baixo teor de contaminantes são importantes e dependem do local de extração e processos de beneficiação dos mesmos [11, 22].

Geralmente, estes materiais são particulados resultantes do fracionamento de rochas ou provenientes de depósitos arenosos. Podem usar-se agregados artificiais (ex. leves de argila expandida) ou resultantes da reciclagem de certos materiais de outras indústrias. Os agregados mais usados são areias de sílica, cascalho, brita e agregados de natureza calcária, sendo estes materiais muito abundantes, inclusive no panorama nacional [21]. No entanto, tem-se verificado uma crescente preocupação internacional com a escassez das areias em algumas partes do Globo. Deste modo, o uso de agregados “alternativos” (reciclados) pode solucionar, em parte, este problema [23].

Certos resíduos provenientes de outros setores (ex.: areias de purga de caldeiras de leiteo fluidizado, cerâmicos fragmentados, areias de fundição, entre outros), poderão também ser usados como agregados. Os *grits* provenientes da indústria de celulose serão estudados neste projeto como agregados, na tentativa de valorizar um material ainda classificado como resíduo industrial, depositado em aterro.

2.1.1.2. Aditivos e adjuvantes

Os aditivos e adjuvantes são materiais presentes na composição de uma argamassa que têm a função de alterar propriedades específicas da mesma. Quando a sua percentagem em relação à massa de ligante é inferior a 5%, denominam-se adjuvantes. Quando a percentagem supera aquele valor designam-se como aditivos [8, 21].

Os adjuvantes ou aditivos são materiais orgânicos ou inorgânicos que são adicionados durante a amassadura com o objetivo de alterar propriedades no estado fresco, endurecido ou na transição de um estado para o outro. As principais utilizações dos adjuvantes estão relacionadas com [14, 23]:

- Aumento da trabalhabilidade, sem aumentar a quantidade de água de mistura;
- Aceleração ou redução do tempo de presa;
- Aumento da impermeabilidade;
- Aumento ou diminuição da resistência a ciclos gelo-degelo;
- Aumento da tensão de rotura, sem necessidade de alterar a quantidade de cimento.

Desta forma, existe uma variada gama de adjuvantes, sendo os mais utilizados em argamassas:

- Agentes introdutores de ar;
- Plastificantes (ou redutores de água);
- Retardadores ou aceleradores de presa.

2.1.2. Tipos de argamassas

As argamassas apresentam um vasto leque de propriedades. Deste modo, são usadas em diferentes e variadas aplicações que exploram características/propriedades

particulares. Podem-se distinguir três grupos principais de argamassas: de alvenaria, de revestimento (estruque e reboco), e de suporte para pavimentos [24].

De acordo com as normas EN 998-1:2003 [25] e EN 998-2:2003 [26], as argamassas para construção são classificadas em três tipologias, [27] de acordo com:

- o local de produção;
- a concepção;
- as propriedades e utilização.

No entanto são ainda consideradas outras classificações possíveis, que têm a ver com a sua aplicação, que as dividem em 5 grandes grupos [24, 25]:

- Argamassas de assentamento de alvenaria;
- Argamassas de revestimento;
- Cimentos-cola;
- Massas para juntas;
- Argamassas de suporte/colagem para pavimentos.

No âmbito deste projeto serão utilizadas e estudadas argamassas-cola (cimentos-cola). Este tipo de argamassa tem a função de colar ladrilhos sobre um suporte, quer seja reboco ou diretamente sobre a parede ou chão [25]. Os cimentos-cola podem ser classificados consoante as suas propriedades, tais como a resistência de aderência inicial, após imersão em água, após ação de calor e após ciclos de gelo-degelo e tempo de abertura (máximo período de tempo para a fixação dos ladrilhos desde o momento de aplicação de uma cola no suporte), cumprindo a aderência especificada. Dentro das argamassas-cola é feita uma classificação segundo a norma EN 12004 apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO DE ARGAMASSAS-COLA SEGUNDO A NORMA EN 12004

| Características | Requisito | |
|---|------------------------|----------|
| | C1 (MPa) | C2 (MPa) |
| Aderência inicial | ≥0,5 | ≥1 |
| Aderência após imersão em água | ≥0,5 | ≥1 |
| Aderência após envelhecimento com calor | ≥0,5 | ≥1 |
| Aderência após ciclos gelo-degelo | ≥0,5 | ≥1 |
| Tempo aberto: aderência | ≥0,5 (após 20 minutos) | |

2.2. Valorização e utilização de subprodutos e resíduos de outros setores industriais na composição do ligante e argamassa

Neste projeto, serão estudados os seguintes resíduos/subprodutos com funções distintas, a saber: i) *substituição do ligante (cimento Portland)*: escórias de alto-forno, cinzas volantes da queima de biomassa da indústria de celulose e cinzas volantes da queima de resíduos sólidos urbanos; ii) *ativador da reatividade das escórias*: lamas de anodização de alumínio; iii) *substituição do agregado comercial (areias)*: *grits* da indústria de celulose.

2.2.1. Escórias de alto-forno (GGBFS)

Na produção de ferro em alto-forno, minérios de ferro (hematite e magnetite) juntamente com carvão e um fundente (geralmente calcário), são introduzidos no alto-forno pela parte superior. Lentamente, esta mistura vai descendo e aquecendo até à zona de fusão onde se atingem temperaturas de 1500 °C. Esta mistura em fusão causa a redução dos óxidos de ferro e separação do ferro das impurezas que o acompanham no minério. Deste modo, na parte inferior do alto-forno formam-se dois produtos de densidades diferentes: um banho de fusão de ferro purificado (que é recolhido

primeiro) e um material mais leve, a escória. A escória é um subproduto da indústria siderúrgica onde estão concentradas as impurezas removidas do banho de fundido, produzindo-se cerca de 300 kg por cada tonelada de ferro [17, 16, 29].

Para que as escórias possam ser usadas, necessitam de estar na sua forma granulada, passando-se a denominar como escórias granuladas de alto-forno ou GGBFS (Ground-granulated Blast-Furnace Slag) [16]. O processo de granulação da escória consiste na injeção de água sobre o material ainda em fusão, passando por uma roda dentada em rotação que o fragmenta em grânulos. Devido a efeitos de tensão superficial, as partículas granulares adquirem uma forma mais ou menos esférica, e o arrefecimento brusco garante estrutura vítrea [27, 28]. A Figura 5 apresenta um esquema do processo de arrefecimento e granulação da escória.

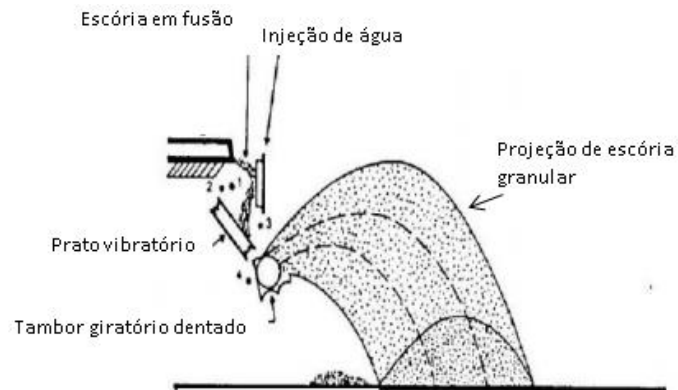


FIGURA 5 - TÉCNICA DE GRANULAÇÃO DE ESCÓRIA (ADAPTADO DE [30])

A composição típica de uma escória de alto-forno é apresentada na Tabela 5.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO [1]

| Óxidos | Teor (%massa) |
|--------------------------------|----------------------|
| CaO | 40-45 |
| SiO ₂ | 10-15 |
| Al ₂ O ₃ | 1-5 |
| Fe ₂ O ₃ | 3-9 |
| FeO | 7-20 |
| MgO | 3-13 |
| P ₂ O ₅ | 1-4 |
| Perda ao rubro | 0,53 |

Como se pode perceber, os constituintes da escória são os mesmos do cimento Portland. Do ponto de vista mineralógico estas escórias apresentam majoritariamente C₂S, C₃S, C₄AF e C₂F, sugerindo terem propriedades hidráulicas que potenciam a substituição, pelo menos parcial, do cimento.

A composição química das escórias pode variar de acordo com as matérias-primas, eficiência de operação do forno, métodos de arrefecimento e diferenças nos processos de fabrico. Para que a escória possa ser utilizada como substituto do cimento, deve ser o mais básica possível, ou seja, apresentar teor em cal e alumina elevado [30]. Segundo a norma europeia EN 197-1 [10], a razão em massa de (CaO+MgO)/SiO₂ deve ser superior a 1, bem como dois terços em massa da escória deve ser vítrea [32].

Apesar das propriedades cimentícias deste material, a sua hidratação é consideravelmente mais lenta quando comparada com um cimento Portland comum, para as mesmas condições de cura, em grande parte devido à baixa presença de C₃S e à maior quantidade de C₂S. No entanto, a resistência mecânica máxima atingida é semelhante ou superior para a mesma razão de água-cimento [31].

Os produtos de hidratação de uma mistura de cimento Portland com GGBFS são essencialmente os mesmos da hidratação de um cimento Portland comum [31]. A

hidratação da escória na presença de cimento Portland depende da dissolução da estrutura vítrea da mesma, mas também do teor de álcalis presentes no cimento. Durante a hidratação de GGBFS, consome-se Ca(OH)_2 para gerar compostos C-S-H. Deste modo, podendo ser o hidróxido de cálcio prejudicial numa argamassa (a longo prazo), o seu consumo aumenta a durabilidade da mesma.

Uma argamassa composta por um ligante de cimento Portland e GGBFS apresenta várias vantagens, nomeadamente maior durabilidade, aumento da trabalhabilidade, aumento da resistência à penetração de cloretos e a ataques de sulfatos, redução dos efeitos causados pelas reações álcalis-sílica e, de grande interesse para este projeto, a diminuição do impacte ambiental, uma vez que se faz uso de um subproduto industrial, diminuindo a quantidade de resíduos depositados em aterro e diminuindo o teor de clínquer na formulação do cimento [14, 28, 30, 33]. Ainda assim, em quantidade excessiva pode originar perda de propriedades mecânicas, nomeadamente de resistência à compressão a 28 dias após a cura, uma vez que a hidratação das GGBFS é mais lenta quando comparada com um cimento Portland comum. Por outro lado, esta diminuição de resistência pode ser compensada ao longo do tempo, pois misturas com GGBFS geralmente apresentam uma maior resistência a longo prazo devido à continuada hidratação e existência de reações pozolânicas [34].

Devido ao fato da escória ter hidratação lenta, devido ao déficit em CaO e à reduzida presença de C_3S , existe a necessidade de ativar a escória para que se catalise as reacções de hidratação. A ativação da escória pode ser realizada por três formas: mecânica, através da moagem, que reduz o tamanho das partículas e aumenta a área superficial específica, aumentando a reatividade; térmica, através de tratamentos térmicos e arrefecimentos bruscos que potenciem a formação de maior quantidade de fase amorfa; e, por fim, química, através da adição de compostos que aumentam o pH, acelerando as reacções de hidratação [16].

Estudos comprovaram que a utilização de uma fonte de alumina promove a formação de etringite inicial, aquando da hidratação da escória ou misturas com reduzido teor de cimento, devido a estrutura acicular da etringite que permite criar

ligações mecânicas acelerando o processo de endurecimento e ganho de resistência mecânica [17]

2.2.2. Lamas de anodização de alumínio

Uma liga de alumínio recém-produzida está vulnerável à oxidação descontrolada e prejudicial. Para evitar a oxidação realiza-se um processo de anodização. A anodização é um tratamento eletrolítico superficial, onde ocorre uma oxidação forçada, porém controlada, na superfície da liga, formando uma camada de óxido de alumínio (alumina) que proporciona resistência anticorrosiva, mas também uma aparência decorativa apelativa. A Figura 6 ilustra a anodização de peças de alumínio ou ligas de alumínio, mergulhadas em tanques de anodização.



FIGURA 6 - ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO OU LIGAS DE ALUMÍNIO, ADAPTADO DE [35].

Este tipo de tratamento superficial consome grande quantidade de água, devido aos banhos químicos e lavagem das peças entre cada banho. Por este motivo, é gerada uma quantidade elevada de água residual, rica em alumínio nas formas de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, mas também sódio e cálcio [34, 35], que após tratamento forma uma quantidade considerável de um resíduo denominado de lama de anodização de alumínio [35, 36]. Esta lama é classificada, segundo a norma DIN 38414-S4 [36], como não perigosa, no entanto, a sua elevada produção provoca uma deposição em aterro dispendiosa, bem como uma preocupação a nível ambiental. É

estimada uma produção anual de cerca de 6 000 toneladas de lama, húmida, em Portugal [36].

O tratamento das águas residuais inclui a neutralização do pH das águas de lavagem, floculação da suspensão resultante da neutralização e a separação da lama por decantação e filtro-prensagem. Apesar da filtro-prensagem ser realizada, a diminuição de grande quantidade de água da lama é dificultada pelo carácter coloidal das partículas e o grau de floculação das mesmas. A humidade de uma lama apresenta valores geralmente superiores a 80% [8, 36]. No entanto, a Extrusal S.A. tem um sistema de secagem das lamas que permite reduzir a humidade relativa para aproximadamente 20%.

Para aplicações cimentícias, a lama deve sofrer calcinação a temperatura moderada, adquirindo uma composição química típica apresentada na Tabela 6, correspondente ao trabalho realizado anteriormente [1].

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%PONDERAL) DE LAMA CALCINADA A 800 °C (ADAPTADO DE [1])

| Óxidos | (%) | Óxidos | (%) |
|--------------------------------|------------|--------------------------------|------------|
| Al ₂ O ₃ | 89,22 | MgO | 0,51 |
| SO ₃ | 2,80 | Fe ₂ O ₃ | 0,29 |
| F | 1,51 | Sn | 0,19 |
| SiO ₂ | 1,41 | K ₂ O | 0,05 |
| Na ₂ O | 1,10 | TiO ₂ | 0,02 |
| CaO | 0,67 | MnO | 0,02 |
| P ₂ O ₅ | 0,51 | Perda ao rubro | 1,63 |

Pela análise da Tabela 6, verifica-se que após calcinação, o teor de alumina é elevado, indiciando a possibilidade de este resíduo ser incorporado como fonte de alumina em argamassas-cola em estudo.

2.2.3. Resíduos da indústria da celulose

O setor português da pasta e do papel tem um peso significativo na economia do país, atingindo um volume de vendas no ano de 2018, das empresas associadas da CELPA, de cerca de 2,91 mil milhões de euros, o correspondente a 1,44% do PIB Português nesse ano [37].

A produção de pasta gera uma série de resíduos sólidos, como restos de madeira e do descasque da mesma, rejeitos de crivação/depuração, dregs e grits do processo de recuperação do licor de digestão. Formam-se também efluentes líquidos, nomeadamente lamas (primárias e biológicas). Além disso, na vertente de produção e reaproveitamento de energia, formam-se resíduos sólidos como cinzas volantes e cinzas de fundo ou areias de purga do leiteo fluidizado [37]. Só no ano de 2018 foram produzidos aproximadamente 500 000 toneladas de resíduos, sendo cerca de 18 000 toneladas correspondentes a cinzas [37].

Para este projeto serão consideradas as cinzas volantes e grits para possível aplicação na formulação de cimentos e argamassas ecológicas.

2.2.3.1. Cinzas da queima de biomassa (CTB)

Numa central termoelétrica de biomassa, como a existente na The Navigator Company no complexo industrial de Cacia, Aveiro, obtém-se energia elétrica (considerada de fonte renovável) através da queima de restos de madeira (casca) e biomassa florestal. O processo está representado na Figura 7.



FIGURA 7 - ESQUEMATIZAÇÃO DE UMA CENTRAL DE QUEIMA DE BIOMASSA [1].

Como se pode observar, do tratamento dos gases provenientes da caldeira, retiram-se cinzas volantes, captadas no filtro. A percentagem destas cinzas em relação ao total de cinzas produzidas é de 10 a 35 %, em massa [38]. Segundo informação cedida pela empresa *The Navigator Company*, são produzidas cerca de 12 000 ton/ano deste resíduo.

As cinzas volantes são partículas com morfologia irregular e com distribuição granulométrica variável [39]. A composição depende de vários fatores como o tipo de biomassa e sua composição, bem como das condições de combustão. No entanto, de um modo geral, são constituídas por cálcio, silício e alumínio. A nível mineralógico apresentam maioritariamente quartzo e calcite [38, 39, 40]. Na Tabela 7 está apresentada a composição típica deste resíduo.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%PONDERAL) DAS CINZAS VOLANTES DA QUEIMA DE BIOMASSA
(ADAPTADO DE [39])

| Óxidos | (%) | Óxidos | (%) |
|--------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 34,00 | Na ₂ O | 1,52 |
| CaO | 16,50 | Cl | 1,50 |
| Al ₂ O ₃ | 13,50 | P ₂ O ₅ | 1,11 |
| K ₂ O | 5,49 | TiO ₂ | 0,65 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,95 | MnO | 0,45 |
| MgO | 3,07 | | |
| SO ₃ | 2,77 | Perda ao rubro | 14,30 |

Podem apresentar teores expressivos de cloretos, que limitam a sua incorporação em betões e argamassas. Por isso, a sua utilização tem sido testada na síntese de geopolímeros, como precursores de aluminosilicatos, o ligante de argamassas desta tipologia [39, 41]. No caso deste projeto, estas cinzas serão testadas como substituto (parcial) de cimento Portland.

Estudos mostram que a hidratação de sistemas que incorporem cimento e cinzas volantes ocorre através de dois processos: a hidratação do clínquer do cimento (explicada anteriormente) e a reacção pozolânica entre a cinza e a Portlandite (Ca(OH)₂) formada na hidratação dos silicatos de cálcio do clínquer. Esta reacção pozolânica consiste na formação de compostos C-S-H através da reacção de (Ca(OH)₂) com Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃. Quanto maior for o teor destes compostos e superior o grau de amorfismo, maior poderá ser o carácter pozolânico das cinzas. Alguns estudos concluíram que ligantes com a incorporação destas cinzas tendem a apresentar uma resistência mecânica inferior devido a uma hidratação mais lenta do cimento, especialmente nos primeiros dias de cura, bem como a um aumento da porosidade [42, 43]. No presente estudo serão testadas na formulação de cimentos-cola, em substituição de Cimento Portland.

2.2.3.2. Grits

Os grits são resíduos alcalinos inorgânicos gerados no apagador de cal, onde se faz a junção de licor verde com cal, formando-se Ca(OH)_2 [44].

Têm uma morfologia granular e acinzentada. Na sua composição está presente maioritariamente CaCO_3 mas também algum Na_2HCO_3 residual [44]. Os grits têm caráter alcalino [45]. Na Tabela 8 está apresentada a composição típica deste resíduo. Verifica-se que o resíduo apresenta uma elevada perda ao rubro, estando previsivelmente associada ao processo de decomposição do carbonato de cálcio que gera a libertação de uma quantidade elevada de dióxido de carbono.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%PONDERAL) DE GRITS (ADAPTADO DE [44])

| Óxidos | (% em massa) | Óxidos | (% em massa) |
|-----------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| CaO | 49,40 | P_2O_5 | 0,38 |
| Na_2O | 5,52 | Al_2O_3 | 0,29 |
| SO_3 | 1,86 | K_2O | 0,27 |
| SiO_2 | 0,47 | Fe_2O_3 | 0,05 |
| MgO | 0,45 | Perda ao rubro | 41,1 |

Segundo informação cedida pela empresa The Navigator Company, são produzidas cerca de 2 000 ton/ano na fábrica de Cacia e 6 500 ton/ano na unidade de Figueira da Foz.

Os grits têm sido estudados como substituto de agregados comerciais em argamassas de base geopolimérica [44], sendo neste projeto utilizados como substituto do agregado comercial (areia) utilizado pela empresa.

2.2.4. Cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos

Os resíduos sólidos urbanos continuam a representar um problema ambiental e logístico nas cidades. A incineração da fração orgânica destes resíduos permite gerar energia elétrica. No entanto, este método de tratamento gera cinzas volantes e escórias (ou cinzas de fundo) que podem conter, em especial as primeiras, metais pesados, como mercúrio, cádmio, crômio, zinco, e também substâncias altamente tóxicas como dioxinas. Alguns destes metais e substâncias, quando o processo de incineração não está otimizado, acabam por voltar para o ambiente através da poluição de águas subterrâneas, terra e até por contaminação aérea. Atualmente os principais métodos de tratamento das cinzas volantes passam pela deposição em aterros após pré-tratamentos; solidificação e estabilização em matriz cimentícia ou pela separação dos metais pesados [46]. As cinzas de fundo, menos contaminadas, têm sido testadas na produção de materiais de construção, como tijolos, pavimentos, entre outros. Alguns estudos testaram a substituição parcial de cimento por estas cinzas na produção de argamassas e betões, com resultados satisfatórios quanto ao comportamento pozolânico do resíduo [47].

Tipicamente, estas cinzas volantes são compostas majoritariamente por óxido de cálcio, sílica, alumina, algum óxido de ferro e magnésio bem como enxofre. A Tabela 9 apresenta alguns valores típicos da composição química (em óxidos) destas cinzas [44, 45, 46].

TABELA 9 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA DE CINZAS VOLANTES DA QUEIMA DE RSU, ADAPTADO DE [44, 45, 47]

| Óxidos | % | Óxidos | % |
|--------------------------------|----------|------------------|----------|
| SiO ₂ | 20-40 | SO ₃ | 1-15 |
| CaO | 19 – 25 | K ₂ O | 1-5 |
| Al ₂ O ₃ | 6-15 | TiO ₂ | 0,5-2 |
| Na ₂ O | 5-7 | MnO | 0,08 |
| MgO | 2-4 | Cr | 0,05 |
| P ₂ O ₅ | 2-4 | | |
| Cl | 2-15 | Perda ao rubro | 7,00 |

A presença de CaO, em teores acima de 10%, pode garantir alguma hidraulicidade. No entanto, o teor expressivo de sílica sugere potencial ação pozolânica. Estudos prévios mostraram diminuição da resistência mecânica à compressão de argamassas com aumento do rácio cinza-cimento [47, 49]. Ainda assim, avalia-se agora o uso deste resíduo como substituto parcial do cimento Portland em argamassas-cola. Aqui, as exigências de resistência não são tão restritivas como em betão ou aplicações estruturais.

3. Materiais e métodos

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, bem como os processos laboratoriais e/ou industriais de pré-tratamento desses materiais, bem como todos os métodos e técnicas utilizados ao longo do trabalho experimental.

3.1. Lamas de anodização de alumínio

A partir deste capítulo o novo lote de lama de anodização de alumínio calcinada, usada neste projeto, será denominado por LAC.

3.1.1. Pré-tratamento laboratorial

As lamas de anodização de alumínio utilizadas neste projeto são provenientes da Extrusal S.A. e apresentam uma humidade relativa antes do pré-tratamento (segundo informações da mesma empresa) de 20%. A Figura 8 apresenta uma fotografia da lama na receção.

Este material, antes de ser incorporado em argamassas, é submetido a uma etapa de pré-tratamento no qual sofre calcinação e posterior moagem.



FIGURA 8 – LAMA DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO SEM PRÉ-TRATAMENTO

Neste trabalho as lamas de anodização foram calcinadas a 900 °C durante 5 h utilizando um forno a gás, o que difere da calcinação efetuada nos trabalhos anteriores [1, 56] na qual se utilizou um forno elétrico e uma temperatura de patamar de 800 °C. A explicação para este procedimento está relacionada com as quantidades elevadas de lama a calcinar neste trabalho que inviabilizavam a utilização do forno elétrico de pequenas dimensões.

Após calcinação, a LAC foi moída num moinho de anéis *Retsch RS100*, durante 90 min a 700 rpm. Por fim, realizou-se a peneiração do pó obtido num peneiro de 63 µm.

3.2. Escória 1 -GGBFS

Esta escória de alto-forno, proveniente de França, já foi caracterizada em trabalhos prévios [17], tendo sido utilizado neste projeto o mesmo lote.

3.3. Cinzas da queima de biomassa (CTB)

As cinzas da queima de biomassa usadas neste projeto foram fornecidas pela The Navigator Company, sendo geradas no complexo industrial de Cacia, Aveiro.

Devido à queima de diferentes tipos de biomassa (tipo de resíduos florestais submetidos a combustão) as propriedades físicas e químicas podem variar consoante o dia de amostragem. Para este trabalho foram utilizadas cinzas recolhidas no dia 16/12/2019, geradas pela queima de *Eucalyptus globulus*, mais conhecido como eucalipto-comum [2].

Não foi realizado nenhum pré-tratamento (moagem, peneiração) às cinzas volantes, uma vez que um trabalho anterior revelou ser desnecessário [2].

3.4. Cinzas de fundo da queima de resíduos sólidos urbanos (VS)

As cinzas de fundo, doravante identificadas como VS, são provenientes da empresa ValorSul (sediada em S. João da Talha, pertencente ao distrito de Lisboa), e são geradas por queima da fração orgânica presente em resíduos sólidos urbanos (RSU).

3.4.1. Pré-tratamento laboratorial

O resíduo não é recebido pronto para incorporação no ligante. Inicialmente, apresenta um valor de humidade relativa de 17%, considerado muito elevado. Deste modo, sofreu secagem a 60° C durante um dia (resultando numa redução de humidade relativa para 1,49%), seguida de homogeneização em rolos também durante outro dia. Após esta fase, realizou-se moagem num moinho de anéis, durante 15 minutos e sob velocidade de rotação de 700 rpm. Seguidamente realizou-se uma peneiração a 250 µm.

3.5. Grits

Os grits utilizados neste trabalho provêm da empresa The Navigator Company, sendo usados dois lotes diferentes. Designou-se o primeiro lote como **L1** e o segundo como **L2**.

3.5.1. Pré-tratamento laboratorial

O primeiro lote (L1) foi recebido com uma distribuição granulométrica muito variada, contendo partículas finas (pó) e outras com vários milímetros de diâmetro. Deste modo, foi realizada uma peneiração para separar a fração abaixo de 1 mm. Após a crivagem o material foi utilizado na formulação Eco 5, que mostrou tempo de presa

superior ao pretendido. Por isso, preparou-se o lote L2 a utilizar nas formulações seguintes.

Verificou-se que este material é frágil e que se desfaz facilmente, gerando desajuste granulométrico. Deste modo, foi necessário realizar uma homogeneização/“moagem” num frasco com bolas de alumina num equipamento de rolos (Figura 9) durante 1 hora, para tentar desaglomerar as partículas. Após esta fase realizou-se uma crivagem manual, em peneiros entre 1 e 2 mm, garantindo deste modo uma distribuição granulométrica mais uniforme e dentro dos parâmetros pretendidos.



FIGURA 9 - EQUIPAMENTO DE ROLOS DE HOMOGENEIZAÇÃO

3.6. Técnicas de caracterização

3.6.1. Distribuição granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica dos materiais foi obtida por difracção laser, utilizando o equipamento *Coulter LS230*, modelo ótico Fraunhofer, presente no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

3.6.2. Área superficial específica (método BET)

A área superficial específica das partículas dos materiais foi obtida pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET), utilizando o equipamento *Gemini 2380* do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. A temperatura de desgaseificação utilizada foi de 120 °C, durante 8 horas.

3.6.3. Composição química - Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X permitiu obter a composição química das amostras, nomeadamente os elementos presentes (maioritários e minoritários), traduzidos na forma de óxidos. As amostras foram previamente secas em estufa a 70 °C por 24 horas. Utilizou-se o equipamento *OMNIAM Pro-Trace 2018*, presente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro para a realização dos ensaios. A perda ao rubro foi também determinada a 1000 °C.

3.6.4. Composição mineralógica - Difração de Raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas dos materiais é realizada através da técnica de difração de raios X. As amostras são secas previamente por 24 horas em estufa a uma temperatura de 70 °C e depois ensaiadas, em pó, no equipamento *Rigaku Geigerflex D/MaxSeries*, usando radiação de cobre, com varrimento de 10 a 80° numa gama de 2θ , um tempo de análise de 197 s e um passo de 0,02°. Este equipamento está presente no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

4. Argamassas-Cola

4.1. Plano de trabalho e formulações

Este projeto, como referido no enquadramento e objetivos, pode ser dividido em duas partes.

4.1.1. Argamassas-cola à base de ligante ecológico

Num trabalho realizado anteriormente [1], foi obtida uma formulação para um ligante, denominada F_A , na qual se fez a substituição quase completa do cimento Portland (teor <1%) por escória GGBFS, ativada por lama de anodização de alumínio. Obteve-se resistência à compressão superior a 5 MPa após 48h de hidratação, sendo este o requisito da Weber S.A. para que o ligante possa ser utilizado a nível industrial na produção de argamassas-cola. Na Tabela 10 está apresentada a referida formulação. A Escória 1-GGBFS é um subproduto importado de França e que foi caracterizado no referido trabalho. A Escória 2-GGBFS é idêntica à Escória 1-GGBFS, porém com tamanho de partícula menor. L_c corresponde à lama de anodização de alumínio calcinada a 800 °C.

TABELA 10 - FORMULAÇÃO DO SISTEMA DE LIGANTE TESTADO EM [1]

| Composição | (g) |
|-------------------------------|-------|
| Escória 1 - GGBFS | 80,81 |
| Escória 2 – GGBFS | 8,38 |
| Ca(OH) ₂ | 0,90 |
| Cimento Portland (Br,I, 52,5) | 0,90 |
| Gesso hemi-hidratado | 4,50 |
| L_c | 4,50 |

F_A foi considerada como otimizada para ser utilizada em trabalhos futuros. Deste modo, num primeiro momento, usar-se-á esta formulação, substituindo a lama de anodização de alumínio Lc por um novo lote designado por LAC, para a preparação de uma argamassa-cola, usando agregados comerciais (areias) sendo denominada neste projeto por Eco 2.

Num segundo momento serão preparadas novas argamassas, idealizando a substituição das areias comerciais por grits, em diferentes proporções e granulometrias, originando assim três novas formulações identificadas por Eco 5, Eco 7 e Eco 8. Todas as formulações deste grupo serão comparadas com uma formulação referência da Weber, intitulada por Eco 1. As formulações preparadas apresentam-se na Tabela 11. Para facilitar a visualização das alterações efetuadas em cada composição, estas encontram-se assinaladas com tonalidade verde (utilização de areias e/ou grits) ou laranja (natureza da fonte de alumina).

TABELA 11 – FORMULAÇÕES DE ARGAMASSAS-COLA EM ESTUDO A PARTIR DO LIGANTE ECOLÓGICO

| Composição | Eco 1 (g) | Eco 2 (g) | Eco 5 (g) | Eco 7 (g) | Eco 8 (g) |
|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Escória 1 - GGBFS | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 |
| Escória 2 – GGBFS | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 |
| Ca(OH) ₂ | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Cimento Portland (Br,I, 52,5) | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 |
| Filler | 9,00 | 9,00 | 9,00 | 9,00 | 9,00 |
| Areia | 46,76 | 46,76 | - | 39,75 | 39,75 |
| Grits (2-1mm) | - | - | - | 7,01 | 7,01 |
| Grits (<1mm) | - | - | 46,76 | - | - |
| Éter de celulose | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Resina redispersível | 3,50 | 3,50 | 3,50 | 3,50 | 3,50 |
| Sulfato de sódio | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| Gesso hemi-hidratado | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| Anidrite | 2,60 | 2,60 | 2,60 | 2,60 | 2,60 |
| EscAlFr | 3,00 | - | 3,00 | 3,00 | - |
| LAC | - | 3,00 | - | - | 3,00 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

A EscAlFr corresponde a uma escória de alumínio proveniente de França usada na Weber na formulação referência. A formulação Eco 2 difere da referência pela substituição desta escória por lama de anodização de alumínio da Extrusal (LAC).

Na Eco 5 faz-se a substituição total da areia por grits com granulometria abaixo de 1 mm, sendo estes provenientes de um primeiro lote. Já nas formulações Eco 7 e Eco 8, a substituição é de 15%, utilizando grits com granulometria entre 1-2 mm, provenientes de um segundo lote, com a diferença entre as duas a residir no facto de

uma incorporar EscAlFr e a outra LAC. A razão para a utilização de grits de granulometria até 1 mm é a proximidade desta com a granulometria da areia (0,1 a 0,5 mm). Já nas formulações Eco 7 e Eco 8 foram utilizados grits com granulometria entre 1 e 2 mm pois percebeu-se, a partir da Eco 5, que a granulometria muito fina poderia estar a prejudicar o tempo de presa.

As versões Eco 3, Eco 4 e Eco 6 correspondem a formulações semelhantes à referência mas com incorporação de um novo aditivo que não faz parte deste projeto e portanto são omitidas.

4.1.1.1. Validação do ligante ecológico

A validação do ligante preparado em [1], com a formulação apresentada na Tabela 10, é necessária para o avanço deste projeto para demonstrar que a utilização de um novo lote de lamelas de anodização e a adoção de um novo protocolo de calcinação não afeta, de forma significativa, o comportamento mecânico do ligante preparado. Com este objetivo, realizaram-se ensaios de compressão ao fim de 48 h de cura. A mistura e preparação dos provetes (6 provetes) foi efetuada segundo um procedimento interno, de forma manual, sendo depois vertida para moldes de PVC tubulares, devidamente limpos, sendo previamente tapados com fita-cola numa das extremidades. Após verter a mistura, tapou-se a outra extremidade e procedeu-se à identificação dos provetes. A cura dos mesmos foi realizada à temperatura ambiente, colocando-os numa caixa de esferovite, juntamente com um copo com água para modelar o nível de humidade relativa. Após as 48 h, os provetes foram desmoldados, polidos nas extremidades para que se pudesse criar uma superfície plana e ensaiados no equipamento *Shimadzu*, modelo AG-X 25T, presente no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, com uma célula de carga de 250 kN e uma velocidade de 0,5 mm/min.

4.1.2. Argamassas-cola com substituição de 50% de Cimento Portland por resíduos

Nesta parte pretende-se dar continuidade a um trabalho iniciado na empresa no qual se pretende fazer a substituição em 50% de Cimento Portland por resíduos de outras indústrias. A Tabela 12 apresenta as formulações preparadas no âmbito deste tópico.

TABELA 12 – FORMULAÇÕES DE ARGAMASSAS-COLA COM SUBSTITUIÇÃO DE 50 % DE CIMENTO PORTLAND

| Composição | A (g) | B (g) | E (g) | G (g) | H (g) | OPC35VS |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Cimento Portland (CZ,I, 42,5) | 35,00 | 17,50 | 17,50 | 17,50 | 17,50 | 17,5 |
| CTB | - | 17,50 | 17,50 | 17,50 | 17,50 | - |
| VS | - | - | - | - | - | 17,5 |
| Areia | 61,62 | 61,62 | 59,12 | 61,72 | 59,22 | 61,62 |
| Éter de celulose | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,25 | 0,25 | 0,35 |
| Éter de amido | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Acelerador de presa | 0,50 | 0,50 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Resina redispersível | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,5 |
| Escória 1 - GGBFS | - | - | 2,50 | - | 2,50 | - |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

A formulação A é a referência indicada pela Weber. As formulações B e E foram obtidas no trabalho precedente a este projeto, nas quais se efetuou a substituição de 50% de Cimento Portland por cinzas da queima de biomassa, CTB (formulação B) e no caso da formulação E também se adicionou 2,5% de Escória 1 - GGBFS (efetuando a devida correção do teor de areia). Esta adição pretende avaliar a influência da escória na aderência das argamassas quando imersas em água, uma vez que se verificou que a

formulação B apresentava valores de aderências significativamente inferiores à referência após imersão em água. De fato, esse problema foi atenuado, no entanto acredita-se que uma correção no teor de celulose possa melhorar os resultados obtidos, uma vez que este adjuvante é responsável por retardar a presa. Assim, numa primeira fase, será efetuada a correção do teor de celulose de 0,35 para 0,25% (formulação G) e posteriormente será adicionada a Escória 1 – GGBFS (formulação H). Será também preparada uma nova formulação onde se substitui o Cimento Portland por cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos provenientes da ValorSul, VS (formulação OPC35VS).

As modificações efetuadas nas várias formulações em relação à referência estão destacadas com diferentes cores, nomeadamente azul para a substituição do cimento Portland por CTB e VS, a vermelho a alteração no teor de éter de celulose e a verde a introdução de Escória 1-GGBFS.

4.2. Preparação das argamassas

A preparação das argamassas em estudo seguiu a norma EN 12004:2017, usada para argamassas-cola. Após a junção da água e uma primeira homogeneização com uma espátula, a mistura é amassada numa misturadora industrial com uma velocidade de rotação de 150 ± 5 rpm da seguinte forma: 30 s em mistura no equipamento, 1 min em mistura manual, 1 min em mistura no equipamento, 2 min em repouso e por fim 15 s de mistura na máquina. Para cada formulação são amassados 3,5 kg de mistura para se prepararem os ensaios de aderências (2 kg) e os provetes para ensaios mecânicos (1,5 kg). No entanto são realizados testes preliminares com 200 g de cada formulação para determinação da quantidade de água de amassadura, trabalhabilidade e tempos de presa a 5 °C e à temperatura ambiente. A partir destes testes preliminares percebeu-se que as formulações Eco 5 e Eco 8 não cumpriam os requisitos mínimos para avançarem para os restantes testes. A Eco 5 apresentava tempo de presa a 5 °C superior a 72 horas, quando deveria ser inferior ou igual a 48

horas. Já a Eco 8 não apresentava boa trabalhabilidade, com muito pouca goma de ligação.

A quantidade de água de amassadura para cada formulação está apresentada na Tabela 13.

TABELA 13 - ÁGUA DE AMASSADURA DE CADA FORMULAÇÃO (%)

| Formulação | Água de amassadura (%) |
|-------------------|-------------------------------|
| Eco 1 | 23,5 |
| Eco 2 | 23,0 |
| Eco 5 | 27,0 |
| Eco 7 | 21,0 |
| Eco 8 | 21,5 |
| A | 22,0 |
| B | 22,0 |
| G | 24,5 |
| H | 24,5 |
| OPC35VS | 23,5 |

4.3. Parâmetros de caracterização das argamassas

A caracterização das argamassas em estudo é fundamental para perceber os fenómenos e resultados que se obtém. Deste modo é necessário avaliar as características, quer no estado fresco (trabalhabilidade e tempo de presa), quer no estado endurecido (resistência à compressão, densidade, absorção de água e aderência).

4.3.1. Características no estado fresco

4.3.1.1. Trabalhabilidade

A trabalhabilidade de uma argamassa acabada de misturar é a propriedade mais importante no estado fresco, e descreve a facilidade da mesma espalhar sob uma superfície e ser facilmente trabalhada pelo usuário [50]. Esta propriedade depende de várias outras, como a consistência, plasticidade, tixotropia e retenção de água, bem como o tempo de presa e adesão inicial [50]. De um modo geral, considera-se que uma argamassa tem boa trabalhabilidade quando [38, 39]:

- Adere à colher de pedreiro;
- Desliza sem dificuldade, distribuindo-se facilmente ao ser aplicada, preenchendo todos os espaços vazios;
- Não se separa ao ser transportada;
- Permanece plástica o tempo suficiente para ser transportada e aplicada.

A trabalhabilidade é geralmente avaliada, a nível laboratorial, por vários métodos, nomeadamente, ensaios de consistência (mesa de espalhamento), de penetração (cone de penetração), de compactação, entre outros [40, 41]. Neste projeto a trabalhabilidade foi avaliada de forma mais subjetiva através da observação e mistura manual de uma amostra de 200g de argamassa, avaliando a goma de ligação e facilidade de manuseamento seguindo indicações da empresa.

4.3.1.2. Tempo de presa

O tempo de presa de uma argamassa é determinado por um ensaio normalizado - NP EN 196-3 (2006) [53], usando um aparelho de Vicat, em que se faz penetrar uma agulha com 1 mm² de secção, sob a ação de um corpo de 300 g, medindo-se o tempo que decorre entre o instante em que a pasta inicia a presa e o instante em que está completamente endurecida (fim de presa) [14, 43]. A Figura 10 apresenta um esquema deste ensaio.

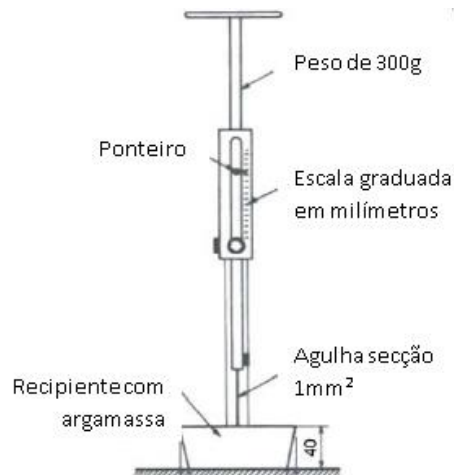


FIGURA 10 - APARELHO DE VICAT PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA (ADAPTADO DE [16])

4.3.2. Características no estado endurecido

4.3.2.1. Resistência à compressão

A resistência à compressão é a propriedade mais importante tendo que obedecer a valores mínimos que dependem da tipologia de argamassa. É determinada por ensaio de compressão, no qual é aplicada uma carga gradualmente crescente e de modo contínuo até rutura do provete. Este ensaio permite determinar a força (F_c , em N) que causa a rutura por compressão e, desse modo, determinar a resistência através da Equação 5, sendo A a área da superfície (mm^2) sobre a qual é aplicada a carga [16]:

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad \text{Equação 5}$$

Os provetes são geralmente ensaiados após 3, 7 e 28 dias após a amassadura.

4.3.2.2. Absorção de água

Determinar a absorção de água de uma argamassa é importante para uma correta caracterização, pois esta está diretamente relacionada com a porosidade (de tipo aberto) que pode ter impacto negativo na durabilidade e resistência do material [51, 52].

Numa argamassa a formação de poros está relacionada com a hidratação do ligante, bem como com a evaporação de água livre. Podem-se formar dois tipos de poros, nomeadamente poros de gel, que resultam do crescimento de cristais de C-S-H, que têm um aspeto lamelar, fibroso e dimensões entre 1 a 3 μm ; e poros capilares entre as regiões preenchidas com gel e as fases cristalinas, que provêm da evaporação da água livre [1, 52].

A absorção de água é medida a partir do princípio de Arquimedes através da imersão dos provetes em água durante 24 horas (3 de cada formulação), recorrendo depois à Equação 6 para a sua determinação, sendo que M corresponde à massa do provete após imersão e D corresponde à massa do provete em seco [9].

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{M-D}{D} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

4.3.2.3. Aderência

A aderência da argamassa é a propriedade que descreve a capacidade da mesma permanecer unida à base de aplicação, traduzida pela coesão entre as partículas sólidas e dificultada pela força da gravidade. Esta adesão pode ocorrer por ancoragem mecânica nos poros e irregularidades da base, bem como por penetração capilar da água que arrasta consigo componentes mais finos. Pode ainda ocorrer por meio químico através de ligações químicas entre a argamassa e o substrato [54].

A boa aderência ao suporte é fundamental para o cumprimento de todas as funções que a argamassa deve conferir à construção. Caso esta não seja suficiente, podem existir zonas que suportam tensões diferentes podendo levar ao destacamento ou fissuração da argamassa. Para uma boa aderência, as partículas finas arrastadas por pela capilaridade da água devem endurecer rapidamente. A aderência depende também das propriedades do suporte. Geralmente, suportes rugosos melhoram a aderência reforçando a adesão mecânica [54].

Para estudar esta propriedade será feito ensaio de aderência por tração perpendicular. Este é um ensaio destrutivo especificado nas normas EN 1348:1997 e EN 12004. Este ensaio permite determinar qual a força por unidade de superfície necessária para que a argamassa-cola se separe do suporte. O ensaio é realizado por meio de um dinamómetro como o da Figura 11.



FIGURA 11 - DINAMÓMETRO USADO PARA OS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO PERPENDICULAR

Além da determinação do valor de aderência, faz-se a avaliação do tipo de rotura presente, prevista na mesma norma. Os tipos de rotura possíveis estão esquematizados na Figura 12. Para uma argamassa-cola é preferencial que o tipo de rotura seja o mais coesivo possível especialmente no suporte (CF-S).

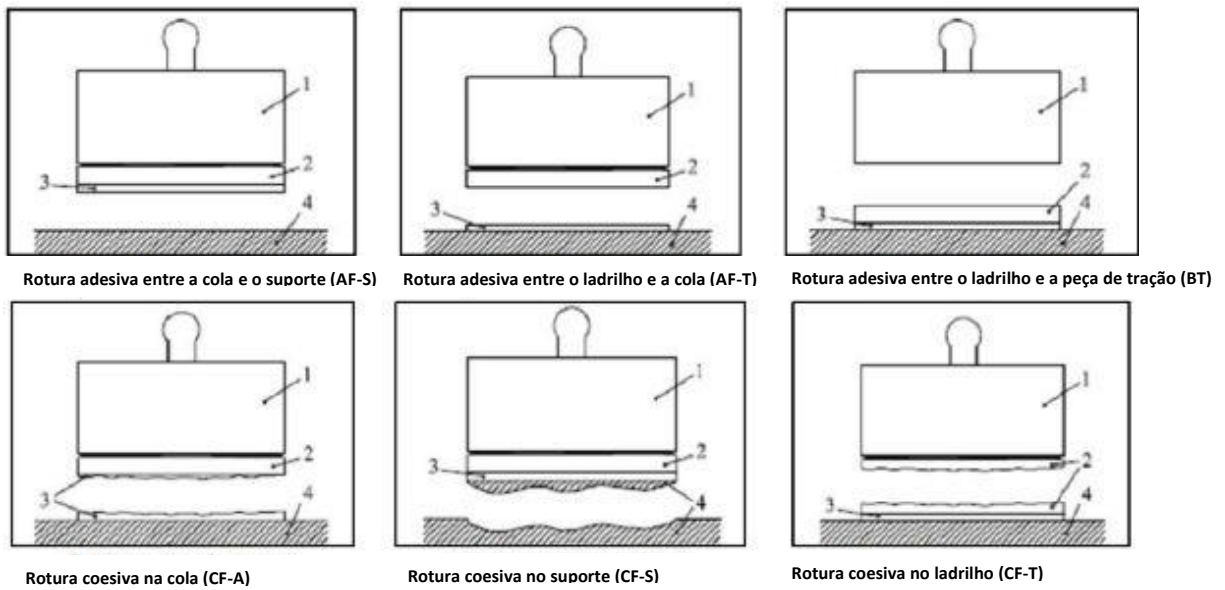


FIGURA 12 - TIPOS DE ROTURA POR ADERÊNCIA, PREVISTA NA NORMA EN 12004. LEGENDA: 1- ACESSÓRIO DE TRAÇÃO; 2- LADRILHO; 3- COLA; 4- SUPORTE OU PLACA DE BETÃO. (ADAPTADO DE [55])

4.4. Ensaios mecânicos

4.4.1. Aderência

Os ensaios de aderência foram realizados segundo as normas EN 1348:1997 e EN 12004. Foram preparadas placas de betão onde foram aplicadas as colas com uma talocha nº6, fazendo o “penteadado”. Seguidamente foram colocadas placas cerâmicas, com 4x4 cm, em cima do “penteadado” e após 5 minutos foram colocados corpos de 2 kg em cada placa cerâmica durante 30 s. A Figura 13 mostra uma placa para ensaios de aderência.



FIGURA 13 - PLACA PARA ENSAIO DE ADERÊNCIA

As placas são ensaiadas em várias condições de cura, descritas na Tabela 14.

TABELA 14 - CONDIÇÕES DE CURA PARA ARGAMASSAS-COLA

| Parâmetro de cura | Descrição |
|-------------------|---|
| 7 dias | Cura em ambiente controlado ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa) |
| 14 dias | Cura em ambiente controlado ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa) |
| Imersão | Cura em ambiente controlado ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa) por 7 dias + 21 dias de cura em imersão em água |
| Calor | Cura em ambiente controlado ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa) por 14 dias + 14 dias de cura em estufa a $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$ |

A partir daqui e para facilitar a descrição, referir-se-ão as condições de cura como 7 dias, 14 dias, imersão e calor.

Um dia antes do ensaio são colados discos metálicos com uma resina epóxi ou araldite aos ladrilhos, os quais servirão de interface para aplicação de um parafuso que permite encaixar no dinamómetro. O valor obtido no dinamómetro corresponde à força exercida (em N). Este valor é então convertido em aderência pela equação 7, onde F corresponde à força exercida pelo dinamómetro e S a área superficial da peça cerâmica em contato com a cola.

$$Aderência = \frac{F (N)}{S (cm^2)}$$

Equação 7

4.4.2. Ensaio de compressão

Primeiramente são preenchidos pela metade moldes com dimensões de 4x4x16 cm³ e são realizadas 20 “batidas” de forma a espalhar sem compactar, a cola dentro do molde. Seguidamente é preenchido o espaço restante do molde e repetem-se as 20 batidas. Finalmente retira-se o excesso de material, formando uma superfície o mais uniforme possível. A Figura 14 apresenta um molde com provetes para ensaios de compressão.

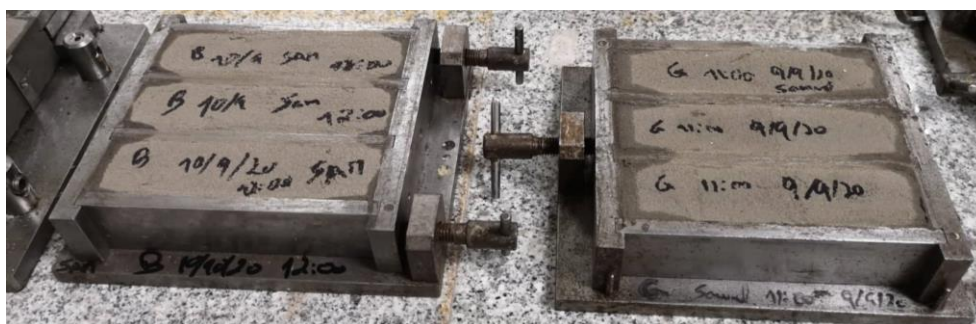


FIGURA 14 - MOLDES 4X4X16 PARA ENSAIOS DE FLEXÃO E COMPRESSÃO

Foram preparados seis provetes de cada formulação, dois provetes para 14 dias, dois para imersão e dois para calor. Os provetes são desmoldados após 3 dias e guardados em ambiente de cura controlado para serem ensaiados após 14 dias. Tal como nos ensaios de aderência, dois provetes após 7 dias de cura à temperatura de 23 °C são imersos em água para serem ensaiados após 21 dias de imersão. Passados 14 dias outros dois provetes são guardados numa estufa a 70 °C e ensaiados ao fim de 14 dias sob ação do calor.

Primeiramente, os provetes são ensaiados à flexão, no entanto estes resultados não são apresentados uma vez que não elevada relevância para a caracterização das argamassas-cola. Deste ensaio resultam duas metades que são usadas para os ensaios à compressão, totalizando 4 provetes para compressão. O ensaio é realizado como se mostra na Figura 15.



FIGURA 15 - ENSAIO MECÂNICO DE COMPRESSÃO

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização dos materiais

5.1.1. Escória 1 – GGBFS

5.1.1.1. Fluorescência e difração de Raios X

A composição química da Escória 1-GGBFS é apresentada na Tabela 15. Óxido de cálcio e sílica são os constituintes mais abundantes neste material. A razão $\frac{CaO}{SiO_2}$ (1,27) comprova o carácter básico deste subproduto. Teores elevados de CaO são benéficos e poderão contribuir para o endurecimento da argamassa, enquanto a presença de sílica amorfa (Figura 16) contribuirá para a reatividade na hidratação ou atividade pozolânica.

TABELA 15 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO, EM ÓXIDOS) DA ESCÓRIA 1-GGBFS OBTIDA POR FRX

| Óxidos | % (peso) | Óxidos | % (peso) |
|--------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| CaO | 44,5 | MnO | 0,25 |
| SiO ₂ | 35,0 | Na ₂ O | 0,22 |
| Al ₂ O ₃ | 9,85 | Ba | 0,06 |
| MgO | 6,56 | Sr | 0,05 |
| SO ₃ | 1,44 | Zr | 0,03 |
| TiO ₂ | 0,72 | P ₂ O ₅ | 0,01 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,44 | | |
| K ₂ O | 0,35 | Perda ao Rubro | 0,53 |

Pelo difratograma da Figura 18, e como era esperado, observa-se que este subproduto é amorfo devido ao processo de arrefecimento e granulação.

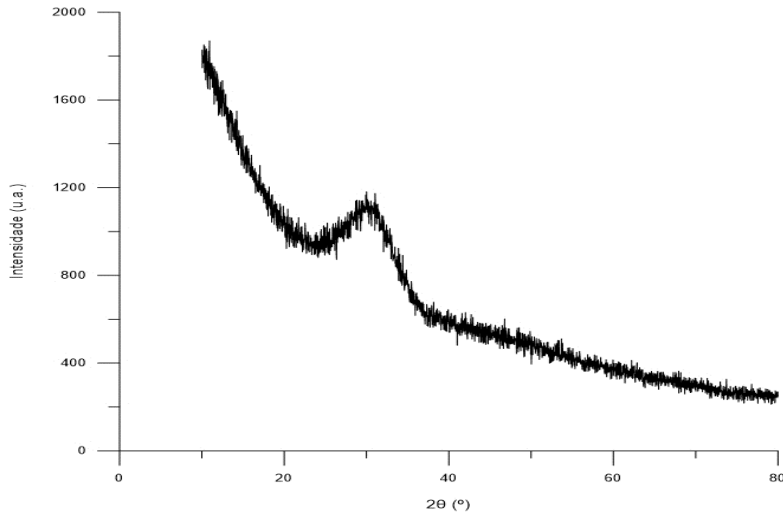


FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO SUBPRODUTO ESCÓRIA 1-GGBFS

5.1.1.2. Área superficial específica (método BET) e distribuição granulométrica

A Escória 1 – GGBFS tem uma área superficial específica de $1,39 \pm 1,07 \text{ m}^2/\text{g}$.

O tamanho médio de partícula para este subproduto é de $8,84 \pm 0,15 \text{ }\mu\text{m}$ e tem uma distribuição apresentada na Figura 17.

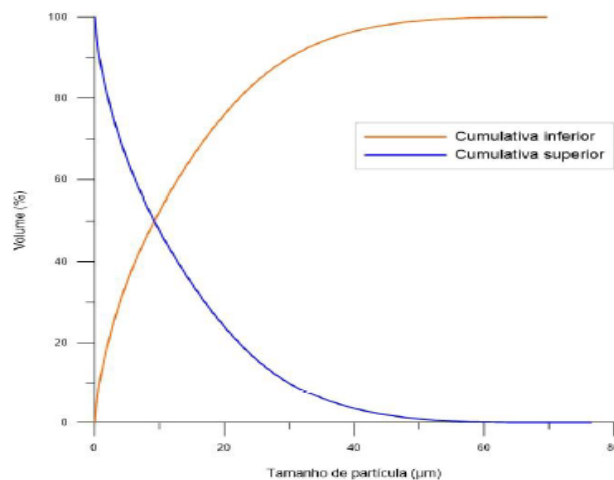


FIGURA 17 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SUBPRODUTO ESCÓRIA 1-GGBFS

5.1.2. Lama de anodização de alumínio (LAC)

5.1.2.1. Fluorescência e difração de Raios X

A composição química da lama obtida por FRX está apresentada na Tabela 16.

TABELA 16 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO, EM ÓXIDOS) DA LAC OBTIDA POR FRX

| Óxidos | % (peso) | Óxidos | % (peso) |
|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| Al ₂ O ₃ | 65,3 | Fe ₂ O ₃ | 0,17 |
| SO ₃ | 17,3 | P ₂ O ₅ | 0,14 |
| Na ₂ O | 10,2 | Sn | 0,08 |
| SiO ₂ | 1,18 | K ₂ O | 0,04 |
| MgO | 0,40 | Zr | 0,03 |
| CaO | 0,32 | TiO ₂ | 0,02 |
| F | 0,22 | Perda ao rubro | 4,49 |

Os resultados apresentados mostram um teor elevado de alumina (65,261%), porém inferior ao esperado (cerca de 90%) considerando os valores obtidos em trabalhos anteriores [1, 56]. O teor de enxofre é elevado (17,30%). O tamanho considerável dos “torrões” de lama, verificados na Figura 8, poderão em parte explicar o elevado valor de enxofre mesmo após calcinação, uma vez que podem dificultar a volatilização do mesmo. A realização de uma pré-moagem da lama antes da calcinação, de forma a reduzir o tamanho dos pedaços da mesma poderá solucionar ou atenuar o teor de enxofre verificado. Além disso o aumento da temperatura de calcinação poderia também ser uma solução, contudo esse aumento pode comprometer o elevado grau de amorfismo, pela formação de novas fases que diminuem a reatividade. Além disso, aumenta os custos de tratamento do material e o dano ambiental (mais energia e emissões). O teor de sódio é relativamente elevado, o que pode gerar a formação de sais na fase de uso ou gerar reações expansivas.

Esta disparidade nos resultados, quando comparados com trabalhos anteriores, poderá ser devida aos seguintes fatores: i) utilização de fornos diferentes; ii) calcinação de uma muito maior quantidade de lamas (que não sofreram etapa de pré-moagem); iii) calcinação efetuada a diferente temperatura (900 ao invés de 800 °C); iv) utilização de lotes de lamas de anodização diferentes.

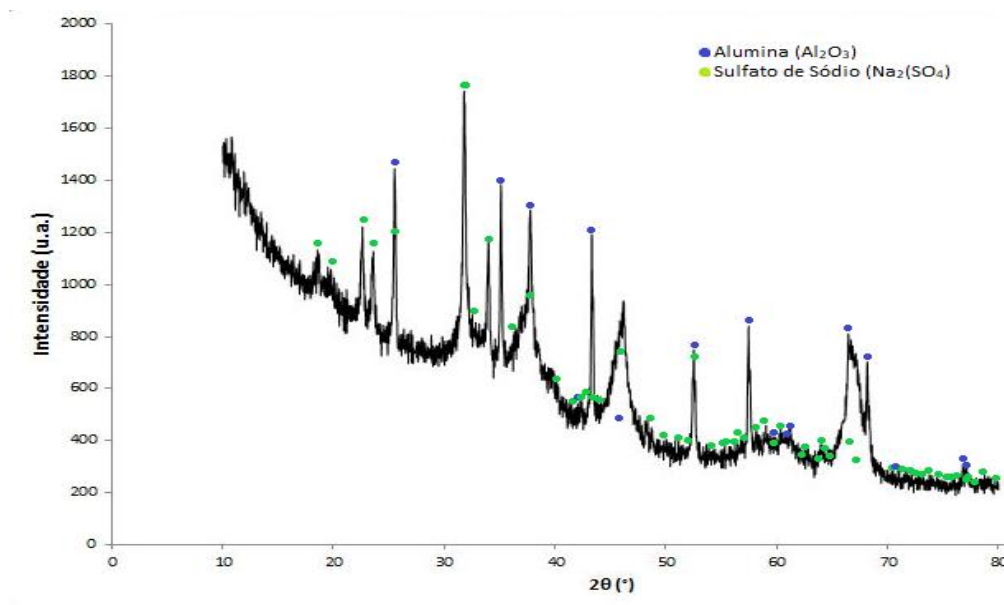


FIGURA 18 - ESPETRO DE DRX DA LAC

O espectro de DRX da LAC (Figura 18) confirma o elevado grau de amorfismo, comprovando que, apesar de apresentar picos característicos de fases de alumina, a calcinação realizada não prejudicou o carácter amorfo da lama, conferindo assim a reatividade pretendida. É também de notar, a presença de picos de sulfato de sódio.

5.1.2.2. Área superficial específica (método BET) e distribuição granulométrica

Após calcinação nas condições referidas, a LAC apresentou uma área superficial específica de $47,98 \pm 2,53 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor é muito semelhante ao de um trabalho anterior [1] ($41,96 \pm 3,36 \text{ m}^2/\text{g}$) mas inferior ao de outro [56] ($64,81 \pm 1,19 \text{ m}^2/\text{g}$).

A Figura 19 apresenta a distribuição granulométrica (cumulativa) da LAC.

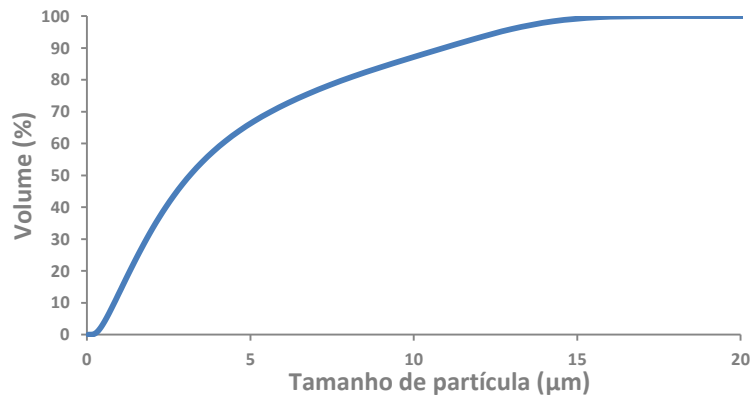


FIGURA 19 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (CUMULATIVA) DA LAC

O tamanho médio de partícula da lama de anodização calcinada é de **3,15 ± 0,02 µm**. Este valor é ligeiramente superior aos obtidos nos trabalhos [1] e [56] ($3,06 \pm 1,22 \mu\text{m}$ e $2,54 \pm 0,20 \mu\text{m}$, respetivamente).

5.1.3. Cinzas da queima de RSU (VS)

5.1.3.1. Fluorescência e difração de Raios X

A Tabela 17 apresenta a composição química (expressa em óxidos) das cinzas volantes VS.

TABELA 17 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO, EM ÓXIDOS) DO RESÍDUO VS

| Óxidos | % (peso) | Óxidos | % (peso) |
|--------------------------------|----------|------------------|----------|
| SiO ₂ | 42,78 | SO ₃ | 1,92 |
| CaO | 19,66 | K ₂ O | 1,63 |
| Al ₂ O ₃ | 6,61 | TiO ₂ | 0,56 |
| Na ₂ O | 5,94 | MnO | 0,08 |
| MgO | 3,02 | Cr | 0,05 |
| P ₂ O ₅ | 2,19 | | |
| Cl | 2,17 | Perda ao rubro | 7,39 |

Tendo em conta caracterizações deste tipo de resíduo disponíveis na literatura [49, 48], as cinzas VS apresentam composição química esperada, sendo maioritariamente constituídas por CaO, SiO₂ e alguma Al₂O₃.

Através da análise do difratograma da Figura 20 percebe-se que as cinzas volantes VS apresentam algum grau de amorfismo mas também picos de carbonato de cálcio, sílica e silicato de cálcio. A presença deste composto, bem como o teor relativamente elevado de cálcio, podem sugerir carácter hidráulico.

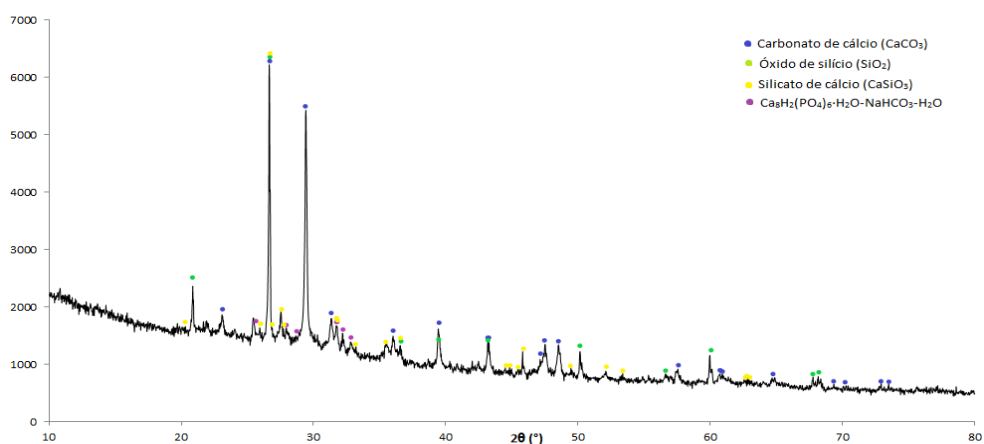


FIGURA 20 - ESPETRO DE DRX DA CINZA VS

5.1.3.2. Distribuição granulométrica

O tamanho médio de partícula das cinzas VS é de $33,38 \pm 0,50 \mu\text{m}$ e a sua distribuição granulométrica está apresentada na Figura 21.

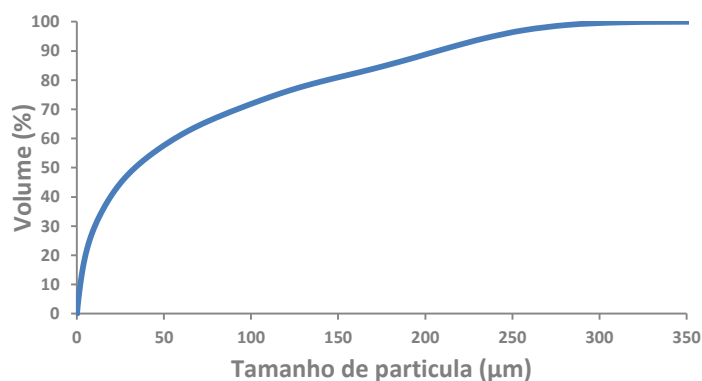


FIGURA 21 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (CUMULATIVA) DO RESÍDUO VS

5.1.4. Cinzas da queima de biomassa (CTB)

5.1.4.1. Fluorescência e difração de Raios X

A composição química deste resíduo é apresentada na Tabela 18. O teor de cálcio é superior a 10%, antevendo-se alguma hidraulicidade que poderá permitir a substituição parcial do Cimento Portland. Por outro lado, não se pode ignorar o teor de compostos alcalinos, nomeadamente de potássio, que podem provocar problemas futuros ao nível de reações expansivas com os agregados (não serão avaliadas neste projeto).

TABELA 18 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO, EM ÓXIDOS) DO RESÍDUO CTB

| Óxidos | % (peso) | Óxidos | % (peso) |
|--------------------------------|----------|------------------|----------|
| SiO ₂ | 36,45 | TiO ₂ | 0,73 |
| CaO | 21,94 | MnO | 0,56 |
| Al ₂ O ₃ | 12,40 | F | 0,07 |
| K ₂ O | 5,46 | Sr | 0,06 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,28 | Ba | 0,04 |
| MgO | 2,90 | Cr | 0,04 |
| SO ₃ | 2,62 | Zr | 0,03 |
| P ₂ O ₅ | 1,43 | Rb | 0,02 |
| Na ₂ O | 1,12 | Zn | 0,02 |
| Cl | 1,09 | Perda ao rubro | 7,70 |

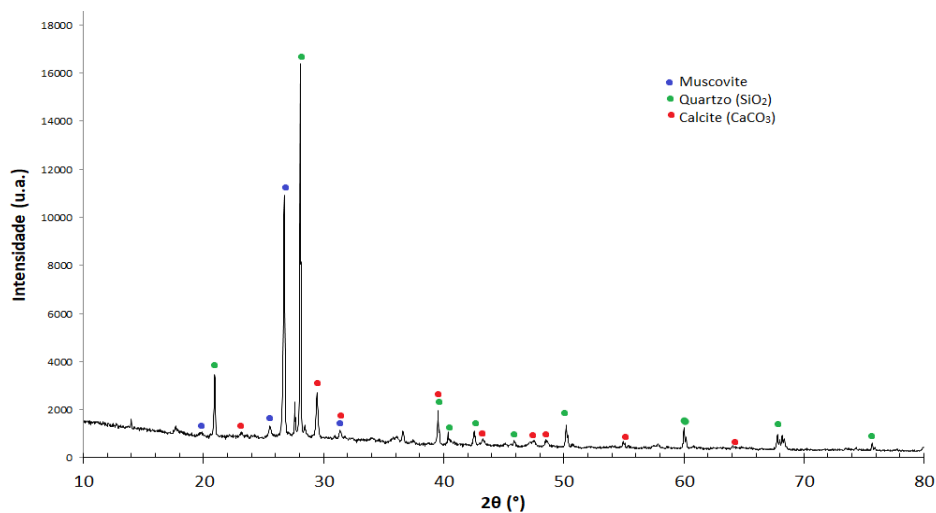


FIGURA 22 - ESPETRO DE DRX DO RESÍDUO CTB

Através da análise do espectro da Figura 22 percebe-se que as cinzas CTB apresentam reflexões características de muscovite, quartzo e calcite, como já esperado.

É perceptível pelo declive do espectro abaixo de $2\theta = 16^\circ$ algum grau de amorfismo, no entanto não muito elevado. Este amorfismo associado ao teor de sílica e alumina presente poderão contribuir para a pozolanicidade do material.

5.1.4.2. Área superficial específica (método BET) e distribuição granulométrica

As cinzas CTB têm uma área superficial específica de $5,04 \pm 0,34 \text{ m}^2/\text{g}$ e um tamanho médio de partícula de $131,40 \pm 9,70 \mu\text{m}$, com uma distribuição apresentada na Figura 23.

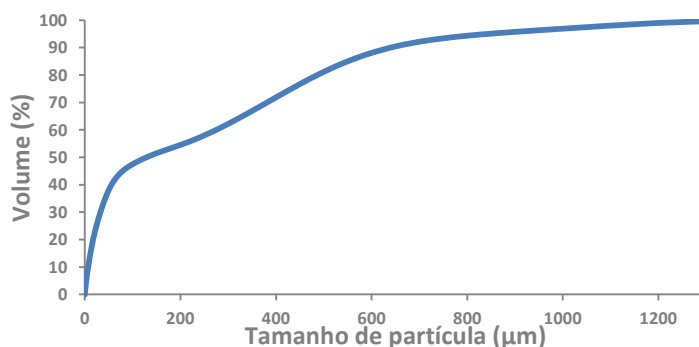


FIGURA 23 -DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (CUMULATIVA) DAS CINZAS CTB

5.1.5. Escória de alumínio (EscAlFr)

5.1.5.1. Fluorescência e difração de Raios-X

A Tabela 19 mostra que este material é composto majoritariamente por CaO , Al_2O_3 e SiO_2 . Como se verifica, o teor em cálcio é considerável, indiciando o potencial hidráulico desta escória. A presença de alumina permitirá fornecer uma fonte da mesma para a ativação da Escória 1-GBBFS, através da formação de etringite, embora seja inferior ao teor verificado na LAC.

TABELA 19 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO, EM ÓXIDOS) DA ESCÓRIA DE ALUMÍNIO ESCALFR

| Óxidos | % (peso) | Óxidos | % (peso) |
|--------------------------------|----------|------------------|----------|
| CaO | 34,40 | V | 0,12 |
| Al ₂ O ₃ | 32,30 | TiO ₂ | 0,08 |
| SiO ₂ | 15,40 | Mo | 0,08 |
| MgO | 9,63 | Cl | 0,02 |
| SO ₃ | 3,48 | Cr | 0,02 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,15 | Ba | 0,02 |
| MnO | 0,35 | Zr | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | 0,35 | | |
| Na ₂ O | 0,28 | | |
| K ₂ O | 0,17 | Perda ao rubro | 0,05 |

Pela observação do espectro da Figura 24 verifica-se que a escória EscAlFr é cristalina, apresentando reflexões correspondentes a aluminato de cálcio (Ca₃(Al₂O₆)). A presença de aluminato de cálcio poderá facilitar a formação de etringite inicial, uma vez que o cálcio presente está já ligado ao alumínio, sendo assim apenas necessário reagir com o sulfato (do gesso adicionado) e água.

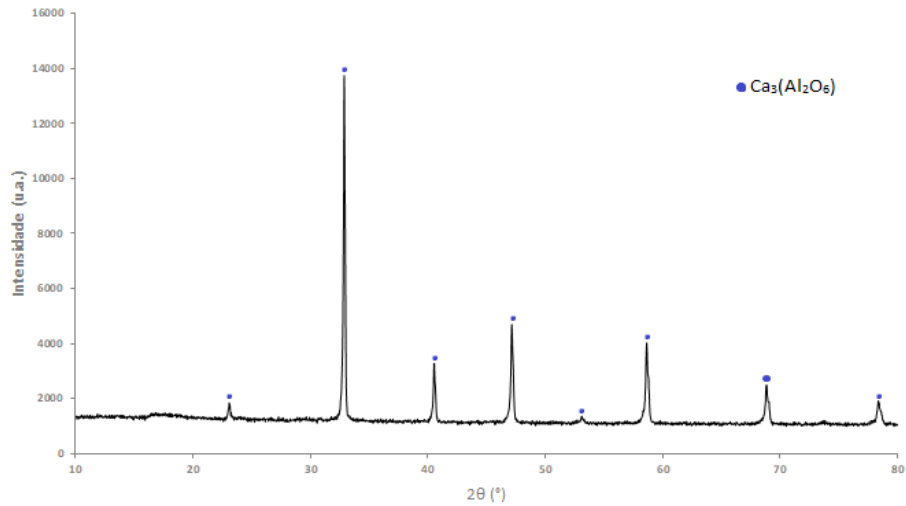


FIGURA 24 - ESPETRO DRX DA ESCALFR

5.1.5.2. Área superficial específica (método BET) e distribuição granulométrica

A escória de alumínio proveniente de França apresenta uma área superficial específica de $1.97 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ bem como um tamanho médio de partícula de $23,16 \pm 0,79 \mu\text{m}$ com uma distribuição apresentada na Figura 25.

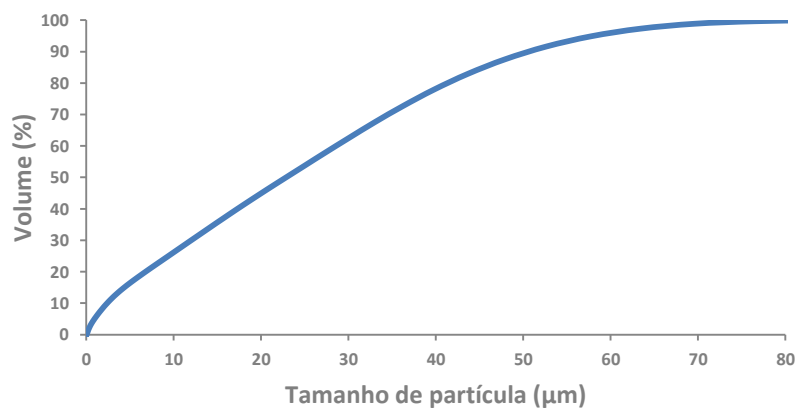


FIGURA 25 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (CUMULATIVA) DO RESÍDUO ESCALFR

5.1.6. Grits

5.1.6.1. Fluorescência e difração de Raio-X

Os lotes usados neste trabalho apresentam uma composição química muito semelhante, como se verifica na Tabela 20 nos dois casos com um elevado teor em óxido de cálcio (aproximadamente 54%).

TABELA 20 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO, EM ÓXIDOS) DOS GRITS L2 E L1

| Grits (2-1mm) L2 | | Grits (<1mm) L1 | |
|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| Óxidos | % (peso) | Óxidos | % (peso) |
| CaO | 53,82 | CaO | 53,78 |
| Na ₂ O | 1,70 | Na ₂ O | 1,66 |
| SiO ₂ | 0,50 | SiO ₂ | 0,62 |
| SO ₃ | 0,41 | MgO | 0,47 |
| MgO | 0,40 | Al ₂ O ₃ | 0,38 |
| Al ₂ O ₃ | 0,34 | P ₂ O ₅ | 0,36 |
| P ₂ O ₅ | 0,24 | SO ₃ | 0,28 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,12 | Fe ₂ O ₃ | 0,11 |
| K ₂ O | 0,09 | K ₂ O | 0,083 |
| Cl | 0,03 | Cl | 0,022 |
| TiO ₂ | 0,014 | Sr | 0,012 |
| Sr | 0,012 | TiO ₂ | 0,011 |
| Perda ao rubro | 42,32 | Perda ao rubro | 42,20 |

A Figura 26 apresenta os espectros de DRX dos dois lotes estudados neste projeto. Nestes verifica-se, como era expectável, a presença de carbonato de cálcio. No entanto verificam-se também diferenças nos dois lotes. L2 contém carbonato de cálcio hidratado bem como carbonato de sódio hidratado, fases não detetadas em L1. Além disso, L2 apresenta picos de sulfito de sódio, ao invés de sulfato de sódio no L1. É de salientar também que L1 mostra a presença de sulfato de cálcio hidratado (gesso), o que não se verifica em L2. O estudo realizado não permite aferir acerca das causas para as diferenças a nível mineralógico entre os dois lotes.

A presença de carbonato de cálcio, associado ao elevado teor de CaO, e o elevado grau de cristalinidade observado nos espectros de DRX são bons indícios para a utilização deste resíduo como agregado pois apresentam propriedades de materiais inertes. Por outro lado, a presença de sulfatos de sódio e de cálcio pode ser prejudicial e provocar reações com a parte ligante das argamassas.

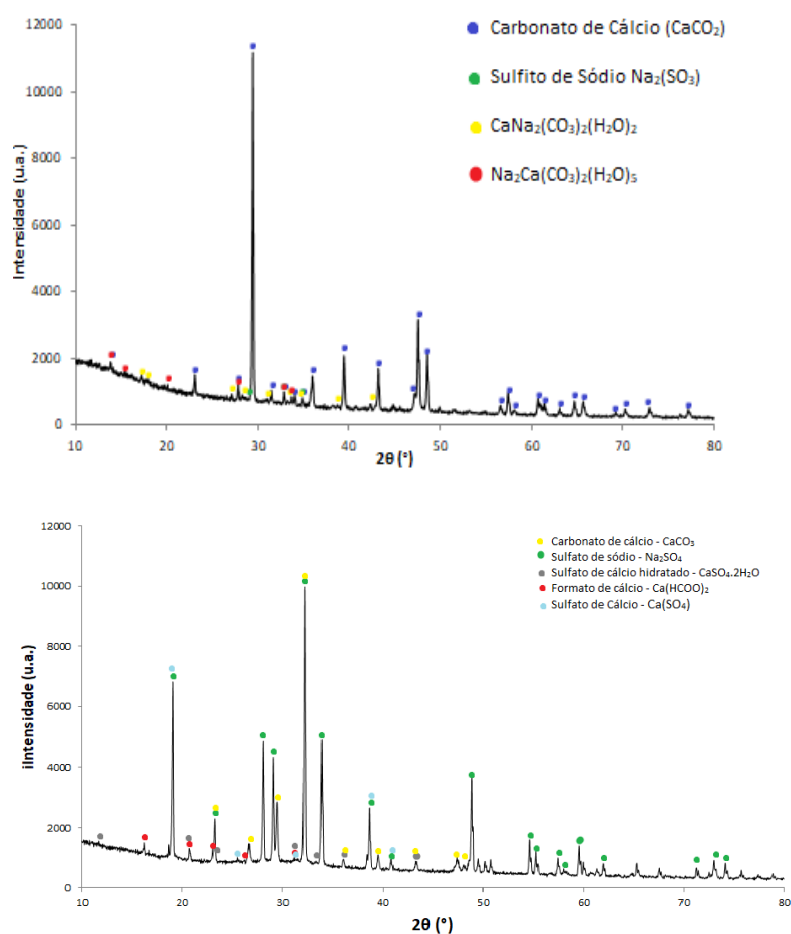


FIGURA 26 - ESPETROS DOS GRITS L2 (CIMA) E L1 (BAIXO)

5.1.6.2. Distribuição granulométrica

O tamanho médio de partícula para os Grits L2 é de $1467,00 \pm 5,00 \mu\text{m}$ e para os Grits L1 é de $585,40 \pm 3,50 \mu\text{m}$ e as suas distribuições granulométricas (cumulativas) são apresentadas na Figura 27.

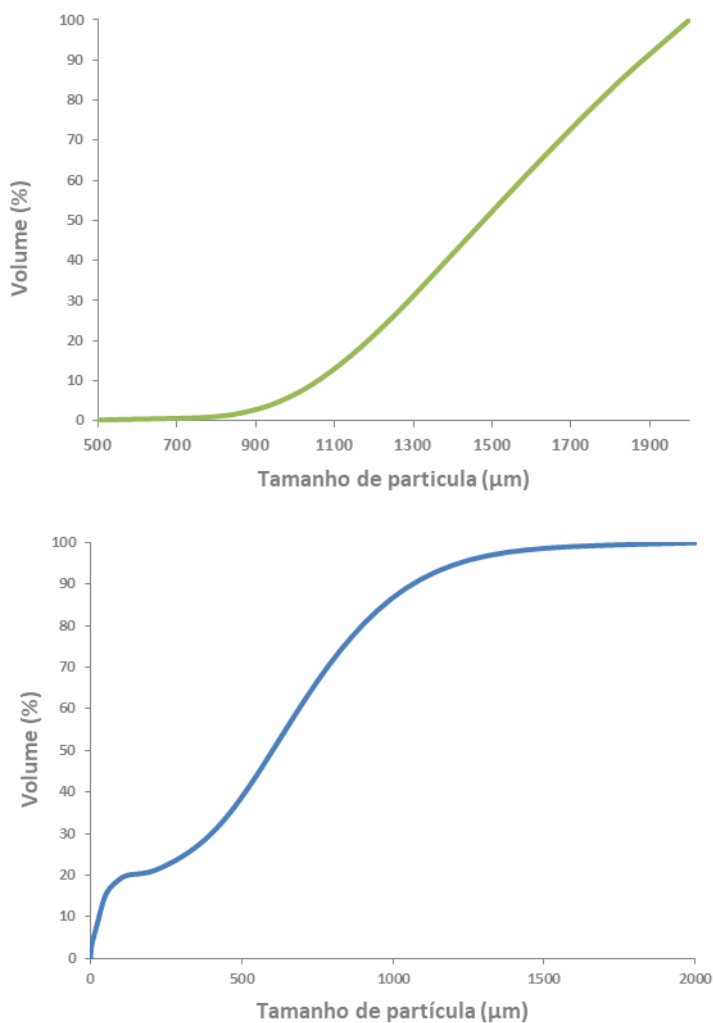


FIGURA 27 - DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DOS GRITS L2 (CIMA) E GRITS L1 (BAIXO)

5.1.7. Resumo da caracterização dos materiais usados

A Tabela 21 permite fazer a comparação dos resíduos/subprodutos em estudo quanto às suas propriedades.

Quando se comparam as cinzas CTB com as cinzas VS, percebe-se que o teor em CaO é semelhante. Por outro lado, o teor em sílica é cerca de 5% superior nas cinzas VS. Ambas as cinzas apresentam algum amorfismo, sendo mais pronunciado nas cinzas VS (pela observação dos respectivos espectros de DRX). O maior teor em sílica nas VS associado ao amorfismo poderá indicar um caráter pozolânico mais significativo deste resíduo. É do mesmo modo importante frisar que a reatividade é também condicionada pelo tamanho de partícula e área superficial específica. Quanto menor o tamanho de partícula e maior a área superficial, mais reativo pode ser o material. Relativamente ao tamanho de partícula, as cinzas VS apresentam um tamanho médio significativamente inferior às CTB. No que concerne à área superficial específica não se determinou a mesma nas cinzas VS e por isso não é possível retirar conclusões acerca das mesmas quando comparada com as cinzas CTB.

Comparando a LAC com a EscAlFr, verifica-se uma diferença muito significativa ao nível da composição química. O teor em alumina é muito superior na LAC, sendo assim uma fonte de alumina mais rica para a ativação da Escória 1. Por outro lado, a EscAlFr, tem um teor significativo de CaO, sendo que o cálcio está ligado ao alumínio na forma de aluminato de cálcio ($C_3(Al_2O_6)$) podendo não só facilitar a formação de etringite inicial mas também apresentar um caráter hidráulico. Em contrapartida, a LAC tem um tamanho médio de partícula inferior e uma área superficial específica bastante superior. Para complementar, a LAC é consideravelmente amorfa, o contrário da EscAlFr que apresenta um difratograma muito cristalino. Estes dados indicam uma maior reatividade por parte da LAC.

TABELA 21 - RESUMO DA CARATERIZAÇÃO DOS MATERIAIS USADOS

| Resíduos e/ou subprodutos | Composição química (%) | Composição mineralógica | Tamanho médio de partícula (μm) | Área superficial específica (m^2/g) | Humidade (%) |
|-------------------------------|--|--|--|---|--------------|
| Escória 1 - GGBFS | SiO ₂ – 35,00 CaO – 44,50 Fe ₂ O ₃ – 0,44 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Amorfa | 8,84 ± 0,15 | 1,39 ± 1,07 | - |
| LAC | Al ₂ O ₃ – 65,26 SO ₃ – 17,30 Na ₂ O – 10,21 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Alumina ▪ Sulfato de sódio | 3,15 ± 0,02 | 47,98 ± 2,53 | 2,53 ± 0,16 |
| CTB | SiO ₂ – 36,45 CaO – 21,94 Al ₂ O ₃ – 12,40 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Moscovite ▪ Quartzo ▪ Calcite | 131,40 ± 9,70 | 5,04 ± 0,34 | 0,73 ± 0,01 |
| VS | SiO ₂ – 42,78 CaO – 19,66 Al ₂ O ₃ – 6,61 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Carbonato de cálcio ▪ Sílica ▪ Silicato de cálcio | 33,38 ± 0,50 | - | 1,49 ± 0,09 |
| EscALFr | Al ₂ O ₃ – 32,30 SO ₃ – 15,40 CaO – 34,40 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ca₃(Al₂O₆) | 23,16 ± 0,79 | 1,97 ± 0,05 | 0,14 ± 0,01 |
| Grits (2-1mm) lote 2 | CaO – 53,82 Na ₂ O – 1,70 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Carbonato de cálcio ▪ Sulfito de sódio ▪ Carbonato de sódio hidratado ▪ Carbonato de cálcio hidratado | 1467,00 ± 5,00 | - | 3,15 ± 0,08 |
| Grits (<1mm) lote 1 | CaO – 53,78 Na ₂ O – 1,66 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Carbonato de cálcio ▪ Sulfato de sódio ▪ Sulfato de cálcio hidratado ▪ Formato de cálcio ▪ Sulfato de cálcio | 585,40 ± 3,50 | - | 7 ± 0,01 |

5.2. Argamassas-cola à base de ligante ecológico

5.2.1. Validação do ligante

Neste tópico apresenta-se o valor de resistência à compressão de provetes preparados com o ligante estudado em [1, 56] com 48 horas de cura, incorporando a nova LAC, comparando com os valores obtidos nos referidos trabalhos.

TABELA 22 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO LIGANTE FA APÓS 48H DE CURA EM COMPARAÇÃO COM TRABALHOS ANTERIORES

| Trabalho | Resistência à compressão (MPa) |
|---------------|--------------------------------|
| Este trabalho | $8,78 \pm 2,82$ |
| [1] | $8,00 \pm 0,50$ |
| [56] | $\sim 8,00$ |

Pela análise da Tabela 22 percebe-se a proximidade dos valores das resistências mecânicas obtidos nos diferentes trabalhos. No caso atual, o valor é até superior aos restantes, no entanto deve-se ter também em consideração o desvio padrão maior. Contudo, todos estão sempre acima de 5 MPa após 48 horas de cura. Este resultado comprova e valida a utilização do novo lote de LAC e a reprodutibilidade da incorporação deste resíduo para o desenvolvimento do ligante para argamassas ecológicas.

5.2.2. Propriedades do amassado

Após validação do ligante, procedeu-se ao estudo de formulações de argamassas-cola Eco 1, Eco 2 e Eco 7, cujas propriedades no estado fresco estão indicadas na Tabela 23.

TABELA 23 - PROPRIEDADES DO AMASSADO DAS FORMULAÇÕES ECO 1, ECO 2 E ECO 7

| | Eco 1 | Eco 2 | Eco 7 |
|--|--------------|--|---|
| Água (%) | 23,5 | 23,0 | 21,0 |
| Tempo de presa 22°C (horas) | <24 | 24 | <24 |
| Tempo de presa 5°C (horas) | 24-48 | 48-72 | 24-36 |
| Trabalhabilidade | Boa | Boa (mas menos goma comparado com a Eco 1) | Razoável (goma aceitável, mas menor comparativamente com a Eco 1) |

Pela análise da Tabela 23, verifica-se que o tempo de presa de todas as formulações a 22 °C é inferior ou igual a 24 horas, respeitando a gama de valores pretendida pela empresa. Quanto ao tempo de presa a 5°C, verifica-se um aumento na formulação Eco 2 em relação à Eco 1, sendo superior a 48 horas e inferior a 72 horas. Estes resultados permitem concluir que a substituição de EscAlFr por LAC causa retardamento da presa, principalmente a baixas temperaturas. Estes resultados estão em linha com trabalhos anteriores, que sugeriram que a substituição de uma escória de alumínio por lama de anodização de alumínio retarda significativamente o fim de presa [17]. Para haver formação de etringite é necessário que haja no sistema cálcio, alumínio, sulfato e água. A EscAlFr, por ter um elevado teor de cálcio, estando já ligado ao alumínio na forma de aluminato de cálcio, verificado por DRX, pode promover uma formação de etringite inicial mais rápida, quando comparada com a LAC, onde todos estes compostos estão separados. Relativamente à formulação Eco 7, onde se fez a substituição de 15% da areia por grits (2-1mm), o tempo de presa a 5 °C é inferior à referência. Por outro lado, a substituição da areia por grits provoca uma diminuição da trabalhabilidade, apresentando-se razoável mas com menos goma de ligação que a referência. A Eco 2 também apresenta menor trabalhabilidade em relação à referência.

5.2.3. Resultados dos ensaios mecânicos e propriedades físicas

A Figura 28 apresenta os resultados dos ensaios de tração perpendicular (aderência), resistência à compressão, densidade e absorção de água das formulações à base de ligante ecológico.

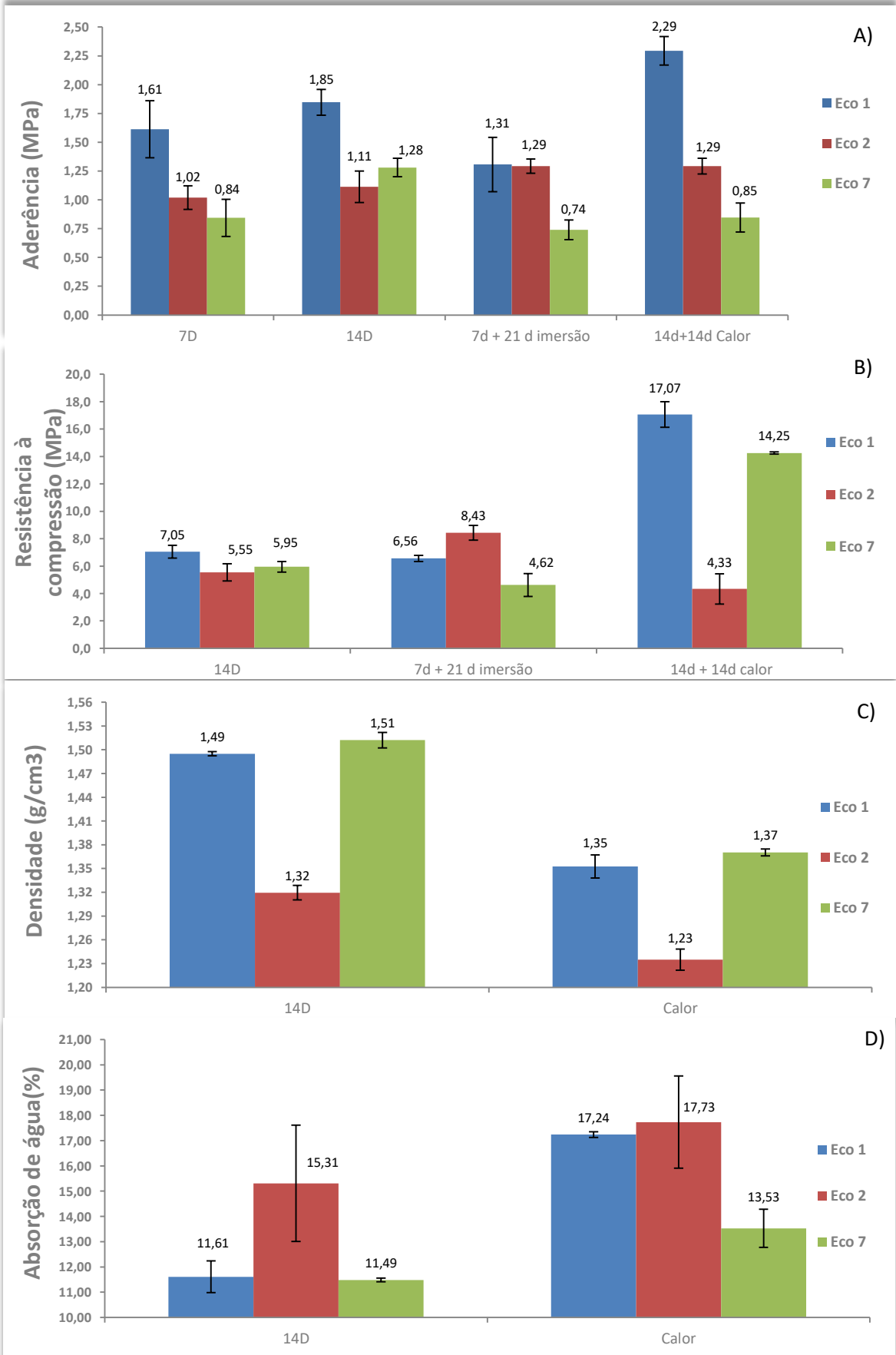


FIGURA 28 - RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS E PROPRIEDADES FÍSICAS DAS ARGAMASSAS À BASE DE LIGANTE ECOLÓGICO. A) ADERÊNCIA; B) RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO; C) DENSIDADE; D) ABSORÇÃO DE ÁGUA

TABELA 24 - TIPO DE ROTURA DAS FORMULAÇÕES À BASE DE LIGANTE ECOLÓGICO

| Rotura | Eco 1 | Eco 2 | Eco 7 |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 7 dias | 5%CF-A | 50%CF-A | 100%AF-T |
| | 95%AF-T | 50%AF-T | |
| 14 dias | 5%CF-A | 80%CF-A | 100%AF-T |
| | 95%AF-T | 20%AF-T | |
| Imersão | 5%CF-A | 50%CF-A | 100%AF-T |
| | 95%AF-T | 50%AF-T | |
| Calor | 40%CF-S | 20%CF-A | 100%AF-T |
| | 50%CF-A | | |
| | 10%AF-T | 80%AF-T | |

Pela análise da Figura 28 constata-se uma tendência de aumento das aderências da amostra de referência (Eco 1) com o tempo de cura, exceto na imersão. Dos 7 para os 14 dias há um aumento de 15% e dos 14 dias para o calor um aumento de 24%. Quando a aderência é testada após 7 dias de cura mais 21 dias em imersão em água verifica-se uma acentuada diminuição da aderência, para valores inferiores (19%) aos medidos após 7 dias de cura. Estes resultados sugerem degradação das propriedades da argamassa quando em contacto com a água, possivelmente devido a fenómenos de dissolução de algumas fases e também por potencial hidrólise do polímero.

Com Eco 2 também se verifica aumento dos valores de aderência dos 7 dias para os 14 dias (9%) e dos 14 dias para o calor (16%). Curiosamente, nesta composição, ao contrário do que se tinha verificado para a composição de referência, observa-se um aumento da aderência, em 26%, após imersão em água e comparativamente com o valor medido após 7 dias de cura, obtendo-se um valor idêntico à formulação de referência (~ 1,3 MPa).

Estes resultados permitem tirar algumas conclusões acerca da substituição da EscAlFr pela LAC. A formação de etringite inicial mais rápida, como referido, bem como

a possibilidade da EscAlFr apresentar hidráulidade devido à hidratação dos compostos de silicatos de cálcio e de algum aluminato de cálcio remanescente à formação de etrigite pode, em parte, explicar os superiores valores de aderência da argamassa Eco 1, bem como o aumento nos vários estágios de cura (exceto após imersão) ser mais significativo do que na Eco 2. O estudo realizado não permite concluir acerca do decréscimo da aderência na imersão da Eco 1 e são necessários estudos complementares para tal. Contudo é possível verificar que nas formulações que contêm EscAlFr (referência e Eco 7, as aderências em imersão diminuem em relação aos 7 dias, o que não sucede quando é utilizada LAC.

A formulação Eco 7 apresenta aumento de aderência dos 7 para os 14 dias (de 52%), contudo dos 7 dias para a imersão diminui 12% e dos 14 dias para o calor diminui 34%. A lixiviação ou solubilização de algumas fases pode justificar a degradação por imersão. Também o calor afeta a estabilidade do material. Quando comparada com a referência, claramente se pode verificar que os resultados de aderência são significativamente inferiores. Os grits têm natureza calcária e podem conter fases de menor estabilidade, em especial sais de sódio identificados por FRX e DRX. Além disso, estudos internos realizados na Saint-Gobain, Weber S.A. mostram a tendência para diminuição das aderências quando são usados agregados à base de carbonatos, em relação a misturas com agregados siliciosos. O motivo ainda não é muito claro e carece de mais estudo.

No que concerne ao tipo de rotura, a Eco 1 rompeu de forma maioritariamente adesiva entre o ladrilho e a cola (AF-T), exceto no calor onde apresenta também rotura coesiva, quer no suporte quer na cola. A Eco 2 apresenta uma rotura tanto coesiva (CF-A) como adesiva (AF-T) aos 7 dias e na imersão, rotura maioritariamente coesiva (CF-A) aos 14 dias e de tipo maioritariamente adesivo (AF-T) no calor. Já na Eco 7 a rotura foi sempre 100% adesiva (AF-T) em todas as formas de cura. À parte da cura em calor, é a formulação Eco 2 que apresenta o melhor tipo de rotura. Seria de esperar que quanto maior a aderência, mais coesiva seria a rotura, no entanto este fenómeno não se verifica em todas as formulações.

Relativamente à resistência em compressão, verifica-se que aos 14 dias, a referência apresenta um valor ligeiramente superior ao das restantes formulações. A Eco 2 apresenta um valor próximo da Eco 7, no entanto inferior (5,55 vs 5,95 MPa). Verifica-se aqui também a diminuição das resistências à compressão dos 14 dias para a imersão, nas formulações com EscAlFr (Eco 1 e Eco 7) e o oposto na formulação com LAC (Eco 2), sendo a última a formulação com maior resistência nesta condição de hidratação. Já com cura sob calor a situação inverte-se, apresentando Eco 2 a menor resistência (4,33 MPa), significativamente abaixo da referência (17,07 MPa) e da Eco 7 (14,25 MPa).

A substituição da areia por grits não afetou significativamente a resistência à compressão do sistema nos 14 dias e no calor. Perante esforços de compressão a compacidade do material é o fator preponderante. Considerando as densidades e valores de absorção de água, a referência e a Eco 7 estão muito próximas. As pequenas diferenças nestas formulações podem-se dever ao fato dos grits serem um material menos denso e resistente que as areias comerciais.

Em todas as formulações verifica-se diminuição de densidade dos 14 dias para o calor, de aproximadamente 10% na Eco 1 e Eco 7 e 7% na Eco 2. Esta diminuição é devida à perda de água não comprometida nas ligações estabelecidas.

Em suma, pode-se concluir que a utilização do ligante estudado em [1] para a formulação de argamassas, a nível de resistência mecânica, é viável, embora garanta menor desempenho que a argamassa de referência. Ainda assim, é importante salientar que a composição química da LAC é significativamente diferente da EscAlFr e, como tal, a comparação direta entre composições deve ser efetuada com cuidado. Estudos mais aprofundados sobre as fases formadas e as diferenças microestruturais serão fundamentais para esclarecer as diferenças. Os valores de aderência atingidos são sempre superiores aos mínimos requeridos para uma cola C2. No que diz respeito à incorporação de grits, não há benefícios ao nível dos valores de aderência obtidos, existindo perda notória de desempenho. Contudo, os valores obtidos permitem cumprir os requisitos de uma cola C1.

5.3. Argamassas-cola com substituição de 50% de Cimento Portland

5.3.1. Propriedades do amassado

A Tabela 25 apresenta as propriedades no estado fresco de formulações com substituição de 50% de cimento Portland, nomeadamente a percentagem de água de amassado, o tempo de fim de presa à temperatura de 22 °C, tempo de fim presa à temperatura de 5°C e trabalhabilidade do amassado.

TABELA 25 - PROPRIEDADES DO AMASSADO DAS FORMULAÇÕES A, B, G, H E OPC35VS

| | A | B | G | H | OPC35VS |
|--|----------|----------|--|----------------|----------------|
| %água | 22 | 22 | 24,5 | 24,5 | 23,5 |
| Tempo de presa 22°C (horas) | 18 | 9 | 11 | 11 h 45 min | 24-48 |
| Tempo de presa 5°C (horas) | 24-48 | >72 | 24-48 | 24-48 | >48 |
| Trabalhabilidade | Boa | Boa | Razoável (falta goma de ligação) | Boa | Boa |

Pela Tabela 25 é perceptível que a substituição do cimento por CTB diminui o tempo de fim de presa à temperatura ambiente, em alguns casos substancialmente. No caso do sistema OPC35VS as cinzas VS têm o efeito oposto, atrasando a presa. Já à temperatura de 5 °C não se verifica essa diferença em relação à referência com as cinzas CTB e apresentam um tempo inferior à formulação B. Estes resultados não são fáceis de explicar, pelo menos com base na composição química das cinzas, uma vez que as geradas na queima de RSU são mais ricas em CaO e apresentam silicato de cálcio.

A otimização (diminuição) da quantidade de éter de celulose (formulações G e H) provocou aumento na percentagem de água de amassadura. Isto deve-se ao fato de

a celulose ter um papel não só de retardação da presa, mas também de conferir goma de ligação ao sistema. Esta alteração no teor de celulose pode explicar também a trabalhabilidade obtida com a formulação G, em que faltou goma de ligação.

5.3.2. Resultados dos ensaios mecânicos e propriedades físicas

A Figura 29 apresenta os resultados dos ensaios de tração perpendicular (aderência), resistência à compressão, densidade e absorção de água das formulações com 50% de substituição de cimento Portland pelas cinzas.

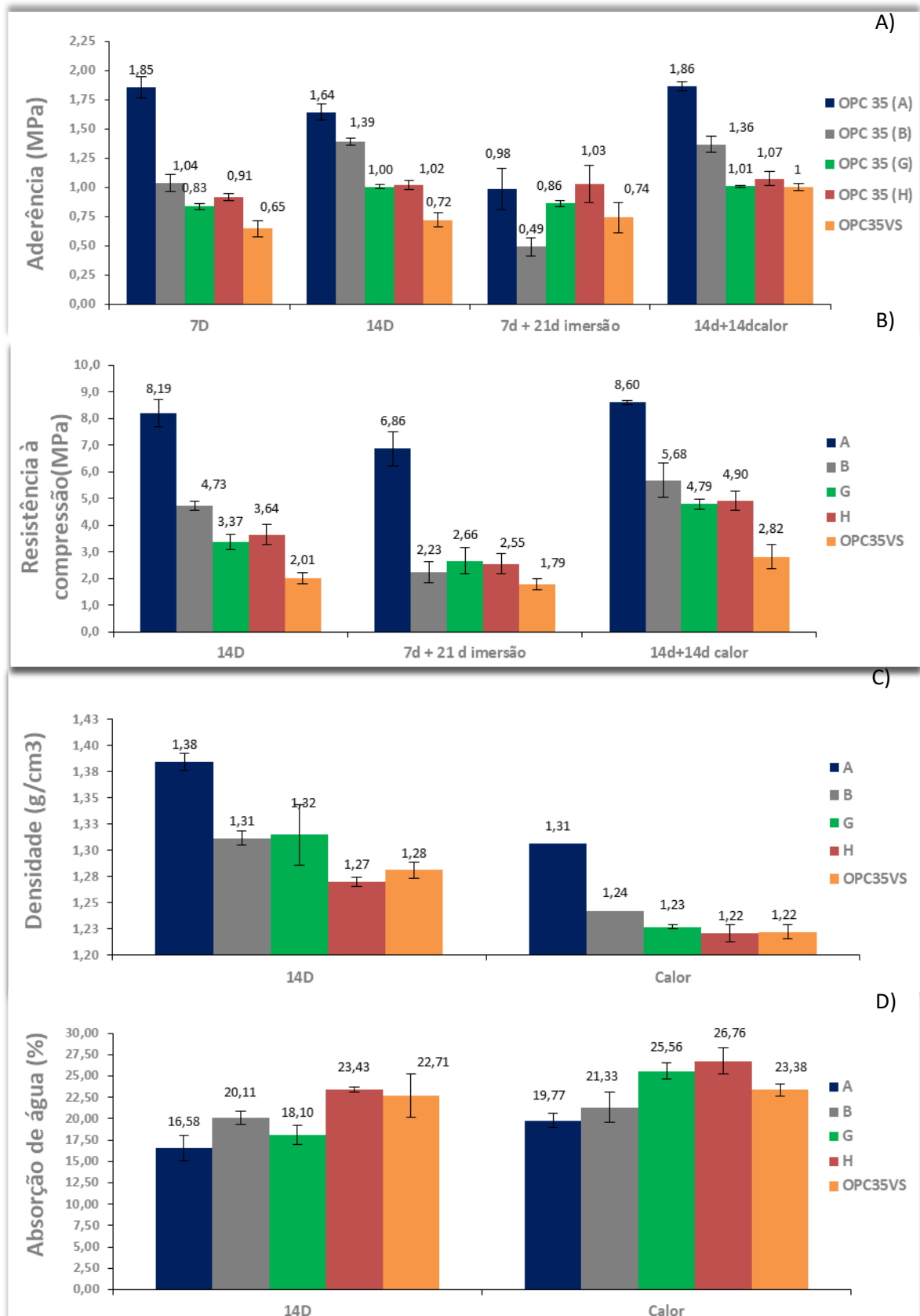


FIGURA 29 - RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS E DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS ARGAMASSAS COM 50% DE SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO PORTLAND. A) ADERÊNCIA; B) RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO; C) DENSIDADE; D) ABSORÇÃO DE ÁGUA

TABELA 26 - TIPO DE ROTURA DAS FORMULAÇÕES COM 50% SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

| Rotura | A | B | G | H | VS |
|----------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 7 dias | 70%CF-A | 70%CF-A | 50%CF-A | 50%CF-A | 90%CF-A |
| | 30%AF-T | 30%AF-T | 50%AF-T | 50%AF-T | 10%AF-T |
| 14 dias | 60%CF-A | 100% CF-A | 50%CF-A | 50%CF-A | 90%CF-A |
| | 40%AF-T | | 50%AF-T | 50%AF-T | 10%AF-T |
| Imersão | 80%CF-A | 70%CF-A | 30%CF-A | 30%CF-A | 35%CF-A |
| | 20%AF-T | 30%AF-T | 70%AF-T | 70%AF-T | 65%AF-T |
| Calor | 95%CF-A | 95%CF-A | 50%CF-A | 50%CF-A | 60%CF-A |
| | 5%AF-T | 5%AF-T | 50%AF-T | 50%AF-T | 40%AF-T |

A formulação de referência (A), ao contrário do que seria de esperar, sofre uma redução de 11% nos valores de aderência dos 7 para os 14 dias de cura. A diminuição dos 7 dias para imersão é de cerca de 47%. Por outro lado, dos 14 dias para o calor verifica-se aumento de 13%, ficando ligeiramente acima do valor dos 7 dias de cura.

No caso da formulação B verifica-se um aumento da aderência dos 7 para os 14 dias (de 34%), mas novamente diminuição drástica dos 7 dias para imersão (de 53%). Com cura ao calor, verifica-se uma pequena diminuição (2%).

As formulações G e H apresentam comportamentos em tração perpendicular semelhantes entre si. Ambas têm um aumento dos 7 dias para os 14 dias e dos 14 dias para o calor, sendo mais pronunciado na H. Contrariamente às formulações anteriores, a G e H não sofrem diminuição da aderência dos 7 dias para a imersão, pelo contrário, têm um aumento de 3,6 e 13 %, respetivamente.

Através desta primeira análise pode-se concluir que o teor de éter de celulose influencia significativamente a aderência em imersão das argamassas, uma vez que em A e B se verificou acentuada diminuição. Pelo contrário, quando o teor deste adjuvante diminui (formulação G), previne-se a diminuição da aderência comparativamente com a condição de cura sem imersão, verificando-se mesmo um pequeno aumento. O éter de celulose, sendo um material retardador de presa, poderá estar a diminuir a

aderência em imersão. Além disso, sendo um material orgânico, pode ter tendência para sofrer degradação em água, o que pode explicar os resultados obtidos. Por outro lado, a diminuição do teor de éter de celulose provocou também uma diminuição da aderência aos 7 e 14 dias e sob calor. Esta tendência pode dever-se ao aumento do teor de água de amassadura (2,5 %) para ajustar a trabalhabilidade das misturas. A razão água/ligante é um dos fatores mais importantes que afetam as propriedades mecânicas das argamassas e betões.

As composições nas quais se efetuou a substituição de cimento Portland por cinzas CTB apresentam redução significativa (44% na B, 55% na G e 51% na H) da aderência aos 7 dias de hidratação em relação à referência (A). Contudo, após 14 dias de cura em ambiente controlado as diferenças são significativamente atenuadas (p.ex. A = 1,64 MPa vs. B = 1,39 MPa), o que sugere que as cinzas volantes hidratam mais lentamente que o cimento.

Com imersão verifica-se uma diminuição da aderência da formulação B, para valores inferiores ao mínimo exigido para uma cola C1. O ajuste da celulose na formulação G permitiu amenizar a perda de aderência por imersão em relação à referência, já ultrapassando consideravelmente o valor mínimo exigido para uma cola C1. A formulação H, que possui Escória 1-GGBFS, mostra superior aderência em todas as condições de cura relativamente a G. Merece realce o comportamento em imersão, uma vez que os valores de aderência são semelhantes ou até superiores à referência, provando que a introdução da escória pode aumentar a aderência em ambientes submersos em água. É também de notar que a formulação H já apresenta valores de aderência muito próximos ou superiores a 1 MPa ao fim de 14 dias e após 28 dias, quer em calor quer na imersão.

Na cura com calor verifica-se novamente grande diferença entre a utilização de cimento e cinzas. Com cimento as reações de hidratação continuam a decorrer, já com cinzas volantes a cinética parece muito lenta.

A substituição de 50% de cimento Portland por cinzas VS (formulação OPC35VS), teve por base a formulação B. Verificou-se aumento da aderência, em 11% dos 7 para os 14 dias, de 14% dos 7 dias para a imersão, e de 39% dos 14 dias para o

calor. Contrariamente às restantes formulações que também não tiveram ajuste de celulose (A e B), não se verifica diminuição da aderência na imersão, pelo contrário. Relativamente a todas as formulações, esta tem uma aderência inferior aos 7 e 14 dias. No entanto, após imersão desenvolve superior aderência à da formulação B e aproxima-se dos valores das formulações G e H no calor. Em todas as condições de cura esta formulação apresenta valores acima de 0,50 MPa, o mínimo exigido a uma argamassa-cola C1.

Quanto ao tipo de rotura, a referência destaca-se de forma predominantemente coesiva (CF-A). O mesmo sucede com a B. Já as formulações G e H mostram rotura de tipo coesivo (CF-A) ou adesivo (AF-T) em todas as condições de cura, exceto na de imersão onde é maioritariamente adesiva. Finalmente, a formulação OPC35VS apresenta rotura maioritariamente coesiva (CF-A) nos 7 e 14 dias e no calor, tendo rotura maioritariamente adesiva (AF-T) após imersão. Aos 7 dias, são as formulações A e B que apresentam o melhor resultado para tipo de rotura (70% CF-A /30% AF-T) e aos 14 dias verifica-se que é a formulação B que apresenta o melhor resultado (100% CF-A). Em imersão a formulação referência tem o melhor tipo de rotura (80% CF-A /20 % AF-T) e por fim, no calor, novamente as formulações A e B destacam-se com roturas 95 % CF-A /5% AF-T).

Quanto às resistências à compressão, seguem a mesma evolução das aderências, sendo a formulação mais resistente a de referência, seguida da formulação B nos 14 dias e no calor. Novamente, esta apresenta uma redução muito significativa quando submersa em água, sendo também inferior às formulações G e H.

A análise da densidade e absorção de água das amostras permite aferir o seu grau de compacidade. Há uma relação direta entre compacidade e desempenho mecânico: de modo geral, material menos poroso apresenta aderência e resistência à compressão superiores. Há, no entanto, exceções: a formulação H é menos densa que a G após 14 dias ou curada sob calor, mas possui superior resistência mecânica. Deve-se provavelmente à diminuição da quantidade de areia, por se adicionar escória, uma vez que a areia é um material mais denso. Observa-se também que existe uma evolução, tanto na densidade como na porosidade, dos 14 dias para o calor em todos

os casos, diminuindo a densidade e por consequência aumentando a absorção de água. Esta evolução é devida à perda de água, por secagem.

Em suma, à parte a formulação B, que na imersão apresenta aderência inferior ou próxima de 0,50 MPa, todas as outras formulações são, ao nível de aderência, viáveis como argamassa-cola C1. Por outro lado, a versão H pode ser classificada como C2.

6. Conclusões

Em primeiro lugar, foi possível comprovar a aptidão do ligante previamente desenvolvido em [1] em formulações de argamassa-cola C2 e C1. Entre as duas fontes de alumínio testadas como ativador do processo de hidratação, lama de anodização e escória, verificou-se melhor desempenho com o uso do segundo resíduo. As propriedades mecânicas avaliadas (aderência e resistência à compressão) foram superiores em praticamente todas as condições de cura. Só no caso de cura por imersão (21 dias) após 7 dias em ambiente controlado (23 °C e 50 % Hr), a argamassa formulada com LAC apresentou desempenho semelhante ao da que continha escória, revelando o potencial da lama de anodização em certas aplicações específicas. O carácter vítreo da escória, assim como o superior teor de cálcio nela presente, podem justificar o seu superior desempenho.

Sendo a lama gerada numa empresa da região, enquanto a escória testada é produzida em França, deve ter utilização privilegiada pela Saint-Gobain Weber de Aveiro. Pode-se tentar melhorar a reatividade da lama, com outras condições de pré-tratamento. A calcinação agora efetuada não eliminou sulfatos presentes no resíduo e estes podem ter contribuído para reduzir a sua reatividade. Mesmo nas condições atuais, o trabalho demonstrou, pela primeira vez, a viabilidade de incorporação de lamas de anodização em argamassas-cola cumprindo com os requisitos exigidos para a tipologia C1 e C2.

Os resultados mostram também que a substituição parcial da areia por grits induz uma redução significativa das aderências, especialmente quando a cura é realizada sob calor. A redução é tão significativa que as argamassas produzidas não atingem os valores mínimos para uma cola C2, ainda que respeitem as condições exigidas a uma cola C1. Relativamente à resistência à compressão, a redução é menor, apresentando valores próximos da referência. Os grits apresentam reduzida solidez, que origina instabilidade dimensional. A presença de sais de sódio pode também afetar a durabilidade dos produtos. Este resíduo será mais adequado para outro tipo de produto, como as betonilhas. Nestas, o principal requisito é a resistência à

compressão e não a aderência. Além disso, os lotes recebidos de grits apresentavam, à receção, partículas de variados tamanhos com uma fração maior de partículas acima de 2mm. Como em betonilhas os agregados usados devem ter uma granulometria, geralmente entre 2 e 4 mm, então a utilização de grits será melhor aproveitada. Deste modo, sugere-se para trabalhos futuros o estudo e aplicação deste resíduo em betonilhas.

Na segunda parte do trabalho comprovou-se que a substituição de 50% de cimento por cinzas volantes da queima de biomassa (CTB) permite obter argamassas-cola com valores de aderência compatíveis com a classe C1. A redução do teor de celulose, de 0,35 para 0,25%, aliada à introdução de escória de alto forno, permitiu corrigir a reduzida aderência ($< 0,50$ MPa) do material curado por imersão e formulado com 50% de cinzas volantes de queima de biomassa em substituição de cimento. Atingiram-se valores muito próximos ou mesmo superiores aos de um produto de classe C2, em todas as condições de cura. Já o uso de cinzas resultantes da queima de resíduos sólidos urbanos revelou-se menos promissor. Verificou-se redução drástica das propriedades mecânicas da argamassa, com exceção da aderência do material curado por imersão. Ainda assim, o material cumpre com os requisitos de uma argamassa-cola C1. Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, sugere-se em trabalhos futuros avaliar a hidraulicidade e pozolanicidade de ambas as cinzas, bem como estudar qual o pré-tratamento ideal para as cinzas da queima de resíduos sólidos urbanos, de forma a maximizar a reatividade das mesmas.

Em resumo os resultados obtidos são muito promissores, demonstrando a viabilidade técnica da incorporação de resíduos de diferentes sectores industriais na produção de argamassas-cola, contribuindo para uma economia circular e mais sustentável.

Bibliografia

- [1] A. Capitão, “Lama de anodização de alumínio: catalisador de argamassas de tipo III,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2019.
- [2] L. R. B. Martins, “Efeito de cinzas volantes nas fases de hidratação de argamassas-cola,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2020.
- [3] “Cement Market Share, Size, Industry Analysis Report and Forecast 2019-2024.” [Online]. Available: <https://www.imarcgroup.com/cement-manufacturing-plant>. [Accessed: 24-Oct-2019].
- [4] “Global Cement Market Insight & Forecast, 2024 - Expected to Grow at a CAGR of Approx 3.5%, Spurred by the Revival of the Construction Industry - ResearchAndMarkets.com | Business Wire.” [Online]. Available: <https://www.businesswire.com/news/home/20190228005384/en/Global-Cement-Market-Insight-Forecast-2024-->. [Accessed: 24-Oct-2019].
- [5] “Global cement production.” [Online]. Available: https://www.timber-online.net/uebrige_wirtschaft/2018/12/global-cement-production.html. [Accessed: 24-Oct-2019].
- [6] “EMO | Did you know....” [Online]. Available: <http://www.euromortar.com/product-range/did-you-know/>. [Accessed: 24-Oct-2019].
- [7] R. M. Andrew, “Global CO₂ emissions from cement production, 1928-2017,” *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 10, pp. 2213–2239, 2018.
- [8] J. S. Coutinho, “Materiais em engenharia civil,” *Ciência Mater.*, pp. 17–30, 2002.
- [9] V. Fernandes, “Influência de parâmetros de obra no comportamento de argamassas”, Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2003.
- [10] En197-1, “EN 197-1: Composition, specifications, and conformity criteria for common cements,” *Eur. Stand.*, p. 34, 2004.
- [11] S. M. F. Marques, “Estudo de argamassas de reabilitação de edifícios antigos,”

- Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2005.
- [12] G. D. Taylor, *Materials in construction: An introduction*. CRC Press, 2013.
- [13] A. Gomes, A. Pinto, J. Pinto, “Materiais de Construção: Cimento Portland e Adições”. Instituto superior técnico de Lisboa, 2013.
- [14] “Como é feito o cimento, sua composição e nomenclatura no mercado.” [Online]. Available: <https://cimentomaua.com.br/blog/cimento-como-feito-composicao-e-nomenclatura/>. [Accessed: 29-Dec-2019].
- [15] J. M. Illston; and P. L. J. Domone, *Construction Materials: Their nature and behaviour*, Third. 2001.
- [16] J. D. S. Coutinho, “Materiais de Construção 2: 1ª Parte – Ligantes e Caldas -,” p. 160, 2006.
- [17] A. R. L. Gomes, “Ativação de escória metalúrgica pela adição de fontes secundárias de alumina,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2018.
- [18] C. E. S. Thomaz, “Cimento e Concreto . 03 . Tempo de Pega . Etringita - Calor de Hidratação.”
- [19] P. M. Carmona-Quiroga and M. T. Blanco-Varela, “Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 140–148, 2013.
- [20] D. N. Huntzinger and T. D. Eatmon, “A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies,” *J. Clean. Prod.*, vol. 17, no. 7, pp. 668–675, May 2009.
- [21] P. Faria, “Argamassas sustentáveis,” *2ª Conferência Construção e Reabil. Sustentável Edifícios no Espaço Lusófono*, pp. 1–12, 2010.
- [22] J. de S. Coutinho, “Materiais de Construção 1 - Notas de Aula,” p. 90, 1999.
- [23] A. Torres, J. Brandt, K. Lear, and J. Liu, “A looming tragedy of the sand commons,” *Science (80-.)*, vol. 357, no. 6355, pp. 970–971, 2017.

- [24] Leal M, “Argamassas de revestimento com comportamento térmico melhorado,” Instituto Politécnico de Setúbal. Dissertação de Mestrado, 2012.
- [25] UNI EN 998-1:2010, *Specification for mortar for masonry - Part 1: Rendering and plastering mortar*. 2010.
- [26] British Standards Institution, “Specification for mortar for masonry Part 2: Masonry mortar,” in *BS EN 998-2*, 2010.
- [27] R. V Sofia M Nascimento Paulo, “Caracterização de argamassas industriais,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2006.
- [28] “APFAC > Argamassas de construção.” [Online]. Available: <https://www.apfac.pt/argamassas-de-construcao/>. [Accessed: 12-Dec-2019].
- [29] P. Fabricação, “Escória de alto forno ESCÓRIA DE ALTO FORNO Na literatura técnica = Ground-granulated blast-furnace slag (GGBS ou GGBF-S) ”, pp. 1–51, 2010.
- [30] G. Maciel and D. E. Almeida, “UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA PRODUZIDA EM ALTO-FORNO A CARVÃO VEGETAL COMO AGREGADO GRAÚDO E MIÚDO PARA CONCRETO,” Universidade Federal do Pará. Dissertação de Mestrado, 2014.
- [31] S. C. Pal, A. Mukherjee, and S. R. Pathak, “Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 1481–1486, 2003.
- [32] Z. Osmanović, N. Haračić, and J. Zelić, “Properties of blastfurnace cements (CEM III/A, B, C) based on Portland cement clinker, blastfurnace slag and cement kiln dusts,” *Cem. Concr. Compos.*, 2018.
- [33] S. J. Barnett, M. N. Soutsos, S. G. Millard, and J. H. Bungey, “Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 434–440, 2006.
- [34] C. C. Onn, K. H. Mo, M. K. H. Radwan, W. H. Liew, C. G. Ng, and S. Yusoff, “Strength, carbon footprint and cost considerations of mortar blends with high

- volume ground granulated blast furnace slag,” *Sustain.*, vol. 11, no. 24, 2019.
- [35] “Anodização.” [Online]. Available: https://www.cortizo.com/pt/paginas/ind_anodizados. [Accessed: 23-Dec-2019].
- [36] F. R. Pereira, “Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral composições cerâmicas e cimentíceas,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2006.
- [37] P. Portuguesa, “Indústria Papeleira Portuguesa,” 2018.
- [38] S. G. de Sá, “Gestão de cinzas de biomassa e avaliação do potencial fertilizante,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2013.
- [39] R. M. Novais, J. Carvalheiras, L. Senff, and J. A. Labrincha, “Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of eco-friendly geopolymers: A preliminary assessment,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 184, pp. 464–472, 2018.
- [40] R. M. Novais, J. Carvalheiras, M. N. Capela, M. P. Seabra, R. C. Pullar, and J. A. Labrincha, “Incorporation of glass fibre fabric waste into geopolymer matrices: An eco-friendly solution for off-cuts coming from wind turbine blade production,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 187, pp. 876–883, 2018.
- [41] Z. A. L. Moreira, “Valorização de resíduos da indústria da pasta do papel via geopolimerização,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2017.
- [42] R. Rajamma, “Biomass fly-ash incorporation in cement-based materials,” Universidade de Aveiro. Tese de Doutoramento, 2011.
- [43] E. Tkaczewska and J. Małolepszy, “Hydration of coal-biomass fly ash cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 2694–2700, Jul. 2009.
- [44] M. Saeli, L. Senff, D. M. Tobaldi, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, “Novel biomass fly ash-based geopolymeric mortars using lime slaker grits as aggregate for applications in construction: Influence of granulometry and binder/aggregate ratio,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 227, p. 116643, 2019.

- [45] V. Ribeiro dos Santos, M. Dezena Cabrelon, E. de Sousa Trichês, and E. Quinteiro, "Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products," *J. Clean. Prod.*, vol. 240, Dez. 2019.
- [46] R. Bie, P. Chen, X. Song, and X. Ji, "Characteristics of municipal solid waste incineration fly ash with cement solidification treatment," *J. Energy Inst.*, vol. 89, no. 4, pp. 704–712, Nov. 2016.
- [47] J. E. Aubert, B. Husson, and N. Sarramone, "Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement. Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 624–631, Aug. 2006.
- [48] N. Alba, S. Gassó, T. Lacorte, and J. M. Baldasano, "Characterization of municipal solid waste incineration residues from facilities with different air pollution control systems," *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 47, no. 11, pp. 1170–1179, 1997.
- [49] C.-C. Goh, K.-Y. Show, and H.-K. Cheong, "Municipal Solid Waste Fly Ash as a Blended Cement Material," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 15, no. 6, pp. 513–523, Dec. 2003.
- [50] J. G. G. Sousa and E. Bauer, "Contribuição ao estudo da trabalhabilidade das argamassas mistas," *V Simpósio Bras. Tecnol. Argamassas*, no. March, pp. 279–289, 2003.
- [51] J. Faria, S. Jalali, and F. P. Torgal, "Desenvolvimento de argamassas para a reabilitação de edifícios antigos. Parte 1- Trabalhabilidade e comportamento mecânico.," *Eng. Civ.*, pp. 47–58, 2011.
- [52] M. Monteiro, "Caraterização de Argamassas com Incorporação de Resíduos de Casca e Palha de Arroz", Universidade de Coimbra. Dissertação de Mestrado, 2015.
- [53] N. De, "Normas de argamassas de construção, ETICS e constituintes," 2010.

- [54] J. Carvalheiras, “Estudo da reciclagem de resíduos de fibras de vidro em geopolímeros, argamassas e telas de impermeabilização,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2016.
- [55] European Standard EN 12004-1, “Adhesives for ceramic tiles - Part 1: Requirements, assessment and verification of constancy of performance, classification and marking.,” pp. 1–33, 2017.
- [56] M. Wolf, “Relatório de estágio curricular III,” 2018.