

# **Influência de tratamento químico da casca de arroz no desempenho de compósitos sustentáveis**

**José Diogo Garcia Vargues**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Civil**

Orientadores:

Professora Doutora Rita Maria Vilela Nogueira

Professora Doutora Inês dos Santos Flores Barbosa Colen

**Júri**

Presidente: Professor Doutor José Alexandre De Brito Aleixo Bogas

Orientador: Professora Doutora Rita Maria Vilela Nogueira

Vogal: Professor Doutor Pedro Miguel Soares Raposeiro da Silva

**Fevereiro de 2022**



## **DECLARAÇÃO**

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



## **AGRADECIMENTOS**

Esta dissertação resulta do meu esforço, mas é também resultado do apoio de diversas pessoas que me auxiliaram na concretização desta etapa da minha vida.

Em primeiro lugar, dirijo-me às minhas Orientadoras, Professoras Rita Nogueira e Inês Flores-Colen, expressando o meu agradecimento pelos conhecimentos partilhados, pela disponibilidade e, principalmente, por todo o incentivo e paciência revelados.

Expresso também o meu agradecimento ao projeto RiceHUSK+ "Compósitos cimentícios com casca de arroz para soluções pré-fabricadas de painéis multicamada e barreiras acústicas" (POCI-01-0247-FEDER-039577) financiado pelo Programa Operacional Temático Competitividade e Internacionalização (POCI) do Portugal 2020 e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e ao IST (laboratórios de construção e de materiais), ao Itecons e à Farcimar S.A., por terem disponibilizado a casca de arroz e o cimento utilizados no presente estudo.

De seguida, quero expressar o meu agradecimento à engenheira Ana Raimundo por todo o conhecimento transmitido e por todos os momentos em que se disponibilizou para me ajudar.

Ao Doutor Miguel Bravo, expresso o meu profundo agradecimento pelo apoio técnico laboratorial e pelo conhecimento transmitido ao longo do meu percurso laboratorial no laboratório DECivil. Ao Doutor Blas Cantero, agradeço toda a amizade e boa disposição, bem como todo o conhecimento e ajuda transmitida no laboratório.

À minha amiga Adriana Ribeiro, agradeço a amizade e o carinho que me transmitiu ao longo dos últimos anos, bem como as inúmeras conversas que me motivaram a alcançar os meus objetivos. Ao meu amigo e camarada André Costa, com quem tive o prazer de partilhar grande parte deste percurso académico no IST, agradeço todos os momentos passados. Ao meu amigo Alexandre Mendonça, com quem tive a sorte de partilhar os últimos anos deste capítulo da minha vida, o meu profundo agradecimento pelo seu apoio e companheirismo e pelas conversas sobre ideias para o nosso futuro enquanto empresários.

À minha namorada e amiga, Márcia Luís, agradeço profundamente todo o carinho e amor transmitidos, bem como as inúmeras conversas de motivação e encorajamento, deixando claro que teve um papel fundamental nesta minha etapa.

À minha família, expresso um especial agradecimento por todo o amor, carinho e apoio transmitidos nas alturas mais difíceis. Aos meus pais, Antónia e José Vargues, agradeço ainda o facto de me terem educado a nunca desistir, mas principalmente gostava de referir que sempre foram e sempre serão os meus modelos enquanto pessoas. À minha irmã, Beatriz Vargues, agradeço por todos os momentos de amizade e carinho e por todos os conselhos transmitidos. Todas as minhas vitórias são graças à minha família. Sem eles teria sido impossível.

Por fim, o meu profundo agradecimento a todas as outras pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização desta dissertação.



## RESUMO

Atualmente, o conceito de sustentabilidade e de ecoeficiência encontram-se contemplados em vários documentos estratégicos de políticas nacionais e europeias. Alinhada com esta visão conceitual, surgiu a prática de incorporar resíduos e subprodutos agrícolas desvalorizados e desaproveitados, com a finalidade de provocar um impacto ambiental positivo.

Os resíduos agroindustriais naturais, como a casca de arroz, apresentam diversas características positivas como a sua leveza, comportamento térmico e acústico e negativas que podem influenciar o desempenho dos compósitos. Através de tratamentos químicos, surge a possibilidade de melhorar as características da casca, melhorando a interação entre a casca e a pasta cimentícia e, conseqüentemente, aumentando as resistências mecânicas dos compósitos.

A presente investigação tem como principal objetivo analisar compósitos cimentícios com casca de arroz através de um tratamento químico com silicato de sódio, comparando os resultados obtidos com as conclusões retiradas aquando da utilização do pré-tratamento com hidróxido de sódio. Esta dissertação também visou estudar os efeitos que ambos os pré-tratamentos (silicato e hidróxido de sódio) produzem na casca de arroz. Desta forma, foram realizados diversos procedimentos de avaliação das características da casca de arroz, antes e após tratamento. Foram também avaliadas as características de pastas e compósitos cimentícios produzidos com este resíduo, avaliando as suas propriedades no estado fresco e endurecido.

Conclui-se que o tratamento com silicato de sódio provoca alterações das características hidrófilas da casca de arroz, resultando, assim, em um aumento generalizado das características das cascas e das propriedades mecânicas dos compósitos, obtendo-se o melhor incremento para a concentração de 6%.

**Palavras-chave:** Casca de arroz, tratamento químico, silicato de sódio, compósitos cimentícios, hidróxido de sódio.

## **ABSTRACT**

Nowadays, the concept of sustainability and eco-efficiency are included in several strategic documents of national and European policies. According to this conceptual vision, the practice of incorporating undervalued and underused agricultural waste and by-products has emerged with the purpose of generating a positive environmental impact.

Natural residues, such as rice husk, have several positive characteristics, such as their lightness, thermal and acoustic behavior, and negative effect that can influence the performance of composites. Through chemical treatments, there is the possibility of improving the characteristics of the rice husk, improving the interaction between the rice husk and the cement paste and, consequently, increasing the mechanical strength of the composites.

The present investigation has as main objective to analyze cementitious composites of rice husk through a chemical treatment procedure with sodium silicate, comparing the results obtained with the conclusions reached when using the sodium hydroxide pretreatment. This dissertation also aimed to study the effects that both pre-treatments (sodium silicate and sodium hydroxide) produce on the rice husk. In this way, several procedures were carried out to evaluate the characteristics of the husk, before and after treatment. The characteristics of cementitious pastes and composites produced with this waste were also analyzed, evaluating their properties in the fresh and hardened state.

It is concluded that the treatment with sodium silicate changes the hydrophilic characteristics of the rice husk, resulting in an increase in the characteristics of the husks and the mechanical properties of the composites, obtaining the best increment for the concentration of 6%.

**Keywords:** Rice husk, chemical treatment, sodium silicate, cementitious composites, sodium hydroxide.

# ÍNDICE GERAL

Agradecimentos .....	iv
Resumo .....	vi
Abstract .....	vii
Índice Geral .....	viii
Índice de Figuras .....	xii
Índice de Tabelas .....	xvi
Lista de Abreviaturas .....	xviii
Lista de Simbologia .....	xix
1. Introdução .....	1
1.1 Enquadramento Geral.....	1
1.2 Motivação.....	1
1.3 Objetivos .....	2
1.4 Organização do Trabalho .....	3
2. Estado da Arte .....	5
2.1 Considerações gerais .....	5
2.2 Casca de arroz.....	5
2.2.1 Produção de arroz .....	6
2.2.2 Caracterização da casca de arroz .....	6
2.2.3 Alternativas tecnológicas para a utilização da casca de arroz .....	9
2.2.4 Vantagens do uso da casca de arroz .....	10
2.2.5 Desvantagens do uso da casca de arroz .....	10
2.3 Compósitos cimentícios com resíduos naturais.....	11
2.3.1 Pré-imersão da CA .....	11
2.3.2 Pré-tratamentos aplicados a fibras vegetais.....	12
2.3.3 Pré-tratamentos aplicados à casca de arroz .....	13
2.3.4 Pré-tratamento com silicato de sódio aplicados às fibras vegetais .....	17
2.4 Síntese do capítulo .....	18
3. Campanha experimental .....	19

3.1	Metodologia .....	19
3.1.1	Descrição do pré-tratamento .....	20
3.1.2	Procedimentos de caracterização da casca .....	22
3.1.3	Composição e produção dos compósitos .....	22
3.1.4	Composição e produção das pastas .....	25
3.1.5	Procedimentos de caracterização das pastas e compósitos .....	27
3.2	Materiais .....	28
3.3	Caracterização da casca de arroz .....	29
3.3.1	Ensaio de baridade e índice de vazios .....	29
3.3.2	Análise granulométrica .....	31
3.3.3	Teor de humidade por secagem em estufa ventilada .....	32
3.3.4	Massa volúmica e absorção de água .....	32
3.3.5	Observação das cascas de arroz por recurso à lupa binocular .....	35
3.3.6	Avaliação do material não volátil .....	36
3.4	Análise química dos lixiviados provenientes do pré-tratamento .....	36
3.4.1	Carbono orgânico total (TOC), fósforo total e carência química de oxigénio (CQO) .....	36
3.4.2	Açúcares .....	36
3.5	Caracterização das pastas e compósitos .....	37
3.5.1	Massa volúmica no estado fresco .....	37
3.5.2	Consistência por avaliação do espalhamento .....	37
3.5.3	Tempo de presa .....	38
3.5.4	Resistência à flexão .....	39
3.5.5	Resistência à compressão .....	40
3.5.6	Módulo de elasticidade dinâmico .....	40
3.5.7	Velocidade de ultrassons .....	42
3.5.8	Porosidade aberta por imersão em água sob vácuo .....	42
3.5.9	Ensaio de secagem/molhagem .....	43
3.5.10	Observação dos compósitos e pastas cimentícias por recurso à lupa binocular .....	44
4.	Análise dos resultados .....	45
4.1	Considerações gerais .....	45

4.2	Caracterização da casca de arroz .....	45
4.2.1	Análise granulométrica .....	45
4.2.2	Análise da variação da massa CA.....	46
4.2.3	Observação da CA com recurso a lupa binocular .....	46
4.2.4	Massa volúmica e absorção de água .....	47
4.2.5	Ensaio de baridade.....	49
4.2.6	Análise química aos lixiviados .....	50
4.2.7	Avaliação do material não volátil .....	52
4.3	Resultados dos ensaios às pastas .....	53
4.3.1	Massa volúmica no estado fresco .....	53
4.3.2	Ensaio de consistência por espalhamento .....	53
4.3.3	Ensaio de tempo de presa .....	54
4.3.4	Resistência à compressão.....	54
4.3.5	Resistência à flexão.....	56
4.3.6	Módulo de elasticidade dinâmico.....	57
4.3.7	Velocidade de propagação dos ultrassons .....	57
4.3.8	Porosidade aberta .....	58
4.4	Resultados dos ensaios aos compósitos .....	59
4.4.1	Massa volúmica no estado fresco .....	59
4.4.2	Massa volúmica no estado endurecido .....	60
4.4.3	Resistência à compressão.....	60
4.4.4	Resistência à flexão.....	63
4.4.5	Módulo de elasticidade dinâmico.....	65
4.4.6	Velocidade de propagação dos ultrassons .....	66
4.4.7	Porosidade aberta .....	67
4.4.8	Ciclos de secagem e molhagem.....	67
4.5	Comparação dos pré-tratamentos com silicato de sódio e hidróxido de sódio.....	69
4.5.1	Influência do pré-tratamento na CA.....	69
4.5.2	Influência do pré-tratamento em pastas .....	72
4.5.3	Influência do pré-tratamento nos compósitos .....	72

5. Conclusões e desenvolvimentos futuros.....	75
5.1 Considerações finais.....	75
5.2 Propostas para trabalhos futuros.....	80
Referências bibliografias .....	81
Anexos .....	I
Anexo A – Ensaio realizado a Casca de arroz.....	II
Anexo B – Ensaio realizado as pastas cimentícias.....	XI
Anexo C – Ensaio realizado nos compósitos cimentícias de CA no estado endurecido .....	XV

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ilustração do processo e constituintes do arroz, adaptado de Buggenhout et al. (2013). ..6	6
Figura 2.2 – Camadas estruturais da casca de arroz, adaptado de Houston (1972).....7	7
Figura 2.3 – Classificação de fibras naturais, adaptado de Azwa et al. (2013). ....7	7
Figura 2.4 – Propriedades dos componentes das fibras das fibras vegetais, adaptado de Lalit, Mayank e Ankur (2018).....8	8
Figura 2.5 – Curva de perda de massa e respetiva derivada em função da temperatura, adaptado de Wang et al. (2011).....9	9
Figura 2.6 – Microfissuras na matriz, adaptado de Houston (1972). ....11	11
Figura 2.7 – Insetos presentes na amostra de casca de arroz. ....11	11
Figura 2.8 – Tipos de falhas ocorridas entre fibra e matriz. Adaptado de Coutts e Scientific (2016). ..13	13
Figura 3.1 – Diluição do silicato de sódio com recurso a um agitador magnético. ....21	21
Figura 3.2 – Medição do pH da solução de pré-tratamento da CA. ....21	21
Figura 3.3 – Amostras da solução proveniente do pré-tratamento para análise química. ....22	22
Figura 3.4 – Amostras da solução proveniente da imersão para análise química.....22	22
Figura 3.5 – Esquema ilustrativo da produção dos compósitos de referência.....24	24
Figura 3.6 – Processo de escorrimento da CA. ....24	24
Figura 3.7 – Mistura usada na produção dos compósitos.....24	24
Figura 3.8 – Compósito de referência no estado fresco. ....24	24
Figura 3.9 – Processo de enchimento do molde. ....25	25
Figura 3.10 – Molde de compósito de referência. ....25	25
Figura 3.11 – Esquema ilustrativo do processo de preparação e produção dos compósitos com CA pré-tratada. ....25	25
Figura 3.12 – Esquema da preparação e produção das pastas cimentícias de referência. ....26	26
Figura 3.13 – Misturadora usada na produção de pastas cimentícias.....27	27
Figura 3.14 – Pasta produzida no estado fresco.....27	27
Figura 3.15 – Procedimento ilustrativo da preparação e produção das pastas cimentícias de com CA pré-tratada.....27	27
Figura 3.16 – Cimento.....29	29
Figura 3.17 – Casca de arroz, CA.....29	29

Figura 3.18 – Silicato de sódio, NS. ....	29
Figura 3.19 – Hidróxido de sódio, NH. ....	29
Figura 3.20 – Ensaio de baridade, recipiente de 10L.....	30
Figura 3.21 – Copo de 0,14L para a baridade e índice de vazios.....	30
Figura 3.22 – Copo cheio com casca de arroz saturada.....	30
Figura 3.23 – Copo cheio com CA saturada e água, para o índice de vazios. ....	31
Figura 3.24 – Copo cheio com CA seca e água, para o índice de vazios.....	31
Figura 3.25 – Conjunto de peneiros usados. ....	31
Figura 3.26 – CA húmida, observada na lupa ótica. ....	33
Figura 3.27 – CA seca, observada na lupa ótica. ....	33
Figura 3.28 – Ensaio da massa volúmica com recurso ao picnómetro. ....	34
Figura 3.29 – Dimensões de comprimento e largura da casca de arroz, L <sub>1</sub> e L <sub>2</sub> . ....	35
Figura 3.30 – Cadinhos com o material não volátil de cada concentração.....	36
Figura 3.31 – Colocação dos cadinhos na mufla. ....	36
Figura 3.32 – Ensaio de massa volúmica no compósito. ....	37
Figura 3.33 – Ensaio de massa volúmica na pasta.....	37
Figura 3.34 – Molde preenchido com pasta de cimento e rasado. ....	38
Figura 3.35 – Aspeto após retirar o molde troncocónico pasta cimentícia.....	38
Figura 3.36 – Processo de aferição do diâmetro médio do espalhamento da pasta. ....	38
Figura 3.37 – Determinação da consistência normal. ....	39
Figura 3.38 – Determinação do início de tempo de presa. ....	39
Figura 3.39 – Determinação do fim de tempo de presa. ....	39
Figura 3.40 – Proвете do compósito de referência ensaiado à flexão. ....	40
Figura 3.41 – Proвете do compósito de referência a ensaiar à compressão. ....	40
Figura 3.42 – Programa usado, Genemod. ....	41
Figura 3.43 – Execução do modo de vibração flexional.....	41
Figura 3.44 – Execução do modo de vibração torsional. ....	41
Figura 3.45 – Ensaio de ultrassons a um provete de pasta de referência. ....	42
Figura 3.46 – Ensaio de ultrassons a um provete de compósito de referência. ....	42
Figura 3.47 – Ensaio de porosidade aberta a decorrer nos provetes. ....	43

Figura 3.48 – Ensaio de secagem e molhagem nos provetes dos compósitos. ....	44
Figura 3.49 – ITZ de rotura do compósito cimentício de CA de referência aos 7 dias. ....	44
Figura 4.1 – Análise granulométrica da CA seca. ....	45
Figura 4.2 – Variação de massa da CA com pré-tratamento de NS com a temperatura. ....	52
Figura 4.3 – Massa não volátil da CA com pré-tratamento de NS. ....	52
Figura 4.4 – Ensaio de resistência à compressão em pastas cimentícias aos 7, 28 e 90 dias. ....	55
Figura 4.5 – Variações da resistência à compressão em função da pasta de referência aos 7, 28 e 90 dias. ....	55
Figura 4.6 – Incremento da resistência à compressão das pastas dos 7 aos 90 dias. ....	55
Figura 4.7 – Ensaio de resistência à flexão em pastas cimentícias aos 7, 28 e 90 dias. ....	56
Figura 4.8 – Variações da resistência à flexão em função da pasta de referência aos 7, 28 e 90 dias. ....	56
Figura 4.9 – Relação entre a resistência à compressão e a resistência à flexão aos 28 dias nas pastas. ....	56
Figura 4.10 – Variação do MED nas pastas aos 7, 28 e 90 dias. ....	57
Figura 4.11 – Variação da VUS nas pastas aos 7, 28 e 90 dias. ....	58
Figura 4.12 – Ensaio de porosidade aberta nas pastas aos 7, 28 e 90 dias. ....	58
Figura 4.13 – Imagens captadas a olho no dos compósitos cimentícios aos 28 dias. ....	59
Figura 4.14 – Resistência à compressão nos compósitos cimentícios aos 7, 28 e 90 dias. ....	61
Figura 4.15 – Variação da resistência à compressão aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito cimentício de referência. ....	61
Figura 4.16 – Resistência à compressão em função dos rácios pasta/CA. ....	62
Figura 4.17 – Resistência à compressão em função da massa volúmica aos 28 dias. ....	62
Figura 4.18 – Incremento da resistência à compressão dos compósitos dos 7 aos 90 dias. ....	63
Figura 4.19 – Resistências à flexão nos compósitos aos 7, 28 e 90 dias. ....	63
Figura 4.20 – Variação da resistência à flexão aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito de referência. ....	63
Figura 4.21 – Imagens dos diferentes compósitos cimentícios de NS captadas com recurso a lupa binocular. ....	64
Figura 4.22 – Resistência à flexão aos 28 dias em função da resistência à compressão aos 28 dias. ....	64
Figura 4.23 – MED realizado aos compósitos aos 7, 28 e 90 dias. ....	65

Figura 4.24 – Variação do MED aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito de referência. ....	65
Figura 4.25 – MED em função da resistência à compressão dos compósitos aos 28 dias. ....	65
Figura 4.26 – VUS nos compósitos aos 7, 28 e 90 dias. ....	66
Figura 4.27 – Variação da VUS em relação ao compósito de referência aos 7, 28 e 90 dias. ....	66
Figura 4.28 – Relação entre os VUS aos 28 dias e a massa volúmica aos 28 dias dos compósitos. ..	66
Figura 4.29 – Porosidade aberta nos compósitos aos 7, 28 e 90 dias. ....	67
Figura 4.30 – Variação da porosidade aberta aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito de referência. .....	67
Figura 4.31 – Resistência à compressão aos 90 dias nos compósitos após ciclo de secagem/ molhagem. ....	68
Figura 4.32 – Resistência à flexão aos 90 dias nos compósitos após ciclo de secagem/ molhagem. .	68
Figura 4.33 – Variação de massa da CA com pré-tratamento de NH com a temperatura. ....	71
Figura 4.34 – Perda de massa total da CA com pré-tratamento de NH. ....	71
Figura 4.35 – Variação das resistências à compressão nas pastas aos 28 dias com pré-tratamentos de NS e NH. ....	72
Figura 4.36 – Variação das resistências à flexão nas pastas aos 28 dias com pré-tratamentos de NS e NH. ....	72
Figura 4.37 – Compósitos com 6% de pré-tratamento de NS e NH. ....	73
Figura 4.38 – Variação da resistência à compressão nos compósitos com diferentes pré-tratamentos da CA aos 28 dias. ....	74
Figura 4.39 – Variação da resistência à flexão nos compósitos com diferentes pré-tratamentos da CA aos 28 dias. ....	74
Figura 4.40 – Relação entre a resistência à compressão e os rácios pasta/ CA. ....	74
Figura 4.41 – Relação entre a resistência à flexão e os rácios pasta/ CA. ....	74

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resultados dos ensaios mecânicos, segundo Marques et al. (2019). .....	12
Tabela 2.2 – Pré-tratamentos químicos na CA. ....	14
Tabela 2.3 – Valores obtidos ao TOC da água com pré-tratamento, segundo Esteves (2021).....	15
Tabela 2.4 – Resultados obtidos nos ensaios realizados no estado fresco das pastas cimentícias, segundo Esteves (2021). ....	15
Tabela 2.5 – Resultados obtidos dos ensaios realizados no estado fresco dos compósitos, segundo Esteves (2021). ....	16
Tabela 2.6 – Resultados obtidos dos ensaios realizados no estado endurecido das pastas, segundo Esteves (2021). ....	16
Tabela 2.7 – Resultados obtidos dos ensaios realizados no estado endurecido dos compósitos, segundo Esteves (2021). ....	17
Tabela 2.8 – Tratamentos com silicato de sódio aplicado as fibras vegetais. ....	17
Tabela 3.1 – Tratamentos aplicados na casca.....	19
Tabela 3.2 – Pré-tratamentos das misturas cimentícias. ....	20
Tabela 3.3 – Soluções objeto de análise química.....	21
Tabela 3.4 – Ensaio de caracterização dos tratamentos na CA. ....	22
Tabela 3.5 – Composições dos compósitos [kg/m <sup>3</sup> ]......	23
Tabela 3.6 – Composição [kg/m <sup>3</sup> ] das pastas. ....	26
Tabela 3.7 – Ensaio realizados nas misturas de compósitos cimentícias de casca de arroz. ....	28
Tabela 3.8 – Ensaio realizados nas misturas de pastas cimentícias. ....	28
Tabela 4.1 – Variação da massa de CA sem e com pré-tratamento de silicato de sódio.....	46
Tabela 4.2 – Dimensões e rácios L <sub>1</sub> /L <sub>2</sub> da CA sem e com pré-tratamento de silicato de sódio.....	47
Tabela 4.3 – Resultados da CA sem pré-tratamento obtidos no ensaio de massa volúmica, com recurso a lupa digital e paquímetro. ....	48
Tabela 4.4 – Resultados da CA com e sem pré-tratamento obtidos no ensaio de massa volúmica, com recurso ao picnómetro.....	49
Tabela 4.5 – Resultados obtidos no ensaio de baridade da CA, com recipiente de 10L.....	49
Tabela 4.6 – Resultados obtidos no ensaio de baridade na CA, com recipiente de 0,14L.....	49
Tabela 4.7 – Análise aos lixiviados na água do pré-tratamento de NS.....	51
Tabela 4.8 – Análise aos lixiviados presentes na água de imersão.....	51

Tabela 4.9 – Variação em relação ao TOC e perda de massa [150-350] °C das CA com e sem pré-tratamento. ....	52
Tabela 4.10 – Ensaio de massa volúmica no estado fresco. ....	53
Tabela 4.11 – Ensaio de espalhamento. ....	54
Tabela 4.12 – Resultados obtidos no ensaio de tempo de presa. ....	54
Tabela 4.13 – Rácios reais dos compósitos cimentícios com CA. ....	59
Tabela 4.14 – Massas volúmicas no estado fresco dos compósitos cimentícios com CA. ....	60
Tabela 4.15 – Massas volúmicas no estado endurecido dos compósitos cimentícios com CA. ....	60
Tabela 4.16 – Variação de massa do ensaio de secagem/ molhagem. ....	67
Tabela 4.17 – Variações da resistência à compressão e à flexão nos compósitos devido ao ciclo secagem/ molhagem. ....	68
Tabela 4.18 – Rácios da CA seca e saturada após pré-tratamentos com NH e NS. ....	69
Tabela 4.19 – Variação da massa de CA com pré-tratamentos com NH e NS. ....	70
Tabela 4.20 – Resultados obtidos no ensaio de massa volúmica, com recurso ao picnómetro, na CA com pré-tratamento de NH. ....	70
Tabela 4.21 – Resultados obtidos no ensaio de baridade na CA com pré-tratamento de NH. ....	70
Tabela 4.22 – Variação em relação ao TOC das CA com e sem pré-tratamento de NS e NH. ....	71
Tabela 4.23 – Análise ao pH, CQO e fósforo total. ....	72
Tabela 4.24 – Rácios pasta/ CA dos compósitos cimentícios com CA com pré-tratamento de NH e NS. ....	73
Tabela 4.25 – Massa volúmica das misturas cimentícias com pré-tratamentos de NS e NH. ....	73
Tabela 5.1 – Ensaio realizados nas CA sem e com pré-tratamento de NS. ....	76
Tabela 5.2 – Resultados obtidos nos ensaios realizados às pastas cimentícias. ....	77
Tabela 5.3 – Resultados alcançados nos ensaios realizados aos compósitos cimentícias. ....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Casca de arroz;
CQO	Carência Química de Oxigênio;
EN	Norma Europeia;
ICDD	<i>International Center of Diffraction Data;</i>
IST	Instituto Superior Técnico;
ITZ	<i>Interfacial transition zone;</i>
ITeCons	Instituto de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico para a Construção, Energia, Ambiente e Sustentabilidade;
LAIST	Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico;
MED	Modulo de elasticidade dinâmico;
MNV	Material não volátil;
NH	Hidróxido de sódio;
NS	Silicato de sódio;
NP	Norma Portuguesa;
RILEM	<i>Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux;</i>
S/M	Ensaio de secagem e molhagem;
TOC	Carbono Orgânico Total;
VUS	Velocidade de propagação das ondas ultrassónicas.

## LISTA DE SIMBOLOGIA

$a/c$	Água/ cimento;
$WA_2$	Absorção de água das partículas durante 2 horas;
$WA_{24}$	Absorção de água das partículas durante 24 horas;
$\rho_b$	Baridade;
$L$	Comprimento;
$L_1$	Comprimento da casca de arroz;
$L_2$	Largura da casca de arroz;
$M_v$	Massa volúmica;
$\rho_a$	Massa volúmica do material impermeável das partículas;
$\rho_{rd}$	Massa volúmica das partículas secas em estufa;
$\rho_{ssd}$	Massa volúmica das partículas saturadas com a superfície seca;
$\sigma_f$	Resistência à flexão;
$\sigma_c$	Resistência à compressão;
$P_o$	Porosidade aberta.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 ENQUADRAMENTO GERAL

Ao longo dos tempos, tem-se verificado um aumento das preocupações ambientais, quer por parte do sector político, quer pela sociedade. As preocupações ambientais com as emissões de CO<sub>2</sub> e a gestão de recursos naturais e não renováveis são bastante importantes, devido à contribuição destas emissões para o aquecimento global e para o efeito de estufa.

O betão é o material mais usado na construção civil. No entanto, a produção do cimento tem causado uma forte preocupação ambiental, uma vez que a sua produção provoca uma grande emissão de CO<sub>2</sub>. Anualmente, são produzidos aproximadamente 4,5 bilhões de toneladas de cimento no mundo, que resultam, por si só, na emissão de 7% do total do CO<sub>2</sub> antropogénico emitido para a atmosfera (Wang et al. 2018).

Outro dos principais problemas ambientais consiste na redução do impacto ambiental causado pela colocação de resíduos e subprodutos agrícolas em aterro. Assim, é fundamental a utilização destes materiais em substituição de determinadas matérias-primas necessárias a outras indústrias. A reutilização de subprodutos agrícolas, como a casca de arroz (CA), em compósitos de base cimentícia contribui para a sustentabilidade das indústrias do betão, resolvendo a sua dependência em agregados convencionais (materiais não renováveis). A utilização da CA produz uma valorização de um subproduto da indústria agrícola, diminuindo a sua colocação em aterro, que resulta na ocupação de grandes áreas, ou a sua queima, que contribui negativamente para o efeito de estufa.

A presente investigação é desenvolvida, complementarmente, ao projeto de investigação RiceHUSK+, realizado pelo consórcio entre o Instituto Superior Técnico, a empresa Farcimar S.A., e o ITeCons, que estuda compósitos cimentícios com CA para soluções pré-fabricadas de painéis multicamada e barreiras acústicas. No âmbito deste projeto de investigação, foi já apresentada a dissertação de mestrado realizada por Afonso Esteves, que estudou os compósitos cimentícios de CA com pré-tratamento de hidróxido de sódio (Esteves 2021).

## 1.2 MOTIVAÇÃO

A importância dada nos últimos anos à sustentabilidade tem aumentado a inovação nesta área e o surgimento de novas aplicações/ materiais que induzam a uma melhor preservação do meio ambiente.

A incorporação de resíduos da indústria em compósitos é um tema que tem vindo a ser estudado há muitos anos. Porém, nos últimos anos, tem-se assistido a um aumento do interesse nos resíduos agrícolas, levando a um crescimento contínuo do seu uso em compósitos. A CA é resíduo natural, vegetal de reconhecido potencial, mas cuja aplicação em compósitos cimentícios ainda não é

significativa (Soltani et al., 2015). Uma das razões para tal é o facto de ainda não existirem muitas investigações sobre o procedimento adequado para tratar estas fibras, de modo a otimizar o desempenho de materiais cimentícios produzidos com CA.

Na presente investigação, pretendeu-se analisar compósitos cimentícios com casca de arroz, avaliando a influência que o pré-tratamento com silicato de sódio produz na CA. Para além disso, visa-se comparar os resultados obtidos com a investigação realizada sobre CA sujeita a pré-tratamento de hidróxido de sódio. Assim, com esta investigação, tenciona-se colmatar algumas falhas existentes no conhecimento sobre compósitos cimentícios com CA sujeita a pré-tratamento, contribuindo para o conhecimento científico sobre a potencialidade de tratamentos químicos na casca de arroz.

### **1.3 OBJETIVOS**

Na presente dissertação de mestrado, pretendeu-se analisar compósitos cimentícios com casca de arroz, avaliando a influência que o pré-tratamento com silicato de sódio produz na casca de arroz. Para isso, foram definidos os seguintes objetivos que se consideram vitais para o cumprimento da referida análise:

- verificação do efeito do pré-tratamento de silicato de sódio nas características da CA, através da avaliação das suas propriedades físicas (baridade e índice de vazios, granulometria, teor de humidade, massa volúmica, avaliação do material não volátil e da forma das cascas) e químicas (análise dos lixiviados libertados pela casca);
- análise do efeito provocado pela utilização de lixiviados provenientes da água de imersão da CA nas características das pastas cimentícias produzidas no estado fresco (massa volúmica, consistência ao espalhamento e tempo de presa) e endurecido (resistência à compressão, resistência à flexão, módulo de elasticidade dinâmico, velocidade de propagação dos ultrassons, porosidade aberta);
- análise do efeito do pré-tratamento de silicato de sódio nas características das pastas cimentícias ao longo do tempo, repetindo-se todos os ensaios aos 7, 28 e 90 dias;
- determinação do efeito do pré-tratamento de silicato de sódio nas características dos compósitos cimentícios com CA no estado fresco (massa volúmica) e endurecido (resistência à compressão, resistência à flexão, módulo de elasticidade dinâmico, velocidade de propagação dos ultrassons e porosidade aberta e análise após ciclos de secagem/ molhagem);
- análise do efeito anteriormente referido ao longo do tempo, repetindo-se todos os ensaios aos 7, 28 e 90 dias;
- comparação dos efeitos produzidos pelos pré-tratamentos de silicato e hidróxido de sódio, nas cascas, nas pastas cimentícias e nos compósitos cimentícios com CA.

## **1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

A presente dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos, organizados de forma a facilitar a apresentação dos resultados e a compreensão dos objetivos delineados.

No presente capítulo (“Introdução”), pretende-se realizar uma breve introdução à presente dissertação, apresentando os motivos que levaram à sua realização. Por outro lado, visa apresentar os objetivos e a estrutura adotada para organizar o presente trabalho.

No Capítulo 2 (“Estado da Arte”), pretende-se apresentar o estado atual do conhecimento científico acerca da casca de arroz, sem e com pré-tratamentos, e respetiva utilização em pastas e compósitos cimentícios.

No Capítulo 3 (“Campanha experimental”), pretende-se descrever os materiais utilizados e as diferentes fases da campanha experimental, fornecendo o planeamento e as metodologias de ensaio adotados na campanha experimental.

No Capítulo 4 (“Análise dos resultados”), procede-se a uma descrição e análise dos resultados dos ensaios realizados na campanha experimental (às cascas de arroz, às pastas e aos compósitos cimentícios).

No Capítulo 5 (“Conclusões e desenvolvimentos futuros”), são apresentadas as conclusões gerais obtidas na presente dissertação, e são colocadas algumas propostas para estudos futuros.

Por último, são apresentadas todas as referências consultadas durante o desenvolvimento da presente dissertação (“Referências bibliográficas”), bem como um conjunto de elementos que resultam dos ensaios executados na presente investigação (“Anexos”).



## **2. ESTADO DA ARTE**

### **2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Atualmente, as fibras naturais ou sintéticas são frequentemente incorporadas em compósitos. O tema dos compósitos cimentícios incorporados com fibras encontra-se já muito estudado. Um dos exemplos mais comuns é o dos compósitos com incorporação de fibras de carbono, que aumentam significativamente a resistência destes materiais cimentícios.

As fibras naturais já são usadas há muitos anos em compósitos, mas o interesse por essas fibras decresceu com o desenvolvimento de fibras sintéticas. Porém, nos últimos anos tem-se verificado novamente um aumento do interesse nas fibras naturais, o que induziu a um crescimento contínuo do seu uso em compósitos. Este aumento deveu-se a um conjunto de fatores, nomeadamente o aumento das inovações técnicas, o surgimento de novas aplicações, as contínuas pressões políticas e ambientais para preservar o meio ambiente, o investimento governamental em novos métodos de colheita e processamento de fibras e o seu baixo custo (Clemons & Caulfield 2005).

Segundo Callister (2002), existem três tipos principais de compósitos: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais. Na fase dispersa dos compósitos reforçados com partículas, estas apresentam dimensões aproximadamente idênticas em todas as direções (como sucede, por exemplo, com o betão). Nos compósitos reforçados com fibras, estas podem ser classificadas como contínuas ou curtas, sendo que as fibras curtas apresentam um coeficiente de forma inferior a 100.

A presente investigação visa estudar a influência de pré-tratamentos em fibras vegetais, analisando assim os pré-tratamentos existentes para o resíduo em estudo, a CA. Para tal, realizou-se uma análise dos conceitos teóricos e uma caracterização do material a incorporar no compósito (CA), avaliando a sua natureza, a sua constituição, bem como as vantagens e desvantagens do seu uso. Após ser caracterizado o material, segue-se uma análise dos conceitos teóricos dos compósitos cimentícios com incorporação de fibras naturais, estudando-se a influência dos pré-tratamentos em pastas e compósitos com fibras naturais. As pastas resultam da mistura do cimento com os lixiviados da CA. Por sua vez, os compósitos cimentícios são formados pela mistura entre cimento, água corrente e CA.

### **2.2 CASCA DE ARROZ**

O arroz é um dos alimentos básicos para mais de metade da população mundial. O arroz pertence à família das gramíneas, tal como o trigo, a cevada e o milho, e é uma espécie anual semiaquática, que se integra no género das *Oryza* (conjunto com aproximadamente 22 espécies). Apenas duas destas espécies de arroz são utilizadas para o consumo humano, *Oryza Sativa* e *Oryza Glaberrima*. O *Oryza Sativa* é o mais cultivado, sendo plantado na Ásia, no Médio Oriente, em África, na Europa e na América. Por sua vez, o segundo apenas é plantado em África (Muthayya et al. 2014). Como se pode

observar na Figura 2.1, para se obter a casca de arroz, é necessário realizar-se a moagem do arroz em casca, resultando na casca e no arroz com farelo (arroz integral).

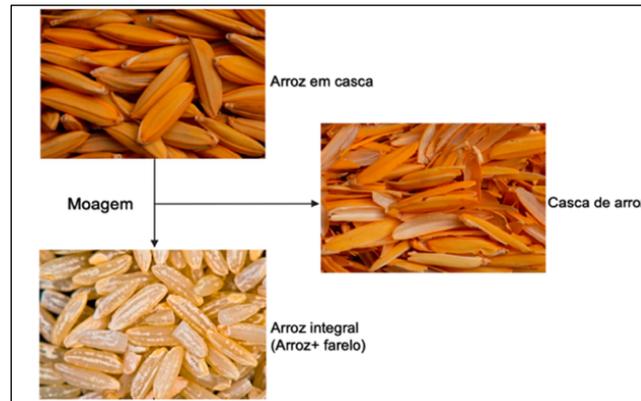


Figura 2.1 – Ilustração do processo e constituintes do arroz, adaptado de Buggenhout et al. (2013).

### 2.2.1 Produção de arroz

Como referido, a casca do arroz é um subproduto da indústria do arroz, sendo um resultado da moagem do arroz. A cultura do arroz desempenha um papel fulcral na economia mundial, sendo consumido diariamente por mais de metade da população mundial. A nível mundial, a China e a Índia são considerados os principais produtores de arroz. Em 2019, a produção de arroz na China foi de mais de 209,6 milhões de toneladas, enquanto o volume de produção da Índia ultrapassou os 177 milhões de toneladas (Shahbandeh 2021).

Em Portugal, existem três regiões principais de produção orizícola, o Baixo Mondego, o Vale do Tejo e do Sorraia e o Vale do Sado, existindo ainda outras zonas, mas de menor dimensão. Segundo Shahbandeh (2021), Portugal não apresenta níveis de produção tão elevados como os outros países (0,17 milhões de toneladas).

Segundo as projeções, existirá um aumento da população global de seis para oito bilhões entre 2000 e 2025. A necessidade mundial de arroz deve crescer para 555 milhões de toneladas em 2035. Isso implicará um aumento da produção de arroz nos próximos anos (Fahad et al. 2018).

### 2.2.2 Caracterização da casca de arroz

A casca de arroz, material lignocelulósico, é constituído por biopolímeros, que, por sua vez, são compostos por vários tipos de células. As paredes celulares são constituídas por celulose, hemiceluloses e ligninas, formando uma rede tridimensional com uma estrutura complexa e uma arquitetura sofisticada que consiste em micro e macrofibrilos e camadas de parede (Meier & Faix 1999).

A casca representa 20% da massa do grão de arroz, sendo formada durante o crescimento do grão e caracterizada por possuir um elevado volume, uma elevada porosidade e uma baixa densidade. A casca é constituída por aproximadamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica. Este material é uma matéria-prima de reduzido custo, de reduzido valor nutritivo e de elevado teor em sílica.

Estas características provocam um desinteresse no reaproveitamento deste material por parte do setor de produção de arroz, considerando-o apenas um resíduo (Fernandes et al. 2016).

Quanto à sua morfologia, a CA é composta por quatro camadas estruturais, epiderme externa, esclerênquima ou fibra hipoderme, célula parênquima esponjosa e epiderme interna (Houston 1972). Na Figura 2.2 é possível observar as quatro camadas estruturais que compõem a casca.

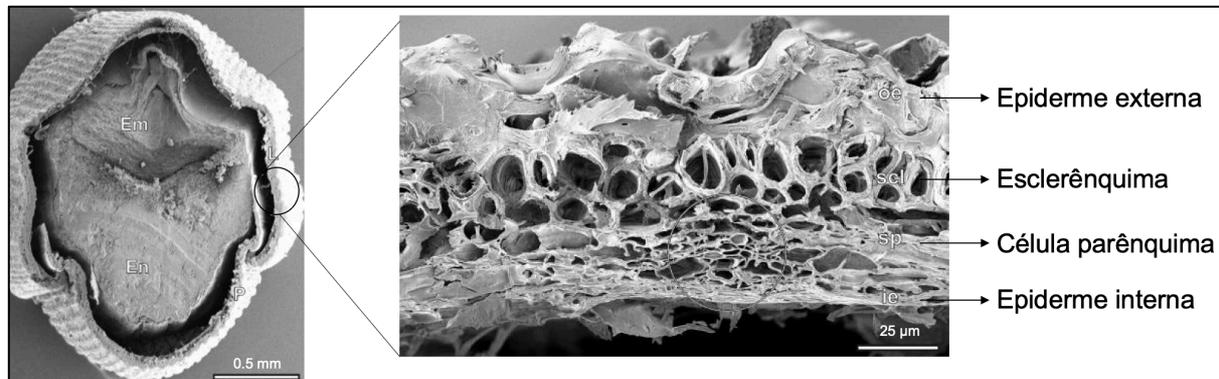


Figura 2.2 – Camadas estruturais da casca de arroz, adaptado de Houston (1972).

A casca de arroz (CA) caracteriza-se por ser um material natural de natureza vegetal, constituído por fibras de lignocelulose. As fibras naturais podem ser de dois tipos, fibras naturais ou sintéticas (Figura 2.3). Dentro das fibras naturais existem três grupos, vegetais, animais ou minerais, sendo estas classificadas segundo a sua origem (Chandramohan & Marimuthu 1996).

As fibras animais, como o nome indica, são as que são obtidas a partir de animais. A fibra de seda é também uma fibra animal, tendo a maior resistência à tração de entre todas as fibras naturais.

As fibras minerais são produzidas a partir de minerais. Estas são capazes de trabalhar em condições de alta temperatura, sendo um dos mais conhecidos o amianto.

Por último, existem as fibras vegetais ou fibras de lignocelulose que são as fibras mais abundante entre todas as fibras naturais. As mesmas são constituídas maioritariamente por celulose (Lalit et al. 2018) e podem ser extraídas de sete diferentes fontes: do caule, da casca, da folha, da semente, do fruto, da madeira ou da cana (Azwa et al. 2013).

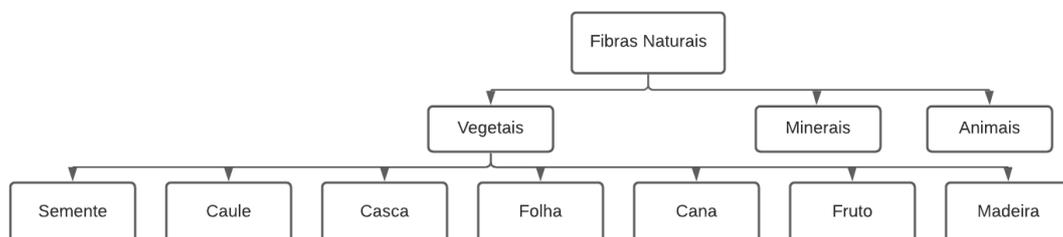


Figura 2.3 – Classificação de fibras naturais, adaptado de Azwa et al. (2013).

As fibras vegetais são compostas por paredes celulares. Cada parede celular é constituída por três componentes principais, celulose, hemiceluloses e ligninas, e ainda por outros componentes secundários, como pectinas, compostos solúveis em água, óleos e ceras (Müssig 2010).

A celulose é o componente estrutural mais importante, correspondendo a um polímero linear de glicose composto por milhares de unidades de glicose empilhados. Os grupos OH formam uma ligação intramolecular de hidrogénio, o que contribui para que todas as fibras compostas por celulose possuam características hidrófilas e uma alta resistência à tração (Müssig 2010). A celulose encontra-se nas paredes das células vegetais como microfibrilas cristalinas, proporcionando uma estrutura linear forte (Azwa et al. 2013).

A hemicelulose é o segundo hidrato de carbono mais abundante das paredes celulares, logo após a celulose. Este componente representa um grupo extremamente heterogêneo de polissacarídeos, diferindo tanto na composição como na estrutura, consoante as suas origens. As hemiceluloses, que não são lineares, são frequentemente referidas como componentes da matriz e podem ser encontradas nas lamelas médias que ligam as paredes celulares das fibras, tanto nas regiões primárias da parede como nas camadas secundárias mais espessas (ricas em celulose) (Müssig 2010).

A lignina é um dos materiais mais abundante nas plantas, sendo responsável pela força, rigidez, auxílio no transporte de água e proteção contra a degradação microbiana das paredes celulares (Müssig 2010). As ligninas estão intimamente associadas à hemicelulose e à celulose dentro das paredes das células vegetais (Müssig 2010).

As pectinas correspondem a um grupo diversificado de substâncias associadas às paredes celulares e às fibras naturais, tal como as hemiceluloses. As quantidades de pectinas são baixas em fibras vegetais, mas estão localizadas estrategicamente dentro dos tecidos vegetais. As pectinas, juntamente com as hemiceluloses, são chamadas polissacarídeos matrizes em plantas e mantêm os tecidos e as fibras juntas, proporcionando flexibilidade (Müssig 2010).

Os compostos solúveis em águas são constituídos por açúcares solúveis, tais como a hemicelulose e a pectina, os taninos e as vitaminas. A cera e o óleo encontram-se na superfície das fibras e são utilizados para proteger as mesmas. O teor destes compostos pode influenciar a adesão entre matriz e fibras e, assim, prejudicar o desempenho do compósito (Azwa et al. 2013).

Cada um dos constituintes das fibras vegetais apresenta certas propriedades. Assim sendo, aquando da sua introdução em compósitos, as fibras vão influenciar as características destes materiais. Na Figura 2.4 pode-se observar quais as características mais afetadas por cada um dos constituintes das fibras.

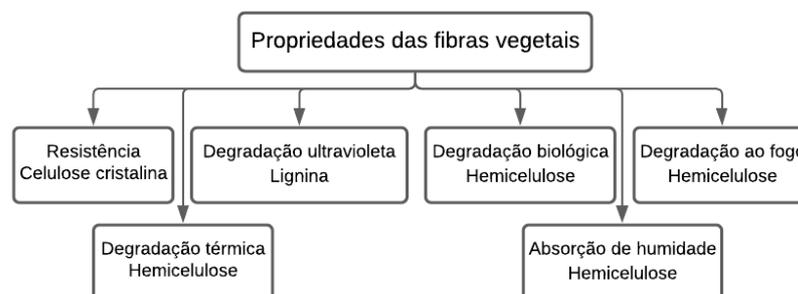


Figura 2.4 – Propriedades dos componentes das fibras das fibras vegetais, adaptado de Lalit, Mayank e Ankur (2018).

Na Figura 2.5 pode-se observar uma curva da perda de massa e respetiva derivada numa combustão da casca de arroz em atmosfera de ar. Assim, através deste ensaio de TGA realizado à CA, pode-se constatar que existem três zonas distintas de perda de massa. Na primeira zona observa-se uma diminuição muito reduzida de massa, perto dos 100°C, resultante da perda de água. A segunda zona, correspondente a uma perda mais acentuada de massa, inicia-se nos 225°C e vai até aos 325°C, resultando da degradação dos compostos orgânicos. Por último, a terceira zona inicia-se nos 325°C e vai até aos 480°C, e corresponde à perda de massa que ocorre devido à combustão do carbono presente nas amostras da casca de arroz. A degradação dos compostos orgânicos usualmente ocorre para a hemicelulose a 150-350°C, para a celulose a 275-350°C e para a lenhina a 250-500°C (Wang et al. 2011 e Marques et al. 2019).

Outras investigações identificaram também três patamares distintos durante a destruição térmica da CA: perda de água entre 40-150°C; remoção de compostos orgânicos voláteis, ou zona ativa da calcinação, entre 215-350°C; zona de combustão do carbono, ou passiva, entre 350-780°C (Markovska e Lyubchev, 2007 e Ali & Tindyala 2015).

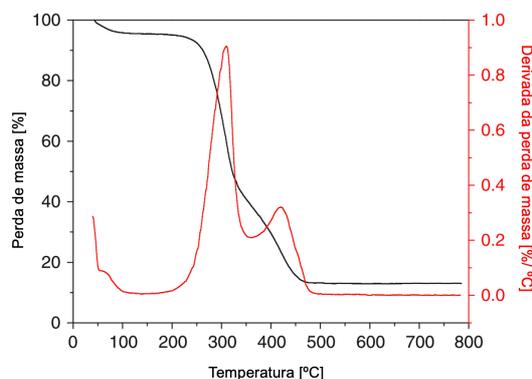


Figura 2.5 – Curva de perda de massa e respetiva derivada em função da temperatura, adaptado de Wang et al. (2011).

Este subproduto, desvalorizado pela indústria do arroz, foi associado a alguns problemas de manuseamento de resíduos sólidos. Assim, não existindo um destino viável para a sua aplicação, este resíduo termina frequentemente em aterros. Esta colocação em aterro origina diversos problemas ambientais, tais como a necessidade de ocupação de grandes áreas e a queima, que provoca a poluição do ar e polui o meio ambiente. Por outro lado, por vezes existe também a colocação deste resíduo na margem dos rios, com claros prejuízos ambientais (Carmona et al. 2013). Assim, para resolver o desperdício e o problema de colocação deste resíduo, é necessário valorizá-lo, produzindo uma matéria-prima de valor acrescido.

### 2.2.3 Alternativas tecnológicas para a utilização da casca de arroz

Ao longo dos tempos tem existido um incremento das preocupações ambientais, sociais e económicas, em termos da gestão de recursos, em particular dos naturais e não renováveis. A importância da sustentabilidade e da ecoeficiência está hoje bem presente em vários documentos estratégicos das políticas europeias e nacionais.

Uma hipótese de aplicação da CA corresponde ao uso da mesma em compostos cimentícios (sem ou com tratamento). Este é o tema estudado ao longo da presente dissertação, bem como, por exemplo, na dissertação de Afonso Esteves (Esteves 2021) e de Beatriz Marques (Marques 2019).

Uma segunda hipótese corresponde à geração de energia. A casca pode ser queimada e, assim, ser utilizada como biomassa para gerar energia elétrica ou térmica. Esta hipótese permite reduzir o impacto ambiental negativo causado pela eliminação deste resíduo e ainda contribuir para o uso de energias renováveis (Moraes et al. 2014). Este aproveitamento do resíduo é já uma possibilidade, uma vez que já existe tecnologia para a conversão em causa, bem como matéria-prima suficiente (Foletto et al. 2005).

As próprias empresas processadoras de arroz são as principais entidades beneficiadoras destas alternativas para o uso da casca. As empresas podem-nas usar, por exemplo, para consumo elétrico das fabricas e ainda podem usufruir do calor gerado pelas mesmas para os processos de secagem (Moraes et al. 2014). Deste processo resultam cinzas de CA, que também podem ser aproveitadas.

Para fechar o ciclo da indústria do arroz, realizando-se o aproveitando de todos os elementos do bago de arroz, é ainda necessário aproveitar os resíduos resultantes do processo de queima, ou seja, as cinzas da CA. Assim sendo, pode-se usar as mesmas, por exemplo, na produção de cimento. As cinzas de CA apresentam um elevado teor em sílica, superior a 92%, o que as torna em um resíduo valorizado, resultando em uma fonte de silicato para o cimento. O uso das mesmas provoca uma diminuição da resistência mecânica, mas aumenta a durabilidade e reduz a porosidade. Estes cimentos podem ser aplicados, por exemplo, em canais de irrigação, betões resistentes à poluição ou em pisos resistentes à abrasão (Foletto et al. 2005).

#### **2.2.4 Vantagens do uso da casca de arroz**

Como mencionado, a CA é constituída por fibras naturais. Assim sendo, o seu uso apresenta vantagens tanto a nível ambiental, como a nível de desempenho. As principais vantagens são a redução da dependência de energia e materiais não renováveis, a diminuição das emissões de gases de efeito estufa (Clemons & Caulfield 2005). As vantagens ambientais são um fator importante no dia de hoje. As CA são derivadas de recursos renováveis e, muitas vezes, de subprodutos das indústrias agrícolas. Por outro lado, estes materiais são biodegradáveis.

Como referido, a CA também tem vantagens ao nível do desempenho dos compósitos, nomeadamente a sua baixa densidade real e aparente, que podem contribuir para o conforto térmico e acústico das construções (Santos et al. 2015).

#### **2.2.5 Desvantagens do uso da casca de arroz**

Ao longo do presente capítulo já foram mencionadas características menos boas do uso de fibras vegetais. Relativamente à casca de arroz, as desvantagens do uso da mesma estão principalmente relacionadas com os seus componentes químicos.

Os principais componentes químicos das CA são o grupo hidroxilo e os outros grupos que contêm oxigênio e que vão atrair a humidade através de ligações ao hidrogénio. Refira-se, desde já, que o processamento das fibras pode provocar alterações nesta característica.

Esta higroscopicidade pode criar desafios na produção dos compósitos, bem como no desempenho final do produto. Por exemplo, este aspeto pode provocar variações de volume e pode causar um enfraquecimento da ligação fibra-matriz (Figura 2.6) (Clemons & Caulfield 2005). Considerando que a casca não deve consumir a água de amassadura, necessária para uma correta hidratação do cimento, é necessário entrar-se em consideração com esta característica da casca de arroz, aquando do processo de produção das misturas cimentícias.

Tal como as fibras naturais, a casca de arroz apresenta também outras questões em termos de durabilidade, como, por exemplo, ao nível da radiação UV, da degradação fotoquímica ou do aparecimento de ataques biológicos ou animais (Figura 2.7) (Clemons & Caulfield 2005).

Relativamente à aplicação da casca de arroz em compósitos, pode-se concluir que as principais desvantagens são a fraca ligação entre a fibra e a matriz e a elevada absorção de humidade/ água das fibras (Faruk et al. 2014). Como referido, a presente dissertação visa precisamente encontrar uma solução (tratamento) que elimine, ou pelos menos minimize, os inconvenientes referidos.

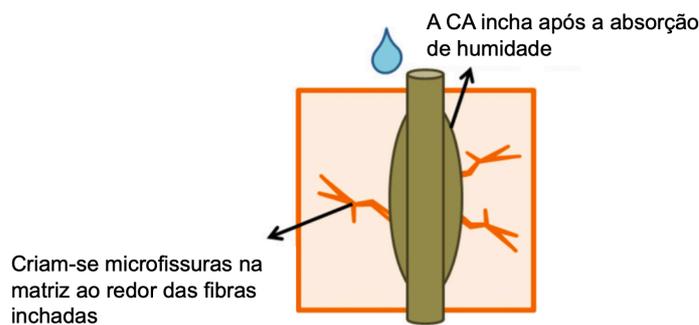


Figura 2.6 – Microfissuras na matriz, adaptado de Houston (1972).



Figura 2.7 – Insetos presentes na amostra de casca de arroz.

## 2.3 COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM RESÍDUOS NATURAIS

### 2.3.1 Pré-imersão da CA

A preparação da CA tem uma grande influência no desempenho destes compósitos cimentícios. A CA apresenta uma elevada capacidade de absorver humidade/água, devido à natureza higroscópica das fibras naturais que a constituem, podendo assim influenciar o processo de cura do cimento. Marques et al. (2019) estudaram a influência que o processo de pré-imersão da CA produz nos compósitos produzidos com este resíduo. Assim, os autores prepararam dois tipos de compósitos à base de cimento e CA, um primeiro em que a CA foi adicionada à mistura sem qualquer imersão e um segundo em que a CA foi previamente imersa em água. Pode-se observar os resultados na Tabela 2.1.

O processo de imersão da casca de arroz, antes da sua introdução na mistura de cimento, resultou num aumento significativo das propriedades mecânicas e da massa volúmica das amostras.

Tabela 2.1 – Resultados dos ensaios mecânicos, segundo Marques et al. (2019).

Mistura	Massa Volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]	Tensão de rotura à compressão [MPa]	Tensão de rotura à flexão [MPa]
Compósitos cimentícios de CA sem imersão em água	1070,10	1,76 (±0,83)	0,60 (±0,01)
Compósitos cimentícios de CA com imersão em água	1511,20	9,00 (±1,92)	1,95 (±0,27)

### 2.3.2 Pré-tratamentos aplicados a fibras vegetais

Como a casca de arroz (CA) é constituída por fibras vegetais, realizou-se uma análise dos possíveis efeitos provocados pelos tratamentos químicos nas fibras vegetais e nos compósitos constituídos pelas mesmas. Os componentes químicos das fibras vegetais afetam muito as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos materiais compósitos (Lalit et al. 2018). Por exemplo, a celulose afeta significativamente a resistência final das fibras, a lignina afeta a sua estrutura e a sua morfologia e as substâncias cerosas influenciam principalmente a humidade e as características de adesão das fibras. Assim, o ideal seria resolver estas questões, tratando-se as fibras com métodos químicos que permitissem melhorar as suas propriedades (Lalit et al. 2018).

Novos compósitos à base de fibras vegetais estão a ser atualmente desenvolvidos através do aprofundamento do conhecimento da superfície das fibras. Estas superfícies são principalmente influenciadas pela morfologia, produtos químicos extrativos e condições de processamento das fibras (Lalit et al. 2018).

Os compósitos constituídos por fibras podem possuir diversos tipos de defeitos. Os principais consistem em defeitos no material (fibras partidas ou falhas na matriz) ou na fraca aderência entre a fibra e a matriz.

A Figura 2.8 mostra uma representação esquemática de uma secção transversal de uma matriz reforçada com fibras. A imagem mostra várias possíveis situações de falhas (defeitos) locais ocorridas durante a fratura do compósito. As fibras estão intactas a alguma distância da abertura da fenda. Na região de elevado stress (zonas 1 a 4 da imagem), perto da extremidade da fissura, consoante as propriedades das fibras e da matriz, podem ocorrer diferentes hipóteses: a fibra resiste à tensão transmitida e não se quebra (zona 2); a tensão transmitida é demasiado elevada para a resistência da fibra e, assim, ocorre a rotura da mesma (zona 4); a tensão transmitida leva à separação total (quebra na ligação) entre a fibra e a matriz (zona 3) (Coutts & Scientific 2016).

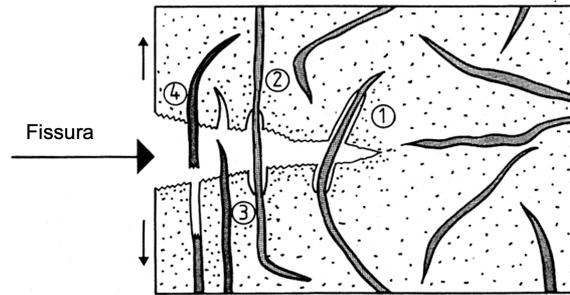


Figura 2.8 – Tipos de falhas ocorridas entre fibra e matriz. Adaptado de Coutts e Scientific (2016).

O desempenho dos compósitos depende das propriedades físicas da fibra e da matriz, mas também depende fortemente da interface que existe entre estes dois elementos. Muitos fenômenos de relevante importância ocorrem na interface, e tais fenômenos são dependentes de sua estrutura e das tensões ali geradas. A zona de transição permite a transferência de tensões da matriz para a fibra, influenciando o seu comportamento mecânico (Pilato & Michno 1994).

A zona de transição entre as fibras e a matriz é, por vezes, afetada pelas características apresentadas pela superfície das fibras. Em alguns casos, torna-se necessário o recurso a tratamentos para melhorar as características destas superfícies. Existem dois métodos para melhorar estas superfícies das fibras: métodos físicos e químicos. O tratamento da fibra por método físico provoca alterações estruturais e superficiais e, assim, melhora as propriedades mecânicas da fibra (Lalit et al. 2018). Por outro lado, o tratamento químico melhora as propriedades da fibra através da redução do seu teor de umidade, que geralmente se situa em 8-12,6% (Lalit et al. 2018).

Dentro dos métodos químicos, existem inúmeros tratamentos, tais como o alcalino, o silano, a acetilação, o isocianato, entre outros. O tratamento químico da fibra tem como objetivo melhorar a aderência entre a superfície da fibra e a matriz, modificando a superfície da fibra mas, também, aumentando a sua resistência. Por outro lado, a absorção de água dos compósitos é reduzida e as suas propriedades mecânicas são melhoradas (Li et al. 2007). Por exemplo, o tratamento químico de alcalinização com NaOH visa remover o teor de umidade das fibras, aumentar a sua resistência à flexão e remover todas as impurezas adjacentes a este resíduo (Chandramohan & Marimuthu 2011).

### 2.3.3 Pré-tratamentos aplicados à casca de arroz

Como mencionado anteriormente, a presente dissertação de mestrado tem como objetivo estudar a influência que o pré-tratamento de silicato de sódio da CA tem nos compósitos cimentícios produzidos com este resíduo. Também se pretende comparar os resultados obtidos na presente investigação com os obtidos na outra investigação que estudou o pré-tratamento de hidróxido de sódio da CA. Para tal, apresenta-se uma breve introdução ao pré-tratamento com hidróxido de sódio (Tabela 2.2) e analisam-se as influências do mesmo em misturas cimentícias produzidos com CA (pastas e compósitos).

Tabela 2.2 – Pré-tratamentos químicos na CA.

Pré-tratamento	Concentrações <sup>1</sup> (%)	Procedimentos	Referência
Hidróxido de sódio	2%, 4%, 6%, 8% e 10%	- Imergir as fibras na solução durante 4 a 5h à temperatura ambiente, para cada ensaio. - No final devem ser neutralizadas e secas em estufa durante aproximadamente 2h a uma temperatura de 90 °C.	Bisht e Gope (2018)
Hidróxido de sódio	3%, 6% e 9%	- Imergir a CA durante 2h à temperatura ambiente na solução. - No final devem ser neutralizadas e deixadas a escorrer durante 10 min.	Esteves (2021)

<sup>1</sup>A concentração da solução corresponde a uma percentagem de massa de soluto por volume de solução

Segundo Li et al. (2007), o tratamento com hidróxido de sódio consiste na imersão, durante um determinado período de tempo, das fibras numa solução aquosa, de modo a remover certos materiais que contêm lignina, pectina, substâncias cerosas e óleos naturais, que habitualmente cobrem a superfície externa da parede das células das fibras. O uso deste produto químico provoca alterações da estrutura da fibra, alterando o seu estado primário ou natural, para um estado secundário de estrutura cristalina estável.

A reação ocorre entre os grupos de  $OH$ , presentes nas fibras de celulose, e o  $NaOH$ , ocorrendo uma interrupção das ligações de hidrogénio existentes na estrutura da rede da celulose (Mwaikambo & Ansell 2002).

O uso do pré-tratamento de hidróxido de sódio provoca alterações na estrutura morfológica e nas propriedades mecânicas das fibras, aumenta a rigidez, mas, em compartida, reduz a flexibilidade das fibras. Esta solução remove ceras e óleos das superficiais das fibras, o que contribui para um aumento da aderência entre as fibras e a matriz.

#### ***j) Influência do pré-tratamento na casca***

Os pré-tratamentos aplicados na casca podem originar diversas alterações na mesma, tanto ao nível morfológico, como em relação à remoção de compostos presentes na casca. Para se analisar as consequências do pré-tratamento pode-se examinar quimicamente os lixiviados provenientes dos processos de pré-tratamento da casca e, assim, visualizar os compostos libertados pela mesma durante a imersão.

Segundo Esteves (2021), existe uma alteração morfológica na casca através do pré-tratamento de alcalinização da casca de arroz, que se deve a um rearranjo da rede de celulose para ajustar os iões  $Na^+$  em troca dos iões  $H^+$ .

A análise da quantidade de compostos presentes na casca removidos através do pré-tratamento pode ser realizada através da análise da água após o período de pré-tratamento, observando-se assim se

houve muita libertação de compostos. Esta análise é realizada através do estudo de três parâmetros, o pH, o carbono orgânico total (TOC) e os açúcares. A importância destes três parâmetros deve-se ao facto de os mesmos influenciarem o processo de hidratação do cimento e, assim, poderem retardar o ganho de presa do cimento, comprometendo o incremento da resistência (Pehanich, Blankenhorn e Silsbee, 2004).

O TOC avalia a quantidade de matéria orgânica. Assim, quanto maior o valor do TOC, maior a quantidade de matéria orgânica libertada pela casca durante a imersão da mesma. Pode-se observar na Tabela 2.3 os valores obtidos na análise química ao TOC efetuada à CA utilizada na investigação de Esteves (2021).

Tabela 2.3 – Valores obtidos ao TOC da água com pré-tratamento, segundo Esteves (2021).

Análise química	0% de NaOH	3% de NaOH	6% de NaOH	9% de NaOH
TOC [mg(C)/l]	60,00	80,00	85,00	130,00

### **ii) Propriedades no estado fresco dos materiais cimentícios**

Os ensaios no estado fresco aos materiais cimentícios (pastas ou compósitos) são uma primeira aferição sobre as variações que os diferentes pré-tratamentos das CA causam nos materiais cimentícios produzidos com estes resíduos.

Esteves (2021) produziu pastas cimentícias com água de imersão da CA, utilizando a água em que se efetuou a imersão (durante 2 horas) da CA com 0, 3, 6 e 9% de NaOH. Segundo os resultados obtidos por Esteves (2021), em termos dos ensaios no estado fresco, não se observou nenhuma diferença significativa (Tabela 2.4). Assim sendo, verificou-se que a utilização dos lixiviados não produz uma influência significativa nas pastas cimentícias no estado fresco.

Tabela 2.4 – Resultados obtidos nos ensaios realizados no estado fresco das pastas cimentícias, segundo Esteves (2021).

	P_Ref	P_3% NaOH	P_6% NaOH	P_9% NaOH
<b>Razão a/c</b>	0,30	0,30	0,30	0,30
<b>Massa volúmica [kg/m<sup>3</sup>]</b>	2100,0	2110,0	2110,0	2100,0
<b>Espalhamento [cm]</b>	22,35	22,25	22,00	21,80

O mesmo autor produziu compósitos com CA (com e sem os pré-tratamentos referidos), tendo observado que, ao contrário do verificado nas pastas cimentícias, a massa volúmica aumentou com o aumento da concentração do pré-tratamento de alcalinização (Tabela 2.5). Assim sendo, verificou-se que o aumento da concentração do tratamento induz uma variação na massa e/ou no volume da CA, provocando um aumento da massa volúmica.

Tabela 2.5 – Resultados obtidos dos ensaios realizados no estado fresco dos compósitos, segundo Esteves (2021).

	<b>C_Ref</b>	<b>C_3% NaOH</b>	<b>C_6% NaOH</b>	<b>C_9% NaOH</b>
<b>Razão a/c</b>	0,60	0,60	0,60	0,60
<b>Massa volúmica [kg/m<sup>3</sup>]</b>	870,0	1150,0	1280,0	1660,0

### **iii) Propriedades no estado endurecido dos materiais cimentícios**

Para se analisar com rigor os efeitos que os pré-tratamentos produzem na CA, é necessário proceder-se a uma avaliação do desempenho no estado endurecido das misturas cimentícias.

A Tabela 2.6 permite visualizar os resultados obtidos por Esteves (2021) nos ensaios mecânicos realizados às pastas cimentícias com água de imersão da CA (sujeita previamente ao tratamento com 0, 3, 6 e 9% de NaOH). Segundo os ensaios de compressão e flexão, todas as concentrações de pré-tratamento permitem um aumento da resistência, em comparação com as pastas de referência. O autor justifica este resultado com o elevado valor obtido na análise ao TOC dos lixiviados. Ou seja, os resultados obtidos nesta investigação revelam que, o facto dos lixiviados utilizados na produção das pastas de referência possuírem uma maior quantidade de matéria orgânica indesejada na sua constituição prejudica a resistência das pastas cimentícias.

Tabela 2.6 – Resultados obtidos dos ensaios realizados no estado endurecido das pastas, segundo Esteves (2021).

<b>Ensaio</b>	<b>P_Ref</b>	<b>P_3% NaOH</b>	<b>P_6% NaOH</b>	<b>P_9% NaOH</b>
<b>Resistência à compressão aos 28 dias [MPa]</b>	71,96 (±0,08)	72,01 (±0,08)	80,52 (±0,09)	73,17 (±0,23)
<b>Resistência à flexão aos 28 dias [MPa]</b>	4,28 (±0,08)	5,02 (±0,00)	7,27 (±0,00)	6,42 (±0,00)
<b>Porosidade aos 28 dias [%]</b>	32,00 (±0,07)	27,91 (±0,08)	27,25 (±0,09)	27,85 (±0,05)

Através da Tabela 2.7, é possível observar que, tal como verificado para as pastas, o pré-tratamento da CA com NaOH beneficiou o comportamento dos compósitos. Os resultados obtidos nos ensaios de compressão, flexão, módulo de elasticidade dinâmico, ultrassons e resistência após ciclos de secagem/molhagem demonstram uma melhoria dos compósitos produzidos com a CA sujeita ao pré-tratamento, comparativamente ao compósito de referência. Nos ensaios mecânicos essa melhoria ocorreu até aos 9% de NaOH. No entanto, esse facto não se verificou no ensaio de porosidade aberta, em que se observou uma redução da mesma apenas até aos 6% de NaOH. O autor justificou este resultado com a variação morfológica e o aumento de densidade provocados pelos diferentes teores de pré-tratamento.

Tabela 2.7 – Resultados obtidos dos ensaios realizados no estado endurecido dos compósitos, segundo Esteves (2021).

Ensaio	C_Ref	C_3% NaOH	C_6% NaOH	C_9% NaOH
Resistência à compressão aos 28 dias [MPa]	1,58 (±0,08)	6,94 (±0,00)	7,87(±0,06)	9,57(±0,00)
Resistência à flexão aos 28 dias [MPa]	0,99 (±0,04)	2,08 (±0,01)	2,82 (±0,08)	3,16 (±0,08)
Módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias [GPa]	1,53 (±0,09)	2,23 (±0,08)	3,80 (±0,13)	3,07 (±0,07)
Ultrassons aos 28 dias [m/s]	1516,33 (±4,93)	2081,00 (±5,66)	2265,33 (±5,86)	2605,50 (±6,36)
Porosidade aberta aos 28 dias [%]	47,34 (±0,13)	44,08 (±0,12)	43,77 (±0,15)	46,57 (±0,10)
Resistência à compressão após ciclos de secagem/molhagem aos 90 dias [MPa]	1,06 (±0,00)	4,03 (±0,00)	4,03 (±0,00)	4,03 (±0,00)

### 2.3.4 Pré-tratamento com silicato de sódio aplicados às fibras vegetais

A CA ainda não é um dos resíduos vegetais mais utilizadas em compósitos, apesar da sua utilização ter vindo a crescer nos últimos anos. Assim sendo, ainda existem poucas investigações sobre o procedimento adequado para tratar estes resíduos, de modo a otimizar o desempenho de materiais cimentícios produzidos com CA. Como não existem investigações sobre a utilização do pré-tratamento de silicato de sódio em CA, foi realizada uma análise da utilização deste pré-tratamento em outras fibras vegetais, tais como a madeira (Tabela 2.8).

Tabela 2.8 – Tratamentos com silicato de sódio aplicado as fibras vegetais.

Material	Concentrações de silicato de sódio	Referência
Abeto chinês	20%	Li et al. (2020)
Pinho do Sul	5%, 15%, 25%	Peng e Gardner (2010)
Pinho	5%, 15%, 25%	Peng, Han e Gardner (2012)
Pinheiro silvestre	15%	Pfeffer, Mai e Militz (2012)

Em relação ao pré-tratamento com silicato de sódio, existem muitas variantes que podem influenciar o resultado final, tais como o procedimento adotado (imersão ou de impregnação respiratório), o nível de concentração do reagente químico na solução, o tipo de fibras ou a temperatura.

O tratamento com silicato de sódio nas fibras vegetais é uma das possibilidades de se provocarem alterações físicas e/ou químicas nestes materiais, prolongando a vida útil dos mesmos e, consequentemente, dos seus compósitos cimentícios. As melhorias provocadas por este tratamento ocorrem devido à penetração de partículas minerais no lúmen das células das fibras vegetais e/ou na parede celular (Mamoňová et al. 2015).

Segundo Li et al. (2020), a utilização do pré-tratamento de silicato de sódio, através do método de impregnação, em provetes de madeira provoca um enchimento no lúmen ou mesmo nas paredes

celulares da madeira. Este tratamento pode ainda resultar na formação de ligações químicas entre o silicato de sódio e as substâncias da parede celular.

A madeira é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que contêm um grande número de grupos reativos, tais como os grupos hidroxilo, para além de iões de silicato ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ). Portanto, o silicato de sódio pode formar ligações de hidrogénio e algumas ligações químicas com os grupos hidroxilo na madeira.

Este pré-tratamento provoca melhorias nas propriedades da madeira, como por exemplo, em termos de ganhos de peso, da taxa de crescimento de densidade, da resistência aos agentes biológicos, da resistência à flexão, da resistência à compressão e da estabilidade dimensional (Ghosh et al. 2012). Estas alterações provocadas pela introdução de silicato de sódio na madeira devem-se à solidificação desta solução nas cavidades celulares e nos espaços da parede celular, formando uma estrutura sólida e dura, que origina um aumento da resistência da madeira.

A melhoria na estabilidade dimensional da madeira deve-se ao preenchimento dos vazios por parte do silicato de sódio, após a sua impregnação. Este aspeto provoca uma redução do volume de armazenamento de água e permite que o silicato de sódio imerso na madeira possa reagir com os grupos hidroxilo, formando ligações químicas estáveis e reduzindo efetivamente o número de grupos hidrófilos. Assim sendo, reduz-se o espaço de armazenamento de água na madeira, para além de se reduzir a quantidade de grupos absorventes de água. Estes fatores resultam numa madeira com uma melhor resistência à água e uma maior estabilidade dimensional (Li et al. 2020).

## **2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO**

A utilização da casca de arroz apresenta diversas vantagens, como, por exemplo, o facto de se estar a valorizar um subproduto agrícola industrial, mas apresenta ainda diversas desvantagens ou inconvenientes que advêm da sua origem natural. Foi possível constatar que, embora este material possua características menos boas, estas podem ser contornadas através de alguns tratamentos (tal como acontece com outros materiais, como sejam as fibras vegetais). Estes pré-tratamentos (físicos ou químicos) provocam um conjunto de alterações nas características da casca, permitindo a eliminação ou redução dos aspetos mais desfavoráveis à utilização deste tipo de material, possibilitando assim o seu uso em engenharia civil.

As investigações existentes até ao momento permitem verificar que os pré-tratamentos provocam melhorias significativas nas características de algumas fibras. No entanto, não existem ainda estudos que permitam analisar a influência do pré-tratamento da CA com silicato de sódio, tanto nas características da CA como nas propriedades dos compósitos cimentícios produzidos com este resíduo. Assim, a presente dissertação tem como intenção analisar a possibilidade de se introduzir CA sujeita a um pré-tratamento com silicato de sódio em compósitos cimentícios. Por outro lado, pretende-se comparar os resultados obtidos nesta investigação com os que foram obtidos aquando do estudo de compósitos cimentícios com casca de arroz sujeita ao pré-tratamento químico de hidróxido de sódio.

### 3. CAMPANHA EXPERIMENTAL

#### 3.1 METODOLOGIA

Para cumprimento dos objetivos propostos, desenhou-se uma campanha experimental composta por duas fases principais: i) influência do pré-tratamento químico na casca de arroz e ii) influência do pré-tratamento em pastas e compósitos cimentícios. Em ambas as etapas, pretende-se comparar os efeitos produzidos pela adoção de silicato de sódio (NS) e de hidróxido de sódio (NH), sendo que alguns dos resultados obtidos com este último tratamento foram obtidos no âmbito da dissertação de mestrado de mestrado de Esteves (2021). Por esta razão, as concentrações de NH e de NS adotadas são as mesmas (3%, 6% e 9%). Refira-se que, esta utilização das mesmas percentagens também se deveu à não existência, até ao momento, de referências bibliográficas que analisem tratamentos com NS em resíduos naturais da mesma natureza e dimensão dos do presente estudo. A Tabela 3.1 sumariza os tratamentos aplicados na casca de arroz (CA).

Tabela 3.1 – Tratamentos aplicados na casca.

Tratamento	Produto químico	Concentração da solução [%]
T0	-	0
NH3	hidróxido de sódio	3
NH6		6
NH9		9
NS3	silicato de sódio	3
NS6		6
NS9		9

A campanha experimental, dedicada à produção das misturas cimentícias, dividiu-se em duas produções distintas. A primeira correspondeu às pastas e compósitos cimentícios sem pré-tratamento, representando a mistura de referência. A segunda correspondeu a pastas e compósitos cimentícios com pré-tratamento de NS, recorrendo-se às concentrações previamente testadas (3%, 6% e 9%). As pastas são compostas por cimento e água contendo lixiviados da casca. Os compósitos são constituídos por casca, cimento e água. Não foram produzidas misturas cimentícias com casca tratada com NH na presente campanha experimental. A Tabela 3.2 apresenta o conjunto de misturas cimentícias produzidas e respetivos pré-tratamentos.

As pastas foram produzidas com o intuito de se compreender os efeitos que os lixiviados produzem no processo de hidratação do cimento. Estes são libertados pela casca durante o processo de mistura e de endurecimento do ligante, havendo risco de uma eventual interação entre o cimento e os lixiviados. Assim sendo, foram testadas pastas produzidas com água contendo lixiviados provenientes das diferentes concentrações de pré-tratamento. A produção dos compósitos teve como principal objetivo

analisar os efeitos que o pré-tratamento provoca na ligação pasta-casca e prever, assim, as consequências para misturas cimentícias mais próximas das que se pretendem produzir na prática da construção. O objetivo final consiste em melhorar as características da casca natural, mitigando as propriedades menos favoráveis que esta possui.

Tabela 3.2 – Pré-tratamentos das misturas cimentícias.

Mistura	Descrição	Pré-tratamento
P_Ref	Pasta de referência	T0
C_Ref	Compósito de referência	
P_S3%	Pasta produzida com lixiviado proveniente de pré-tratamento de 3% de NS	NS3
C_S3%	Compósito produzido com CA com pré-tratamento de 3% de NS	
P_S6%	Pasta produzida com lixiviado proveniente de pré-tratamento de 6% de NS	NS6
C_S6%	Compósito produzido com CA com pré-tratamento de 6% de NS	
P_S9%	Pasta produzida com lixiviado proveniente de pré-tratamento de 9% de NS	NS9
C_S9%	Compósito produzido com CA com pré-tratamento de 9% de NS	

### 3.1.1 Descrição do pré-tratamento

O tratamento consiste na imersão durante 2h da CA numa solução aquosa com a respetiva concentração do produto (3%, 6% ou 9%). Após o decorrer do período de tempo imposto, retira-se a casca e deixa-se a mesma a escorrer durante 10min. De seguida, a casca sofre um conjunto de ciclos de lavagem para neutralizar e remover produto em excesso na casca de arroz, após o que está pronta para ser introduzida na mistura cimentícia.

A solução de tratamento é obtida por diluição do produto (NS ou NH) em água, recorrendo a um agitador magnético, como se pode ver na Figura 3.1. A concentração da solução corresponde a uma percentagem de massa de soluto por volume de solução.

Após se atingir o período de imersão da casca de 2h na respetiva solução, mediu-se com um medidor eletrónico previamente calibrado o pH da solução. Este pH é muito superior ao da água corrente ( $\text{pH} = 7,5 \pm 0,5$ ), como se pode observar na Figura 3.2. Assim, a CA é sujeita de seguida a um processo de neutralização através de lavagem. Este processo tem início por uma enxaguagem abundante durante 1min, seguindo-se um período em que a CA é colocada novamente submersa em um recipiente durante 15min, avaliando-se de seguida o pH. Este procedimento é repetido até que o pH do recipiente seja igual ao pH da água corrente. Tendo em atenção que o pH da água pode variar ao longo do período de lavagem, optou-se por medir o pH sempre que se enchia o recipiente para nova imersão da casca. Ao se atingir o pH da água corrente, deixa-se a casca a escorrer durante 10min e, de seguida, introduz-

se a casca na mistura cimentícia para se proceder à produção dos compósitos. Para se proceder à produção das pastas, usa-se a solução da imersão da CA após lavagem, a qual é obtida através da colocação da CA em imersão em água corrente durante mais 2h.



Figura 3.1 – Diluição do silicato de sódio com recurso a um agitador magnético.



Figura 3.2 – Medição do pH da solução de pré-tratamento da CA.

Para se determinar o volume de água a utilizar no pré-tratamento, procedeu-se à determinação da quantidade mínima que garantisse a completa imersão das partículas de CA, recorrendo à divisão dos valores da baridade da CA seca e da massa volúmica, como se pode observar na Equação 3.1.

$$\text{Porcentagem de vazios na casca de arroz seca} = \frac{\text{Baridade da casca de arroz seca}}{\text{Massa Volúmica da casca de arroz seca}} \times 100\% \quad (3.1)$$

A análise química dos lixiviados foi realizada sobre as soluções apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Soluções objeto de análise química.

Tratamento	Solução proveniente do pré-tratamento	Solução proveniente da imersão da CA em água (após pré-tratamento caso este tenha existido)
T0	NA	TOC, açúcares
NS3	TOC e açúcares	TOC, açúcares
NS6	TOC, açúcares	TOC, açúcares, CQO, fósforo total
NS9	TOC, açúcares	TOC, açúcares
NH6	NA	Açúcares, fósforo total

Legenda: NA – Não aplicável.

A análise das soluções obtidas após os pré-tratamento da CA tem como objetivo determinar os compostos libertados pela CA devido ao pré-tratamento. As amostras correspondentes estão ilustradas na Figura 3.3. No caso das soluções provenientes da imersão da CA em água, pretende-se analisar os produtos que a CA poderá libertar na mistura cimentícia, com eventual impacto no processo de endurecimento do cimento ou no desempenho final do compósito. Para tal, procedeu-se à imersão da CA (tratada e não tratada) em água durante 2h, recolhendo-se posteriormente uma amostra dessa água de imersão para análise. As amostras correspondentes estão ilustradas na Figura 3.4.



Figura 3.3 – Amostras da solução proveniente do pré-tratamento para análise química.



Figura 3.4 – Amostras da solução proveniente da imersão para análise química.

### 3.1.2 Procedimentos de caracterização da casca

Numa primeira fase foram realizados os ensaios de caracterização da CA sem e com pré-tratamento. É possível observar na Tabela 3.4, os ensaios realizados para caracterizar os diferentes tratamentos e concentrações executados na CA.

Tabela 3.4 – Ensaio de caracterização dos tratamentos na CA.

Tipos de CA ensaiadas	Tratamento	$M_v$		Baridade	Rácio $L_1/L_2$	Análise aos lixiviados	MNV
		Lupa B/Paq	Picnómetro				
CA_Ref	T0	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CA_S3%	NS3	NA	✓	✓	✓	✓	✓
CA_S6%	NS6	NA	✓	✓	✓	✓	✓
CA_S9%	NS9	NA	✓	✓	✓	✓	✓
CA_H3%	NH3	NA	✓	✓	✓	NA	NA
CA_H6%	NH6	NA	✓	✓	✓	✓	✓
CA_H9%	NH9	NA	✓	✓	✓	NA	NA

**Legenda:** ✓ – Ensaio executado; NA – Não aplicável;  $M_v$  – Massa volúmica; Lupa B/Paq – Lupa binocular e paquímetro; MNV – Material não volátil.

### 3.1.3 Composição e produção dos compósitos

Para avaliar a evolução das características dos compósitos cimentícios, foram produzidos 4 provetes prismáticos de 160×40×40mm, por mistura e para cada idade (7, 28 e 90 dias), perfazendo um total de 16 provetes. Estes provetes de compósitos cimentícios foram caracterizados através de ensaios no estado endurecido aos 7, 28 e 90 dias de idade, utilizando-se 4 provetes por idade para todas as misturas, com exceção do ensaio de secagem molhagem, em que se utilizaram mais 4 provetes.

### ***i) Composição dos compósitos cimentícios***

Na presente campanha experimental foram produzidos quatro compósitos, o de referência e três com um pré-tratamento na casca de arroz com concentrações distintas de silicato de sódio, 3%, 6% e 9%.

Como mencionado anteriormente, optou-se pelas mesmas concentrações usadas na dissertação de mestrado de Afonso Esteves (Esteves, 2021), de modo permitir a comparação dos diferentes pré-tratamentos e respectivos compósitos e pastas. A composição dos compósitos também seguiu os mesmos pressupostos, com adoção de um rácio cimento/CA de 5,05 e introdução de 60 litros de água por cada 90 kg de casca. De referir que a CA a adotar nas diferentes misturas é medida no momento em que é retirada da barrica (ou seja, com 15% de teor de água e sem tratamento). De seguida, a CA é sujeita aos diferentes tratamentos (ou sua ausência), sendo introduzida na mistura saturada e com a água que não escorre após os 10 minutos de escorrência. Verifica-se que os tratamentos alteram as características de absorção de água, donde resulta uma diferente quantidade de água efetivamente introduzida na mistura. Com estes pressupostos e após medição da massa volúmica do compósito no estado fresco, das quantidades de água presentes na CA e da massa volúmica da CA após os vários tratamentos, obtiveram-se as composições indicadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Composições dos compósitos [kg/m<sup>3</sup>].

Misturas	Pré-tratamento	Cimento (kg/m <sup>3</sup> )	Água efetiva <sup>1</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	Casca (kg/m <sup>3</sup> )	a/c <sup>2</sup>	Cimento/CA	Pasta/CA
C_Ref	T0	660,5	381,8	130,9	0,58	5,05	7,96
C_S3%	NS3	641,6	506,6	121,7	0,79	5,27	9,44
C_S6%	NS6	630,2	529,9	132,0	0,84	4,77	8,79
C_S9%	NS9	658,1	412,0	126,4	0,63	5,21	8,47

<sup>1</sup>Inclui água absorvida, água arrastada e água adicionada

<sup>2</sup>Inclui água arrastada e água adicionada

### ***ii) Produção do compósito de referência***

A produção do compósito de referência foi sujeita a três etapas distintas: preparação da casca, produção dos compósitos e enchimento dos provetes prismáticos. Na Figura 3.5, encontra-se um esquema da produção dos compósitos de referência. A primeira etapa corresponde à imersão da CA durante um período de 2h em água corrente, período este em que se recolheu amostra para análise química. Após atingir as 2h de imersão, a CA foi sujeita a um processo de escorrimento (Figura 3.6) durante 10min. Após este processo a CA está pronta a ser usada na produção do compósito. Como referido, esta preparação por imersão da CA deve-se à elevada capacidade da mesma em absorver água. Assim, para que a CA não retire a água da amassadura, é necessário imergi-la em água previamente.

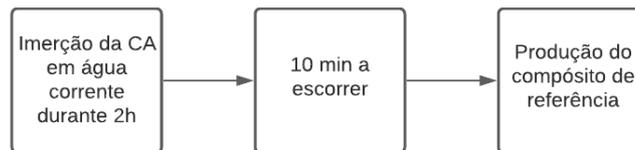


Figura 3.5 – Esquema ilustrativo da produção dos compósitos de referência.

A segunda etapa da produção dos compósitos iniciou-se com o processo de produção da mistura. Colocou-se a CA na misturadora (Figura 3.7) e foi-se introduzindo o cimento seguido da água lentamente durante 40s cada. Posteriormente, deixou-se a misturadora a trabalhar durante outros 90s. Parou-se a misturadora e, com o auxílio de uma espátula, retirou-se o material que se encontrava colado às paredes do recipiente durante 30s. Voltou-se a ligar a misturadora e deixou-se a trabalhar durante mais 90s, para ser criada uma mistura homogénea e uniforme entre a CA e a pasta (Figura 3.8). No total, esta etapa não poderá ultrapassar os 5min. As misturas foram todas produzidas sempre na mesma misturadora.



Figura 3.6 – Processo de escorrimento da CA.



Figura 3.7 – Mistura usada na produção dos compósitos.



Figura 3.8 – Compósito de referência no estado fresco.

Antes de se realizar a terceira e última fase, foram realizados os ensaios descritos no subcapítulo 3.5.1. Nos compósitos apenas se realizaram os ensaios de massa volúmica no balde de 1L, uma vez que as misturas apresentam uma consistência seca, impedindo a correta execução do ensaio de espalhamento. Por fim, procedeu-se ao enchimento e rasamento dos respetivos provetes prismáticos oleados. Refira-se que, os moldes foram compactados de forma manual, com recurso a uma peça prismática de contraplacado, em três camadas, com 25 pancadas cada (Figura 3.9). Todos os provetes prismáticos foram pesados individualmente, para se obter a massa volúmica após a compactação manual, como se pode observar na Figura 3.10.



Figura 3.9 – Processo de enchimento do molde.



Figura 3.10 – Molde de compósito de referência.

### **iii) Produção dos compósitos com CA pré-tratada**

A produção dos compósitos sujeitos ao pré-tratamento com silicato de sódio têm um procedimento de produção semelhante ao do compósito de referência, variando a preparação da CA, como se pode observar na Figura 3.11. As cascas foram sujeitas aos pré-tratamentos NS3, NS6 e NS9, de acordo com a descrição indicada em 3.1.1.

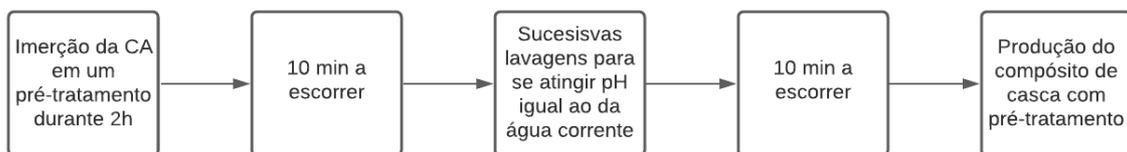


Figura 3.11 – Esquema ilustrativo do processo de preparação e produção dos compósitos com CA pré-tratada.

Concluída esta fase de preparação da CA, todo o processo de preparação destas misturas segue o mesmo procedimento de produção e enchimento do compósito de referência.

### **3.1.4 Composição e produção das pastas**

Para avaliar a evolução das características das pastas cimentícias, foram produzidos provetes prismáticos de 160×40×40mm, perfazendo um total de 12 provetes. Estes provetes de pastas cimentícias foram caracterizados através de ensaios no estado endurecido aos 7, 28 e 90 dias de idade, utilizando-se 4 provetes por idade para todas as misturas.

#### **i) Composição das pastas cimentícias**

Como mencionado anteriormente, as pastas foram produzidas com o intuito de se analisar um potencial efeito negativo dos lixiviados no processo de endurecimento do cimento. Para tal, produziram-se pastas cimentícias em igual número ao dos compósitos anteriormente produzidos.

As pastas são compostas por cimento e lixiviado, resultante da imersão da CA. Assim sendo, não é utilizada a CA para a produção das mesmas.

Nestas pastas, optou-se por se utilizar uma razão de a/c de 0,31 (Tabela 3.6), uma vez que é a razão que se alcançou no ensaio de consistência normal (os resultados serão abordados posteriormente no subcapítulo 4.3.3).

Tabela 3.6 – Composição [kg/m<sup>3</sup>] das pastas.

Misturas	Pré-tratamento	Cimento (kg/m <sup>3</sup> )	Água (kg/m <sup>3</sup> )
P_Ref	T0	1580,2	489,8
P_S3%	NS3		
P_S6%	NS6		
P_S9%	NS9		

## ii) Produção da pasta de referência

A produção da pasta de referência começou através do mesmo processo de preparação da CA, imersão e escorrimento, que tinha sido aplicado no compósito de referência. De seguida, recolheu-se o lixiviado necessário para a produção da CA, passando por dois coadores para eliminar as partículas suspensas, como se pode observar no procedimento da Figura 3.12. Por sua vez, as etapas de produção e de enchimento dos moldes prismáticos foram realizadas de maneira diferente ao realizado nos compósitos.

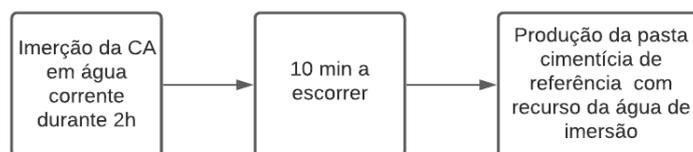


Figura 3.12 – Esquema da preparação e produção das pastas cimentícias de referência.

A produção das pastas cimentícias realizou-se em uma misturadora diferente da usada nos compósitos (Figura 3.13). A amassadura da pasta iniciou-se com a introdução da água e do cimento. De seguida, ligou-se a misturadora em velocidade lenta durante 30s. Após concluídos os 30s, interrompeu-se o funcionamento da misturadora e retirou-se o material que se encontrava aderente às paredes do recipiente durante 30s, com o auxílio de uma espátula. Posteriormente, voltou-se a ligar a misturadora e deixou-se a trabalhar durante 60s, para ser produzida uma mistura homogénea e uniforme. Concluído o processo de produção da pasta, seguiu-se o enchimento dos moldes.

O processo de enchimento dos provetes foi executado segundo a norma EN 196-1 (2006). Antes de se realizar o enchimento dos moldes, aplicou-se o óleo descofrante. O enchimento dos moldes realizou-se em duas camadas, cada uma ocupando metade da altura do provete. Em primeiro lugar, compactou-se a primeira camada com 60 pancadas através do compactador. Introduziu-se a segunda camada, nivelando-se com a espátula pequena, e compactou-se com mais 60 pancadas. Refira-se que, depois de montar a alonga metálica, recorreu-se a espátulas para se uniformizar ambas as camadas. Para se concluir o processo, rasaram-se os moldes. Pode-se observar na Figura 3.14 um dos moldes produzidos.



Figura 3.13 – Misturadora usada na produção de pastas cimentícias.



Figura 3.14 – Pasta produzida no estado fresco.

### **iii) Produção da pasta com CA pré-tratada**

O procedimento de produção das pastas cimentícias com pré-tratamento da CA é semelhante ao que se usou nos compósitos com pré-tratamento, descrito anteriormente. As únicas diferenças foram a utilização de mais 2h de imersão em água corrente (para obtenção de lixiviado semelhante ao que se obteria na água de amassadura do compósito) e o uso de outra misturadora. Na Figura 3.15 é possível observar o processo de preparação e produção das respectivas pastas cimentícias.

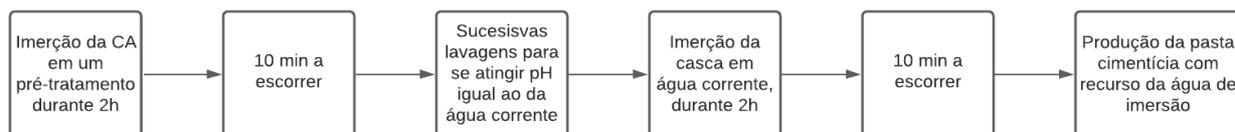


Figura 3.15 – Procedimento ilustrativo da preparação e produção das pastas cimentícias de com CA pré-tratada.

A produção das pastas e o enchimento dos moldes realizaram-se segundo o mesmo procedimento usado nas pastas de referência, anteriormente descrito.

### **3.1.5 Procedimentos de caracterização das pastas e compósitos**

Após a produção das misturas cimentícias, realizaram-se os ensaios no estado fresco (massa volúmica, espalhamento e tempo de presa) e no estado endurecido (resistência à compressão e à flexão, módulo de elasticidade dinâmico, velocidade de ultrassons, porosidade aberta e ciclos de secagem e molhagem) das mesmas, os quais serão descritos mais à frente no presente capítulo.

De seguida, na Tabela 3.7 e na Tabela 3.8 são apresentadas as misturas e o número de provetes produzidos, bem como, a metodologia e procedimentos adotados para cada mistura cimentícia (compósitos e pastas).

Tabela 3.7 – Ensaio realizados nas misturas de compósitos cimentícias de casca de arroz.

Misturas	Número de provetes	Fresco		Endurecido					
		$M_v$	Espalhamento	$\sigma_f$	$\sigma_c$	$P_o$	VUS	MED	S/M
C_Ref	16	✓	NA	7, 28 e 90 dias					
C_S3%	16	✓	NA	7, 28 e 90 dias					
C_S6%	16	✓	NA	7, 28 e 90 dias					
C_S9%	16	✓	NA	7, 28 e 90 dias					

**Legenda:** ✓ – Ensaio executado; NA – Não aplicável;  $M_v$  – Massa volúmica;  $\sigma_f$  – Resistência à flexão;  $\sigma_c$  – Resistência à compressão;  $P_o$  – Porosidade aberta; VUS – Velocidade de propagação das ondas ultrassônicas; MED – Modulo de elasticidade dinâmico; S/M – Ensaio de secagem e molhagem.

Tabela 3.8 – Ensaio realizados nas misturas de pastas cimentícias.

Misturas	Número de provetes	Fresco		Endurecido				
		$M_v$	Espalhamento	$\sigma_f$	$\sigma_c$	$P_o$	VUS	MED
P_Ref	12		✓	7, 28 e 90 dias				
P_S3%	12		✓	7, 28 e 90 dias				
P_S6%	12		✓	7, 28 e 90 dias				
P_S9%	12		✓	7, 28 e 90 dias				

**Legenda:** ✓ – Ensaio executado;  $M_v$  – Massa volúmica;  $\sigma_f$  – Resistência à flexão;  $\sigma_c$  – Resistência à compressão;  $P_o$  – Porosidade aberta; VUS – Velocidade de propagação das ondas ultrassônicas; MED – Modulo de elasticidade dinâmico.

## 3.2 MATERIAIS

Na presente campanha experimental utilizaram-se quatro materiais para produzir as pastas e os compósitos: cimento, água corrente, casca de arroz (CA) e silicato de sódio em pó. Para as pastas cimentícias apenas se usou o cimento e a água contendo os lixiviados (os mesmos são libertados pela casca para o meio aquoso). Foi também utilizado hidróxido de sódio para permitir estudar o efeito do tratamento correspondente na casca.

Durante a presente investigação, utilizou-se um cimento fornecido pela empresa CIMPOR, correspondendo a um cimento do tipo CEM II/A-L 42,5R (Figura 3.16). O agregado usado na produção dos compósitos corresponde a uma CA fornecida pela Farcimar. A CA possui uma dimensão de 1 a 4 mm (Figura 3.17). Por último, usou-se o silicato de sódio (produzido por Fisher Chemical) e hidróxido de sódio (produzido por Tintinhas) presente na Figura 3.18 e na Figura 3.19 para os pré-tratamentos.



Figura 3.16 – Cimento.



Figura 3.17 – Casca de arroz, CA.



Figura 3.18 – Silicato de sódio, NS.



Figura 3.19 – Hidróxido de sódio, NH.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

#### 3.3.1 Ensaio de baridade e índice de vazios

A baridade corresponde ao quociente entre a massa de um determinado material granular e o volume do recipiente onde se colocou esse material. Assim, obtém-se uma massa por unidade de volume, variando esta com o tipo e forma das partículas que constituem o material.

O ensaio foi realizado à CA de duas maneiras distintas (com recipientes de 10L e de 0,14L). Na primeira apenas se caracterizou a CA sem pré-tratamento. Na segunda caracterizou-se a CA sem e com pré-tratamento (realizando-se ensaios para os diferentes tratamentos). Esta distinção deveu-se a limitações de stock de material, de CA e de silicato de sódio.

No primeiro método, realizou-se o ensaio de baridade da casca seguindo a norma NP EN 1097-3 (2002). Este método foi executado para a CA seca em estufa a 70°C, até massa constante, e para a CA armazenada na barrica (Figura 3.20).

Em primeiro lugar, colocou-se a casca num recipiente de 10L, sendo que o processo foi feito com o máximo de cuidado possível para não provocar nenhum tipo de compactação. A colocação foi efetuada por queda livre, sempre da mesma altura. Por último, rasou-se a casca em excesso, tentando mais uma vez não colocar qualquer compactação no ensaio. Refira-se que, para se efetuar as pesagens, recorreu-se a uma balança digital. O ensaio repetiu-se três vezes por cada amostra.



Figura 3.20 – Ensaio de baridade, recipiente de 10L.

A baridade foi determinada segundo a seguinte expressão, Equação 3.2:

$$\rho_b = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (3.2)$$

Em que:

$\rho_b$  – Baridade [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$m_2$  – Massa do recipiente de ensaio [kg];

$m_1$  – Massa do recipiente totalmente preenchido com casca [kg];

$V$  – Volume do recipiente de ensaio [ $\text{m}^3$ ].

Os ensaios realizados pelo segundo processo, recorreram ao recipiente de 0,14L ilustrado na Figura 3.21. Os ensaios foram realizados com a CA seca, bem como com esta saturada com superfície húmida e seca. Para obter a saturação da CA, esta foi submetida a um período de imersão de 2h, seguido de 10 min a escorrer. Após este período, obtém-se a CA saturada com superfície húmida (Figura 3.22). Para a obtenção da CA saturada com superfície seca, procede-se a colocação em uma corrente de ar morna (até ocorrer a perda do brilho na superfície da casca).



Figura 3.21 – Copo de 0,14L para a baridade e índice de vazios.



Figura 3.22 – Copo cheio com casca de arroz saturada.

Após o ensaio de baridade, procedeu-se à determinação do índice de vazios que existem entre as partículas de CA colocadas no recipiente do ensaio de baridade. Para tal, é necessário encher o recipiente com água (Figura 3.23 e Figura 3.24).



Figura 3.23 – Copo cheio com CA saturada e água, para o índice de vazios.



Figura 3.24 – Copo cheio com CA seca e água, para o índice de vazios.

### 3.3.2 Análise granulométrica

O ensaio da análise granulométrica consiste na separação, recorrendo a um conjunto de peneiros, de um material granular em diversas classes granulométricas. O ensaio realizou-se segundo a norma EN 933-1 (2000).

O conjunto de peneiros utilizados tem as seguintes aberturas nominais de malha: 0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 8,0; 12,5; 16,0mm (Figura 3.25).



Figura 3.25 – Conjunto de peneiros usados.

O ensaio iniciou-se pela secagem da casca, em estufa a 70°C, até massa constante. A casca não sofreu uma pré-lavagem. Assim, foram peneirados outros detritos juntamente com a CA. Realizou-se a recolha de uma amostra de 1 litro de CA seca, correspondendo a aproximadamente 72 gramas, que foi submetida a um processo de peneiração mecânica, seguido de um manual. O processo de peneiração mecânica foi realizado durante 5min e o processo manual durante 1min. Por fim, foram registadas todas as massas de material em cada peneiro. A percentagem de material retido em cada peneiro foi obtida através da Equação 3.3:

$$R_i = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (3.3)$$

Em que:

$R_i$  – Percentagem de material retido em determinado peneiro [%];

$M_1$  – Massa de material retido em determinado peneiro [kg];

$M_2$  – Massa seca do provete de ensaio [kg].

### 3.3.3 Teor de humidade por secagem em estufa ventilada

A CA tem no seu estado natural um certo teor de humidade, o qual depende da humidade relativa do ambiente onde se encontra armazenada. A determinação do teor de humidade é crucial para a formulação da composição dos compósitos, uma vez que, juntamente com o conhecimento da absorção de água da mesma, só assim é possível determinar a água a adicionar na amassadura.

Os princípios e as metodologias de ensaio para a determinação do teor de humidade basearam-se na norma NP EN 1097-5 (2002). Recorreu-se a uma estufa a 70°C. Considerou-se massa constante quando duas pesagens sucessivas, efetuadas com 2h de intervalo, diferenciassem menos de 0,1%.

A humidade da CA foi determinada segundo a seguinte expressão Equação 3.4:

$$W = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.4)$$

Em que:

$W$  – Humidade do agregado [%];

$M_h$  – Massa do agregado com o teor de humidade intrínseco [g];

$M_s$  – Massa do agregado seco em estufa a  $70 \pm 5^\circ\text{C}$  [g].

### 3.3.4 Massa volúmica e absorção de água

O ensaio de determinação de massa volúmica e absorção de água foi realizado através de dois procedimentos distintos. No primeiro, recorreu-se a uma lupa binocular e a um paquímetro digital para se determinar as variações dimensionais da CA e a uma balança para se analisar a variação da massa da mesma. O segundo procedimento consistiu na utilização do método do picnómetro.

#### ***j) Ensaio da massa volúmica com recurso à lupa binocular e paquímetro digital***

O presente ensaio consiste na determinação da massa volúmica seca e saturada com superfície seca da casca. O mesmo iniciou-se com a recolha das CA.

Para ter a perceção individual e coletiva dos resultados desta propriedade, foi realizado o respetivo ensaio com uma CA isolada e com um conjunto de 10 cascas.

Após a seleção das mesmas, iniciou-se o processo de corte, cortando as extremidades e tentando criar uma geometria o mais retangular e plana possível, de forma a facilitar a sua medição volumétrica, (comprimento, largura e espessura). Para a determinação das dimensões foram usados dois equipamentos diferentes, um paquímetro digital e uma lupa binocular da marca Dino lite e modelo AM7915MZT, detentora de uma capacidade de ampliação de escala entre 10×- 220×. Assim, foi possível efetuar a escolha do método de medição que melhor se ajusta às necessidades do ensaio.

As cascas cortadas foram submersas com auxílio de uma rede metálica num recipiente com água durante 24h e 2h. Concluído o período de imersão, foi determinada a massa e volume da casca saturada com superfície seca (Figura 3.26) e, de seguida, as cascas foram colocadas em estufa até se atingir massa constante, para se obter a massa seca e respetivo volume (Figura 3.27).

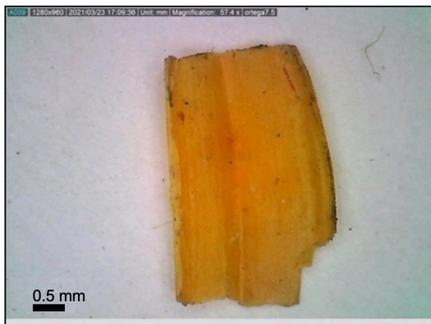


Figura 3.26 – CA húmida, observada na lupa ótica.



Figura 3.27 – CA seca, observada na lupa ótica.

Através da determinação das massas e volumes das cascas de arroz secas e saturadas com superfície seca, foi possível determinar a respetiva massa volúmica com auxílio da Equação 3.5 e da Equação 3.6.

$$\rho_{ssd} = \frac{M_{ssd}}{V_{ssd}} \quad (3.5)$$

$$\rho_{rd} = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.6)$$

Em que:

$\rho_{ssd}$  – Massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$M_{ssd}$  – Massa das partículas saturadas com superfície seca [kg];

$V_{ssd}$  – Volume das partículas saturadas com superfície seca [kg];

$\rho_{rd}$  – Massa volúmica das partículas secas em estufa [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$M_s$  – Massa das partículas secas em estufa [kg];

$V_s$  – Volume das partículas secas [ $\text{m}^3$ ].

Através deste ensaio, foi possível verificar que a lupa binocular permite determinar corretamente o aumento do comprimento e da largura da casca de arroz. Pelo contrário, utilizando o paquímetro digital, existe alguma dificuldade no manuseamento com a casca, devido à reduzida dimensão da mesma após

o corte. No entanto, este equipamento é fundamental para se determinar a espessura. Assim sendo, optou-se pelo método de medição das dimensões de comprimento e largura através do uso da lupa binocular, usando-se apenas o paquímetro digital para medição da espessura das mesmas.

**ii) Ensaio da massa volúmica com recurso ao picnómetro**

O ensaio da massa volúmica e absorção de água com recurso ao picnómetro foi baseado na NP EN 1097-6 (2003), e foi executado para cascas que passassem pelo peneiro de 4mm e ficassem retidas no peneiro de 0,063mm. A CA usada não sofreu peneiração e foi colocada no picnómetro já saturada com um período de imersão de 2h e depois de estar 10min a escorrer, por forma a atingir a estabilização do seu volume (Figura 3.28).

Após o período de imersão da CA no picnómetro, agitou-se cuidadosamente para se retirar o ar, seguindo-se o espalhamento da CA sobre um tabuleiro numa camada uniforme. A CA foi colocada em uma corrente de ar morna para se atingir a o estado de superfície seca (perda de brilho na superfície da casca), após este, introduziu-se a amostra na estufa a 70°C até atingir o estado seco.

O mesmo método de ensaio da massa volúmica e absorção de água foi executado para a CA sem e com pré-tratamento.

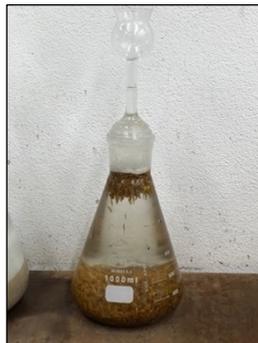


Figura 3.28 – Ensaio da massa volúmica com recurso ao picnómetro.

O ensaio do picnómetro permitiu determinar a massa volúmica do material impermeável das partículas (Equação 3.7), a massa volúmica das partículas secas em estufa (Equação 3.8), a massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca (Equação 3.9) e ainda a absorção de água da CA (Equação 3.10).

$$\rho_a = \frac{M_s \times \rho_w}{M_s - (M_2 - M_3)} \quad (3.7)$$

$$\rho_{rd} = \frac{M_s \times \rho_w}{M_1 - (M_2 - M_3)} \quad (3.8)$$

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

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

Em que:

$\rho_a$  – Massa volúmica do material impermeável das partículas [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$\rho_{rd}$  – Massa volúmica das partículas secas em estufa [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$\rho_{ssd}$  – Massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$WA_{24}$  – Absorção de água das partículas [%];

$\rho_w$  – Massa volúmica da água à temperatura de ensaio [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$M_s$  – Massa do provete seco em estufa [kg];

$M_1$  – Massa das partículas saturadas com superfície seca [kg];

$M_2$  – Massa do picnómetro com as partículas saturadas e água [kg];

$M_3$  – Massa do picnómetro com água [kg].

### 3.3.5 Observação das cascas de arroz por recurso à lupa binocular

Para se realizar este ensaio, usou-se uma lupa binocular. Este equipamento utilizou-se tanto para visualizar a CA como os compósitos produzidos.

O presente ensaio teve como objetivo principal visualizar os efeitos que as diferentes concentrações de pré-tratamento produzem na CA (variação morfológica, comprimento e largura). Estas observações permitiram calcular o rácio  $L_1$  e  $L_2$  (rácio entre as dimensões de comprimento e largura,  $L_1$  e  $L_2$ , Figura 3.29). Este ensaio recorreu-se a uma amostra de 10 cascas por tratamento para analisar as variações morfológicas que ocorrem entre os diferentes estados (seco e saturado).

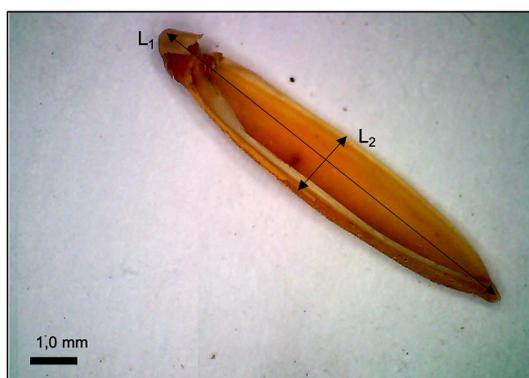


Figura 3.29 – Dimensões de comprimento e largura da casca de arroz,  $L_1$  e  $L_2$ .

### 3.3.6 Avaliação do material não volátil

Para se realizar este ensaio, utilizaram-se cadinhos para se depositar a CA (Figura 3.30), uma mufla (Figura 3.31), um exsiccador com sílica dentro para reduzir a temperatura dentro de um ambiente que não permitisse as amostras ganhar massa devido à humidade e, por último, uma balança. Em cada ensaio usou-se uma amostra com  $1,2 \pm 0,05\text{g}$  de massa e uma taxa de aquecimento da mufla de  $10\text{min}/^\circ\text{C}$ .

Neste ensaio realizaram-se três medições de massa: uma primeira após a amostra ser sujeita a uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$  e que corresponde à primeira zona em que ocorre a perda da água presente na amostra; uma segunda aos  $350^\circ\text{C}$ , para se avaliar a perda de massa devido à perda de compostos orgânicos voláteis; e uma terceira aos  $780^\circ\text{C}$ , que visa analisar a presença de material não volátil após combustão de todos os compostos ricos em carbono (Wang et al. 2011 e Marques et al. 2019).



Figura 3.30 – Cadinhos com o material não volátil de cada concentração.



Figura 3.31 – Colocação dos cadinhos na mufla.

## 3.4 ANÁLISE QUÍMICA DOS LIXIVIADOS PROVENIENTES DO PRÉ-TRATAMENTO

A análise química aos lixiviados consistiu na análise aos açúcares, ao carbono orgânico total (TOC), ao fósforo total e à carência química de oxigénio (CQO).

### 3.4.1 Carbono orgânico total (TOC), fósforo total e carência química de oxigénio (CQO)

Estes ensaios foram realizados no LAIST, sendo que o ensaio ao TOC foi realizado através do método SMEWW 5310 C, o fósforo total foi determinado através do método M.M.3.7.1 (2011-05-09) e o ensaio à CQO foi realizado através do método de ensaio M.M.4.8 (2016-05-06).

### 3.4.2 Açúcares

Este ensaio foi realizado no âmbito do projeto de investigação. A determinação do parâmetro dos açúcares realizou-se através do processo de ensaio QUI.95.IE.01, segundo o método fenol-ácido sulfúrico.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS E COMPÓSITOS

No decorrer da campanha experimental realizaram-se três ensaios no estado fresco: massa volúmica, espalhamento e tempo de presa. Os procedimentos adotados em cada um dos ensaios serão de seguida aprofundados.

#### 3.5.1 Massa volúmica no estado fresco

O presente ensaio realizou-se segundo a norma EN 1015-6 (1998) e foi realizado imediatamente após a produção das diversas misturas.

Recorreu-se ao copo de 1L e ao pilão de compactação para executar o ensaio. O preenchimento do copo executou-se em duas camadas, em que cada camada foi compactada, com 25 pancadas suaves. Para concluir o ensaio, rasou-se o copo (Figura 3.32 e Figura 3.33).



Figura 3.32 – Ensaio de massa volúmica no compósito.



Figura 3.33 – Ensaio de massa volúmica na pasta.

A massa volúmica no estado fresco foi determinada segundo a seguinte Equação 3.11:

$$M_v = \frac{m}{V} \quad (3.11)$$

*Em que:*

$M_v$  – Massa volúmica [g/cm<sup>3</sup>];

$m$  – Massa da mistura no copo [g];

$V$  – Volume do copo [cm<sup>3</sup>].

#### 3.5.2 Consistência por avaliação do espalhamento

O ensaio de consistência ao espalhamento consiste na medição do diâmetro médio do espalhamento da mistura no estado fresco. O ensaio foi executado com o objetivo de se avaliar a consistência das misturas. Como já foi mencionado, o mesmo apenas foi executado com sucesso nas pastas cimentícias. Para realizar este ensaio utilizou-se a norma EN 1015-3 (1999).

O ensaio iniciou-se com os procedimentos de preparação, limpeza e humedecimento do prato e com a colocação do molde troncocónico no centro do prato da mesa. Após a produção das respetivas misturas, realizou-se o enchimento do molde em uma primeira camada, correspondendo a metade do volume do molde. De seguida, efetuou-se uma compactação com 10 golpes uniformes com recurso a um pilão. Para finalizar o processo de enchimento do molde, realizou-se um processo idêntico ao da primeira camada e rasou-se com uma espátula o topo superior do molde, sem calcar (Figura 3.34). Posteriormente, limpam-se todos os detritos que estivessem no prato e, em um movimento firme, ascendente e rápido, retirou-se o molde de cima do prato (Figura 3.35).

Por último, rodou-se a manivela da mesa de espalhamento 15 vezes, espaçadas de 1 segundo, permitindo assim que a mistura se espalhasse pela mesa. Mediu-se com recurso a um paquímetro os diâmetros dos espalhamentos (Figura 3.36), sendo o resultado final obtido através da média de três medições de diâmetros.



Figura 3.34 – Molde preenchido com pasta de cimento e rasado.



Figura 3.35 – Aspeto após retirar o molde troncocónico pasta cimentícia.



Figura 3.36 – Processo de aferição do diâmetro médio do espalhamento da pasta.

### 3.5.3 Tempo de presa

O ensaio de tempo de presa permite determinar o tempo de início e fim de presa das pastas cimentícias. Assim, recorre-se ao mesmo para se analisar os efeitos que os lixiviados, açucares e outras substâncias produzem na hidratação do cimento. Refira-se que este ensaio apenas foi realizado em pastas cimentícias. O procedimento de ensaio utilizado seguiu a norma NP EN 196-3 (2006).

Através do ensaio determinou-se a consistência normal e o tempo de início e de fim de presa. O ensaio iniciou-se com a determinação da consistência normalizada das pastas cimentícias. Produziu-se uma pasta de composição base indicada pela norma. Após a produção e enchimento do molde troncocónico, foi realizado o primeiro ensaio no aparelho de Vicat manual (Figura 3.37). Caso não se verificasse a consistência normal (distância entre a sonda e a placa de base de aproximadamente  $6 \pm 2$  mm), aumentava-se o teor em água da pasta. Este processo foi repetido até se obter a consistência normal.

Seguidamente, iniciou-se a determinação do início e fim de presa, imergindo o molde com a pasta cimentícia e a placa de base num recipiente com água. O tempo de início de presa corresponde ao espaço temporal desde o momento temporal zero até ao momento no qual a distância entre a agulha

e a base é de  $6 \pm 3$  mm (Figura 3.38). Realizaram-se medições entre penetrações em intervalos constantes de 10min.

Por último, determinou-se o tempo de fim de presa. Para tal, inverteu-se o molde sobre a placa da base e realizou-se um processo semelhante ao executado na determinação do início de presa. O tempo de fim de presa corresponde ao espaço temporal desde o momento temporal zero até ao momento em que a primeira penetração da agulha é de apenas 0,5mm (Figura 3.39).



Figura 3.37 – Determinação da consistência normal.



Figura 3.38 – Determinação do início de tempo de presa.



Figura 3.39 – Determinação do fim de tempo de presa.

### 3.5.4 Resistência à flexão

O ensaio da resistência à flexão em provetes normalizados foi realizado segundo a norma EN 1015-11 (1999). O ensaio realizou-se em uma prensa hidráulica Seidner Forma+Teste, a qual continha uma célula de carga 10KN.

O ensaio iniciou-se com o posicionamento do provete de forma centrada relativamente ao ponto de aplicação da força, assentando-o nos dois apoios cilíndricos da máquina (espaçados em 100mm), com a face de betoneagem virada para o operador. De seguida, e após o correto posicionamento do provete, aplicou-se uma carga gradualmente crescente durante 60s, com uma velocidade máxima de 0,05KN/s para as pastas e de 0,02KN/s para os compósitos, até à rutura do provete (Figura 3.40).

A tensão de rutura à flexão ( $\sigma_f$ ), é dada pela Equação 3.12:

$$\sigma_f = 1,5 \frac{F_t \times l}{b \times d^2} \quad (3.12)$$

Em que:

$\sigma_f$  – Tensão de rutura à flexão [MPa];

$F_t$  – Carga máxima a flexão [N];

$l$  – Distancia entre as rotulas de apoio [mm];

$b$  – Largura do provete [mm];

$d$  – Espessura do provete [mm].

### 3.5.5 Resistência à compressão

O ensaio mecânico de resistência à compressão foi executado após o ensaio de flexão sobre os meios provetes prismáticos que dele resultaram. O ensaio foi realizado utilizando a mesma norma e a mesma prensa hidráulica usadas no ensaio de resistência à flexão, apresentando, para este ensaio, uma célula de carga de 200KN.

O ensaio iniciou-se com o posicionamento do meio provete prismático na placa inferior da máquina, de forma centrada relativamente ao ponto de aplicação da força, e com a face de betonagem virada para o operador. De seguida, aplicou-se uma carga gradualmente crescente durante 60s, com uma velocidade máxima de 1,50KN/s para as pastas e de 1,00KN/s para os compósitos, até à rutura do provete (Figura 3.41).

A tensão de rutura à compressão ( $\sigma_c$ ) foi determinada segundo a Equação 3.13:

$$\sigma_c = \frac{F_c}{A_c} \quad (3.13)$$

Em que:

$\sigma_f$  – Tensão de rutura à compressão [MPa];

$F_c$  – Carga máxima a compressão [N];

$A_c$  – Área da seção transversal provete na qual força foi aplicada [mm<sup>2</sup>].



Figura 3.40 – Provede do compósito de referência ensaiado à flexão.



Figura 3.41 – Provede do compósito de referência a ensaiar à compressão.

### 3.5.6 Módulo de elasticidade dinâmico

O ensaio de modulo de elasticidade dinâmico baseou-se na norma ASTM E 1876-01. Neste ensaio usou-se o equipamento GrindoSonic MK5, o sensor piezoelétrico e o programa computacional (Figura 3.42), Genemod, para se obter os respetivos valores do módulo de elasticidade dinâmico.

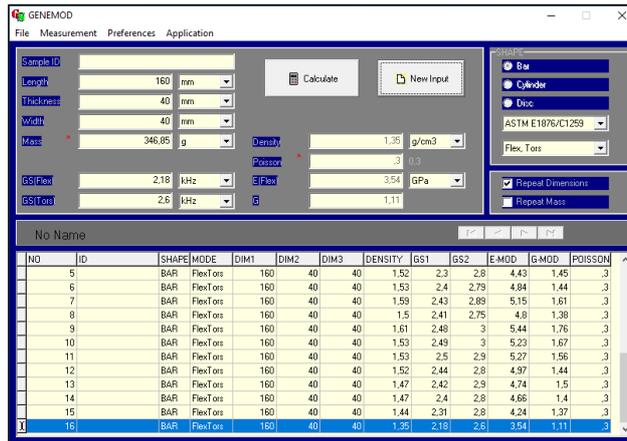


Figura 3.42 – Programa usado, Genemod.

Este ensaio não destrutivo baseia-se na produção de vibrações através de impactos sobre a superfície, ao longo do provete prismático. As ondas mecânicas são captadas pelo sensor piezoelétrico e as respectivas frequências são exibidas no equipamento. Foram medidos dois modos de vibração, flexional e torsional, nos provetes prismáticos. Em ambos os casos, o ensaio realizou-se até se obter cinco valores com uma variação entre eles inferior a 1%.

Para a medição do modo de vibração flexional (Figura 3.43), posicionaram-se os provetes nos pontos nodais fundamentais, que devem estar aproximadamente a 0,224L de cada extremidade. O impacto foi aplicado no centro do provete e o sensor localizou-se entre o apoio e o mesmo.

Para concluir o ensaio, seguiu-se a medição da vibração torsional (Figura 3.44), que difere da flexão na localização dos apoios e do sensor. Posicionaram-se os provetes nos dois eixos de cada apoio, aplicou-se um impacto em um quadrante do provete e o sensor localizou-se no canto oposto. Por fim, introduziu-se no programa os valores de massa de cada provete, as dimensões dos provetes e os valores obtidos de modos de vibração flexional e torsional, devolvendo o programa os valores de módulo de elasticidade dinâmica.



Figura 3.43 – Execução do modo de vibração flexional.



Figura 3.44 – Execução do modo de vibração torsional.

### 3.5.7 Velocidade de ultrassons

O método de ultrassons é um método não destrutivo baseado na medição da velocidade de propagação de ondas ultrassónicas nos materiais a ensaiar. Tendo por base o princípio de que a velocidade será tanto maior quanto mais favorável for o meio a percorrer, a velocidade de propagação de ondas ultrassónicas é maior em meios sólidos do que em meios gasosos.

Iniciou-se este ensaio com a calibração do equipamento e colocação do comprimento do provete a ensaiar (160mm). De seguida, colocou-se um transdutor (com 5cm de diâmetro e com uma frequência de 54kHz) em cada extremidade do provete. O transdutor emissor envia um sinal elétrico que produz a propagação de um impulso ultrassónico longitudinal, sendo o mesmo recebido pelo transdutor recetor e reconvertido num sinal elétrico. Por fim, registou-se o tempo e a velocidade de propagação.

Na Figura 3.45 e na Figura 3.46 é possível observar o procedimento de ensaio.



Figura 3.45 – Ensaio de ultrassons a um provete de pasta de referência.



Figura 3.46 – Ensaio de ultrassons a um provete de compósito de referência.

### 3.5.8 Porosidade aberta por imersão em água sob vácuo

O ensaio tem como objetivo determinar a percentagem de vazios existentes nas misturas produzidas (pastas e compósitos cimentícios). Este ensaio baseou-se nas normas EN 1936 (2008) e RILEM I.1(1980).

O ensaio iniciou-se com a pré-secagem dos provetes em estufa à temperatura de  $70 \pm 5$  °C, até se atingir uma diferença entre duas sucessivas pesagens, com um intervalo de 24h, inferior a 0,1%. O ensaio é composto por três fases, com uma duração total de 72h. Em primeiro lugar, pesaram-se os provetes com massa constante e colocaram-se dentro de um exsiccador. A primeira fase do ensaio iniciou-se com os provetes sujeitos a uma pressão negativa durante 24h. Numa segunda fase, mantendo o vácuo, introduziu-se água dentro do exsiccador por efeito de capilaridade, durante mais 24h (Figura 3.47). Numa última fase, anulou-se o vácuo imposto e deixou-se os provetes imersos durante 24h em pressão atmosférica.



Figura 3.47 – Ensaio de porosidade aberta a decorrer nos provetes.

A percentagem de porosidade aberta por imersão em água sob vácuo ( $P_o$ ), determinou-se através da Equação 3.14:

$$P_o = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad (3.14)$$

Em que:

$P_o$  – Porosidade aberta do provete [%];

$M_{sat}$  – Massa do provete saturado [g];

$M_s$  – Massa do provete seco [g];

$M_i$  – Massa do provete imerso em água, com balança hidrostática [g].

### 3.5.9 Ensaio de secagem/molhagem

O presente ensaio teve como objetivo analisar e compreender os efeitos que ciclos consecutivos de secagem e molhagem produzem nos provetes de compósitos, analisando se resulta em algum tipo de degradação, perda de massa e/ou de resistência mecânica.

O ensaio realizou-se em provetes inteiros de compósitos, com 28 dias de idade. Foram executados 6 ciclos de secagem/molhagem, sendo um ciclo composto por 4 dias de secagem e outros 4 de molhagem. Todos os 6 ciclos foram realizados entre os 28 e os 90 dias de idade.

O ensaio iniciou-se com a secagem, processo idêntico ao usado no ensaio de porosidade aberta por imersão em água sob vácuo. Após se atingir a massa constante, os provetes foram submersos em um recipiente com água à temperatura ambiente (Figura 3.48) durante 4 dias. De seguida, os provetes foram colocados durante o mesmo período de tempo na estufa a  $70 \pm 5$  °C.

Assim, no final pôde-se proceder à comparação das massas iniciais e finais dos provetes secos em estufa após a execução dos 6 ciclos, bem como das resistências mecânicas ensaiadas aos provetes aos 90 dias sem e com ciclos de secagem/molhagem.



Figura 3.48 – Ensaio de secagem e molhagem nos provetes dos compósitos.

### 3.5.10 Observação dos compósitos e pastas cimentícias por recurso à lupa binocular

O presente ensaio teve como objetivo principal visualizar a estrutura interna dos compósitos em estado endurecido (interação pasta/casca, a *interfacial transition zone* (ITZ) de rutura e ainda os vazios existentes), como se pode visualizar na Figura 3.49.



Figura 3.49 – ITZ de rutura do compósito cimentício de CA de referência aos 7 dias.

## 4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O presente capítulo divide-se em cinco subcapítulos, e visa analisar os resultados dos ensaios realizados à casca de arroz (CA), às pastas e aos compósitos, sem e com pré-tratamento. No segundo subcapítulo, realiza-se uma análise às propriedades da CA.

No terceiro subcapítulo, procede-se a uma análise dos resultados obtidos nos ensaios realizados às pastas cimentícias com CA, com e sem pré-tratamento, comparando-os com os obtidos nos ensaios realizados no subcapítulo anterior.

Após se realizar uma interpretação dos resultados obtidos nos ensaios realizados à CA e às pastas cimentícias, no quarto subcapítulo, procede-se à análise dos resultados obtidos nos ensaios aos compósitos cimentícios com CA, com e sem pré-tratamento.

No último subcapítulo, realiza-se uma comparação dos resultados alcançados nos materiais cimentícios com CA sujeita ao pré-tratamento de silicato de sódio com os resultados obtidos na investigação sobre a utilização do pré-tratamento de hidróxido de sódio. Para que tal comparação fosse correta e fiável, procedeu-se também à análise da CA e das respetivas pastas cimentícias utilizando CA com pré-tratamento de hidróxido de sódio, de modo a ter-se a garantia que se comparavam resultados obtidos através de procedimentos experimentais completamente idênticos.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

#### 4.2.1 Análise granulométrica

O presente ensaio tem como principal objetivo a aferição da granulometria da CA, sendo que o resultado obtido pode ser observado na Figura 4.1. Através do ensaio, foi possível verificar que 90% das partículas da CA apresentam dimensões entre 1 e 4 mm.

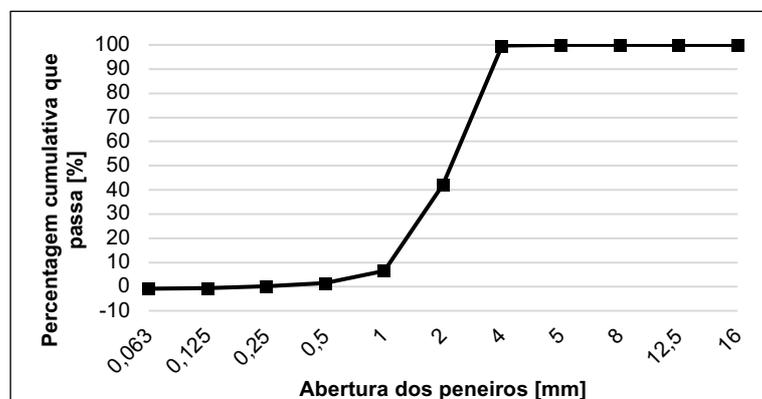


Figura 4.1 – Análise granulométrica da CA seca.

Existe uma variação entre a massa inicial e a massa final do material ensaiado (ver Tabela A.1). Esta diferença pode ser justificada pela elevada capacidade da casca de arroz em absorver a humidade do local em que se está a realizar o ensaio.

#### 4.2.2 Análise da variação da massa CA

O presente ensaio pretende analisar as variações de massa que o pré-tratamento de silicato de sódio (NS) produz na CA.

Na Tabela 4.1, visualizam-se as variações de massa ocorridas na CA, com e sem pré-tratamento, aquando antes e após a imersão. Refira-se que, a CA estava conservada em ambiente de laboratório e apresentava um teor de humidade de 15%. Os resultados obtidos permitem observar que existe uma variação da massa da CA entre os -5% e os -12%. É possível observar-se também que o tratamento com silicato de sódio provoca um aumento da variação da massa da CA, ao passar-se da humidade ambiente para o estado seco.

Tabela 4.1 – Variação da massa de CA sem e com pré-tratamento de silicato de sódio.

Tratamento NS	Variação de massa com o tratamento [%]
CA_Ref	-5%
CA_S3%	-12%
CA_S6%	-11%
CA_S9%	-8%

**Nota:** CA analisada antes e após o tratamento e com teor de humidade em equilíbrio com o ambiente.

#### 4.2.3 Observação da CA com recurso a lupa binocular

O presente ensaio pretende analisar as variações morfológicas que o pré-tratamento de silicato de sódio (NS) produz na CA, através da determinação do rácio entre o comprimento ( $L_1$ ) e a largura ( $L_2$ ) da CA.

Na Tabela 4.2, observam-se as dimensões das cascas, sem e com pré-tratamento, e respetivas variações dimensionais entre estados secos e saturados (superfície seca). Verifica-se um aumento de ambas as dimensões da CA ( $L_1$  e  $L_2$ ), no processo de molhagem. Este fenómeno pode ser justificado pela higroscopicidade da CA, que dá origem a uma ligeira intumescência do material, típica dos materiais de natureza vegetal, compostos por fibras baseadas em celulose e lenhina (Müssig 2010). Adicionalmente, verifica-se uma variação diferente das dimensões  $L_1$  e  $L_2$ , patente no comportamento das abas, que abrem no processo de molhagem e fecham no processo de secagem. Assim, verifica-se uma maior variação volumétrica no sentido transversal ( $L_2$ ), face ao sentido longitudinal ( $L_1$ ), originando uma diminuição do rácio  $L_1/L_2$  no processo de molhagem. Este comportamento sugere uma anisotropia também típica destes materiais, caracterizada por uma maior variação volumétrica no sentido transversal às fibras (Soltani et al., 2015). No caso da casca de arroz, é possível também observar

algum contributo do veio estrutural presente na junção das duas abas, que constringe uma maior variação volumétrica nesse sentido devido à sua rigidez.

No que respeita ao efeito do tratamento, verifica-se que os rácios  $L_1/L_2$ , no estado seco e saturado, aumentam na CA tratada, sobretudo à custa da diminuição de  $L_2$ , sugerindo a remoção de material, como seria de esperar pela existência de lixiviados. Como anteriormente referido a dimensão transversal é mais suscetível de variação volumétrica do que a longitudinal, ou seja, a partícula tratada tende a ficar mais alongada. O aumento do rácio  $L_1/L_2$  é máximo com a utilização de 3% de silicato de sódio.

Analisando o efeito da água nas CA tratadas, verifica-se uma maior diminuição de  $L_1/L_2$  com a molhagem, quando esta é sujeita a tratamento, sugerindo que este provoca um aumento das características hidrófilas da CA. Na Tabela 4.1, também se verificou que a variação de massa da CA, quando sujeita a uma molhagem é superior na CA sujeita a tratamento.

Tabela 4.2 – Dimensões e rácios  $L_1/L_2$  da CA sem e com pré-tratamento de silicato de sódio.

Pré-tratamento	Imagem da CA seca	Dimensões médias [mm]		Rácio $L_1/L_2$ médio		Variação seco-saturado
		CA seca	CA saturada	CA seca	CA saturada	
CA_Ref		$L_1=8,09 (\pm 0,16)$ $L_2=2,42 (\pm 0,70)$	$L_1=8,44 (\pm 0,27)$ $L_2=2,49 (\pm 0,61)$	3,65 ( $\pm 1,22$ )	3,59 ( $\pm 0,94$ )	$L_1= +4,11\%$ $L_2= +2,89\%$ $L_1/L_2= -1,82\%$
CA_S3%		$L_1=8,09 (\pm 0,56)$ $L_2=1,81 (\pm 0,83)$	$L_1=8,24 (\pm 0,51)$ $L_2=1,86 (\pm 0,58)$	5,10 ( $\pm 1,57$ )	4,75 ( $\pm 1,16$ )	$L_1= +1,82\%$ $L_2= +2,70\%$ $L_1/L_2= -7,41\%$
CA_S6%		$L_1=7,79 (\pm 0,37)$ $L_2=1,81 (\pm 0,62)$	$L_1=7,98 (\pm 0,39)$ $L_2=2,00 (\pm 0,64)$	4,71 ( $\pm 1,36$ )	4,34 ( $\pm 1,23$ )	$L_1= +2,43\%$ $L_2= +9,42\%$ $L_1/L_2= -8,56\%$
CA_S9%		$L_1=8,00 (\pm 0,44)$ $L_2=1,92 (\pm 0,57)$	$L_1=8,12 (\pm 0,42)$ $L_2=2,03 (\pm 0,47)$	4,62 ( $\pm 1,72$ )	4,20 ( $\pm 0,97$ )	$L_1= +1,43\%$ $L_2= +5,56\%$ $L_1/L_2= -10,00\%$

**Nota:** Valores correspondem à média e desvio padrão de 10 medições (10 cascas por tratamento).

#### 4.2.4 Massa volúmica e absorção de água

A massa volúmica foi determinada através de duas maneiras distintas. O primeiro método realizou-se com recurso a uma lupa digital e a um paquímetro. Este procedimento de ensaio foi realizado após colocação da CA (sem tratamento) em imersão durante 2h. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados da CA sem pré-tratamento obtidos no ensaio de massa volúmica, com recurso a lupa digital e paquímetro.

	$\rho_{rd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{ssd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	WA <sub>2</sub> [%]
<b>CA_Ref</b>	724,6	1229,8	66,1

**Legenda:**  $\rho_{rd}$  – Massa volúmica das partículas secas em estufa;  $\rho_{ssd}$  – Massa volúmica das partículas saturadas com a superfície seca; WA<sub>2</sub> – Absorção de água das partículas durante 2 horas.

O segundo método de determinação da massa volúmica (com recurso ao picnómetro) foi realizado na CA sem e com pré-tratamento com silicato de sódio, e os valores obtidos estão representados na Tabela 4.4. Refira-se que, neste método, o volume das partículas é avaliado sempre no estado saturado (Equações 3.8 e 3.9), mesmo no caso da massa volúmica das partículas secas ( $\rho_{rd}$ ), ao contrário do que acontece no método da lupa binocular. Como a CA apresenta ligeiro aumento de volume no processo de molhagem, os valores de  $\rho_{rd}$  deverão estar ligeiramente subdimensionados, sobretudo os da CA tratada, pois neste caso, a variação volumétrica associada à molhagem é superior (Tabela 4.2). A comparação das Tabelas 4.3 e 4.4 confirma isso mesmo para a CA\_Ref.

O pré-tratamento parece originar uma ligeira redução da massa volúmica do material impermeável das partículas ( $\rho_a$ ) e da massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca ( $\rho_{ssd}$ ). Este resultado pode dever-se ao facto de o pré-tratamento retirar produtos orgânicos do interior da CA, reduzindo a sua massa. Também se espera que ocorra uma redução de volume, devido à retração da CA tratada na direção L<sub>2</sub>, já antes referida. No entanto, esta redução de volume da partícula parece não compensar totalmente a redução de massa. Quanto à da massa volúmica das partículas secas ( $\rho_{rd}$ ), a redução que se observa na tabela devido aos tratamentos deverá estar sobrevalorizada, pelos motivos atrás referidos.

Por último, observou-se a variação da absorção de água (WA<sub>24</sub>) das CA, quando sujeitas ao pré-tratamento. A WA<sub>24</sub> reflete a porosidade interna da casca, no estado saturado, verificando-se em geral uma ausência de variação deste parâmetro devido ao tratamento.

Saliente-se que os valores de WA<sub>24</sub> e de  $\rho_{rd}$  da CA\_S6% apresentam-se claramente fora da tendência esperada. Há que considerar a possibilidade de os valores não estarem corretos. Por observação das Equações 3.8 a 3.10, verifica-se o elevado impacto da massa das partículas saturadas com superfície seca ( $M_1$ ) nestes parâmetros. Este é um parâmetro que pode apresentar um erro de medição superior, explicável pela dificuldade de avaliação com rigor deste estado de molhagem da CA. Uma análise de sensibilidade a  $M_1$  revela que o seu aumento em 10% da CA\_S6% conduziria os vários parâmetros para valores inseridos na tendência esperada. A dificuldade de avaliar  $M_1$  com rigor pode também explicar alguma variabilidade entre os vários parâmetros da Tabela 4.6 obtidos para os três tratamentos. No entanto, há também a possibilidade de o tratamento NS6 causar uma maior retração da CA, com consequência no aumento de  $\rho_{rd}$  e de WA<sub>24</sub>, uma vez que os constituintes sólidos ficam mais próximos. Este efeito particular para 6% de NS pode estar associado às reações químicas que ocorrem para esta quantidade de iões silicato/sódio e para o correspondente valor de pH (Li et al. 2020).

Tabela 4.4 – Resultados da CA com e sem pré-tratamento obtidos no ensaio de massa volúmica, com recurso ao picnómetro.

Pré-tratamento	$\rho_a$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{rd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{ssd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	WA <sub>24</sub> [%]
CA_Ref	1386,4	649,9	1180,2	81,6
CA_S3%	1276,4	622,1	1133,8	82,3
CA_S6%	1269,7	687,1	1145,1	66,7
CA_S9%	1303,6	630,0	1145,8	82,0

**Legenda:**  $\rho_a$  – Massa volúmica do material impermeável das partículas;  $\rho_{rd}$  – Massa volúmica das partículas secas em estufa;  $\rho_{ssd}$  – Massa volúmica das partículas saturadas com a superfície seca; WA<sub>24</sub> – Absorção de água das partículas.

Em síntese, pode afirmar-se que os tratamentos estudados provocam remoção de material, com impacto na massa e na forma da partícula que retrai e fica mais alongada. Em consequência, há uma tendência de manutenção da massa volúmica da partícula (exceto eventualmente para 6%). Os tratamentos provocam também maior hidrofília, fazendo com que a CA recupere em parte a sua forma mais arredondada no processo de molhagem. A diferença de impacto causada pelos diferentes tratamentos na CA não é proporcional à concentração do NS.

#### 4.2.5 Ensaio de baridade

O primeiro método de medição da baridade foi apenas realizado para a CA sem pré-tratamento e foi efetuado em CA no estado seco em estufa e em condições ambientais (armazenada em barrica fechada). Na Tabela 4.5, consegue-se observar a baridade da CA seca e nas condições de armazenamento em que se encontrava.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos no ensaio de baridade da CA, com recipiente de 10L.

Parâmetro	CA_Ref seca em estufa a 70 ± 5°C	CA_Ref nas condições de armazenamento
$\rho_{b,10}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	72	91

Utilizando-se um segundo processo, foi também realizado o ensaio de baridade à CA com e sem pré-tratamento. A medição da baridade da CA saturada com superfície húmida tem como objetivo avaliar a quantidade de água introduzida na mistura, incluindo a água presente no interior dos poros da CA, a água aderente à superfície e a água arrastada (filmes de água aderentes entre cascas ou aprisionados no interior das cápsulas).

Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos no ensaio de baridade na CA, com recipiente de 0,14L.

Pré-tratamento NS	Baridade da CA <sub>s</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	Baridade da CA <sub>sss</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	Baridade da CA <sub>ssh</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	Índice de vazios para a CA <sub>ssh</sub> [%]
CA_Ref	72,36	162,80	165,09	84,39%
CA_S3%	72,01	102,56	181,95	83,75%
CA_S6%	71,65	111,35	229,01	79,86%
CA_S9%	73,06	112,75	159,47	84,37%

**Legenda:** CA<sub>s</sub> – Casca de arroz seca; CA<sub>sss</sub> – Casca de arroz saturado com superfície seca; CA<sub>ssh</sub> – Casca de arroz saturado com superfície húmida.

Através da Tabela 4.5 e Tabela 4.6, pode-se verificar que, quanto maior o teor de humidade/ água presente na casca, maior é a baridade da mesma. Este fator deve-se principalmente à maior massa da casca nestas condições. Para além disso, deve-se também à maior flexibilidade da mesma quando no estado húmido, o que poderá provocar uma redução de vazios.

A baridade da CA no estado seco não apresenta uma variação significativa, aquando da utilização do pré-tratamento. Estes resultados são consistentes com os valores da massa volúmica das partículas secas ( $\rho_{rd}$ ) e com o índice de vazios para a  $CA_{ssh}$ , com valores semelhantes antes e após tratamento. A exceção é mais uma vez a  $CA_{6\%}$ , que apresenta um índice de vazios ligeiramente inferior aos restantes.

Por sua vez, o pré-tratamento da CA provoca uma redução significativa na sua baridade no estado saturado com superfície seca e o inverso no estado saturado com superfície húmida. Como explicação para este fenómeno sugere-se o diferente comportamento face à água da CA após o tratamento, que provoca a saída de menos quantidade de água na CA tratada durante os 10 minutos de escorrência. A remoção de produtos orgânicos da CA induzida pelo tratamento, torna a CA tratada mais hidrófila, retendo mais água quer na sua superfície, quer entre cascas ou no interior das cápsulas. A reforçar esta afirmação, observe-se o valor da baridade da  $CA_{Ref}$  no estado saturado com superfície seca, que é praticamente igual ao valor com a superfície saturada. Pelo contrário, as CA tratadas parecem perder bastante água no processo de secagem da superfície. Como explicação para este facto sugere-se a dificuldade em avaliar o momento de paragem da secagem, de forma a atingir uma superfície seca e uniforme em todas as amostras, podendo ocorrer remoção de água em excesso. Na  $CA_{Ref}$  há menos risco de ocorrer este problema, por apresentar um aspeto mais seco logo após a escorrência pelos motivos acima referidos.

Tal como observado nas secções anteriores, não se observa uma tendência clara no impacto dos diferentes tratamentos, observando-se um comportamento particular para a  $CA_{6\%}$ , desta feita apresentando uma retenção de água muito maior que os restantes tratamentos.

#### **4.2.6 Análise química aos lixiviados**

A análise aos lixiviados pretende avaliar os efeitos que os pré-tratamentos provocam na CA. Para tal, procede-se à medição dos constituintes libertados pela CA ao longo da sua imersão em água.

Considera-se que este ensaio é de extrema importância, uma vez que a quantidade de óleos, ceras e matérias orgânicas presente nas fibras influencia fortemente a aderência fibras / matriz cimentícia (Mwaikambo & Ansell 2002).

Para se proceder a este ensaio, realizaram-se duas análises distintas: análise à água obtida após o pré-tratamento (água que resulta da preparação da CA para compósitos); análise à água obtida após o processo completo, incluindo o pré-tratamento, a neutralização do pH e as duas horas de imersão (a água usada nas pastas). Os resultados individuais encontram-se expostos no Anexo A.

Na Tabela 4.7, é exibida a análise à água resultante do pré-tratamento, analisando o TOC e os açúcares que a CA liberta em função das diferentes concentrações de pré-tratamento. Assim, analisando o valor de carbono orgânico total, pode-se observar que o pré-tratamento com 6% de silicato de sódio é aquele que tem maior eficácia na remoção dos compostos orgânicos existentes na CA. Refira-se que este tratamento já havia apresentado características particulares, com a CA\_S6% a apresentar maior aumento de  $\rho_{rd}$  e maior retenção de água. Como referido, o TOC determina a matéria orgânica existente, onde se incluem os açúcares. Para se determinar especificamente a quantidade de açúcares (um dos compostos orgânicos mais prejudiciais), realizou-se uma avaliação individual aos açúcares. Assim, foi possível verificar que esta análise segue a mesma tendência observada no TOC, com a amostra CA\_6% a conter a maior concentração de açúcares (71 mg/l), embora com valores mais próximos dos observados nos restantes tratamentos.

Tabela 4.7 – Análise aos lixiviados na água do pré-tratamento de NS.

Água do pré-tratamento	CA_S3%	CA_S6%	CA_S9%
TOC [mg C/l]	14 ( $\pm 2,8$ )	170 ( $\pm 34,0$ )	52 ( $\pm 10,4$ )
Açúcares [mg/l]	57	71	66

Como referido, na segunda análise aos lixiviados pretendeu-se avaliar a água que é usada na produção das pastas cimentícias. Recorde-se que a produção das pastas teve como objetivo recriar os efeitos existentes entre o ligante e os lixiviados nos compósitos cimentícios com CA.

Na Tabela 4.8, pode-se observar que existe uma redução (superior a 70%) dos compostos orgânicos libertados, aquando da utilização de CA com pré-tratamentos. Todas as amostras analisadas aos açúcares apresentaram resultados inferiores ao limite de quantificação de 25 mg/l. Assim sendo, não foi possível realizar uma análise rigorosa ao teor de açúcares, que, no entanto, espera-se que tenha uma presença praticamente insignificante.

Tabela 4.8 – Análise aos lixiviados presentes na água de imersão.

Água de imersão	CA_Ref	CA_S3%	CA_S6%	CA_S9%
TOC [mg C/l]	38 ( $\pm 7,6$ )	10 ( $\pm 2,0$ )	11 ( $\pm 2,2$ )	10 ( $\pm 2,0$ )
Açúcares [mg/l]	<25	<25	<25	<25

Através da análise dos parâmetros anteriormente referidos, pode-se concluir que o pré-tratamento de silicato de sódio provoca uma remoção dos compostos orgânicos e açúcares da CA na fase de pré-tratamento (água analisada na Tabela 4.7). Este facto leva a que as CA sujeitas anteriormente a um pré-tratamento já não libertem / possuam compostos orgânicos em quantidade significativa aquando da sua colocação em água de imersão (água analisada na Tabela 4.8).

#### 4.2.7 Avaliação do material não volátil

No presente ensaio, submetem-se as amostras a quatro diferentes temperaturas (20°C, 150°C, 350°C e 780°C), medindo a variação da sua massa. Na Figura 4.2, podem-se visualizar os resultados obtidos.

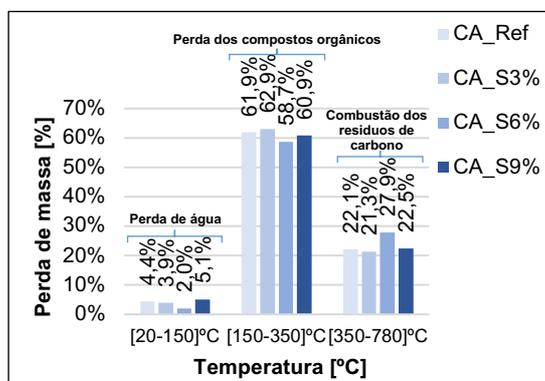


Figura 4.2 – Variação de massa da CA com pré-tratamento de NS com a temperatura.

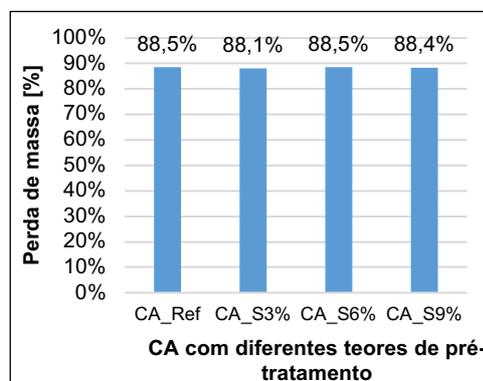


Figura 4.3 – Massa não volátil da CA com pré-tratamento de NS.

Os provetes de CA foram introduzidos no estado seco em estufa a 100°C. A perda de massa ocorrida para temperaturas entre os 20°C e os 150°C corresponde à perda de massa por evaporação da água, sendo que, no presente estudo, o menor valor correspondeu claramente à amostra que contém um pré-tratamento de 6%. Esta avaliação indica que a quantidade de água presente nesta amostra é inferior à presente nas restantes amostras.

A segunda zona de perda de massa (entre os 150°C e os 350°C) corresponde à decomposição dos compostos orgânicos. Através da análise desta zona, é possível verificar que a amostra com 6% de silicato de sódio possui uma quantidade de compostos orgânicos reduzida. Esta conclusão já tinha também sido retirada aquando do ensaio dos lixiviados. Na Tabela 4.9, podem-se observar as variações existentes em ambas as análises realizadas ao TOC, verificando-se que, de facto, a CA sujeita ao pré-tratamento com 6% de silicato de sódio é, sem dúvida, aquela que liberta mais compostos orgânicos aquando do pré-tratamento, sendo conseqüentemente aquela que fica com menos compostos orgânicos na sua composição.

Tabela 4.9 – Variação em relação ao TOC e perda de massa [150-350] °C das CA com e sem pré-tratamento.

Pré-tratamento NS	Varição do TOC (compostos orgânicos libertados)	Varição da massa [150-350] °C (compostos orgânicos existentes)
CA_S3%	-63%	+2%
CA_S6%	+347%	-5%
CA_S9%	+37%	-2%

Os valores obtidos relativamente à última zona de perda de massa (entre os 350°C e os 780°C), que se caracteriza pela queima dos resíduos de carbono deixados pelos compostos orgânicos de carbonato, indicam que a maior perda de massa corresponde às amostras com 6% de silicato de sódio.

Por último, na Figura 4.3, pode-se analisar a massa não volátil de cada uma das amostras ensaiadas, determinando-se a perda total de massa sofrida pelas amostras ao longo do aumento de temperatura. Os resultados obtidos permitem concluir que não existe uma variação significativa entre as diferentes amostras. Assim, os resultados parecem sugerir que os compostos carbonatados presentes na CA\_S6% somam quantidades semelhantes às dos outros tratamentos. No entanto, esses compostos carbonatados apresentam diferentes características que parecem influenciar ligeiramente os resultados.

## 4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS ÀS PASTAS

No presente subcapítulo, vão ser apresentados os resultados obtidos nos ensaios, no estado fresco e no estado endurecido, realizados às pastas cimentícias. Os resultados completos dos ensaios no estado fresco encontram-se expostos no Anexo B1. Por sua vez, os resultados completos dos ensaios no estado endurecido encontram-se no Anexo B2.

### 4.3.1 Massa volúmica no estado fresco

O presente ensaio realizou-se com o objetivo de produzir uma análise comparativa entre as misturas no estado fresco, tentando avaliar possíveis alterações no estado fresco.

Na Tabela 4.10, podem-se analisar as massas volúmicas no estado fresco, observando-se uma variação inferior a 1% entre as misturas com e sem pré-tratamento.

Tabela 4.10 – Ensaio de massa volúmica no estado fresco.

Identificação da mistura	Massa Volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]
P_Ref	2074,83 (±18,03)
P_S3%	2080,05 (±0,62)
P_S6%	2075,36 (±3,31)
P_S9%	2069,26 (±5,78)

### 4.3.2 Ensaio de consistência por espalhamento

Este ensaio pretende avaliar a consistência de cada pasta através do ensaio de espalhamento. Na Tabela 4.11, visualiza-se a razão a/c usada em cada pasta e os respetivos valores de espalhamento das misturas. Tal como acontece em relação à massa volúmica e à razão a/c, pode-se observar que não existe uma variação significativa no espalhamento das pastas, com e sem pré-tratamento.

Tabela 4.11 – Ensaio de espalhamento.

Identificação da mistura	Razão a/c	Espalhamento [cm]
P_Ref	0,31	20,8 ( $\pm 0,13$ )
P_S3%	0,31	20,9 ( $\pm 0,3$ )
P_S6%	0,31	20,5 ( $\pm 0,1$ )
P_S9%	0,31	20,5 ( $\pm 0,1$ )

#### 4.3.3 Ensaio de tempo de presa

O ensaio de determinação do tempo de presa realiza-se com o objetivo de verificar a existência de efeitos provocados pelos lixiviados libertados pela CA no endurecimento da matriz cimentícia. Para tal, analisou-se o tempo de início e fim de presa das pastas cimentícias.

Através da Tabela 4.12, podem-se observar os resultados obtidos neste ensaio, nomeadamente o valor da razão a/c da consistência normal, o tempo de início e de fim de presa e a duração total da presa. Assim, visualiza-se que não existe uma variação significativa entre o início e fim de presa das diferentes misturas. Desta forma, observa-se que os diferentes pré-tratamentos não influenciam o tempo de presa, verificando-se que as substâncias libertadas pela casca não terão impacto significativo na cinética das reações de hidratação do cimento.

Tabela 4.12 – Resultados obtidos no ensaio de tempo de presa.

Referencia do lixiviado	Razão a/c da consistência normal	Início de presa	Fim de presa	$\Delta t$ início e fim
L_Ref	0,31	2h 10min	3h 20min	1h 10min
L_S3%	0,31	2h 5min	3h 10min	1h 5min
L_S6%	0,31	2h 10min	3h 20min	1h 10min
L_S9%	0,31	2h 15min	3h 20min	1h 5min

#### 4.3.4 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão nas pastas cimentícias tem como objetivo analisar uma possível influência dos lixiviados na matriz cimentícia, avaliando as variações ao nível da resistência à compressão e da sua evolução (aos 7, 28 e 90 dias).

Na Figura 4.4, podem-se observar as respetivas médias e desvios padrões (através de barras de erro) da resistência à compressão das pastas cimentícias. Na Figura 4.5 são apresentadas as respetivas variações de resistências à compressão, em relação à pasta cimentícia de referência. Através destas tabelas, visualiza-se um incremento da resistência para as pastas cimentícias com lixiviado da CA sujeita aos pré-tratamentos, sendo que este aumento atinge o seu máximo nas pastas com água proveniente do pré-tratamento das CA com 6% de silicato de sódio. Pode-se também visualizar que o incremento da resistência à compressão aos 7, 28 e 90 dias, em relação à pasta de referência, varia entre 6 e 10%, entre 3 e 11% e entre 2 e 5%, respetivamente.

A análise executada ao TOC ajuda bastante a explicar os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão. Como se observou na Tabela 4.8, a quantidade de compostos orgânicos presentes na água utilizada na pasta de referência é significativamente superior aos restantes casos, o que explica a menor resistência destas pastas.

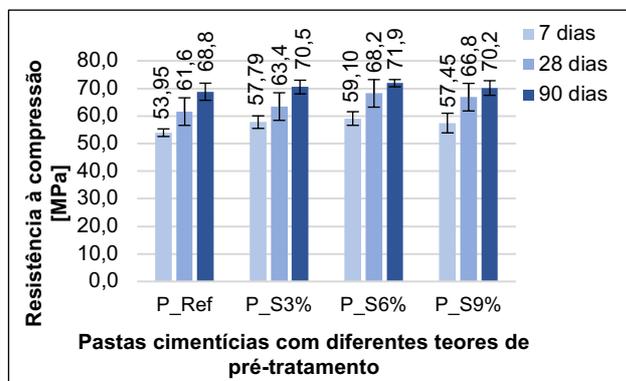


Figura 4.4 – Ensaio de resistência à compressão em pastas cimentícias aos 7, 28 e 90 dias.

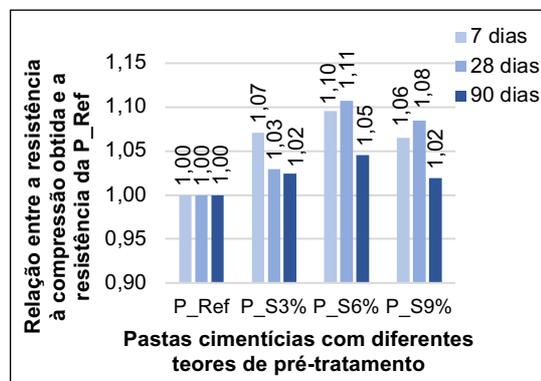


Figura 4.5 – Variações da resistência à compressão em função da pasta de referência aos 7, 28 e 90 dias.

Na Figura 4.6, pode-se visualizar a evolução da resistência à compressão ao longo do tempo das pastas cimentícias produzidas com cimento e lixiviados libertados pela CA, através da observação do incremento da resistência à compressão verificado dos 7 aos 90 dias nas diversas pastas cimentícias. Assim, como esperado, constata-se que existe um incremento generalizado das resistências ao longo do tempo, provocado pelo processo de hidratação do cimento. No entanto, pode-se também observar que as misturas com água proveniente dos pré-tratamentos apresentam incrementos de resistência inferiores ao da mistura de referência. Considera-se que este resultado pode estar associado ao facto da pasta cimentícia com água de imersão da CA sem pré-tratamento ter alguma dificuldade em ganhar resistência inicial (antes dos 7 dias), devido à existência de uma maior quantidade de compostos orgânicos nesta pasta, cujo principal impacto conhecido é um retardamento da hidratação (Pehanich, Blankenhorn e Silsbee, 2004). Verifica-se, no entanto, alguma capacidade de a pasta de referência recuperar esse atraso inicial, uma vez a diferença de resistência para as outras pastas tende a diminuir com o tempo (Figura 4.5).

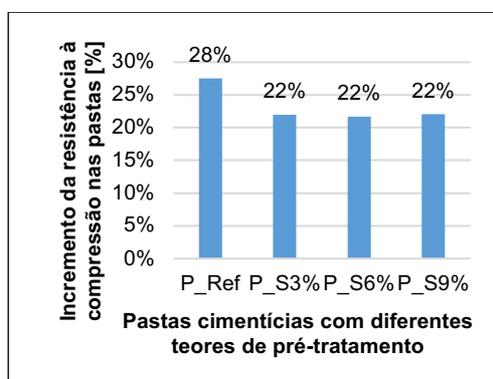


Figura 4.6 – Incremento da resistência à compressão das pastas dos 7 aos 90 dias.

### 4.3.5 Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão é outro dos ensaios mecânicos mais importantes, aquando da análise de uma pasta cimentícia. Na Figura 4.7, podem-se observar as médias das resistências à flexão aos 7, 28 e 90 dias nas pastas cimentícias, bem como os respetivos desvios padrões. Assim, através desta figura, é possível visualizar que a tendência observada na resistência à flexão é semelhante à verificada na resistência à compressão. Ou seja, pode-se concluir que existe um aumento da resistência à flexão para as pastas cimentícias com lixiviado da CA sujeita aos pré-tratamentos, sendo que este aumento atinge o seu máximo nas pastas com água proveniente do pré-tratamento das CA com 6% de silicato de sódio.

Por sua vez, na Figura 4.8, pode-se observar a variação dos valores obtidos de resistência à flexão nas diversas pastas com água derivada dos pré-tratamentos, em relação à pasta de referência. Assim, pode-se constatar que o aumento da resistência à flexão aos 7, 28 e 90 dias, em relação à pasta de referência, varia entre 3 e 12%, entre 4 e 16% e entre 4 e 16%, respetivamente.

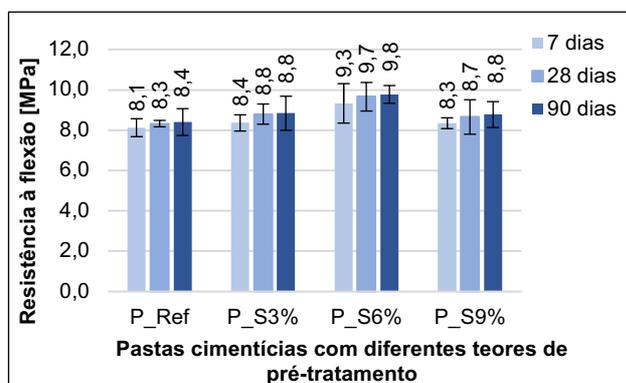


Figura 4.7 – Ensaio de resistência à flexão em pastas cimentícias aos 7, 28 e 90 dias.

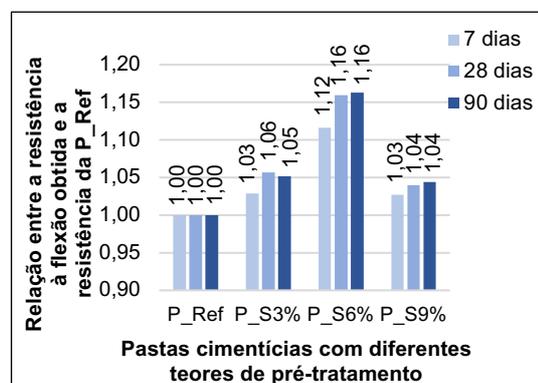


Figura 4.8 – Variações da resistência à flexão em função da pasta de referência aos 7, 28 e 90 dias.

Na Figura 4.9, pode-se observar a relação existente entre a resistência à compressão e a resistência à flexão nas pastas, visualizando que existe uma relação linear entre os mesmos, com um coeficiente de correlação superior a 0,6. Assim, pode-se concluir que a existência de maior teor de compostos orgânicos na água de imersão influencia diretamente a resistência mecânica da matriz cimentícia.

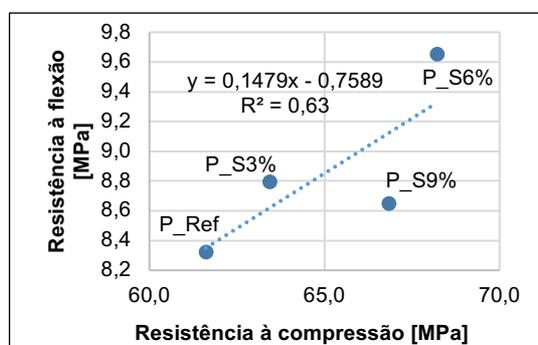


Figura 4.9 – Relação entre a resistência à compressão e a resistência à flexão aos 28 dias nas pastas.

#### 4.3.6 Módulo de elasticidade dinâmico

O ensaio de módulo de elasticidade dinâmico (MED) permite avaliar as propriedades elásticas e de rigidez das pastas.

A Figura 4.10 permite observar as médias dos valores obtidos no ensaio de MED aos 7, 28 e 90 dias, bem como os respectivos desvios padrões. Assim, pode-se verificar que os valores de módulo de elasticidade não variam consoante os diferentes tipos de pastas cimentícias. Ou seja, todos os valores encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza, sendo ligeiramente superiores a 24, 25 e 27 GPa nos ensaios realizados aos 7, 28 e 90 dias, respetivamente. Estes resultados permitem concluir que não existe uma variação das propriedades elásticas e de rigidez das pastas cimentícias, aquando da utilização de água proveniente dos pré-tratamentos das CA.

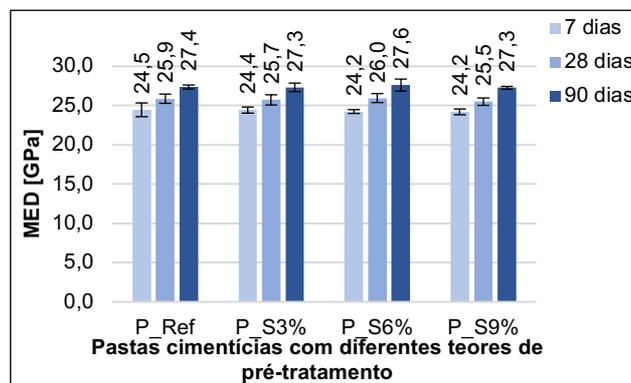


Figura 4.10 – Variação do MED nas pastas aos 7, 28 e 90 dias.

#### 4.3.7 Velocidade de propagação dos ultrassons

O ensaio de velocidade de propagação dos ultrassons (VUS) é um dos métodos não destrutivos mais utilizados na avaliação das características dos materiais cimentícios. Como é sabido, este ensaio foi realizado em provetes de pastas cimentícias, que apenas contêm cimento e água, ao contrário dos compósitos, que são constituídos ainda pelas CA. Assim sendo, a velocidade de propagação dos ultrassons nas pastas apenas é influenciada pela porosidade e características das mesmas.

A Figura 4.11 permite visualizar a média obtida no ensaio de US aos 7, 28 e 91 dias, para cada mistura produzida, bem como os respetivos desvios padrões. Através desta figura, é possível observar que não parece existir uma variação significativa aquando da utilização de água proveniente dos pré-tratamentos das CA. No entanto, refira-se que, a maior velocidade corresponde sempre às pastas com água proveniente do pré-tratamento das CA com 6% de silicato de sódio, tendo-se obtido valores superiores em, no máximo, 1%, em relação às restantes pastas. Como esperado, a figura permite também visualizar que existe um incremento da velocidade de propagação dos ultrassons com o progredir da idade, em todas as pastas cimentícias analisadas.

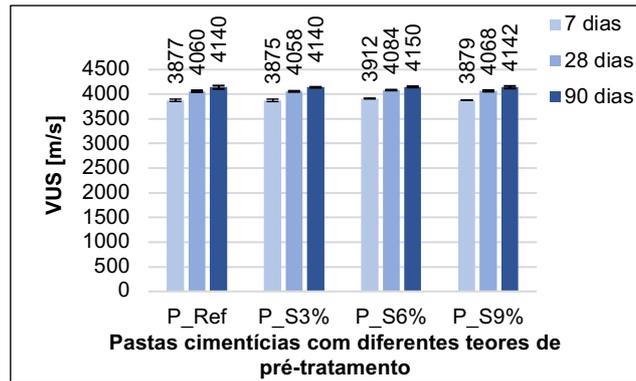


Figura 4.11 – Variação da VUS nas pastas aos 7, 28 e 90 dias.

#### 4.3.8 Porosidade aberta

O ensaio de porosidade aberta foi executado com o objetivo de analisar a quantidade de vazios existente nas pastas cimentícias. A existência de porosidade aberta influencia negativamente a resistência dos provetes.

Na Figura 4.12, estão representados os valores médios da porosidade aberta aos 7, 28 e 90 dias, para todas as pastas cimentícias produzidas, bem como os respectivos desvios padrões (representados pelas barras de erro). Pode-se observar que, a utilização de água proveniente dos pré-tratamentos das CA provoca uma pequena redução (entre 1 e 3%) na porosidade das pastas, sendo que os melhores resultados se atingem nas pastas com água proveniente do pré-tratamento das CA com 6% de silicato de sódio. Dada a dimensão desta diminuição, pode-se considerar que existe uma manutenção desta propriedade em todas as pastas cimentícias produzidas, observando-se apenas uma diminuição da porosidade de todas as misturas com o aumento da idade das mesmas.

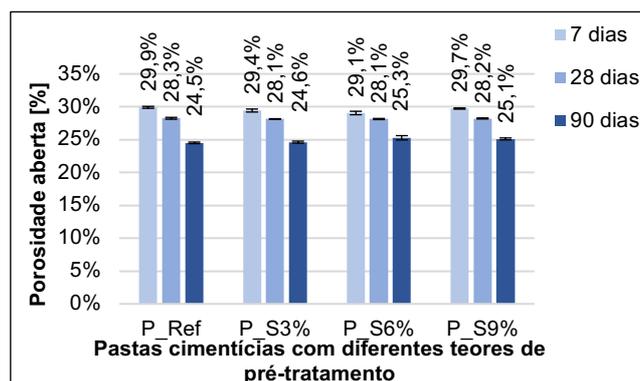


Figura 4.12 – Ensaio de porosidade aberta nas pastas aos 7, 28 e 90 dias.

## 4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS AOS COMPÓSITOS

Na Figura 4.13, pode-se observar uma fotografia de cada um dos compósitos cimentícios com CA.

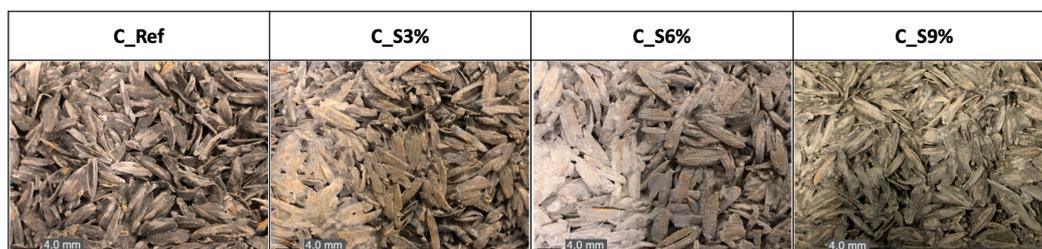


Figura 4.13 – Imagens captadas a olho no dos compósitos cimentícios aos 28 dias.

Apesar de existir uma variação visual reduzida entre os compósitos, pode-se visualizar que o compósito de referência aparenta conter uma menor quantidade de pasta cimentícia. Para se confirmar este facto, foi necessário proceder-se à determinação do rácio pasta/CA dos diversos compósitos.

Como referido no Capítulo 3, para se definir os rácios das produções dos compósitos cimentícios com CA, foi necessário ter em conta os efeitos que as concentrações dos pré-tratamentos induzem nas propriedades da casca. Assim, na Tabela 4.13, podem-se observar os rácios reais *a/c*, cimento/CA e pasta/CA presentes nas misturas, tendo em conta as novas dimensões/propriedades da CA após o tratamento e a massa volúmica no estado fresco obtida para cada compósito. Através da tabela, pode-se observar que, tal como se observa na Figura 4.13, a mistura de referência é aquela que apresenta um menor rácio pasta/CA. No entanto, a maior quantidade de pasta deve-se, em geral, à componente da água e não do cimento. Recorde-se que os tratamentos provocaram uma maior retenção de água por parte da CA, fazendo com que esta leve consigo mais água para a mistura após o processo de escorrência.

Tabela 4.13 – Rácios reais dos compósitos cimentícios com CA.

Misturas	Rácio <i>a/c</i> efetiva	Rácio cimento/CA	Rácio pasta/CA
C_Ref	0,58	5,05	7,96
C_3%	0,79	5,27	9,44
C_6%	0,84	4,77	8,79
C_9%	0,63	5,21	8,47

No presente subcapítulo, vão ser apresentadas os resultados obtidos nos ensaios, no estado fresco e endurecido, realizados aos compósitos cimentícios com CA. Os resultados completos obtidos nos ensaios aos compósitos no estado endurecido encontram-se no Anexo C.

### 4.4.1 Massa volúmica no estado fresco

A massa volúmica é uma das características mais importantes para se compreender o comportamento dos compósitos cimentícios, influenciando fortemente outros parâmetros, tais como, a resistência

mecânica e a velocidade de propagação das ondas ultrassônicas. A determinação da massa volúmica no estado fresco dos compósitos cimentícios com CA foi realizada segundo a norma EN 1015-6 (1998). Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 4.14. Assim, verifica-se que aparentemente existe um aumento da massa volúmica com o pré-tratamento, o qual se pode dever à maior quantidade de vazios preenchidos por água.

Tabela 4.14 – Massas volúmicas no estado fresco dos compósitos cimentícios com CA.

Identificação do compósito	Massa Volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]	Índice de vazios [%]
C_Ref	879,88 (±5,82)	17,09%
C_S3%	956,50 (±7,41)	18,27%
C_S6%	946,43 (±4,67)	18,99%
C_S9%	934,43 (±3,48)	17,24%

#### 4.4.2 Massa volúmica no estado endurecido

A determinação da massa volúmica no estado endurecido dos compósitos foi realizada através do ensaio de porosidade aberta. A Tabela 4,15 permite visualizar os valores de massa volúmica dos compósitos cimentícios aos 7, 28 e 90 dias. Assim, verifica-se que existe, como no estado fresco, um aumento da massa volúmica com o pré-tratamento, o qual se pode dever à alteração das características hidrófilas da CA, originando um aumento do rácio pasta/CA com o pré-tratamento.

Tabela 4.15 – Massas volúmicas no estado endurecido dos compósitos cimentícios com CA.

Identificação do compósito	Massa Volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]		
	7 dias	28 dias	90 dias
C_Ref	1133,63 (±21,92)	1151,37 (±19,76)	1158,56 (±14,26)
C_S3%	1146,87 (±17,88)	1177,53 (±21,40)	1179,39 (±9,63)
C_S6%	1157,22 (±15,13)	1197,76 (±24,96)	1203,318 (±20,31)
C_S9%	1140,72 (±4,44)	1166,58 (±14,56)	1178,17 (±20,06)

#### 4.4.3 Resistência à compressão

O presente ensaio tem como objetivo analisar a resistência à compressão dos compósitos cimentícios com CA e, assim, avaliar os possíveis efeitos provocados pelos pré-tratamentos na CA, na matriz cimentícia e na ITZ entre ambas.

A Figura 4.14 permite visualizar as médias dos resultados de resistência à compressão aos 7, 28 e 90 dias, alcançados para os compósitos cimentícios com casca de arroz com diferentes concentrações de pré-tratamento de silicato de sódio, bem como os respetivos desvios padrões. Assim, observa-se que a existência de pré-tratamentos na CA produz um incremento da resistência à compressão, em comparação com a mistura de referência. A resistência à compressão aumenta com o acréscimo da concentração do pré-tratamento até 6%, que corresponde ao compósito C\_S6%. Assim sendo, verifica-se que o uso de concentrações de pré-tratamento de silicato de sódio superiores a 6% não induz a um maior incremento de resistência. No entanto, para que se possa retirar uma conclusão mais precisa e

se possam compreender melhor os efeitos da utilização dos diferentes teores de pré-tratamento com NS, é necessário realizar uma análise dos resultados obtidos nos restantes ensaios.

Na Figura 4.15, observam-se as variações da resistência à compressão entre as misturas com pré-tratamento e as de referência. Como se pode constatar, com a utilização de pré-tratamento existe um incremento da resistência à compressão aos 7, 28 e 90 dias entre 40 e 84%, entre 35 e 46% e entre 32 e 53%, respetivamente.

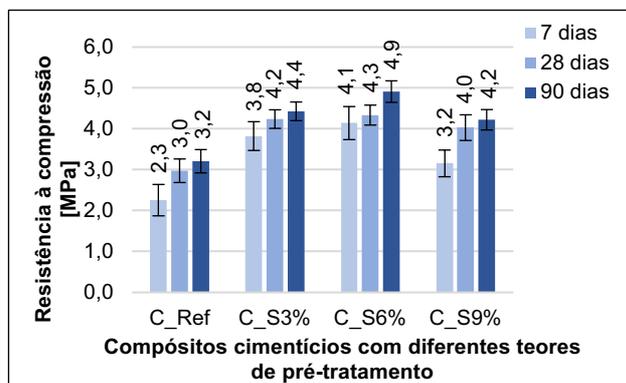


Figura 4.14 – Resistência à compressão nos compósitos cimentícios aos 7, 28 e 90 dias.

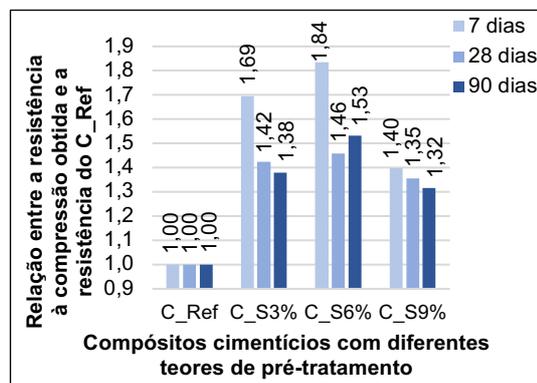


Figura 4.15 – Variação da resistência à compressão aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito cimentício de referência.

De seguida, pretende-se tentar analisar qual a razão da melhoria obtida nos compósitos com CA sujeita a pré-tratamento. Uma possível explicação está relacionada com a quantidade de pasta face à quantidade de casca presente no compósito. Na Figura 4.16, pode-se visualizar a relação existente entre a resistência à compressão aos 28 dias e o rácio pasta/CA dos diversos compósitos produzidos. Assim, verifica-se que existe uma razoável relação linear ( $R^2$  de 0,60) entre estes dois parâmetros. A determinação da pasta existente foi efetuada através do somatório das massas de cimento e água presente nas amassaduras. Refira-se que neste cálculo se considerou quer a água adicionada (igual em todas as misturas), quer a água retida pela CA após os 10 minutos de escorrência (determinada através dos ensaios de caracterização da casca).

O aumento do rácio pasta/CA deve-se essencialmente à maior quantidade de água retida pela CA tratada. Como o rácio cimento/CA não é significativamente diferente (Tabela 4.13), considera-se que o contributo para a resistência se deve às características hidrófilas da casca, aspeto que causa a maior retenção de água. Em consequência, é possível remover mais volume de ar durante a compactação, com consequência no aumento de massa volúmica. É também de esperar uma maior aderência entre a pasta e a superfície da casca, com impacto positivo na resistência mecânica do compósito.

Na Figura 4.17, pode-se visualizar a relação existente entre a resistência à compressão e a massa volúmica aos 28 dias presente nos diversos compósitos produzidos. Esta figura permite confirmar que, quanto maior a massa volúmica, maior é a resistência à compressão dos respetivos compósitos.

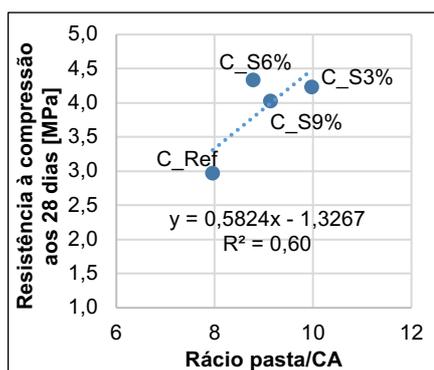


Figura 4.16 – Resistência à compressão em função dos rácios pasta/CA.

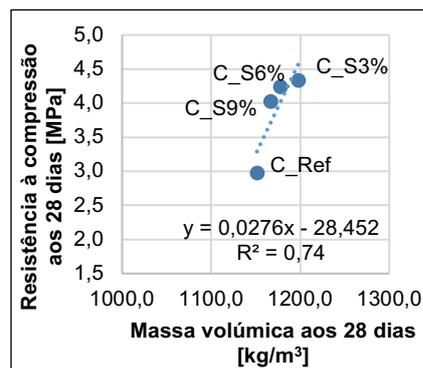


Figura 4.17 – Resistência à compressão em função da massa volúmica aos 28 dias.

A análise das Figuras 4.14 a 4.17 permite também concluir que o compósito C\_S9% apresenta características inferiores ao C\_S3% (já se tinha referido que C\_S6% apresenta a maior resistência). No entanto, esse comportamento não se verificou nas pastas (Figuras 4.4 e 4.5), o que sugere que a causa deste efeito está na CA. Uma parte deste efeito deve-se à razão pasta/CA já anteriormente referida. Adicionalmente, no C\_S9% não se verifica o rápido incremento de resistência aos 7 dias, verificado para C\_S3% e C\_S6% (Figura 4.15), sugerindo um eventual efeito da CA na taxa de hidratação do cimento, que normalmente está associado à presença de compostos orgânicos. Estes resultados sugerem que a presença da CA\_9% apresenta características que penalizam muito a resistência do compósito. Desconhece-se a possível origem desta degradação da casca, mas já em secções anteriores se tinha observado que a concentração de 6% era a que maximizava as propriedades da CA, nomeadamente a retenção de água.

Para se completar a análise das características dos compósitos cimentícios com CA, sem e com pré-tratamento, importa proceder-se a uma análise da evolução da resistência à compressão ao longo do tempo. Na Figura 4.18, pode-se observar os incrementos de resistência ocorridos nos compósitos com CA dos 7 aos 90 dias. Assim, como esperado, constata-se que existe um aumento generalizado das resistências ao longo do tempo, provocado pelo processo de hidratação do cimento. No entanto, pode-se também observar que os compósitos com CA sujeita a pré-tratamento apresentam incrementos de resistência inferiores ao da mistura de referência. Considera-se que este resultado se deve ao facto da pasta cimentícia com água de imersão da CA sem pré-tratamento ter alguma dificuldade em ganhar resistência inicial (antes dos 7 dias), devido à existência de uma maior quantidade de compostos orgânicos nesta pasta. Esta conclusão já tinha sido obtida aquando da análise da resistência à compressão das pastas cimentícias.

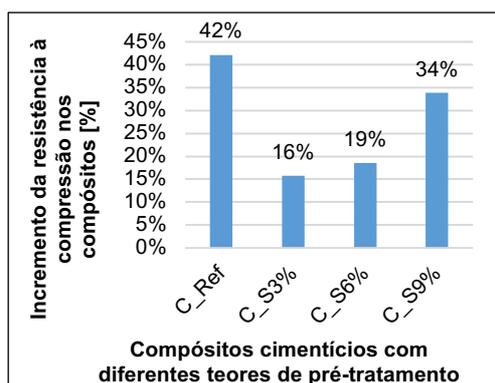


Figura 4.18 – Incremento da resistência à compressão dos compósitos dos 7 aos 90 dias.

#### 4.4.4 Resistência à flexão

A Figura 4.19 permite visualizar os valores médios das resistências à flexão obtidos nos compósitos cimentícios com CA aos 7, 28 e 90 dias, bem como os respetivos desvios padrões (representados pelas barras de erros). Assim, tal como verificado no ensaio de resistência à compressão, observa-se que existe um incremento da resistência dos compósitos com CA sujeita a pré-tratamento. Este aumento ocorre apenas até ao tratamento da CA com 6% de NS.

Na Figura 4.20, pode-se observar a variação do incremento das resistências à flexão, em comparação com a mistura de referência. Assim, visualiza-se que a utilização de pré-tratamento nas cascas provoca um incremento na resistência à flexão aos 7, 28 e 90 dias entre 13 e 28%, entre 18 e 35% e entre 23 e 45%, respetivamente. Refira-se que estes aumentos são menores do que os que foram obtidos no ensaio de resistência à compressão.

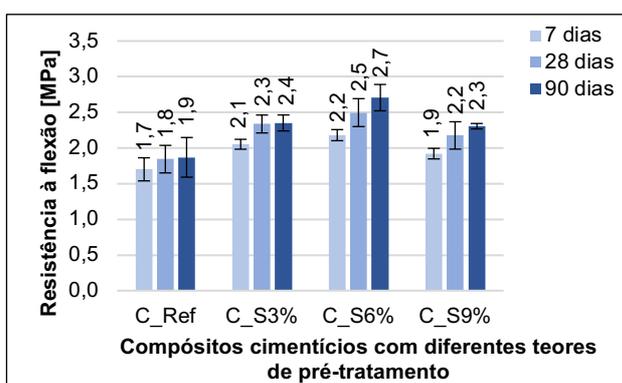


Figura 4.19 – Resistências à flexão nos compósitos aos 7, 28 e 90 dias.

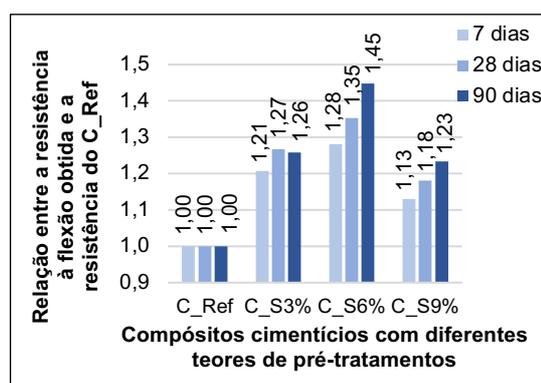


Figura 4.20 – Variação da resistência à flexão aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito de referência.

Um dos aspetos que mais afeta os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão de materiais cimentícios é a interação (ITZ) entre a pasta e as fibras (CA), por ser onde normalmente ocorre a rotura dos compósitos. Refira-se que a rotura de um material cimentício ocorre naturalmente no local de menor resistência interna. Assim, se uma rotura ocorrer pela ITZ entre as partículas de CA e a pasta cimentícia, significa que a mesma apresenta uma resistência inferior à verificada pelas próprias fibras e pela pasta. Pelo contrário, se houver uma rotura das fibras e da pasta, significa que a ITZ entre estes dois

constituintes é suficientemente forte para que a rotura ocorra apenas através da rotura dos próprios elementos, observando-se um aumento da resistência do compósito.

Na Figura 4.21, estão presentes fotografias obtidas na lupa binocular de cada um dos compósitos. Através desta técnica, foi possível observar os locais onde ocorreu a rotura dos diversos compósitos. O compósito C\_S6% é aquele que possui uma maior resistência à flexão, tendo-se, de facto, verificado que a ITZ entre as cascas e a pasta é mais forte do que nos outros compósitos. Ou seja, após uma análise com a lupa binocular, verificou-se que neste compósito existe uma maior tendência para que a rotura ocorra pelas partículas da CA e não pela ITZ. Pelo contrário, esta análise permitiu verificar que a menor resistência obtida no C\_Ref resulta da menor força existente na ITZ entre as cascas e a pasta, uma vez que se observou que a rotura neste compósito ocorreu maioritariamente pela ITZ.

Estes resultados comprovam que a utilização de pré-tratamento com NS na CA provoca uma melhoria nas características destas fibras e na ITZ entre estas e a pasta. Recorde-se que, na análise aos lixiviados (subcapítulo 4.2.6) se tinha verificado que as cascas sem pré-tratamento contêm um menor valor de TOC, o que demonstra que a utilização apenas de água corrente na CA não permite uma redução dos elementos orgânicos (ceras, óleos e material orgânico) existentes neste resíduo. Assim, esta expulsão dos compostos orgânicos e o aumento das características hidrófilas, através da utilização do pré-tratamento com NS, promove uma maior compactação e absorção de pasta por parte da CA, podendo justificar as melhorias verificadas na ITZ entre as cascas e a pasta e, conseqüentemente, o aumento da resistência dos compósitos cimentícios.

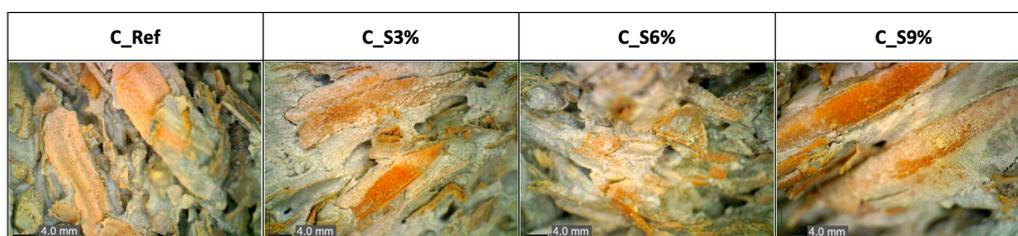


Figura 4.21 – Imagens dos diferentes compósitos cimentícios de NS captadas com recurso a lupa binocular.

Na Figura 4.22, pode-se visualizar a relação existente entre a resistência à flexão e a resistência à compressão aos 28 dias, observando-se que existe uma forte relação linear entre estas propriedades ( $R^2$  de 0,92). Assim, pode-se observar que a introdução de CA sujeita ao pré-tratamento de NS em compósitos afeta de maneira semelhante a resistência à compressão e a resistência à flexão.

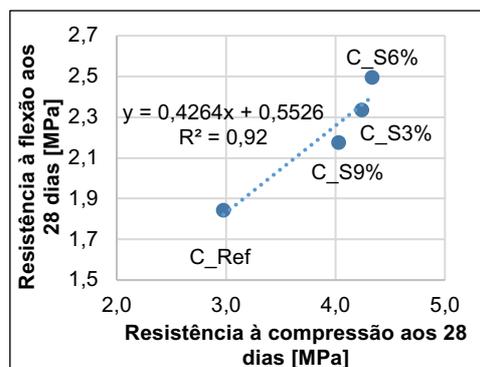


Figura 4.22 – Resistência à flexão aos 28 dias em função da resistência à compressão aos 28 dias.

#### 4.4.5 Módulo de elasticidade dinâmico

O ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico (MED) permite determinar as propriedades elásticas e de rigidez dos compósitos, podendo relacioná-las com a resistência mecânica dos mesmos.

A Figura 4.23 representa os valores médios de cada mistura obtidos no ensaio de MED aos 7, 28 e 90 dias, bem como os respetivos desvios padrões. Assim, observa-se que existe um incremento do MED, aquando da utilização do pré-tratamento, atingindo-se o valor máximo no compósito C\_S6%. Considera-se que estes resultados se devem aos mesmos fatores mencionados aquando da análise dos valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão e à flexão.

Na Figura 4.24, estão representadas as variações do MED entre os compósitos com CA sujeita a pré-tratamento e o compósito de referência, visualizando-se um incremento do MED aos 7, 28 e 90 dias entre 9 e 34%, entre 10 e 19% e entre 30 e 55%, respetivamente.

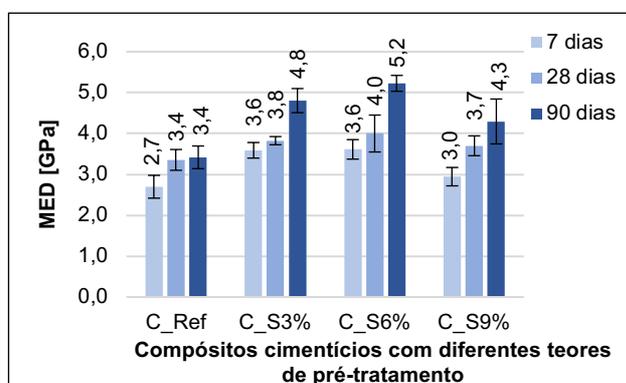


Figura 4.23 – MED realizado aos compósitos aos 7, 28 e 90 dias.

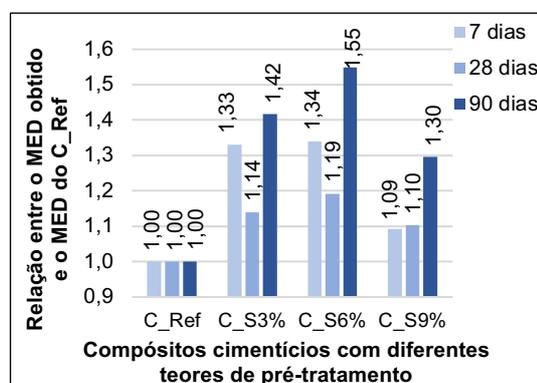


Figura 4.24 – Variação do MED aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito de referência.

Como já referido anteriormente, o MED e a resistência à compressão dos compósitos estão diretamente relacionados. Na Figura 4.25, é possível comprovar a forte relação linear existente entre as duas propriedades ( $R^2$  de 0,92).

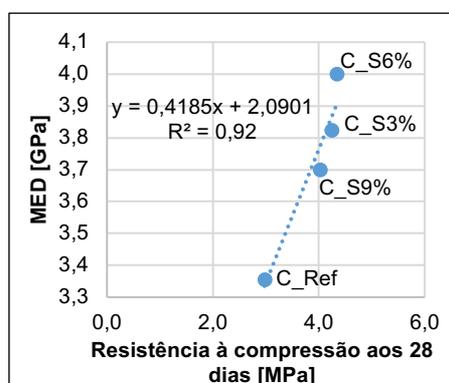


Figura 4.25 – MED em função da resistência à compressão dos compósitos aos 28 dias.

#### 4.4.6 Velocidade de propagação dos ultrassons

A velocidade de propagação dos ultrassons (VUS) corresponde à velocidade que uma onda ultrassónica demora a percorrer o comprimento do provete, sendo esta maior em meios sólidos do que em meios gasosos. Assim, a velocidade de propagação dos ultrassons varia consoante o nível de porosidade e a massa volúmica das misturas.

Na Figura 4.26, pode-se analisar os valores médios de VUS dos compósitos cimentícios aos 7, 28 e 90 dias e os respetivos desvios padrões. Assim, observa-se que existe um incremento da velocidade de propagação das ondas ultrassónicas nas misturas com pré-tratamento de silicato de sódio. Este aumento de velocidade pode estar relacionado com a massa volúmica dos provetes após compactação. Pode-se observar ainda que existe um aumento da velocidade de propagação das ondas ultrassónicas com o uso de CA com pré-tratamento, em comparação o compósito referência, observando-se que o maior valor de VUS corresponde ao compósito C\_S6%.

Na Figura 4.27, observa-se a variação dos VUS, em comparação com o compósito de referência. Assim, visualiza-se que a utilização de pré-tratamento nas cascas provoca um aumento nos VUS aos 7, 28 e 90 dias entre 12 e 24%, entre 10 e 26% e entre 13 e 24%, respetivamente.

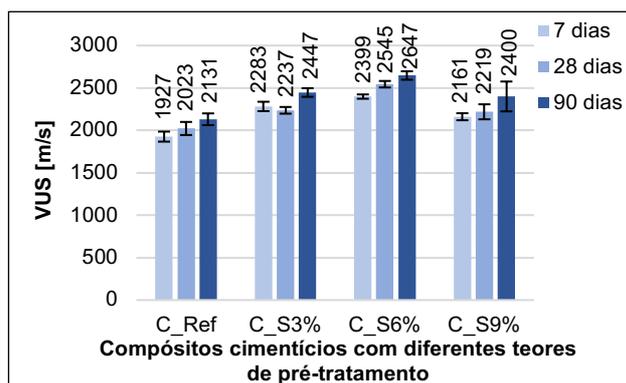


Figura 4.26 – VUS nos compósitos aos 7, 28 e 90 dias.

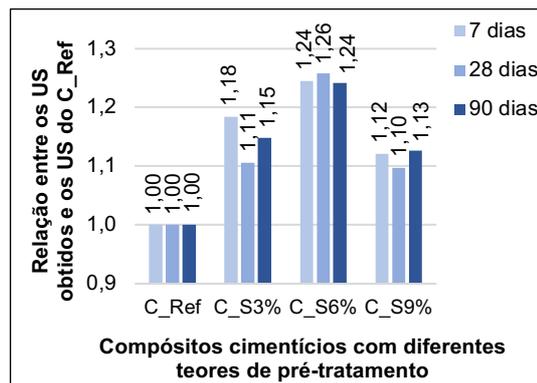


Figura 4.27 – Variação da VUS em relação ao compósito de referência aos 7, 28 e 90 dias.

Através da Figura 4.28, pode-se observar a relação existente entre a velocidade de propagação das ondas ultrassónicas e a massa volúmica das misturas cimentícias. Assim, visualiza-se que existe uma forte relação linear entre estas duas propriedades ( $R^2$  de 0,96).

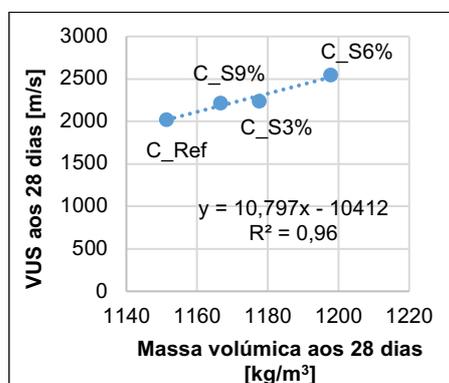


Figura 4.28 – Relação entre os VUS aos 28 dias e a massa volúmica aos 28 dias dos compósitos.

#### 4.4.7 Porosidade aberta

O comportamento ao longo da vida útil de um material cimentício depende da durabilidade do mesmo, sendo esta bastante afetada pela porosidade aberta destes materiais. Esta propriedade é influenciada essencialmente por três fatores: a utilização de água de amassadura superior ao necessário para a hidratação do cimento, o ar que surge aquando da mistura dos componentes do material cimentício e os poros existentes nos seus constituintes (Coutinho e Gonçalves, 1994).

A Figura 4.29 apresenta os valores médios da porosidade aberta dos compósitos aos 7, 28 e 90 dias de idade, bem como os respetivos desvios padrões. Assim, pode-se observar que existe uma pequena redução da porosidade nos compósitos com pré-tratamento de NS, em relação ao compósito de referência. Na Figura 4.30, pode-se verificar que esta melhoria atinge, no máximo, os 4%, aquando do pré-tratamento com 6% de NS.

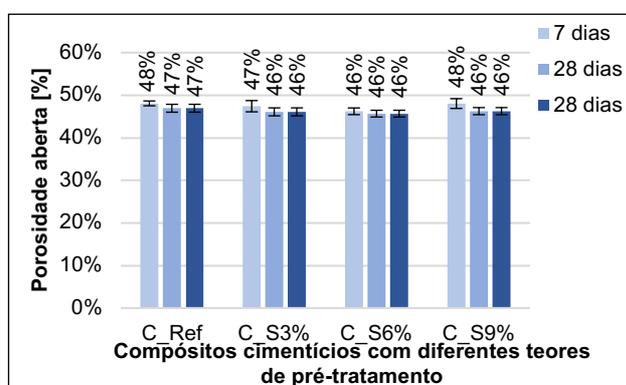


Figura 4.29 – Porosidade aberta nos compósitos aos 7, 28 e 90 dias.

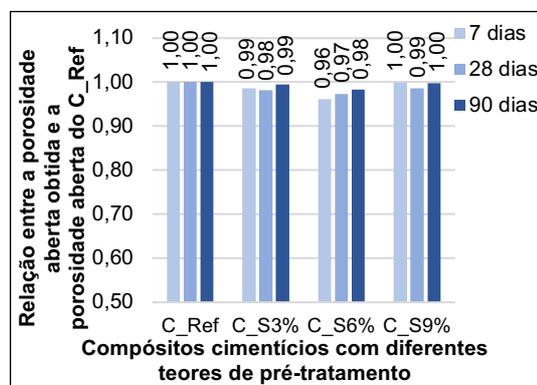


Figura 4.30 – Variação da porosidade aberta aos 7, 28 e 90 dias em relação ao compósito de referência.

#### 4.4.8 Ciclos de secagem e molhagem

O ensaio de durabilidade de ciclos de secagem e molhagem tem como objetivo avaliar a resistência dos compósitos cimentícios com CA após serem sujeitos a variações de estado (seco para saturado e vice-versa). Para se realizar este ensaio, foram analisados dois fatores, a variação da massa e da resistência mecânica.

A primeira característica a ser analisada foi a variação da massa, avaliando a diferença entre a massa final e inicial dos provetes de cada mistura. A Tabela 4.16 apresenta as variações de massa de cada compósito provocadas pelos ciclos de secagem/ molhagem. Assim, visualiza-se que existe uma perda de massa idêntica em todas as misturas.

Tabela 4.16 – Variação de massa do ensaio de secagem/ molhagem.

Misturas	Variação massa [%]
C_Ref	-0,80% ( $\pm 0,26\%$ )
C_3%	-0,79% ( $\pm 0,19\%$ )
C_6%	-0,82% ( $\pm 0,25\%$ )
C_9%	-0,76% ( $\pm 0,76\%$ )

Por sua vez, as Figuras 4.31 e 4.32 permitem observar as médias das resistências à compressão e à flexão dos compósitos após os ciclos de secagem e molhagem (ensaio realizado aos 90 dias). Assim, observa-se que, em ambos os ensaios, existe um incremento da resistência nos compósitos com CA sujeita a pré-tratamento.

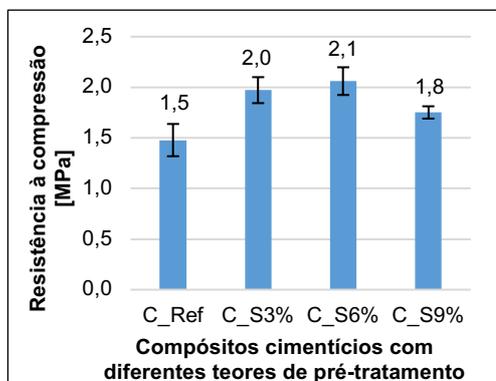


Figura 4.31 – Resistência à compressão aos 90 dias nos compósitos após ciclo de secagem/ molhagem.

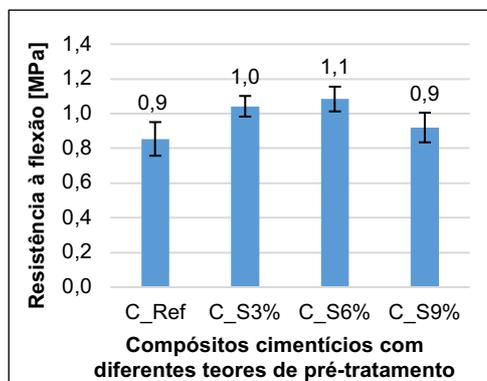


Figura 4.32 – Resistência à flexão aos 90 dias nos compósitos após ciclo de secagem/ molhagem.

Para melhor compreender o efeito provocado pelos ciclos de secagem/ molhagem, é fundamental comparar-se os valores de resistência obtidos neste ensaio com os resultados dos ensaios de resistência à compressão e à flexão aos 90 dias (Figura 4.14 e Figura 4.19). Na Tabela 4.17, pode-se observar a diminuição das resistências à compressão e à flexão dos compósitos provocada pelos ciclos de secagem e molhagem. Assim, tal como esperado, observa-se que as resistências à flexão e à compressão reduzem significativamente, aquando da realização dos ciclos secagem/ molhagem.

A CA apresenta fortes variações dimensionais quando passa do estado seco para o estado saturado, e vice-versa (como foi analisado no subcapítulo 4.2.3). Verificou-se também anteriormente que esta variação dimensional aumenta com o acréscimo da concentração do pré-tratamento. Este aspeto explica o facto dos ciclos secagem/ molhagem afetarem mais a resistência mecânica dos compósitos com CA sujeita a pré-tratamento. Assim, nestes compósitos surgem mais tensões entre a pasta e a CA pré-tratada, provocadas pela variação dimensional destes resíduos, que originam mais microfissuras e, conseqüentemente, provocam a redução da resistência dos compósitos.

Tabela 4.17 – Variações da resistência à compressão e à flexão nos compósitos devido ao ciclo secagem/ molhagem.

Misturas	Diminuição da resistência à compressão aos 90 dias devido ao ciclo secagem/molhagem [%]	Diminuição da resistência à flexão aos 90 dias devido ao ciclo secagem/molhagem [%]
C_Ref	53,9	54,3
C_S3%	55,5	55,7
C_S6%	58,0	59,9
C_S9%	58,5	60,1

## 4.5 COMPARAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS COM SILICATO DE SÓDIO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Para finalizar o presente capítulo, procede-se a uma comparação entre a utilização dos pré-tratamentos de silicato de sódio e de hidróxido de sódio. No pré-tratamento com silicato de sódio ocorre uma penetração de partículas minerais no lúmen das células das fibras vegetais e/ou na parede celular. Para se realizar esta comparação, foram analisadas as variações que os diferentes pré-tratamentos provocam na CA, realizando-se, para o pré-tratamento com NH, todos os ensaios anteriormente efetuados nas CA sujeitas a pré-tratamento com NS. Por fim, compararam-se os resultados obtidos no presente estudo sobre pastas e compósitos com CA pré-tratada com NS, com os resultados obtidos na investigação efetuada por Esteves (2021) sobre pastas e compósitos com CA pré-tratada com NH. De forma a garantir que as produções tinham sido realizadas com os mesmos procedimentos, foi reproduzido o compósito com 6% de NH. Após se determinar a massa volúmica no estado fresco e a resistência mecânica deste compósito, foi possível verificar que as condições e materiais utilizados em ambos os estudos eram semelhantes, uma vez que se obtiveram resultados idênticos aos anteriormente obtidos por Esteves (2021).

### 4.5.1 Influência do pré-tratamento na CA

O pré-tratamento de hidróxido de sódio produz efeitos diferentes na casca que o pré-tratamento de silicato de sódio. Assim, foi necessário realizar novamente uma análise aos efeitos que o mesmo produz na CA, para melhor se compreender as vantagens que a sua utilização provoca nas respetivas pastas e compósitos.

A avaliação das alterações morfológicas da CA é uma das análises mais importantes, uma vez permite visualizar as variações que o pré-tratamento produz neste resíduo. Na Tabela 4.18, pode-se observar as dimensões médias da CA tratada com NH seca e saturada e os respetivos rácios médios entre o comprimento ( $L_1$ ) e a largura ( $L_2$ ). A presente tabela permite visualizar que o pré-tratamento com NH produz variações morfológicas na CA superiores às verificadas no tratamento com silicato de sódio. Assim, pode-se prever que as perdas de resistências mecânicas, após ciclos de secagem e molhagem, vão ser muito superiores nos compósitos com CA sujeita ao pré-tratamento com NH, uma vez que as variações de estado, em princípio, vão originar mais microfissuras nestes compósitos.

Tabela 4.18 – Rácios da CA seca e saturada após pré-tratamentos com NH e NS.

Pré-tratamentos	Pré-tratamento de NH			Pré-tratamento de NS		
	Rácio $L_1/L_2$ médios		Variação seco-saturado (%)	Rácio $L_1/L_2$ médios		Variação seco-saturado (%)
	CA seca	CA saturada		CA seca	CA saturada	
CA_Ref	4,31( $\pm$ 1,42)	4,04( $\pm$ 1,45)	-6,55	3,65( $\pm$ 1,22)	3,59( $\pm$ 0,94)	-1,82
CA_3%	7,76( $\pm$ 1,96)	5,30( $\pm$ 0,88)	-46,36	5,10( $\pm$ 1,57)	4,75( $\pm$ 1,16)	-7,41
CA_6%	8,16( $\pm$ 1,92)	5,33( $\pm$ 0,49)	-52,96	4,71( $\pm$ 1,36)	4,34( $\pm$ 1,23)	-8,56
CA_9%	6,07( $\pm$ 2,87)	4,47( $\pm$ 1,26)	-35,88	4,62( $\pm$ 1,72)	4,20( $\pm$ 0,97)	-10,00

Na Tabela 4.19, pode-se visualizar que as variações de massa da CA após o pré-tratamento variam entre -9 e -18%. Esta variação de massa é muito mais significativa que no pré-tratamento com silicato de sódio (entre -8 e -12%). Assim, conclui-se que o pré-tratamento com NH produz um maior efeito dimensional na CA.

Tabela 4.19 – Variação da massa de CA com pré-tratamentos com NH e NS.

Pré-tratamentos	NH	NS
CA_Ref	-3%	-5%
CA_3%	-18%	-12%
CA_6%	-9%	-11%
CA_9%	-15%	-8%

**Nota:** CA analisada antes e após o tratamento e com teor de humidade em equilíbrio com o ambiente.

As Tabelas 4.20 e 4.21 apresentam os valores obtidos nos ensaios de massa volúmica e baridade à CA tratada com NH. Assim, pode-se observar que a baridade e massa volúmica das CA secas em estufa diminuem com a utilização do pré-tratamento de NH. Este resultado deve-se ao facto deste pré-tratamento conseguir remover eficazmente os compostos orgânicos existentes no interior das cascas. Comparando estes resultados com os obtidos com o pré-tratamento de NS, conclui-se que o tratamento com NH parece provocar alterações mais significativas na casca, uma vez que o pré-tratamento com NS não provoca uma diminuição da massa volúmica e da baridade das CA secas. Importa recordar que se tinha concluído que o principal efeito da utilização do pré-tratamento de NS consistia na maior capacidade de retenção de água (comprovada pelo aumento da baridade da CA saturada com superfície húmida).

Tabela 4.20 – Resultados obtidos no ensaio de massa volúmica, com recurso ao picnómetro, na CA com pré-tratamento de NH

Pré-tratamento de NH	$\rho_a$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{rd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{ssd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	WA <sub>24</sub> [%]
CA_Ref	1433,9	610,7	1183,8	93,9
CA_H3%	1178,4	597,8	1089,6	82,3
CA_H6%	1115,6	554,7	1056,6	90,5
CA_H9%	1030,9	487,8	1013,7	107,8

**Legenda:**  $\rho_a$  – Massa volúmica do material impermeável das partículas;  $\rho_{ssd}$  – Massa volúmica das partículas saturadas com a superfície seca;  $\rho_{rd}$  – Massa volúmica das partículas secas em estufa; WA<sub>24</sub> – Absorção de água das partículas.

Tabela 4.21 – Resultados obtidos no ensaio de baridade na CA com pré-tratamento de NH.

Pré-tratamento de NH	Baridade da CA <sub>s</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	Baridade da CA <sub>sss</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	Baridade da CA <sub>ssh</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	Índice de vazios para a CA <sub>ssh</sub> [%]
CA_Ref	76,6	134,2	153,9	85,5
CA_H3%	76,2	111,4	214,3	81,0
CA_H6%	65,7	103,3	192,1	83,1
CA_H9%	64,6	118,7	170,4	84,6

**Legenda:** CA<sub>s</sub> – Casca de arroz seca; CA<sub>sss</sub> – Casca de arroz saturada com superfície seca; CA<sub>ssh</sub> – Casca de arroz saturada com superfície húmida.

Tal como se tinha efetuado para as cascas com pré-tratamento de NS, também se submeteram cascas com pré-tratamento de NH a quatro diferentes temperaturas (20°C, 150°C, 350°C e 780°C), medindo a variação da sua massa. Os resultados podem ser observados nas Figuras 4.33 e 4.34. Refira-se que, através deste ensaio, pode-se verificar que a perda de massa (entre os 150°C e os 350°C) correspondente à decomposição dos compostos orgânicos é ligeiramente inferior na CA sujeita ao pré-tratamento com NS. Este resultado deve-se ao facto do pré-tratamento com NS ter logo removido grande parte desses compostos orgânicos.

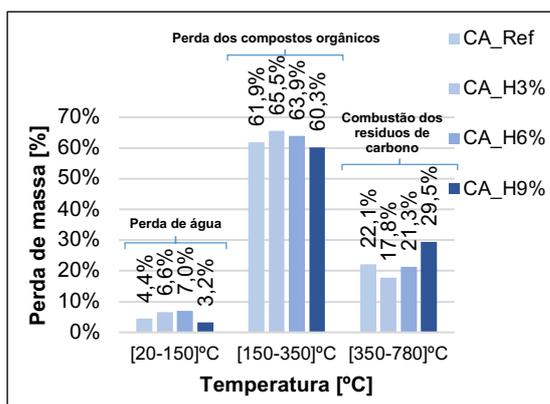


Figura 4.33 – Variação de massa da CA com pré-tratamento de NH com a temperatura.

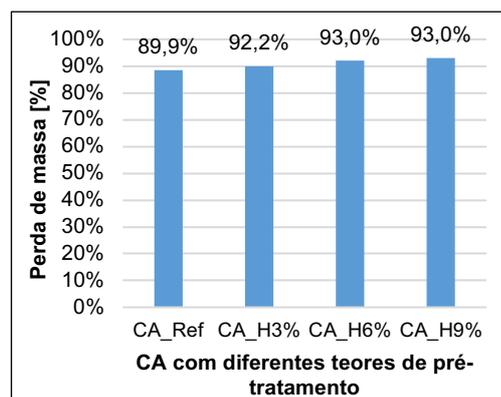


Figura 4.34 – Perda de massa total da CA com pré-tratamento de NH.

Na Tabela 4.22, podem-se observar as variações ao TOC resultante de cada pré-tratamento em função das suas referências, verificando-se que, de facto, a CA sujeita ao pré-tratamento com 6% de NS é, sem dúvida, aquela que liberta mais compostos orgânicos aquando do pré-tratamento, resultando valores ao TOC superiores no pré-tratamento com NH do que no NS.

Tabela 4.22 – Variação em relação ao TOC das CA com e sem pré-tratamento de NS e NH.

Água de pré-tratamento	Variação do TOC nas misturas com NS	Variação do TOC nas misturas com NH
CA_3%	-63,16%	+33,33%
CA_6%	+347,37%	+41,67%
CA_9%	+36,84%	+116,67%

**Nota:** Variação ao TOC entre a CA de referência e a CA com pré-tratamento.

Para concluir a presente análise comparativa entre os pré-tratamentos da CA, determinou-se o pH, a carência química de oxigénio (CQO) e o fósforo total da água de imersão da CA. Esta análise visa comparar os valores obtidos nestes ensaios com os limites impostos pelo Decreto-lei nº 236/1998, de 1 de Agosto, para descargas de águas residuais (Tabela 4.23). Assim, observa-se que a água de imersão de ambos os pré-tratamentos pode ser descarregada em sistema de águas residuais. No entanto, refira-se que as águas onde se realizam os pré-tratamentos possuem valores de pH superiores aos valores limites de emissão, não sendo assim passíveis de descarga em sistema de águas residuais.

Tabela 4.23 – Análise ao pH, CQO e fósforo total.

Água de imersão	CA_6%		Valores limites de emissão de acordo com o Decreto-lei nº 236/1998	Conclusão
	NS	NH		
pH (Escala de Sorensen)	7,5 (±0,5)	7,5 (±0,5)	6,0-9,0	Conforme
CQO [mg(O <sub>2</sub> ) /L]	26 (±5,2)	24 (± 3,36)	150	Conforme
Fósforo Total [mg(P) /L]	<0,5	<0,5	10	Conforme

#### 4.5.2 Influência do pré-tratamento em pastas

Antes de se avaliar os compósitos cimentícios, é necessário entender a influência dos pré-tratamentos na pasta cimentícia. Assim, para comparar os efeitos dos diferentes pré-tratamentos, começa-se por analisar as resistências à compressão e à flexão das pastas cimentícias produzidas com água de imersão das cascas sujeitas aos pré-tratamentos.

Através da análise das Figuras 4.35 e 4.36, é possível verificar que o NH e o NS produzem incrementos na resistência à compressão das pastas muito similares (aumentos máximos de 12 e 11%, respetivamente). Pelo contrário, os acréscimos da resistência à flexão, aquando da utilização destes diferentes tratamentos, são bastante distintos. O pré-tratamento de NH origina um incremento da resistência à flexão das pastas entre 17 e 70%, enquanto o silicato de sódio apenas produz um aumento entre 4 e 16%.

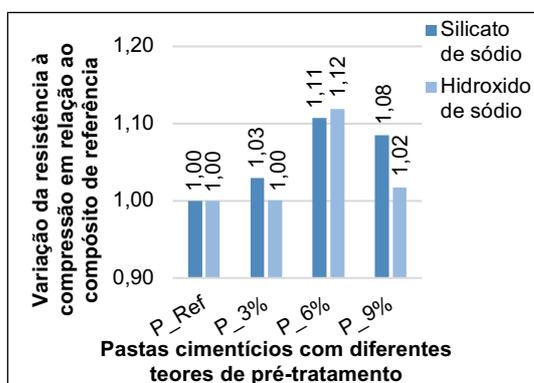


Figura 4.35 – Variação das resistências à compressão nas pastas aos 28 dias com pré-tratamentos de NS e NH.

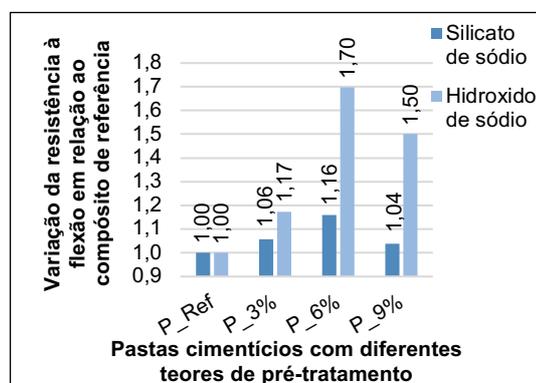


Figura 4.36 – Variação das resistências à flexão nas pastas aos 28 dias com pré-tratamentos de NS e NH.

#### 4.5.3 Influência do pré-tratamento nos compósitos

Para concluir a presente análise comparativa entre os pré-tratamentos de NS e NH, realiza-se uma comparação dos compósitos produzidos com CA sujeita a estes pré-tratamentos, avaliando as características no estado fresco (massa volúmica) e no estado endurecido (resistência à compressão e à flexão).

Como mencionado, o pré-tratamento com NH produz alterações das dimensões da CA muito superiores às provocadas pelo NS. Assim sendo, as alterações dos rácios originais utilizados na composição dos

compósitos também serão muito maiores do que as observadas com a utilização de NS. Na Tabela 4.24, pode-se visualizar os raios teóricos (calculados para a CA não tratada, nas condições de armazenamento) e os raios reais (obtidos após consideração das alterações provocadas pelos tratamentos na CA).

Tabela 4.24 – Rácios pasta/ CA dos compósitos cimentícios com CA com pré-tratamento de NH e NS.

Misturas	Rácio pasta/CA			
	Silicato de sódio		Hidróxido de sódio	
	Teórico	Real	Teórico	Real
C_Ref	8,07	7,96	8,07	8,22
C_3%		9,97		15,32
C_6%		8,79		13,88
C_9%		9,14		15,21

A Figura 4.37 permite ter uma percepção real dos diferentes compósitos cimentícios produzidos com 6% de pré-tratamento. A figura comprova que o compósito com pré-tratamento de NH apresenta uma quantidade de pasta cimentícia muito superior à do compósito com pré-tratamento de NS.



Figura 4.37 – Compósitos com 6% de pré-tratamento de NS e NH.

Na Tabela 4.25, pode-se observar as massas volúmicas no estado fresco para ambos os tratamentos. Assim, pode-se verificar que existe uma grande diferença nos valores obtidos de massa volúmica. Este resultado deve-se ao facto dos compósitos com CA sujeita ao pré-tratamento com NH possuírem raios reais pasta/ CA muito superiores aos dos compósitos com NS.

Tabela 4.25 – Massa volúmica das misturas cimentícias com pré-tratamentos de NS e NH.

Identificação da mistura	Massa Volúmica no estado fresco [kg/m <sup>3</sup> ]
C_S6%	946,43 (±4,67)
C_H6%	1266,65 (±21,76)

Para comparar os efeitos dos diferentes pré-tratamentos no comportamento mecânico dos compósitos, foram analisadas as resistências à compressão e à flexão dos mesmos. As Figuras 4.38 e 4.39 representam a variação que existe entre as resistências do compósito de referência e as resistências dos compósitos com CA sujeita aos diferentes pré-tratamentos. Assim, é possível observar que o pré-

tratamento com NH provoca incrementos nas resistências muito superiores aos provocados com o pré-tratamento de NS.

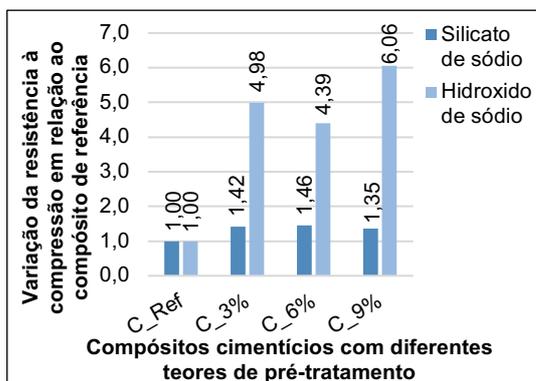


Figura 4.38 – Variação da resistência à compressão nos compósitos com diferentes pré-tratamentos da CA aos 28 dias.

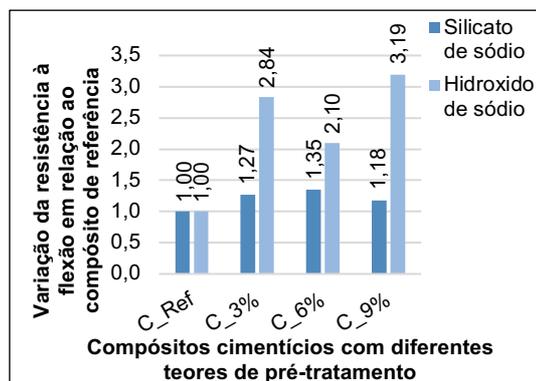


Figura 4.39 – Variação da resistência à flexão nos compósitos com diferentes pré-tratamentos da CA aos 28 dias.

Os resultados obtidos podem ser explicados pelos rácios reais pasta/CA existentes nos diversos compósitos. Como referido, os rácios reais pasta/CA dos compósitos com pré-tratamento de NH são muito superiores aos dos compósitos com pré-tratamento de NS. As Figuras 4,40 e 4,41 permitem compreender a forte relação linear existente entre o aumento do rácio pasta/CA e o aumento da resistência dos compósitos com CA sujeita a pré-tratamento de NH ( $R^2$  superiores a 0,90).

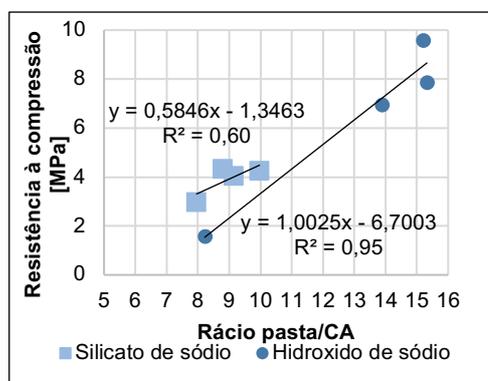


Figura 4.40 – Relação entre a resistência à compressão e os rácios pasta/CA.

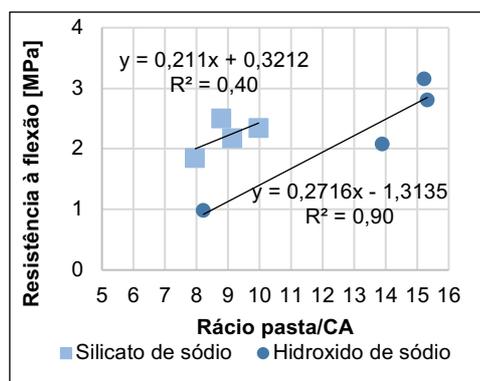


Figura 4.41 – Relação entre a resistência à flexão e os rácios pasta/CA.

## 5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A casca de arroz (CA) caracteriza-se por ser um material natural de natureza vegetal, constituído por fibras vegetais. A presente dissertação de mestrado pretendeu analisar compósitos cimentícios com casca de arroz sujeita a um pré-tratamento de silicato de sódio (NS). Neste pré-tratamento ocorre uma penetração de partículas minerais no lúmen das células das fibras vegetais e/ou na parede celular. Inicialmente pretendeu-se avaliar o efeito provocado por diferentes concentrações desse pré-tratamento na CA e, conseqüentemente, nos compósitos cimentícios produzidos com este resíduo. Este estudo surgiu na sequência de uma investigação anterior, que consistiu na análise de compósitos cimentícios com CA pré-tratada com hidróxido de sódio (NH). O pré-tratamento de NH provoca alterações na estrutura morfológica e nas propriedades mecânicas das fibras. Assim, nesta dissertação, procedeu-se também à comparação entre os efeitos provocados pelos dois pré-tratamentos na utilização de CA em compósitos cimentícios.

O uso da CA não tratada em compósitos apresenta algumas desvantagens, relacionadas com os seus componentes químicos. Assim, a utilização deste resíduo pode retardar o endurecimento do cimento e, originar o aparecimento de algumas zonas mais frágeis nos compósitos, em resultado da fraca ligação entre as CA e a pasta cimentícia e da elevada absorção de humidade/ água das cascas. Para ultrapassar estes problemas, pretende-se tratar este material com métodos químicos, de modo a melhorar as suas propriedades.

Através do presente estudo, foi possível concluir que a utilização de um pré-tratamento com NS em CA provoca algumas modificações nas características deste resíduo. Na Tabela 5.1, pode-se observar um resumo das principais propriedades analisadas na CA. Pode-se ainda verificar a variação que o pré-tratamento com NS provocou nas diversas características da casca, por comparação com os valores da CA sem pré-tratamento.

Verificou-se que o tratamento com silicato de sódio provoca variação dimensional da CA quando esta é molhada, com conseqüências negativas nas propriedades dos compósitos, em termos de durabilidade (ciclo de secagem/ molhagem).

Através dos valores de baridade e de massa volúmica da CA seca e saturada com superfície seca, com e sem pré-tratamento, verificou-se que não existe uma variação significativa destas propriedades com a utilização de pré-tratamento de NS (Tabela 5.1). No entanto, relativamente à baridade da CA no estado saturado com superfície húmida, observou-se um acréscimo com o uso de 3 e 6% de pré-tratamento de NS. Este aumento indica que o tratamento provoca acréscimo da retenção de água por parte da CA, com impacto na eficiência da compactação. Em conseqüência, verificou-se uma melhoria de várias propriedades, designadamente massa volúmica e resistência mecânica.

Através dos valores de TOC apresentados na Tabela 5.1, comprova-se que, aquando da produção dos compósitos, existe uma menor quantidade de compostos orgânicos libertados pela CA sujeita a pré-

tratamento. Esta conclusão também foi comprovada pelo facto de se ter verificado que o pré-tratamento com NS permite aumentar a quantidade de compostos orgânicos libertados ao longo do próprio pré-tratamento.

Tabela 5.1 – Ensaio realizados nas CA sem e com pré-tratamento de NS.

Ensaio à CA	CA_Ref	CA_S3%	CA_S6%	CA_S3%
Variação da CA dimensional entre os estados seco e saturado [%]	-1,82	-7,41	-8,56	-10,00
	-	57%	370%	449%
Baridade da CA <sub>s</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	72,36	72,01	71,65	73,06
	-	0%	-1%	1%
Baridade da CA <sub>ssh</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	165,09	181,95	229,01	159,47
	-	10%	39%	-3%
$\rho_{rd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	649,9	622,1	687,1	630
	-	-4%	6%	-3%
$\rho_{ssd}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1180,2	1133,8	1145,1	1145,8
	-	-4%	-3%	-3%
WA <sub>24</sub> [%]	81,6	82,3	66,7	82
	-	1%	-18%	0%
Teor ao TOC da água de imersão [mg C/l]	38	10	11	10
	-	-74%	-71%	-74%

**Legenda:** CA<sub>s</sub> – Casca de arroz seca; CA<sub>ssh</sub> – Casca de arroz saturada com superfície húmida;  $\rho_{rd}$  – Massa volúmica das partículas secas em estufa;  $\rho_{ssd}$  – Massa volúmica das partículas saturadas com a superfície seca; WA<sub>24</sub> – Absorção de água.

Na Tabela 5.2, pode-se encontrar um resumo das propriedades analisadas nas pastas produzidas, com e sem pré-tratamento, bem como as variações obtidas para a pasta de referência. Assim, pode-se concluir que existe uma manutenção das propriedades no estado fresco (massa volúmica e espalhamento) com a utilização da água de imersão da CA resultante do pré-tratamento. O mesmo se verificou nos ensaios de módulo de elasticidade dinâmico (MED), velocidade de ultrassons (VUS) e porosidade aberta. Por sua vez, como se pode verificar na Tabela 5.2, foi possível concluir que a resistência mecânica (compressão e flexão) melhorou com a utilização do pré-tratamento. Estes resultados devem-se ao menor teor de compostos orgânicos libertados pela casca pré-tratada, tal como se observou anteriormente.

Na Tabela 5.3, pode-se observar um resumo das principais propriedades estudadas nos compósitos com CA, com e sem pré-tratamento, bem como as variações obtidas para o compósito de referência. Relativamente à massa volúmica no estado fresco, foi possível concluir que o pré-tratamento das cascas provoca um aumento desta propriedade. Este acréscimo deve-se à variação morfológica da casca sujeita a pré-tratamento.

Tabela 5.2 – Resultados obtidos nos ensaios realizados às pastas cimentícias.

Ensaio as pastas	P_Ref	P_S3%	P_S6%	P_S9%
Massa Volúmica [g/cm <sup>3</sup> ]	2,07	2,08	2,08	2,07
	-	0%	0%	0%
Espalhamento [cm]	20,8	20,9	20,5	20,5
	-	0%	-1%	-1%
Resistência à compressão aos 28 dias [MPa]	61,6	63,4	68,2	66,8
	-	3%	11%	8%
Resistência à flexão aos 28 dias [MPa]	1,8	2,3	2,5	2,2
	-	28%	39%	22%
MED aos 28 dias [GPa]	25,9	25,7	26	25,5
	-	-1%	0%	-2%
VUS aos 28 dias [m/s]	4060	4058	4084	4068
	-	0%	1%	0%
Porosidade aberta aos 28 dias [%]	28	28	28	28
	-	-1%	-1%	0%

**Legenda:** MED – módulo de elasticidade dinâmico; VUS – Velocidade de propagação das ondas ultrassônicas; Verde – variação positiva superior a 2%; Vermelho – variação negativa superior a 2%.

Relativamente às propriedades mecânicas, concluiu-se que a utilização de CA sujeita a pré-tratamento provocou um aumento generalizado e, em alguns casos, significativo destas propriedades. Assim, observou-se um aumento das propriedades mecânicas com o acréscimo da concentração do pré-tratamento até 6%. Por outro lado, verificou-se que o uso de concentrações de pré-tratamento de NS superiores a 6%, não provocou um maior incremento destas propriedades. As características hidrófilas da casca parece ter um papel muito importante na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos com casca, uma vez que contribui para a maior retenção de água. Esta característica parece ter melhorado a ITZ (maior aderência) entre as cascas e a pasta, aumentando as propriedades mecânicas destes compósitos.

No que concerne às propriedades em termos de durabilidade (ciclo secagem/ molhagem), concluiu-se que a utilização de CA pré-tratada parece não influenciar os compósitos cimentícios produzidos com CA. Para se compreender o efeito provocado pelos ciclos de secagem/ molhagem, foi necessário comparar-se os valores de resistência obtidos neste ensaio com os resultados dos ensaios de resistência à compressão e à flexão aos 90 dias. Através desta comparação, foi possível concluir que as resistências à compressão e à flexão dos compósitos, após os ciclos de secagem e molhagem, diminuem de forma mais acentuada nos compósitos com CA sujeita a pré-tratamento. Este resultado deve-se ao facto de a CA apresentar fortes variações dimensionais quando passa do estado seco para o estado saturado, e vice-versa (como foi analisado anteriormente) e desta variação dimensional

aumentar com o acréscimo da concentração do pré-tratamento. Assim, concluiu-se que nestes compósitos surgem mais tensões entre a pasta e a CA pré-tratada, formando-se mais microfissuras, que originam a redução das propriedades dos compósitos. O facto dos compósitos com CA com tratamento de silicato de sódio apresentarem uma redução de resistência, aquando da realização da secagem/ molhagem, introduz uma limitação na aplicação deste tratamento na construção. Importa referir que, em termos de resultados absolutos da resistência mecânica após os ciclos de secagem/ molhagem, os compósitos com CA sujeita a pré-tratamento apresentam, mesmo assim, valores de resistência à compressão e à flexão superiores aos do compósito de referência (ver Figuras 4.31 e 4.32).

Tabela 5.3 – Resultados alcançados nos ensaios realizados aos compósitos cimentícias.

Ensaio aos compósitos	C_Ref	C_S3%	C_S6%	C_S9%
Massa Volúmica no estado fresco [g/cm <sup>3</sup> ]	0,88	0,96	0,95	0,93
	-	9%	8%	6%
Resistência à compressão aos 28 dias [MPa]	3,0	4,2	4,3	4,0
	-	40%	43%	33%
Resistência à flexão aos 28 dias [MPa]	8,3	8,8	9,7	8,7
	-	6%	17%	5%
MED aos 28 dias [GPa]	3,4	3,8	4,0	3,7
	-	12%	18%	9%
VUS aos 28 dias [m/s]	2023	2237	2545	2219
	-	11%	26%	10%
Porosidade aberta aos 28 dias [%]	46,9	46,1	45,7	46,3
	-	-2%	-3%	-1%
Variações da resistência à compressão nos compósitos devido ao ciclo secagem/ molhagem [%]	-53,9	-55,5	-58,0	-58,5
	-	3%	8%	9%
Variações da resistência à flexão nos compósitos devido ao ciclo secagem/ molhagem [%]	-54,3	-55,7	-59,9	-60,1
	-	3%	10%	11%

**Legenda:** MED – módulo de elasticidade dinâmico; VUS – Velocidade de propagação das ondas ultrassónicas; Verde – variação positiva superior a 2%; Vermelho – variação negativa superior a 2%.

O último grande objetivo da presente dissertação consistia em comparar os resultados obtidos neste estudo com os valores da investigação realizada sobre CA sujeita a pré-tratamento de hidróxido de

sódio, comparando-se assim os efeitos produzidos pelos pré-tratamentos de silicato e hidróxido de sódio, nas cascas, nas pastas cimentícias e nos compósitos cimentícios com CA. Foi possível concluir que o pré-tratamento de hidróxido de sódio (NH) torna as CA mais suscetíveis a variações dimensionais, quando sujeitas a alterações de humidade. Por outro lado, através da análise das baridades e das massas volúmicas das CA sujeitas aos pré-tratamentos de NH e NS, concluiu-se que o pré-tratamento com NH parece provocar remoções mais significativas de compostos orgânicos no interior da casca. Por sua vez, o pré-tratamento com NS tem maior influência nas cascas ao nível das suas características hidrófilas, provocando, como referido anteriormente, uma maior retenção de água.

Relativamente à influência dos pré-tratamentos com NH e NS nas pastas cimentícias, concluiu-se que o NH e o NS produzem incrementos na resistência à compressão das pastas muito similares (cerca de 10%). Pelo contrário, os aumentos da resistência à flexão, com a utilização destes diferentes tratamentos, são bastante distintos. O pré-tratamento de NH origina um incremento máximo da resistência à flexão das pastas de 70%, enquanto o NS apenas produz um aumento máximo de 16%.

Relativamente aos efeitos dos diferentes pré-tratamentos no comportamento mecânico dos compósitos com CA, concluiu-se que o pré-tratamento com NH provoca aumentos nas resistências muito superiores aos provocados com o pré-tratamento de NS. Estes resultados são justificados através dos rácios reais pasta/ CA existentes nos diversos compósitos, uma vez que os rácios reais pasta/ CA dos compósitos com pré-tratamento de NH são muito superiores aos dos compósitos com pré-tratamento de NS. Recorde-se que estes diferentes rácios pasta/ CA devem-se às maiores variações dimensionais da CA sujeita ao pré-tratamento de NH, no momento da produção dos compósitos.

Por fim, concluiu-se que a utilização do pré-tratamento com NH parece proporcionar a produção de compósitos com CA com melhores comportamentos mecânicos, tanto em comparação com os compósitos de referência, como em comparação com os compósitos com CA pré-tratada com NS. Pelo contrário, apesar de não terem sido efetuados ensaios de avaliação aos ciclos de secagem/ molhagem nas mesmas condições, tudo indica que o pré-tratamento com NH provoca maiores reduções mecânicas após os ciclos de secagem/ molhagem, uma vez que a CA pré-tratada com NH apresenta muito maiores variações dimensionais, quando passa do estado seco para o estado saturado, e vice-versa. Assim, concluiu-se que a utilização de ambos os pré-tratamentos pode ser bastante benéfica para o desempenho de compósitos cimentícios com CA e que a escolha do pré-tratamento preferencial deve ser efetuada consoante o tipo de compósito pretendido para uma determinada aplicação.

Para concluir a presente dissertação, refira-se que, quando se procede a uma análise comparativa da composição ideal para um determinado compósito, é necessário ponderar outros fatores que não foram ainda mencionados, tais como, a quantidade de água necessária e o valor de aquisição do material. O uso deste procedimento de imersão da CA em compósitos cimentícios implica a utilização de uma grande quantidade de água extra. Esta água é necessária tanto para tratar e saturar a CA, como para se proceder à limpeza da CA até se atingir um pH idêntico ao da água corrente. No total, foram utilizados cerca de 68L/kg de água no processo de tratamento da CA. O preço de aquisição dos respetivos químicos usados nos dois pré-tratamentos foi bastante distinto. O silicato de sódio custa

17€/kg, enquanto que o preço de aquisição do hidróxido de sódio é de 3€/kg. Assim sendo, a relação custo/benefício parece tornar o pré-tratamento de hidróxido de sódio mais apelativo.

## 5.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Na presente dissertação de mestrado, procurou-se analisar a incorporação de cascas de arroz (CA) com pré-tratamento de silicato de sódio em compósitos cimentícios. Nesse sentido, em primeiro lugar, procurou-se conhecer as características das cascas após o pré-tratamento e, em seguida, realizou-se uma análise das pastas e dos compósitos cimentícios produzidos utilizando este pré-tratamento.

Para que se possa conhecer com maior exatidão os efeitos resultantes deste tratamento nos compósitos, é necessário continuar a investigar sobre o presente tema, bem como colmatar algumas das falhas existentes no presente estudo.

Assim, relativamente à avaliação das CA com pré-tratamento de NS, é importante preceder-se futuramente ao estudo de alguns aspetos, nomeadamente:

- estudar as propriedades da CA, quando sujeita a diferentes períodos de pré-tratamento com NS (por exemplo, durante 1h ou 4h);
- avaliar a influência da utilização de diferentes procedimentos para o pré-tratamento, como, por exemplo, a realização de uma impregnação respiratória, em vez de uma imersão da CA;
- avaliar a resistência mecânica da CA, com diferentes teores de pré-tratamento de NS;
- analisar a microestrutura das CA, através do microscópio eletrónico de varrimento (MEV), com e sem pré-tratamento.

Por outro lado, julga-se interessante proceder-se ao aprofundamento de algumas das características analisadas nos compósitos com CA, alterando-se alguns procedimentos e parâmetros:

- realizar a compactação dos compósitos através de meios mecânicos, reduzindo assim as variações relacionadas com o operador.

Por fim, considera-se importante o desenvolvimento futuro de investigações que avaliem outras características dos compósitos cimentícios com CA pré-tratada, que infelizmente não puderam ser abordadas na presente investigação, nomeadamente:

- analisar a resistência ao fogo;
- analisar o desempenho térmico e acústico;
- analisar a resistência a agentes biológicos;
- analisar a retração;
- efetuar uma rigorosa análise do ciclo de vida e análise de custo destes compósitos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM E 1876-01 – “Standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration”. American Society for Testing and Materials.
- Ali, M., & Tindyala, M. A. (2015). Thermoanalytical studies on acid-treated rice husk and production of some silicon based ceramics from carbonised rice husk. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 311–316. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.06.003>.
- Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., & Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, 47, 424–442. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>.
- Bisht, N., & Gope, P. C. (2018). Effect of alkali treatment on mechanical properties of rice husk flour reinforced epoxy bio-composite. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 24330–24338. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.228>.
- Buggenhout, J., Brijs, K., Celus, I., & Delcour, J. A. (2013). The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: A review. *Journal of Food Engineering*, 117(3), 304–315. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.009>.
- Carmona, V. B., Oliveira, R. M., Silva, W. T. L., Mattoso, L. H. C., & Marconcini, J. M. (2013). Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. *Industrial Crops and Products*, 43(1), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.050>.
- Callister, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5a ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC., 2002.
- Chandramohan, D., & Marimuthu, K. (1996). A review on natural fibers. *AIDS Research and Human Retroviruses*, 12(15), 1427–1433. <https://doi.org/10.1089/aid.1996.12.1427>.
- Chandramohan, D., & Marimuthu, K. (2011). Characterization of natural fibers and their application in bone grafting substitutes. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 13(1), 77–84.
- Clemons, C. M., & Caulfield, D. F. (2005). Natural fibers. *Functional Fillers for Plastics*, 195–206. <https://doi.org/10.1002/3527605096.ch11>.
- Coutinho, A. e Gonçalves, A. (1994) – “Fabrico e propriedades do betão”. 2ª Ed., Vol. 3, LNEC, Lisboa, Portugal, 368 p.
- Coutts, R. S. P., & Scientific, T. C. (2016). Natural fibre cements - High or Low technology. January 1988. <https://www.researchgate.net/publication/275276642%0ANatural>.
- Decreto-lei nº 236/1998, de 1 de Agosto do Ministério do Ambiente. *Diário da República: I-A série*, No 176 (1998). Acedido a 30 Julho. 2021. Disponível em <https://dre.pt/pesquisa/-/search/430457/details/maximized>.
- Esteves, A. (2021). Tratamento de alcalinização da casca de arroz e sua incorporação em compósitos cimentícios. Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.
- EN 933-1 (2000) – “Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 1: Análise granulométrica - Método de Peneiração”. Comité Europeu de Normalização.
- EN 1015-6 (1998) – “Método de ensaio para argamassas de alvenaria. Determinação da densidade aparente da argamassa fresca”. Comité Europeu de Normalização.
- EN 1015-3 (1999) – “Método de ensaio para argamassas de alvenaria. Determinação da consistência da argamassa fresca”. Comité Europeu de Normalização.
- EN 1015-11 (1999) – “Métodos de ensaio para argamassa para alvenaria - Parte 11: Determinação da resistência à flexão e compressão da argamassa endurecida”. Comité Europeu de Normalização.

- EN 196-1 (2006) – “Método de ensaio de cimento- Parte 1: Determinação das resistências mecânicas”. Comité Europeu de Normalização.
- EN 1936 (2008) – “Método de para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta”. Comité Europeu de Normalização.
- RILEM I.1 (1980) – “Porosity accessible to water”. *Matériaux et Construction*, RILEM, v. 13, n. 75, p. 177-179, 1980.
- Fahad, S., Adnan, M., Noor, M., Arif, M., Alam, M., Khan, I. A., Ullah, H., Wahid, F., Mian, I. A., Jamal, Y., Basir, A., Hassan, S., Saud, S., Amanullah, Riaz, M., Wu, C., Khan, M. A., & Wang, D. (2018). Major constraints for global rice production. Em *Advances in Rice Research for Abiotic Stress Tolerance*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814332-2.00001-0>.
- Farcimar, S., s.d. <http://www.farcimar.pt/pt/destaques/ricehusk-compositos-cimenticios-com-casca-de-arroz-para-solucoes-pre-fabricadas/>, acedido em 12 Setembro 2021.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2014). Progress report on natural fiber reinforced s composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(1), 9–26. <https://doi.org/10.1002/mame.201300008>.
- Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Moraes, C. A. M., Rocha, T. L. A. C., Brehm, F. A., & Modolo, R. C. E. (2016). Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>
- Foletto, E. L., Hoffmann, R., Hoffmann, R. S., Portugal, U. L., & Jahn, S. L. (2005). Applicability of rice husk ash. *Quimica Nova*, 28(6), 1055–1060. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000600021>.
- Ghosh, S. C., Peters, B. C., Fitzgerald, C. J., Militz, H., & Mai, C. (2012). Resistance of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood modified with functionalized commercial silicone emulsions against subterranean termites. *Wood Science and Technology*, 46(6), 1033–1041. <https://doi.org/10.1007/s00226-012-0464-0>.
- Houstrom; D. F. Rice hulls. *Rice Chemistry and Technology*. A; Ins. St. Paul; Minesota; USA; 1972; p. 301-350.
- Lalit, R., Mayank, P., & Ankur, K. (2018). Natural fibers and biopolymers characterization: A future potential composite material. *Strojnický Casopis*, 68(1), 33–50. <https://doi.org/10.2478/scjme-2018-0004>.
- Li, P., Zhang, Y., Zuo, Y., Lu, J., Yuan, G., & Wu, Y. (2020). Preparation and characterization of sodium silicate impregnated Chinese fir wood with high strength, water resistance, flame retardant and smoke suppression. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 1043–1053. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.035>.
- Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25–33. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>.
- Mamoňová, M. ( T. U. in Z., Murínová, T. (VŠB-T. U. of O., & Mec, P. (VŠB-T. U. of O. (2015). Evaluation of artificial mineralization of wood by scanning electron microscopy. January 2016. <https://www.researchgate.net/publication/283436825%0AEvaluation>.
- Markovska, I. G., & Lyubchev, L. A. (2007). A study on the thermal destruction of rice husk in air and nitrogen atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(3), 809–814. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8294-2>
- Marques, B. (2019). Innovative sustainable solutions for eco-building using rice by-products (Número December). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- Marques, B., Tadeu, A., Almeida, J., & António, J. (2019). Experimental characterisation of cement-based composites with rice husk. *International Journal of Design and Nature and Ecodynamics*, 14(2), 147–153. <https://doi.org/10.2495/DNE-V14-N2-147-153>.

- Meier, D., & Faix, O. (1999). State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - A review. *Bioresource Technology*, 68(1), 71–77. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00086-8).
- Moraes, C. A. M., Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Brehm, F. A., Rigon, M. R., Berwanger Filho, J. A., Schneider, I. A. H., & Osorio, E. (2014). Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. *Waste Management and Research*, 32(11), 1034–1048. <https://doi.org/10.1177/0734242X14557379>.
- Müssig, J. (2010). Industrial applications of natural fibres: structure, Properties and Technical Applications. Em *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*. <https://doi.org/10.1002/9780470660324>.
- Muthayya, S., Sugimoto, J. D., Montgomery, S., & Maberly, G. F. (2014). An overview of global rice production, supply, trade, and consumption. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1324(1), 7–14. <https://doi.org/10.1111/nyas.12540>.
- Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2222–2234. <https://doi.org/10.1002/app.10460>.
- NP EN 1097-3 (2002) – “Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 3: determinação da baridade e do volume de vazios”. Instituto Português da Qualidade.
- NP EN 1097-5 (2002) – “Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 5: determinação do teor de humidade por secagem em estufa ventilada”. Instituto Português da Qualidade.
- NP EN 1097-6 (2003) – “Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 6: determinação da massa volúmica e da absorção de água”. Instituto Português da Qualidade.
- NP EN 196-3 (2017) – “Método de ensaio de cimentos. Determinação dos tempos de presa e expansibilidade”. Instituto Português da Qualidade.
- Pehanich, J. L., Blankenhorn, P. R. e Silsbee, M. R. (2004) «Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber-cement composites», *Cement and Concrete Research*, 34(1), pp. 59–65. doi: 10.1016/S0008-8846(03)00193-5.
- Peng, Y., & Gardner, D. J. (2010). Sodium silicate coated wood. October, 1–9.
- Peng, Y., Han, Y., & Gardner, D. J. (2012). Southern pine impregnated with silicate solution containing cellulose nanofibrils. *Holzforchung*, 66(6), 735–737. <https://doi.org/10.1515/hf-2011-0128>.
- Pfeffer, A., Mai, C., & Militz, H. (2012). Weathering characteristics of wood treated with water glass, siloxane or DMDHEU. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(1–3), 165–176. <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0520-8>.
- Pilato, L. A., & Michno, M. J. (1994). Composite Interphase. Em *Advanced composite materials* (pp. 108–113).
- Santos, S. F., Tonoli, G. H. D., Mejia, J. E. B., Fiorelli, J., & Savastano, H. (2015). Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. *Materiales de Construccion*, 65(317), e041. <https://doi.org/10.3989/mc.2015.05514>.
- Shahbandeh, (M., 2021). <https://www.statista.com/statistics/255937/leading-rice-producers-worldwide/>, acedido em 17 Junho 2021.
- Soltani, N. et al. (2015) ‘Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials’, *Chemical Engineering Journal*, 264, pp. 899–935. doi: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
- Wang, D., Shi, C., Farzadnia, N., Shi, Z., & Jia, H. (2018). A review on effects of limestone powder on the properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 192, 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.119>.

Wang, W., Martin, J. C., Zhang, N., Ma, C., Han, A., & Sun, L. (2011). Harvesting silica nanoparticles from rice husks. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 6981–6990.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-011-0609-3>.

## **ANEXOS**

Anexo A – Ensaio realizado a CA.

Anexo B – Ensaio realizado as pastas cimentícias.

Anexo C – Ensaio realizado nos compósitos cimentícias de CA.

## ANEXO A – ENSAIOS REALIZADOS A CASCA DE ARROZ

Tabela A.1 – Análise granulométrica da CA.

Dimensão de abertura do peneiro	Material retido		Material acumulado	
			Passado	Retido
[mm]	[g]	[%]	[%]	[%]
16	0,000	0,000	100,00	0,00
12,5	0,000	0,00	100,00	0,00
8	0,017	0,02	99,98	0,02
5	0,050	0,07	99,91	0,07
4	0,15	0,21	99,70	0,30
2	41,65	57,53	42,17	57,83
1	25,80	35,64	6,54	93,46
0,5	3,67	5,06	1,47	98,53
0,25	1,00	1,38	0,09	99,91
0,125	0,62	0,85	-0,76	100,76
0,063	0,08	0,12	-0,87	100,87
Fundo	0,07	0,09	-0,97	100,97
Amostra inicial	72,40			
Amostra final	73,17			

Tabela A.2 – Pesagens e resultados obtidos no ensaio de baridade na CA seca a 70 °C, com recipiente de 10L.

	Pesagem 1	Pesagem 2	Pesagem 3
m1 - Massa do recipiente vazio, seco e limpo (kg)	5,95		
V - Volume do recipiente (L)	10		
m2 - Massa do recipiente cheio (Kg)	6,68	6,67	6,68
pb - Baridade da casca de arroz medida (kg/m3)	73,13	72,29	73,33
pb - Baridade média do agregado ensaiado (kg/m3)	72,91		

Tabela A.3 – Pesagens e resultados obtidos no ensaio de baridade na CA armazenada na barrica, com recipiente de 10L.

	Pesagem 1	Pesagem 2	Pesagem 3
m1 - Massa do recipiente vazio, seco e limpo (kg)	5,96		
V - Volume do recipiente (L)	10		
m2 - Massa do recipiente cheio (Kg)	6,86	6,86	6,87
pb - Baridade da casca de arroz medida (kg/m3)	90,37	90,41	91,68
pb - Baridade média do agregado ensaiado (kg/m3)	90,82		



**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 417 954 email: LabAnalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 930 http://la.tecnico.ulisboa.pt/

### Relatório de Ensaios

Nº 22007-21



IPAC  
accreditação  
L0108  
ISO/IEC 17025  
Ensaios

**Análise Química de Água Residual**

Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
 Receção da amostra em: 2021-09-07  
 Início da análise em: 2021-09-07  
 Conclusão da análise em: 2021-09-16

**Dados da Amostra**  
 Origem: Lixiviado Matriz: Água Residual

**Colheita**  
 Data e hora: 2021-09-07  
 Ponto de colheita:  
 Efetuada por: Cliente (\*)

**Rótulo:** Ref. 2  
**Obs:** ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado	Método
Carbono Orgânico Total	38 mg C/L	a 20% SMEWW 5310 C

**Observações**  
 O valor precedido do símbolo z corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).

Lisboa, 2021-09-20

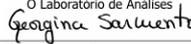
O Laboratório de Análises  
  
 Engª Georgina Sarmento  
 (Responsável de Núcleo)

Figura A3.1 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da imersão da CA durante um período de 2h.



### Relatório de Ensaios

Relatório nº QUI 702/21 Data: 06/10/2021

**Dados relativos ao cliente:**  
 Cliente: IST - Instituto Superior Técnico  
 Endereço: Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa  
 Contacto: \_\_\_\_\_  
 e-mail: \_\_\_\_\_ Tel: \_\_\_\_\_ Fax: ---

**Dados relativos à amostra ensaiada:**  
 Ref.º Necons: QUI884A21 Ref.º Cliente (º): R2  
 Tipo de amostra (º): Lixiviado  
 Resp. pela amostragem: Cliente Método de amostragem (º): ---  
 Data da amostragem (º): --- Data de receção: 08/09/2021

**Resultados:**

Parâmetro	Método de ensaio	Limite de deteção	Limite de quantificação	Resultado	Unidade	Data de conclusão
Açúcares	QUI.95.IE.01, Versão: 1 (Ago17) Método ferri-ácido sulfúrico	---	25	<LQ	mg/l	01/10/2021

**Observações:**

<LQ - resultado inferior ao limite de quantificação.

Responsabilidade técnica



João Afonso  
Responsável Técnico e Controlador

A Direção



Documento validado

Figura A3.2 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da imersão da CA durante um período de 2h.



**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 417 954 email: LabAnalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 930 http://la.tecnico.ulisboa.pt/

### Relatório de Ensaios

Nº 22000-21



IPAC  
acreditação  
L2188  
ISO/IEC 17025  
Ensaios

**Análise Química de Água Residual**

Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
 Receção da amostra em: 2021-09-07  
 Início da análise em: 2021-09-07  
 Conclusão da análise em: 2021-09-16

**Dados da Amostra**  
 Origem: Lixiviado Matriz: Água Residual

**Colheita**  
 Data e hora: 2021-09-07  
 Ponto de colheita:  
 Efetuado por: Cliente (\*)

**Rótulo:** 3% D2  
**Obs:** ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado	Método
Carbono Orgânico Total	14 mg C/L	a 20% SMEWW 5310 C

**Observações**  
 O valor precedido do símbolo ± corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).

Lisboa, 2021-09-20

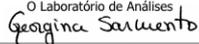
O Laboratório de Análises  
  
 Eng.ª Georgina Sarmento  
 (Responsável de Núcleo)

Figura A3.3 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante do pré-tratamento NS3 da CA durante um período de 2h.



### Relatório de Ensaios

Relatório nº QUII 703/21 Data: 06/10/2021

**Dados relativos ao cliente:**  
 Cliente: IST - Instituto Superior Técnico  
 Endereço: Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa  
 Contacto: \_\_\_\_\_  
 e-mail: \_\_\_\_\_ Tel: \_\_\_\_\_ Fax: ---

**Dados relativos à amostra ensaiada:**  
 Ref.º Itecons: QUI885A21 Ref.º Cliente (º): 3% D2 07/09/2021  
 Tipo de amostra (º): Lixiviado  
 Resp. pela amostragem: Cliente Método de amostragem (º): ---  
 Data da amostragem (º): --- Data de receção: 08/09/2021

**Resultados:**

Parâmetro	Método de ensaio	Limite de deteção	Limite de quantificação	Resultado	Unidade	Data de conclusão
Açúcares	QUI.95.IE.01, Versão: 1 (Ago17) Método fenol-ácido sulfúrico	---	25	57	mg/l	01/10/2021

**Observações:**  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Responsabilidade técnica



LABORATÓRIO DE ANÁLISES DO IST

LABORATÓRIO DE ANÁLISES DO IST  
 Rua da Quinta Grande, 6  
 1049-001 Lisboa

A Direção



Documento validado

Figura A3.4 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante do pré-tratamento NS6 da CA.



**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 417 954 email: LabAnalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 930 http://la.tecnico.ulisboa.pt/

## Relatório de Ensaios

### Nº 22001-21



accreditação  
L0138  
ISO/IEC 17025  
Ensaios

**Análise Química de Água Residual**

Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
 Receção da amostra em: 2021-09-07  
 Início da análise em: 2021-09-07  
 Conclusão da análise em: 2021-09-16

**Dados da Amostra**  
 Origem: Lixiviado Matriz: Água Residual

**Colheita**  
 Data e hora: 2021-09-07  
 Ponto de colheita:  
 Efetuada por: Cliente (\*)

**Rótulo:** 6% D2  
**Obs:** ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado	Método
Carbono Orgânico Total	0,17 g C/L	± 20% SMEWW 5310 C

**Observações**

O valor precedido do símbolo ± corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).

Lisboa, 2021-09-20

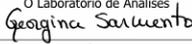
O Laboratório de Análises  
  
 Engª Georgina Sarmento  
 (Responsável de Núcleo)

Figura A3.6 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante do pré-tratamento com NS6 da CA.



**itecons**

### Relatório de Ensaios

Relatório nº QUI 704/21 Data: 06/10/2021

**Dados relativos ao cliente:**  
 Cliente: IST - Instituto Superior Técnico  
 Endereço: Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa  
 Contacto: \_\_\_\_\_  
 e-mail: \_\_\_\_\_ Tel: \_\_\_\_\_ Fax: \_\_\_\_\_

**Dados relativos à amostra ensaiada:**  
 Ref.º Itecons: QUI886AZ1 Ref.º Cliente (º): 6% D2 07/09/2021  
 Tipo de amostra (º): Lixiviado  
 Resp. pela amostragem (º): Cliente Método de amostragem (º): ---  
 Data da amostragem (º): --- Data de receção: 08/09/2021

**Resultados:**

Parâmetro	Método de ensaio	Limite de deteção	Limite de quantificação	Resultado	Unidade	Data de conclusão
Açúcares	QUI95.IE.01, Versão: 1 (Ago17) Método fenol-ácido sulfúrico	---	25	71	mg/l	01/10/2021

**Observações:**

Responsabilidade técnica



João Almeida  
Responsável Técnico

A Direção



Figura A3.7 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante do pré-tratamento com NS6 da CA.



**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 417 954 email: LabAnalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 930 http://la.tecnico.ulisboa.pt/

### Relatório de Ensaios

#### Nº 22002-21



IPAC  
accreditação  
L0108  
ISO/IEC 17025  
Ensaies

**Análise Química de Água Residual**

Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
 Receção da amostra em: 2021-09-07  
 Início da análise em: 2021-09-07  
 Conclusão da análise em: 2021-09-16

**Dados da Amostra**  
 Origem: Lixiviado Matriz: Água Residual

**Colheita**  
 Data e hora: 2021-09-07  
 Ponto de colheita:  
 Efetuada por: Cliente (\*)

**Rótulo:** 9% D2  
**Obs:** ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado	Método
Carbono Orgânico Total	52 mg C/L	a 20% SMEWW 5310 C

**Observações**  
 O valor precedido do símbolo ± corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).

Lisboa, 2021-09-20

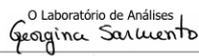
O Laboratório de Análises  
  
 Eng.ª Georgina Sarmento  
 (Responsável de Núcleo)

Figura A3.8 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante do pré-tratamento com NS9 da CA.



itecons

### Relatório de Ensaios

Relatório nº QUI 705/21 Data: 06/10/2021

**Dados relativos ao cliente:**  
 Cliente: IST - Instituto Superior Técnico  
 Endereço: Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa  
 Contacto:  
 e-mail: \_\_\_\_\_ Tel: \_\_\_\_\_ Fax: \_\_\_\_\_

**Dados relativos à amostra ensaiada:**  
 Ref.º Recons: QUI887A21 Ref.º Cliente (º): 9% D2 07/09/2021  
 Tipo de amostra (º): Lixiviado  
 Resp. pela amostragem: Cliente Método de amostragem (º): ---  
 Data da amostragem (º): --- Data de receção: 09/09/2021

**Resultados:**

Parâmetro	Método de ensaio	Limite de deteção	Limite de quantificação	Resultado	Unidade	Data de conclusão
Açúcares	QUI.95.IE.01, Versão: 1 (Ago17) Método fenol-ácido sulfúrico	---	25	66	mg/l	01/10/2021

**Observações:**  
 ---

Responsabilidade técnica



A Direção

*Documento validado*

Figura A3.9 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante do pré-tratamento com NS9 da CA.



**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 417 954 email: LabAnalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 930 http://la.tecnico.ulisboa.pt/

### Relatório de Ensaios

Nº 22003-21



IPAC  
acreditação  
L0108  
ISO/IEC 17025  
Ensaies

**Análise Química de Água Residual**

Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
 Receção da amostra em: 2021-09-07  
 Início da análise em: 2021-09-07  
 Conclusão da análise em: 2021-09-16

**Dados da Amostra**  
 Origem: Lixiviado Matriz: Água Residual

**Colheita**  
 Data e hora: 2021-09-07  
 Ponto de colheita:  
 Efetuado por: Cliente (\*)

**Rótulo:** 3% D4  
**Obs:** ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado	Método
Carbono Orgânico Total	10 mg C/L ± 20%	SMEW 5310 C

**Observações**  
 O valor precedido do símbolo ± corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).

Lisboa, 2021-09-20

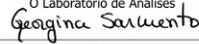
O Laboratório de Análises  
  
 Eng.ª Georgina Sarmento  
 (Responsável de Núcleo)

Figura A3.10 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da água de imersão da CA pré-tratada NS3 da CA.



### Relatório de Ensaios

Relatório nº QUI 706/21 Data: 06/10/2021

**Dados relativos ao cliente:**  
 Cliente: IST - Instituto Superior Técnico  
 Endereço: Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa  
 Contacto: \_\_\_\_\_  
 e-mail: \_\_\_\_\_ Tel: \_\_\_\_\_ Fax: ---

**Dados relativos à amostra ensaiada:**  
 Ref.º Itecons: QUI888A21 Ref.º Cliente (º): 3% D4  
 Tipo de amostra (º): Lixiviado  
 Resp. pela amostragem (º): Cliente Método de amostragem (º): ---  
 Data da amostragem (º): --- Data de receção: 08/09/2021

**Resultados:**

Parâmetro	Método de ensaio	Límite de deteção	Límite de quantificação	Resultado	Unidade	Data de conclusão
Açúcares	QUI.SS.IE.01, Versão: 1 (Ago17) Método fenolédido sulfúrico	---	25	<LQ	mg/l	01/10/2021

**Observações:**  
 <LQ - resultado inferior ao limite de quantificação.

Responsabilidade técnica



Georgina Sarmento  
Eng.ª Responsável de Núcleo

A Direção

Documento validado

Figura A3.11 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da água de imersão da CA pré-tratada NS6 da CA.



**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 437 954 email: labanalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 939 http://la.technico.ulisboa.pt/

### Relatório de Ensaios

Nº 22004-21



IPAC  
accreditação  
L0108  
ISO/IEC 17025  
Ente

**Análise Química de Água Residual**

Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
 Receção da amostra em: 2021-09-07  
 Início da análise em: 2021-09-07  
 Conclusão da análise em: 2021-09-16

**Dados da Amostra**  
 Origem: Lixiviado Matriz: Água Residual

**Colheita**  
 Data e hora: 2021-09-07  
 Ponto de colheita:  
 Efetuado por: Cliente (\*)

**Rótulo:** 6% D4  
**Obs:** ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado	Método
Carência Química de Oxigénio	26 mg(O <sub>2</sub> )/L ± 14%	M.M. 3.7.1 (2011-05-09)
Fósforo total	< 0,50 mg(P)/L	M.M. 4.8 (2016-05-09)
Carbono Orgânico Total	11 mg C/L ± 20%	SME/W 5310 C

**Observações**

O valor precedido do símbolo ± corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).

Lisboa, 2021-09-20

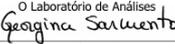
O Laboratório de Análises  
  
 Eng.ª Georgina Sarmento  
 (Responsável de Núcleo)

Figura A3.12 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da água de imersão da CA pré-tratada NS6 da CA.



### Relatório de Ensaios

Relatório nº QUI 707/21

Data: 06/10/2021

**Dados relativos ao cliente:**  
 Cliente: IST - Instituto Superior Técnico  
 Endereço: Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa  
 Contacto:  
 e-mail: \_\_\_\_\_ Tel: \_\_\_\_\_ Fax: \_\_\_\_\_

**Dados relativos à amostra ensaiada:**  
 Ref.º Itecons: QUI89A21 Ref.º Cliente (º): 6% D4  
 Tipo de amostra (º): Lixiviado  
 Resp. pela amostragem: Cliente Método de amostragem (º): ---  
 Data da amostragem (º): --- Data de receção: 08/09/2021

**Resultados:**

Parâmetro	Método de ensaio	Limite de deteção	Limite de quantificação	Resultado	Unidade	Data de conclusão
Agúcares	QUI95IE.01, Versão: 1 (Ago17) Método fenol-dicido sulfúrico	---	25	<LQ	mg/l	01/10/2021

**Observações:**

<LQ - resultado inferior ao limite de quantificação.

Responsabilidade técnica



A Direção

*Documento validado*

Figura A3.13 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da água de imersão da CA pré-tratada NS6 da CA.

**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 417 954 email: LabAnalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 930 http://la.technico.ulisboa.pt/

**Relatório de Ensaios**  
Nº 22006-21

Versão 1 - Anula e substitui a versão anterior.

**IPAC**  
accreditação  
L0108  
ISO/IEC 17025  
Ensaies

**Análise Química de Água Residual**  
Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
Receção da amostra em: 2021-09-07  
Início da análise em: 2021-09-07  
Conclusão da análise em: 2021-09-15

**Dados da Amostra**  
Origem: Lixiviado  
Matriz: Água Residual

**Colheita**  
Data e hora: 2021-09-07  
Ponto de colheita:  
Efetuada por: Cliente (\*)  
Rótulo: 6% A4  
Obs: ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado		Método
Carência Química de Oxigénio	24 mg(O <sub>2</sub> )/L	± 14%	M.M. 3.7.1 (2011-05-09)
Fósforo total	< 0.50 mg(P)/L		M.M. 4.8 (2016-05-06)

**Observações**  
O valor precedido do símbolo ± corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).  
Versão 1 - Retificação do rótulo.

Lisboa, 2021-09-16

O Laboratório de Análises  
*Miguel Bailão*  
Miguel Bailão  
(Coordenador do Laboratório)

Figura A3.14 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da água de imersão da CA pré-tratada NH6 da CA.

**LAIST**  
LABORATÓRIO  
DE ANÁLISES DO IST  
TÉCNICO LISBOA

Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa  
Tel: 218 417 954 email: LabAnalises@tecnico.ulisboa.pt  
NIF: 501 507 930 http://la.technico.ulisboa.pt/

**Relatório de Ensaios**  
Nº 22005-21

**IPAC**  
accreditação  
L0108  
ISO/IEC 17025  
Ensaies

**Análise Química de Água Residual**  
Requisição nº 04244 de 2021-09-07  
Receção da amostra em: 2021-09-07  
Início da análise em: 2021-09-07  
Conclusão da análise em: 2021-09-16

**Dados da Amostra**  
Origem: Lixiviado  
Matriz: Água Residual

**Colheita**  
Data e hora: 2021-09-07  
Ponto de colheita:  
Efetuada por: Cliente (\*)  
Rótulo: 9% D4  
Obs: ---

**Resultados**

Parâmetro	Resultado		Método
Carbono Orgânico Total	10 mg C/L	± 20%	SMENW 5310 C

**Observações**  
O valor precedido do símbolo ± corresponde à incerteza expandida do ensaio, com um fator de expansão k=2 (o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%).

Lisboa, 2021-09-20

O Laboratório de Análises  
*Georgina Sarmento*  
Engª Georgina Sarmento  
(Responsável de Núcleo)

Figura A3.15 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da água de imersão da CA pré-tratada NS9 da CA.

**Relatório de Ensaios**

 Relatório nº QUI 708/21

 Data: 06/10/2021
**Dados relativos ao cliente:**

 Cliente: IST - Instituto Superior Técnico

 Endereço: Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa

Contacto: \_\_\_\_\_

e-mail: \_\_\_\_\_

Tel: \_\_\_\_\_

 Fax: ---
**Dados relativos à amostra ensaiada:**

 Ref.º Itecons: QUI890A21

 Ref.º Cliente (º): 9º D4

 Tipo de amostra (º): Lixiviado

 Resp. pela amostragem: Cliente

 Método de amostragem (º): ---

 Data da amostragem (º): ---

 Data de receção: 08/09/2021
**Resultados:**

Parâmetro	Método de ensaio	Limite de deteção	Limite de quantificação	Resultado	Unidade	Data de conclusão
Açúcares	QUI.95.IE.D1, Versão: 1 (Ago/17) Método fenol-ácido sulfúrico	---	25	<LQ	mg/l	01/10/2021

**Observações:**

&lt;LQ - resultado inferior ao limite de quantificação.

Responsabilidade técnica



A Direção



Figura A3.16 – Relatório de ensaio realizado ao lixiviado resultante da água de imersão da CA pré-tratada NH9 da CA.

## ANEXO B – ENSAIOS REALIZADOS AS PASTAS CIMENTÍCIAS

### Anexo B1 – Ensaios realizados para as pastas cimentícias no estado fresco.

Tabela B1.1 – Ensaio realizados nas pastas no estado fresco.

Mistura	Provetes	Massa volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]	Espalhamento [cm]
P_Ref	P_Ref_1 amassadura	2087,58	20,74
	P_Ref_2 amassadura	2062,08	20,90
	<b>Média</b>	<b>2074,83</b>	<b>20,82</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>18,03</b>	<b>0,12</b>
P_3%	P_Ref_1 amassadura	2080,05	20,67
	P_Ref_2 amassadura	2080,05	21,03
	<b>Média</b>	<b>2080,05</b>	<b>20,85</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,62</b>	<b>0,25</b>
P_6%	P_Ref_1 amassadura	2077,70	20,41
	P_Ref_2 amassadura	2073,03	20,53
	<b>Média</b>	<b>2075,36</b>	<b>20,47</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>3,31</b>	<b>0,09</b>
P_9%	P_Ref_1 amassadura	2065,18	20,55
	P_Ref_2 amassadura	2073,35	20,38
	<b>Média</b>	<b>2069,26</b>	<b>20,46</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>5,78</b>	<b>0,12</b>

## Anexo B2 – Ensaio realizados para as pastas cimentícias no estado endurecido.

Tabela B2.1 – Ensaio realizados nas pastas no estado endurecido aos 7 dias.

Mistura	Provetes	Compressão [MPa]	Flexão [MPa]	MED [GPa]	US [m/s]	Porosidade aberta [%]
P_Ref	P_Ref_1	53,14	8,73	24,27	3865,00	29,96%
	P_Ref_4	53,52	8,12	23,66	3865,00	29,72%
	P_Ref_7	56,01	7,68	25,71	3912,00	29,91%
	P_Ref_10	53,14	7,96	24,17	3865	30,07%
	<b>Média</b>	<b>53,95</b>	<b>8,12</b>	<b>24,45</b>	<b>3876,75</b>	<b>29,92%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>1,39</b>	<b>0,44</b>	<b>0,88</b>	<b>23,50</b>	<b>0,14%</b>
P_3%	P_3%_1	59,46	8,30	24,29	3865	29,68%
	P_3%_4	59,25	8,20	23,99	3855,67	29,42%
	P_3%_7	57,90	8,93	24,02	3868,00	29,13%
	P_3%_10	54,54	7,99	24,49	3912,00	29,47%
	<b>Média</b>	<b>57,79</b>	<b>8,36</b>	<b>24,42</b>	<b>3875,17</b>	<b>29,42%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>2,27</b>	<b>0,40</b>	<b>0,39</b>	<b>25,11</b>	<b>0,23%</b>
P_6%	P_6%_1	56,53	8,18	24,00	3924,67	29,14%
	P_6%_4	57,44	10,43	24,50	3902,67	29,37%
	P_6%_7	61,30	9,76	24,05	3909,00	28,96%
	P_6%_10	61,14	8,93	24,37	3912,00	28,74%
	<b>Média</b>	<b>59,10</b>	<b>9,33</b>	<b>24,23</b>	<b>3912,08</b>	<b>29,05%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>2,47</b>	<b>0,98</b>	<b>0,24</b>	<b>9,25</b>	<b>0,27%</b>
P_9%	P_9%_1	56,81	8,70	23,96	3880,67	29,78%
	P_9%_4	60,94	8,32	24,09	3871,00	29,61%
	P_9%_7	59,29	8,31	23,97	3889,67	29,81%
	P_9%_10	52,76	8,05	24,74	3883,00	29,72%
	<b>Média</b>	<b>57,45</b>	<b>8,34</b>	<b>24,19</b>	<b>3878,83</b>	<b>29,73%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>3,56</b>	<b>0,27</b>	<b>0,37</b>	<b>5,34</b>	<b>0,09%</b>

Tabela B2.2 – Ensaio realizados nas pastas no estado endurecido aos 28 dias.

Mistura	Provetes	Compressão [MPa]	Flexão [MPa]	MED [GPa]	VUS [m/s]	Porosidade aberta [%]
P_Ref	P_Ref_2	63,25	8,29	26,61	4061,00	28,23%
	P_Ref_5	61,29	8,49	25,26	4054,00	28,07%
	P_Ref_8	60,70	8,12	26,03	4085,33	28,30%
	P_Ref_11	61,20	8,40	25,57	4040,00	28,40%
	<b>Média</b>	<b>61,61</b>	<b>8,32</b>	<b>25,87</b>	<b>4060,08</b>	<b>28,25%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>1,12</b>	<b>0,16</b>	<b>0,59</b>	<b>18,96</b>	<b>0,14%</b>
P_3%	P_3%_2	65,06	9,50	25,48	4044,00	28,10%
	P_3%_5	65,27	8,62	25,21	4068,00	28,12%
	P_3%_8	57,43	8,73	26,67	4057,67	28,12%
	P_3%_11	65,96	8,33	25,51	4061,00	28,21%
	<b>Média</b>	<b>63,43</b>	<b>8,79</b>	<b>25,72</b>	<b>4057,67</b>	<b>28,14%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>4,02</b>	<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>10,08</b>	<b>0,05%</b>
P_6%	P_6%_2	70,24	10,20	26,12	4092,33	28,19%
	P_6%_5	67,79	8,97	25,33	4075,00	28,17%
	P_6%_8	67,98	9,11	25,69	4085,33	28,00%
	P_6%_11	66,84	10,32	26,66	4082,00	28,17%
	<b>Média</b>	<b>68,21</b>	<b>9,65</b>	<b>25,95</b>	<b>4083,67</b>	<b>28,13%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>1,44</b>	<b>0,71</b>	<b>0,57</b>	<b>7,21</b>	<b>0,09%</b>
P_9%	P_9%_2	68,66	7,52	25,11	4088,67	28,18%
	P_9%_5	71,53	8,55	25,34	4068,00	28,16%
	P_9%_8	64,67	9,01	25,33	4054,00	28,34%
	P_9%_11	62,51	9,53	26,18	4061,00	28,19%
	<b>Média</b>	<b>66,84</b>	<b>8,65</b>	<b>25,49</b>	<b>4067,92</b>	<b>28,22%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>4,03</b>	<b>0,85</b>	<b>0,47</b>	<b>14,97</b>	<b>0,08%</b>

Tabela B2.3 – Ensaio realizados nas pastas no estado endurecido aos 90 dias.

Mistura	Provetes	Compressão [MPa]	Flexão [MPa]	MED [GPa]	VUS [m/s]	Porosidade aberta [%]
P_Ref	P_Ref_3	67,88	8,71	27,20	4184,67	24,62%
	P_Ref_6	71,98	8,37	27,66	4149,00	24,47%
	P_Ref_9	70,46	7,49	27,11	4113,00	24,35%
	P_Ref_12	64,89	9,03	27,48	4113,00	24,58%
	<b>Média</b>	<b>68,80</b>	<b>8,40</b>	<b>27,36</b>	<b>4139,92</b>	<b>24,51%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>3,11</b>	<b>0,66</b>	<b>0,25</b>	<b>34,32</b>	<b>0,12%</b>
P_3%	P_3%_3	69,98	8,03	27,85	4149,00	24,51%
	P_3%_6	73,43	9,83	27,22	4131,00	24,49%
	P_3%_9	71,15	9,24	26,60	4134,33	24,83%
	P_3%_13	67,46	8,25	27,59	4145,00	24,63%
	<b>Média</b>	<b>70,50</b>	<b>8,83</b>	<b>27,32</b>	<b>4139,83</b>	<b>24,62%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>2,49</b>	<b>0,85</b>	<b>0,54</b>	<b>8,54</b>	<b>0,16%</b>
P_6%	P_6%_3	9,34	70,14	26,71	4142,00	25,07%
	P_6%_6	9,45	72,37	27,59	4167,00	25,44%
	P_6%_9	10,20	71,85	27,53	4145,00	24,95%
	P_6%_12	10,09	73,28	28,58	4145,00	25,66%
	<b>Média</b>	<b>9,77</b>	<b>71,91</b>	<b>27,60</b>	<b>4149,75</b>	<b>25,28%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,44</b>	<b>1,32</b>	<b>0,77</b>	<b>11,59</b>	<b>0,33%</b>
P_9%	P_9%_3	8,52	70,77	27,01	4120,00	24,96%
	P_9%_6	8,15	66,44	27,22	4159,67	25,15%
	P_9%_9	9,66	70,68	27,39	4120,33	25,29%
	P_9%_12	8,75	72,73	27,39	4167,00	25,03%
	<b>Média</b>	<b>8,77</b>	<b>70,15</b>	<b>27,25</b>	<b>4141,75</b>	<b>25,11%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,64</b>	<b>2,65</b>	<b>0,18</b>	<b>25,10</b>	<b>0,15%</b>

## ANEXO C – ENSAIOS REALIZADOS NOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIAS DE CA NO ESTADO ENDURECIDO

*Tabela C.1 – Ensaio realizados nos compósitos no estado endurecido aos 7 dias.*

Mistura	Provetes	Compressão [MPa]	Flexão [MPa]	MED [GPa]	VUS [m/s]	Porosidade aberta [%]
<b>C_Ref</b>	C_Ref_1	1,92	1,71	2,40	1841,33	48,91%
	C_Ref_4	2,81	1,90	3,06	1948,33	48,10%
	C_Ref_7	2,11	1,69	2,74	1977,67	47,83%
	C_Ref_10	2,19	1,51	2,59	1940,33	47,54%
	<b>Média</b>	<b>2,26</b>	<b>1,70</b>	<b>2,70</b>	<b>1926,92</b>	<b>48,10%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,38</b>	<b>0,16</b>	<b>0,28</b>	<b>59,27</b>	<b>0,59%</b>
<b>C_3%</b>	C_3%_1	3,89	2,04	3,83	2277,33	46,36%
	C_3%_4	4,28	1,96	3,62	2354,33	46,43%
	C_3%_7	3,44	2,12	3,37	2279,33	49,21%
	C_3%_10	3,69	2,09	3,54	2219,00	47,60%
	<b>Média</b>	<b>3,82</b>	<b>2,05</b>	<b>3,59</b>	<b>2282,50</b>	<b>47,40%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,35</b>	<b>0,07</b>	<b>0,19</b>	<b>55,46</b>	<b>1,34%</b>
<b>C_6%</b>	C_6%_1	3,89	2,18	3,63	2389,67	46,02%
	C_6%_4	4,14	2,16	3,79	2394,00	45,89%
	P_6%_7	3,83	2,10	3,27	2376,33	45,60%
	C_6%_10	4,71	2,29	3,76	2435,00	47,42%
	<b>Média</b>	<b>4,14</b>	<b>2,18</b>	<b>3,61</b>	<b>2398,75</b>	<b>46,23%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,40</b>	<b>0,08</b>	<b>0,24</b>	<b>25,31</b>	<b>0,81%</b>
<b>C_9%</b>	C_9%_1	3,58	1,99	3,27	2147,67	49,07%
	C_9%_4	2,80	1,85	2,87	2222,67	47,14%
	C_9%_7	3,19	1,87	2,75	2132,67	46,95%
	C_9%_10	3,05	1,98	2,89	2142,00	48,98%
	<b>Média</b>	<b>3,15</b>	<b>1,92</b>	<b>2,95</b>	<b>2161,25</b>	<b>48,03%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,33</b>	<b>0,07</b>	<b>0,23</b>	<b>41,41</b>	<b>1,14%</b>

Tabela C.2 – Ensaio realizados nos compósitos no estado endurecido aos 28 dias.

Mistura	Provetes	Compressão [MPa]	Flexão [MPa]	MED [GPa]	VUS [m/s]	Porosidade aberta [%]
C_Ref	C_Ref_2	2,59	1,60	3,72	2024,67	46,40%
	C_Ref_5	3,11	2,02	3,32	1960,67	45,98%
	C_Ref_8	2,94	1,98	3,24	1975,00	47,37%
	C_Ref_11	3,26	1,78	3,14	2131,00	48,02%
	<b>Média</b>	<b>2,98</b>	<b>1,84</b>	<b>3,36</b>	<b>2022,83</b>	<b>46,94%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,29</b>	<b>0,19</b>	<b>0,25</b>	<b>77,15</b>	<b>0,93%</b>
C_3%	C_3%_2	4,46	2,51	3,92	2217,33	45,45%
	C_3%_5	4,09	2,28	3,89	2259,00	47,47%
	C_3%_8	4,40	2,35	3,79	2192,00	45,91%
	C_3%_11	4,00	2,22	3,70	2279,00	45,56%
	<b>Média</b>	<b>4,24</b>	<b>2,34</b>	<b>3,83</b>	<b>2236,83</b>	<b>46,10%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,23</b>	<b>0,13</b>	<b>0,10</b>	<b>39,41</b>	<b>0,94%</b>
C_6%	C_6%_2	4,29	2,41	4,44	2529,33	45,47%
	C_6%_5	4,68	2,76	3,93	2497,67	46,16%
	C_6%_8	4,09	2,30	4,23	2582,50	44,64%
	C_6%_11	4,29	2,51	3,40	2568,50	46,43%
	<b>Média</b>	<b>4,34</b>	<b>2,50</b>	<b>4,00</b>	<b>2544,50</b>	<b>45,67%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,24</b>	<b>0,20</b>	<b>0,45</b>	<b>38,49</b>	<b>0,80%</b>
C_9%	C_9%_2	4,44	2,46	3,94	2195,00	45,01%
	C_9%_5	3,69	2,08	3,85	2348,00	46,68%
	C_9%_8	3,91	2,09	3,62	2145,67	46,59%
	C_9%_11	4,08	2,07	3,40	2189,00	46,77%
	<b>Média</b>	<b>4,03</b>	<b>2,18</b>	<b>3,70</b>	<b>2219,42</b>	<b>46,26%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,31</b>	<b>0,19</b>	<b>0,24</b>	<b>88,49</b>	<b>0,84%</b>

Tabela C.3 – Ensaio realizados nas pastas no estado endurecido aos 90 dias.

Mistura	Provetes	Compressão [MPa]	Flexão [MPa]	MED [GPa]	VUS [m/s]	Porosidade aberta [%]
C_Ref	C_Ref_3	3,25	2,09	3,42	2119,33	45,71%
	C_Ref_6	3,55	2,13	3,75	2108,67	47,52%
	C_Ref_9	3,18	1,66	3,07	2067,33	46,11%
	C_Ref_12	2,86	1,60	3,43	2229,67	45,28%
	<b>Média</b>	<b>3,21</b>	<b>1,87</b>	<b>3,42</b>	<b>2131,25</b>	<b>46,16%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,28</b>	<b>0,28</b>	<b>0,28</b>	<b>69,34</b>	<b>0,97%</b>
C_3%	C_3%_3	4,45	2,25	4,43	2518,00	45,56%
	C_3%_6	4,21	2,51	4,84	2432,00	45,69%
	C_3%_9	4,31	2,34	5,15	2398,00	46,71%
	C_3%_13	4,74	2,31	4,80	2439,00	45,64%
	<b>Média</b>	<b>4,43</b>	<b>2,35</b>	<b>4,81</b>	<b>2446,75</b>	<b>45,90%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,23</b>	<b>0,11</b>	<b>0,29</b>	<b>50,76</b>	<b>0,54%</b>
C_6%	C_6%_3	5,17	2,96	5,44	2642,00	45,05%
	C_6%_6	5,09	2,72	5,23	2583,33	45,76%
	C_6%_9	4,62	2,55	5,27	2660,67	45,77%
	C_6%_12	4,76	2,59	4,97	2703,00	45,00%
	<b>Média</b>	<b>4,91</b>	<b>2,71</b>	<b>5,23</b>	<b>2647,25</b>	<b>45,39%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,26</b>	<b>0,18</b>	<b>0,19</b>	<b>49,67</b>	<b>0,42%</b>
C_9%	C_9%_3	4,46	2,33	4,74	2510,67	46,06%
	C_9%_6	4,13	2,28	4,66	2569,67	45,61%
	C_9%_9	3,91	2,27	4,24	2341,33	46,19%
	C_9%_12	4,39	2,34	3,54	2180,00	46,38%
	<b>Média</b>	<b>4,22</b>	<b>2,31</b>	<b>4,30</b>	<b>2400,42</b>	<b>46,06%</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>0,25</b>	<b>0,04</b>	<b>0,55</b>	<b>175,95</b>	<b>0,33%</b>

Tabela C.4 – Ensaio de ciclos secagem e molhagem realizados nos compósitos aos 90 dias.

Mistura	Provetes	Massa			Compressão [MPa]	Flexão [MPa]
		inicial [g]	final [g]	Variação [%]		
C_Ref	C_Ref_13	264,3	262,9	-0,53%	1,32	0,83
	C_Ref_14	264	261,75	-0,86%	1,37	0,75
	C_Ref_16	268,9	267,1	-0,67%	1,58	0,86
	C_Ref_19	273,05	270	-1,13%	1,65	0,98
	<b>Média</b>	<b>267,56</b>	<b>265,44</b>	<b>-0,80%</b>	<b>1,48</b>	<b>0,85</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>4,29</b>	<b>3,81</b>	<b>0,26%</b>	<b>0,16</b>	<b>0,10</b>
C_3%	C_3%_13	278,5	275,6	-1,05%	1,84	0,99
	C_3%_14	274,05	272,05	-0,74%	2,07	1,10
	C_3%_16	289,95	288,25	-0,59%	1,89	1,09
	C_3%_19	282,4	280,25	-0,77%	2,09	1,00
	<b>Média</b>	<b>281,23</b>	<b>279,04</b>	<b>-0,79%</b>	<b>1,97</b>	<b>1,04</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>6,74</b>	<b>7,00</b>	<b>0,19%</b>	<b>0,13</b>	<b>0,06</b>
C_6%	C_6%_13	280,75	277,6	-1,13%	2,31	1,02
	C_6%_14	279,15	276,65	-0,90%	2,12	1,13
	P_6%_16	272	270,4	-0,59%	1,94	1,05
	C_6%_19	276,15	274,35	-0,66%	1,88	1,14
	<b>Média</b>	<b>277,01</b>	<b>274,75</b>	<b>-0,82%</b>	<b>2,06</b>	<b>1,08</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>3,85</b>	<b>3,20</b>	<b>0,25%</b>	<b>0,14</b>	<b>0,07</b>
C_9%	C_9%_13	266,8	264,1	-1,02%	1,69	1,03
	C_9%_14	270,25	267,75	-0,93%	1,71	0,94
	C_9%_16	274,95	273,8	-0,42%	1,81	0,88
	C_9%_19	272,75	270,9	-0,68%	1,79	0,83
	<b>Média</b>	<b>271,19</b>	<b>269,14</b>	<b>-0,76%</b>	<b>1,75</b>	<b>0,92</b>
	<b>Desvio padrão - <math>\sigma</math></b>	<b>3,50</b>	<b>4,17</b>	<b>0,27%</b>	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>