

Otimização numérica de argamassas de cal hidráulica industriais para reabilitação de edifícios

Carla Costa Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), Instituto Politécnico de Lisboa (IPL), carla.costa@isel.pt

Ana Filipa Prior ISEL, IPL

José Domingos Costa CIARGA – Argamassas Secas, S.A.

Esta investigação recorreu ao planeamento fatorial de experiências para formular argamassas de cal hidráulica com incorporação de um catalisador exausto, o ECat, bem como para modelar matematicamente a influência de variáveis de mistura e os seus efeitos cruzados em propriedades das argamassas. Os resultados revelaram a viabilidade de produção de eco-argamassas de cal hidráulica com incorporação significativa de ECat.

A

reabilitação do património edificado tem impactos multidimensionais (sociais, ambientais, económicos, culturais), inclusive no desenvolvimento sustentável. As argamassas de cal são aplicadas sobretudo em obras de reabilitação, nomeadamente na preservação de edifícios históricos [1, 2], prevenindo-se o aumento da sua utilização no futuro. O setor da produção de cal contribui significativamente para a emissão de dióxido de carbono, assim como no consumo de materiais não renováveis, incluindo energia [3, 4], pelo que a diminuição do seu impacto ambiental é crucial. A substituição parcial de cal por materiais pozolânicos aumenta a sustentabilidade das argamassas e, frequentemente, promove o seu avanço tecnológico [5, 6, 7]. Quando os materiais pozolânicos são resíduos ou subprodutos, esta simbiose industrial contribui, ainda, para o cumprimento das metas estabelecidas pela União Europeia para reciclagem, valorização de resíduos e Economia Circular.

Neste contexto, pretendeu-se, por um lado, avaliar a viabilidade da reutilização do catalisador exausto, ECat, gerado na refinaria da Petrogal em Sines, como substituto parcial da cal hidráulica em formulações industriais de argamassas para reabilitação de edifícios, e, por outro lado, compreender o seu efeito nas propriedades. Os autores só encontraram na literatura um estudo prévio com incorporação de ECat em argamassas de cal aérea [8].

Atualmente, são gerados cerca de 400 kton/ano de ECat em todo o mundo, dos quais 2 kton são gerados na refinaria de Sines. Estudos anteriores revelaram que o ECat apresenta elevada atividade pozolânica e que, tipicamente quando usado como material de substituição parcial de cimento em argamassas e betões, contribui para a melhoria do desempenho geral destes materiais, incluindo a durabilidade [9-13].

CAMPANHA EXPERIMENTAL

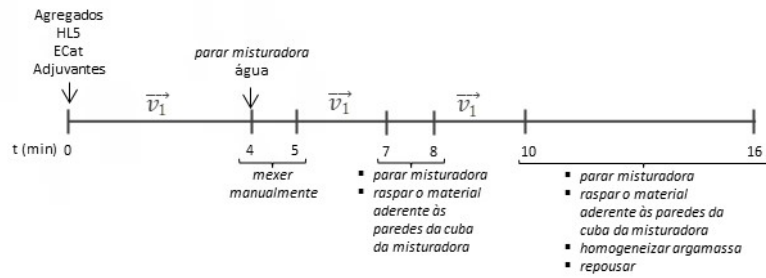
Materiais

Os constituintes usados na preparação das argamassas foram: cal hidráulica HL5, ECat da unidade de *cracking* catalítico em leito fluidizado da Refinaria de Sines (ver propriedades e pozolanicidade em [13]), três agregados calcários (*filler* e duas areias com granulometria diferente), três adjuvantes (introdutor de ar, modificador reológico e hidrófugo) e água da rede pública.

Planeamento fatorial de experiências

Estudaram-se e otimizaram-se os efeitos de três variáveis de mistura (variáveis independentes) – percentagem mássica de ECat no ligante (ECat/(HL5+ECat)), razão de água em relação ao ligante ($w/(HL5+ECat)$) e

1 | Procedimento de mistura das argamassas (misturadora conforme a norma EN 196-1; t: tempo em minutos; \vec{v}_1 : velocidade lenta, 140 ± 5 rotações·min⁻¹).



percentagem de hidrófugo (Hid) nos sólidos – em diferentes propriedades (variáveis de resposta) da argamassa de cal hidráulica para restauro e reabilitação comercializada pela empresa Cimpor. As propriedades das argamassas avaliadas foram, no estado fresco, o diâmetro de escoamento (DE) e, no estado endurecido, a resistência mecânica à compressão (Rc), velocidade de propagação de ultrassons (UPV) e o módulo de elasticidade dinâmico (ME) aos 91 dias.

As composições das argamassas foram definidas com base no método estatístico *Planeamento Composto Central* (CCD) [14], adotando-se um planeamento fatorial completo de experiências com 2^K pontos fatoriais, em que k é o número de variáveis de mistura, neste caso 3. Para tornar o planeamento rotativo, considerou-se outro nível de avaliação das variáveis de mistura, $\alpha = (2^K)^{1/4} = 1,682$ (unidades codificadas), que conduzem a mais $2k$ pontos axiais e ficando assim atribuídos cinco níveis a cada variável (tabela 1). O número total argamassas do plano CCD foi, $N = 2^K + 2k + n_c = 20$ sendo $n_c = 6$ o número de pontos (argamassas) centrais.

Os resultados obtidos são adequados para se ajustarem a um modelo de segunda ordem. Na composição das argamassas mantiveram-se constantes os seguintes parâmetros: (i) razão mássica agregados/ligante = 3/1; (ii) composição mássica da mistura de agregados: areia grossa = 66,8 %, areia fina = 26,5 % e filler = 6,7 %; (iii) teores do modificador reológico e do introdutor de ar nos sólidos, 0,1 % e 0,007 % (em massa), respetivamente.

Preparação das argamassas e métodos de ensaio

A figura 1 apresenta o esquema do procedimento de mistura das argamassas. DE foi determinado conforme a norma EN 1015-3. As propriedades no estado endurecido foram determinadas em amostras prismáticas (40 x 40 x 160 mm) preparadas conforme a norma EN 1015-11. As amostras foram

Tabela 1 | Regiões experimentais (e valores codificados) das variáveis de mistura

Variáveis de mistura	Mínimo axial (-1,682)	Mínimo fatorial (-1,0)	Central (0,0)	Máximo fatorial (+1,0)	Máximo axial (+1,682)
ECat/Lig (%)	6,38	20,00	40,00	60,00	73,60
w/Lig	0,8818	0,9500	1,0500	1,1500	1,2182
Hid (%)	0,000	0,019	0,047	0,075	0,094

Tabela 2 | Modelos de regressão ajustados (valores codificados)

	DE (mm)	$1/\sqrt{Rc}$ (MPa ^{-1/2})	1/UPV (s/Km)	$1/\sqrt{ME}$ (MPa ^{-1/2})
Termo Independente	+176,9600	+1,2800	+0,9300	+0,0284
ECat/Lig	-14,6469	+0,4707	+0,1503	+0,0053
w/Lig	+20,8259	+0,1010	+0,0751	+0,0019
Hid	-3,7260	+0,0130	-	-
ECat/Lig x w/Lig	-4,8875	+0,1252	+0,0515	+0,0019
ECat/Lig x Hid	+2,5125	-	-	-
w/Lig x Hid	-	+0,0517	-	-
(ECat/Lig) ²	+2,5428	+0,1179	-	-
(w/Lig) ²	+4,2929	-0,0672	-0,0377	-0,0016
E. desv. pad.*	2,5232	0,0600	0,0190	0,0008
R ² / R ² _{ajust}	0,9876/0,9803	0,9814/0,9705	0,9817/0,9769	0,9746/0,9678

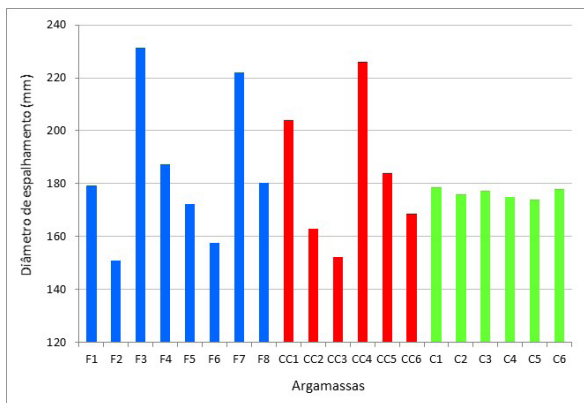
* O erro residual é uma variável aleatória normalmente distribuída com média zero

mantidas no interior de um saco de plástico durante 24 horas, depois colocadas numa câmara de cura a 20±2°C e HR 65±5 % durante sete dias até serem desmoldadas, tendo regressado para a câmara até aos 91 dias. Rc, UPV, ME, foram determinados conforme as normas EN 1015-11 (média aritmética de 18 determinações individuais); EN 12504-4 (método de transmissão direta) e NBR 15630.

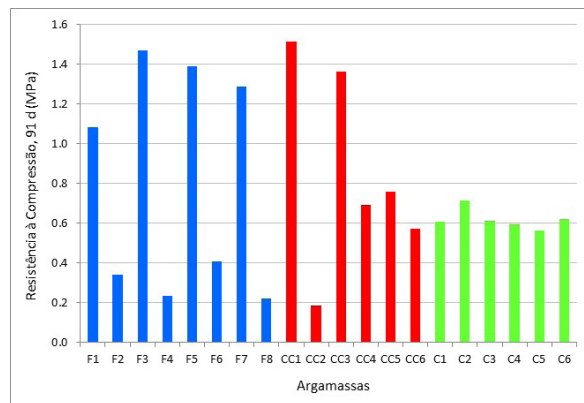
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Gama dos resultados experimentais

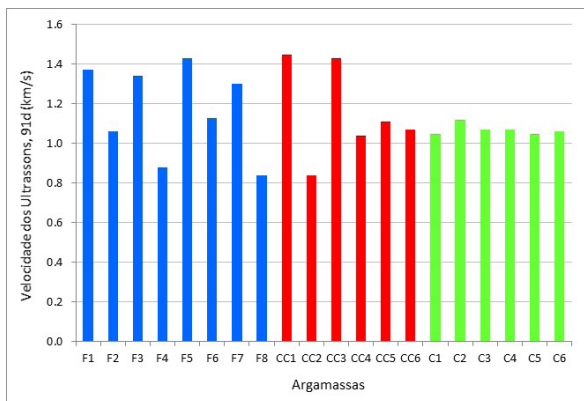
A figura 2 apresenta os resultados experimentais de DE e de Rc, UPV e ME, aos 91 dias, das vinte argamassas testadas do plano CCD. Os gráficos revelam que as variações dos resultados obtidos nos pontos centrais (Ci) – que correspondem ao erro



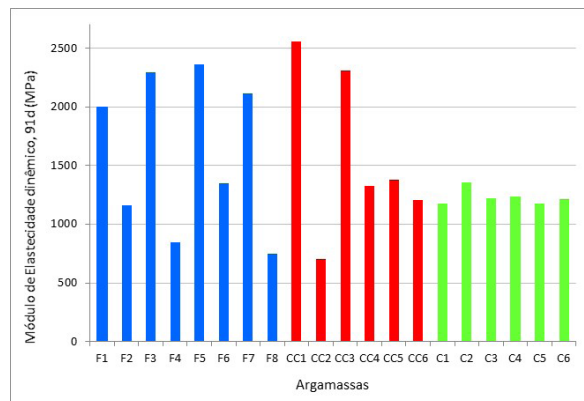
2a



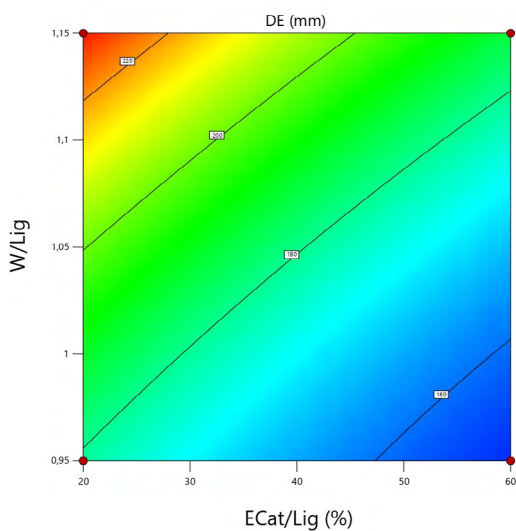
2b



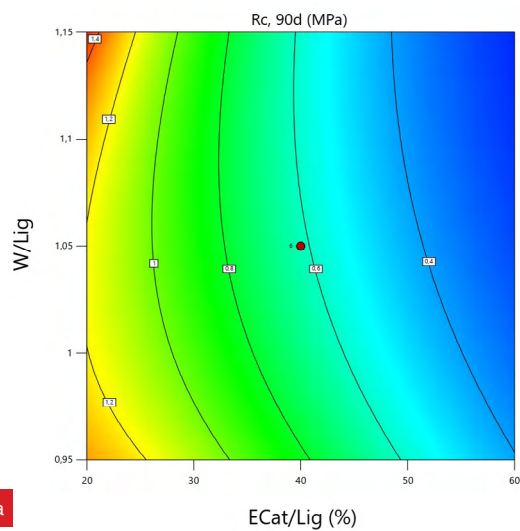
2c



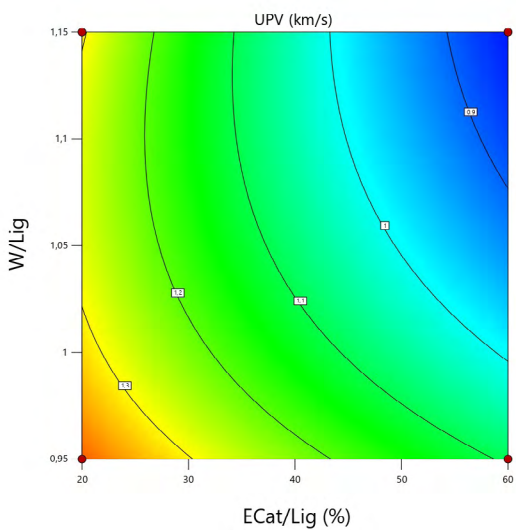
2d



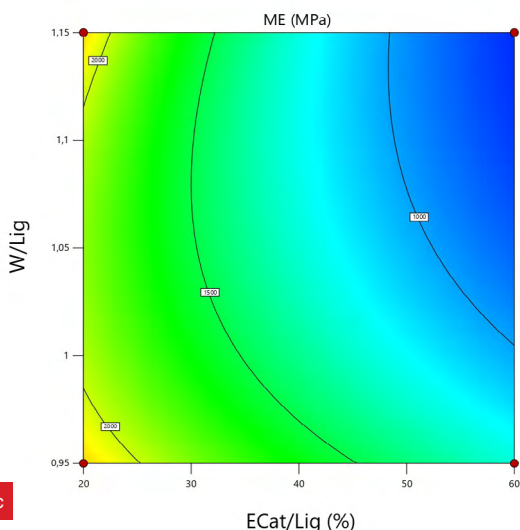
3a



3b



3c



3d

2 | Resultados experimentais obtidos (a) DE, (b) Rc; (c) UPV; (d) ME.

3 | Efeito de alterações nas variáveis de mistura ECat/Lig e w/Lig nas propriedades das argamassas (a) DE (Hid=0,019), (b) Rc (Hid=0,047), (c) UPV (Hid=0,019) e (d) ME (Hid=0,019).

Tabela 3 | Resultados experimentais e previstos (argamassas não pertencentes ao plano CCD)

Variáveis de mistura				Propriedades das argamassas			
ECat/Lig (%)	w/Lig	Hid (%)		DE (mm)	R _c (MPa)	UPV (km/s)	ME (MPa)
50%	1,058	0,390	Resultado Experimental	165,6	0,36	0,97	980
			Resultado Previsto	172,4	0,41	0,99	1028
			IP inferior 95 %**	165,1	0,34	0,94	902
			IP superior 95 %**	179,8	0,53	1,04	1176
0*	0,882	0,075	Resultado experimental	170,2	2,18	1,70	3498
			Resultado previsto	168,3	1,62	1,76	3733
			IP inferior 95 %**	153,3	0,75	1,52	2496
			IP superior 95 %**	183,3	5,07	2,08	6036

* Fora da região experimental adotada no modelo (simulando a argamassa industrialmente produzida)

**Limites inferior e superior do intervalo de predição (IP) com nível de confiança de 95 %.

Tabela 4 | Composição e propriedades de argamassas otimizadas

Variáveis de mistura				Propriedades das argamassas			
ECat/Lig (%)	w/Lig	Hid (%)		DE (mm)	R _c (MPa)	UPV (km/s)	ME (MPa)
Rebocos interiores e exteriores							
55,42	0,988	0,019	Resultado previsto	160,04	0,40	1,04	1128
			IP inferior 95 %*	153,83	0,34	1,00	1014
			IP superior 95 %*	166,25	0,48	1,09	1256
Reabilitação de rebocos de edifícios históricos							
24,96	0,950	0,060	Resultado previsto	166,59	1,26	1,35	2010
			IP inferior 95 %*	160,51	0,92	1,27	1727
			IP superior 95 %*	172,68	1,76	1,43	2342

*Limites inferior e superior do intervalo de predição (IP) com nível de confiança de 95 %.

experimental de cada teste – são pequenas em relação às variações observadas nos resultados obtidos nos pontos totais do plano. A extensa gama de resultados obtidos das propriedades das argamassas avaliadas asseguram que os parâmetros de mistura considerados no plano têm um efeito significativo naquelas propriedades.

Identificação dos modelos de regressão e validação

O *software* comercial Design-Expert V12 foi usado para analisar os resultados experimentais, ajustar modelos matemáticos usando análise de regressão e validar os modelos por análise de variância, ANOVA (tabela 2). Quando a análise de resíduos

revelou inadequação do modelo ou indicou violações dos pressupostos de normalidade, as variáveis foram transformadas em $1/\sqrt{y}$ no caso da R_c e do ME e em $1/y$ no caso da UPV. ANOVA mostrou que os modelos descrevem o efeito das variáveis ECat/Lig, w/Lig e Hid nas respostas modeladas e os elevados valores dos coeficientes de correlação R^2 e R^2_{ajust} revelam que os

modelos de regressão obtidos explicam elevada variabilidade das variáveis de resposta.

Os coeficientes estimados dos modelos (tabela 2) e os gráficos de contorno (figura 3) revelam o efeito das variáveis de mistura individualmente e o seu efeito cruzado nas propriedades das argamassas. w/Lig é a variável de mistura mais significativa no DE, enquanto ECat/Lig é a mais relevante nas propriedades no estado endurecido. O aumento destas variáveis traduz-se no aumento da resposta (transformada, quando esse for o caso). O aumento de ECat/Lig conduz à diminuição do DE, de acordo com resultados anteriormente obtidos em argamassas à base de cimento [15].

Os modelos de regressão obtidos também foram validados experimentalmente, uma vez que os resultados experimentais obtidos com duas argamassas adicionais às do plano CCD se encontram no intervalo dos valores das propriedades previstos pelos modelos com um nível de confiança de 95 % (tabela 3).

Otimização de argamassas visando múltiplas propriedades

Aplicou-se uma técnica de otimização numérica aos modelos empíricos obtidos para determinar a composição otimizada de duas eco-argamassas (tabela 4), nas quais a incorporação de ECat fosse máxima, conducentes a um DE entre 160-180 mm (requisito tecnológico destas argamassas industriais) e a valores de resistência à compressão entre 0.4-6 MPa (para cumprir a norma EN 998-1 que especifica as propriedades das argamassas para rebocos interiores e exteriores). Para uma das argamassas definiu-se adicionalmente o objetivo de otimização de que os valores de ME estivessem no intervalo 2000-5000 para cumprir o requisito especificado para argamassas a utilizar na reabilitação de edifícios históricos [1]. Os modelos empíricos permitiram determinar composições de argamassas (tabela 4) mais sustentáveis nas quais a substituição de cal por ECat é relevante (55,42 % e 24,94 %, respetivamente) e que, concomitantemente,

têm as propriedades adequadas a diferentes aplicações, isto é, para reboco e para reabilitação de edifícios históricos.

CONCLUSÕES

A principal conclusão desta investigação é a viabilidade da produção industrial, em larga escala, de eco-argamassas de cal hidráulica com incorporação significativa de ECat – até 55 % (em massa) – cumprindo os requisitos normativos e tecnológicos aplicáveis a argamassas para alvenarias. As argamassas apresentam vantagens simbióticas ambientais e tecnológicas para ambas as indústrias (dos materiais de construção e a petrolífera) envolvidas.

O planeamento fatorial de experiências permitiu obter modelos matemáticos empíricos relacionando os parâmetros de misturas com as propriedades das argamassas, nos estados fresco e endurecido que contribuem para o aumento do conhecimento fundamental do efeito da incorporação do ECat em argamassas à base de cal. Adicionalmente, a modelação matemática revelou-se útil na formulação de produtos industriais otimizados para diversas aplicações, promovendo a competitividade do setor da construção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Petróleos de Portugal – Petrogal, S.A. a disponibilização do catalisador exausto ■

BIBLIOGRAFIA

- [1] Veiga, M. R. *et al* (2010). Lime-Based Mortars: Viability for Use as Substitution Renders in Historical Buildings. <https://doi.org/10.1080/15583050902914678>. 4, p. 177-195.
- [2] Jordan, J. W. (2015). Lime mortar and the conservation of historic structures. *Aust. J. Multi-Disciplinary Eng.* 3, p. 35-42. <https://doi.org/10.1080/14488388.2005.11464731>.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, C.C. Division (2009). Technical Support Document for the Lime Manufacturing Sector: Proposed Rule for Mandatory Reporting of Greenhouse Gases. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/subpartstd.pdf> (acesso em 19 de janeiro de 2022).

- [4] Ecofys (2014). A Competitive and Efficient Lime Industry. Cornerstone for a Sustainable Europe. http://www.eula.eu/sites/default/files/publications/files/A_Competitive_and_Efficient_Lime_Industry_-_Technical_report_by_Ecofys_0.pdf.

- [5] Cachim, P., Velosa, A. L., Rocha, F. (2010). Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions. *Construction and Building Materials*, 24, p. 71-78. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.08.010>.

- [6] Aškrabić, M. *et al* (2021). Effects of natural zeolite addition on the properties of lime putty-based rendering mortars. *Construction and Building Materials*, 270, p. 121363. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.121363>.

- [7] Pavlík, V., Užáková, M. (2016). Effect of curing conditions on the properties of lime, lime-metakaolin and lime-zeolite mortars. *Construction and Building Materials*, 102, p. 14-25. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.128>.

- [8] Arizzi, A., Cultrone, G. (2018). Comparing the pozzolanic activity of aerial lime mortars made with metakaolin and fluid catalytic cracking catalyst residue: A petrographic and physical-mechanical study. *Construction and Building Materials*, 184, p. 382-390. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.07.002>.

- [9] Soriano, L. *et al* (2016). High strength mortars using ordinary Portland cement-fly ash-fluid catalytic cracking catalyst residue ternary system (OPC/FA/FCC). *Construction and Building Materials*, 106, p. 228-235. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.111>.

- [10] Neves, R. *et al* (2015). Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. *Cement and Concrete Composites*, 55, p. 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.018>.

- [11] Al-Jabri, K. *et al* (2021). Spent fluid cracking and spent alumina catalysts as sustainable construction materials in concrete. *Innovative Infrastructure Solutions*, 6, p. 1-12. <https://doi.org/10.1007/S41062-021-00560-7/FIGURES/11>.

- [12] Matos, A. M. *et al* (2021). Durability of an UHPC containing spent equilibrium catalyst. *Construction and Building Materials*, 305, p. 124681. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.124681>.

- [13] Costa, C., Marques, J. C. (2018). Feasibility of eco-friendly binary and ternary blended binders made of fly-ash and oil-refinery spent catalyst in ready-mixed concrete production. *Sustainability*, 10, p. 3136. <https://doi.org/10.3390/su10093136>.

- [14] Montgomery, D. C. (2012). Design and Analysis of Experiments, Eighth. John Wiley & Sons, Inc. <https://www.amazon.com/Design-Analysis-Experiments-Douglas-Montgomery/dp/1118146921> (acesso em 19 de janeiro de 2022).

- [15] Costa, C., Marques, P. (2012). Low-carbon cement with waste oil-cracking catalyst incorporation. IEEE Conference on Industrial Technologies. <https://doi.org/10.1109/CITCON.2012.6215691>.