CONTRIBUTO PARA A CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PIROCLASTOS DE NATUREZA BASÁLTICA

CONTRIBUTION FOR CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BASALTIC PIROCLASTS

Amaral, Catarina; *Laboratório Regional de Engenharia Civil, Ponta Delgada, Portugal, catarina.se.amaral@azores.gov.pt*
Malheiro, Ana; *Laboratório Regional de Engenharia Civil, Ponta Delgada, Portugal, ana.mm.malheiro@azores.gov.pt*
Amaral, Paulo; *Laboratório Regional de Engenharia Civil, Ponta Delgada, Portugal, paulo.ap.amaral@azores.gov.pt*
Marques, Filipe; *Laboratório Regional de Engenharia Civil, Ponta Delgada, Portugal, filipe.mpsp.marques@azores.gov.pt*

RESUMO

A atividade construtiva nos Açores é condicionada pelo comportamento dos materiais geológicos, essencialmente de natureza vulcânica. Dada a especificidade destes materiais, é essencial o conhecimento das suas propriedades geomecânicas e químicas para determinar o seu comportamento em obra ou para equacionar novas utilizações. Sendo escassa a informação existente sobre este tema, pretendeu contribuir-se para esse conhecimento, uma vez que os piroclastos basálticos são um produto natural relativamente abundante naquelas ilhas. A determinação das propriedades químicas dos agregados é relevante, dada a possibilidade da existência de reações químicas entre o agregado e o meio que o rodeia. Procurou fazer-se uma amostragem representativa, dentro da heterogeneidade destes materiais. Efetuaram-se 12 recolhas para realização de ensaios de caracterização química segundo a EN 1744-1:2009. Descrevem-se e analisam-se os resultados obtidos e tecem-se algumas considerações.

ABSTRACT

Construction activity in Azores is conditioned by the behaviour of geological materials which are mainly of volcanic nature. Given the specificity of these materials, it's essential to know their geomechanical and chemical properties to determine their behaviour in engineering works or create new applications. The existing information about this subject is scarce, so, this study aims to be a contribution to this knowledge, since the basalt pyroclastics are a natural product relatively abundant on that islands. The determination of chemical properties of aggregates is relevant given the possibility of chemical reactions between the aggregate and the environment around it. Given the heterogeneity of these materials, a representative sample was made with 12 samples for chemical characterization according to EN 1744-1:2009. This paper presents a description and analysis of the results obtained and some considerations about them.

1 INTRODUÇÃO

A atividade construtiva nas ilhas dos Açores é condicionada, de forma significativa, pelo comportamento dos materiais geológicos, essencialmente os de natureza vulcânica, sobre os quais se realiza a dita atividade. Nesse contexto, e dada a especificidade destes materiais, é essencial o conhecimento das suas propriedades físicas, mecânicas e químicas para poder determinar o seu comportamento em obra ou para equacionar novas utilizações. Tendo-se constatado a escassa informação existente sobre os principais parâmetros geomecânicos e químicos dos piroclastos basálticos, pretendeu-se com este trabalho contribuir para esse conhecimento, uma vez que são um produto natural relativamente abundante nas ilhas do Arquipélago dos Açores, sendo, por este facto, vulgarmente aplicados na construção civil.

Por outro lado, a comercialização e utilização de agregados na União Europeia obedecem à Diretiva dos Produtos da Construção (Diretiva 89/106/CEE), na qual são estabelecidas as condições exigidas em normas EN harmonizada na União Europeia e os requisitos que os agregados devem cumprir, através da denominada marcação CE. Nesse contexto, as explorações de agregados tiveram de implementar um sistema de controlo de produção em fábrica segundo as referidas normas, de modo a produzirem produtos que cumpram os requisitos normativos. Em março de 2011 foi publicado o novo Regulamento dos Produtos de Construção – Regulamento (EU) nº305/2011, que vem revogar a Diretiva anterior.

Neste contexto, este projeto tem como objetivo contribuir para a caracterização geotécnica e química deste tipo de materiais, não só para uma mais adequada aplicação visando a obtenção de especificações para a sua mais correta utilização de modo a racionalizar o seu emprego, mas também para se equacionarem novas possíveis utilizações.

Este projeto inclui a recolha de toda a informação existente no Laboratório Regional de Engenharia Civil (LREC) relativa a ensaios sobre este tipo de material (piroclastos basálticos/bagacinas), a realização de ensaios em laboratório e no campo e ainda a elaboração de uma base de dados para armazenar toda a informação obtida.

Nesta fase apenas é apresentada a caracterização química destes materiais (fase concluída) e o seu enquadramento geológico, dando-se ainda conta do ponto da situação relativamente às restantes ações planeadas. Quando terminar o projeto será elaborado um documento final que visa ser um contributo para a caracterização deste tipo de material vulcânico.

2 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO (GEOLOGIA DA ILHA E CARACTERIZAÇÃO GEOLOGICA E GEOTECNICA DO MATERIAL)

2.1 Enquadramento Geográfico

O arquipélago dos Açores fica situado em pleno Oceano Atlântico, entre os paralelos de latitudes 37º e 40º N e os meridianos de longitudes 25º e 31º W, e é constituído por nove ilhas de origem vulcânica, alinhadas segunda a direção WNW-ESE ao longo de cerca de 500 km. As ilhas dos Açores agrupam-se em três grupos geográficos distintos: o Grupo Ocidental (Flores e Corvo), o Grupo Central (Graciosa, Pico, Faial, S. Jorge e Terceira) e o Grupo Oriental (S. Maria e S. Miguel) (figura 1).

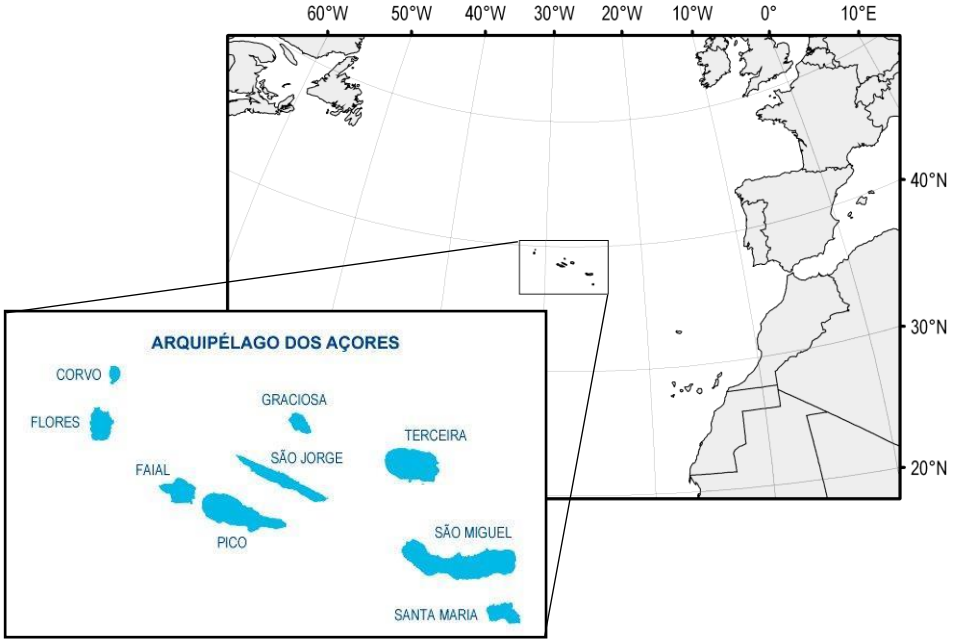

Figura 1 - Localização geográfica do arquipélago dos Açores no Atlântico Norte.

2.2 Caracterização geológica dos piroclastos basálticos

Os piroclastos basálticos, localmente designados por "bagacinas" (designação que será adotada no presente trabalho) ou "cascalhos", são fragmentos projetados aquando da fase mais explosiva de erupções vulcânicas do tipo havaiano e/ou estromboliano. Estes materiais depositam-se por queda e/ou trajetória balística. A sua acumulação junto ao centro emissor origina os designados "cones de escórias", que correspondem a estruturas cónicas geralmente bem definidas e simétricas, com alturas que raramente ultrapassam as poucas centenas de metros. Por vezes estas estruturas que apresentam no seu topo uma ou mais crateras e podem assumir formas mais alongadas quando se desenvolvem ao longo de fissuras.

Uma característica destes cones vulcânicos é o facto da inclinação das suas vertentes, quando recentes, corresponder sensivelmente ao ângulo de atrito em repouso dos seus constituintes (aproximadamente 33º). Com o passar do tempo, e devido à erosão, essa inclinação tende a diminuir (Fraga, 1988).

Os piroclastos mais grosseiros não apresentam, normalmente, grande dispersão, depositando-se numa área próxima do centro emissor. No entanto, os mais finos podem ser encontrados a distâncias consideráveis, dependendo da altura da coluna eruptiva e da intensidade e direção do vento aquando da sua formação. Na zona proximal quando atingem a superfície com uma temperatura elevada, as suas margens ainda plásticas vão soldar-se, formando o que se designa por "emplastros" ou piroclastos soldados.

Os piroclastos basálticos assumem variadas formas e dimensões, por ex. muitas vezes são ejetados ainda fluidos e solidificam no ar adquirindo diversas formas, desde o arredondado ao alongado. Quanto às dimensões, tal como já referido, podem apresentar variados tamanhos que, de um modo geral, se podem agrupar em três categorias: (1) Depósitos Piroclásticos Basálticos Finos, aqueles que apresentam texturas das argilas e siltes basálticos; (2) Depósitos Piroclásticos Basálticos Grosseiros, aqueles que apresentam clastos das dimensões dos cascalhos basálticos; (3) Depósitos Piroclásticos Basálticos Indiferenciados, tal como o nome indica, aqueles que apresentam uma variedade textural, embora com maior predomínio para a classe granulométrica das areias (Amaral et al., 2012).

As partículas que correspondem aos piroclastos basálticos caracterizam-se por apresentarem colorações variadas, que vão desde o negro até ao avermelhado passando pelo negro com laivos azulados iridescente e acastanhados. Há indícios de que estas diferentes colorações resultem das diferentes temperaturas de formação destas partículas – temperaturas mais elevadas poderão ter provocado a oxidação dos minerais ricos em ferro, conferindo-lhes cores avermelhadas ou acastanhadas - ou com a própria composição mineralógica (Scmincke, 2006). Por vezes, pode observar-se a presença de mais do que uma coloração num mesmo cone (neste caso o interior apresenta coloração avermelhada e a zona mais exterior, negra).

De referir também que em termos de jazidas, estas diferentes bagacinas apresentam algumas particularidades: de um modo geral, as negras apresentam-se mais soltas enquanto as avermelhadas possuem uma maior tendência para se encontrarem soldadas / aglutinadas.
Este material caracteriza-se ainda por ser leve e de textura esponjosa devido à existência de bolhas gasosas aquando da sua formação.

No que diz respeito à mineralogia, Malheiro et al. (2010) constataram que nas amostras analisadas, quer dos Açores quer da Madeira, o mineral mais abundante era uma plagioclase (anortite), seguida de piroxenas (augite) e olivinas (forsterite). Estes autores constataram ainda que nas amostras correspondentes aos piroclastos basálticos vermelhos, havia a presença de hematite, resultante da oxidação do ferro.

Nas ilhas dos Açores, são frequentes os cones de escórias, resultantes de erupções de natureza basáltica em terra. Nestes cones, é possível observar, por vezes, intercalações de escoadas lávicas, geralmente de pequenas espessuras.

2.3 Breve caracterização geotécnica dos piroclastos basálticos

Do ponto de vista geotécnico, este material deve ser considerado como um grupo geotécnico independente uma vez que não possuem um comportamento semelhante ao das rochas e ao dos solos. As suas propriedades dependem do tamanho do grão, forma, porosidade e composição petrológica, assim como do grau de imbricamento entre as partículas, estado de compactação do depósito e resistência das partículas (Vallejo et al., 2006).

O comportamento das bagacinas distingue-se do comportamento típico de um solo por serem praticamente insensíveis ao teor em água. Especialmente por esta razão, e por serem constituídas por grãos, considera-se que este material deve ser tratado como agregado (agregado natural não britado). Devido à sua natureza vulcânica, as bagacinas correspondem a um material frequentemente heterogéneo, poroso e de reduzida densidade, podendo apresentar-se mais ou menos consolidadas. Apresentam valores elevados de absorção de água, cujas massas volúmicas aumentam com a diminuição das dimensões das partículas, acontecendo o inverso relativamente à absorção de água (Fraga, 2009).

Apesar da heterogeneidade constatada nas granulometrias, verifica-se que na grande maioria das amostras ensaiadas a percentagem de material inferior a 0,074 mm é ínfima. Por este facto, este material oferece uma certa garantia em termos de plasticidade. Ainda no que diz respeito à sua granulometria, considera-se que são um material evolutivo, uma vez que sofrem alteração por fracturação e esmagamento das partículas, particularmente quando compactadas.

A resistência mecânica é muito variável de amostra para amostra, sendo tanto melhor quanto mais fina for a fração granulométrica ensaiada. Malheiro et al. (2010) determinaram a resistência mecânica em laboratório através de CBR tendo obtido valores entre 42 e 73%.

Aqueles autores referem também valores entre 19,6 e 21,6 kN/m^3 para o peso volúmico das partículas e uma gama entre 3,3 e 14,8 % para a absorção de água. No que diz respeito ao ensaio Los Angeles, constataram uma grande variação nos valores obtidos, entre os 25% e os 70%. De acordo com Fraga (1988), o coeficiente de Los Angeles neste tipo de material varia com a fração de amostra que é ensaiada: o mesmo material apresenta um valor mais baixo quando a fração ensaiada é mais fina e mais elevado quando a fração em causa é mais grosseira.

No caso dos ensaios *in situ*, Malheiro et al. (2010) obtiveram valores entre 12,2 e 18,7 kN/m^3 para o peso volúmico seco em aterros, valores que aumentavam com a diminuição das partículas. Os valores obtidos nos ensaios de carga em placa, variaram entre 70 MPa e 140 MPa para a deformação secante para a tensão de 300 kPa e entre 120 e 480 MPa na recarga.

Aqueles autores apresentam ainda valores de ângulos de atrito interno efetivos a oscilar entre os 29º e os 50º, enqaunto que em termos da coesão afetiva denotam quantitativos entre os 0 e os 0,1MPa.

3 METODOLOGIA ADOTADA (LOCALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM E TIPO DE ENSAIOS REALIZADOS)

Este projeto, com uma duração estimada de 3 anos, previu a recolha de, no mínimo, 10 amostras na ilha de S. Miguel, e, se possível, algumas recolhas nas outras ilhas. Até à presente data, foram recolhidas amostras (12) apenas nas ilhas de S. Miguel e S. Maria.

Os pontos de amostragem foram definidos em função da localização dos cones de escória e das diferentes colorações que este tipo de material, frequentemente, apresenta. Procurou assim fazer-se uma amostragem o mais representativa possível, dentro da grande heterogeneidade que estes materiais apresentam, muitas vezes numa mesma jazida, quanto às suas características. A localização das amostras recolhidas é apresentada nas plantas da figura 2.

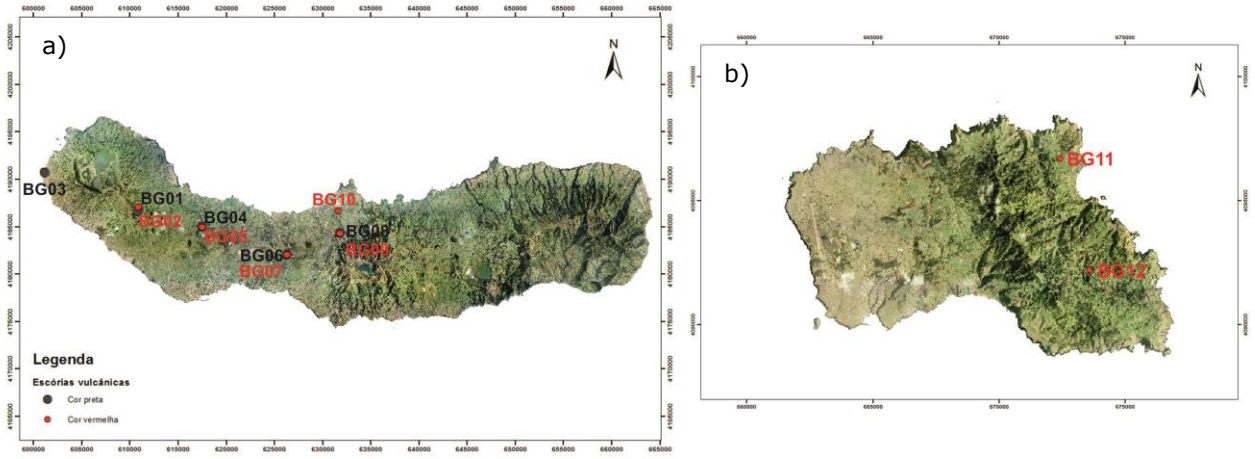

Figura 2 – Localização dos pontos de amostragem, nas ilhas de a) S. Miguel e de b) S. Maria.

A recolha das amostras selecionadas foi feita por processo manual (com recurso a uma pá), tendo-se desprezado os blocos de maiores dimensões uma vez que, também em obra, os mesmos não são habitualmente utilizados. Foi desenvolvido um plano de execução de ensaios no campo e em laboratório para cada amostra, contemplando a execução de 23 tipos de ensaios diferentes.

Este projeto previu ainda o levantamento de toda a informação disponível no LREC sobre ensaios executados com este tipo de material ao longo de todos os anos da sua atividade, por forma a enriquecer os dados deste trabalho. Toda a informação recolhida bem como os dados obtidos nos ensaios realizados no âmbito deste projeto serão armazenados numa base de dados elaborada para o efeito (que visa também a sistematização dos dados referentes a outros tipos de materiais).

Finalmente, aquando da conclusão do projeto, está prevista a elaboração de um documento final, reunindo toda a informação recolhida e obtida, assim como a sua respetiva análise, que visa ser um contributo para a caracterização geológica, química e geotécnica deste tipo de material.

4 ATIVIDADE DESENVOLVIDA

Numa primeira fase procedeu-se à definição dos locais de amostragem. A amostragem efetuada bem como as coordenadas (UTM-WGS84) dos respetivos locais são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 **–** Amostragem realizada no âmbito deste projeto. Legenda: BG – Bagacina; GE – Referência na aplicação Gestor de Ensaios.

Local Recolha	**Ilha**	**Refª Amostra**	**Localização (Coordenadas UTM WGS 84)**		**Cor**
		BG	**M**	**P**	
Pico do Carvão (Nove Janelas)	S. Miguel	1	610829	4186606	Preta
Pico do Carvão (Nove Janelas)	S. Miguel	2	610856	4187075	Vermelha
Pico das Camarinhas (Ferraria)	S. Miguel	3	601114	4190712	Preta
Exploração do Italiano	S. Miguel	4	617492	4185008	Preta
Exploração do Italiano	S. Miguel	5	617525	4184970	Vermelha
Exploração Marques (Alves & Morgado)- Cabouco	S. Miguel	6	626318	4182027	Preta
Exploração Marques (Alves & Morgado)- Cabouco	S. Miguel	7	626309	4182070	Vermelha
Exploração dos Vieiras – Lagoa do Fogo	S. Miguel	8	631810	4184357	Preta
Exploração dos Vieiras – Lagoa do Fogo	S. Miguel	9	631792	4184305	Vermelha
Ribeirinha	S. Miguel	10	631590	4186670	Vermelha
Santa Barbara	S. Maria	11	672442	4096690	Vermelha
Loural / Santo Espírito (S. Maria)	S. Maria	12	673584	4092198	Vermelha

4.1 Ensaios de campo

Para este projeto contemplou-se a execução dos seguintes ensaios de campo:
- Ensaio de carga com placa
- Baridade Seca *in situ*

Estes ensaios não foram ainda realizados em nenhum dos locais onde se recolheram amostras.

4.2 Ensaios de laboratório

No âmbito deste projeto considerou-se a realização dos ensaios que figuram no Quadro 2 e que envolvem as Unidades Laboratoriais de Materiais Betuminosos e de Geotecnia do LREC:

Quadro 2 **–** Lista dos ensaios previstos executar no âmbito deste projeto

ENSAIO	**NORMA**	**ENSAIO**	**NORMA**
Análise Granulométrica	EN 933-1	Determinação do teor em Húmus	EN 1744-1 (secção 15.1)
Determinação do Teor em água	NP 84	Determinação da solubilidade em água	EN 1744-1 (secção 16.1)
Compactação	LNEC E 197	Perda por ignição	EN 1744-1 (secção 17)
CBR	LNEC E 198	Baridade	EN 1097-3
Índice de Forma	EN 933-4	Massa volúmica e absorção de água	EN 1097-6
Índice de Achatamento	EN 933-3	Azul de Metileno	EN 933-9
Ensaio de resistência à fragmentação - Los Angeles	EN 1097-2	Equivalente de Areia	EN 933-8
Determinação do teor de sais de Cloretos solúveis em água – Método Volhard	EN 1744-1 (secção 7)	Ensaio de resistência ao desgaste - Micro Deval	EN 1097-1
Determinação do teor em sulfatos solúveis em água	EN 1744-1 (secção 10.1)	Classificação Unificada de Solos	ASTM D 2487
Determinação do teor total de Enxofre	EN 1744-1 (secção 11.1)	Classificação de solos para fins rodoviários	LNEC E 240
Determinação dos sulfatos solúveis em ácido	EN 1744-1 (secção 12)		

5 RESULTADOS PRELIMINARES

5.1 Propriedades Químicas dos Agregados

A determinação das propriedades químicas dos agregados é bastante relevante, devido à possibilidade da existência de reações químicas entre o agregado e o meio que o rodeia. Essas reações são importantes pois poderão envolver toda a massa do agregado (normalmente reações expansivas) ou apenas a sua superfície (reações que influenciam a aderência).

De acordo com a normalização dos agregados, as propriedades químicas são determinadas com base na norma EN 1744-1 "*Test for chemical properties of aggregates. Part 1: Chemical analysis*". Os ensaios a realizar, a sua frequência e métodos de ensaio, dependem da utilização final de um determinado agregado, cujos resultados devem estar em conformidade com o especificado nas denominadas "normas de produto":

- NP EN 13055-1:2005/AC:2010 – Agregados leves. Parte 1: Agregados leves para betão, argamassas e caldas de injeção;
- NP EN 13055-2:2011 – Agregados leves. Parte 2: Agregados leves para misturas betuminosas e tratamentos superficiais e para aplicações em camadas de materiais não ligados ou com ligantes hidráulicos.

Essas normas especificam as propriedades dos agregados leves e dos *filleres* leves obtidos através do processamento de materiais naturais, artificiais ou reciclados e das misturas destes agregados, de modo a terem uma determinada utilização. Ambas as normas são aplicáveis a agregados leves de origem mineral com uma massa volúmica das partículas inferior ou igual a 2000 kg/m^3 (2,00 Mg/m^3) (determinada de acordo com o anexo C da norma EN 1097-6) ou com uma baridade inferior ou igual a 1200 kg/m^3 (1,20 Mg/m^3) (determinada de acordo com a norma EN 1097-3).

Os requisitos químicos a determinar dependem da utilização final do agregado (secção 5 da norma NP EN 13055-1:2005/AC:2010; secção 4.23 da norma NP EN 13055-2:2011) (Quadro 3).
As normas de produto também especificam um sistema de controlo da produção dos agregados em fábrica, de modo a assegurar a sua conformidade com os requisitos mais relevantes das normas (Anexo F da norma NP EN 13055-1:2005/AC:2010; Anexo C da norma NP EN 13055-2:2011). Nesse contexto, são especificadas as frequências mínimas de ensaio para uma determinada propriedade (Quadro 3).

Quadro 3 – Frequências mínimas de ensaio para os requisitos químicos dos agregados leves.

Propriedade	Secção da norma do produto	Notas	Método de ensaio	Frequência mínima de ensaio
NP EN 13055-1:2005/AC:2010				
Cloretos	5.2	---	EN 1744-1 (secção 7)	2 / ano
Sulfatos solúveis em ácido	5.3.1	---	EN 1744-1 (secção 12)	2 / ano
Enxofre total	5.3.2	---	EN 1744-1 (secção 11)	2 / ano
Perda ao fogo	5.4	Apenas para cinzas	EN 1744-1 (secção 17)	2 / ano
Contaminantes orgânicos	5.5	---	EN 1744-1 (secção 15.3)	2 / ano
NP EN 13055-2:2011				
Solubilidade em água	4.23.2	Apenas para fíleres em misturas betuminosas	EN 1744-1 (secção 16)	1 cada 2 anos
Perda ao fogo	4.23.3	Apenas para cinzas	EN 1744-1 (secção 17)	2 / ano

Em ambas as normas do produto, não são apresentados valores limites para os requisitos químicos, esses devem apenas ser conhecidos e declarados.

5.1.1 Ensaios Efetuados

Os ensaios da determinação das propriedades químicas das amostras efetuados no âmbito do projeto foram realizados com base nas seguintes secções da noma EN 1744-1:2009:

- Secção 7 – Determinação de sais de cloreto solúveis em água pelo método de Volhard (método de referência)
- Secção 10 – Determinação dos sulfatos solúveis em água;
- Secção 11.1 – Determinação do enxofre total por acidificação (método de referência);

- Secção 12 - Determinação dos sulfatos solúveis em ácido;
- Secção 15.1 – Determinação do teor em húmus;
- Secção 16.1 – Determinação da solubilidade em água, excluindo o *filler*;
- Secção 17 – Determinação da perda ao fogo.

No Quadro 4 estão apresentados os parâmetros determinados por cada uma das secções da norma.

Quadro 4 **–** Secções da norma de ensaio EN 1744-1:2009 e respetivos parâmetros a determinar.

Secção	**Designação**	**Parâmetro**		
		Designação	**---**	**Unidades**
7	Determinação dos sais de cloreto solúveis em água – Método de Volhard	Teor de cloreto	C	%
10	Determinação dos sulfatos solúveis em água	Teor de sulfatos solúveis em água	SO_3 Solúvel	%
11.1	Determinação do enxofre total	Teor total de enxofre	S	%
12	Determinação dos sulfatos solúveis em ácido	Teor de sulfatos solúveis em ácido	Teor de Sulfatos SO_3	%
15.1	Determinação da presença potencial de húmus	Teor em húmus	Ensaio Negativo / Ensaio Positivo	---
16.1	Determinação da solubilidade em água	Solubilidade	WS	%
17	Determinação da perda ao fogo	Perda ao fogo		%

Tendo como principal objetivo a caracterização química dos agregados leves, a escolha dos ensaios realizados no LREC teve como limitação o número de ensaios implementados/disponíveis no laboratório e não as exigências das normas de produto para agregados leves (EN 13055-1 e EN 13055-2).

De seguida será efetuada uma descrição da importância da determinação de alguns constituintes químicos dos agregados, que foram determinados neste projeto.

Teor em Cloretos

Os cloretos, iões Cl^-, podem existir nos inertes naturais ou têm origem na água que esteve em contato com os agregados. Geralmente, os inertes que são extraídos do mar, contêm sais em que o ião cloreto é predominante.

Os cloretos apesar de alterarem o tempo de presa e a velocidade de endurecimento do cimento, não são muito prejudiciais para o betão, pois não formam compostos indesejáveis com os componentes do cimento. No entanto, a presença de cloretos em betão armado é muito importante, pois estes iões promovem a oxidação das armaduras sob a forma de ferrugem, provocando não só uma diminuição da secção da armadura, mas também uma expansão, pois a formação de ferrugem origina um aumento significativo de volume. Este aumento de volume provoca fendas no betão, paralelas às armaduras, que por vezes põem as armaduras a descoberto.

Teor em Sulfatos

Tal como os cloretos, os sulfatos, iões SO_4^{2-}, podem existir nos agregados naturais ou têm origem na água que esteve em contato com os inertes.

Os sulfatos podem reagir com a alumina do cimento ou do agregado, originado sulfoaluminato de cálcio. Quando esta reação se verifica em meio saturado de hidróxido de cálcio, como é o caso do cimento endurecido onde o composto de cálcio é fornecido, a formação do sulfoaluminato de cálcio origina um aumento significativo do volume (reação expansiva).

Teor em enxofre

O enxofre, S, existe nos agregados maioritariamente sob a forma de sulfatos e sulfuretos. Considerando que no item anterior já se referiu a importância da determinação do teor de sulfatos nos agregados, nesse item será apenas mencionado o teor de sulfuretos.
A presença de sulfuretos em meios de elevada alcalinidade, podem ser prejudiciais na conservação de armaduras de aço. Durante as reações com o aço produz-se ácido sulfídrico, composto este que pode fornecer hidrogénio atómico que reage com a estrutura do aço, tornando-a mais frágil e promovendo um ataque intergranular, que conduz à formação de fissuras.

Compostos orgânicos

A presença de matéria orgânica é mais importante em agregados finos do que em grossos, já que os últimos lavam-se com maior facilidade.

A matéria orgânica que se encontra nos agregados compõe-se principalmente de húmus, que resulta da decomposição parcial, pelos microorganismos do solo, de detritos vegetais e animais. O húmus forma-se por um processo contínuo de decomposição e reconstrução, pelo que não é um composto com composição química constante. Os compostos predominantes são denominados ácidos húmicos, que são uma mistura de ácidos de peso molecular variável, mas não muito elevado e pouco solúveis em água. O ácido fulvo pertence a estes ácidos.

A matéria orgânica constituída pelos ácidos húmicos pode interferir no tempo de presa, retardando-a, e no endurecimento do cimento, reduzindo a resistência inicial do betão.
Os ácidos orgânicos podem combinar-se com o hidróxido de cálcio que é libertado pela hidratação dos componentes, o que resulta numa diminuição da solução ou podem ser adsorvidos pelas partículas de cimento; em ambos os casos retardam ou impendem a hidratação do cimento.

5.1.1 Apresentação e análise dos resultados

No Quadro 5 apresentam-se os resultados dos ensaios obtidos para as amostras de bagacina.

Quadro 5 **–** Resultados dos ensaios realizados nas bagacinas de acordo com algumas seções da norma EN 1744-1:2009 (Quadro 4). Legenda: P – Preta; V – Vermelha.

Ref^a	**Cor**	**Parâmetro**						
		Cloretos	**Sulfatos solúveis em água**	**Enxofre total**	**Sulfatos solúveis em ácido**	**Teor húmus**	**Solubilidade em água**	**Perda ao fogo**
		C	**SO_3 Solúvel**	**S**	**Teor Sulfato SO_3**		**WS**	
		(%)				**Ensaio**	**(%)**	
BG1	P	0,000	0,00	0,05	0,0	Negativo	0,00	-0,84
BG2	V	0,004	0,00	0,04	0,0	Negativo	0,00	0,12
BG3	P	0,012	0,00	0,05	0,8	Negativo	0,00	-0,47
BG4	P	0,001	0,01	0,05	0,7	Negativo	0,00	-0,70
BG5	V	0,000	0,01	0,07	0,1	Negativo	0,00	0,27
BG6	P	0,000	0,00	0,04	0,2	Negativo	0,00	-0,76
BG7	V	0,000	0,00	0,03	0,0	Negativo	0,00	0,06
BG8	P	0,000	0,00	0,05	0,2	Negativo	0,00	-0,34
BG9	V	0,001	0,00	0,06	0,0	Negativo	0,00	0,15
BG10	V	0,001	0,00	0,07	0,0	Negativo	0,00	0,18
BG11	V	0,000	0,01	0,02	0,1	Negativo	0,00	2,48
BG12	V	0,000	0,02	0,04	0,0	Negativo	0,00	3,41

No que concerne ao ensaio da determinação da presença potencial de húmus, de acordo com a secção 15.1 da norma EN 1744-1:2009, a execução prática consiste na comparação de cor da solução da amostra ensaiada com uma cor padrão (figura 3), salientando-se que, na prática, diferentes amostras podem resultar em tonalidades de cor diferentes. Na figura 3 apresentam-se exemplos amostras ensaiadas. De referir que o resultado deste ensaio foi negativo para todas as amostras (Quadro 5).

Figura 3 – Registos fotográficos do ensaio da presença potencial de húmus a exemplificar diferentes tonalidades.

Nas Figuras 4 e 5 representam-se graficamente os teores químicos apresentados no Quadro 5.

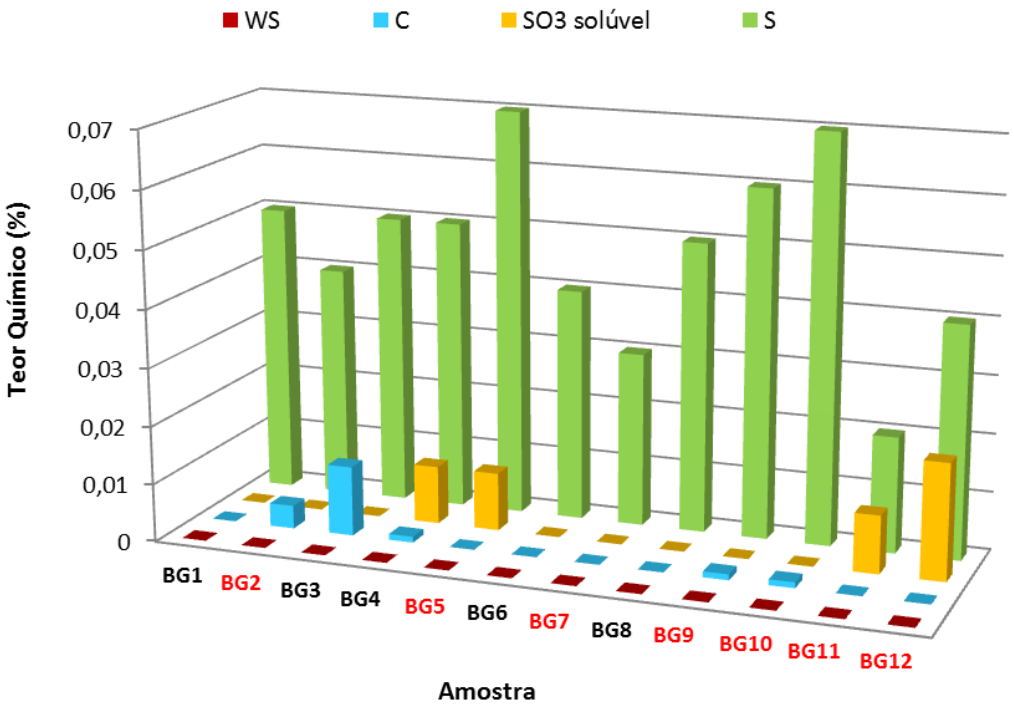

Figura 4 – Teores químicos determinados de acordo com a norma EN 1744-1:2009 para as amostras de bagacinas. WS – Solubilidade em água; C – Sais de cloretos; SO_3 solúvel – Sulfatos solúveis em água; S – Enxofre total.

Observando o gráfico da figura 4, podemos verificar que:

- Nenhuma das amostras ensaiadas apresentou solubilidade em água (WS);
- A amostra que apresentou um valor maior para o teor de sais de cloreto solúveis em água (C), foi a BG3, cujo local de recolha é próximo do mar;
- Apenas as amostras provenientes da Exploração do Italiano (S. Miguel) (BG4 e BG5) e da Ilha de Santa Maria (BG11 e BG12) apresentaram teores em SO_3 solúvel (sulfatos solúveis em água);
- De um modo genérico, todas as amostras ensaiadas apresentaram teores em enxofre total (S).

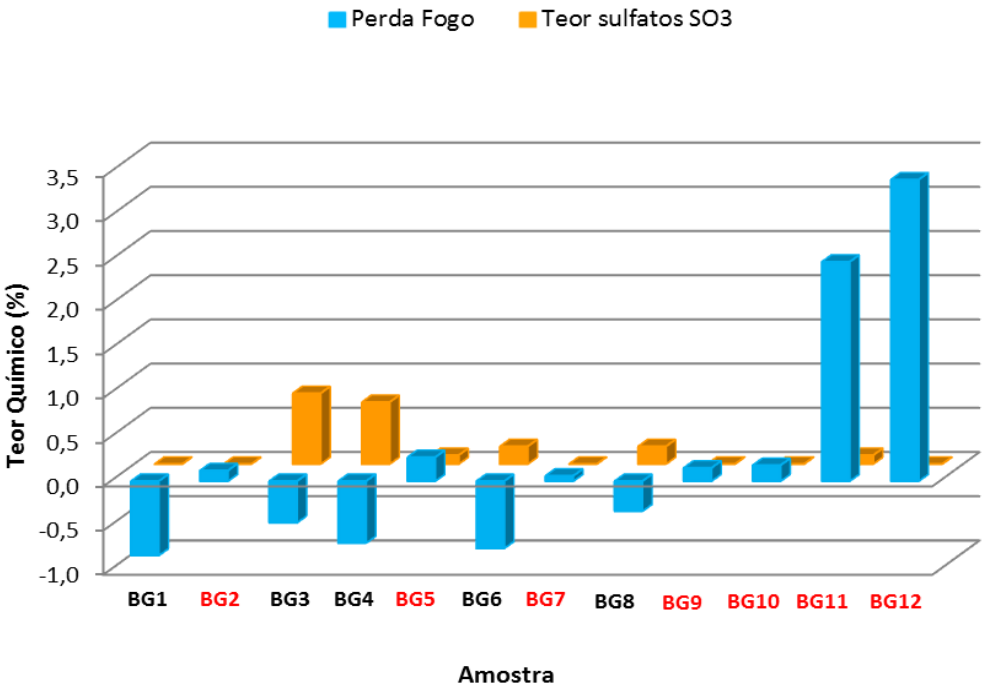

Figura 5 – Teores químicos determinados de acordo com a norma EN 1744-1:2009 para as amostras de bagacinas. Teor sulfatos SO_3 – Sulfatos solúveis em ácido e perda ao fogo.

Analisando o gráfico da figura 5, podemos concluir que:

- As amostras BG3 e BG4 apresentam teores em sulfato SO_3 (sulfatos solúveis em ácido) relativamente maiores do que as restantes amostras;
- Todas as bagacinas de cor preta apresentam valores de perda ao fogo negativos, ou seja, após o ensaio, verificou-se um aumento de massa;
- As amostras provenientes da Ilha de S. Maria apresentaram valores significativamente maiores, para o ensaio de perda ao fogo.

Salienta-se que verificou-se, para as amostras de bagacina de cor preta, um aumento de massa após a calcinação bem como uma alteração de cor, passando de cinza para vermelho (Figura 6).

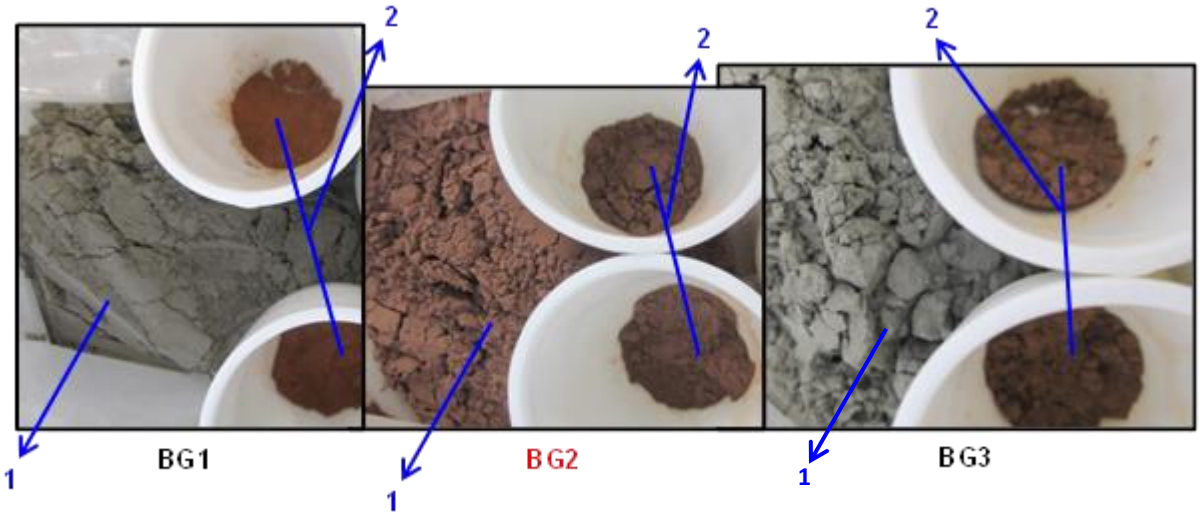

Figura 6 – Registos fotográficos das amostras de bagacinas antes (**1**) e depois (**2**) do ensaio de determinação da perda ao fogo, para as amostras: BG1 – bagacina preta; BG2 – bagacina vermelha e; BG3 – bagacina preta.

É de referir que durante a execução dos ensaios apresentados no Quadro 5, nomeadamente, em relação às filtrações do ensaio da determinação do teor em sulfatos, verificou-se que essas eram ligeiramente mais fáceis quando a amostra ensaiada era de cor vermelha, em comparação com as de cor preta.

De acordo com as normas de produto para agregados leves (Ponto D.1 do Anexo D das normas NP EN 13055-1:2005/AC:2010 e NP EN 13055-2:2011), os valores limites dos teores químicos são baseados em agregados de peso normal com uma baridade de aproximadamente 1500 kg/m^3 (1,50 Mg/m^3). Os teores químicos determinados, com base na norma EN 1744-1, são expressos em percentagem da massa. Nesse contexto, para os agregados leves, o valor do teor precisa de ser corrigido antes de ser comparado com um determinado valor limite, de modo a se considerar o baixo valor da baridade do agregado. Assim, para comparar os teores químicos de agregados leves determinados de acordo com a norma EN 1744-1, com valores limite, os teores químicos devem ser corrigidos de acordo com a equação [1].

$$V_C = V \times \frac{\rho}{1500} \qquad [1]$$

onde:

V_C – Valor comparativo do teor químico (%);
V – Valor do teor químico, determinado de acordo com a EN 1744-1 (%);
ρ - Baridade do agregado leve (kg/m^3) (determinada de acordo com a EN 1097-3);
1500 – Baridade de um agregado de peso normal (kg/m^3).

Tendo em consideração o descrito anteriormente e a título exemplificativo, no Quadro 6 apresentam-se os valores, expostos no Quadro 5, dos teores químicos corrigidos para a amostra BG12, utilizando a equação [1].

Quadro 6 – Teores químicos comparativos e baridade da amostra de agregado leve (BG12). Teores corrigidos de acordo com o Anexo D das normas NP EN 13055-1:2005/AC:2010 e NP EN 13055-2:2011.

Ref^a	Cor	Baridade	Teor químico comparativo						
			Cloretos	Sulfatos solúveis em água	Enxofre total	Sulfatos solúveis em ácido	Teor húmus	Solubilidade em água	Perda ao fogo
		ρ	C	SO_3 Solúvel	S	Teor Sulfato SO_3		WS	
		(kg/m^3)	(%)				Ensaio	(%)	
BG12	V	891	0,000	0,01	0,02	0,0	Negativo	0,00	2,03

Considerando os valores apresentados no Quadro 5 e comparando-os com os teores comparativos (Quadro 6) verifica-se que há diferenças significativa entre eles.

Perda ao Fogo

Conforme o descrito anteriormente, verificou-se que, para todas as bagacinas de cor preta, os valores determinados da perda ao fogo foram negativos e observou-se uma alteração de cor após o ensaio.
Com base na Nota 1 da secção 17.1 da norma EN 1744-1:2009, para os agregados que podem conter constituintes oxidáveis não voláteis, por exemplo as escórias de alto-forno, a perda ao fogo deve ser corrigida em conformidade com a secção 7.4 da norma NP EN 196-2:2006.

De acordo com ambas as normas (EN 1744-1 e EN 196-2), a perda ao fogo é determinada em atmosfera oxidante (ar), e ao efetuar-se a calcinação ao ar a uma temperatura elevada (cerca de 950ºC), o dióxido de carbono e a água são eliminados, bem como todos os elementos voláteis oxidáveis. Na norma EN 196-2 é apresentada uma correção do efeito dessa oxidação sobre a perda ao fogo. De acordo com aquela norma, o erro resultante da oxidação de alguns elementos é desprezável (por exemplo do ferro metálico, do ferro bivalente ou do manganês bivalente) e é somente aplicada a correção da oxidação dos sulfuretos (ião S^{2-}).
Assim, a correção devida à oxidação dos sulfuretos que poderá ocorrer na determinação da perda ao fogo é efetuada através da determinação do teor de sulfatos antes e depois da calcinação e com base nas seguintes equações:

SO_3 (final) – SO_3 (inicial) = SO_3 (proveniente da oxidação dos sulfuretos) [2]

Fixação de oxigénio = 0,8 x (SO_3 da oxidação dos sulfuretos) = correção [3]

Perda ao fogo corrigida = perda ao fogo bruta (L) + fixação de oxigênio [4]

Nesse contexto, efetuaram-se ensaios suplementares com o objetivo de corrigir os valores negativos determinados para a perda ao fogo das bagacinas pretas e compreender o comportamento distinto entre as amostras de cor diferente.

Correção da Perda ao Fogo

Com o objetivo de se proceder à correção da perda ao fogo de acordo com a secção 7.4 da norma NP EN 196-2:2006, em especial para as bagacinas de cor preta e, por outro lado, compreender o comportamento distinto entre as bagacinas de diferentes cores, foram selecionadas duas amostras: uma bagacina de cor preta (BG1) e outra de cor vermelha (BG2). Calcinou-se inicialmente uma quantidade significativa destas amostras (Quadro 7) e, posteriormente, procedeu-se à determinação dos sulfatos solúveis em ácido – Teor em sulfato (SO_3), de acordo com a secção 12 da norma EN 1744-1:2009 (Quadro 8).

Quadro 7 **–** Resultados da calcinação a 975ºC (secção 17 da EN 1744-1:2009). Legenda: P – Preta; V – Vermelha.

Refª	**Cor**	**Massa provete**	**Massa provete calcinado**	**Perda ao fogo**
		(g)		**(%)**
BG1	P	17,0102	17,1548	-0,85
BG2	V	17,0168	16,9959	0,12

Comparando os valores apresentados no Quadro 7 com os do Quadro 5, podemos verificar que são praticamente idênticos.

Quadro 8 **–** Resultados dos ensaios da determinação do teor em sulfatos solúveis em ácido (secção 12 da EN 1744-1:2009), nas amostras de bagacinas antes e após calcinação. Legenda: **P** – Preta; **V** – Vermelha.

Refª	**Cor**	**Sulfatos solúveis em ácido**	
		Teor em sulfato SO_3	
		Antes calcinação	**Após calcinação**
		(%)	
BG1	P	0,0	0,0
BG2	V	0,0	0,0

Analisando os resultados de ensaio apresentados no Quadro 8, podemos verificar que para ambas as bagacinas antes e depois de calcinadas, para além de se ter obtido valores iguais para o teor em sulfatos (SO_3) determinado de acordo com a secção 12 da norma EN 1744-1:2009, ambos foram nulos. Assim, ao aplicar as equações (2) e (3), com o objetivo de corrigir a perda ao fogo, o fator de correção resultante também é nulo.

Estudo temperatura

Com o objetivo de compreender a influência da temperatura nas amostras de bagacina preta, relativamente ao aumento de massa e alteração de cor, foram selecionadas duas amostras (BG1 e BG3) e efetuaram-se dois estudos suplementares:

1) Ensaio da determinação da perda ao fogo utilizando amostras previamente calcinadas (Quadro 9);
2) Ensaio da determinação da perda ao fogo a diferentes temperaturas (Quadro 10).

Quadro 9 – Resultados do ensaio da perda ao fogo (bagacinas pretas).

Refª	Calcinação nº	Massa provete	Massa provete calcinado	Perda ao fogo	Obs.
		(g)		(%)	
BG1	1	8,0086	8,0776	-0,84	Aumento de massa e alteração de cor após o ensaio
BG1′	2	8,0591	8,0608	-0,02	Sem alteração de massa significativa BG1′ = BG1(calcinada) (Nota 1)
BG1″	3	8,0222	8,0073	0,19	Diminuição de massa BG1″ = BG1′(calcinada) (Nota 1)
BG1‴	4	7,9980	8,0002	-0,03	Sem alteração de massa significativa BG1‴ = BG1″(calcinada) (Nota 1)
BG3	1	8,0016	8,0401	-0,48	Aumento de massa e alteração de cor após o ensaio
BG3′	2	8,0306	8,0314	-0,01	Sem alteração de massa significativa BG3′ = BG3(calcinada) (Nota 1).
BG3″	3	7,9583	7,9584	0,00	Sem alteração de massa BG3″ = BG3′(calcinada) (Nota 1).
BG3‴	4	7,9505	7,9510	-0,01	Sem alteração de massa significativa BG3‴ = BG3″(calcinada) (Nota 1).

Nota 1- Amostra utilizada no ensaio foi a que resultou da calcinação anterior

Com base nos resultados dos ensaios apresentados no Quadro 9, traçou-se o gráfico apresentado na Figura 7.

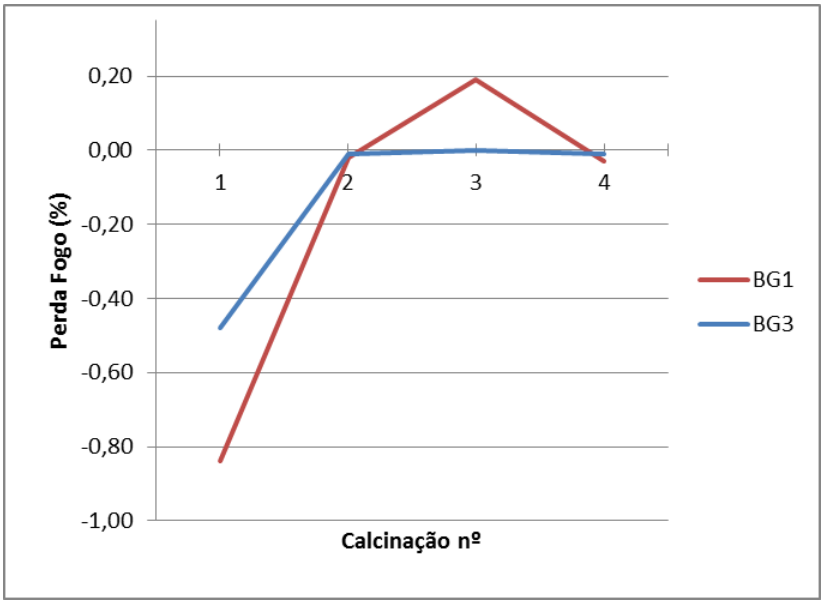

Figura 7 – Resultados de ensaio da determinação da perda ao fogo para amostras de bagacinas de cor preta sucessivamente calcinadas.

Analisando os resultados apresentados no Quadro 9 e na Figura 7, podemos verificar:

- Que para as bagacinas pretas ensaiadas (BG1 e BG3), observa-se apenas o aumento de massa na primeira calcinação e na segunda não há praticamente alteração de massa;
- Uma diminuição de massa na terceira calcinação consecutiva, para a BG1, enquanto para a BG3 não se observou alteração significativa de massa na segunda e seguintes calcinações consecutivas.

Quadro 10 – Resultados de ensaio para calcinações a diferentes temperaturas (bagacinas pretas). Legenda: √ – Com alteração de cor; X – Sem alteração de cor

Refª	Temperatura ensaio (ºC)	Perda ao fogo (%)	Obs.
BG1	975	-0,84	√
BG1	750	-0,70	√
BG1	550	-0,23	X
BG1	450	-0,12	X
BG3	975	-0,47	√
BG3	550	-0,33	X

Utilizando os valores apresentados no Quadro 10 traçou-se o gráfico apresentado na Figura 8. Nas Figuras 9 e 10 apresentam-se os registos fotográficos das amostras no início e no final dos ensaios realizados, onde se podem observar as diferentes tonalidades de cores, para diferentes condições de ensaio.

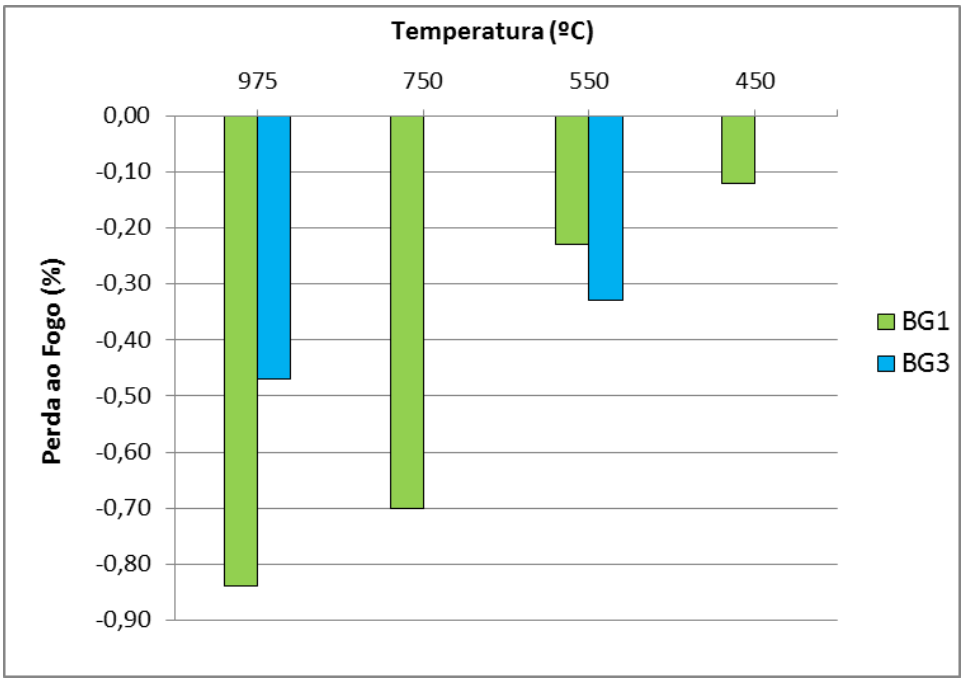

Figura 8 – Resultados de ensaio da determinação da perda ao fogo para amostras de BG1 e BG3 a diferentes temperaturas de calcinação.

Analisando o gráfico anterior, podemos concluir que para ambas as bagacinas ensaiadas, o aumento de massa após o ensaio aumenta com o aumento da temperatura de ensaio.

Figura 9 – Registos fotográficos da amostra no início e no fim do ensaio da perda ao fogo a diferentes temperaturas (BG1).

Figura 10 – Registos fotográficos da amostra no final do ensaio da perda ao fogo a diferentes temperaturas (BG3).

Com base nas Figuras 9 e 10, pode observar-se que a alteração de cor da amostra de cinza para vermelho ocorre apenas a partir de uma determinada temperatura de ensaio (≥ 750ºC – BG1).

6 RECOLHA DE RESULTADOS DE ENSAIOS EM BAGACINAS EFETUADOS PELO LREC

Relativamente a esta ação, existe para já uma pré-seleção dos documentos onde ocorrem estas informações, no entanto, estas ainda não foram extraídas dos mesmos, por forma a permitir a sua análise.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PRESPETIVAS FUTURAS

Tal como referido nos pontos anteriores, nesta fase do projeto já foram concluídos os ensaios de caracterização química, enquanto os de caracterização das propriedades geométricas, físicas e mecânicas ainda se encontram numa fase inicial. Deste modo, apenas foram apresentadas as conclusões referentes às propriedades químicas (as analisadas) destes materiais.

Assim, no que concerne aos teores químicos das amostras de bagacina ensaiadas de acordo com a norma europeia EN 1744-1:2009, verificou-se que nenhuma das amostras ensaiadas apresentou solubilidade em água (WS) e que todas as amostras apresentaram teores em enxofre total (S). Observou-se ainda que o ensaio da determinação da presença potencial de húmus foi negativo em todos os casos estudados.
Constatou-se também que todas as bagacinas de cor preta apresentaram valores de perda ao fogo negativos, ou seja, verificou-se um aumento de massa no final do ensaio. Para além do descrito anteriormente, observou-se também, para as bagacinas pretas, uma alteração de cor após o ensaio de perda ao fogo, passando de cinza para vermelho.

De acordo com ensaios complementares (secção 7.4 da norma NP EN 196-2), conclui-se que o aumento de massa verificado, provavelmente não será devido à formação de óxidos de sulfuretos durante o ensaio. Considera-se, antes, que este aumento poderá estar relacionado com a formação de outros óxidos não voláteis que não são desprezáveis, pelo menos no caso das amostras de bagacina preta ensaiadas. Verificou-se também que o aumento de massa da amostra após o ensaio é proporcional ao aumento de temperatura de ensaio. No entanto, somente a partir de uma determinada temperatura (≥ 750ºC) é que se observa a alteração de cor de cinza para vermelho.

Em relação às exigências das normas de produto para agregados leves (EN 13055-1 e EN 13055-2), apesar de serem especificados os requisitos químicos para os agregados, não são apresentados valores limites para estes requisitos.Nesse contexto, não se tiram conclusões sobre a grandeza dos valores dos teores químicos determinados no âmbito do projeto.

No entanto, salienta-se que quando se pretender comparar um teor químico de um agregado leve, determinado de acordo com a norma EN 1744-1, com um determinado valor limite, este teor deverá ser cprrigido, de modo a ter em consideração a baixa baridade do agregado.

Como perspetivas futuras importa compreender a influência da temperatura nas amostras de bagacina de cor preta, relativamente ao aumento de massa e alteração de cor de cinza para vermelho. De acordo com Fraga (1988) o mineral hematite (óxido de ferro (III) – Fe_2O_3) está presente nas amostras de bagacina de cor vermelha e ausente nas de cor preta.

Assim, procurar-se-á determinar para diferentes amostras de bagacina, antes e após a calcinação, o teor em óxido de ferro (III) de acordo com a secção 13.10 da norma EN 196-2, com o objetivo de confirmar se o aumento de massa observado após calcinação está relacionado com a formação de óxido de ferro.

REFERÊNCIAS

Amaral, P. e Malheiro, A. (2012) - Classificação Geológico-Geotécnica de Depósitos Vulcânicos – Proposta Qualitativa. Documento do LREC.

Diretiva 89/106/CEE do Conselho de 21 de Dezembro de 1988 – Produtos de Construção.

EN 1744-1:2009 – Test for chemical properties of aggregates. Part 1: Chemical analysis.

Fraga, C. (1988) – *Caracterização Geotécnica de Escórias Vulcânicas*. Tese de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa.

Fraga, C. (2009) – Especificações Técnicas para aplicação de bagacinas em Sub-bases de pavimentos rodoviários. Relatório do LREC 88/2009.

Malheiro, A., Sousa, J., Marques, F. e Sousa, D. (2010) – Contribution to geotechnical characterization of basaltic pyroclasts. Volcanic Rock Mechanics. *Rock Mechanics and Geo-Engineering in Volcanic Environments*. C. Olalla, L. Hernandez, J.Rodriguez-Losada, A. Perucho e J. Gonzalez-Gallego (eds).CRC Press, Taylor & Francis Group, Londres, pp 53-58.

NP EN 1097-3:2002 – Ensaios das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 2: Determinação da baridade e do volume de vazios.

NP EN 1097-6:2003/A1:2010 - Ensaios das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 6: Determinação da massa volúmica e da absorção de água.

NP EN 13055-1:2005/AC:2010 – Agregados leves. Parte 1: Agregados leves para betão, argamassas e caldas de injeção;

NP EN 13055-2:2011 – Agregados leves. Parte 2: Agregados leves para misturas betuminosas e tratamentos superficiais e para aplicações em camadas de materiais não ligados ou com ligantes hidráulicos.

NP EN 196-2:2006 – Métodos de ensaio de cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos.

Regulamento (EU) nº 305/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho de 9 de Março de 2011 - Condições harmonizadas para a comercialização dos produtos de construção.

Scmincke, H. (2006) – *Volcanism*. Springer, ISBN 3-540-43650, 324p.

Vallejo, L., Hijazo, T., Ferrer, M. e Seisdedos, J. (2006) – Caracterización geomecánica de los materiales volcânicos de Tenerife. Ed. Vallejo e Ferrer, Madrid 2006. Instituto Geológico y Minero de España, 147 p, ISBN 84-7840-639-5.