

## **2**

### **Revisão bibliográfica**

#### **2.1.**

##### **Compósitos com fibras vegetais**

##### **2.1.1.**

###### **Fibras vegetais como substituição ao amianto em fibrocimentos**

A primeira aplicação de fibras naturais em escala industrial foi a incorporação do mineral asbesto como reforço de matrizes à base de cimento. Desta forma surgiu o cimento-amianto, cujo processo de fabricação, patenteado em 1900 por Ludwig Hastchek, sofreu poucas alterações até as atuais linhas de produção destes componentes (Coutts 1988, Studinka 1989). O cimento-amianto tornou-se amplamente empregado por ser um material de baixo custo e de excepcional comportamento físico e mecânico.

Na década de 60, com o descobrimento das conseqüências à saúde decorrentes à exposição ao asbesto, principalmente durante sua extração e beneficiamento, iniciou-se um esforço mundial pela cessão de sua extração e, conseqüentemente, da produção de componentes derivados, como o cimento-amianto. Desta forma, há décadas o cimento-amianto encontra restrições ou tem seu emprego vetado em vários países do mundo.

Entretanto, antes da difusão dos problemas de saúde pública decorrentes da exposição ao asbesto, o emprego em larga escala de polpas celulósicas em fibrocimentos como substituição do amianto deu-se primeiramente no início da década de 40, intensificando-se após a II Guerra, devido à escassez mundial de amianto naquele período (Coutts 1988).

De acordo com Studinka (1989), desde 1976 uma vasta gama de fibras tem sido considerada na busca pela indústria de um material alternativo ao asbesto. Numa primeira etapa, os esforços se concentraram unicamente nas características das fibras, sendo consideradas as propriedades mecânicas, estabilidade química e dimensional e morfologia. Como conclusão, foi verificado que os compósitos reforçados pelas fibras consideradas não reproduziram as propriedades apresentadas pelo cimento-amianto, sendo estas obtidas apenas com a conjugação entre os diferentes tipos de reforço considerados. Além disso,

as fibras alternativas também apresentaram comportamento diferente durante o processo de produção, acarretando em compósitos com porosidade, estrutura e interação fibra-matriz diferentes das observadas no cimento amianto. Neste contexto, são apresentados os principais pontos negativos dos diferentes reforços alternativos empregados, sendo citados para o caso das fibras celulósicas a baixa resistência ao ataque alcalino e a higroscopia (Studinka 1989).

A constatação da impossibilidade de se obter compósitos com propriedades plenamente compatíveis às do cimento amianto através apenas da substituição do reforço reorientou os estudos de substituição do asbesto em fibrocimentos, que passaram a conjugar o emprego de fibras alternativas com modificações na matriz. Desta forma, busca-se minimizar os efeitos negativos decorrentes da incorporação das diferentes fibras, por exemplo, diminuindo a alcalinidade e melhorando a aderência interfacial para o caso das fibras celulósicas. As modificações nas propriedades da matriz e interface são obtidas principalmente através de modificações na constituição e nos procedimentos de cura (Studinka 1989).

Como resultado destes esforços, fibras celulósicas vêm sendo empregadas com sucesso na produção industrial de fibrocimentos desde o início da década de 80 (Coutts 1988). Entretanto, muito esforço ainda tem sido dedicado a características relacionadas à durabilidade destes compósitos, que são a motivação central de trabalhos recentes relatados na literatura (MacVicar et al. 1999, Kim et al. 1999, Blankenhorn et al. 1999, Fischer 2001).

### **2.1.2.**

#### **Propriedades mecânicas dos fibrocimentos comerciais**

Uma vez que o emprego do reforço vegetal como reforço de matrizes cimentícias tem por objetivo a obtenção de um material alternativo ao cimento amianto, é importante que sejam discutidas algumas das propriedades apresentadas por este último de forma a fornecer parâmetros comparativos para os materiais alternativos estudados. De acordo com as normas sobre fibrocimentos, a aplicação dos materiais obtidos de diferentes composições de matriz e reforço, bem como diferentes métodos de produção, é definida, em parte, com base nas características mecânicas apresentadas pelo material (ASTM C-1185 1999, ASTM C-1186 1999, AS-2908.2 1992, EN-12467 2000).

Assim, são discutidos alguns pontos destas normas apontando os limites entre as diferentes aplicações práticas dos compósitos. Além disso, são apresentadas propriedades mecânicas de compósitos cimentícios produzidos em escala industrial e comercializados em diferentes regiões do mundo. Os compósitos considerados são, na maioria dos casos, produzidos pelo processo de Hatschek e empregam como reforço fibras de asbesto, celulósicas e sintéticas.

### **2.1.2.1. Normatização dos fibrocimentos**

De forma genérica, os fibrocimentos empregados na construção civil podem ser divididos em dois grupos principais: as placas corrugadas empregadas como cobertura e as placas planas, que geralmente são empregadas como painéis de vedação. Além disso, pequenas placas planas também podem ser empregadas na composição de coberturas, como especificado na ASTM C-1225 (2000).

As placas corrugadas são produzidas em tamanhos e seções transversais diversas, sendo classificadas em função destas características geométricas. Já a classificação das placas planas considera como parâmetro principal a resistência à flexão. Os requisitos para a aplicação destas placas planas são discutidos nas normas americanas ASTM C-1185 (1999) e C-1186 (1999), australiana AS 2908.2 (1992) e europeia EN 12467 (2000), que são bastante semelhantes no que diz respeito aos parâmetros empregados na classificação dos compósitos.

Primeiramente é feita uma classificação quanto às condições de emprego destes materiais levando-se em conta as condições ambientais a que serão expostos. Assim, têm-se os três tipos de material considerados na AS 2908.2 (1992) e EN 12467 (2000): A, B e C; com o compósito tipo A sendo aquele submetido a ambiente externo agressivo, com intensa insolação, chuva e congelamento, o tipo B sendo submetido ao ambiente externo, porém menos agressivo, e o tipo C são os painéis de vedação empregados em interiores. A norma americana só considera dois tipos de material nesta classificação, os empregados em ambiente externo e aqueles empregados internamente (ASTM C-1186 1999). Os diferentes tipos de material são então separados em classes de acordo com a resistência mecânica. Nos casos dos materiais de aplicação externa, os limites estabelecidos para a resistência à flexão se dão a partir de testes realizados com espécimes saturados, enquanto que para os materiais de

aplicação interna estes limites são definidos com espécimes em equilíbrio (submetidos a umidade e temperatura de cerca de 60% e 23° C, respectivamente). A Tabela 1 mostra os limites mínimos de resistência à flexão definidos na ASTM C-1186 (1999) e AS 2908.2 (1992). Além dos limites mínimos resistência dispostos na Tabela 1, é ressaltado nas normas que, nos casos onde são empregados valores obtidos de testes com espécimes saturados, estes não devem ser menores que 50% dos valores obtidos de testes com compósitos em condição de equilíbrio.

Tabela 1: Limites mínimos de resistência à flexão especificados por norma para placas planas de fibrocimentos

classe dos compósitos	Tipos A e B (saturados) MPa	Tipo C (equilíbrio) MPa
I	4,0	4,0
II	7,0	10,0
III	13,0	16,0
IV	18,0	22,0

A ampla faixa de resistência que abrange os quatro tipos de compósitos considerados leva em consideração as condições diversas de carregamento às quais estes materiais podem ser submetidos, desde aquelas decorrentes do manuseio e instalação dos componentes até cargas acidentais de magnitude considerável. Já no emprego de pequenas peças planas que podem ser empregadas na composição da cobertura, o carregamento às quais as peças são submetidas decorre principalmente durante o manuseio e instalação. Assim, para estes componentes é definido um limite mínimo único para a resistência à flexão, 5,5 MPa, que deve ser determinado com espécimes saturados testados segundo sua direção principal (ASTM C-1225 2000).

### 2.1.2.2.

#### Propriedades dos fibrocimentos comerciais

Alguns estudos com fibrocimentos reforçados por polpas celulósicas relatados na literatura empregam compósitos produzidos em escala industrial. As propriedades destes materiais são sumarizadas na Tabela 2, onde são consideradas propriedades mecânicas determinadas segundo a direção principal dos espécimes.

Além dos dados apresentados na Tabela 2, os compósitos produzidos na Nova Zelândia estudados por <sup>a</sup>Sharman e Vautier (1986) apresentam resistência

à tração de 15 MPa (carregamento aplicado na direção principal). No caso de compósitos com 8% de polpas celulósicas com matriz composta por partes iguais de cimento e microssílica, a resistência à tração é de 6 MPa.

Os compósitos comerciais citados por <sup>b</sup>Coutts (1988) foram produzidos por indústria australiana, com os valores de resistência e módulo de elasticidade na Tabela 2 tendo sido obtidos com espécimes testados em condição de equilíbrio. No caso dos espécimes testados segundo a direção secundária, as resistências das placas *Hardiflex II* e *Compressed Sheet II* são, respectivamente, 12 MPa e 22,1 MPa.

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas de compósitos comerciais

Descrição básica dos compósitos	Prop. Mecânicas		Prop. Físicas			Ref.
	MOR (MPa)	MOE (GPa)	Por. (%)	Abs. (%)	Dens. (kg/m <sup>3</sup> )	
• cura normal com 12% asbestos, matriz: cim./silica=1:0.2	30	*	*	*	*	a
• compósito polpa celulósica ( <i>Hardiflex II</i> )	24.0	*	*	30.31	1400	b
• comp. polpa celulósica. ( <i>Comp. Sheet II</i> )	29.4	*	*	18.6	1620	
• 8% polpas celulósicas, cim./silica=1:0.4	44.9	*	*	*	1300	c
• cimento-amianto	22.0	*	*	*	*	
• cura normal 8% polpas celulósicas	16.4	10.9	*	*	1770	d
• autoclave 8% polpas celulósicas, matriz:cim./silica=1:1	23.0	13.2	*	*	1610	
• cura normal 8% polpas cel./PVA=1:1	28.6	16.0	*	*	*	e
• autoclave 8% polpas celulósicas, matriz:cim./silica=1:1	17.6	7.6	*	*	*	
• autoclave 8% asbestos, matriz:cim./silica=1:0.4	*	*	25.2	22.2	1800	f

No estudo de <sup>c</sup>Fördös (1988), as características dos compósitos industriais são comparadas àquelas dos compósitos produzidos em laboratório. A alta resistência à flexão, 45 MPa, é relacionada a compósitos testados secos, sendo 23 MPa o valor correspondente para espécimes saturados. Nestes compósitos é aplicada alta tensão de compactação, 23 MPa, o que deve ser em parte a razão para os níveis de resistência apresentados. Além de testar compósitos celulósicos com diferentes constituições, <sup>c</sup>Fördös (1988) relata também as propriedades do cimento-amianto, sendo mostrado que suas propriedades mecânicas não dependem das condições de umidade dos espécimes e que 20 anos de envelhecimento natural foram responsáveis por aumentar em cerca de 20% sua resistência e em 30% sua rigidez.

<sup>d</sup>Akers e Studinka (1989) e <sup>d</sup>Bentur e Akers (1989a e 1989b) relatam o estudo de compósitos submetidos à cura normal produzidos na Suíça e à cura acelerada em autoclave produzidos na África do Sul. Compósitos similares foram empregados por <sup>e</sup>Akers et al. (1989), <sup>e</sup>Tait e Akers (1989) e <sup>e</sup>Pirie et al. (1990), com os compósitos produzidos na Suíça sendo compostos por reforço misto com iguais proporções de polpas celulósicas e fibras de PVA.

Por sua vez, compósitos com reforços celulósicos produzidos por indústria canadense foram empregados nos estudos de <sup>f</sup>MacVicar et al. (1999). A densidade descrita na tabela é referente a espécimes saturados, com o valor para o material seco sendo 1400 kg/m<sup>3</sup>.

Além dos dados da Tabela 2, pode-se citar ainda os compósitos com polpas celulósicas relatados por Harper (1982) e produzidos por indústria inglesa. As diferentes composições citadas pelo autor referem-se a compósitos empregados em diferentes aplicações, desde painéis de vedação até placas para rebaixamento de teto, compreendendo resistências à flexão entre 2 e 17 MPa e densidades entre 450 e 1200 kg/m<sup>3</sup>.

Na comparação entre as propriedades dos compósitos produzidos em laboratório pelo método de Hatschek modificado e os materiais comerciais citados na Tabela 2, deve-se considerar que o processo industrial resulta em compósitos onde as fibras apresentam forte tendência a se alinharem segundo a direção de produção das placas (Mai et al. 1983). Desta forma, os compósitos comerciais são transversalmente ortotrópicos (propriedades diferentes segundo duas direções principais perpendiculares), enquanto que os produzidos em laboratório podem ser assumidos isotrópicos, com as propriedades sendo independentes da direção segundo a qual são estabelecidas no plano da placa.

### **2.1.3.**

#### **Compósitos com reforços celulósicos segundo diferentes procedimentos de produção**

Paralelamente ao estudo do emprego de reforços celulósicos para aplicação industrial, estudos acerca do emprego de fibras vegetais em fibrocimentos para produção de componentes de construção de baixo custo e baixo consumo de energia também têm sido amplamente divulgados nas últimas décadas (Mansur e Aziz 1981, Gram et al. 1984, Aziz et al. 1984, Bentur e Mindess 1990, Soroushian e Marikunte 1994, Do e Lien 1995, Aggarwal 1995).

Os primeiros experimentos usando fibras vegetais como reforço em fibrocimentos no Brasil foram realizados por Ghavami e Hombeck (1982 e 1984).

empregando fibras de coco. Desde então, grande enfoque tem sido dado ao estudo destas fibras (Toledo Filho 1997, Toledo Filho et al. 1999 e 2000, Agopyan 1993, John e Agopyan 1993, Ghavami e Rodrigues 2000 e 2002, Rodrigues et al. 2000).

Considerando a grande disponibilidade no Brasil de plantas que podem ser empregadas como fonte de fibras para a produção de fibrocimentos, Savastano Jr e Pimentel (2000) estudaram a viabilidade do aproveitamento de mais de 20 tipos de resíduos agrícolas e agroindustriais concluindo que, além das fibras de sisal e coco, as de malva e banana, além do rejeito de polpa de eucalipto também têm potencial (propriedades físicas e mecânicas satisfatórias, disponibilidade e preço) para aplicação na produção de componentes para construção civil no Brasil.

Nos trabalhos supracitados, a produção dos compósitos se dá, de maneira geral, através da adição de cerca de 3% de reforço (em volume) à argamassa de cimento empregando-se mistura convencional manual ou em argamassadeira, sendo o reforço incorporado à mistura na forma de macrofibras curtas com cerca de 3 cm de comprimento. Como resultado, o compósito apresenta maior ductilidade que a matriz plena, não ocorrendo a falha brusca característica dos materiais frágeis. Isto porque, a partir do trincamento da matriz, as fibras passam a fazer a ligação entre as superfícies fraturadas e a energia de fratura é absorvida pela falha e arrancamento das fibras.

Apesar da maior tenacidade, a adição de reforço não representa ganho significativo na resistência dos compósitos à tração e flexão e, no caso do comportamento à compressão, a adição das fibras vegetais acarreta queda substancial na resistência, como observado em Toledo Filho et al. (1999). As características do comportamento mecânico destes compósitos produzidos através de mistura convencional têm origem na porosidade adicional incorporada à matriz com a inclusão do reforço (Bentur e Mindess 1990).

A comparação entre estudos a respeito da região de interface entre matriz e reforço permite concluir que certas características desta região são responsáveis pela grande diferença no comportamento mecânico e físico entre os compósitos com fibras vegetais, produzidos por mistura convencional, e aqueles produzidos pelo processo de Hatschek (Savastano Jr e Agopyan 1994 e 1999, Coutts 1987). Junto a estes estudos deve-se considerar a alta capacidade higroscópica das fibras vegetais, que uma vez misturada à matriz de cimento, dá origem a dois fenômenos. Primeiramente, a absorção de água pelas fibras ao drenar a água de amassamento, gera uma região de alto teor a/c ao redor do

reforço culminando em uma região mais porosa após a hidratação do cimento. Além disso, devido à absorção de água as fibras se expandem e, com a perda de água durante a cura, elas se retraem, descolando-se da matriz e causando microfissuração na zona interfacial (fenômeno que também ocorre nos compósitos de solo reforçados por sisal, como relatado por Ghavami et al. 1999).

Savastano Jr. e Agopyan (1994 e 1999) analisaram a zona interfacial de pastas de cimento reforçadas com fibras vegetais e verificaram que os dois fenômenos citados acima acarretam a formação de uma zona interfacial rica em descontinuidades e em hidróxido de cálcio, CH, produto de hidratação do cimento que contribui pouco para a resistência mecânica. Portanto, a zona interfacial é tal que não favorece a transferência de tensões entre a matriz e o reforço. O alto teor de poros na interface, além de comprometer o desempenho mecânico, também influencia negativamente nas características de durabilidade, uma vez que favorece o transporte de fluidos no compósito (Gram et al. 1984, Bentur e Mindess 1990).

Coutts (1987) também analisou a região interfacial de pastas de cimento com reforço vegetal. Entretanto, a moldagem dos compósitos deu-se pela aplicação de vácuo e compactação, que simula em escala laboratorial o processo de produção do cimento-amianto desenvolvido por Hatschek. Além disso, foram empregadas polpas de madeira ao invés das macrofibras utilizadas por Savastano Jr. e Agopyan (1994 e 1999). As fibras vegetais, além de higroscópicas, são compressíveis. Uma vez que mais de 50% da capacidade higroscópica age nos primeiros 15 minutos de contato com a água (Savastano Jr e Pimentel 1999 e Savastano Jr e Agopyan 1999, Toledo Filho et al. 2000) a compactação age retirando boa parte da água absorvida pelas fibras, além de comprimi-las. Após a compactação, ao voltar para sua forma tubular original, as fibras atuam com esponja drenando a água remanescente na interface e diminuindo a porosidade da zona interfacial. A retirada da água por compactação também evita a expansão volumétrica das fibras, impedindo seu descolamento da matriz. Como resultado deste processo, Coutts (1987) salienta que os compósitos com polpas celulósicas apresentam uma região interfacial mais densa e sem a concentração de cristais de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

A menor incidência de descontinuidades na região de interface entre a matriz e o reforço dá origem a compósitos de desempenho marcadamente melhor que o apresentado pelos compósitos com macrofibras curtas produzidos por mistura convencional. Podem ser encontrados na literatura uma vasta gama de artigos relatando as propriedades físicas e mecânicas de compósitos

produzidos pelo processo de Hatschek modificado (escala laboratorial do processo industrial). Nestes trabalhos são empregadas polpas obtidas por diferentes processos e oriundas diferentes fontes vegetais (Coutts e Ridikas 1982, Coutts 1984, 1986, 1989, Coutts e Warden 1985, 1987, 1990, 1992, Coutts e Kightly 1984, Fördös 1986 e 1988, Coutts e Tobias 1994, Zhu et al. 1994, Marikunte e Soroushian 1994, Soroushian et al. 1994, Coutts e Ni 1995, Kim et al. 1999, Savastano et al. 2000, 2001 e 2003, dos Anjos 2002).

#### **2.1.4.**

#### **Especificidades do comportamento mecânico dos compósitos com fibras celulósicas produzidos pelo processo de Hatschek**

##### **2.1.4.1.**

##### **Aderência interfacial no cimento-amianto e nos compósitos com reforço celulósico**

Os mecanismos de absorção de energia e a falha dos compósitos cimentícios na flexão, são governados pelas propriedades das fibras e da aderência interfacial. De acordo com Akers e Garrett (1983a), a afinidade entre as fibras de asbesto e o cimento é um dos fatores fundamentais para as propriedades físicas e mecânicas do compósito resultante, além de proporcionar sua produção pelo processo de Hatschek (inspirado no processo de produção de papel) sem maiores dificuldades. No cimento-amianto, a aderência tem natureza química e/ou mecânica, sendo constatado em componentes em uso por mais de cinquenta anos a reação entre o  $\text{Ca(OH)}_2$  e as fibras de amianto crisotila (Akers e Garrett 1983a).

Um dos mecanismos de aderência interfacial relatado em Akers e Garrett (1983a) é o interaplacamento entre as fibras e os produtos de hidratação do cimento, sendo este o responsável por uma maior aderência em compósitos curados em água que aqueles expostos ao ar. A tensão de aderência depende principalmente das características da matriz, sendo só parcialmente sensível às dimensões das fibras (Akers e Garrett 1983b). A influência da constituição da matriz na aderência foi observada por Akers e Garrett (1983c) em ensaios de arrancamento em cimento-amianto, com a aderência aumentando com a área de superfície específica do cimento empregado na matriz (melhor hidratação, maior aderência).

O enfoque nas características de aderência como forma de se obter compósitos com determinadas propriedades deve considerar as características

da interface na ductilidade do compósito. Se por um lado uma forte aderência interfacial promove maior resistência através do emprego mais efetivo do reforço, favorecendo a falha pela ruptura das fibras, por outro uma aderência mais fraca favorece a absorção de energia, uma vez que possibilita a deflexão da trinca através da delaminação da interface e aumenta a energia absorvida durante o arrancamento (Akers e Garrett 1983a).

Assim como no cimento-amianto, nos compósitos com polpas celulósicas a aderência também se estabelece química e mecanicamente. As duas formas são quantificadas como aderência friccional,  $\tau$ , e energia química de descolamento,  $G_d$  (Coutts e Kightly 1984), cujos valores considerados por Kim et al. (1999) são 0,8 MPa e 3 J/m<sup>2</sup>, respectivamente. Nos compósitos com polpas celulósicas, a determinação experimental da tensão de aderência apresenta dificuldades práticas, como o comprimento relativamente pequeno das fibras que impossibilita a realização de ensaios de arrancamento direto, e a susceptibilidade das fibras à condição de umidade, cuja variação pode promover profundas modificações nas características da interface (Adoniram et al. 1979, Mai et al. 1983, Coutts e Kightly 1984). Ao contrário dos compósitos com reforço celulósico, no cimento-amianto não há variação da resistência com a condição de umidade do espécime, como mostrado por Fördös (1988).

Através de arrancamento de macrofibras de sisal com cerca de 10 mm, Morrissey et al. (1985) determinou a tensão de aderência como sendo da ordem de 10 MPa, correspondendo a um comprimento crítico das fibras de cerca de 30 mm. Entretanto, é observado que a resistência ao arrancamento não é proporcional ao comprimento das fibras, mas dominada por resistências locais ao longo da interface (pontos de ancoragem) que em alguns casos são responsáveis pela falha das fibras antes do arrancamento. Desta forma, o comprimento crítico determinado não se relaciona a uma tensão de aderência crítica uniformemente distribuída na interface, mas corresponde ao comprimento acerca do qual a probabilidade da ocorrência de pontos de ancoragem local se torna alta (Morrissey et al. 1985).

Por outro lado, a regressão linear de dados experimentais do MOR leva a valores de aderência da ordem de 0,35 a 0,45 MPa (Bentur e Mindess 1990). Comparados à aderência de 10 MPa obtida por Morrissey et al. (1985), a faixa de valores citada por Bentur e Mindess (1990) reflete uma configuração mais realista das fibras no compósito, considerando o comprimento e a distribuição aleatória. Estes valores de aderência correspondem a um comprimento crítico da ordem de 20 mm e, para o caso de fibras Kraft *p. radiatta*, este é de cerca de 18

a 23 mm (Morrissey et al. 1985). Desta forma, a falha dos compósitos sempre se daria pelo arrancamento das fibras, uma vez que as fibras nas polpas celulósicas apresentam comprimentos da ordem de 2 mm (Coutts 1988). Entretanto, devido à possibilidade da existência de pontos de ancoragem na interface, é observado que a falha dos compósitos decorre da combinação entre arrancamento e falha das fibras (Coutts e Kightly 1982 e 1984, Morrissey et al. 1985).

#### **2.1.4.2.**

##### **Cura em autoclave**

Além das características gerais da hidratação de materiais cimentícios submetidos à cura convencional, a cura em autoclave apresenta dois aspectos específicos (Taylor 1992):

- Sem a quantidade suficiente de sílica ativa, o C-S-H tende a ser substituído pela forma cristalina  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratado, cuja estrutura é diversa da do C-S-H, representando um produto poroso e de baixa resistência mecânica.
- O processo de cura em autoclave possibilita o emprego de uma gama maior de materiais pozolânicos; inclusive sílica cristalina, desde que suficientemente pulverizada, como avaliado nos trabalhos de Klimesch e Ray (1996, 1997a, 1997b).

De acordo com Taylor (1992), na ausência de sílica reativa suficiente, os produtos de hidratação apresentam razão Ca/Si da ordem de 2, característico da fase  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratado. Na presença de quantidade suficiente de sílica, ocorre a reação pozolânica. O consumo da portlandita evita a formação do  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hidratado, dando origem a C-S-H com razão Ca/Si da ordem de 0,9-1,0 que tende a se cristalizar em tobermorita. No processo de autoclave, a obtenção da resistência ótima relaciona-se a um grau de cristalização ótimo, que depende do tempo e temperatura empregados no processo. Este grau de cristalização ótimo, além de resultar em melhores características de resistência, diminui a retração e aumenta a resistência a ataques químicos. Em termos práticos a cura acelerada de materiais cimentícios em autoclave é feita geralmente a cerca de 175° C, correspondendo a uma pressão autógena de cerca de 1 MPa, sendo necessário um período de pré-cura para que o material apresente uma resistência preliminar quando do início do processo acelerado.

As análises microestruturais realizadas por Akers e Studinka (1989) e Bentur e Akers (1989a e 1989b) com compósitos cimentícios reforçados por polpas celulósicas mostram que, após envelhecimento, os materiais submetidos à cura convencional apresentam região interfacial rica em microfissuras, sendo observado, além disso, que houve migração de produtos de hidratação para o interior das fibras durante o processo de envelhecimento. Nos compósitos curados em autoclave, não foi observada a migração dos produtos de hidratação e a região interfacial apresenta menor ocorrência de microfissuras. Mai et al. (1983) apontam a cura em autoclave como parte fundamental do processo para obtenção de matrizes com propriedades ótimas nos compósitos com polpas celulósicas, possibilitando a inclusão de altos teores de material pozolânico.

#### **2.1.4.3. Efeito saturação**

Uma das dificuldades para o modelamento das propriedades mecânicas dos compósitos com fibras vegetais tem origem em sua forte dependência das condições de umidade. Na condição saturada, os compósitos apresentam resistência inferior e absorção de energia superior às dos compósitos testados secos ou em condição de equilíbrio (Mai et al. 1983, Coutts e Kightly 1984, Akers et al. 1989, Tait e Akers 1989, Soroushian et al. 1994). Esta característica dos compósitos é em parte explicada com base no comportamento do reforço celulósico sob diferentes condições de umidade. Embora a resistência à tração das fibras não varie em função da condição de umidade, a rigidez é cerca de dez vezes maior no estado seco que no saturado (Coutts e Kightly 1984). Se a variação da rigidez das fibras com a condição de umidade fosse a única causa das variações nas propriedades mecânicas dos compósitos, o aumento na umidade acarretaria decréscimo no MOE conjugado ao aumento na absorção de energia, sem variações significativas na resistência. Entretanto, este não é o comportamento observado experimentalmente.

A queda na resistência do compósito com o aumento da umidade dá-se em decorrência de modificações na aderência interfacial. De acordo com Coutts e Kightly (1984) existe uma interação química entre fibra e matriz, com grupos covalentes de hidroxilas da celulose (C-OH) ligando-se aos grupos hidroxilas da matriz (Ca-OH, Si-OH, Al-OH e Fe-OH) através de pontes de hidrogênio. No compósito em estado seco, as pontes de hidrogênio são responsáveis por efetiva transferência de tensões entre a matriz fissurada e as fibras, resultando

em maior resistência e menor ductilidade. A falha dos compósitos nestas condições se dá tanto devido à falha quanto ao arrancamento das fibras (Coutts e Kightly 1984, Akers et al. 1989, Tait e Akers 1989). No compósito saturado, moléculas de água se inserem entre os grupos hidroxila da matriz e das fibras destruindo a ligação química entre as duas fases do compósito, reduzindo a aderência e, conseqüentemente, a resistência. Por outro lado, a absorção de água pelas fibras faz com que estas se expandam aumentando a aderência mecânica entre fibras e matriz e aumentando a absorção de energia durante o arrancamento, principal mecanismo de absorção de energia na fase pós-pico (Coutts e Kightly 1984, Tait e Akers 1989).

Considerando compósitos testados em condição de equilíbrio (armazenados em ambiente com umidade de 60% e temperatura de 23° C), é observado que a resistência mecânica é da mesma ordem daquela apresentada por compósitos secos em estufa. Entretanto, a absorção de energia é mais relacionada àquela dos compósitos saturados (Coutts e Kightly 1984).

Outro aspecto importante da influência da água no comportamento mecânico dos compósitos com reforços celulósicos é que os efeitos são reversíveis. Uma vez que o material é seco após estar saturado, ele recupera as características mecânicas mostradas quando em estado seco (Mai et al. 1983).

Pelos resultados de Soroushian et al. (1994), observa-se que as condições de umidade exercem menor influencia em compósitos submetidos à cura em autoclave e com adição de 30% de microssílica, o que provavelmente se dá em decorrência de uma região interfacial mais compacta. Desta forma, tanto a busca por uma menor susceptibilidade à umidade quanto por melhores características de durabilidade passam pela melhoria nas características da interface.

### **2.1.5.**

#### **Durabilidade de compósitos à base de cimento com reforço vegetal**

A médio-longo prazo, a capacidade de absorção de energia adquirida pela matriz à base de cimento devido à inclusão de fibras vegetais não se mantém e com o tempo os compósitos voltam a apresentar a falha brusca característica dos materiais frágeis, sendo esta queda na tenacidade do compósito decorrente da degradação do reforço e da interface. Neste item são abordados os mecanismos de degradação dos CC com reforços celulósicos, as formas para melhoria da durabilidade, os procedimentos experimentais e alguns critérios e métodos de avaliação das características de durabilidade.

A determinação dos mecanismos degradantes dos compósitos com reforços celulósicos é essencial tanto para o desenvolvimento de técnicas para a melhoria da durabilidade quanto para a criação de metodologias de envelhecimento acelerado e sua correlação com o processo natural. Canovas et al. (1990) enumeram diversos fatores de degradação nos compósitos com fibras celulósicas:

- Ciclos de chuva e insolação que causam abrasão na interface devido aos diferentes coeficientes de expansão das fibras e da matriz;
- Reação entre os álcalis de cimento, em solução na água armazenada nos poros da matriz, com componentes das macrofibras causando dissolução da lignina e da hemicelulose;
- Variações dimensionais das fibras e da matriz devido a mudanças no ambiente ao qual o compósito está submetido causando microfissuração na matriz e na interface;
- Altas temperaturas, que produzem modificações estruturais na cadeia polimérica da celulose deixando as fibras mais porosas e com maior capacidade de absorção;
- Radiação solar que causa deterioração das camadas externas das fibras, bem como redução gradativa no grau de polimerização da cadeia celulósica.

Dentre estas, as causas mais marcantes da degradação dos compósitos são a abrasão da interface fibra/matriz devido aos ciclos de molhagem e secagem e a dissolução de produtos das macrofibras nas reações com os álcalis de cimento. Além destas, Soroushian e Marikunte (1994) citam ainda a migração dos produtos de hidratação do cimento para o interior das fibras (que têm forma tubular oca) causando sua petrificação.

A análise dos mecanismos de degradação de compósitos de argamassa de cimento reforçados por macrofibras de sisal e coco e produzidos por método de mistura convencional foi realizada por Toledo Filho et al. (2000), sendo constatada, por análise microestrutural, a migração de produtos de hidratação de cimento para o interior do reforço causando sua mineralização e a conseqüente perda de tenacidade do compósito. Neste estudo, a degradação das macrofibras em soluções alcalinas também foi observada. Em ambiente externo, a degradação dos compósitos torna-se mais crítica devido à variação de temperatura e umidade, que aceleram o transporte de produtos de hidratação do

cimento para o reforço, bem como sua decomposição pelos álcalis, além de causar deterioração da interface fibra/matriz devido a variações dimensionais (Soroushian e Marikunte 1994).

Considerando-se os mecanismos principais de deterioração do reforço celulósico e do compósito, um deles passa a não ter significância quando se utiliza o processo de Hatschek em compósitos reforçados por polpas celulósicas. A maior densidade obtida por este processo de moldagem reduz a quantidade de poros com solução alcalina. Além disso, o processo de polpação e refino reduz as macrofibras a fibras de celulose com relativa pureza eliminando os componentes menos resistentes, como a lignina e a hemicelulose. Portanto, nesses compósitos é esperado que o ataque alcalino (que causa dissolução destes componentes) não seja tão significativo quanto nos compósitos produzidos por mistura convencional e reforçados por macrofibras. Entretanto, a mineralização do reforço e a deterioração da aderência são mecanismos que continuam tendo relevância no processo de degradação dos compósitos.

A partir da determinação dos mecanismos de degradação dos fibrocimentos com reforços celulósicos, diferentes procedimentos têm sido empregados visando melhorar suas características de durabilidade, sendo mais freqüentemente relatado na literatura a modificação da matriz para obter menor alcalinidade e cura dos compósitos com autoclave ou carbonatação. A eficácia destes procedimentos tem sido avaliada através de características físicas, químicas, mecânicas e microestruturais de compósitos submetidos a diferentes condições de envelhecimento natural e acelerado.

Nos trabalhos de Toledo Filho et al. (2000, 2003) com argamassa de cimento reforçada por macrofibras de sisal e coco, a conjugação entre o pré-tratamento do reforço através de imersão em solução com microssilica, a carbonatação acelerada por exposição ao CO<sub>2</sub> e a substituição parcial de cimento por 10% (em massa) de microssilica, resultou em compósitos cujas propriedades mecânicas sofreram pouca variação após processos de envelhecimento natural (ambiente de laboratório e externo) e acelerado. Neste caso foram empregados ciclos de molhagem e secagem estabelecidos com base nos prazos de saturação e drenagem dos compósitos em ambiente laboratorial sem relação direta com as condições do ambiente externo ao qual os compósitos ficaram expostos.

Akers e Studinka (1989) e Bentur e Akers (1989a e 1989b) estudaram compósitos de pasta de cimento reforçados por polpas celulósicas produzidos pelo processo de Hatschek empregando cura a temperatura e umidade ambiente

e cura acelerada em autoclave; neste último caso, com incorporação de microsilica na constituição da matriz, Tabela 2. Os compósitos foram submetidos a envelhecimento natural e acelerado, sendo os ciclos para envelhecimento acelerado definidos a partir do grau de carbonatação e absorção de água dos compósitos e das condições do ambiente onde os compósitos foram submetidos ao envelhecimento natural por 5 anos. A diferença entre os dois ciclos utilizados foi o emprego de carbonatação em um deles, o que acarretou numa melhor aproximação entre os resultados decorrentes dos processos de envelhecimento acelerado (30 ciclos) e natural.

Nos compósitos com cura comum, tanto o envelhecimento natural quanto o ciclo de envelhecimento com carbonatação causaram a petrificação das fibras e a densificação da região interfacial, acarretando em compósitos mais rígidos e frágeis. Como foi constatada pouca modificação no grau de polimerização das fibras, concluiu-se que a fragilização do compósito devido ao envelhecimento deve-se principalmente a mudanças na região interfacial decorrentes da carbonatação, que aumenta a ligação entre fibras e matriz e impede falha por arrancamento (compósito com menor ductilidade). Por outro lado, através da cura com autoclave os compósitos apresentaram região interfacial densa antes do envelhecimento devido à hidratação acelerada. Com isso os compósitos apresentam pouca variação em suas propriedades após os diferentes tipos de envelhecimento a que foram sujeitos (Akers e Studinka 1989, Bentur e Akers 1989a e 1989b).

Soroushian e Marikunte (1994) relatam o emprego de uma câmara para envelhecimento acelerado através de molhagem e secagem visando a simulação dos efeitos de ciclos de chuva e insolação sobre compósitos. Estes são constituídos por pasta de cimento com 50% de microsilica, reforçados por 2% de polpas celulósicas e fabricados segundo mistura convencional. Tanto a matriz sem reforço quanto o compósito apresentaram aumento suave na resistência à flexão após 120 ciclos. Entretanto, a adição de MS não impediu a redução significativa na tenacidade das matrizes e dos compósitos após 120 ciclos. Quanto à adição de microsilica, os autores ressaltam que antes do envelhecimento acelerado, pastas de cimento sem reforço apresentam resistência à flexão praticamente constante para taxas de incorporação variando entre 0 e 50%. Após os ciclos de envelhecimento, somente pastas com altos teores de microsilica apresentam resistência próxima à das pastas não envelhecidas.

Marikunte e Soroushian (1994) abordam compósitos de argamassa com diferentes taxas de polpas celulósicas produzidos pelo processo de Hatschek modificado submetidos a envelhecimento acelerado com ciclos de molhagem e secagem e com imersão em água a 60°C (que acelera a dissolução das fibras celulósicas pelos álcalis de cimento). Foi constatado que o envelhecimento acelerado por ciclos de molhagem e secagem causou ligeiro aumento na resistência à flexão e queda acentuada na tenacidade, como em Soroushian e Marikunte (1994) e Bentur e Akers (1989b). Já o envelhecimento por imersão a 60°C foi responsável por variações desprezíveis nas propriedades dos compósitos, corroborando a hipótese de que compósitos reforçados por polpas e produzidos pelo processo de Hatschek modificado não são afetados pelo ataque alcalino. A análise fatorial levou os autores a concluir que a queda na tenacidade devido aos ciclos de molhagem e secagem é função do teor de reforço, e que para baixas porcentagens os efeitos do envelhecimento na tenacidade são menos marcantes.

MacVicar et al. (1999) relata estudos com compósito comercial com 8% de polpa e cuja matriz incorporava cerca 40% de microssílica, tendo sido empregada cura acelerada em autoclave. Os métodos de envelhecimento empregados foram os ciclos de molhagem e secagem com carbonatação e ciclos de congelamento e degelo, além de envelhecimento natural, e a durabilidade foi avaliada principalmente através de propriedades físicas. Foi constatado que os ciclos de molhagem e secagem com carbonatação acarretaram queda na porosidade, absorção de água e permeabilidade, resultando em compósitos de matriz mais densa, com alta aderência entre fibra e matriz, como em Akers e Studinka (1989) e Bentur e Akers (1989a e 1989b). Conseqüentemente, houve aumento na resistência à compressão. Tais características foram também observadas em compósitos sob envelhecimento natural por 5 anos em ambiente rico em CO<sub>2</sub>. Por outro lado, os ciclos de congelamento e degelo não resultaram em nenhum efeito de envelhecimento compatível com o envelhecimento natural.

Soroushian et al. (1994) analisou compósitos com polpas celulósicas produzidos por processo Hatschek em que 50% do reforço de alguns compósitos foi constituído por polpa de papel reciclado, sendo o total de reforço igual a 8%. A degradação dos compósitos é obtida através de ciclos de molhagem e secagem, com e sem carbonatação, e ciclos de congelamento e descongelamento, além da imersão a 60°C. Como em Marikunte e Soroushian (1994), não foi observada degradação decorrente da imersão a 60°C. Já os

ciclos de molhagem e secagem tiveram grande influência na degradação dos compósitos, que após os ciclos apresentaram ligeiro aumento na resistência à flexão, queda acentuada na tenacidade e aumento expressivo na rigidez (o conjunto destas características correspondendo à fragilização dos compósitos). Com adição de 30% de microssilica à matriz, os compósitos apresentaram maior tenacidade antes do envelhecimento e uma queda mais suave desta propriedade após os ciclos. Já a rigidez à flexão não sofre aumento brusco após os ciclos. O emprego de polpa de papel reciclado acarreta apenas uma ligeira queda nos parâmetros de resistência considerados.

Blankenhorn et al. (1999) empregou polpas virgens e de jornal reciclado como reforço de pasta de cimento. Para melhoria nas características de durabilidade foram empregados dois métodos de pré tratamento das fibras (com produtos comerciais da indústria de celulose americana) visando a modificação de sua superfície com melhoria na aderência. Para envelhecimento acelerado foram empregados ciclos de molhagem e secagem e de temperatura. Os efeitos dos ciclos de molhagem e secagem foram marcantes nos compósitos, sendo que os reforçados com polpas com pré tratamento suportaram cerca de duas vezes mais ciclos até a ruptura que os compósitos com polpa sem tratamento. Quanto aos ciclos de temperatura, seus efeitos foram avaliados através de ensaios de compressão, que mostraram que os compósitos com polpas tratadas suportaram cerca do dobro da carga suportada pelos compósitos com polpa sem tratamento.

Kim et al. (1999) propõem um modelo que reproduz as características mais gerais do comportamento à flexão de compósitos com reforçados por polpas celulósicas. As equações empregadas baseiam-se na mecânica da fratura e traduzem o equilíbrio entre as tensões externas do carregamento de flexão para propagação de uma trinca pré-existente e as tensões resistentes a esta propagação, decorrentes da ligação entre as superfícies fraturadas exercida pelo reforço. O ponto central do modelo é a determinação desta tensão de ligação, dada em função do deslocamento de abertura da trinca. Portanto, o modelo se baseia na flexão de espécimes com entalhe e sua verificação experimental é feita medindo-se o deslocamento de abertura da trinca (CTOD).

As equações do modelo de Kim et al. (1999) consideram propriedades micromecânicas das fibras, interface e matriz. Desta forma, é possível prever os efeitos da saturação e da degradação do compósito, uma vez conhecido como as diversas propriedades variam nestas condições. Dada a dificuldade em se

estabelecer os parâmetros micromecânicos da interface, estes são adotados com base em valores aproximados relatados na literatura.

## 2.2.

### A polpa de bambu

A madeira é a principal matéria prima na indústria de celulose sendo responsável por 95% do total de polpas produzidas no Brasil em 1985, com os eucaliptos representando 65% deste percentual (Philip 1988). Entretanto, em países tropicais como a China, Índia, Indonésia e Brasil, o bambu é considerado matéria prima tradicional da indústria papeleira (Philip 1988), apresentando fibras mais resistentes que a maioria das polpas obtidas de madeiras (Bhargava 1987). De acordo com Sindall (1909), a primeira aplicação de bambu como fonte regular para produção industrial de polpa e papel deu-se na Índia por volta de 1870-75.

Em 1984, a produção de polpa celulósica no Brasil empregando bambu como matéria prima foi de 36.338 t, que frente a uma produção total de  $3,37 \times 10^6$  t, corresponde a apenas 1,08% (Philip 1988). Para os eucaliptos, admitindo-se solo de qualidade mediana, estima-se um rendimento de cerca de 370 t/ha, tendo a cultura uma rotatividade de cerca 20 anos (Philip 1988). Para o bambu, as principais espécies empregadas são *Phyllostachys spp*, *Bambusa tuldoides*, *Bambusa vulgaris* e *Dendrocallamus spp* e, apesar das várias espécies apresentarem produtividade diferente, admite-se um valor médio de rendimento de 25 t de matéria seca por hectare, com rotatividade de cultura entre 3 e 5 anos (Philip 1988). Entretanto, Bhagava (1987) afirma que os dados acerca do rendimento do cultivo de bambu apresentam grande variabilidade em função das dificuldades em se estabelecer corretamente o conteúdo de massa seca e o estágio de crescimento de uma dada colheita. O relatório de um estudo para instalação de industria papeleira na China aponta que uma área plantada de 40000 ha de bambu é suficiente para suprir a produção estimada, rendendo 15 t/ha/ano, considerando que o bambu tem ciclo de 2 anos e o rendimento de polpa é de 45% (Pulp and Paper Canada 2000).

Com relação a aspectos morfológicos da polpa de bambu, estes variam entre as diferentes espécies, no comprimento de uma mesma planta e até em um mesmo internó (Bhagava 1987). Análises com 31 espécies diferentes mostraram variação das fibras entre 0,64 a 3,78 mm (Bhagava 1987). Philip (1988) relata o comprimento médio das fibras variando entre 1,5 a 4,4 mm, com

predominância de valores entre 2,2 e 2,6 mm. A largura das fibras sofre ainda maior variabilidade, com valores entre 7 e 27  $\mu\text{m}$ , com média de 14  $\mu\text{m}$ . Smook (1989) cita valores médios para comprimento e largura de polpas celulósicas de bambu de 2,8 mm e 15  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

As características das fibras na polpa dependem fortemente do processo de polpação empregado. De forma genérica, estes processos se classificam em químicos, mecânicos, semi-químicos, termo mecânico e quimiomecânico, sendo os processos mecânico e químico os mais comumente empregados (Philip 1988). Os processos mecânicos consistem na aplicação de intensas forças cisalhantes à matéria prima, geralmente em toras, que fazem com que as ligações entre as fibras se rompam. Como resultado, são obtidas polpas compostas por fibras intactas, feixes de fibras e fibras danificadas (Philip 1988, Smook 1989).

Para aplicação dos processos químicos, a polpação é dividida em duas fases principais, a transformação da matéria prima em pequenos pedaços (cavacos) e a transformação dos cavacos em polpas. A primeira fase consiste, grosseiramente, em ciclos de picagem/classificação/repicagem até a obtenção dos cavacos com tamanhos definidos pelo processo de polpação a ser empregado. Na Segunda etapa, os cavacos selecionados são aquecidos em vasos de pressão (digestores) imersos em licor de cozimento. O mais importante processo de polpação utilizado é o processo Kraft, segundo o qual mais de 80% de toda polpa do Brasil é produzida, onde o licor de cozimento consiste numa solução aquosa de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio. Segundo este processo, são obtidas fibras de melhor resistência, além de ser economicamente viável a recuperação de reagentes para reutilização (Philip 1988, Smook 1989). A Figura 1 mostra as transformações no bambu decorrentes do processo de produção de polpas.

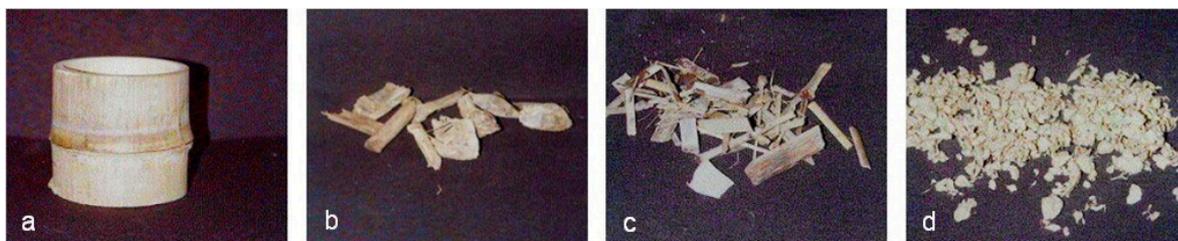


Figura 1: A transformação do bambu durante o processo de polpação: (a), (b) e (c) fase de picagem/classificação; (d) após o cozimento e refino.

Uma vez que parte da motivação do emprego de materiais renováveis como matéria prima para componentes de construção se dá por razões ecológicas e de sustentabilidade, deve-se considerar que o processo de polpação envolve dispêndio de energia entre 10,67 a 26,10 MJ/kg (Bajay et al. 2000), significativamente superior ao empregado na produção de cimento, entre 4 e 8 MJ/kg (Der-Petrossian e Johansson 2000).

### **2.2.1.**

#### **Compósitos com polpa de bambu**

Sinha et al. 1975 avaliaram o emprego de polpas celulósicas de bambu como reforço de compósitos à base de cimento, concluindo pela viabilidade de seu emprego. A conclusão é baseada em propriedades de compósitos produzidos em laboratório e em escala industrial considerando, entre outras, propriedades mecânicas de curto e longo prazo. Por outro lado, nos estudos de Coutts e Tobias (1994) com compósitos reforçados por polpa de bambu submetidos à cura normal e Coutts e Ni (1995) com os compósitos sendo curados em autoclave, conclui-se que o reforço não é apropriado como reforço principal, considerando os valores relativamente baixos de resistência e, principalmente, de absorção de energia na flexão apresentados pelos compósitos.

As conclusões contraditórias dos trabalhos citados explicam-se uma vez consideradas as polpas empregadas. Enquanto Sinha et al. (1975) empregou polpa com comprimento médio das fibras de 3,06 mm, nos trabalhos de Coutts e Tobias (1994) e Coutts e Ni (1995) foi empregada polpa de bambu com comprimento médio de 1,7 mm.

### **2.3.**

#### **A cinza de casca de arroz (CCA) como aditivo mineral**

Neste item são mostrados aspectos de ordem técnica que fundamentam a escolha da cinza de casca de arroz como aditivo mineral dos compósitos cimentícios estudados neste trabalho. Ou seja, são discutidas as propriedades físicas e químicas da CCA e de que forma estas têm influência nas características dos materiais à base de cimento.

Entretanto, além do aspectos técnicos inerentes ao material cimentício com adição de CCA, devem ser levados em consideração importantes aspectos

ambientais decorrentes do emprego da CCA como material de substituição parcial do cimento. Isto porque o material resultante conjuga dois fatores relevantes: o emprego de um resíduo agrícola cuja disposição pode, em muitos casos, representar um problema ambiental; e a utilização deste resíduo como substituto do cimento, cuja produção é responsável por grande consumo de energia e emissão de gases que contribuem para o agravamento do efeito estufa.

Na cadeia produtiva do cimento Portland, a produção do clínquer é a fase de maior dispêndio energético, cerca de 50% do total da energia consumida (OECD/IEA 2000), entre 4 e 8 MJ/kg cimento (Der-Petrossian e Johansson 2000). Além disso, é responsável por altas taxas de emissão de CO<sub>2</sub>, cerca de 507 kg/t clínquer (OECD/IEA 2000). Considerando a produção de cimento Portland no Brasil em 2001, 38,6.10<sup>6</sup> t (IBGE, 2004), e um teor aproximado de 80% de clínquer no cimento, tem-se que esta produção equivaleu a uma emissão de CO<sub>2</sub> da ordem de 15,66.10<sup>6</sup> t.

Frente estes altos índices de consumo energético e emissão de CO<sub>2</sub>, os esforços para sua minimização concentram-se na otimização das várias etapas de produção buscando máxima eficiência energética, bem como no emprego de fontes alternativas de energia (UNIDO 1997, OECD/IEA 2000). Entretanto, reduções mais significativas nas taxas de emissão de CO<sub>2</sub> podem ser obtidas quando aditivos são empregados como materiais de substituição do cimento (OECD/IEA 2000). Neste contexto, fica clara a motivação deste trabalho do ponto de vista da preservação ambiental, uma vez considerando-se que são estudados compósitos cimentícios onde até 50% do cimento da matriz é substituído pela cinza da casca de arroz.

### **2.3.1.**

#### **Aditivos minerais em materiais à base de cimento**

##### **2.3.1.1.**

##### **Aspectos gerais**

De acordo com Massazza (1993, 1998), originalmente o termo pozolana se refere a um grupo específico de rochas da região de Pozzouli, em torno de Roma, na Itália. Entretanto, o termo é empregado de forma mais genérica, englobando todos os materiais inorgânicos, naturais ou artificiais, que se enrijecem em água quando na presença de cal ou materiais que liberam Ca(OH)<sub>2</sub>, como o cimento Portland. Desta forma, torna-se difícil uma

classificação precisa das pozolanas, uma vez que o termo se aplica a uma vasta gama de materiais, de diferentes composições químicas, natureza mineralógica e origem geológica, e que são relacionados apenas pela propriedade geral de enrijecer na presença de água e cal (Massazza 1993, 1998). Cook (1986a) expressa reservas quanto ao uso generalizado do termo pozolana na designação de uma grande variabilidade de materiais, preferindo se referir às rochas vítreas piroclásticas como pozolanas e os demais materiais como aditivos minerais. Neste contexto, aditivos minerais são compostos por pozolanas naturais, argilas calcinadas, cinzas volantes, microsilica e cinzas provenientes de resíduos agrícolas.

De maneira bastante genérica pode-se dizer que os efeitos dos diversos tipos de aditivos minerais são bastante similares quando hidratadas junto com o clinker de cimento Portland. Cimentos com adição ótima de materiais pozolânicos apresentam melhores propriedades a longo prazo que a poucas idades. Em termos de resistência, embora esta possa ser maior nos cimentos com aditivos minerais a longo prazo, em geral a taxa de ganho de resistência é menor que nos cimentos sem adição (Massazza 1993, 1998).

De acordo com Taylor (1992), os aditivos minerais podem ser empregados em cimentos de duas formas, moídos juntamente com o clinker ou adicionados ao cimento portland durante o amassamento. Ainda, segundo o autor a definição quanto ao emprego ou não de um determinado aditivo mineral a materiais à base de cimento é governada por três fatores principais:

- Quantidade de carbono: se em excesso o carbono interfere na ação de alguns aditivos, como agentes incorporadores de ar, além de conferir cor escura ao material; além disso, pode comprometer o comportamento mecânico (Chan e Wu 2000) e interferir no processo de hidratação (Krishnarao et al. 2001).
- Capacidade de promover melhor trabalhabilidade: principalmente em argamassas e concretos, os aditivos minerais podem melhorar trabalhabilidade através da dispersão e defloculação das partículas de cimento (Swamy 1997) (mesmo mecanismo de ação dos aditivos para redução de água).
- Atividade pozolânica: embora a resistência mecânica aos 28 dias seja mais dependente da relação  $a/c$ , propriedades como resistência e permeabilidade a idades avançadas dependem da atividade pozolânica (Taylor 1992).

A fase ativa dos diferentes aditivos minerais é composta basicamente por sílica. Assim, o termo “atividade pozolânica” refere-se às reações entre sílica, cal e água e é comumente avaliada em termos do consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Massazza 1993, 1998). A atividade pozolânica possui dois parâmetros principais: a quantidade de cal que pode ser combinada ao material pozolânico e a taxa na qual esta reação ocorre. Além disso, na avaliação da atividade pozolânica deve-se ter em conta a atividade dos demais componentes, como alumina, que podem fazer parte da fase ativa, bem como o relativamente longo período necessário para que a reação pozolânica se complete (Massazza 1993, 1998).

A quantidade de cal combinada ao aditivo mineral e o equilíbrio entre as frações de cal combinada e livre no sistema dependem da relação  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ ; já a taxa de atividade depende fortemente da área de superfície específica das partículas (Massazza 1993, 1998, Cook 1986a). Outros aspectos, além daqueles relacionados ao tamanho das partículas, influenciam sobremaneira na taxa de reação pozolânica. Nas pastas de cimento, por exemplo, a estrutura compacta decorrente da hidratação diminui a taxa de reação pozolânica e impede que o equilíbrio entre as quantidades de cal combinada e livre seja atingido (Massazza 1993, 1998).

### **2.3.2. Reação pozolânica**

As reações de hidratação do silicato tricálcico,  $\text{C}_3\text{S}$ , e silicato dicálcico,  $\text{C}_2\text{S}$ , dão origem ao silicato de cálcio hidratado, C-S-H, e hidróxido de cálcio, CH. O C-S-H não tem composição fixa e é responsável pela resistência do cimento, enquanto o CH influencia na durabilidade da pasta, principalmente quando sujeita a meios ácidos (Neville 1975, Mehta e Monteiro 1993).

De acordo com Richardson (2000), o C-S-H resultante da hidratação do cimento apresenta relação Ca/Si em torno de 1,7 a 1,8, variando pouco com a idade. Devido à sílica ativa do aditivo mineral empregado (20% microssílica), o CH resultante da hidratação é rapidamente consumido e a razão entre Ca/Si do C-S-H cai para 0,7 a 0,8 possivelmente como resultado da nucleação, que faz diminuir a quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  disponíveis na hidratação.

Mitchell et al. (1998) observou que as partículas de microssílica permanecem na pasta mesmo após 180 dias de hidratação. Na parte interna destas partículas foi constatado um alto teor de Si em relação ao Ca,  $\text{Si}/\text{Ca}=3$ , enquanto que nas regiões periféricas a proporção é bem menor,  $\text{Si}/\text{Ca}=0,5$ .

Assim, admite-se que a reação pozolânica ocorra na superfície das partículas do aditivo formando uma película de C-S-H que impede que a reação pozolânica prossiga no interior das partículas com a mesma dinâmica com que ocorre na superfície.

Clínquer e pozolana apresentam processos de reação bastante diferentes, cada um reagindo em diferentes estágios da hidratação. A reação pozolânica tem início entre 7 e 15 dias após a mistura, quando a hidratação do cimento se apresenta já em estado avançado. Assim, as reações do clínquer e da pozolana podem ser investigadas separadamente, sendo consideradas as influências mútuas dos dois processos (Massazza 1993, 1998). Após 1 dia, a hidratação do cimento com incorporação de aditivo mineral envolve unicamente o clínquer, sendo observado que as partículas do aditivo comportam-se como regiões de nucleação para o crescimento dos produtos de hidratação. Em estágios mais avançados, a superfície externa destas partículas parece alterada, dando início ao consumo destas partículas. Primeiramente as partículas são recobertas por uma fina camada de composição diversa daquela das partículas. Gradualmente, esta camada passa a ser substituída por agulhas de C-S-H que crescem perpendicularmente à superfície (Massazza 1998, Taylor 1992). Massazza ressalta que os produtos de hidratação de um sistema cal/aditivo mineral são bastante similares àqueles resultantes da hidratação do cimento portland, ocorrendo variação mais na quantidade que na natureza das fases (Massazza 1993, 1998).

A atividade pozolânica pode ser classificada em termo de propriedades químicas, físicas e mecânicas, sendo observado que os resultados dos diferentes métodos têm pouca correlação (Cook 1986a). Os métodos mecânicos expressam a atividade pozolânica em termos da resistência à compressão, embora seja bem estabelecido que o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  não tem relação com resistência. Ainda como desvantagem, deve-se levar em conta que o ganho de resistência em misturas de cal ou cimento dá-se mais lentamente devido à incorporação de aditivos minerais (Cook 1986a). Quimicamente, as pozolanas podem ser classificadas através da determinação da cal consumida. Já a classificação física se dá através de ensaios de difração de raios-X, onde é possível determinar as fases cristalinas da sílica, e através de termogravimetria, que permite calcular a quantidade de cal na mistura (Cook 1986a).

Usualmente, os efeitos dos aditivos minerais em cimentos são avaliados com base no consumo da portlandita,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Entretanto, o progresso da hidratação destes cimentos não deve ser avaliado unicamente em termos da

quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Em pastas de cimento a portlandita é consumida em decorrência de pelo menos três fenômenos distintos: aceleração da hidrólise dos silicatos de cálcio do clinker, reação pozolânica e modificação na composição dos produtos de hidratação (Massazza 1993, 1998). Ainda, deve-se considerar que nos cimentos com aditivos, a formação de C-S-H devido à hidrólise da cal é diferente do C-S-H obtido da hidratação dos componentes  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{S}$  do clinker, principalmente devido às diferentes condições de formação (Massazza 1993, 1998). Desta forma, avaliar a qualidade da pozolana com base unicamente no consumo de portlandita pode dar origem a conclusões equivocadas. Uma vez que a reação pozolânica resulta em C-S-H diferentes daqueles obtidos da hidratação do clínquer; um aumento de C-S-H na pasta pode não significar uma melhora, nas mesmas proporções, das propriedades físicas e mecânicas da pasta (Massazza 1993, 1998). Além disso, a quantidade de portlandita em cimentos pozolânicos será sempre menor que aquela de uma pasta de cimento de referência quando expressa em termos da quantidade total de aglomerante (cimento+pozolana). Entretanto, se a quantidade de portlandita é referente à quantidade de cimento, esta pode ser maior, menor ou até mesmo igual à quantidade determinada para a pasta de cimento de referência (Massazza 1993, 1998).

Embora pozolanas possam se combinar com uma quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  equivalente até à metade do seu peso, a portlandita é encontrada em cimentos pozolânicos mesmo após decorridos períodos relativamente longos de hidratação (Massazza 1993, 1998). Isto provavelmente se dá em decorrência da dificuldade encontrada pelas partículas de portlandita e de pozolana de reagirem num meio que adquire rigidez rapidamente, onde estas partículas passam a ser encobertas pelos produtos de hidratação. Tal afirmação é fundamentada uma vez observado que a quantidade de portlandita é progressivamente menor em pastas, argamassas e concretos, devido à maior porosidade e permeabilidade (Massazza 1993, 1998). Apesar da presença de portlandita em pastas de cimento em estágios avançados da hidratação, é observado que a reação pozolânica procede, surpreendentemente, após 28 dias de hidratação. A contradição entre a presença de portlandita e o significativo progresso da reação pozolânica pode ser explicada assumindo-se que as pozolanas retiram cal de compostos C-S-H adjacentes (Massazza 1993, 1998).

### **2.3.3. Cinza de casca de arroz como aditivo mineral**

#### **2.3.3.1. Aspectos gerais**

Resíduos agrícolas são compostos de matéria orgânica e uma série de minerais, como a sílica, alumina e óxido de ferro. A aplicação dos diferentes resíduos como fonte de cinza obedece a dois fatores: o rendimento de cinza e sua constituição química (Cook 1986b). Além da sílica, as cinzas podem conter álcalis e traços de óxidos de ferro, alumínio, cálcio potássio e magnésio. Na comparação realizada por Cook (1986b) entre diferentes resíduos agrícolas, a casca de arroz é o que promove maior rendimento tanto de cinza, 22,15%, quanto de sílica ativa, 93%. Em termos gerais, 1 tonelada de arroz bruto (com casca) representa cerca de 200 kg de casca e, portanto, cerca de 40 kg de cinza (Cook 1986b). Nestes termos, a produção mundial de arroz em 2001, 592,8 milhões de toneladas, representaria 23,7 milhões de toneladas de CCA (Ministério da Agricultura 2002). No mesmo ano, a produção de arroz do Brasil foi de 10,2 milhões de toneladas, o que poderia ter rendido 408 mil toneladas de CCA (IBGE 2002).

Apesar da significativa disponibilidade de casca de arroz para a produção de cinza, não se pode desprezar o emprego deste resíduo como combustível. Considerando o potencial calorífico da casca de arroz, 14 MJ/kg, uma tonelada equivale a 0,48 toneladas de carvão e a 0,36 toneladas de óleo diesel, o que a torna uma fonte valiosa de combustível empregada no beneficiamento do arroz, na construção de tijolos e na culinária doméstica rural (Cook 1986b).

Através de análises da casca de arroz por microscopia eletrônica, Stroeven et al. (1999, 2000) e Jaubertie et al. (2000) observaram que a sílica se concentra na superfície mais externa da casca, dando fundamento à hipótese de que uma forma solúvel de sílica é transportada através da planta. Devido à evaporação, a sílica então se concentra na superfície externa da casca e do caule polimerizando-se em uma membrana sílico-celulósica (Stroeven et al. 1999, 2000). Nesse aspecto, James e Rao (1986a) ressaltam que a pirólise da casca de arroz pode ser avaliada considerando a decomposição da celulose e lignina, que se dão a 320-380° C e 220-500° C, respectivamente. Ainda, esta polimerização entre a sílica e a celulose resulta em partículas extremamente porosas na CCA, uma vez que a celulose é consumida na queima (Stroeven et al. 1999, 2000).

### 2.3.3.2. Produção de CCA

As propriedades da CCA dependem fortemente das condições de queima, e as modificações ocorridas na casca de arroz durante o processo são descritas por Cook (1986b). Inicialmente, a perda de massa ocorrida a temperaturas até 100° C resulta da evaporação da água absorvida. A cerca de 350° C ocorre a ignição do material mais volátil, dando início à queima da casca de arroz. Entre 400 e 500° C, o carbono residual é oxidado, sendo neste estágio observada a perda de massa mais substancial. Após esta etapa a cinza é rica em sílica amorfa. O emprego de temperaturas acima de 600° C pode levar à formação de quartzo, e níveis mais elevados de temperatura podem acarretar na formação de outras formas cristalinas. Acima de 800° C, a sílica presente na CCA é essencialmente cristalina (Cook 1986b).

A quantidade e forma de sílica na cinza dependem não só da temperatura, como também do período de queima, sendo citado que períodos mais longos a temperaturas de 500 a 680° C por menos de um minuto resultam em sílica totalmente amorfa (Cook 1986b). Tais limites de tempo e temperatura de queima não são, entretanto, consenso em diferentes trabalhos, sendo citada a presença de sílica totalmente amorfa em cinza obtida da queima a 900° C por menos de uma hora.

Além de influenciar no grau de cristalinidade da sílica na CCA, as condições de queima também afetam a área de superfície específica das partículas, propriedade com estreita relação com a reatividade da CCA.. Em cinzas obtidas de condições controladas de queima, a área de superfície específica é função principalmente do volume de microporos na superfície das partículas. Nestes casos, a área de superfície específica é relativamente insensível às variações no tamanho das partículas até que se obtenha partículas com dimensões da ordem do diâmetro dos microporos (Cook 1986b). Assim, variações nas condições de queima podem causar grandes modificações nos valores de área de superfície específica através da diminuição da microporosidade superficial das partículas, decorrente do colapso e coalescência da rede de poros (Cook 1986b, Al-Khalaf e Yousif 1996). Além do período e temperatura, a área de superfície específica também depende do ambiente de queima (Cook 1986b).

As variáveis envolvidas na produção de CCA foram abordadas por Al-Khalaf et al.(1996), sendo as CCA submetidas a diferentes condições de calcinação e períodos de moagem. A casca de arroz é incinerada a temperaturas variando entre 450 e 850° C por períodos entre 0,5 e 5 horas. A definição da condição ótima de queima é dada em termos da perda de massa, relacionada à quantidade de carbono na CCA. Primeiramente, foi observado que acima de 500° C não se obtém perda adicional de massa. Em seguida, a queima a 500° C por diferentes períodos mostrou que a perda de massa se mantém constante para períodos de queima superiores a 2 horas. Desta forma, foi definida como condição ótima a queima por 2 horas a 500° C, sendo assim obtida CCA com 86,89% SiO<sub>2</sub> e 3.3% de carbono.

No estudo de Hanafi et al. (1980), os efeitos das condições de queima sobre a área de superfície específica das partículas de CCA são analisados com base nas modificações das ligações Si-O da sílica e na ocorrência de fases cristalinas na CCA, sendo empregadas temperaturas entre 500 e 1400° C e período de queima constante de 3 horas. De forma geral, é observado que a área de superfície específica (determinada pela absorção de N<sub>2</sub>, S<sub>BET</sub>) apresenta um valor máximo para queima a 600° C (274,2 m<sup>2</sup>/g) que decresce com o aumento de temperatura. O acréscimo de área de superfície específica decorrente do aumento de temperatura de 500 para 600° C é devido à destruição do silanol (uma das formas de ligação na sílica), resultando numa estrutura porosa mais aberta. Para as CCAs obtidas de queima até 800-900° C, foi verificado que não houve modificação na estrutura cristalina. Assim, o decréscimo na área de superfície específica observado entre 600-900° C não se deve à cristalização da sílica. Nesta faixa de temperatura o diâmetro médio das partículas de CCA aumenta com o aumento da temperatura; desta forma, o decréscimo na área de superfície específica com o aumento de temperatura se deve ao colapso da microporosidade superficial das partículas de CCA, com a coalescência destas irregularidades formando partículas maiores. Além disso, entre 800 e 900° C, o decréscimo na área de superfície específica se deve também à aglomeração de sílica para posterior formação dos cristais mais elementares de cristobalita. A 1000° C ocorre a formação de cristobalita, representando um decréscimo marcante na área de superfície específica das partículas devido ao crescimento dos cristais (partículas maiores). A 1100° C a formação inicial de tridimita em um estado amorfo é responsável pelo aumento na área de superfície específica entre 1000 e 1100° C. A cristalização da

tridimita se dá a 1300° C, acarretando em queda acentuada na área de superfície específica.

Estudo similar foi realizado por Ibrahim et al. (1980), com a casca de arroz sendo submetida a temperaturas entre 500 e 1100° C por períodos variando entre 3 e 24 horas. Os resultados mostram a queima a 500 e 700° C não modifica o tamanho das partículas das CCAs obtidas, independentemente do período de queima empregado. Para as temperaturas mais elevadas, observa-se o aumento no tamanho das partículas com o aumento do período de queima; o que se dá em decorrência da formação da sílica cristalina. Embora o tempo de queima não altere a tamanho das partículas para as temperaturas mais baixas empregadas neste estudo, ele altera substancialmente a área de superfície específica. Assim, a 500° C, houve um acréscimo na área de superfície específica de 160 para 220 m<sup>2</sup>/g para um acréscimo no tempo de queima de 3 para 9 horas. Ainda, para períodos mais longos, o mesmo valor de S<sub>BET</sub> se mantém. A 700° C, o valor de S<sub>BET</sub> se mantém praticamente constante para os diferentes períodos de cura, 180 m<sup>2</sup>/g. Para as temperaturas mais elevadas, S<sub>BET</sub> decresce com o aumento da temperatura devido ao crescimento dos cristais de sílica.

James e Subba-Rao (1986b) abordaram os parâmetros envolvidos na calcinação da casca de arroz visando sua otimização em termos da reatividade da CCA obtida. Para tanto, foram empregadas temperaturas entre 400 e 900° C e períodos de queima entre 1 e 30 horas, sendo estabelecido que a CCA obtida da queima a 500° C por 6 horas possui maior reatividade.

De acordo com Bui (2001), alguns autores relatam a transformação de fase na sílica da CCA devido ao acréscimo de temperatura segundo o esquema: sílica amorfa – quartzo – cristobalita - tridimita. Entretanto, um segundo grupo defende que a presença de quartzo a baixas temperaturas é decorrente da contaminação da casca de arroz, não sendo uma fase característica da sílica na CCA. Desta forma, a transformação de fase se daria segundo a seqüência descrita por Hanafi et al. (1980): sílica amorfa – cristobalita - tridimita. As análises de Jauberthie et al. (2000) dão suporte a esta segunda proposta para a transformação de fases. Neste estudo, a matéria orgânica da casca de arroz é removida com o uso de peróxido de hidrogênio, não sendo o material submetido à calcinação. A difração de raios-X do material resultante revelou a presença de quartzo, mostrando que a ocorrência desta fase cristalina não se dá em decorrência da calcinação da casca de arroz, mas através de contaminação pelo vento.

Bui (2001) também mostrou experimentalmente que o aumento no tempo de moagem da CCA pode diminuir a área de superfície específica. Isto se deve ao grande volume de microporos e irregularidades que fazem com que a CCA apresente alto valor de área de superfície específica. A moagem da CCA pode provocar a quebra desta rede de microporos diminuindo a área de superfície específica, mesmo com o decréscimo do tamanho das partículas.

#### **2.3.3.2.1. CCA com alto teor de carbono**

A microporosidade e irregularidades das partículas de CCA que conferem altos valores de área de superfície específica são relacionadas à quantidade de carbono presente na cinza. Para queima entre 450 e 500° C, o carbono é mantido na cinza, que apresenta cor negra, sendo amorfo e combinado a outros elementos (Cook 1986b). Além disso, a incineração da casca de arroz em condições não controladas gera cinza que pode conter altos teores de carbono e matéria orgânica. Esta é a matéria prima que pode ser obtida da casca de arroz que é empregada como combustível no beneficiamento do arroz ou na indústria cerâmica (Krishnarao et al. 2001). O carbono que se mantém na cinza pode ser retirado, queimando-se novamente o material. Entretanto, a retirada de carbono numa segunda queima a temperaturas mais elevadas demanda tempo e pode modificar a estrutura da sílica contida na cinza (Cook 1986b).

Em materiais à base de cimento com incorporação de CCA, a presença de até 20% de carbono na cinza não afeta significativamente a resistência à compressão. Entretanto, o decréscimo na resistência mecânica passa a ter relevância quanto são empregadas cinzas com mais de 30% de carbono. Nestes casos, a queda na resistência se dá principalmente devido à queda na quantidade de sílica correspondente. Além da resistência mecânica, a adição de CCA com alto teor de carbono também influencia a pega em misturas de cal e cimento com CCA. Em sistemas cal-CCA, ocorre o aumento nos períodos inicial e final de pega, enquanto que em cimento Portland-CCA é observada a situação inversa (Cook 1986b).

É relatado que adição de partículas de carbono influencia a hidratação do cimento (Chan e Wu 2000), embora não seja esclarecida a forma como estas alterações se dão. Chan e Wu (2000) e Goldman e Bentur (1993, 1994) apresentam estudos de pastas de cimento e concretos onde a adição de carbono é empregada para análise dos efeitos deste material como *filler*,

assumindo-se o carbono como um aditivo inerte. Os resultados de Chan e Wu (2000) mostram que substituição parcial de cimento pelas partículas de carbono, até 25%, não influencia o comportamento mecânico das pastas e concretos analisados. Por sua vez, Goldman e Bentur (1993, 1994) empregaram a substituição parcial de cimento por carbono de forma a separar os efeitos da reação pozolânica e de *filler*, sendo concluído que em concretos, o efeito *filler* é mais relevante que a reação pozolânica, se empregadas partículas de carbono menores que cerca de 0,075  $\mu\text{m}$ .

No caso de CCA com alto teor de carbono, suas partículas podem não ser inertes, mas os grande quantidade de carbono pode reduzir a capacidade reativa do material. O estudo realizado por Krishnarao et al. (2001) aborda a fixação do carbono existente em CCA obtida da queima não controlada da casca de arroz. A redução da quantidade de carbono na CCA através da calcinação a temperaturas mais elevadas, maiores que 700° C, acarreta na cristalinização da sílica; por outro lado, a retirada do carbono por oxidação não é possível, uma vez que este se encontra fixado nas partículas de CCA.

Com base na constituição química da CCA sem e com pré-tratamento com HCl antes da calcinação, foi possível concluir que a fixação de carbono nas partículas é devido à presença de óxido de potássio, que dentre as demais impurezas é a que ocorre em maior quantidade. Com o aumento da temperatura durante a calcinação, a matéria orgânica remanescente se decompõe em carbono, cuja oxidação ocorre devido ao aumento progressivo da temperatura. Entretanto, antes da remoção total do carbono a temperatura atinge o patamar onde se dá a decomposição do  $\text{K}_2\text{O}$ , 347° C, e o potássio dissociado então de funde. Durante a fusão na superfície das partículas da cinza, o carbono ainda não removido é “capturado”, passando a fazer parte da massa fundida, fixando-se à partícula de CCA. A fusão do potássio na superfície da CCA, além de diminuir a área de superfície específica devido à remoção da microporosidade, acelera a cristalização da sílica amorfa em cristobalita. Ainda é mostrado que a remoção das impurezas através do pré-tratamento da CCA com HCl antes da calcinação resulta em CCA de cor branca, praticamente livre da ocorrência de carbono, e sem a presença de sílica cristalina (Krishnarao et al. 2001).

### 2.3.3.3. Reatividade da CCA

Segundo Cook (1996b), a reatividade da CCA relaciona-se à forma da sílica na cinza e à quantidade de carbono. A reatividade da sílica amorfa e das formas cristalinas, pode ser comparada através do grau de amorfosidade definido como a percentagem de sílica que se dissolve em solução 0.5N de hidróxido de sódio em ebulição; sendo a sílica tanto mais amorfa quanto maior a quantidade dissolvida. Os valores assim obtidos para quartzo, cristobalita e sílica amorfa foram 0,05, 4 e 74%, respectivamente (Cook 1996b).

James and Subba Rao (1986c) avaliaram a reatividade em sistemas Cal-CCA através de análises termogravimétricas empregando dois tipos de misturas, com cal em excesso (Cal:CCA = 3:1) e CCA em excesso (Cal:CCA = 1:2). Na mistura com CCA em excesso, detectada a presença de  $\text{Ca(OH)}_2$  antes da cura, o que não é observado nas análises realizadas após a cura. Na mistura com excesso de cal, a presença de  $\text{Ca(OH)}_2$  após a cura é detectada, embora em menor quantidade que no período antes da cura completa. A formação de C-S-H nestas amostras foi constatada através de análises de difração de raios-X, cujos resultados mostraram características idênticas àquelas de um composto sintético de C-S-H.

A reatividade da CCA em sistemas Cal-CCA também foi analisada por Yu et al. (1999) em termos da variação de pH e da condutividade elétrica de uma solução saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$  devido à presença de CCA. Após a incorporação de CCA, tanto o pH quanto a condutividade elétrica decrescem, uma vez que o pH é função da quantidade de  $(\text{OH})^-$  e a condutividade é função tanto do  $\text{Ca}^{++}$  quanto do  $(\text{OH})^-$ , que se combinam com o  $\text{SiO}_2$ . Testes de difração de raios-X revelaram que os produtos de reação são os mesmos para todas as composições,  $\text{Ca}_{1,5}.\text{SiO}_{3,5}.\text{x.H}_2\text{O}$ , apresentando partículas com tamanhos médios entre 7 e 8  $\mu\text{m}$ . Acredita-se que o mecanismo de reação seja um processo conjugado entre dissolução e precipitação, uma vez que o  $\text{Ca(OH)}_2$  interfere na ligação Si-O da sílica amorfa. Assim, a sílica da CCA, estimulada pela presença do  $\text{Ca(OH)}_2$  é rapidamente dissolvida formando íons  $\text{SiO}^{4-}$ , que reagem com os íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $(\text{OH})^-$ . O fato de os produtos de reação serem menores que o tamanho médio das partículas empregadas (15  $\mu\text{m}$ ), sustenta esta hipótese.

Os efeitos da adição de CCA a cimentos com diferentes composições foram estudados por Singh et al. (1995) através da análise do calor liberado durante a hidratação. As curvas de calor liberado com o tempo mostram que

todas as amostras apresentam alta atividade de hidratação tão logo a água é adicionada à mistura. Após alguns minutos ocorre uma queda brusca na taxa de liberação de calor seguida de novo pico de liberação de calor após cerca de 2 horas. Neste segundo pico de liberação de calor, podem ser observados os efeitos das diferentes composições consideradas no estudo. Através da análise comparativa, sugere-se que a adição de CCA acelera a hidratação, uma vez que as amostras com CCA apresentam maiores índices de liberação de calor no segundo pico.

Determinando-se a variação na concentração dos íons  $\text{Ca}^{++}$  na fase líquida das amostras com o tempo, tem-se que para as amostras sem CCA um pico de concentração ocorre após 2 minutos da hidratação. Deste ponto de concentração máxima, o valor decresce gradualmente com o decorrer da hidratação até cerca de 25 minutos, permanecendo constante até cerca de 60 minutos de hidratação. Em amostras com CCA, a concentração máxima de  $\text{Ca}^{++}$  é cerca de metade da apresentada por amostras sem CCA, e ocorre somente após decorridos 12 minutos da hidratação. Assim, a CCA parece ser muito reativa produzindo C-S-H no início da hidratação, ou os íons  $\text{Ca}^{++}$  são adsorvidos na superfície da sílica amorfa (Singh et al. 1995).

#### **2.3.3.4. Adição de CCA em cimento**

Considerando-se resistência mecânica, em ambos os sistemas cal-CCA e cimento-CCA, não é observado o aumento na resistência após 28 dias (Cook 1986b, Zhang et al. 1996) A adição de CCA a cimento Portland acarreta em refinamento da rede porosa, ou a transformação de poros grandes permeáveis em poros menores, impermeáveis. A porosidade de cimentos com adição de CCA pode ser maior que aquela do correspondente sem CCA; entretanto, a permeabilidade do cimento com adição pode ser significativamente menor (Cook 1996).

Em pastas de cimento com 30% CCA, análises termogravimétricas mostraram que a quantidade de CH começa a diminuir após 3 dias de hidratação, sendo praticamente nulo após 91 dias. Nas pastas sem adição, a quantidade de CH aumenta continuamente com o tempo. Nesta pasta, análise de microscopia mostrou que no gel C-S-H a razão  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  é de cerca de 1,43; valor próximo ao do produto de hidratação das misturas Cal-CCA (Yu et al. 1999).

Zhang et al. (1996) comparou os efeitos da adição de microssílica e CCA, 10%, em pastas de cimento. As análises de termogravimetria mostraram que a quantidade de CH em ambas amostras é a mesma até decorridos 7 dias de hidratação; a partir deste estágio, passa a ser maior na pasta com CCA. Decorridos 91 dias, a quantidade de CH na pasta sem adição, com adição de CCA, e com adição de microssílica é de, respectivamente, 15,1, 8,2 e 5,3%.

Os efeitos da adição de CCA na hidratação de pastas de cimento foram estudados por Khan et al. (1985) empregando-se CCA numa razão  $C_3S:CCA$  de 3:1. Foi constatado que a CCA reage rapidamente, com 52% (em massa) sendo consumida em 28 dias. Ainda, a quantidade de CH não ultrapassa 3% para todos os períodos de hidratação considerados (1 a 245 dias), sendo consumido nas reações com a CCA à medida que é produzido pela hidratação do  $C_3S$ . As análises dos produtos de hidratação mostraram que, inicialmente, estes apresentaram razão Ca/Si entre 0,1 e 0,2, sendo gradualmente substituídos por um produto de hidratação onde esta razão é de cerca de 1,3, valor próximo ao apresentado por pastas de cimento com adição de microssílica.