

### **3**

## **Materiais e métodos**

Neste capítulo são relatadas as características das matérias primas empregadas na produção dos compostos, bem como os detalhes da implementação e das etapas envolvidas neste processo de produção.

### **3.1.**

#### **Caracterização da matéria prima**

#### **3.1.1.**

##### **Cinza de casca de arroz (CCA)**

A CCA empregada neste estudo foi obtida de casca de arroz originária do Vietnam, tendo sido processada no laboratório de materiais do departamento de engenharia civil e geociências da Universidade de Tecnologia de Delft, TU Delft, Holanda. Diferentes trabalhos da literatura mostram que, de forma geral, cinzas com alto teor de sílica amorfa são obtidas quando a queima da casca de arroz se dá a temperaturas de até 700° C por cerca de 2 horas (Hanafi et al. 1980, Ibrahim et al. 1980, Al-Khalaf e Youssif 1984, Stroeven et al. 1999 e 2000, Bui 2001, Vu 2002). Além disso, uma maneira alternativa de se obter CCA com alto teor de sílica amorfa consiste em queima a casca de arroz por curto período a temperaturas até 800° C (Bui 2001, Vu 2002). Assim, a CCA empregada foi obtida da queima por poucos minutos em um forno especialmente desenvolvido onde, durante a queima, a casca de arroz atravessa três câmaras que possuem faixas diferentes de temperatura, 600-650° C, 700-750° C e 500-550° C. Variando-se as faixas de temperatura nas três câmaras, é possível obter CCA com diferentes teores de carbono e sílica ativa (Stroeven et al. 1999 e 2000, Bui 2001, Vu 2002).

Os trabalhos com a CCA empregada neste trabalho tiveram início com a CCA obtida por Vu (2002) segundo a condição descrita acima e cuja composição química é disposta na Tabela 3. Neste caso, a cinza apresenta alto teor de carbono, 23%, e em decorrência disso possui cor negra, sendo por ora designada por CCA<sup>N</sup>. O emprego de CCA com alto teor de carbono permite que seja avaliada a viabilidade do emprego de CCA obtida da queima não controlada

da casca de arroz quando esta é empregada como combustível no beneficiamento do arroz ou na produção de cerâmicas. Um aspecto importante observado na Tabela 3 é que o alto teor de carbono corresponde a uma menor quantidade relativa de sílica na CCA, o que é significativamente desvantajoso em se tratando do emprego da CCA como substituição parcial de cimento.

Para o estudo dos efeitos de CCA com diferentes quantidades de carbono, a CCA<sup>N</sup> foi incinerada novamente em forno comum a 700° C por 3 horas. Após a segunda queima foi obtida redução considerável na quantidade de carbono, passando a ser de 1,4% do total de cinza, Tabela 3. Devido ao significativo decréscimo na quantidade de carbono a cinza passa a apresentar cor cinza claro, sendo por hora referida neste trabalho como CCA<sup>C</sup>. Através da composição química apresentada na Tabela 3, vê-se que a segunda queima da CCA<sup>N</sup>, além do decréscimo da quantidade de carbono, aumentou a quantidade de sílica cristalina, o que influencia negativamente na reatividade da CCA com o cimento. Ainda assim, devido à grande quantidade de carbono na CCA<sup>N</sup>, a CCA<sup>C</sup> apresenta quantidade de sílica amorfa ligeiramente superior.

Tabela 3: composição química das CCAs e cimento empregados nos compósitos

	CCA <sup>N</sup>	CCA <sup>C</sup>	Cimento (ASTM -I)
SiO <sub>2</sub> total (%)	73.6	94.6	17.9
SiO <sub>2</sub> amorfa (%)	51.2	54.0	-----
SiO <sub>2</sub> cristalina (%)	22.4	40.6	2.2
C (LOI) (%)	22.9	1.4	1.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.075	0.085	4.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.255	0.145	2.7
MgO (%)	0.27	0.280	2.15
CaO (%)	0.755	0.925	64.45
Na <sub>2</sub> O (%)	0.09	0.055	0.3
K <sub>2</sub> O (%)	1.165	1.115	-----
SO <sub>3</sub> (%)	-----	-----	2.4
total (%)	99.1	98.7	99.2

De maneira a se avaliar a influência de diferentes distribuições granulométricas da CCA no comportamento dos compósitos, a CCA<sup>N</sup> foi moída por 2, 12, 24 e 48 horas em um moinho de esferas cerâmicas. A distribuição granulométrica foi determinada através do método Coulter Counter, onde o tamanho das partículas é determinado quando esta atravessa uma pequena abertura composta por dois eletrodos. A passagem da partícula modifica a resistência entre os eletrodos gerando um pulso elétrico que por sua vez é proporcional ao volume da partícula (Allen e Marshall 1972). A aplicação do

método Coulter é apropriada nos casos onde os tamanhos das partículas variam numa faixa relativamente estreita. Os ensaios foram realizados no laboratório de equipamentos e processos da faculdade de ciências aplicadas da Universidade de Tecnologia de Delft empregando-se o equipamento Coulter Multisizer II e os resultados são mostrados na Figura 2, onde o número após “CCA<sup>N</sup>” refere-se ao tempo de moagem empregado.

Observa-se pela distribuição granulométrica da CCA<sup>N</sup>-2 que esta cinza é composta por partículas com tamanhos entre 2 e 10  $\mu\text{m}$ , sendo 2,8  $\mu\text{m}$  o diâmetro médio. Considerando-se o tipo de cinza e o equipamento empregado, observa-se que a moagem por períodos além de 12 horas não modifica a distribuição granulométrica da CCA<sup>N</sup>, sendo as cinzas CCA<sup>N</sup>-12, CCA<sup>N</sup>-24 e CCA<sup>N</sup>-48 compostas por partículas entre 1,5 e 6  $\mu\text{m}$  e tamanho médio de 1,8  $\mu\text{m}$ . A cinza com baixo teor de carbono, CCA<sup>C</sup>, foi submetida a um período único de moagem, 12 horas, tendo sua distribuição granulométrica composta por partículas entre 2 e 10  $\mu\text{m}$ , com o diâmetro médio sendo de 4,0  $\mu\text{m}$ .

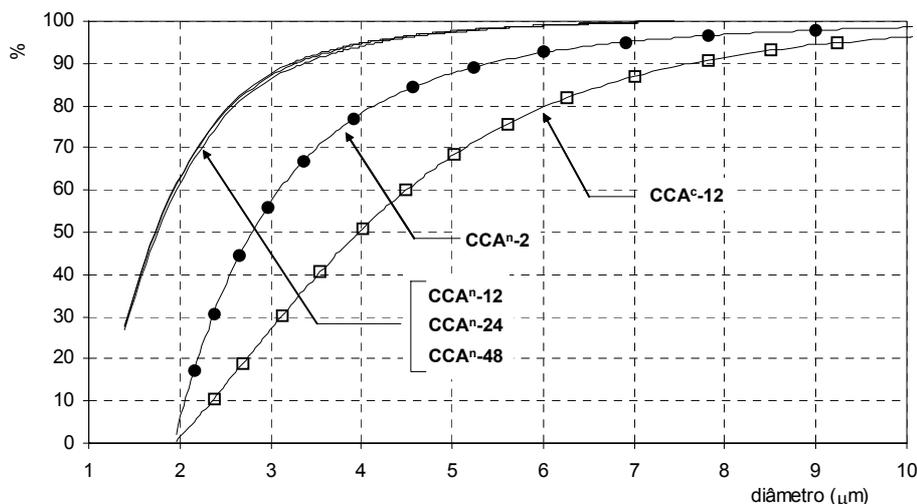


Figura 2: Distribuição granulométrica das CCAs

Na Figura 3 é mostrada uma distribuição granulométrica típica de cimento Portland ASTM-I, onde pode ser observado que as partículas têm tamanhos entre 0,5 e 100  $\mu\text{m}$ , com diâmetro médio de cerca de 11  $\mu\text{m}$  (Zhang et al. 1996).

A atividade pozolânica das cinzas foi avaliada através do método proposto por Luxàn et al. (1989). Neste caso, é definido um índice de atividade pozolânica baseado na variação da condutividade elétrica de 200 ml de solução saturada de

$\text{Ca(OH)}_2$  a  $40^\circ\text{C}$  e com agitação constante devido à adição da 5,0 g de CCA. Após a adição da CCA, a condutividade decresce devido à menor quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{OH})^-$  na solução, sendo o índice de atividade pozolânica definido como a relação entre a condutividade elétrica antes da adição da CCA e aquela após decorridos 120 s da adição.

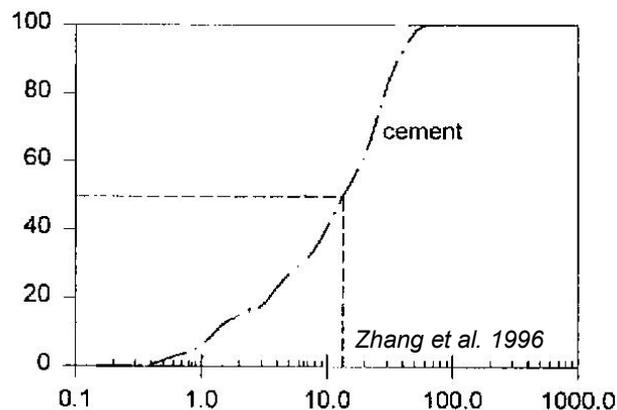


Figura 3: Distribuição granulométrica de um cimento Portland ASTM-I (Zhang et al. 1996)

Aplicando-se este método a uma série de aditivos minerais, é proposto que os materiais sejam classificados em três grupos de acordo com o índice de atividade pozolânica determinado (Luxàn et al. 1989):

- Materiais sem atividade pozolânica:  $\Delta\text{mS/cm} < 0,4$
- Materiais de atividade pozolânica moderada:  $0,4 < \Delta\text{mS/cm} < 1,2$
- Materiais com alta boa atividade pozolânica:  $\Delta\text{mS/cm} > 1,2$

Os resultados dos testes de atividade pozolânica com as cinzas  $\text{CCA}^{\text{N}-2}$ , 12, 24 e 48 e  $\text{CCA}^{\text{C}-12}$  são dispostos na Tabela 4, onde se observa que a CCA com alto teor de carbono apresenta alta atividade pozolânica, para todos os períodos de moagem empregados. Já a cinza com baixo teor de carbono é classificada como apresentando atividade pozolânica moderada.

O método de Luxàn et al. (1989) apresenta como vantagem a simplicidade de aplicação. Entretanto, o decréscimo da condutividade elétrica pode não refletir de forma realista o grau de atividade pozolânica do aditivo mineral. Isto porque, em muitos casos, pode ocorrer a nucleação, com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  sendo atraídos para a superfície das partículas, sem necessariamente ocorrer a reação entre estes íons e a sílica amorfa; principalmente considerando-se o curto

período empregado na obtenção da variação da condutividade elétrica. Desta forma, o decréscimo na condutividade elétrica seria muito mais uma função da área de superfície específica das partículas que do teor e da qualidade de sua fase ativa.

Tabela 4: Índices de atividade pozolânica e área de superfície específica das CCAs submetidas a diferentes períodos de moagem

	CCA <sup>N</sup>				CCA <sup>C</sup>
	2	12	24	48	12
Atividade pozolânica ( $\Delta mS/cm$ )	1,45	1,40	1,45	1,50	0,58
Área de superfície específica, $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	120	119	118	118	15

A área de superfície específica das cinzas foi determinada através da adsorção de  $N_2$  pelo método de Brunauer, Emmet e Teller,  $S_{BET}$ . Os ensaios foram realizados pela Delft Solids-Solutions empregando-se o equipamento ThermoAnalytical QsurfM3 e os resultados são mostrados na Tabela 4, onde observa-se que a retirada do carbono através da segunda queima da CCA modifica substancialmente a estrutura superficial das partículas.

Na estrutura da casca de arroz a sílica é polimerizada com a celulose, que é consumida durante a queima dando origem a partículas com significativa quantidade de microporos e irregularidades na superfície (Stroeven et al. 1999, Krishnarao et al. 2001). Assim, em função da integração sílica-celulose na casca de arroz, quando a queima produz cinza com elevada  $S_{BET}$ , isto se dá, em parte, à custa da presença de carbono em suas partículas. Como discutido por Krishnarao et al. (2001), a retirada deste carbono remanescente através de uma segunda queima da cinza causa a coalescência das irregularidades e o fechamento da microporosidade na superfície das partículas, que passam a apresentar superfície mais regular e, portanto com menor área de superfície específica. Além disso, ocorre a fusão do óxido de potássio, uma das impurezas presentes na cinza, fazendo com que a massa fundida cubra a superfície das partículas diminuindo sua atividade pozolânica.

Com base nestas considerações é possível compreender e integrar melhor os resultados de composição química, Tabela 3, distribuição granulométrica, Figura 2, atividade pozolânica e  $S_{BET}$ , Tabela 4. A cinza com alto teor de carbono, CCA<sup>N</sup>, apresenta alto valor de  $S_{BET}$  e, conseqüentemente maior índice de atividade pozolânica, sendo que os valores tanto da primeira quanto do segundo

praticamente constantes para os diferentes períodos de moagem empregados à CCA<sup>N</sup>. As cinzas submetidas à moagem por período de 12 horas ou mais apresentam mesma distribuição granulométrica, sendo portanto óbvia a reprodutibilidade nos resultados de  $S_{BET}$  e índice de atividade pozolânica. Entretanto, observa-se que a moagem da cinza por 2 horas resulta em partículas maiores, mas que apresentam mesmo valor de  $S_{BET}$  das demais CCA<sup>N</sup>. Isto se deve às irregularidades e microporosidade nas partículas da cinza com alto teor de carbono. A moagem mais prolongada acarreta no decréscimo do tamanho das partículas através da quebra destas irregularidades e microporosidade superficiais. Assim, o aumento de  $S_{BET}$  que seria decorrente do decréscimo no tamanho das partículas é compensado pela maior regularidade da superfície e, neste caso, a  $S_{BET}$  mantém-se constante.

A queima da CCA<sup>N</sup> acarreta em cinza com menor teor de carbono, mas à custa de uma maior quantidade de sílica cristalina na CCA<sup>C</sup>. Através da distribuição granulométrica, observa-se que a CCA<sup>C</sup> é composta por partículas mais resistentes à abrasão, uma vez que a moagem por 12 horas deu origem a partículas maiores que as da CCA<sup>N</sup>. Os baixos valores de  $S_{BET}$  e índice de atividade pozolânica desta CCA suportam a hipótese de Krishnarao et al. (2001) sendo provavelmente um reflexo da coalescência das irregularidades superficiais das partículas e da fusão do óxido de potássio, decorrentes da remoção do carbono através de uma segunda queima da CCA.

As fases cristalinas das cinzas foram analisadas através de ensaios realizados no laboratório de difração de raios X do departamento de ciências dos materiais e metalurgia da PUC-Rio, empregando-se o Difratorômetro SIEMENS D 5000. Os espectros de difração são mostrados na Figura 4 para as cinzas com alto, CCA<sup>N</sup>, e baixo, CCA<sup>C</sup>, teor de carbono, onde a intensidade das fases, em contagens por segundo (CPS) é dada em função do ângulo de difração,  $2\theta$ .

O halo que ocorre na região de  $2\theta$  entre 20 e 25° caracteriza a presença da sílica amorfa e matéria orgânica calcinada (Jaubertie et al. 2000). Quanto às fases cristalinas, nas duas amostras foram detectadas a fases primárias (cristalização incompleta) de quartzo e cristobalita, que se caracterizam pelos picos em  $2\theta = 26,66^\circ$  e  $2\theta = 21,93^\circ$ , respectivamente. Como discutido por alguns autores, o quartzo não é uma fase cristalina intrínseca da sílica na CCA, sendo a sua ocorrência devida à contaminação da casca de arroz pela areia soprada pelo vento (Hanafi et al. 1980, Jaubertie et al. 2000, Bui 2001).

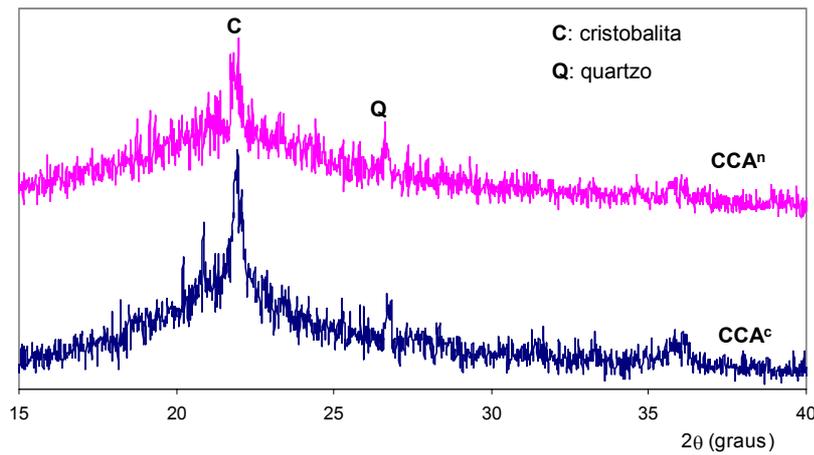


Figura 4: Análise de difração de raios-X das CCA

Considerando a quantidade de sílica amorfa e cristalina nas duas amostras, observa-se que o pico característico da cristobalita é mais intenso na cinza com baixo teor de carbono em decorrência da segunda queima à qual a cinza foi submetida. Quanto ao halo correspondente à fase amorfa, observa-se que este é mais saliente na CCA<sup>C</sup>. Isto se deve à maior quantidade de sílica nesta amostra que na CCA<sup>N</sup>, onde a quantidade de sílica é proporcionalmente menor devido ao alto teor de carbono. Entretanto, considerando-se as composições químicas na Tabela 3 e relacionando-se as quantidades de sílica amorfa e cristalina à quantidade total de sílica (e não à quantidade total da amostra), tem-se que a porção amorfa representa 70% da sílica na CCA<sup>N</sup> e 58% da sílica na CCA<sup>C</sup>.

Considerando que as cinzas CCA<sup>N</sup>-12, 24 e 48 apresentam propriedades físicas e químicas idênticas, estas são consideradas como um único material quando da produção dos compósitos. Assim, na constituição das placas de compósitos a nomenclatura que passa ser empregada para as cinzas é a seguinte: a cinza CCA<sup>N</sup>-2 é referida como **CCA-I**, as cinzas CCA<sup>N</sup>-12, 24 e 48 como **CCA-II** e a cinza CCA<sup>C</sup> como **CCA-III**. Desta forma, CCA-I e CCA-II têm a mesma composição química (alto teor de carbono), mas distribuição granulométrica diferente, enquanto que a cinza CCA-III difere das demais tanto quimicamente (baixo teor de carbono) quanto pela distribuição granulométrica.

### 3.1.2. Polpa celulósica de bambu

A polpa de bambu empregada na produção dos compósitos foi fornecida por indústria papeleira localizada no nordeste brasileiro, tendo sido obtida através do processo Kraft de polpação e submetida a refino. A distribuição do

tamanho das fibras celulósicas que compõem a polpa foi obtida experimentalmente pelo método Kajaani, ensaio realizado no instituto de pesquisas agropecuárias (ATO) da Universidade de Wageningen, Holanda. A Figura 5 mostra a distribuição do comprimento das fibras, sendo a porcentagem de fibras em cada faixa de comprimento, normalizada em relação ao comprimento. O resultado do teste mostrou que o comprimento médio das fibras,  $l$ , é de 1,47 mm e que a polpa possui significativa quantidade de finos (partículas menores que 0,2 mm), 12,71%.

O comprimento médio determinado experimentalmente situa-se no limite inferior da faixa de comprimentos típicos para fibras celulósicas de bambu citado por Philip (1988), 1,5 a 4,4 mm, com predominância de valores entre 2,2 a 2,6 mm, e é inferior ao valor citado por Smook (1989), 2,8 mm. Nos compósitos reforçados por polpa celulósica de bambu produzidos por Coutts e Ni (1995) foram empregadas fibras de comprimento médio de 1,7 mm. Em decorrência do comprimento relativamente curto das fibras de bambu, os compósitos apresentaram comportamento mecânico significativamente inferior ao daqueles reforçados por polpas de *Pinus radiatta*, de comprimento médio de 3,2 mm (Coutts e Ni 1995).

Quanto ao diâmetro das fibras, análises de microscopia eletrônica de varredura revelaram que este é da ordem de 20  $\mu\text{m}$ . Desta forma as fibras apresentam fator de forma ( $l/d$ ) de aproximadamente 73,5.

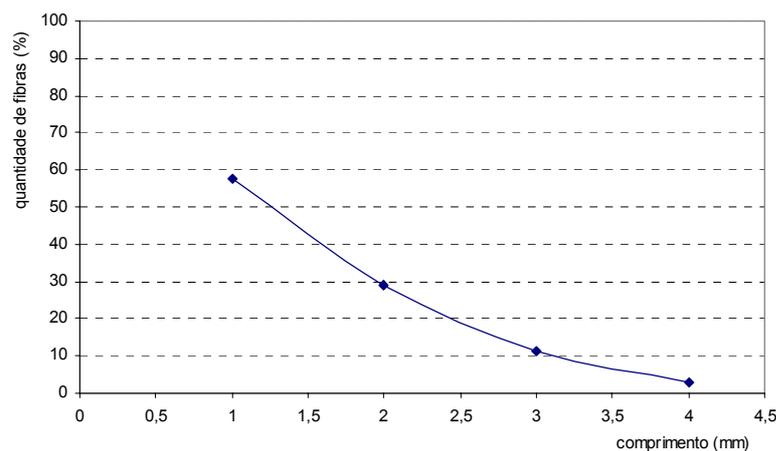


Figura 5: Distribuição do tamanho das fibras na polpa de bambu

### **3.1.3. Cimento**

Durante as diferentes fases do trabalho foram empregados cimentos de tipos diferentes. Na fase inicial na PUC-Rio foi empregado o cimento CP II E-32 da marca Eldorado (produção das placas 400 x 400 mm<sup>2</sup> submetidas ao envelhecimento natural). Já os compósitos produzidos na Universidade de Tecnologia de Delft (compósitos com CCA) empregaram o cimento Portland tipo I (ASTM) Enci I 32,5R (Heidelberg Cement Group), cuja constituição é mostrada na Tabela 3. Na fase final dos trabalhos na PUC-Rio, os compósitos foram produzidos utilizando-se o cimento Mauá CP II F-32 (compósitos com CCA submetidos aos ciclos 2 de envelhecimento).

### **3.1.4. Sílica amorfa**

Alguns compósitos foram produzidos empregando-se a substituição parcial do cimento por sílica amorfa (microssílica). A microssílica (MS) é um refugo da indústria de silício e ferro-silício formado pela condensação da fase de vapor de SiO<sub>2</sub> e ocorre na forma de esferas quase perfeitas de diâmetros entre 20 e 500 nm (Mitchell et al. 1998).

Foi empregada a microssílica SILMIX produzida pela Camargo Corrêa com teor de sílica mínimo de 85% e diâmetro médio de cerca de 0,2 µm, segundo especificações do fabricante (Cimento Cauê 2002). Entretanto, devido à aglomeração das partículas (fenômeno unicamente associado à microssílica, não sendo observado em outros aditivos minerais, Mitchell et al., 1998), o diâmetro médio determinado experimentalmente foi de 14,17 µm, com a microssílica sendo composta por partículas entre 1 e 50 µm. A distribuição granulométrica da microssílica foi determinada por difração laser empregando-se o equipamento CILAS 1064, no laboratório de tecnologia mineral do departamento de ciência dos materiais e metalurgia da PUC-Rio; o resultado é mostrado na Figura 6.

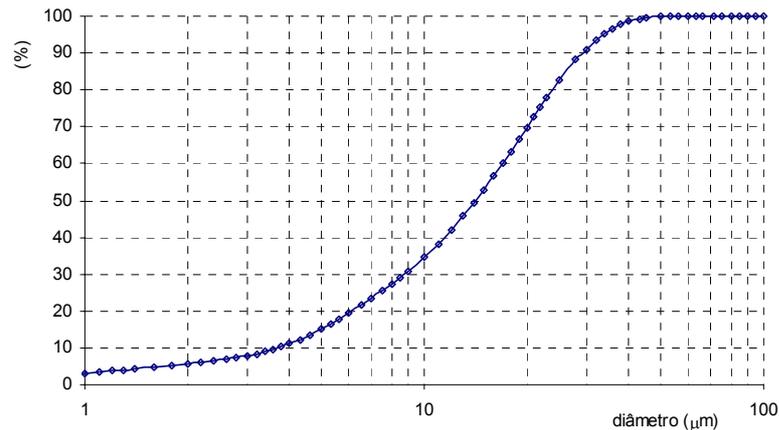


Figura 6: Distribuição granulométrica da microssilica

### 3.2. Produção dos compósitos

Neste trabalho, a produção dos compósitos reforçados por polpas celulósicas segue o processo de vácuo e compactação desenvolvido por Coutts (Campbell e Coutts 1980) e primeiramente implementado no Brasil por Savastano Jr. Como o método de moldagem procura simular em escala laboratorial o processo industrial de produção do cimento amianto desenvolvido por Hatschek, esta é aqui referida como processo de Hatschek modificado.

A obtenção da placas de compósitos pelo método de Hatschek modificado se dá de forma bastante diferente da maneira como são geralmente produzidos os materiais à base de cimento. No caso, a água é adicionada ao cimento (ou aglomerante) e o reforço de maneira a produzir uma mistura excessivamente fluida, com teor de sólidos da ordem de 20%, permitindo a completa dispersão do o alto teor de reforço incorporado, geralmente da ordem de 10% da massa do aglomerante. Assim, não é empregado o controle da relação água-cimento. O excesso de água é retirado através da aplicação do vácuo, com o material sólido sendo retido no molde através de um processo de filtragem. Na etapa final de produção a placa de material compósito é submetida à compactação, com a retirada do excesso de água remanescente. Durante a compactação o reforço celulósico sob pressão se deforma expulsando a água retida durante a mistura e, quando a tensão de compressão é liberada, o reforço, ao voltar para sua forma original, age como esponja, atraindo o material ao seu redor, dando origem a um

compósito com região interfacial compacta e livre de descontinuidades (Coutts 1987).

Os trabalhos que relatam o emprego deste processo para a produção de compósitos geralmente empregam moldes que dão origem a placas de com cerca de 120 x 120 mm<sup>2</sup>. Para realização deste trabalho, com intuito principal de se obter espécimes de tamanho mais próximo de uma condição real de uso para exposição às condições ambientais, foi construído um molde para produção de placas de compósitos com 400 x 400 mm<sup>2</sup> de área; além das formas para placas menores, com 120 x 120 mm<sup>2</sup>.

### **3.2.1. Construção das formas e implementação do processo de Hatschek modificado**

O processo para a produção dos compósitos pelo método de Hatschek modificado emprega os seguintes equipamentos:

- misturador onde é realizadas a dispersão da polpa e sua mistura ao aglomerante e à água;
- molde onde é aplicado o vácuo para retirada do excesso de água;
- vaso para armazenagem da água retirada, impedindo que esta chegue à bomba de vácuo;
- bomba de vácuo para retirada do excesso de água;
- prensa para a compactação para retirada do excesso de água remanescente;
- nos casos onde é empregada cura com autoclave, são necessários o vaso de pressão e forno com controle da taxa de aquecimento e resfriamento.

O misturador foi feito empregando-se furadeira de bancada Hermes BS-16 onde foram adaptadas hastes com hélices no lugar das brocas. A dispersão da polpa requer maior velocidade de rotação que a mistura do material, sendo empregadas velocidades de 2000 rpm para a primeira e a metade deste valor para a segunda. A furadeira de bancada e as hastes adaptadas para a dispersão e mistura nas placas grandes e pequenas são mostradas na Figura 7.

Os moldes foram fabricados com chapa de aço de 3 mm de espessura e consistem de duas partes. A parte inferior consiste em uma câmara fechada com 50 mm de altura (câmara de vácuo) e a parte superior tem 100 mm de altura,

sem tampo nem fundo, servindo apenas para o confinamento do material despejado na forma. As partes que compõem o molde são mostradas na Figura 8, com vistas superior e lateral do molde para produção de placas 120 x 120 mm<sup>2</sup>, e na Figura 9, onde são mostrados os moldes 120 x 120 e 400 x 400 mm<sup>2</sup>.



Figura 7: Furadeira de bancada e as hastes com hélice empregadas na dispersão da polpa e mistura do material.

Como observado na Figura 8, a superfície da parte inferior do molde é constituída por furos,  $\phi = 0,5$  mm e espaçados de 0,5 mm, de forma a possibilitar a retirada da água. Além disso, esta superfície plana furada é coberta por uma tela de aço, # 2,5 mm, como mostrado na Figura 10.

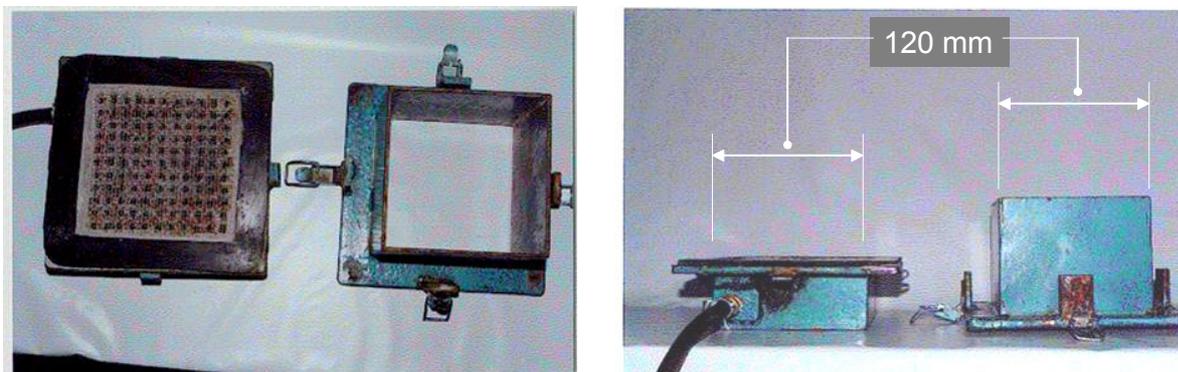


Figura 8: As partes inferior e superior do molde 120x120 mm<sup>2</sup>

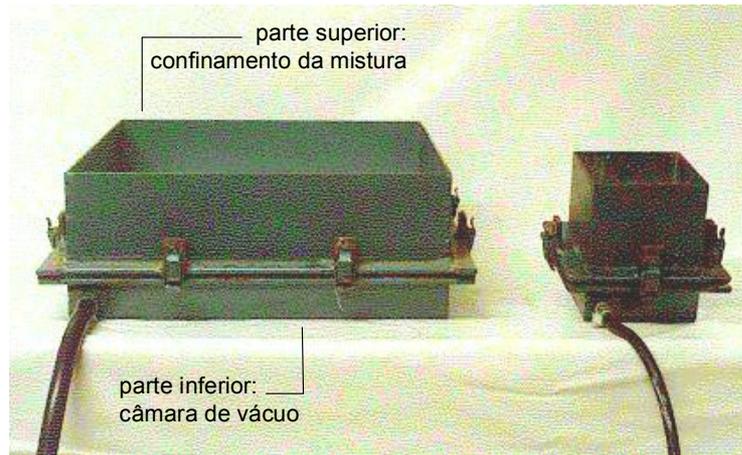


Figura 9: Os moldes 120x120 e 400x400 mm<sup>2</sup>.



Figura 10: Superfície superior da câmara de vácuo.

Para o travamento entre as partes superior e inferior do molde foi soldada uma barra chata com largura de 25,4 mm e espessura de 5,0 mm, formando uma aba ao redor destas partes onde foram fixados grampos de travamento, como mostrado na Figura 11. Para garantir a vedação entre as partes, nas abas de contato entre as partes inferior e superior foram coladas uma camada de borracha, como pode ser visto na Figura 10 e Figura 11.

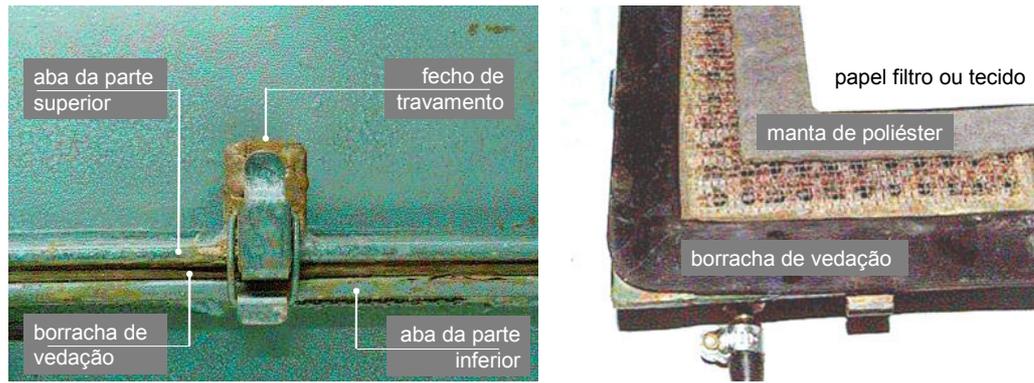


Figura 11: Detalhes do fechamento da forma e do esquema de filtragem

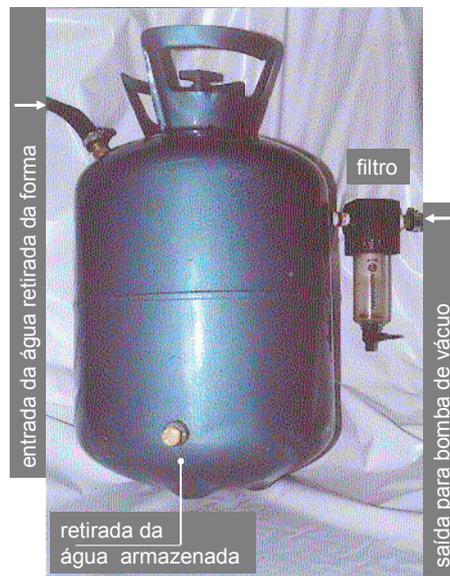


Figura 12: Detalhes do recipiente adaptado para o armazenamento da água retirada durante a moldagem.

Para permitir a filtragem do material durante a aplicação do vácuo, com a retirada da água em excesso sem o carreamento da matéria sólida, é colocado um filtro sobre a tela na parte inferior. Para tanto foi empregada uma manta de poliéster (Bidim OP-40) usualmente utilizada como geotêxtil. Como a manta é felpuda, sobre ela é empregado papel toalha ou papel filtro (na forma pequena) ou tecido (na forma grande) para evitar a aderência entre a manta e a placa de compósito, dificultando a desforma, Figura 11.

De forma a impedir a entrada de água na bomba de vácuo causando danos ao equipamento, foi construído um recipiente fabricado a partir da reutilização de botijões de gás fréon, empregados na manutenção de

equipamentos de ar condicionado. A adaptação destes botijões se deu através da inclusão de bicos para entrada da água succionada, para entrada da aplicação de vácuo e para saída da água armazenada. Na saída para a bomba de vácuo foi fixado um filtro para impedir a passagem de vapor de água para a bomba, aumentando a proteção, Figura 12.

Para aplicação do vácuo foi adquirida uma bomba de pistão HF D-7 Standard, com capacidade de sucção de 120 l/min e acionada por motor de 0,5 HP com rotação de 1750 rpm. O sistema bomba-recipiente para armazenagem de água é mostrado na Figura 13.



Figura 13: Sistema bomba de vácuo-recipiente de armazenamento

Para compactação das placas após a aplicação do vácuo foi utilizada uma prensa Amsler com capacidade de 50 t. Após a compactação, os compósitos são submetidos à cura. Em alguns casos foi empregada cura acelerada em autoclave, sendo nestes casos utilizado um vaso de pressão com capacidade de 2,0 l, hermeticamente fechado e dotado de uma válvula de segurança que limita a pressão interna no vaso em 3,0 MPa. O vaso de pressão é colocado num forno aquecido a 175° C à taxa de 1 °C/min. Uma vez a 175° C, este nível foi mantido por 8 horas. A pressão interna no vaso de pressão é gerada pela água no interior do vaso de pressão, cujo volume é de cerca de 10% do volume interno do vaso. A pressão interna no vaso devido à água a 175° C é de cerca de 1,0 MPa. É importante salientar que durante a cura em autoclave o compósito não fica em contato com a água, sendo acessível somente ao vapor gerado.

Deve ser ainda salientado que durante os trabalhos de tese foram implementados dois processos para a produção dos compósitos com polpa de

bambu. O primeiro, cujas imagens são mostradas neste capítulo foi implementado na PUC-Rio durante a primeira fase dos trabalhos experimentais. Um segundo processo foi montado na Universidade de Tecnologia de Delft, Holanda, para o desenvolvimento das atividades do programa sanduíche (neste caso, apenas um molde 120 x 120 mm<sup>2</sup>). A diferença principal entre os dois processos é que no segundo decidiu-se pela confecção do molde em acrílico, ao invés do emprego das chapas de aço. Assim, o molde foi construído a partir de uma placa acrílica transparente de 10 mm de espessura. Como vantagem principal do emprego do acrílico pode-se citar a facilidade de manuseio, leveza e ausência de ferrugem.

### **3.2.2. O processo de moldagem das placas**

As polpas foram recebidas da indústria de papel Itapagé secas e aglomeradas em flocos. Para conveniente mistura com o cimento é necessária uma dispersão prévia destas polpas em água. O volume de água necessário para a dispersão das polpas e o tempo gasto neste processo dependem do tipo de polpa e do equipamento empregado na dispersão. No processo implementado na PUC-Rio, foi obtida boa dispersão de 50 g de polpa de bambu em 5 litros de água empregando a furadeira de bancada adaptada com hélice, com rotação de 2000 rpm por 10 minutos. A Figura 14 mostra a polpa antes e após a dispersão. Após a dispersão, o excesso de água é retirado e as polpas são armazenadas em saco plástico dentro da geladeira. O teor de umidade destas polpas é determinado semanalmente (não sofrendo grandes variações) de maneira a permitir seu emprego na condição umedecida a partir de cálculos baseados em seu peso seco.

Uma alternativa a este processo de dispersão foi aplicada no processo implementado na TU-Delft dando bons resultados. A polpa seca floculada foi pesada e separada em porções referentes a uma placa de compósito (cerca de 10 g, o valor exato dependendo da umidade natural da polpa). Estas porções foram colocadas em recipientes com cerca de 500 ml de água por 24 h, o que diminuiu significativamente o tempo necessário para uma dispersão satisfatória. Este procedimento foi realizado no dia anterior à produção dos compósitos, com as polpas sendo dispersas imediatamente antes da mistura.



Figura 14: Polpa de bambu antes e após a dispersão

Na mistura do material, a polpa úmida previamente dispersa e armazenada em geladeira é misturada à água por cerca de 2 minutos (no caso do método de dispersão empregado na PUC-Rio). Quando do emprego de aditivos minerais como substituição parcial do cimento, estes são adicionados nesta etapa, sendo primeiramente misturados junto ao reforço. Após este estágio inicial de mistura o cimento é adicionado e esta prossegue por cerca de mais 5 min. A mistura é despejada no molde e a água é retirada pela aplicação do vácuo, como mostrado na Figura 15 para uma placa 400 x 400 mm<sup>2</sup>.

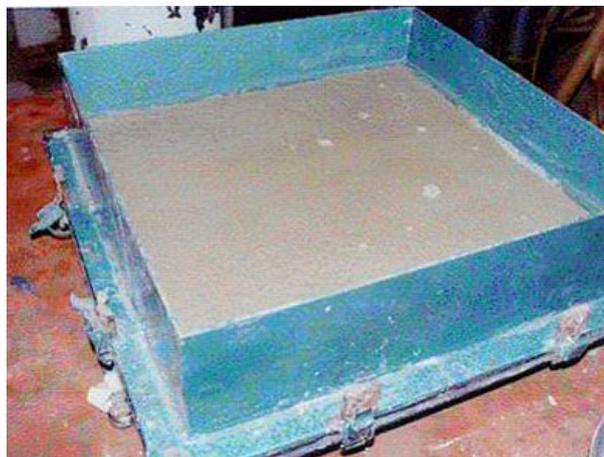


Figura 15: Fase de retirada do excesso de água da mistura através do vácuo

Após a retirada do excesso de água, a placa se mostra com forma definida e com a superfície superior seca. Figura 16. Como no caso dos procedimentos de dispersão da polpa e mistura do material, o tempo de aplicação do vácuo depende da capacidade da bomba utilizada. No caso, cerca de dois minutos após acionamento da bomba.

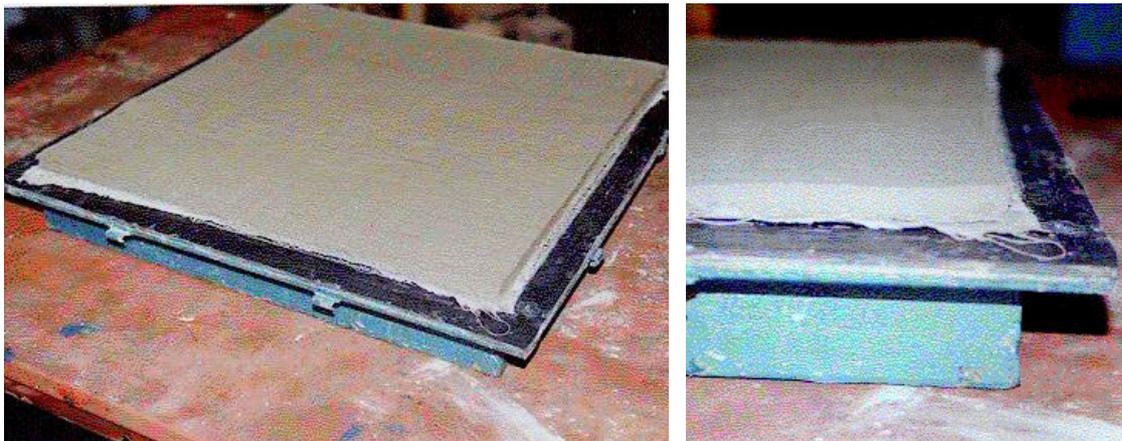


Figura 16: Placa após a retirada da água através da aplicação de vácuo.

O composto é removido da forma e transportado para a prensagem entre duas chapas de aço de 3 mm de espessura. Na prensagem, é ainda retirada significativa quantidade de água da placa, a maior parte, supõe-se, corresponde ao que é absorvido pela polpa durante a mistura. Nos processos relatados na literatura, o procedimento de prensagem indicado como ótimo constitui-se de uma tensão de 3,2 MPa aplicada por 5 min (Coutts e Warden 1990), correspondendo, no caso de placas 120 x 120 mm<sup>2</sup>, a uma carga de cerca de 4,0 t. Para as placas menores, são compactadas seis placas de uma só vez, intercaladas pelas chapas de aço.

Na compactação das placas 400 x 400 mm<sup>2</sup>, a carga necessária para a tensão de compressão 3,2 MPa é de cerca de 47 t. Devido ao fato de este valor ser próximo à capacidade da prensa, utilizou-se nas primeiras placas uma carga de cerca de 40 t. Entretanto, as placas sob esta compressão apresentaram sérios defeitos, com regiões onde o composto parece ter se desmanchado, deixando buracos na placa. Após tentativa e erro, chegou-se a um procedimento de prensagem que gerou bons resultados.

As placas passaram a ser prensadas a um nível de carga máximo de 30 t, sendo este patamar atingido após cerca de 10 min do início do carregamento. Este patamar de carga é então mantido por mais 5 min. Durante este processo, foi observado que a maior parte da água é expelida sob uma carga de cerca de 15 a 20 t. A Figura 17 mostra a compactação de uma placa 400 x 400 mm<sup>2</sup>.



Figura 17: Compactação de uma placa 400 x 400 mm<sup>2</sup>.

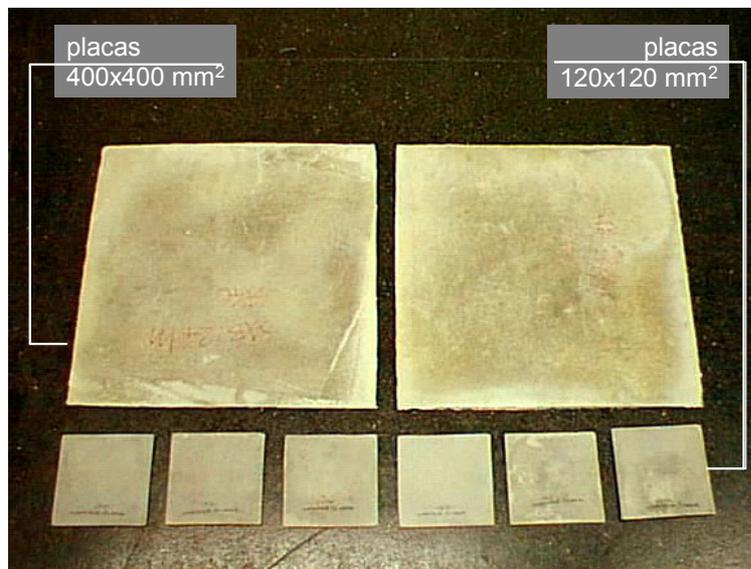


Figura 18: Placas 400x400 e 120x120 mm<sup>2</sup> após a cura.

Após a compactação as placas são submetidas à cura. No procedimento padrão adotado neste trabalho, referido como cura normal, as placas são retiradas da prensa e colocadas, ainda entre as chapas de aço, em saco plástico fechado. Após 24 h, as chapas de aço são retiradas e as placas de compósito permanecem no saco plástico por mais 6 dias. Decorridos 7 dias da moldagem, as placas são retiradas do saco plástico e são expostas ao ambiente do laboratório. A Figura 18 mostra algumas das placas 120 x 120 e 400 x 400 mm<sup>2</sup> após a cura normal.

Para a cura acelerada em autoclave empregada em parte dos compósitos produzidos na TU-Delft, foi empregado o seguinte procedimento: Após as primeiras 24 h de cura em saco plástico, os compósitos foram submetidos às condições de pressão e temperatura já discutidas. Uma vez resfriados à temperatura ambiente, os compósitos são armazenados no ambiente do laboratório até o momento dos testes.

### **3.2.2.1.**

#### **Aspectos relacionados às diferentes pressões aplicadas na compactação**

A comparação entre as propriedades de espécimes obtidos das placas grandes e pequenas deve levar em conta dois aspectos. Primeiramente, as placas maiores tiveram que ser compactadas a uma pressão menor, 2,0 MPa, que aquela empregada nas placas menores, 3,2 MPa. Coutts e Warden (1990) avaliaram a influência de diferentes tensões de compactação no comportamento físico e mecânico de compósitos moldados pelo processo de Hatschek modificado. Considerando os níveis de pressão de compactação aplicados, os espécimes das placas 400 x 400 mm<sup>2</sup> apresentariam resistência à flexão 9% menor e absorção de energia 13% maior que aqueles das placas 120 x 120 mm<sup>2</sup> (valores estabelecidos para compósitos para o teor de reforço de 8%).

Além disso, deve-se considerar a possibilidade de as placas grandes apresentarem uma distribuição do reforço menos homogênea. Para minimizar os efeitos desta possível pior distribuição foram empregados pelo menos 12 espécimes nos testes de flexão, para condição considerada.

### **3.2.3.**

#### **Relação a/c nos compósitos**

De acordo com procedimento descrito para a produção dos compósitos, este não considera uma relação água/cimento, a/c, pré-determinada. Entretanto, uma vez que a constituição da matéria seca (polpa e aglomerante) obedece a uma proporção bem estabelecida, é possível se estimar a relação a/c (ou água/aglomerante) na placa de compósito em diferentes etapas da moldagem.

Os resultados que se seguem foram obtidos considerando a moldagem de quatro placas, cuja matriz constitui-se somente de cimento Portland e a taxa de reforço foi de 8%. A relação a/c foi estabelecida considerando-se a massa da matéria seca empregada e a massa do compósito após a retirada da água

através do vácuo e após a compactação. Assim, durante a mistura dos materiais é obtida uma massa excessivamente fluida, onde a relação a/c é, grosseiramente, da ordem de 0,65. Após a aplicação do vácuo é obtida uma relação de  $0,32 \pm 0,03$ , que é reduzida para  $0,26 \pm 0,02$  após a compactação a 3,2 MPa.

#### 3.2.4. Condições de envelhecimento dos compósitos

Os aspectos físicos, mecânicos e microestruturais dos compósitos determinados durante a realização deste trabalho constituem o estudo de características da durabilidade destes materiais. Assim, a durabilidade é avaliada segundo a variação destas propriedades em compósitos submetidos a diferentes processos de envelhecimento.



Figura 19: Placas 400 x 400 mm<sup>2</sup> expostas ao ambiente na PUC-Rio

As placas grandes, 400 x 400 mm<sup>2</sup>, foram produzidas de forma a permitir um estudo comparativo dos efeitos do envelhecimento natural, com um grupo de compósitos sendo armazenado em ambiente de laboratório e outro exposto às condições ambientais por 18 meses, entre novembro de 2001 a maio de 2003. Para estes estudos foram empregados compósitos cujas matrizes são compostas por cimento portland comum com substituição parcial deste por 0, 20 e 40% de microssílica, sendo que para cada constituição e condição de envelhecimento diferentes foram produzidas duas placas, totalizando 12.

A Figura 19 e Figura 20 mostram as seis placas expostas sobre o edifício Cardeal Leme na PUC-Rio, sendo estas colocadas a uma distância de pelo menos 30 cm das telhas de amianto existentes. A inclinação das placas é de cerca 20 graus na direção Leste.



Figura 20: Placas 400 x 400 mm<sup>2</sup> expostas ao ambiente na PUC-Rio

Além das condições de envelhecimento natural foram também empregados procedimentos de envelhecimento acelerado, que buscam ressaltar os efeitos dos mecanismos de degradação mais relevantes. As diferentes composições dos compósitos produzidos durante este trabalho têm por objetivo diminuir os efeitos da degradação através da obtenção de uma estrutura mais densa, menos permeável, da matriz e interface. Assim, os ciclos acelerados foram dimensionados de maneira a promover abrasão da região interfacial, possibilitando avaliar a eficácia dos aditivos minerais na manutenção das características físicas e mecânicas dos compósitos submetidos às condições de degradação severas. Foram empregados ciclos de 24 horas com imersão dos compósitos em água intercaladas com sua secagem em estufa. Foram empregados dois ciclos em que a diferença se deu pela temperatura de secagem empregada; em ambos os casos a taxa de aquecimento da estufa foi de 1° C/min. Nos dois métodos de envelhecimento acelerado a degradação acelerada dos compósitos foi obtida com o emprego de 50 ciclos que obedeceram à seguinte sequência:

#### Ciclo 1

- secagem em estufa a 90° C por 15 h (durante a noite);

- 1 hora resfriamento ao ar a temperatura ambiente,  $\approx 23^{\circ}\text{C}$ ;
- imersão por 8 h em água a temperatura ambiente (durante o dia).

#### Ciclo 2

- secagem em estufa a  $55^{\circ}\text{C}$  por 15 h (durante a noite);
- 1 hora resfriamento ao ar a temperatura ambiente,  $\approx 23^{\circ}\text{C}$ ;
- imersão por 8 h em água a temperatura ambiente (durante o dia).

### 3.2.5.

#### **Constituição e esquema de nomenclatura dos compósitos**

Os compósitos produzidos e avaliados neste trabalho diferem entre si pela constituição, condição de cura e método de envelhecimento. Quanto à taxa de reforço empregada, foi empregado o valor ótimo determinado por dos Anjos (2002), 8% em relação à massa de aglomerante. Os diferentes compósitos são referidos no presente trabalho a partir de um esquema de designação que é descrito a seguir.

As taxas de substituição parcial do cimento empregadas neste trabalho tiveram por base resultados da literatura. Massazza (1993 e 1998) ressalta que, de forma genérica, o teor ideal de incorporação de aditivos minerais a materiais à base de cimento é de cerca de 1/3 da massa de cimento. Por sua vez, Swamy (1997) aponta que pastas com substituição parcial de cimento por cinza volante a uma taxa de 50% podem apresentar características de resistência similares às pastas onde a incorporação do aditivo mineral se dê a 25-30%. Devendo-se considerar, entretanto, que o emprego de altos teores de aditivo resulta em materiais de baixa resistência a poucas idades e com ganho de resistência ocorrendo mais lentamente.

Para os compósitos com polpas celulósicas, nos casos em que é empregada cura em autoclave as taxas de substituição parcial geralmente são da ordem de 50%, como observado nos trabalhos de Coutts e Ni (1995), MacVicar et al. (1999) e Pirie et al. (1990). Em compósitos submetidos à cura convencional, pode ser citado o estudo de Marikunte e Soroushian (1994), onde a taxa de incorporação de cinza volante foi de 30%.

Assim, baseado em resultados como os descritos pelos trabalhos citados acima e considerando que os compósitos com adição de microsílica foram produzidos visando estudos num estágio avançado da hidratação, optou-se por taxas de incorporação relativamente elevadas, de 20 e 40%. Já nos compósitos com incorporação de cinza de casca de arroz, submetidos à cura normal e à

autoclave, as taxas de substituição parcial empregadas foram 15, 30 e 50% (esta última só empregada em compósitos cura com autoclave).

Os compósitos que primeiro foram produzidos foram as placas 400 x 400 mm<sup>2</sup> submetidas ao envelhecimento natural. Em decorrência da substituição parcial do cimento por microsilica empregada nestes compósitos estes são referidos como, por exemplo, CSF20. Neste caso, “CSF” refere-se à matriz composta por cimento e microsilica (*silica fume*), e o número é relacionado à taxa de substituição parcial.

Estes materiais foram submetidos à cura usualmente empregada para estes compósitos (7 dias em saco plástico fechado e 21 ao ambiente do laboratório), referida neste trabalho como cura normal. A diferenciação entre as condições de envelhecimento é feita adicionando-se ao final do nome do compósito “Exp”, para as placas expostas ao ambiente e “Int” para as placas armazenadas no ambiente interno do laboratório. A Tabela 5 mostra a constituição das placas grandes sujeitas ao envelhecimento natural.

Tabela 5: Constituição das placas 400 x 400 mm<sup>2</sup>

compósito	cimento (g)	Sílica (g)	polpa seca (g)
<b>CSF0</b>	1330	0	107
<b>CSF20</b>	1064	266	107
<b>CSF40</b>	798	532	107

Além das placas “CSF” produzidas para envelhecimento natural, outras foram também produzidas para serem submetidas ao envelhecimento acelerado e também para serem avaliadas sem envelhecimento. Estas outras placas “CSF” foram produzidas no tamanho menor, 120 x 120 mm<sup>2</sup> e a nomenclatura referente à constituição destas placas é a mesma empregada para as placas maiores. Com relação à condição de cura e envelhecimento, estas são referidas por um par de letras ao final da nomenclatura dos compósitos. A primeira das duas letras refere-se à condição de cura, “N” para cura normal. A segunda letra refere-se à condição de envelhecimento, podendo ser “U” para não envelhecido ou “A” para envelhecido (*unaged* e *aged*). Desta forma, o compósito referido como CSF20-NA foi submetido a cura normal e aos ciclos de envelhecimento acelerado.

No caso dos compósitos onde foi empregada substituição parcial do cimento por CCA, estes são referidos como, por exemplo, CP15-II. De acordo com este esquema “CP” refere-se a todos os compósitos com CCA, o número é

relativo à taxa de substituição parcial (0, 15, 30 ou 50%) e o algarismo romano após este número é referente ao tipo de CCA, podendo assumir os valores I, II ou III, de acordo com a nomenclatura adotada para a CCA discutida ao final do item 3.1.1. As condições de cura e envelhecimento são descritas em termos de duas letras, “N” para cura normal e “A” para cura acelerada em autoclave. A constituição dos compósitos 120 x 120 mm<sup>2</sup> é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6: Constituição das placas 120 x 120 mm<sup>2</sup>

compósito	cimento (g)	CCA-I (g)	CCA-II (g)	CCA-III (g)	sílica (g)	polpa seca (g)
Compósitos com CCA						
<b>CP0</b>	120	0	0	0	0	9,6
<b>CP15-I</b>	102	18	0	0	0	9,6
<b>CP30-I</b>	84	36	0	0	0	9,6
<b>CP15-II</b>	102	0	18	0	0	9,6
<b>CP30-II</b>	84	0	36	0	0	9,6
<b>CP50-II</b>	60	0	60	0	0	9,6
<b>CP15-III</b>	102	0	0	18	0	9,6
<b>CP30-III</b>	84	0	0	36	0	9,6
Compósitos com microssílica						
<b>CSF0</b>	120	0	0	0	0	9,6
<b>CSF20</b>	102	0	0	0	18	9,6
<b>CSF40</b>	84	0	0	0	36	9,6