5 Índices físicos e comportamento mecânico

5.1. Metodologia

1

5.1.1. Determinação dos índices físicos

Os índices físicos, determinados através de relações entre a massa das amostras nas condições seca, saturada e submersa, compõem os parâmetros para uma análise inicial dos efeitos das diferentes constituições, procedimentos de cura e condições de envelhecimento dos compósitos. A determinação dos índices físicos é feita com os espécimes 38 x 120 mm² empregados nos testes de flexão. Além da determinação de densidade, absorção de água e porosidade, os testes possibilitam ainda a determinação do volume e, consequentemente, da espessura dos espécimes, empregada da determinação das propriedades mecânicas dos compósitos.

Os índices físicos são definidos em diferentes normas relacionadas aos fibrocimentos (ISO-9933, AS-3991.1, NEN-12467, ASTM-C1185) da forma como mostrado nas Eqs.5.1 a 5.3. Nestas equações M_{sec} é a massa do espécime seco em estufa a 100° C por 24 h, M_{sat} é a massa do espécime saturado, tendo sido mantido imerso em água por 24 h, e M_{sub} é a massa submersa, determinada com o espécime saturado sendo pesado em imersão. A densidade, D, relaciona a massa do espécime seco e seu volume; A absorção, Abs., relaciona a massa de água absorvida à massa do espécime; e a porosidade, Por., relaciona o volume de vazios ao volume do espécime. O volume da amostra é dado por relação M_{sat} - M_{sub} e a espessura é determinada considerando-se suas dimensões superficiais, 38 x 120 mm².

$$D = \frac{M_{sec}}{(M_{sat} - M_{sub})}$$
5.1

Abs. =
$$\frac{M_{sat} - M_{sec}}{M_{sec}}$$
 5.2

$$Por. = \frac{M_{sat} - M_{sec}}{(M_{sec} - M_{sub})}$$
5.3

Além dos parâmetros descritos pelas Eqs.5.1 a 5.3, em alguns espécimes foi determinado o teor de umidade apresentado após seu armazenamento em ambiente controlado antes dos testes de flexão (condição de equilíbrio: umidade de 55% e temperatura 23° C). Nestes casos, o teor de umidade é calculado pela Eq.5.2, com a massa do espécime em equilíbrio, M_{eq}, substituindo M_{sat}.

5.1.2. Determinação dos parâmetros mecânicos

Para os testes de flexão, as placas de compósito foram cortadas com disco adiamantado em espécimes de 38 x 120 mm², assim, para cada placa 120 x 120 mm² tem-se três espécimes de flexão, Figura 53. Os compósitos produzidos em placas de 400 x 400 mm² também foram testados com espécimes nas mesmas dimensões descritas.



Figura 53: Espécimes de flexão obtidos da placa de compósito.

Após a determinação das massas para o cálculo dos índices físicos e a espessura dos espécimes, estes são armazenados de forma a serem testados nas condições de umidade pré-estabelecidas. Os espécimes testados em equilíbrio são armazenados por pelo menos cinco dias antes dos testes em ambiente com temperatura e umidade da ordem de 23° C e 55%, respectivamente. Os compósitos testados saturados são imersos em água 24 h antes dos testes.

Os parâmetros mecânicos dos compósitos são determinados a partir dos resultados da flexão em três pontos, onde o carregamento é aplicado a uma taxa de deslocamento constante de 0,5 mm/min. Na PUC-Rio os testes foram realizados no ITUC, Instituto Tecnológico da PUC-Rio, empregando-se uma INSTRON 5500-R. Na TU-Delft os testes foram realizados no *Microlab* do Departamento de Engenharia Civil e Geociências, empregando-se uma INSTRON 8874. A Figura 54 mostra um dos espécimes durante a flexão. No detalhe é mostrada a fissuração da face tracionada em estágio avançado da fase pós-pico do carregamento. As curvas tensão x deflexão obtidas nos ensaios mecânicos são dispostas no Apêndice 1.

Os parâmetros determinados através dos resultados dos testes de flexão são mostrados esquematicamente na Figura 55. Tendo-se a curva carga x deflexão, (P x δ), a tensão na face tracionada do espécime, σ_b , é calculada segundo a Eq.5.4, onde S é o vão entre os apoios, 100 mm, b é a largura, 38 mm, e t a espessura dos espécimes. O valor máximo de σ_b é a resistência à flexão, referido como módulo de ruptura, MOR.



Figura 54: Teste de flexão em um dos espécimes, com trincamento da face tracionada

A absorção de energia na flexão é considerada como a área sob a curva (P x δ) abrangendo desde o início do carregamento até uma carga na fase póspico correspondente a 40% da carga máxima. Esta absorção de energia é normalizada sendo dividida pela área transversal da amostra, resultando na Energia Específica, EE [kJ/m²].

5. índices físicos e comportamento mecânico

$$\sigma_{\rm b} = \frac{3{\rm PS}}{2{\rm bt}^2}$$
 5.4

$$MOE = \tan \Theta \frac{S^3}{4bt^3}$$
 5.5



Figura 55: Parâmetros do comportamento mecânico dos compósitos determinados nos testes de flexão

A partir da inclinação da fase linear do carregamento, tan Θ , calcula-se o módulo de elasticidade do compósito na flexão, MOE [GPa], como na Eq.5.5. O limite de proporcionalidade, LOP, caracteriza a tensão máxima da fase linear do carregamento.

5.2. Análise dos índices físicos

5.2.1. Índices físicos de pastas e compósitos com CCA

5.2.1.1. Pastas e compósitos (NU)

A Figura 56 e Tabela 15 mostram os índices físicos de pastas sem reforço e compósitos com cura normal e com autoclave não envelhecidos (NU e AU). Para as pastas, observa-se que a adição de 15% CCA-II não altera significativamente suas propriedades, enquanto que o emprego de 30% de aditivo diminui significativamente a densidade, aumentando a porosidade e absorção de água. As variações das propriedades com a adição de CCA se devem, principalmente, ao fato de o aditivo ser composto por partículas cujas superfícies são ricas em microporosidades ($S_{BET} = 120 \text{ m}^2/\text{g}$). Assim, o emprego deste aditivo implica na incorporação de porosidade adicional.

	Densidade (kg/m ³)	Porosidade (%)	Absorção (%)	Umidade (%)	
	± 95% conf	± 95% conf	± 95% conf	± 95% conf	
	Pas	stas sem reforço (N	U)		
M0	1918,73 ± 47,46	28,34 ± 0,86	14,79 ± 0,57		
M15-II	1807,62 ± 55,16	27,58 ± 1,43	15,25 ± 0,56		
M30-II	1654,30 ± 12,13	30,42 ± 1,10	18,40 ± 0,77		
		Compósitos (NU)			
CP0	1569,84 ± 33,53	30,93 ± 1,22	19,74 ± 1,06	5,21 ± 0,23	
CP15-I	1475,89 ± 39,14	36,71 ± 0,96	24,94 ± 1,29	5,78 ± 0,29	
CP30-I	1343,41 ± 16,68	40,27 ± 0,39	29,99 ± 0,64	6,63 ± 0,09	
CP15-II	1479,08 ± 47,90	36,87 ± 1,77	$24,92 \pm 0,76$	6,12 ± 0,16	
CP30-II	1382,76 ± 29,93	$38,50 \pm 2,05$	27,93 ± 1,95	$6,36 \pm 0,25$	
CP15-III	1497,08 ± 35,26	32,48 ± 1,41	21,74 ± 1,30	5,92 ± 0,12	
CP30-III	1484,86 ± 17,48	35,09 ± 0,67	23,64 ± 0,68	5,82 ± 0,29	
		Compósitos (AU)			
CP0	1469,03 ± 19,56	32,96 ± 1,20	22,45 ± 0,86	4,61 ± 0,12	
CP15-I	1385,35 ± 20,09	$42,40 \pm 0,63$	30,63 ± 0,87	6,31 ± 0,11	
CP30-I	1268,43 ± 18,12	47,05 ± 1,10	37,13 ± 1,39	6,91 ± 0,16	
CP15-II	1475,74 ± 20,96	41,49 ± 0,54	28,14 ± 0,76	6,04 ± 0,08	
CP30-II	1387,73 ± 12,84	43,37 ± 0,45	31,26 ± 0,59	5,88 ± 0,07	
CP50-II	1388,71 ± 21,84	24,52 ± 2,13	17,71 ± 1,82		

Tabela 15: Índices físicos de pastas e compósitos sem envelhecimento

Comparando-se pasta e compósito, observa-se que a adição do reforço diminui a densidade, sendo que este decréscimo se dá aproximadamente às mesmas taxas para as três matrizes consideradas. Por sua vez, o aumento da porosidade e absorção com a introdução do reforço, embora significativo nos três casos, é mais sutil nos espécimes sem adição. O aumento mais acentuado observado nos espécimes com CCA provavelmente deve-se ao maior acesso da água à porosidade das partículas da CCA-II.

Com respeito às diferentes adições de CCA empregadas nos compósitos, em todos os casos é observado queda na densidade e aumento na porosidade e absorção. Entretanto, as variações são mais significativas nos casos em que foram empregadas as cinzas com alto teor de carbono, CCA-I e II. Para estas cinzas, para uma mesma taxa de incorporação, não são observadas diferenças significativas nas propriedades. Por sua vez, o emprego da CCA-III causa as menores variações nos índices físicos tanto em relação aos compósitos sem adição quanto se consideradas as diferentes taxas de substituição parcial. Ainda, os compósitos estudados apresentam parâmetros físicos da mesma ordem dos compósitos comerciais relatados na literatura, cujas propriedades são sumarizadas na Tabela 2 da revisão bibliográfica.





Figura 56: Índices físicos de pastas e compósitos NU

5.2.1.2. Comparação com resultados dos testes MIP

Nos testes de intrusão por mercúrio a porosidade é calculada pela relação entre o volume de mercúrio intrudido e o volume da amostra. Para os compósitos e pastas analisados, os valores obtidos são mostrados na Tabela 7. De acordo com Winslow e Lovell (1981), na comparação entre as porosidades de pastas de cimento medidas através dos testes de absorção de água e por MIP, em geral os valores deste último compreendem entre 50 e 90% daqueles medidos pelo primeiro. Se por um lado a tensão capilar permite que a água penetre em poros que compõem a rede porosa mais refinada, por outro o método MIP é limitado pela pressão máxima aplicada ao mercúrio. No caso das análises realizadas, a pressão máxima aplicada foi de 205 MPa, equivalendo a poros com diâmetro de cerca de 0,0082 µm.







Figura 58: Comparação entre densidades determinadas por métodos MIP e absorção

A Figura 57 mostra a comparação entre as porosidades determinadas por MIP e por absorção de água. Considerando as pastas sem reforço e compósitos NU e compósitos AU, a porosidade determinada por MIP representa entre 54,2 e 83,3% daquela medida por absorção de água. Nas pastas sem reforço, devido a um maior volume de poros mais finos (em relação ao volume da amostra), a porosidade por MIP representa uma porção menor da porosidade total determinada por absorção, entre 54,2 (M0) e 63,2% (M15-II).

Nos compósitos NU, a presença de poros maiores permite que o mercúrio alcance uma maior porção da porosidade estabelecida por absorção de água. No CP0, esta porção é de 83,3% e nos compósitos com CCA, para os três tipos de cinza considerados a fração relativa da porosidade intrudida pelo mercúrio é menor para as taxas de substituição parcial de 30% (de 63,3 a 73,4%) que para 15% (de 72,7 a 78,2%). Ou seja, uma maior quantidade de CCA acarreta em maior quantidade de poros inacessíveis ao mercúrio, mas detectados nos testes de absorção de água.

Nos compósitos AU a diferença entre as duas porosidades é maior, mostrando que o processo de autoclave gera um maior volume de poros mais finos não intrudidos pelos mercúrio. Além disso, a influência do tamanho das partículas pode ser observada. No CP30-I (partículas maiores) a porosidade por MIP representa 65,7% daquela determinada por absorção de água, enquanto que no CP30-II esta fração é de 59,9%. Ou seja, a CCA-II acarreta em compósito com porosidade apresentando uma maior quantidade de poros mais finos não alcançados pelo mercúrio.

Quanto à densidade, na comparação mostrada na Figura 58 observa-se que praticamente não há variação entre os parâmetros determinados pelos dois métodos. Nos testes MIP a densidade global (*bulk density*) é determinada antes da intrusão do mercúrio, o que explica os valores similares aos obtidos pela absorção de água.

5.2.1.3. Efeitos da cura em autoclave (AU)

As variações nos índices físicos devido à da cura acelerada dos compósitos em autoclave são mostrados na Tabela 15 e na Figura 59. A densidade diminui significativamente nos compósitos sem adição e naqueles com CCA-I. Nos demais compósitos a densidade não varia em decorrência da cura em autoclave. São descritas as propriedades de um compósito com adição de 50% CCA-II submetido à autoclave (AU) que não tem um correspondente com cura normal (NU). Pela Figura 56 observa-se que, para os compósitos com cura normal com adição de CCA-II, a densidade diminui com o aumento da taxa

de incorporação. Desta forma, é provável que o compósito com 50% CCA-II apresentaria densidade inferior à apresentada pelos demais compósitos com este tipo de aditivo. Neste caso, o processo de cura em autoclave representaria um aumento na densidade deste compósito, uma vez que o CP50-II AU apresenta a mesma densidade apresentada pelos CP30-II NU e CP30-II AU.

Com relação à porosidade e absorção de água, os compósitos AU apresentam valores mais altos que os correspondentes NU. O compósito com adição de 50% CCA-II apresenta comportamento bastante diferente dos demais compósitos com cura em autoclave, com valores de porosidade e absorção inferiores até mesmo que o compósito sem adição e com cura normal, CP0 NU. A menor porosidade do CP50-II AU deve ser efeito da cristalização do C-S-H, que ocorre quando a pasta submetida à autoclave contém quantidade suficiente de sílica reativa (caso contrário, ocorre formação do cristal a-C₂S hidratado, poroso e de baixa resistência mecânica) (Taylor 1992).



cond. equilíbrio: 25° C, 55% U.R.

Figura 59: Efeitos da cura em autoclave nos índices físicos dos compósitos

Na Figura 59 são comparados ainda a umidade dos compósitos equilíbrio, que quando armazenados sob as condições de umidade e temperatura préestabelecidas apresentam teores entre 4,5 e 7%.

5.2.1.4. Efeitos dos ciclos de envelhecimento acelerado (NA e AA)

A Tabela 16 e a Figura 60 mostram que ao final dos ciclos de envelhecimento tipo 1 (temperatura de secagem em estufa de 90° C) há, de maneira geral, aumento da densidade e queda na porosidade e na absorção de água nos compósitos. As diferenças entre as propriedades antes (compósitos NU) e após os ciclos (compósitos NA) são mais pronunciadas nos compósitos sem adição e naqueles com 15% CCA. Admitindo que estes compósitos possuem mais Ca(OH)₂ livre, pode-se considerar que estas variações decorrem da carbonatação das placas (que pode ser acelerada devido à alta temperatura empregada durante a secagem). Tal fato explicaria também os baixos teores de umidade apresentados pelos compósitos NA; ou seja, a carbonatação vedaria a superfície externa destes espécimes, diminuindo a retenção de umidade.

	Densidade (kg/m ³)	Porosidade (%)	Absorção (%)	Umidade (%)
	± 95% conf	± 95% conf	± 95% conf	± 95% conf
	Corr	pósitos (NA-ciclo 1)	
CP0	1704,93 ± 29,72	23,31 ± 1,27	13,70 ± 0,95	2,14 ± 0,12
CP15-I	1564,77 ± 31,35	31,69 ± 1,05	20,30 ± 1,08	2,48 ± 0,10
CP30-I	1404,80 ± 38,32	37,13 ± 0,84	26,50 ± 1,24	3,59 ± 0,21
CP15-II	1574,30 ± 29,06	31,30 ± 0,75	19,92 ± 0,85	2,73 ± 0,23
CP30-II	1425,88 ± 39,05	36,75 ± 1,02	25,85 ± 1,42	3,94 ± 0,14
	Corr	pósitos (NA-ciclo 2	2)	
CP0	1532,06 ± 15,34	24,99 ± 1,09	16,33 ± 0,84	
CP15-II	1492,49 ± 14,61	31,34 ± 0,44	21,01 ± 0,49	
CP30-II	1422,32 ± 13,59	35,45 ± 0,55	24,94 ± 0,60	
CP15-III	1508,50 ± 12,84	30,57 ± 0,51 20,27 ± 0,44		
CP30-III	1470,79 ± 8,20	34,65 ± 0,29	23,56 ± 0,30	
	Corr	pósitos (AA-ciclo 1)	
CP0	1553,06 ± 35,07	31,15 ± 1,97	20,13 ± 1,66	2,07 ± 0,30
CP15-I	1505,29 ± 21,98	35,76 ± 0,62	23,78 ± 0,75	2,22 ± 0,20
CP30-I	1395,78 ± 27,84	39,87 ± 0,83	28,62 ± 1,18	2,30 ± 0,23
CP15-II	1497,26 ± 29,89	36,32 ± 0,75	24,29 ± 0,96	2,58 ± 0,56
CP30-II	1403,33 ± 22,28	$39,79 \pm 0,79$	28,39 ± 1,00	$2,74 \pm 0,30$
CP50-II*	1369,11 ± 9,50	39,62 ± 0,55	28,95 ± 0,59	

Tabela 16: Índices físicos dos compósitos submetidos aos cicos de envelhecimento

* CP50-II-AA submetidos aos ciclos 2 de envelhecimento



cond. equilíbrio: 25° C, 55% U.R.

Figura 60: Efeitos dos ciclos de envelhecimento 1 nos índices físicos dos compósitos NU

De forma a obter indicações acerca das modificações no compósito durante os ciclos de envelhecimento, em alguns compósitos foi realizado um estudo do processo de saturação com o tempo. Para tanto, foram empregados três espécimes de cada um dos compósitos CP0, CP15-II e CP30-II, sendo determinada a variação da absorção de água, Abs., com o tempo. Uma vez que há variação na espessura dos diferentes espécimes de um mesmo compósito, o valor de absorção medido é normalizado com relação ao volume dos espécimes.

Na Figura 61 é mostrada a variação na absorção de água dos compósitos após 5, 10, 20, 30 ciclos, de um total de 50 ciclos realizados. Observa-se que quanto maior a quantidade de CCA, maior é o patamar segundo o qual a Abs. tende a um valor constante na condição inicial considerada (5 ciclos). Com o prosseguimento dos ciclos de envelhecimento, observa-se o decréscimo no patamar de absorção constante. Além disso, diminui a taxa segundo a qual este patamar é atingido.



Figura 61: Variação da Abs. em estágios intermediários dos ciclos de envelhecimento

As variações ocorrem desta forma até um determinado número de ciclos (ou grau de deterioração dos compósitos) que parece ocorrer por volta do vigésimo ciclo. A partir deste estágio, a Abs. deixa de diminuir. No caso do CP0 ocorre o aumento da Abs., o que pode ser devido à microfissuração dos espécimes. Ainda, neste estágio é atingido o patamar de Abs. próximo ao determinado para os compósitos após os 50 ciclos.

As variações da descritas ocorrem mais marcadamente nos compósitos sem aditivo, diminuindo a intensidade com o aumento do teor de CCA e sustentando a hipótese de que as modificações ocorridas com os ciclos de envelhecimento se devem à carbonatação dos espécimes. Desta forma, para o CP15-II as variações são mais perceptíveis após 20 ciclos, e no CP30-II não é observada variação significativa, o que se expressa no gráfico de absorção da Figura 60.



Figura 62: Efeitos dos ciclos de envelhecimento 2 nos índices físicos dos compósitos NU

Com relação aos ciclos de envelhecimento 2 (temperatura de secagem em estufa de 55° C) os efeitos são mostrados na Figura 62. Com exceção da densidade, que não varia no ciclo 2 e aumenta nos compósitos submetidos ao ciclo 1, as demais propriedades variam da mesma forma que o observado nos ciclos 1, com os compósitos com CCA-III apresentando menores variações dos índices físicos após os ciclos.

O envelhecimento acelerado dos compósitos submetidos à autoclave foi realizado durante os ciclos 1, exceto o CP50-II AU que foi submetido aos ciclos 2. Após submetidos aos ciclos de envelhecimento, os compósitos AA comportam-se de maneira similar àqueles com cura normal. Assim, percebe-se maiores variações nos índices físicos (aumento da densidade e decréscimo da porosidade) dos compósitos sem adição e com CCA-I, Figura 63. O ponto dissonante observado são as baixas porosidade e absorção observadas no



compósito CP50-II AU. Entretanto, após os ciclos acelerados, este compósito passa a apresentar índices físicos próximos aos dos demais compósitos.

cond. equilíbrio: 25° C, 55% U.R.

Figura 63: Efeitos dos ciclos de envelhecimento nos índices físicos dos compósitos AU

5.2.2. Compósitos com adição de microssílica

A Tabela 17 e Figura 64 mostram as variações nos índices físicos em decorrência dos diferentes processos de envelhecimento, acelerado e natural. Assim como no caso da adição de CCA, a incorporação de microssílica diminui a densidade, aumentando a porosidade e a absorção de água dos compósitos sem envelhecimento. Os ciclos de envelhecimento acelerado não resultam em variação na densidade. A porosidade e absorção diminuem no compósito sem adição, permanecem constante no CSF20 e aumentam no CSF40. Como já

discutido anteriormente, a queda da porosidade no CSF0 é provavelmente decorrente da carbonatação ocorrida durante os ciclos. Já no CSF40, o aumento pode ser devido à microfissuração.

	Densidade (kg/m ³)	Porosidade (%)	Absorção (%)			
	± 95% conf	± 95% conf	± 95% conf			
	Compós	sitos (NU)				
CSF0*	1569.84 ± 33.53	30.93 ± 1.22	19.74 ± 1.06			
CSF20	1436.23 ± 21.22	33.04 ± 0.59	23.02 ± 0.64			
CSF40	1310.72 ± 24.48	37.90 ± 1.67	28.98 ± 1.77			
	Compósitos	s (NA-ciclo 2)				
CSF0*	1532.06 ± 15.34	24.99 ± 1.09	16.33 ± 0.84			
CSF20	1449.98 ± 8.04	32.01 ± 0.30	22.08 ± 0.33			
CSF40	1295.01 ± 11.29	41.82 ± 0.55	32.30 ± 0.70			
	Compós	sitos (Int.)				
CSF0	1597.75 ± 47.25	32.08 ± 1.85	20.19 ± 1.75			
CSF20	1382.80 ± 45.46	40.32 ± 1.47	29.31 ± 2.04			
CSF40	1104.59 ± 84.34	47.49 ± 2.00	43.93 ± 5.60			
	Compósitos (Exp.)					
CSF0*	1565.78 ± 36.07	32.08 ± 0.61	20.52 ± 0.68			
CSF20	1452.87 ± 53.17	38.18 ± 1.67	26.46 ± 2.26			
CSF40	1233.88 ± 55.75	44.32 ± 1.68	36.45 ± 2.96			

Tabela 17: Índices físicos dos compósitos com microssílica

*CSF0-NU = CP0-NU, CSF0-NA = CP0-NA

Quanto aos compósitos envelhecidos por 18 meses, os índices não apresentam variação significativa devido às diferentes condições de envelhecimento (Int. e Exp.). Em relação aos compósitos não envelhecidos (NU), decréscimo significativo na densidade só é observado no CSF40. Quanto à porosidade e absorção, estas se mantêm constante para o CSF0 e aumentam após o envelhecimento no CSF20 e CSF40.



Figura 64: Índices físicos dos compósitos com microssílica

5.3. Comportamento mecânico

5.3.1. Metodologia de ensaios

5.3.1.1. Análise dos resultados

A análise comparativa dos parâmetros de resistência determinados nos testes de flexão é feita considerando-se as diferentes composições, métodos de cura e condições de envelhecimento dos compósitos. Além disso, uma vez que o comportamento mecânico dos compósitos com reforço celulósico é bastante sensível à condição de umidade, parte dos espécimes foi testada no estado saturado. Os efeitos destas diferentes variáveis são também comparados com resultados da literatura, considerando aspectos específicos do comportamento

mecânico dos compósitos que não foram abordados com detalhes na revisão bibliográfica.

Nos gráficos de barras empregados nestas análises, os parâmetros são apresentados junto a intervalos de confiança de 95%. Nos casos em que foram empregados mais de seis espécimes nos testes, são desconsiderados os resultados mais discrepantes, de forma que os valores apresentados são compostos pela média de pelo menos seis amostras. Entretanto, embora este procedimento tenha sido empregado na maior parte dos compósitos, em alguns casos não foi possível desconsiderar valores discrepantes. Devido à intensa degradação decorrente dos ciclos de envelhecimento acelerado, parte dos compósitos não manteve sua integridade para os testes mecânicos. Assim, devido aos diferentes níveis de microfissuração destes compósitos e à impossibilidade do descarte dos resultados mais discrepantes, é observada uma maior dispersão nos valores das propriedades mecânicas destes materiais.

5.3.2. Pastas de cimento com adição de CCA

De forma a possibilitar a análise dos efeitos do reforço no comportamento mecânico dos compósitos, foram moldadas algumas placas compostas por pasta de cimento sem o reforço celulósico. Para tanto, foram produzidas placas sem e com adição de CCA-II a taxas de 15 e 30%, cujas propriedades são mostradas na Tabela 18 e Figura 65.

A pasta composta apenas por cimento Portland apresenta valores médios de MOR de 12,93 MPa, EE de 0,05 kJ/m² e MOE de 19,21 GPa. A incorporação de 15 e 30% de CCA-II faz com que os valores do MOR variem dentro dos intervalos de confiança dos três tipos de pastas. A adição de CCA-II aumenta a absorção de energia da pasta, sendo observado o mesmo acréscimo na EE para as diferentes taxas de incorporação de aditivo. O MOE decresce com a adição de CCA-II. A queda na rigidez com a incorporação da CCA deve-se, provavelmente, à porosidade adicional incorporada à pasta pelo aditivo empregado (em virtude da microporosidade existente na superfície das partículas).

Uma vez que a adição de CCA não influencia significativamente na resistência à flexão das pastas, o aumento na energia específica é devido à redução do módulo de elasticidade. Assim, para uma mesma resistência à

flexão, a menor rigidez das pastas com adição de CCA acarreta em uma área sob a curva ($\sigma_b \ge \delta$) maior que aquela da pasta sem adição.

Além disso, devem ser consideradas possíveis modificações nos mecanismos de dissipação de energia de flexão em decorrência da incorporação da CCA. Considerando-se os diferentes mecanismos para dissipação de energia de fratura em materiais frágeis citados por Shah et al. (1995), tem-se que a adição de CCA pode acarretar no aumento de absorção de energia através da diminuição do efeito concentrador de tensões de trincas quando estas encontram os poros da pasta. Desta forma as trincas passam a requerer mais energia para a continuidade de sua propagação. Assim, com uma maior porosidade na pasta devido à cinza, maior a probabilidade da ocorrência de vazios na trajetória de propagação das trincas.

5.3.3. Compósitos com adição de CCA

Na análise do comportamento mecânico dos compósitos, primeiramente são avaliados os efeitos da adição da polpa de bambu, comparando-se os compósitos às correspondentes pastas sem reforço. Em seguida são considerados os efeitos das diferentes composições da matriz e condições de cura.

	MOR (MPa)	EE (kJ/m ²)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.
	Pastas de	cimento sem refo	rço – NU	
M0 (eq.)	12,93 ± 1,34	0,05 ± 0,01	19,21 ± 1,51	
M15-II (eq.)	14,72 ± 1,20	0,07 ± 0,01	15,90 ± 0,98	
M30-II (eq.)	13,32 ± 1,46	0,07 ± 0,01	14,85 ± 0,61	
	Compć	ósitos - NU (eq. e	sat.)	
CP0 (eq.)	15,53 ± 0,58	$0,34 \pm 0,04$	10,97 ± 0,70	12,85 ± 1,45
CP0 (sat.)	$9,66 \pm 0,76$	0,79 ± 0,21	7,31 ± 0,75	7,86 ± 0,49
CP15-I (eq.)	13,65 ± 0,59	$0,49 \pm 0,05$	8,99 ± 0,54	10,86 ± 0,54
CP30-I (eq.)	11,02 ± 0,59	$0,44 \pm 0,02$	6,74 ± 0,45	9,29 ± 1,24
CP15-II (eq.)	14,61 ± 0,75	$0,42 \pm 0,04$	9,85 ± 1,06	11,90 ± 1,07
CP15-II (sat.)	11,75 ± 1,24	0,71 ± 0,13	8,35 ± 1,66	9,26 ± 1,63
CP30-II (eq.)	11,86 ± 0,79	$0,49 \pm 0,05$	7,37 ± 0,48	9,29 ± 0,92
CP30-II (sat.)	10,84 ± 0,48	$0,60 \pm 0,08$	8,64 ± 0,66	9,51 ± 0,92
CP15-III (eq.)	15,31 ± 1,08	$0,40 \pm 0,05$	9,40 ± 0,90	13,95 ± 1,15
CP15-III (sat.)	9,23 ± 0,29	0,92 ± 0,11	6,95 ± 1,35	$6,75 \pm 0,49$
CP30-III (eq.)	16,51 ± 1,02	0,43 ± 0,03	10,34 ± 0,31	15,78 ± 1,14
CP30-III (sat.)	10,95 ± 1,07	1,24 ± 0,19	8,65 ± 0,65	6,66 ± 0,35

Tabela 18: Propriedades mecânicas de pastas e compósitos NU

5.3.3.1. Efeitos da adição de reforço

As variações nas propriedades mecânicas devido à introdução do reforço celulósico são mostradas na Figura 65. Nas pastas sem adição de CCA-II, a incorporação do reforço celulósico aumenta significativamente o MOR. Nos casos em que há substituição parcial de cimento pela CCA-II, a resistência varia dentro dos intervalos de confiança. O MOR do compósito sem aditivo é da mesma ordem do obtido por dos Anjos (2002), 14,5 MPa, que empregou o mesmo reforço utilizado neste trabalho, mas inferior ao valor relatado por Coutts e Tobias (1994) para compósito com cura normal reforçado por 8% de polpa de bambu, 17,4 MPa.

As fibras de bambu empregadas por Coutts e Tobias (1994) apresentam comprimento médio de 1,7 mm, superior ao das fibras utilizadas neste trabalho, 1,47 mm. Pela relação empírica entre MOR e o comprimento das fibras, I_f, discutida mais à frente no modelamento do comportamento mecânico, 5.4.5, as diferenças de comprimento deveriam resultar em compósitos com MOR 3,6% maior. Entretanto, a diferença observada é de cerca de 13%. A maior resistência do compósito de Coutts e Tobias (1994) pode ser resultante de uma melhor aderência interfacial, que por sua vez pode ser obtida com um melhor processamento da polpa (Campbell e Coutts 1980, Coutts e Ridikas 1982, Coutts 1984, Coutts 1986, Coutts e Ni 1995). Uma indicação da condição inferior da polpa empregada neste trabalho pode ser o alto teor de finos detectado nos ensaios para determinação do comprimento das fibras, com 12,7% do reforço sendo composto por partículas menores que 0,2 mm.

O fato de não ter sido observado aumento no MOR das pastas com CCA-II após a incorporação do reforço indica que a interface nestes compósitos não favorece a transferência de tensões entre a matriz e as fibras na fase elástica do carregamento. Diferente do CPO, onde a aderência interfacial propicia ao compósito maior resistência que a pasta sem reforço. Nos compósitos com adição, a interface de pior qualidade pode ser decorrente de uma menor quantidade de cimento e/ou devido à porosidade das partículas da cinza.



Figura 65: Parâmetros mecânicos de compósitos e pastas de cimento

Entretanto, embora a CCA possa comprometer a transferência de tensões entre a matriz e as fibras nos níveis mais altos do carregamento, a presença do aditivo não compromete a capacidade de absorção energia do compósito, com os compósitos CP15-II e CP30-II apresentando maiores índices de EE que o CP0. Os resultados de MOR e EE destes compósitos ilustram bem a relação entre a aderência interfacial, a resistência e a tenacidade dos compósitos ressaltada por Akers e Garrett (1983a e 1983b). Os autores apontam que uma melhor aderência interfacial favorece o ganho de resistência mecânica dos compósitos através do aproveitamento mais eficiente da capacidade de carga das fibras. Por outro lado, uma zona interfacial mais fraca favorece a absorção de energia pós-pico através da delaminação da interface e deflexão de trincas. Assim, compósitos com melhor aderência são mais resistentes e mais frágeis, comportamento geralmente observado no cimento-amianto (Akers et al. 1989, Tait e Akers 1989, Akers e Garrett 1983a e 1983b, Fördös e Tram 1986, Fördös 1988). Além disso, a menor absorção de energia na fase pós-fissuração nos compósitos com melhor aderência interfacial pode se ser devido ao nível de carga em que ocorre a fissuração da matriz nestes compósitos. Uma vez que o arrancamento das fibras tem início a níveis de carga mais elevados, este ocorre de forma mais abrupta, não possibilitando a absorção de energia devido à aderência friccional com a interface.

Já o módulo de elasticidade diminui significativamente devido à adição do reforço. Da mesma forma que o MOE das pastas sem reforço diminui com a adição de CCA-II, o decréscimo significativo no MOE decorrente da incorporação do reforço se deve à porosidade adicional.

5.3.3.2. Efeitos das diferentes constituições dos compósitos

Os efeitos da adição dos diferentes tipos de CCA são mostrados na Tabela 18 e na Figura 66. Nos compósitos testados em condição de equilíbrio, a substituição parcial do cimento por CCA com alto teor de carbono, CCA-I e II, acarreta em decréscimo do MOR. No caso dos compósitos com CCA-I a queda é mais acentuada que a observada naqueles com CCA-II (mais fina). No caso da cinza com baixo teor de carbono, CCA-III, o aumento observado no MOR ocorre dentro dos intervalos de confiança. Desta forma, tem-se que este tipo de cinza preserva a interação fibra-matriz na interface, mesmo quando empregada taxa de substituição de 30%.

Quanto à absorção de energia, todos os aditivos promoveram aumento significativo na EE, exceto o CP15-III cujo aumento na EE em relação ao CP0 deu-se dentro dos intervalos de confiança. Nos diferentes compósitos com adição de CCA, a EE varia dentro dos intervalos, com os compósitos com 30% de CCA-I e II apresentando os maiores valores médios. Já o MOE segue o mesmo padrão de variação mostrado pelo MOR, com decréscimo significativo devido à adição de CCA-I e II (exceto para o CP15-II), e variações não significativas para os CP15-III e CP30-III.



Figura 66: Propriedades mecânicas dos compósitos NU testados na condição de equilíbrio (55% R.U., 23° C)

As curvas tensão x deflexão ($\sigma_b x \delta$) apresentadas no Apêndice 1 mostram os efeitos dos diferentes aditivos nas resistência e tenacidade dos compósitos. A adição de 30% CCA-III melhora aderência na interface, uma vez que o compósito CP30-III apresenta falha da matriz ocorrendo a níveis mais elevados de carga que nos demais compósitos, levando a um maior MOR. Estes compósitos apresentam absorção de energia pós-pico sensivelmente menos significativa que nos demais compósitos. Por outro lado, os compósitos com adição de CCA-I e II atingem menores patamares de MOR; entretanto, estes compósitos são capazes de manter níveis de carregamento próximos do MOR por uma maior faixa de deflexão nas curvas ($\sigma_b x \delta$), caracterizando-se como compósitos mais dúcteis.

Além das curvas ($\sigma_b \times \delta$), as modificações na interface decorrentes da adição da CCA podem ser avaliadas em termos das variações no limite de proporcionalidade, LOP. Enquanto o valor do LOP relaciona-se à resistência da

matriz e interface, a diferença entre o MOR e o LOI reflete a contribuição do mecanismo de arrancamento das fibras no MOR. Assim, o decréscimo do LOP em decorrência da adição de CCA-I e II mostra que nestes compósitos a matriz e a interface são menos resistentes que no CP0. O que não ocorre nos compósitos com CCA-III, onde o aditivo melhora as características mecânicas da matriz e interface. Por outro lado, nos compósitos sem adição e com adição de CCA-I e II, tem-se que o LOP é significativamente inferior ao MOR. O que não ocorre nos compósitos com CCA-III, onde a diferença entre LOP e MOR ocorre dentro dos intervalos de confiança, caracterizando compósitos mais frágeis, embora mais resistente que os demais.

5.3.3.3. Efeitos da condição saturada

Na Figura 67 são mostradas as variações nas propriedades mecânicas dos compósitos testados em equilíbrio e saturados. Com relação ao MOR, a diferença entre as condições de umidade é maior nos compósitos CP0, CP15-III e CP30-III. Nos compósitos com adição de CCA-II a redução no MOR devido à saturação da amostra é mais sutil. Isto porque, como visto anteriormente, a presença de partículas com alto teor de carbono não favorece a aderência na interface. A água, portanto, não tem tanta influência nestes materiais, sendo insignificante a redução no MOR para o compósito CP30-II.

Por outro lado, nos compósitos onde a condição saturada exerce maior influência no MOR, observa-se o aumento mais significativo na energia específica. Na condição de equilíbrio, a energia específica dos compósitos com maior aderência interfacial é menor em decorrência do início do arrancamento ocorrer a níveis mais elevados de carga, como discutido ao final do item 5.3.3.1. No estado saturado, observa-se que nos compósitos com adição de CCA-III, a fase de arrancamento tem início a níveis mais baixos de carga, LOP, possibilitando a absorção de energia através do arrancamento das fibras.

Embora seja relatado que a saturação das fibras não exerça influência na resistência à tração, mas reduza em até dez vezes sua rigidez (Coutts e Kightly 1984), nos compósitos observa-se que a saturação influencia mais o MOR que o MOE. Tal fato reflete que as modificações na interface são mais relevantes que as alterações no reforço devido à saturação. Da mesma forma que o MOR, a saturação dos compósitos CP0, CP15-III e CP30-III reduz significativamente o MOE.



Figura 67: comparação entre propriedades mecânicas obtidas de compósitos NU em equilíbrio e saturados

Na comparação entre as variações no LOP decorrentes da saturação das amostras conclui-se que o reforço, mesmo composto por fibras curtas (em relação a outras polpas celulósicas), tem função estrutural importante na fase linear. Assumindo que a saturação não influencia no comportamento mecânico da matriz, a queda significativa no LOP devido à saturação, exceto no CP30-II, mostra que a aderência promovida pela interação química entre a matriz e as fibras possibilita que as duas fases do compósito trabalhem em conjunto na transferência de tensões na fase pré-fissuração. Além disso, deve-se considerar que as fibras em compósitos de matrizes frágeis retardam a coalescência das microfissuras na formação de trincas principais, sendo este um dos mecanismos segundo o qual o compósito pode vir a apresentar LOP maior que a resistência da matriz Shah et al. (1995).

Com a quebra das ligações químicas devido à saturação, o LOP diminui sensivelmente, principalmente no CP0, CP15-III e CP30-III. Nos compósitos com CCA-II a saturação não influencia da mesma maneira o LOP, uma vez que apresentam aderência inferior aos demais compósitos mesmo na condição de equilíbrio, indicando aderência química mais fraca.

5.3.3.4. Efeitos da cura acelerada em autoclave

A Tabela 19 e os gráficos da Figura 68 comparam as propriedades mecânicas dos compósitos submetidos à cura normal (NU) e autoclave (AU), sendo que nestes últimos apenas as cinzas com alto teor de carbono, CCA-I e II, foram empregadas. Pela análise do MOR observa-se que, enquanto nos compósitos NU a resistência à flexão não é sensível às distribuições granulométricas diferentes das CCA-I e II, nos compósitos AU tanto a finura das partículas quanto a taxa de substituição parcial de CCA influenciam na resistência. Devido à insuficiência de sílica na mistura, os compósitos AU sem adição e com adição de 15% CCA apresentam MOR menor que os correspondentes NU. A queda na resistência é decorrente da formação dos cristais α -C₂S hidratado, produto de hidratação poroso e de baixa resistência (Taylor 1992). No caso da incorporação de 30% CCA observa-se a influência das diferentes distribuições granulométricas das cinzas. Enguanto o CP30-I-AU apresenta MOR igual ao CP30-I-NU, no CP30-II-AU a resistência à flexão é significativamente superior à do CP30-II-NU, sendo da mesma ordem do CP0-NU. A cura em autoclave permite ainda o emprego de 50% CCA-II, com o compósito apresentando valor médio de MOR da ordem de 18 MPa, embora a diferença em relação ao CP0 dê-se dentro do intervalo de confiança. O MOR do CP50-II AU é superior ao apresentado por Coutts e Ni (1995), 14,9 MPa, para compósito com mesma taxa de fibras de bambu e submetido a condições similares de cura em autoclave, e cuja matriz é composta por proporções iguais de cimento e sílica.

Os valores de EE indicam a possibilidade da estrutura das fibras celulósicas ter sido alterada pelo processo de cura em autoclave, uma vez que todos os compósitos AU apresentam absorção de energia significativamente inferior à dos compósitos NU correspondentes. Nas curvas ($\sigma_b x \delta$) no Apêndice 1 pode-se observar que nos compósitos AU, após a fissuração da matriz, as fibras não são capazes de manter o nível de carregamento, que decresce

abruptamente após atingida a carga máxima. Entretanto, pode ser observado nas curvas de flexão que os compósitos CP50-II testados na condição de saturação apresentam absorção de energia (0,71 kJ/m²) comparável à apresentada pelos compósitos CP0, CP15-II e CP30-II, com cura convencional (NU) e testados na condição saturada. Tal evidência mostra que o processo de cura em autoclave não influencia, de forma decisiva, as características mecânicas do reforço, pelo menos no compósito com 50% CCA-II. Desta forma, a baixa absorção de energia apresentada pelos compósitos testados na condição de equilíbrio provavelmente se deve às características da interface resultantes do processo de cura com autoclave.

	MOR (MPa)	EE (kJ/m ²)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.
CP0	9,49 ± 0,60	0,16 ± 0,02	7,95 ± 1,26	8,46 ± 1,24
CP15-I	9,06 ± 0,48	0,19 ± 0,02	7,46 ± 0,43	8,66 ± 0,47
CP30-I	10,69 ± 0,39	0,20 ± 0,03	7,65 ± 0,56	10,16 ± 0,44
CP15-II	11,61 ± 0,92	0,17 ± 0,01	10,59 ± 1,09	11,41 ± 1,07
CP30-II	15,52 ± 1,19	0,24 ± 0,01	10,10 ± 0,57	14,97 ± 1,36
CP50 II (eq)	18,03 ± 2,84	0,22 ± 0,02	9,33 ± 0,78	17,01 ± 3,06
CP50-II (sat)	11,34 ± 1,73	0,71 ±0,13	7,90 ± 0,85	7,60 ± 1,31

Tabela 19: Propriedades mecânicas dos compósitos AU

Quanto à rigidez, esta só é significativamente superior nos compósitos AU, em relação aos correspondentes NU, para adições de 30% CCA-I e II (e certamente o seria para o compósito com 50% CCA, que não tem correspondente submetido à cura normal). Nos demais casos, o MOE é da mesma ordem ou inferior ao dos compósitos NU correspondentes. Como no MOR, nos compósitos AU onde o MOE é menor que nos correspondentes NU, isto se deve à formação de cristais α -C₂S hidratado devido à insuficiência de sílica na composição da matriz.

Assim como a energia específica, os valores do LOP nos compósitos AU indicam a fragilização dos materiais em decorrência da cura em autoclave, podendo ser observado que estes materiais não apresentam diferenças significativas entre MOR e LOP.



Figura 68: Propriedades mecânicas de compósitos submetidos à cura normal e autoclave

5.3.3.5. Compósitos submetidos aos ciclos de envelhecimento acelerado

São primeiramente apresentados os resultados dos dois ciclos de envelhecimento acelerado sobre os compósitos submetidos à cura normal (compósitos NA). Em seguida, são discutidos os efeitos da degradação sobre os compósitos submetidos à autoclave (compósitos AA).

Como descrito na metodologia, Capítulo 3, o ciclo 1 emprega uma temperatura de 90° C na fase de secagem do material em estufa. A Tabela 20 e Figura 69 mostram as variações nas propriedades mecânicas dos compósitos decorrentes de 50 ciclos, podendo-se observar que o procedimento resultou em extrema degradação do material estudado, com queda acentuada no MOR, MOE e principalmente na capacidade de absorção de energia.

	MOR (MPa) EE (kJ/m ²) MOE (G		MOE (GPa)	LOP (MPa)		
	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.		
compósitos NA - ciclo 1 (eq.)						
CP0 (eq.)	4,65 ± 1,04	0,04 ± 0,01	6,97 ± 0,79			
CP0 (sat.)	3,92 ± 0,97	0,02 ± 0,01	5,84 ± 1,98			
CP15-I (eq.)	4,95 ± 1,27	0,04 ± 0,01	5,85 ± 1,05			
CP30-I (eq.)	6,40 ± 1,06	$0,09 \pm 0,02$	$4,70 \pm 0,49$			
CP15 II (eq.)	6,19 ± 1,59	$0,06 \pm 0,02$	6,00 ± 0,85			
CP15-II (sat.)	$2,76 \pm 0,62$	$0,02 \pm 0,00$	6,04 ± 1,65			
CP30-II (eq.)	7,83 ± 0,85	0,12 ± 0,03	5,33 ± 0,51			
CP30-II (sat.)	4,27 ± 0,53	0,07 ± 0,02	5,03 ± 0,55			
	compósito	os NA – ciclo 2 (ed	q. e sat)			
CP0 (eq.)	7,60 ± 2,35	0,06 ± 0,03	7,22 ± 0,65	7,42 ± 2,43		
CP0 (sat.)	6,11 ± 0,42	0,08 ± 0,01	7,32 ± 1,27	5,45 ± 0,28		
CP15-II (eq.)	$6,55 \pm 0,75$	0,06 ± 0,01	$6,30 \pm 0,44$	$6,40 \pm 0,74$		
CP15-II (sat.)	5,59 ± 1,44	$0,09 \pm 0,04$	6,48 ± 0,85	5,02 ± 1,63		
CP30-II (eq.)	8,99 ± 1,87	0,13 ± 0,04	$6,09 \pm 0,76$	8,63 ± 2,07		
CP30-II (sat.)	6,75 ± 1,01	0,13 ± 0,04	6,00 ± 0,60	5,04 ± 0,62		
CP15-III (eq.)	8,32 ± 1,17	$0,07 \pm 0,02$	8,38 ± 0,80	8,07 ± 1,17		
CP15-III (sat.)	6,47 ± 0,94	$0,08 \pm 0,03$	8,61 ± 0,81	5,15 ± 0,34		
CP30-III (eq.)	9,55 ± 1,19	0,11 ± 0,02	8,83 ± 1,09	8,72 ± 1,53		
CP30-III (sat.)	6,18 ± 0,51	0,10 ± 0,02	7,40 ± 0,36	4,56 ± 0,52		

Tabela 20: Propriedades mecânicas dos compósitos NA, ciclos 1 e 2.

Os níveis do MOR nos compósitos NA, muito inferiores ao LOP dos compósitos NU, Figura 66, refletem a degradação na matriz e interface em função de microfissuração resultante das variações de temperatura e da condição de umidade nos compósitos. Pela análise comparativa das propriedades mecânicas não é possível se estimar a intensidade dos efeitos dos ciclos sobre o reforço. Além disso, a extensiva microfissuração dos compósitos acarreta em maior dispersão nas propriedades mecânicas determinadas, dificultando a correlação entre a degradação e as diferentes CCA e taxas de substituição empregadas.

Ainda assim, pode-se observar que os compósitos CP30-I e CP30-II apresentam resistência superior à do CP0 após o envelhecimento. Uma vez que os compósitos com adição de 30% CCA-I e II são os que apresentam os menores níveis de resistência antes do envelhecimento, tem-se que o emprego da CCA com alto teor de carbono minimiza os efeitos da microfissuração causada durante os ciclos na resistência dos compósitos.

Em decorrência da excessiva deterioração dos compósitos resultante dos ciclos de envelhecimento, decidiu-se produzir um novo grupo de compósitos e submetê-los a uma nova série de ciclos de envelhecimento. Diferente do ciclo 1, o ciclo 2 emprega temperatura de 55° C na fase de secagem em estufa. Além

disso, tendo sido observado que as diferentes distribuições granulométricas das CCA-I e II não resultam em modificações significativas no comportamento mecânico dos compósitos, nos ciclos 2 só foram empregados compósitos com CCA-II. Por outro lado, os compósitos com CCA-III foram também submetidos ao envelhecimento acelerado neste segundo ciclo.



Figura 69: Propriedades mecânicas de compósitos sem envelhecimento (NU) e envelhecidos (NA) pelos ciclos 1.

A Tabela 20 e a Figura 70 mostram os efeitos dos ciclos 2 sobre as propriedades mecânicas dos compósitos. Tal como nos ciclos 1, os ciclos 2 acarretam em profunda degradação, com queda acentuada no MOR, MOE e na capacidade de absorção de energia. As diferenças entre o MOR dos compósitos antes do envelhecimento (NU) não são observadas nos compósitos após os ciclos, que passam a apresentar MOR variando dentro dos intervalos de confiança. A melhor interface obtida com a incorporação da CCA-III aos compósitos NU, não evitou a degradação imposta pelos ciclos.

Entretanto, o decréscimo não significativo no MOE dos CP30-II, CP15-III e CP30-III aponta para uma menor deterioração das matrizes destes compósitos. Os baixos níveis de energia específica e o LOP da mesma ordem que o MOR nos compósitos NA apontam para a fragilização destes materiais devido aos ciclos.



Figura 70: Propriedades mecânicas de compósitos sem envelhecimento (NU) e envelhecidos (NA) pelos ciclos 2.

Comparando-se as propriedades mecânicas dos compósitos NA antes e após os ciclos obtidas dos testes com espécimes no estado saturado, observase redução significativa no MOR em relação aos compósitos NU correspondentes, Figura 71. Como os compósitos NA testados saturados apresentam MOR e MOE sem variação significativa em relação aos compósitos envelhecidos testados em equilíbrio, tem-se que a aderência entre fibras e matriz e/ou o reforço são seriamente afetados pelos ciclos de envelhecimento. A exceção é o compósito CP30-III, que apresenta significativa redução no MOR devido à condição saturada em relação ao compósito em equilíbrio. Este comportamento indica que a interface e/ou o reforço mantiveram, ao menos em parte, sua função estrutural no compósito que, como os materiais não envelhecidos, sofre os efeitos da saturação.

Considerando a queda na resistência devido à saturação como parâmetro para indicação da condição da interação entre fibras e matriz e da situação do reforço e observando-se os valores do LOP nos compósitos em equilíbrio e saturados, tem-se que os compósitos CP30-II, CP15-III e CP30-III apresentam LOP significativamente inferiores na condição saturada. Assim, complementando a conclusão feita com base no MOR, tem-se que nestes compósitos, mesmo após os ciclos de envelhecimento, existe interação entre fibra e matriz que faz com que o limite elástico do carregamento seja de cerca de 8 MPa. Devido à saturação, esta interação é afetada e o LOP cai para cerca de 5 MPa, Figura 71.



Figura 71: Propriedades mecânicas dos compósitos NA testados em equilíbrio e saturados

Assim, em alguns casos é observado que o reforço ainda contribui com a resistência na fase elástica do carregamento de compósitos envelhecidos, uma vez que estes materiais apresentam LOP na condição de equilíbrio superior ao apresentado quando na condição saturada. Entretanto, todos os compósitos NA mostram baixa capacidade de absorção de energia tanto no estado saturado quanto em equilíbrio. Desta forma, há indicação de que os ciclos são responsáveis por profundas modificações na estrutura do reforço, impedindo que o compósito seja capaz de absorver energia pós-pico através do arrancamento das fibras.



Figura 72: propriedades mecânicas de compósitos submetidos aos dois ciclos de envelhecimento

Portanto, os compósitos submetidos aos ciclos de envelhecimento empregados tornam-se materiais menos resistentes e mais frágeis devido à deterioração da matriz, da interface e do reforço. Em alguns compósitos, parte das condições de aderência interfacial é mantida, permitindo que seja utilizada a resistência remanescente no reforço. Por isso estes materiais apresentam MOR e/ou LOP superior na condição de equilíbrio em relação ao estado saturado.

A comparação entre propriedades mecânicas obtidas de compósitos submetidos aos dois ciclos de envelhecimento mostra que, em decorrência da dispersão nos resultados, as variações resultantes das diferentes temperaturas empregadas nos ciclos não são significativas, Figura 72. Como os ciclos são diferentes apenas na temperatura empregada na fase de secagem, pode-se supor, para os ciclos de envelhecimento utilizados, que os compósitos são mais sensíveis às bruscas variações de umidade interna a que são submetidos que à temperatura empregada na fase de secagem.

5.3.3.6. Envelhecimento acelerado de compósitos curados em autoclave

Os compósitos com cura acelerada em autoclave foram submetidos aos ciclos 1 de envelhecimento; com exceção do CP50-II, cuja degradação deu-se pelo ciclo 2. A Tabela 21 e os gráficos da Figura 73 mostram as variações nas propriedades dos compósitos em decorrência dos ciclos de degradação. Assim como nos compósitos submetidos à cura normal, os ciclos de envelhecimento danificaram substancialmente os compósitos curados em autoclave. Nos compósitos onde a adição de CCA é inferior a 30%, as propriedades mecânicas são inferiores àquelas dos correspondentes compósitos com cura normal mesmo antes do envelhecimento. Assim, após os ciclos, os compósitos AA apresentam características mecânicas inferiores às apresentadas pelos compósitos NA. Exceto para o CP50-II-AA, que apresenta MOR compatível ao apresentado pelo CP30-III-NA, cerca de 9,5 MPa. A redução significativa da EE e MOE indica deterioração da matriz, interface e reforço.

	MOR (MPa)	EE (kJ/m ²)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.
CP0	$3,52 \pm 0,46$	$0,02 \pm 0,00$	5,18 ± 0,66	
CP15-I	2,20 ± 0,30	$0,02 \pm 0,00$	3,06 ± 1,03	
CP30-I	5,78 ± 0,58	0,08 ± 0,02	4,43 ± 0,39	
CP15-II	3,73 ± 0,32	0,03 ± 0,01	4,41 ± 0,27	
Cp30-II	4,77 ± 0,61	0,07 ± 0,01	4,30 ± 0,36	
CP50-II (eq)	9,67 ± 0,41	0,14 ± 0,02	6,39 ± 0,63	9,16 ± 0,54
CP50-II (sat)	7,54 ± 0,67	$0,34 \pm 0,08$	4,97 ± 0,53	5,01 ± 0,53

Tabela 21: Propriedades mecânicas dos compósitos AA.

Os compósitos CP50-II-AU e CP50-II-AA foram os únicos a serem testados na condição de equilíbrio e saturados. Os gráficos na Figura 74 comparam os efeitos da condição de umidade tanto antes quanto após os ciclos de envelhecimento. A queda mais acentuada no MOR do compósito AU (sem envelhecimento) devido à saturação reflete a influencia da água na interação química entre fibras e matriz. Nos compósitos AA (envelhecidos) a queda menos substancial do MOR em decorrência da saturação indica que a interação química (e possivelmente o reforço) é afetada neste material.



Figura 73: Propriedades mecânicas dos compósitos curados em autoclave e submetidos ao envelhecimento acelerado

Assim, para os compósitos em equilíbrio a redução na resistência à flexão após os ciclos se deve, principalmente, à deterioração da aderência fibra-matriz e/ou do reforço. Nos espécimes saturados, onde a interação química fibra-matriz é afetada independentemente da condição de envelhecimento, a queda no MOR após os ciclos de envelhecimento é menos intensa que a observada nos compósitos em equilíbrio. Neste caso, o decréscimo no MOR deve-se principalmente à deterioração da matriz e interface.

Comparando-se a Figura 74 com a Figura 71, onde são mostradas as propriedades mecânicas dos compósitos NU e NA saturados, observa-se que a queda no MOR dos compósitos saturados CP50-II-AU e CP50-II-AA é menor que a redução observada nos compósitos saturados submetidos à cura normal. A constatação indica que o compósito CP50-II-AA mantém uma maior integridade da matriz após os ciclos, em comparação aos demais compósitos submetidos ao envelhecimento acelerado.



Figura 74: Propriedades mecânicas do CP50-II AU e CP50-II-AA nas condições de equilíbrio e saturado

Os valores de energia específica dos compósitos em equilíbrio e saturados também indicam uma melhor condição das fibras e região interfacial no CP50-II-AA. Nos compósitos com cura convencional submetidos aos ciclos de envelhecimento (NA), pode ser observado na Figura 71 que a absorção de energia no estado saturado á da mesma ordem da obtida nos compósitos em equilíbrio. Isto indica que a aderência mecânica, que faz com que os compósitos não envelhecidos apresentem maior absorção de energia quando saturados, não ocorre nos compósitos envelhecidos devido à degradação do reforço e/ou da interface.

No CP50-II-AA pode-se observar um aumento significativo na absorção de energia no compósito saturado em relação ao obtido na condição de equilíbrio. Isto indica que nestes compósitos as fibras e/ou interface não foram completamente degradadas após os ciclos. Portanto, na presença de água as fibras aumentam de volume devido à absorção e a energia específica do compósito aumenta em decorrência do aumento na aderência mecânica durante o arrancamento.

Esta hipótese é reforçada pela observação de que o LOP nos materiais saturados, tanto o compósito AU quanto o AA, é significativamente inferior ao dos materiais em equilíbrio. Ou seja, devido à interação química existente nos materiais em equilíbrio, estes favorecem a transferência de tensões entre fibras e matriz no compósito fazendo com que o limite elástico seja maior nesta condição de umidade que no estado saturado.

5.3.4. Compósitos com adição de microssílica

5.3.4.1. Compósitos não envelhecidos

A Tabela 22 e Figura 75 mostram os parâmetros mecânicos obtidos dos compósitos com adição de microssílica antes e após os ciclos de envelhecimento acelerado. Avaliando-se primeiramente os compósitos não envelhecidos (NU), observa-se que a adição de microssílica reduz significativamente o MOR. Esta redução vai além dos 9% esperados, considerando-se que CSF20 e CSF40 são produzidos empregando-se tensão de compactação menor. Comparando-se aos compósitos com incorporação de cinza de casca de arroz, o MOR dos compósitos com microssílica é da ordem do apresentado pelo CP30-I e inferior aos demais compósitos com CCA. Nota-se ainda que esta redução ocorre segundo as mesmas taxas tanto no CSF20 quanto no CSF40. O decréscimo no MOR com a adição de microssílica é provavelmente devido ao aumento na porosidade, como observado nas análises dos índices físicos, 5.2.2. Por sua vez, a maior porosidade se deve ao fato da

microssílica utilizada ser composta por partículas (ou aglomerados de partículas) relativamente grandes, com tamanho médio de 14 μm.

	MOR (MPa)	EE (kJ/m ²)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.
	CO	mpósitos CSF-NL	J (eq.)	
CSF0*	15,53 ± 0,58	$0,34 \pm 0,04$	10,97 ± 0,70	12,85 ± 1,45
CSF20	10,49 ± 0,96	0,19 ± 0,01	9,68 ± 0,67	8,62 ± 0,87
CSF40	10,41 ± 0,72	0,29 ± 0,03	6,84 ± 0,58	6,37 ± 0,29
	CO	mpósitos CSF-NA	A (eq.)	
CSF0*	7,60 ± 2,35	0,06 ± 0,03	7,22 ± 0,65	7,42 ± 2,43
CSF20	11,00 ± 1,00	0,17 ± 0,03	6,86 ± 0,63	10,49 ± 0,93
CSF40	10,19 ± 1,12	0,24 ± 0,01	6,20 ± 0,40	8,03 ± 1,12

Tabela 22: Propriedades mecânicas dos compósitos com microssílica, NU e NA.

* compósitos CSF0-NU = CP0-NU e CSF0-NA = CP0-NA



Figura 75: Propriedades mecânicas de compósitos com adição de microssílica, NU e NA

A EE dos compósitos com microssílica é menor que a apresentada pelo compósito sem adição, sendo também muito inferior à apresentada pelos compósitos com adição de CCA, Figura 66. Entre os dois compósitos com microssílica, a EE do CSF40 é cerca de 50% superior à do CSF20. Devido ao aumento na porosidade, o MOR diminui com o aumento no teor de microssílica nos compósitos. Pelo mesmo motivo, observa-se o decréscimo no LOP com o aumento na porosidade.Uma vez que CSF20 e CSF40 apresentam MOR semelhantes, mas MOE significativamente diferentes, disto resulta a maior absorção de energia apresentada pelo CSF40.

5.3.4.2. Compósitos após envelhecimento acelerado

Diferentemente dos demais compósitos submetidos aos ciclos de envelhecimento acelerado, os compósitos com adição de microssílica não apresentam variação significativa no MOR em virtude dos ciclos de envelhecimento. Nestes compósitos, o MOR apresentado após os ciclos é da ordem daqueles observados no compósito com cura normal CP30-III-NA e com cura em autoclave CP50-II-AA, que são os compósitos com adição de CCA que apresentaram maiores resistências após o envelhecimento acelerado.

Nos compósitos com microssílica, o CSF20 mantém a mesma capacidade de EE, enquanto redução significativa é observada no CSF40. Entretanto, apesar desta redução, o CSF40 é compósito que apresenta o maior índice de absorção de energia após os ciclos de envelhecimento, dentre todos os compósitos estudados.

A queda significativa no MOE no CSF0 e no CSF20 após os ciclos reflete a deterioração da matriz e da interface. Já no CSF40, a variação no MOE ocorre dentro do intervalo de confiança, indicando uma menor deterioração deste compósito frente aos demais. É observado que, após o envelhecimento, o MOE dos três compósitos considerados variam entre si dentro dos intervalos de confiança.

A variação do LOP nos compósitos com microssílica devido aos ciclos de envelhecimento é também diferente da observada para os demais compósitos analisados neste trabalho. Neste caso, os compósitos apresentam aumento no LOP após o envelhecimento. Desta forma, a microssílica, além de impedir a deterioração da matriz e interface devido à microfissuração, possibilita a melhoria nestas fases, responsáveis pelo LOP apresentado pelo compósito.

5.3.4.3. Compósitos após envelhecimento natural

A Figura 76 e Tabela 23 apresentam os parâmetros mecânicos dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural. Nestes compósitos os testes foram realizados empregando espécimes em equilíbrio e saturados. Para o compósito sem adição, CSF0, pode-se considerar que o envelhecimento natural em ambiente de laboratório não modifica significativamente o MOR, uma vez que o CSF0-Int apresenta MOR cerca de 10% inferior ao CS0-NU (=CP0-NU), produzido com maior tensão de compactação. Para os compósitos com microssílica, não há variação significativa no MOR em relação aos compósitos não envelhecidos, comparar Figura 75 e Figura 76.

Quanto à EE, o CSF0 apresenta queda significativa após o envelhecimento, embora menos acentuada que a observada após os ciclos acelerados. Já os compósitos com microssílica apresentam aumento significativo desta propriedade após o envelhecimento natural. No CSF20 a energia específica é da ordem da apresentada pelos compósitos com CCA não envelhecidos; o nível é ainda significativamente superior no CSF40.

	MOR (MPa) EE (kJ/m ²)		MOE (GPa)	LOP (MPa)
	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.	± 95% conf.
	С	ompósitos CSF-Int		
CSF0 (eq.)	13,11 ± 0,67	$0,18 \pm 0,05$	10,92 ± 1,10	12,97 ± 0,66
CSF0 (sat.)	7,90 ± 0,86	0,15 ± 0,05	8,42 ± 0,37	7,35 ± 0,81
CSF20 (eq.)	10,45 ± 1,04	$0,42 \pm 0,08$	$5,86 \pm 0,82$	9,20 ± 1,40
CSF20 (sat.)	6,62 ± 0,41	$0,48 \pm 0,09$	6,61 ± 0,75	5,12 ± 0,28
CSF40 (eq.)	9,25 ± 0,63	0,59 ± 0,10	$4,97 \pm 0,86$	7,34 ± 0,37
CSF40 (sat.)	6,14 ± 0,97	0,89 ± 0,10	3,65 ± 1,17	3,92 ± 0,38
	cc	mpósitos CSF-Exp).	
CSF0 (eq.)	9,36 ± 1,07	0,08 ± 0,01	$8,42 \pm 0,82$	8,61 ± 1,13
CSF0 (sat.)	$5,36 \pm 0,66$	0,05 ± 0,01	6,90 ± 0,71	$5,20 \pm 0,57$
CSF20 (eq.)	8,73 ± 0,88	$0,14 \pm 0,02$	6,19 ± 0,52	$7,46 \pm 0,76$
CSF20 (sat.)	5,81 ± 0,66	0,10 ± 0,02	$5,49 \pm 0,32$	4,19 ± 0,57
CSF40 (eq.)	9,55 ± 0,57	0,28 ± 0,04	$4,03 \pm 0,53$	6,74 ± 0,93
CSF40 (sat.)	6,96 ± 0,47	0,65 ± 0,10	$3,34 \pm 0,44$	$4,39 \pm 0,50$

Tabela 23: Propriedades mecânicas dos compósitos com microssílica com envelhecimento natural

Quanto ao MOE, após decorridos 18 meses da moldagem, o CSF0 apresenta o mesmo valor do compósito sem envelhecimento. Nos compósitos com microssílica o envelhecimento natural resultou em queda significativa no MOE. Considerando-se os três compósitos envelhecidos, o MOE é tanto menor quanto maior o teor de microssílica empregada, sendo que entre o CSF20-Int e o CSF40-Int a diferença não é significativa. A variação no MOE devido ao envelhecimento tem sido relacionada principalmente a modificações na matriz e interface, com sua redução sendo associada ao aumento da porosidade. Entretanto, não é observado aumento na porosidade devido ao envelhecimento natural; ao contrario, no CSF40 é observado um decréscimo significativo na porosidade após o envelhecimento, Figura 64.



Figura 76: Comportamento mecânico dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural.

No caso das placas com microssílica, a diferença entre o MOE antes e após o envelhecimento natural pode ser resultante de particularidades dos processos de moldagem das placas; considerando-se que os compósitos CSF-NU foram produzidos na forma 120 x 120 mm² e os CSF-Int em placas de 400 x 400 mm². No caso do CSF0-NU e Int., o fato de apresentarem os mesmos valores de MOR pode ser devido aos efeitos da carbonatação, que atuaria mais significativamente no CSF0-Int que nos compósitos com microssílica em função da maior quantidade de portlandita disponível.

Quanto ao LOP, nos compósitos envelhecidos CSF0 e CSF20-Int. este é da mesma ordem de grandeza do MOR, indicando que o material tem comportamento mais frágil, com as tensões de aderência nestes compósitos sendo comprometidas pelo envelhecimento. Para o CSF40-Int., o LOP é significativamente inferior ao MOR, indicando que há uma melhor interação na interface, permitindo aproveitamento mais efetivo da capacidade de suporte das fibras após a fissuração da matriz. A melhor região interfacial nestes compósitos é responsável pelos maiores índices de EE observados.

Considerando-se as duas condições de envelhecimento natural, observase na Figura 76 que a exposição ao ambiente implica em modificações mais significativas no compósito sem adição, CSF0-Exp.. Com exceção da energia específica, que diminui significativamente em todos os compósitos devido à exposição, as demais propriedades mecânicas dos compósitos com microssílica não variam significativamente para os dois processos de envelhecimento natural diferentes. A EE dos compósitos expostos ao ambiente é da ordem da obtida após os testes de envelhecimento acelerado (para compósitos testados em equilíbrio).

Nos compósitos com microssílica, como MOR, MOE e LOP não variam significativamente em decorrência da exposição, tem-se que a matriz e interface não sofrem grandes modificações. Por outro lado, pela expressiva queda na capacidade de absorção de energia dos compósitos, conclui-se que a exposição acarreta em degradação do reforço, cuja intensidade diminui com o aumento na quantidade de microssílica.

5.3.4.4.

Influência da umidade nos compósitos submetidos ao envelhecimento natural

Da mesma forma que nos compósitos não envelhecidos, a saturação dos espécimes de compósitos com envelhecimento natural reduz significativamente o MOR, como pode ser observado na Figura 76.

Quanto à absorção de energia, EE, nos compósitos CSF0 e CSF20 envelhecidos em laboratório (Int.) e sob exposição (Exp.) a saturação não causa variação significativa na energia específica. Tal fato indica que nestes compósitos houve deterioração do reforço, não possibilitando a absorção de energia por arrancamento. No CSF40 há aumento significativo na energia específica devido à saturação para os dois métodos de envelhecimento natural. O aumento na energia específica com a saturação indica que o reforço neste compósito é menos afetado pelo processo de envelhecimento natural.

Quanto ao MOE, a redução devido à saturação só é significativa nos compósitos sem microssílica, não havendo variações significativas no MOE dos compósitos com adição. Já o LOP diminui significativamente com a saturação em todos os compósitos, Int. e Exp. A diferença significativa entre o LOP de compósitos testados em equilíbrio e saturados aponta que há interação química entre fibras e matriz, afetada pela saturação. Desta forma, embora tenha sido constatada a deterioração do reforço (baixos valores de EE), a aderência interfacial permite que a resistência remanescente das fibras seja empregada pelo compósito na fase elástica do carregamento, fazendo com este apresente LOP maior no estado de equilíbrio que quando saturado.

5.4. Modelamento do comportamento mecânico

De forma a complementar as análises dos testes de flexão em compósitos com adição de CCA e microssílica, foram avaliados alguns aspectos da aplicação da lei das misturas a estes materiais. O estudo é fortemente baseado em dados empíricos da literatura que dão suporte à forma como lei das misturas é empregada aos compósitos deste trabalho.

5.4.1. Considerações acerca de dados da literatura

O modelamento baseia-se, inicialmente, na análise dos resultados de Coutts e Tobias (1994) e Coutts e Ni (1995), que consideram compósitos com polpa de bambu com cura normal e com autoclave, respectivamente, e de dos Anjos (2002), que emprega as mesmas polpas de bambu empregadas neste trabalho de tese. Além destes, são também considerados estudos empregando polpas de banana (Zhu et al. 1994) e *Pinus radiatta* (Coutts e Warden 1985). Nestes estudos são descritas as propriedades mecânicas dos compósitos para diferentes frações volumétricas de fibras.

Uma abordagem inicial é realizada com base nas equações das regras das misturas. Assim, de forma a possibilitar o emprego das equações, é necessário estabelecer os percentuais de reforço nos compósitos em relação ao volume,

uma vez que os percentuais relatados são dados em relação à massa de cimento ou aglomerante. Para a transformação de fração de massa para fração volumétrica, é assumido que:

- A densidade das fibras celulósicas obtidas pelo processo Kraft é de 1500 kg/m³, valor relatado para polpa *Pinus radiatta* (Bentur e Mindess 1990).
- As placas 120 x 120 mm² empregam quantidade fixa de aglomerante de 120 g.
- As placas de diferentes composições têm espessura média de 6,5 mm. Assim, o volume de uma placa é de 93600 mm³.

A partir destas considerações, a fração volumétrica de fibras, V_f , é dada em função da fração em massa, M_f , pela Eq.5.6.

$$V_{f} = \frac{120.M_{f}}{1,5.93,6} = 0,86.M_{f}$$
 5.6

A partir dos dados da literatura considerados (Coutts e Tobias 1994, Zhu et al. 1994, dos Anjos 2002), observa-se na Figura 77 que o MOE decresce com a adição do reforço celulósico; o que ocorre em função da porosidade adicional incorporada ao compósito devido à adição do reforço (Bentur e Mindess, 1990). Além disso, observa-se que a distribuição de MOE com V_f se dá de forma similar para os diferentes compósitos considerados. Na Figura 78 é mostrada a variação da porosidade em função da taxa de reforço. Assim como o MOE, a porosidade também varia de maneira similar para os diferentes compósitos submetido à autoclave é mais porosa que aquela dos compósitos sob cura normal, mas a taxa segundo a qual a porosidade aumenta com V_f é praticamente a mesma nos três casos considerados.



Figura 77: Variação do MOE com V_f de compósitos da literatura

De acordo com as regressões lineares dos pontos experimentais na Figura 77 e na Figura 78, a matriz sem reforço apresentaria MOE de cerca de 17 GPa e porosidade de 27% (compósitos com cura normal). Na Tabela 15 e Tabela 18, onde são mostrados os índices físicos e os parâmetros mecânicos determinados para alguns dos materiais analisados nesta tese, pode-se observar que a pasta sem reforço e sem adição apresenta MOE e porosidade de 19,2 GPa e 28%, respectivamente, o que mostra boa correlação com os resultados da literatura, se consideradas as diferentes matérias primas e diferentes montagens do processo de Hatschek modificado.

Das regressões lineares das variações da porosidade e do MOE com V_f, admite-se que estas variações se dão segundo as equações aproximadas Eq.5.7 e Eq.5.8. Desta forma, obtém-se a variação empírica do MOR com a porosidade, Eq.5.9.

Por. =
$$V_f + 0.27$$
 5.7

$$MOE = -110.V_f + 17$$
 5.8

MOE = -110(Por. - 0.27) + 17 5.9



Figura 78: Variação da porosidade com V_f de compósitos da literatura

Diferentemente das relações do MOE e da porosidade com V_f, as variações do MOR com V_f para diferentes compósitos não seguem uma equação governante aproximada comum, como pode ser visto na Figura 79. Enquanto o MOE é função principalmente da porosidade da matriz e interface, o MOR depende fortemente das condições de aderência e das características da matriz e do reforço (Bentur e Mindess 1990).



Figura 79: Variação do MOE com V_f de compósitos da literatura

5.4.2. Aplicação da regra das misturas aos dados da literatura

Através da Figura 77 e da Eq.5.8 observa-se que o MOE não segue a expressão original da regra das misturas, onde o MOE cresce com o aumento da fração volumétrica das fibras. No caso, a expressão não se aplica aos compósitos estudados porque com o aumento de V_f a porosidade aumenta, diminuindo o MOE da matriz, E_m , originalmente considerado constante na expressão da regra das misturas.

Uma maneira de se considerar a variação do E_m é introduzir a variação do volume de poros com aumento de V_f (obtida empiricamente) na expressão da regra das misturas, Eq.5.10. Assim, o volume da matriz seria variável com V_f (1-Por(V_f)-V_f). No acoplamento da variação da função Por.(V_f) na regra das misturas, deve-se considerar a porosidade adicional decorrente do reforço, assumindo-se que a matriz sem reforço apresenta porosidade de 27%. Na Eq.5.10, η representa os dois fatores de eficiência devido ao tamanho e à orientação das fibras, sendo considerados o módulo elasticidade da matriz sem reforço obtido da relação empírica, 17 GPa, e E_f = 40 GPa, de acordo com Fordos e Tram (1986).

$$MOE = E_{m}(1 - Por.(V_{f}) - V_{f}) + \eta E_{f}V_{f}$$
 5.10

Segundo a proposição de Aveston et al. (1974) citada por Bentur e Mindess (1990), em compósitos com fibras dúcteis a resistência ao arrancamento não é necessariamente reduzida com o aumento do angulo de inclinação; assim, o único fator de eficiência relevante é a variação do número de fibras que cruzam a superfície fraturada. Para o caso de fibras aleatórias 3D, este fator é assumido como ½ (Bentur e Mindess 1990). A expressão da regra das misturas é então descrita pela Eq.5.11.

$$MOE = 17(1 - (V_f + 0.27 - 0.27) - V_f) + 0.5.40.V_f \therefore MOE = 17 - 14.V_f$$
 5.11

Desta forma, se considerado o decréscimo de E_m devido à porosidade temse que o MOE do compósito se manteria sem grandes variações devido ao aumento da fração volumétrica de reforço. Segundo a Eq.5.11, para teores de reforço entre 2 e 14% o MOE varia de 16,8 a 15,3 GPa.

5.4.3. Regra das misturas para o cálculo do MOR do cimento-amianto

Bentur e Mindess (1990) citam que, no cimento amianto sob tração, a contribuição da matriz pode ser desprezada, podendo ser aplicada regra das misturas como na Eq.5.12, onde é empregado o fator de eficiência de Aveston et al. (1974) para fibras randômicas 2-D, $2/\pi$ (Bentur e Mindess 1990). Na flexão, é assumido que o cimento-amianto apresenta MOR cerca de 2,44 maior que sua resistência à tração (Bentur e Mindess 1990), acarretando na segunda Eq.5.12. Na literatura é citado que as expressões para σ_{cu} e MOR mostradas nas Eqs.5.12 apresentam boa correlação com propriedades do cimento-amianto observadas experimentalmente, sendo adotada uma tensão de aderência, τ , de 2,4 MPa (Bentur e Mindess 1990, Akers e Garrett 1983a e 1983b).

$$\sigma_{cu} = \frac{2}{\pi} V_f \tau \frac{l}{d}, \qquad MOR = 1.55 V_f \tau \frac{l}{d}$$
 5.12

Levando-se em conta a contribuição da matriz no cálculo do MOR, a regra das misturas é como mostrada na Eq.5.13, onde a contribuição das fibras é representada pelo termo $2\tau V_f(I/d)$, válido para fibras alinhadas longitudinalmente. Para o caso de distribuição randômica 2-D é empregado fator de eficiência de 41%. Empregado-se uma razão de aspecto de 160 e τ de 0,83 MPa, a Eq.5.13 mostra boa correlação com valores experimentais de MOR para o cimentoamianto (Bentur e Mindess 1990).

$$MOR = \sigma_{m}(1 - V_{f}) + 0.82.\tau V_{f}(I/d)$$
 5.13

5.4.4. MOR de compósitos com polpas celulósicas pela regra das misturas

Pela regressão linear dos resultados experimentais para diferentes compósitos da literatura considerados, tem-se que a matriz sem reforço apresentaria MOR entre 9,6 e 12,5 MPa. A pasta sem reforço empregada nesta tese apresenta MOR de 12,9 MPa, Tabela 18, enquanto que a produzida por dos Anjos (2002) apresenta 7 MPa. Considerando as particularidades envolvidas na produção de placas sem reforço pelo método de Hatschek modificado, com a possibilidade de microfissuração durante a aplicação de vácuo, admite-se 12,9 MPa como valor experimental da pasta sem reforço.

Partindo-se do princípio que a Eq.5.13, que considera a contribuição da matriz no MOR, apresenta bons resultados para o cimento-amianto, esta é aplicada aos compósitos com polpas celulósicas. Para tanto, serão empregados $\tau = 0,4$ MPa (valor médio de tesão de aderência obtido por regressão linear de dados experimentais, Bentur e Mindess 1990), I/d = 75 e σ_m = 10 MPa (valor intermediário entre os obtidos pela regressão linear). Pela Figura 80 observa-se que a Eq.5.13 não apresenta boa correlação com as distribuições experimentais de MOR com V_f para os compósitos com polpa celulósica.

Numa segunda abordagem, é empregada a expressão da regra das misturas em sua forma original, Eq.5.14, adotando-se o fator de eficiência de $\frac{1}{2}$ e σ_f = 500 MPa (determinado para fibras da polpa de *p.radiatta*, Bentur e Mindess 1990). Nestas condições a distribuição teórica de MOR com V_f é próxima à apresentada pelos compósitos com polpa de *Pinus Radiatta*, Figura 80.

$$MOR = \sigma_m (1 - V_f) + \eta \sigma_f V_f$$
 5.14

Entretanto, para os demais compósitos considerados, a distribuição teórica de MOR com V_f não mostra boa correlação. Isto se deve ao alto valor de σ_f adotado, referente à para a polpa Kraft de *P.Radiatta*, fazendo com que a taxa de aumento no MOR do compósito em virtude de um maior volume de reforço seja maior que a observada para os demais compósitos. Através de tentativa e erro, chegou-se a uma distribuição teórica de MOR com V_f mais compatível com os outros compósitos quando adotado σ_f = 200 MPa. Desta forma é obtida uma distribuição de MOR próxima àquela de Coutts e Tobias (1994) para compósitos com polpa de bambu submetidos à cura normal, Figura 80. Neste caso, com base na Eq.5.15, a tensão de aderência correspondente a σ_f = 200 MPa. de τ = 1,33 MPa, que em função do fator de eficiência, ½, passa a ser 0,65 MPa.

$$\sigma_{\rm f} = 2\tau \left(\frac{\rm I}{\rm d}\right)$$
 5.15

De maneira a se verificar a aplicação da tensão de aderência adotada a outros compósitos com polpas celulósicas, é considerada a distribuição de pontos experimentais de MOR com o comprimento das fibras, I_f. Nesta verificação são empregados dados da literatura onde são relatadas as

propriedades mecânicas dos compósitos (submetidos à cura normal) juntamente às características do reforço empregado. A distribuição de MOR vs. l_f mostrada na Figura 81 considera compósitos com reforço de bambu (Sinha et al. 1975, Coutts e Tobias 1994), pinus radiatta (Coutts 1985), banana (Savastano et al. 2001), sisal (Savastano et al. 2001 e 2003), abacaxi (Coutts e Warden 1987), eucalipto (Savastano et al. 2001) e papel reciclado (Coutts 1989), e é referente a uma taxa de reforço de 8%. Nesta distribuição pode ser observado que os pontos experimentais são bastante dispersos, não apresentando uma distribuição linear de MOR com l_f.



Figura 80: Distribuições de MOR com V_f experimentais e obtidas pela regra das misturas.

Empregando-se a equação geral da regra das misturas, Eq.5.14, onde σ_f é dado pela Eq.5.15, com $\eta\tau$ = 0,65 MPa e assumindo que os diferentes reforços têm diâmetro médio de 15 µm, obtém-se a Eq.5.16. Se empregada resistência da matriz de 10 MPa (como nas verificações anteriores) a Eq.5.16b define uma reta que não apresenta qualquer relação com os pontos experimentais, Figura 81.

$$MOR = \sigma_{m}(1 - 0,08.0,86) + 2.0,65.0,08.0,86.\frac{I_{f}}{0,015}$$
5.16a



Figura 81: Variação de MOR com I_f - resultados experimentais e previsões pela regra das misturas

Se excluídos os pontos experimentais mais discrepantes, aqueles referentes a l_f menores que 1 e l_f=3,6, a distribuição passa a ser mais próxima da linear, com coeficiente de regressão linear igual a 0,78. Neste caso, os pares (l_f, MOR) experimentais são melhor relacionados à equação da regra das misturas, Eq.5.16, como mostrado na Figura 82.



Figura 82: Variação de MOR com I_f - resultados experimentais e previsões pela regra das misturas

Desta forma, observa-se que a tensão de aderência adotada, calculada a partir de uma resistência à tração estimada em 200 MPa, mostra-se uma aproximação razoável (para uma faixa intermediária de comprimentos de fibras e considerando-se os diferentes tipos de reforço que compõem a distribuição

193

experimental na Figura 82). Assim, tem-se que a regra das misturas pode ser empregada para uma estimativa primária da resistência à flexão dos compósitos com polpas celulósicas.

5.4.5. Aplicação da regra das misturas aos compósitos com CCA

Uma vez que a equação geral da regra das misturas representa razoavelmente o MOR dos compósitos com polpas de bambu, Figura 80, esta é aplicada aos compósitos deste trabalho. Para tanto, são assumidos $\sigma_m = 10$ MPa, $\sigma_f = 200$ MPa, e V_f constante de 0,08. Desta forma, o MOR obtido é de 16,2 MPa.

Se considerado o compósito sem adição de CCA ou microssílica submetido à cura constante, CP0-NU, com MOR médio de 15,5 MPa, o resultado da regra das misturas resulta em uma boa aproximação. Entretanto, a aplicação da regra das misturas aos demais compósitos considera que a aderência é a mesma para as diferentes composições estudadas e, desta forma, não reflete as modificações ocorridas na matriz e interface devido à incorporação de CCA e microssílica, à cura em autoclave e aos processos de envelhecimento.

A influencia dos aditivos na aderência interfacial pode ser avaliada a partir da regra das misturas, Eq.5.14 e Eq.5.15, empregando-se os valores de MOR determinados experimentalmente. Assim, considerando-se (I/d)=75 e V_f=0,08, obtém-se τ pela Eq.5.17. No caso, a tensão de aderência $\eta\tau$ determinada já considera os fatores de eficiência referentes ao tamanho e orientação.

$$MOR = \sigma_{m} (1 - 0.08.0.86) + 2.\eta \tau.75.0.08.0.86 \quad \therefore \quad \eta \tau = \frac{MOR - 0.93.\sigma_{m}}{10.32} \qquad 5.17$$

Analisando os compósitos cujas correspondentes pastas sem reforço tiveram suas propriedades mecânicas determinadas, CP0-NU, CP15-II-NU e CP30-II-NU, observa-se que só o CP0 apresenta MOR significativamente maior que o da correspondente pasta sem reforço, M0, resultando em tensão de aderência $\eta\tau$ da ordem de 0,35 MPa (valor próximo da tensão de aderência obtida por regressão linear de dados experimentais citada em Bentur e Mindess 1990). Nos compósitos com CCA-II foi observada queda no MOR em relação às matrizes sem reforço (não significativa, dentro do intervalo de 95% de confiança). Para estes compósitos, se empregado o MOR da pasta sem reforço

como σ_m , a Eq.5.17 resultaria em valores de tensões de aderência muito pequenos, não refletindo as interações reais na interface destes compósitos. Uma vez observado que o MOR é significativamente superior ao LOP nestes compósitos, conclui-se que há a absorção de energia pelas fibras após fissuração da matriz, Figura 65. Desta forma, a aderência nos compósitos de diferentes constituições pode ser melhor avaliada se considerado o LOP do compósito como a resistência da matriz.

A determinação da aderência a partir da diferença MOR-LOP considera a aderência friccional (mecânica), $\eta \tau_{mec}$, que atua durante o arrancamento das fibras. Desta forma, $\eta \tau_{mec}$ não considera a aderência fibra-matriz da fase linear do carregamento, onde prevalece a interação química, $\eta \tau_{qui}$. A partir dos resultados de $\eta \tau_{mec}$ é possível identificar os compósitos cujas interfaces favorecem a absorção de energia pós-fissuração, conferindo maior ductilidade ao material. Por outro lado, altos níveis de $\eta \tau_{qui}$ indicam compósitos com maior resistência à fissuração da matriz e o MOR dos compósitos relaciona-se ao conjunto das tensões de aderência, $\eta \tau_{mec} e \eta \tau_{qui}$.

Considerando o LOP de compósitos testados nas condições de equilíbrio e saturados, observa-se que, em decorrência da saturação, a aderência química existente entre fibra e matriz é quebrada e os compósitos apresentam, em geral, LOP no estado saturado significativamente inferior ao valor apresentado guando na condição de equilíbrio, Figura 67 e Figura 74. Assumindo-se que a resistência à fissuração da matriz não varia com a condição de saturação, pode-se considerar que a aderência química entre as fibras e a matriz é a responsável pelos maiores valores de LOP apresentados pelos compósitos em equilíbrio. Assim, a diferença entre os LOP obtidos nos estados de equilíbrio e saturado podem ser empregados para o cálculo da aderência química através da Eq.5.17, que passaria a apresentar a forma mostrada na Eq.5.18. Na Tabela 24 e Figura 83 a Figura 85 são mostrados os valores calculados de aderência, $\eta \tau_{mec}$ e $\eta \tau_{aui}$, para parte dos compósitos estudados neste trabalho. Além disso são também mostrados os valores da energia específica. A determinação das tensões de aderência complementam, e quantificam, as observações acerca das propriedades mecânicas descritas no item 5.3, possibilitando uma analise mais aprofundada dos mecanismos de absorção de energia atuantes na fase elástica do carregamento e após a fissuração da matriz.

195

$$\eta \tau_{qui} = \frac{\text{LOP}_{eq} - 0.93.\text{LOP}_{sat}}{10.32}$$
 5.18

	MOR	LOP	LOP _{sat}	ηau_{mec}	ηau_{qui}	En.Esp.			
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	kJ/m ²			
	Compósitos NU								
CP0	15,53	12,85	7,86	0,36	0,54	0,36			
CP15-II	14,61	11,90	9,26	0,35	0,33	0,42			
CP30-II	11,86	9,51	9,51	0,30	0,07	0,49			
CP15-III	15,31	13,95	6,75	0,24	0,75	0,40			
CP30-III	16,51	15,78	6,66	0,19	0,94	0,43			
		(Compósitos N	A					
CP0	7,60	7,42	5,45	0,07	0,23	0,50			
CP15-II	6,55	6,40	5,02	0,06	0,17	0,37			
CP30-II	8,99	8,63	5,04	0,10	0,39	0,85			
CP15-III	8,32	8,07	5,15	0,09	0,32	0,70			
CP30-III	9,55	8,72	4,56	0,15	0,44	1,04			
		Compósi	tos AU (c/ CP	250-II-AA)					
CP0	9,49	8,46		0,17		0,16			
CP15-I	9,06	8,66		0,11		0,19			
CP30-I	10,69	10,16		0,13		0,20			
CP15-II	11,61	11,41		0,11		0,17			
CP30-II	15,52	14,97		0,17		0,24			
CP50-II	18,03	17,01	7,60	0,23	0,97	0,22			
CP50-II-AA	9,67	9,16	5,01	0,12	0,44	0,14			
		Cor	mpósitos CSF	Int.					
CSF0	13,11	12,97	7,35	0,11	0,60	0,18			
CSF20	10,45	9,20	5,12	0,19	0,44	0,42			
CSF40	9,25	7,34	3,92	0,24	0,36	0,59			
		Con	npósitos CSF	Exp.					
CSF0	9,36	8,61	5,20	0,14	0,37	0,08			
CSF20	8,73	7,46	4,19	0,18	0,35	0,14			
CSF40	9,55	6,74	4,39	0,32	0,26	0,28			

Tabela 24: Tensões de aderência interfacial estimadas com base na regra das misturas

Nos compósitos com cura normal não envelhecidos, NU, observa-se que a aderência mecânica apresenta valores entre 0,19 a 0,36 MPa, e a química entre 0,07 e 0,94 MPa, Figura 83. Como observado nas análises dos parâmetros do comportamento mecânico, a adição de CCA com alto teor de carbono, CCA-I e II, não favorece a interação química entre as fibras e a matriz, mas possibilita a absorção de energia através do arrancamento das fibras. Por outro lado, os compósitos com CCA-III apresentam maior aderência química, com menor absorção de energia no arrancamento das fibras. Possivelmente, o caráter mais frágil observado nos compósitos com CCA-III é em parte devido à falha das

fibras devido a pontos de ancoragem na interface, como relatado por Morrissey et al. (1985), frutos de uma melhor aderência.

Após os ciclos de envelhecimento acelerado (ciclo 2), observa-se que houve intensa degradação na interface, com os compósitos NA perdendo tanto aderência química quanto mecânica, Figura 83. A exceção é o CP30-II cuja aderência química aumenta expressivamente em decorrência da aplicação dos ciclos. A adição de CCA-III, embora tenha acarretado em compósitos com aderência química marcadamente melhor, não a manteve após os ciclos de envelhecimento.

Na Figura 84 são mostradas as tensões de aderência dos compósitos submetidos à cura em autoclave. Observa-se que este procedimento dá origem a compósitos com baixa aderência mecânica, quando comparados aos correspondentes submetidos à cura normal. Por outro lado, o compósito CP50-II apresenta o nível mais elevado de aderência química, 0,98 MPa. A alta aderência química observada na fase linear da flexão provavelmente é decorrente de pontos de ancoragem local, cuja ocorrência pode ser favorecida pelo processo de cura acelerada em autoclave. Por não terem sido testados na condição saturada, nos demais compósitos com cura em autoclave não foi possível estabelecer a aderência química.





De forma semelhante aos compósitos com cura normal com CCA-III, o CP50-II-AU, após os ciclos de envelhecimento apresenta expressiva queda na aderência química, passando a apresentar o mesmo nível observado no CP30-III NA.



Figura 84: Tensões de aderência nos compósitos com cura em autoclave

As tensões de aderência dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural são mostradas na Figura 85, onde observa-se que a aderência química decresce com a adição de microssílica após o envelhecimento em laboratório, Int; desta forma, os compósitos sem adição apresentam maior MOR. Por outro lado, nestes compósitos a aderência mecânica aumenta com o aumento no teor de microssílica, fazendo que os compósitos com adição apresentem maior tenacidade. Nos compósitos expostos ao ambiente externo, CSF-Exp., observa-se um padrão similar ao apresentados pelos CSF-Int. na variação das tensões de aderência com o teor de microssílica. Entretanto, nos primeiros a aderência química diminui a taxas menores que nos últimos.



Figura 85: Tensões de aderência dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural no laboratório (Int.) e expostos ao ambiente (Exp.)

Nos compósitos com envelhecimento natural, valores similares de aderência mecânica nos compósitos mantidos em laboratório e expostos ao ambiente, Int. e Exp. não representam valores similares na energia específica. De uma forma geral, os valores de energia específica mostrados na Tabela 24 e nas figuras não mostram relação direta com as tensões de aderência calculadas. A EE dos compósitos leva em consideração uma parcela considerável de absorção de energia ocorrida na fase pós-pico. Assim, abrange outros mecanismos de dissipação de energia além do arrancamento das fibras e da transferência de tensões na fase elástica do carregamento.

Da mesma forma, embora a aderência química seja uma indicação da resistência e rigidez apresentada pelo compósito, a relação entre elas não se dá de forma direta. Isto porque tanto o MOR quanto o MOE dependem, além das propriedades das fibras e das condições de aderência na interface, das condições da matriz.

Deve-se ter em conta que as estimativas para as tensões de aderência refletem valores globais aproximados. Durante o processo de falha do compósito, a interação entre fibra e matriz varia continuamente com o processo de carregamento. Primeiramente ocorre o descolamento progressivo das fibras, diminuindo a aderência com o decréscimo da área de contato. Após o descolamento da interface inicia-se o arrancamento, com a aderência friccional entre fibra e matriz diminuindo com o arrancamento. Assim, em ambos os casos de aderência considerados as tensões na interface não se mantêm constantes durante o carregamento.

5.5. Conclusões

5.5.1. Índices físicos

Para os compósitos com cura normal e não envelhecidos (NU), a incorporação tanto de CCA quanto de microssílica acarreta em queda na densidade e aumento na porosidade e absorção de água. No caso dos compósitos com CCA, estas variações são em menor intensidade quando empregada a CCA-III, com baixo teor de carbono.

Este mesmo padrão de variação das propriedades, queda na densidade e aumento na porosidade, é observado quando os compósitos são submetidos à autoclave (AU). Neste caso, os resultados são sensíveis às diferentes granulometrias das CCAs com alto teor de carbono empregadas, CCA-I e II, sendo que os compósitos com CCA-II, mais fina, apresentam menores taxas de variação dos índices físicos.

Os compósitos submetidos aos ciclos acelerados de envelhecimento apresentam aumento na densidade e queda na porosidade. Este padrão de comportamento, observado tanto nos compósitos com cura normal (NA) quanto naqueles submetidos à autoclave (AA), possivelmente é um reflexo da carbonatação destes materiais, intensificada pelas temperaturas mais elevadas empregadas durante a fase de secagem nos ciclos.

Os compósitos com adição de microssílica submetidos ao envelhecimento natural apresentam variações mais significativas na porosidade e absorção, que aumentam após o envelhecimento. Quanto à diferentes condições de exposição empregadas, estas não acarretaram em diferenças significativas nas propriedades físicas.

5.5.2. Comportamento mecânico

5.5.2.1.

Efeitos das diferentes composições, condições de cura e saturação dos compósitos com CCA

Em compósitos submetidos à cura normal, a adição de CCA com alto teor de carbono reduz a resistência à flexão. Primeiramente, a queda do MOR se deve à maior porosidade dos compósitos com adição, uma vez que as partículas da CCA-I e II caracterizam-se por apresentar superfície rica em microporosidades. Além disso, o aditivo mineral resulta em uma região interfacial no compósito que é tal que não favorece a aderência entre fibras e matriz. Assim, o nível de carregamento máximo antes do inicio do arrancamento das fibras (LOP) é menor nestes compósitos que naqueles onde a zona interfacial promove melhor aderência.

Por outro lado, uma vez que o arrancamento se inicia a níveis mais baixos de carga nos compósitos com CCA-I e II, este se mantém por uma faixa maior do comportamento global de flexão, fazendo com que estes compósitos apresentem maior absorção de energia.

O emprego de cinza com baixo teor de carbono, CCA-III, resulta em compósitos cujas características mecânicas são similares às do compósito sem adição, mesmo quando empregada a uma taxa de substituição parcial de 30%. A incorporação de CCA-III não prejudica a aderência na região interfacial dos

compósitos e a efetiva transferência de tensões na fase pré-pico é responsável pelos níveis de resistência apresentados.

Na condição saturada, embora apresentem significativa redução no MOR, os compósitos com CCA-III mostram possuir uma interface que favorece a aderência mecânica entre fibra e matriz durante a fase de arrancamento. Isto faz com que estes compósitos apresentem os maiores índices de absorção de energia quando testados nesta condição de umidade.

O emprego de CCA com alto teor de carbono aos compósitos, mantendose as características de resistência apresentadas pelo compósito sem adição, é possível através do emprego de cura acelerada em autoclave. Neste caso, as características mecânicas dos compósitos sofrem maior influencia do tamanho das partículas do aditivo que naqueles sujeitos à cura convencional. Além disso, resultados satisfatórios só são obtidos para níveis de substituição parcial maiores que 30%, sendo os melhores resultados obtidos com taxas de 50%.

Embora possa resultar em compósito com MOR satisfatório, o processo de cura acelerada em autoclave resulta em materiais expressivamente mais frágeis que aqueles sujeitos à cura convencional.

Com respeito ao emprego das diferentes CCAs e procedimentos de cura no intuito de se obter compósitos mais compactos e menos susceptíveis ás condições de umidade, os testes mecânicos mostraram que, embora tenham sido obtidas melhores condições de aderência em alguns compósitos, como CP15-III e CP30-III NU e CP30-II e CP50-II AU, estas modificações não resultaram em menor susceptibilidade à condição saturada.

5.5.2.2. Efeitos do envelhecimento acelerado nos compósitos com CCA

Os dois ciclos de envelhecimento acelerado empregados causaram intensa degradação aos compósitos. Como resultado, não foi possível obter níveis de degradação diferentes para as diferentes composições e procedimentos de cura empregados, o que possibilitaria uma melhor análise das características de durabilidade destes compósitos. Ainda assim, os resultados dos ciclos de envelhecimento acelerado fundamentam conclusões que se seguem.

Em todos os compósitos submetidos aos ciclos de envelhecimento foi observada queda expressiva no MOR, MOE e, principalmente, na EE, refletindo profunda deterioração na matriz, interface e reforço. Além disso, a extensiva

microfissuração dos compósitos acarreta em maior dispersão nas propriedades mecânicas determinadas, dificultando a determinação dos efeitos das diferentes variáveis consideradas nos aspectos de durabilidade dos compósitos.

Após os ciclos 1 de envelhecimento, os diferentes compósitos passam a apresentar os mesmos níveis de resistência, variando dentro do intervalo de confiança. Uma vez que os compósitos com adição de 30% CCA-I e II são os que apresentam os menores níveis de resistência antes do envelhecimento, temse que o emprego da CCA com alto teor de carbono minimiza os efeitos da microfissuração causada durante os ciclos na resistência dos compósitos.

Nos compósitos submetidos aos ciclos tipo 1, uma vez que estes não foram testados na condição saturada, não é possível se estimar os efeitos dos ciclos sobre o reforço.

Nos ciclos tipo 2, os resultados obtidos com espécimes em equilíbrio mostram o mesmos efeitos observados nos compósitos submetidos aos ciclos tipo 1, com expressiva queda na resistência e tenacidade.

Os compósitos NA testados saturados apresentam MOR e MOE sem variação significativa em relação aos resultados obtidos no estado de equilíbrio, indicando que a aderência entre fibras e matriz é seriamente afetada pelos ciclos de envelhecimento. A exceção é o compósito CP30-III, que apresenta significativa redução no MOR na condição saturada em relação ao compósito em equilíbrio, mostrando que a interface mantém, ao menos em parte, sua função estrutural.

Todos os compósitos NA mostram baixa capacidade de absorção de energia tanto no estado saturado quanto em equilíbrio. Desta forma, tem-se que os ciclos de envelhecimento são responsáveis por profundas modificações na estrutura do reforço, impedindo que o compósito seja capaz de absorver energia pós-pico através do arrancamento das fibras.

Quanto aos compósitos com cura em autoclave, o compósito CP50-II-AA mantém uma maior integridade da matriz e interface após os ciclos, em comparação com os demais compósitos submetidos ao envelhecimento acelerado (tanto NA quanto AA).

No CP50-II-AA pode-se observar um aumento significativo na EE do compósito saturado em relação ao obtido na condição de equilíbrio, indicando que nestes compósitos as fibras e interface não foram completamente degradadas após os ciclos, ao contrário do observado nos compósitos NA. Esta conclusão é reforçada pela observação de que o LOP nos materiais saturados,

tanto o compósito AU quanto o AA, é significativamente inferior ao dos espécimes em equilíbrio.

5.5.2.3. Efeitos da adição de microssílica e dos diferentes métodos de envelhecimento

Quanto aos índices físicos, devido ao tamanho de suas partículas (ou aglomerados), a incorporação da microssílica empregada acarreta em queda na resistência e rigidez dos compósitos.

Diferentemente dos demais compósitos submetidos aos ciclos de envelhecimento acelerado, os compósitos com adição de microssílica não apresentam variação significativa no MOR em virtude dos ciclos de envelhecimento. Nestes compósitos, o MOR apresentado após os ciclos é da ordem daqueles observados no compósito com cura normal CP30-III-NA e com cura em autoclave CP50-II-AA, que são os compósitos com adição de CCA que apresentaram maiores resistências após o envelhecimento acelerado.

Após os ciclos de envelhecimento, o CSF20 mantém a mesma EE apresentada antes dos ciclos, enquanto redução significativa nesta propriedade é observada no CSF40. Entretanto, apesar da redução, o CSF40 é compósito que apresenta o maior índice de absorção de energia após os ciclos de envelhecimento acelerado dentre todos os compósitos estudados.

No CSF40, os ciclos de envelhecimento não causam variação significativa no MOE, indicando uma menor deterioração da matriz e interface neste compósito.

O envelhecimento natural em ambiente de laboratório não modifica significativamente o MOR dos compósitos. Quanto à EE, o CSF0 apresenta queda significativa, enquanto que nos compósitos com microssílica há aumento significativo da EE após 18 meses de envelhecimento. No CSF20-Int. a EE é da ordem da apresentada pelos compósitos com CCA sem envelhecimento (NU) e é significativamente superior no CSF40-Int.

Quanto ao LOP, nos compósitos CSF0 e CSF20-Int. este é da mesma ordem de grandeza do MOR, indicando que o material tem comportamento mais frágil. Para o CSF40-Int., o LOP é significativamente inferior ao MOR, indicando que há absorção de energia na fase elástica devido à aderência interfacial.

Considerando-se as duas condições de envelhecimento natural, a exposição ao ambiente implica em modificações mais significativas no compósito

sem adição. Com exceção da energia específica, as propriedades mecânicas dos compósitos com microssílica não variam significativamente.

Quanto à EE, pela expressiva queda na capacidade de absorção de energia dos compósitos, conclui-se que a exposição acarreta em degradação do reforço, cuja intensidade diminui com o aumento na quantidade de microssílica.

Comparando-se os efeitos da saturação nos compósitos com envelhecimento natural, no CSF40-Int. e –Exp. há aumento significativo na EE devido à saturação. Este aumento indica que o reforço neste compósito é menos afetado pelo processo de envelhecimento natural.

Quanto ao LOP, há queda significativa em todos os compósitos Int. e Exp. devido à saturação. Desta forma, embora tenha sido constatada a deterioração do reforço (baixos valores de EE), a aderência interfacial permite que a resistência remanescente das fibras seja empregada pelo compósito na fase elástica do carregamento.

5.5.3. Modelamento do comportamento mecânico

Primeiramente foram considerados resultados da literatura relacionados a compósitos produzidos pelo método de Hatschek modificado. Os compósitos em questão são reforçados por diferentes tipos de fibras e curados pelo processo convencional e com autoclave. Foi observado que nestes compósitos o MOE decresce com o aumento da adição do reforço celulósico (ao contrário do previsto pela lei das misturas); o que se dá em função da porosidade adicional incorporada ao compósito devido à adição do reforço. Além disso, foi observado que a distribuição de MOE com V_f se dá de forma similar para os diferentes compósitos considerados, o mesmo ocorrendo com a distribuição da porosidade que do tipo de reforço e processo de cura empregado. Por outro lado, as variações do MOR com V_f para os diferentes compósitos não seguem uma equação governante aproximada comum. Ou seja, enquanto o MOE é função principalmente da porosidade da matriz e interface, o MOR depende fortemente das condições de aderência e das características da matriz e do reforço.

Na aplicação da regra das misturas aos compósitos reforçados por polpas celulósicas, observa-se que os compósitos com polpa de *pinus radiatta*, cujo desempenho mecânico é o melhor entre os compósitos relatados na literatura, obedecem uma distribuição de MOR com V_f relacionada a uma resistência nas

fibras de σ_f = 500 MPa. Por outro lado, considerando diversos outros tipos de polpas celulósicas, uma distribuição teórica de MOR com V_f razoavelmente representativa é obtida adotando-se resistência nas fibras de σ_f = 200 MPa que, por sua vez, relaciona-se a uma tensão de aderência interfacial de τ = 1,33 MPa (em função do fator de eficiência, ½, passa a ser 0,65 MPa).

Uma vez verificada a aplicabilidade da lei das misturas à resistência dos compósitos com polpas celulósicas, esta é empregada de maneira a possibilitar a avaliação dos efeitos da incorporação de CCA e microssílica, dos diferentes procedimentos de cura e condições de envelhecimento dos compósitos produzidos neste trabalho. Neste caso, os compósitos apresentam uma taxa de reforço constante e a influencia das diferentes variáveis consideradas é analisada com base no cálculo das tensões de aderência na interface; determinadas a partir do LOP e MOR obtidos experimentalmente. As tensões de aderência relacionam-se aos diferentes estágios do carregamento dos compósitos, com a aderência química, $\eta \tau_{qui}$, sendo predominante na fase elástica e a mecânica, $\eta \tau_{mec}$, ocorrendo principalmente após a fissuração da matriz.

Nos compósitos com cura normal não envelhecidos, NU, observa-se que a aderência mecânica apresenta valores entre 0,19 a 0,36 MPa, e a química entre 0,07 e 0,94 MPa. Nestes compósitos, a adição de CCA com alto teor de carbono, CCA-I e II, não favorece a interação química entre as fibras e a matriz, mas possibilita a absorção de energia através do arrancamento das fibras. Por outro lado, os compósitos com CCA-III apresentam melhor aderência química, com menor absorção de energia no arrancamento das fibras. O comportamento mais frágil observado nos compósitos com CCA-III é provavelmente devido à falha das fibras devido a pontos de ancoragem na interface, como relatado por Morrissey et al. (1985) e fruto de melhor aderência. Após os ciclos de envelhecimento acelerado, há intensa degradação na interface, com os compósitos perdendo tanto aderência química quanto mecânica.

Nos compósitos submetidos à cura em autoclave observa-se apresentam baixa aderência mecânica quando comparados aos correspondentes submetidos à cura normal. Por outro lado, o compósito CP50-II apresenta o nível mais elevado de aderência química, 0,98 MPa, provavelmente devido a pontos de ancoragem local, cuja ocorrência pode ser favorecida pelo processo de cura acelerada em autoclave. Entretanto, após os ciclos de envelhecimento o CP50-II apresenta expressiva queda na aderência química, passando a apresentar o mesmo nível observado no CP30-III NA.

Nos compósitos com microssílica submetidos ao envelhecimento natural, a aderência química decresce com o aumento no teor de aditivo. Desta forma, os compósitos CSF0-Int., sem adição, apresentam maior MOR. Por outro lado, nestes compósitos a aderência mecânica aumenta com o aumento no teor de microssílica, fazendo que os compósitos com adição apresentem maior tenacidade. Nos compósitos expostos ao ambiente externo, CSF-Exp., observase um padrão similar ao apresentado pelos CSF-Int para a variação das tensões de aderência com o teor de microssílica, decréscimo de $\eta\tau_{qui}$, com aumento no teor do aditivo. Entretanto, as variações entre os diferentes compósitos CSF-Exp. é mais sutil que a observada nos CSF-Int. Ainda, a exposição ao ambiente afeta mais a aderência química que a mecânica, uma vez que $\eta\tau_{qui}$ nos CSF-Exp. é menor que nos CSF-Int. e $\eta\tau_{mec}$ apresenta menor variação devido às diferentes condições de envelhecimento natural.