

6

Constituição dos compósitos em estágio avançado da hidratação

Este capítulo analisa a constituição dos compósitos com CCA com base nos resultados de análise termogravimétrica e microscopia. As amostras empregadas foram obtidas de espécimes empregados nos testes de flexão, apresentando cerca de 12 meses de idade quando da realização dos estudos relatados neste capítulo.

6.1.

Análise termogravimétrica

De maneira bastante genérica, a análise termogravimétrica, ou termogravimetria (TG), consiste no estudo da decomposição de um determinado material num ambiente controlado, onde ocorre o aumento da temperatura a uma taxa pré-estabelecida. As informações acerca da decomposição são obtidas através da perda de massa da amostra nos diferentes estágios de temperatura. Para um dado material, a curva perda de massa vs. temperatura fornece informações acerca de sua constituição, uma vez conhecidas as temperaturas características segundo as quais ocorre a decomposição das fases que compõem o material estudado.

A TG foi empregada a alguns compósitos de maneira a melhor definir os efeitos da adição de diferentes tipos e taxas de substituição de CCA, bem como os efeitos da cura em autoclave.

6.1.1.

Emprego de TG ao estudo de materiais à base de cimento

No caso dos materiais à base de cimento, diferentes autores têm empregado TG para fins diversos, como na identificação das diferentes fases (Fordham e Smalley 1985, Cheyrezy et al. 1995), determinação do grau de hidratação (El-Jazairi e Illston 1980, Bhatti e Reid 1985), efeitos de diferentes aditivos (Bhatti 1991) e atividade pozolânica de aditivos minerais (Taylor 1992,

Klimesch e Ray 1996, Cheyrezy et al. 1995). No estudo realizado por Fordham e Smalley (1985), é citado que a decomposição de pastas de cimento é altamente reprodutível por TG e envolve até sete reações distintas, incluindo cinco reações de desidratação, uma de de-hidroxilação e uma de de-carbonatação. As cinco reações de desidratação envolvem a perda de água livre nos poros capilares e no gel, e três tipos de água combinadas na estrutura do C-S-H. De acordo com os autores, as reações de decomposição citadas ocorrem nas seguintes temperaturas:

- 100° C: desidratação da água livre nos capilares no gel
- 180° C: desidratação do C-S-H (água facilmente removível)
- 350° C: desidratação do C-S-H (água interlaminar)
- 400° C: desidratação do C-S-H (água adsorvida)
- 600° C: de-hidroxilação do Ca(OH)_2
- 780° C: de-carbonatação do CaCO_3

Entretanto, deve-se considerar que as temperaturas citadas por Fordham e Smalley (1985) correspondem àquelas onde as diferentes reações de decomposição se dão com maior intensidade.

As principais reações de decomposição das pastas de cimento podem ser separadas em faixas de temperatura. Bhatti (1985) considera que até 180° C ocorre a desidratação da água livre nos capilares e no C-S-H, entre 440-580° C tem-se a de-hidroxilação do Ca(OH)_2 e entre 780-1000° C ocorre a de-carbonatação.

Segundo Taylor (1992), a TG é o método mais satisfatório para a quantificação de Ca(OH)_2 em pastas de cimento. Isto porque sua decomposição em $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ é caracterizada por uma perda de massa característica que pode ser observada a temperaturas entre 425-550° C. Para pastas com idades entre 3 e 12 meses a quantidade de Ca(OH)_2 é da ordem de 15 a 25%. Entretanto, a decomposição da portlandita neste estágio não é completa. A perda de massa acima de 550° C é parcialmente devido ao CO_2 e parcialmente devido aos estágios finais de decomposição do C-S-H e dos aluminatos. Neste estágio, uma perda acima de 3%, relativa à perda de massa total, indica elevados índices de carbonatação.

A metodologia para a determinação da composição de pastas de cimento a partir de resultados dos testes e TG foi desenvolvida por El-Jazairi e Illston (1980), tendo sido aplicada por Bhatti e Reid (1985) e Klimesch e Ray (1996).

segundo esta metodologia, a decomposição da pasta de cimento é dividida em três faixas de temperatura (Bhatty e Reid 1985):

- 105-440° C: desidratação devido à retirada da água do C-S-H. A perda de massa neste estágio é denominada L_{dh} .
- 440-580° C: perda de massa pela de-hidroxição do Ca(OH)_2 , L_{dx} .
- 580-1000° C: perda de massa pela de-carbonatação do CaCO_3 , L_{dc} .

A partir da determinação da perda nestas faixas de temperatura é possível se estimar alguns dados acerca da composição das pastas de cimento. A perda de água total, $L_{\text{H}_2\text{O}}$, é dada pela perda de massa nas duas primeiras faixas de temperatura consideradas, Eq.6.1, enquanto a soma das perdas de massa nas três faixas de temperatura caracteriza a perda de ignição, LOI, Eq.6.2. A água quimicamente combinada, AQC, é obtida pela Eq.6.3, onde é considerada a água do hidróxido de cálcio envolvido na formação da calcita, CaCO_3 . A estimativa da quantidade de Ca(OH)_2 , PORT, considera a quantidade livre e combinada com CO_2 . Na Eq.6.4, o primeiro termo refere-se à quantidade de Ca(OH)_2 livre (Bhatty e Reid 1985).

$$L_{\text{H}_2\text{O}} = L_{dh} + L_{dx} \quad 6.1$$

$$\text{LOI} = L_{dh} + L_{dx} + L_{dc} \quad 6.2$$

$$\text{AQC} = (L_{dh} + L_{dx}) + 0,41.L_{dc} \quad 6.3$$

$$\text{PORT} = 4,11.L_{dx} + 1,68.L_{dc} \quad 6.4$$

6.1.2. Emprego da TG aos compósitos

Nos testes de TG foram empregadas amostras dos compósitos CP0, CP15-II, CP15-III, CP30-II e CP30-II-A. Desta forma, foram considerados os efeitos da adição de diferentes tipos e frações volumétricas de CCA, bem como os efeitos da cura acelerada em autoclave. Os compósitos foram testados após decorridos 12 meses de sua produção. Nestas análises foi empregada balança termogravimétrica POLYMER, com fluxo de 50 ml/min de N_2 ultrapuro e taxa de aquecimento de 5° C/min até 900° C; os testes foram realizados no laboratório de análises térmicas do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Na análise das curvas de perda de massa com a temperatura, deve-se ter em conta que as amostras de compósitos utilizadas contêm reforço celulósico adicionado a uma taxa constante de 8%, relativo à massa de cimento ou aglomerante. O reforço é composto principalmente por celulose, cuja decomposição térmica se dá, segundo James e Rao (1986a), entre 320 e 380° C. Assim, nos cálculos dos componentes da matriz dos compósitos pelas Eqs.6.1 a 6.4, deve ser considerada a perda de massa referente à decomposição do reforço celulósico, L_{cel} .

Com base nas informações da literatura acerca das reações mais relevantes ocorridas durante a decomposição térmica de pastas de cimento, são apresentados os resultados obtidos para as amostras estudadas. Primeiramente são discutidas as características gerais das curvas de decomposição, sendo em seguida discutidos os cálculos das fases constituintes dos compósitos através das Eqs.6.1 a 6.4.

Tendo como referência o compósito sem adição e submetido à cura normal, CP0-NU, na Figura 86 é mostrada sua curva de decomposição térmica, sendo indicadas as faixas de temperatura onde ocorrem as reações mais importantes. Além da curva de decomposição térmica, TG, é também mostrada a curva de termogravimetria diferencial, DTG, relação entre a variação da temperatura e a variação da perda de massa. A curva DTG possibilita identificar as faixas de temperatura onde as reações de decomposição ocorrem com maior intensidade, como pode ser observado na Figura 86. As perdas de massa nas faixas de temperatura indicadas na Figura 86 são mostradas na Tabela 25 para as amostras analisadas.

Tabela 25: Perdas de massa nos estágios de decomposição dos compósitos

Fases de decomposição	CP0	CP15-II	CP15-III	CP30-II	CP30-II-AU
Perda de H ₂ O (%)	4,19	5,40	4,70	4,09	4,21
Decomposição do reforço (%)	6,09	5,79	5,95	5,47	5,81
Desidroxilação (%)	1,94	1,45	1,69	1,63	1,70
De-carbonatação (%)	6,22	5,91	5,73	6,38	3,99
Perda de massa total (%)	28,21	33,17	30,64	35,76	30,38

Na Figura 87 a Figura 90 são mostradas as curvas termogravimétricas dos compósitos com adição de CCA-II e III submetidos à cura normal e à autoclave. Nestas curvas observa-se que as perdas de massa referentes à perda de água e à decomposição do reforço ocorrem da mesma maneira para todas as amostras, o que pode ser verificado pelos valores mostrados na Tabela 25.

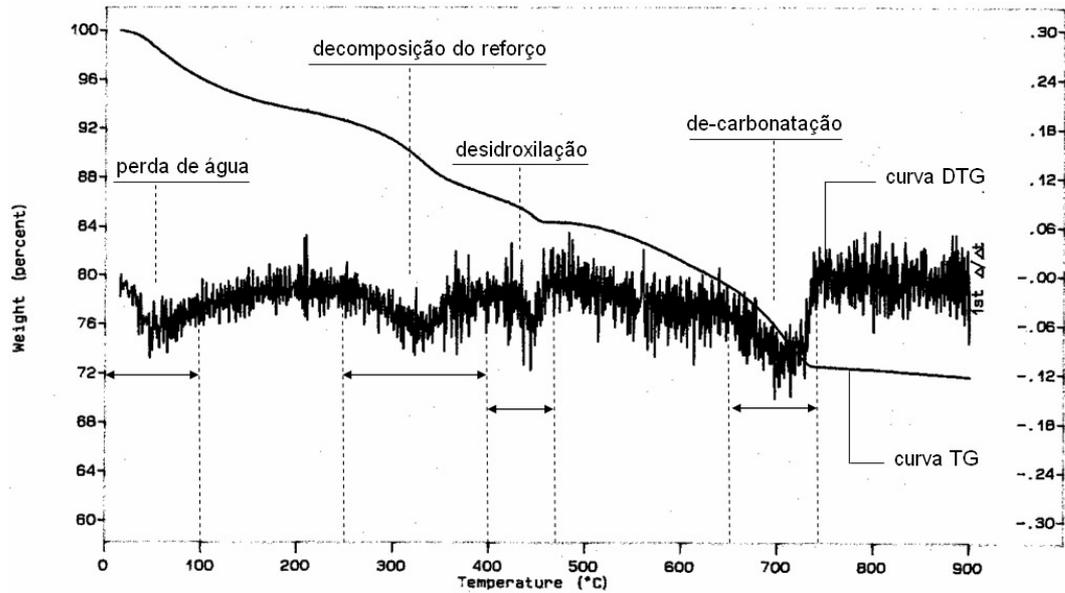


Figura 86: Decomposição térmica do CP0 NU

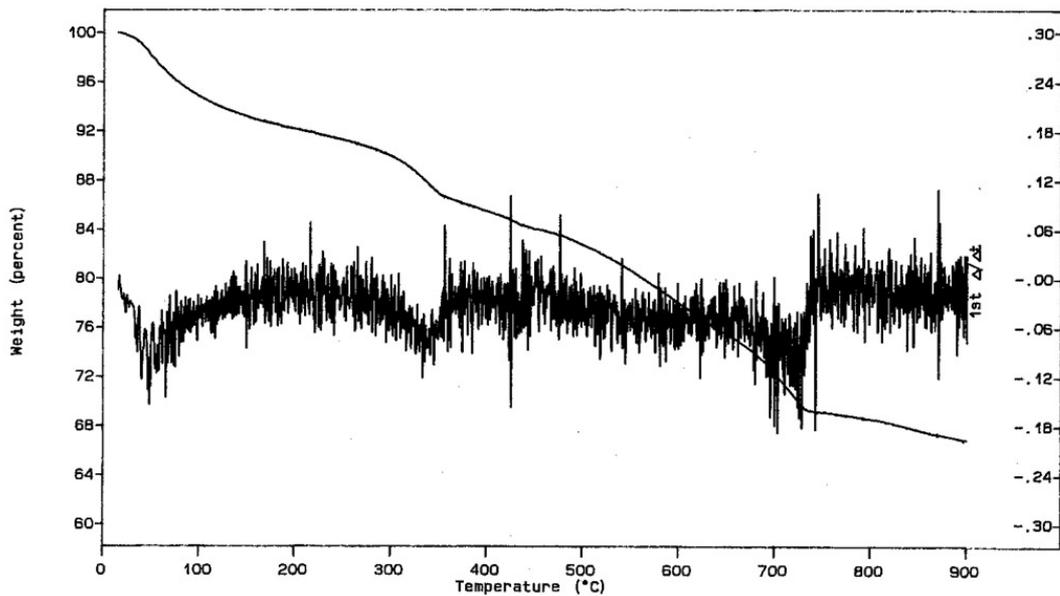


Figura 87: Decomposição térmica do CP15-II NU

O aumento na temperatura a partir daquela referente à decomposição do reforço mostra a maior diferença entre os compósitos com adição e o CP0. Enquanto este último apresenta o patamar referente à decomposição da portlandita bem definido nas curvas TG e DTG, nos primeiros a decomposição desta fase não é distinguível. Nestes compósitos, a perda de massa ocorre de maneira contínua até cerca de 650° C, não apresentando características que possam ser relacionadas a uma reação de decomposição específica.

Quanto à reação de decomposição da calcita, esta se mostra mais intensa na faixa entre 650-730° C, sendo bem definida nas curvas TG e DTG de todos os compósitos analisados. As perdas de massa dão-se entre 5,7 e 6,4 % nos compósitos com e sem adição submetidos à cura normal, e é de 4% no compósito curado em autoclave.

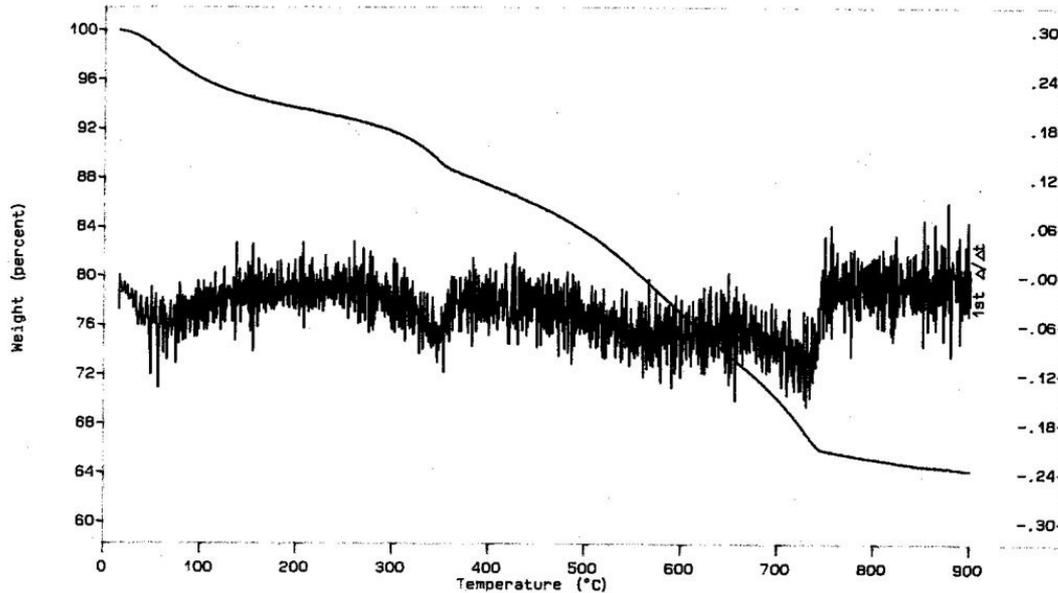


Figura 88: Decomposição térmica do CP30-II NU

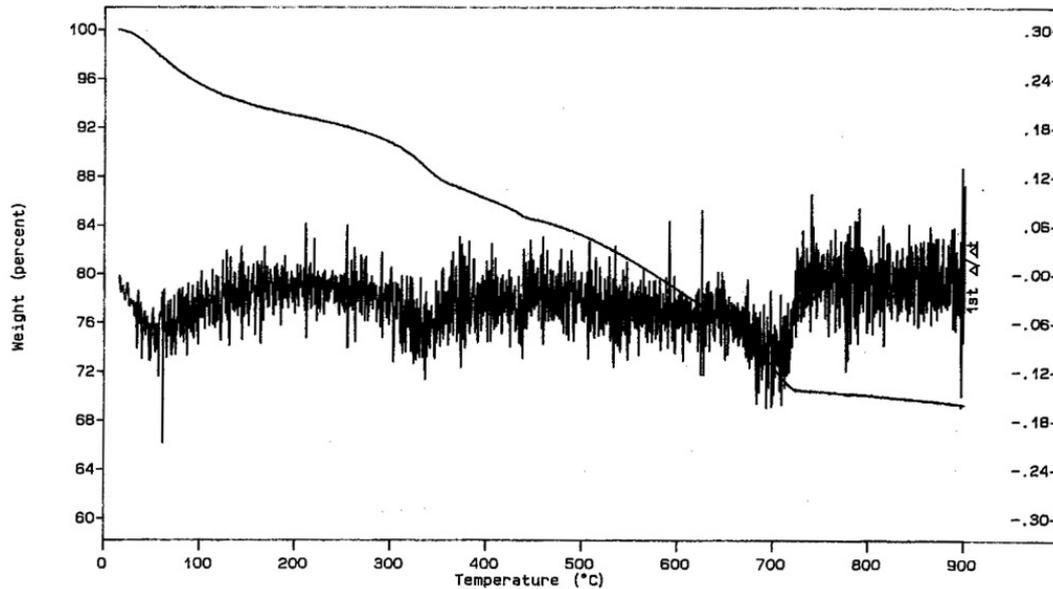


Figura 89: Decomposição térmica do CP15-III NU

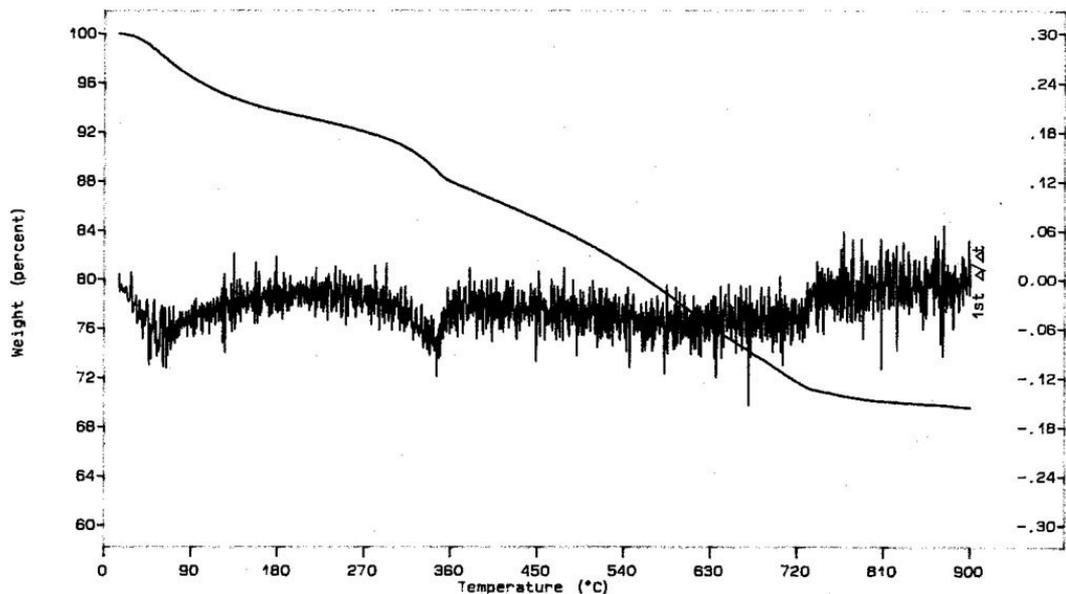


Figura 90: Decomposição térmica do CP30-II AU

De acordo com a proposição de Taylor (1992), pastas muito carbonatadas apresentam perda de massa maior que 3% (relativa à perda de massa total) na faixa de temperatura correspondente à de-carbonatação. Uma vez que a perda entre 650 e 730° C, relativa à perda total, é de cerca de 22% para o CP0, 13% para o CP30-II-A e entre 18 e 19% para os demais compósitos com adição de CCA e com cura normal, tem-se que os compósitos considerados apresentam intensa carbonatação. Assumindo que a carbonatação resulta da combinação entre o Ca(OH)_2 livre e o CO_2 , tem-se que o CP0 apresenta o maior teor de portlandita livre e o compósito submetido à cura com autoclave o menor, como esperado. Os demais compósitos com cura normal e adição de CCA-II e III apresentam perdas de massa semelhantes tanto na faixa de temperatura relacionada à de-hidroxilação quanto naquela referente à de-carbonatação.

Entretanto, deve-se ter em conta que a carbonatação não depende apenas do cálcio da portlandita livre, envolvendo também a de-calcificação do C-S-H (Klimesch e Ray 1997a). Desta forma, a intensa carbonatação modifica toda a estrutura da matriz dos compósitos estudados, podendo ser a causa principal da falta de patamares característicos que possibilitariam uma melhor diferenciação entre as diversas composições consideradas. As curvas TG de pastas submetidas à carbonatação acelerada estudadas por Klimesch e Ray (1997a) mostram a perda de massa ocorrendo de forma contínua, sem patamares característicos, para pastas de diferentes composições.

Considerando-se as perdas de massa relacionadas a temperaturas específicas das curvas TG, são obtidas as curvas comparativas da Figura 91. Nota-se que os processos de decomposição dos diferentes compósitos seguem de maneira similar até 450° C. Desta forma, o fato da desidroxilação da portlandita ser mais bem definida no CP0 que nos demais compósitos não representa uma diferença significativa quando se considera a decomposição das amostras além da faixa de temperatura relacionada à fase mais intensa desta reação específica. Pela Figura 91, a perda de massa total das amostras até 450° C varia entre 10,1 e 11,3%.

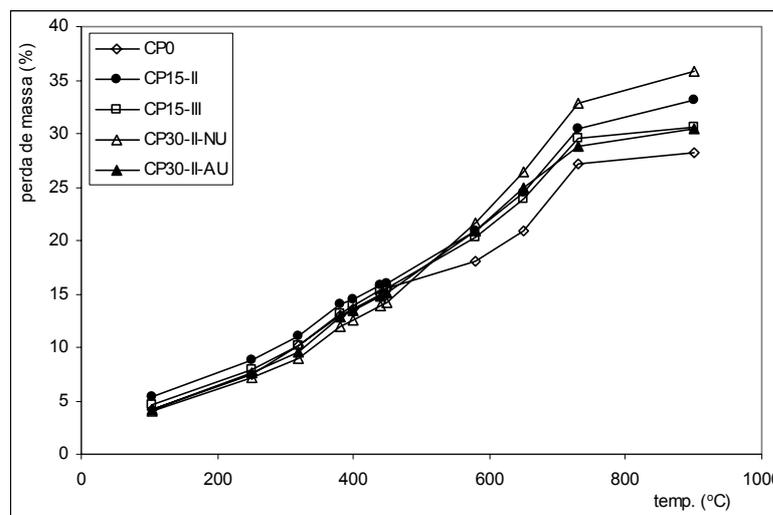


Figura 91: Comparação entre as perdas de massa dos compósitos

Entre 450 e 730° C observa-se que as perdas de massa do CP0 e dos compósitos com adição de CCA ocorrem de maneira distinta, sendo que a maior diferença é observada entre 450 e 580° C. Nesta faixa de temperatura, enquanto o CP0 apresenta perda de 2,6%, nos demais compósitos esta varia entre 4,7 a 7,4%. A partir de 580° C o CP30-II NU diferencia-se dos demais compósitos por apresentar as maiores taxas de perda de massa até o final do ensaio, a 900° C. Na fase final dos testes, com temperaturas mais elevadas, a taxa de perda de massa no compósito submetido à autoclave, CP30-II AU é a menor entre os compósitos considerados; entre 650-900° C enquanto o CP30-II AU apresenta perda de massa de 5,5%, os compósitos CP15-II e CP30-II NU apresentam 8,7 e 9,3% respectivamente.

No emprego das Eqs.6.1 a 6.4 para a estimativa da composição das amostras, como as expressões foram desenvolvidas para aplicação em pastas

de cimento, deve-se considerar a perda de massa relativa ao reforço celulósico nas amostras de compósitos. Desta forma, estabelecendo-se a perda de massa relativa á desidratação, L_{dh} , entre 105 e 440° C, considera-se que a parcela de perda entre 250 e 400° C seja referente ao reforço, L_{cel} . Assim, o valor empregado nas Eqs.6.1 a 6.4 para a perda por desidratação é dado por: $L_{dh}^* = L_{dh} - L_{cel}$. As perdas de massa nas faixas de temperatura pré-estabelecidas e os resultados dos cálculos da composição são mostrados na Tabela 26.

Pelos resultados da Tabela 26, o compósito sem adição de CCA é o que apresenta a menor quantidade de $Ca(OH)_2$, tanto a total (que inclui a parcela combinada ao CO_2 na carbonatação) quanto a livre. O resultado é contrário às expectativas, uma vez que se esperava que a reação pozolânica entre a portlandita e a CCA acarretasse em menores teores de $Ca(OH)_2$ nos compósitos com adição.

Tabela 26: Composição dos compósitos com base nos resultados de termogravimetria

	L_{cel}	L_{dh}	L_{dh}^*	L_{dx}	L_{dc}	L_{H_2O}	LOI	AQC	PORT	PORT _{livre}
CP0	6,09	10,67	4,58	3,17	10,18	13,84	24,02	18,01	30,12	13,01
CP15-II	5,79	10,37	4,58	5,14	12,26	15,51	27,77	20,54	41,73	21,14
CP30-II	5,95	10,66	4,72	4,90	10,39	15,56	25,95	19,82	37,57	20,13
CP15-III	5,47	9,86	4,39	7,66	14,16	17,51	31,67	23,32	55,26	31,47
CP30-IIA	5,81	10,56	4,75	6,20	9,42	16,76	26,18	20,62	41,30	25,48

Bhatty e Reid (1985) comparam os valores calculados segundo as equações 6.1 a 6.4 para cimentos de composições diferentes. É considerado que quanto maior a quantidade de água quimicamente combinada e portlandita livre, melhor hidratada é a pasta. No caso, para cimento portland comum (ASTM tipo-I) aos 200 dias foram determinados AQC de 17,55% e PORT livre de 20,55%. Neste sentido, para as amostras da Tabela 26 tem-se que as incorporação de CCA resulta numa melhor hidratação que aquela do compósito sem adição, sendo a melhor hidratação a do compósito CP15-III seguida do CP30-II AU. Ou seja, pela hipótese de Bhatty e Reid (1985) tanto a CCA com baixo teor de carbono quanto a cura em autoclave de compósitos com CCA com alto teor de carbono resultam em melhor hidratação.

Entretanto, os resultados destes cálculos não apresentam boa correlação com as características de perda de massa observadas nas curvas TG. Assim, para os compósitos estudados, as curvas TG mostram maior teor de $Ca(OH)_2$ no CP0 e o menor teor no CP30-II-A; entretanto, os cálculos apontam o compósito CP0 como aquele com menor quantidade de portlandita. Esta discrepância pode

ser decorrente da intensa carbonatação dos compósitos, que através das modificações causadas na estrutura da matriz como um todo, influencia nos cálculos das fases constituintes.

6.2.

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises por MEV da superfície de fratura de compósitos similares aos que são considerados neste trabalho (mesmo tipo de reforço e processo de produção, matriz de cimento sem aditivo mineral) foram realizadas previamente por dos Anjos (2002) e Brescansin (2003). Nestes estudos pode ser observada a predominância da falha por arrancamento, sendo mostrado que as fibras arrancadas são recobertas por incrustações da pasta de cimento, indicando boa aderência na interface.

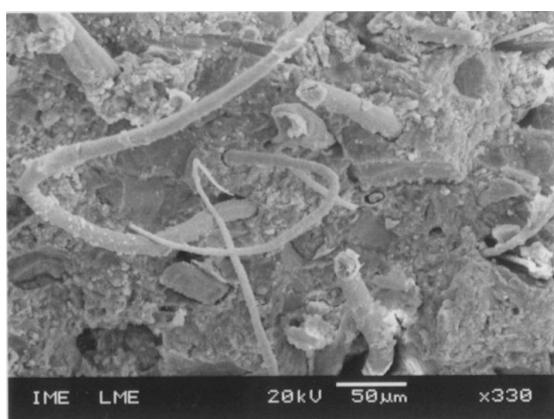
Nas análises microestruturais realizadas por Coutts e Kightly (1984) são ressaltadas as dificuldades na análise por MEV de compósitos com altos teores de reforço. Nestes casos, o grande volume de fibras impede que estas e a superfície a ser analisada sejam completamente cobertas durante a metalização. Como consequência não é obtida uma profundidade de campo suficiente, impedindo uma análise mais detalhada da microestrutura destes compósitos através de MEV. Tal inconveniente é superado através da produção de compósitos com baixo teor de reforço (1 a 2%) exclusivamente para este tipo de estudo (Coutts e Kightly 1984).

Neste trabalho, as análises por MEV tiveram o intuito de se observar os efeitos da adição dos diferentes tipos de CCA aos compósitos, bem como os efeitos da cura com autoclave. Para tanto, as amostras foram retiradas da superfície de fratura dos espécimes empregados previamente nos testes de flexão. A limpeza das amostras foi realizada com sua imersão em acetona submetendo-se ao ultrassom por 30 s. Na metalização destas amostras foi empregada prata, e as análises foram realizadas no Instituto Militar de Engenharia-IME, sendo empregado o MEV Jeol, modelo JSM 5800 LV, com EDS Noran.

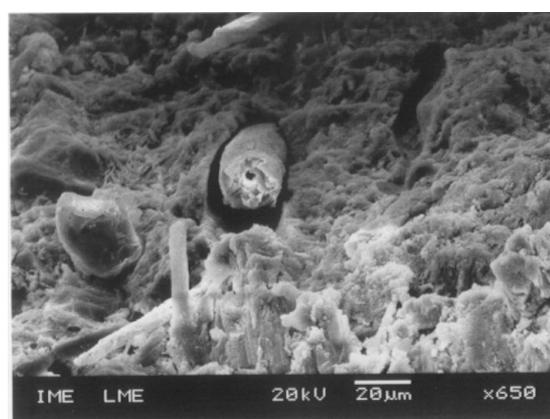
Como discutido por Coutts e Kightly (1984), a presença de 8% de reforço nos compósitos deste trabalho pode ter impedido uma metalização completa das amostras. Assim, a baixa profundidade de campo de baixo contraste obtidos não favorecem uma análise criteriosa de detalhes da matriz e, principalmente, da

interface. Como consequência, só foi possível realizar uma análise bastante superficial, considerando aspectos genéricos dos diferentes compósitos considerados.

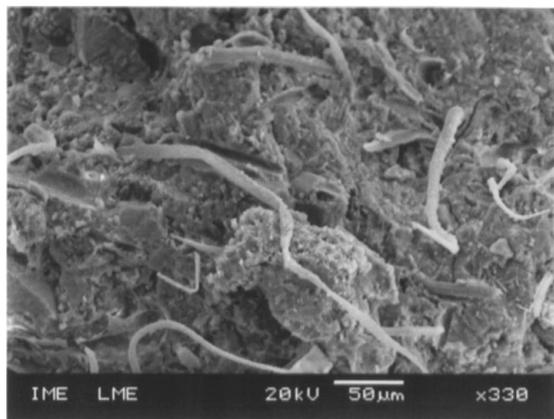
A Figura 92 mostra imagens de amostras das quatro composições diferentes consideradas. Pode-se observar que as fibras de bambu apresentam diâmetros, d , da ordem de 15 a 20 μm , que conjugados a um comprimento médio, l , de 1,47 mm resulta em razão de aspecto (l/d) entre 73 e 100. Nas imagens A, C e D podem ser observados os vazios deixados pelas fibras arrancadas, bem como as extremidades das fibras arrancadas da superfície oposta.



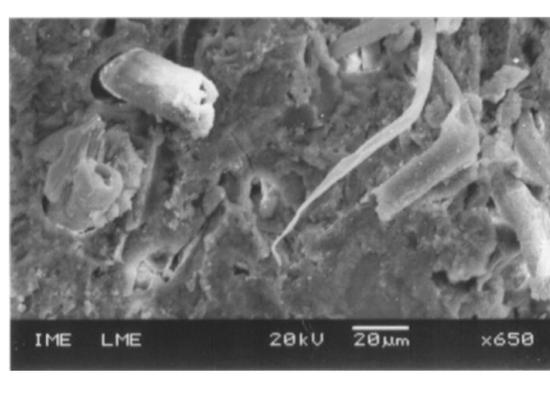
A - CP0



B - CP15-II



C - CP15-III



D - CP15-II-A

Figura 92: Imagens das regiões dos compósitos empregadas nas análises de composição por EDS

A composição das amostras mostradas da Figura 92 foi determinada por EDS. A distribuição dos compostos principais nestas amostras e os espectros são mostrados na Figura 93 a Figura 100, e a composição dos óxidos nestas

amostras é sumarizada na Tabela 27, onde verifica-se o decréscimo de CaO e acréscimo de SiO₂ devido à substituição parcial do cimento por 15% CCA.

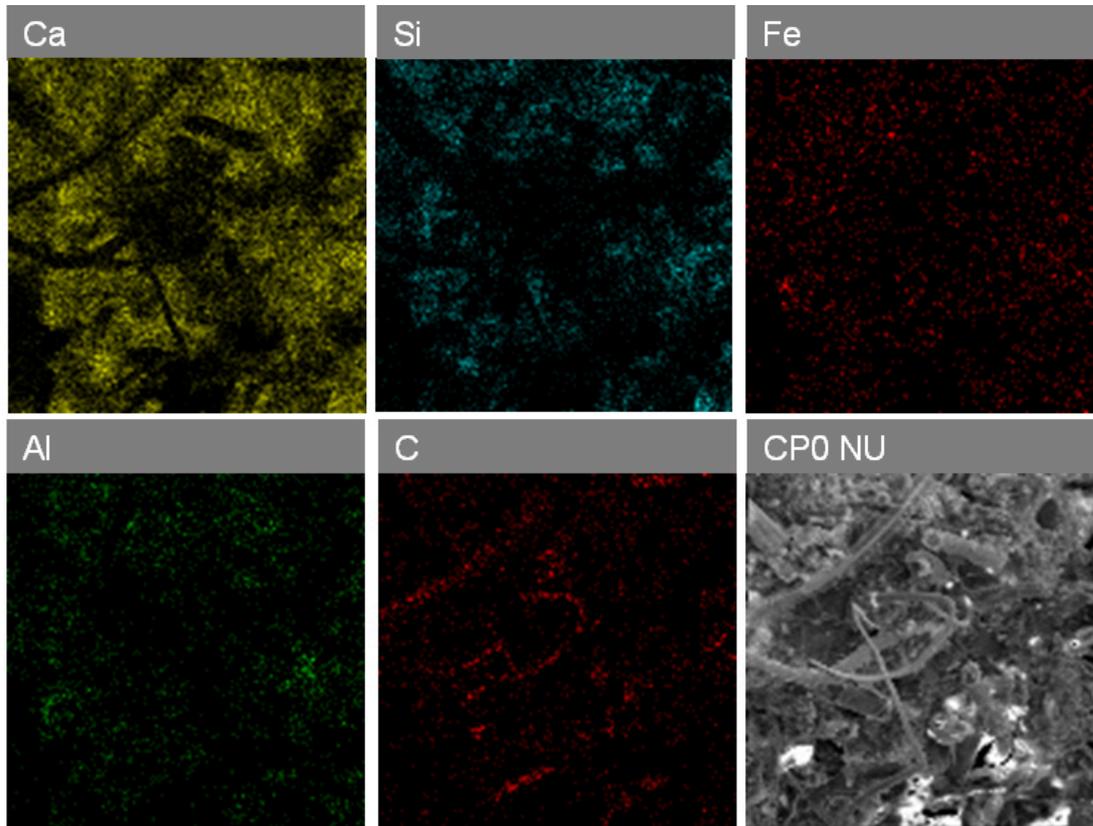


Figura 93: Composição do CP0 NU obtida por EDS

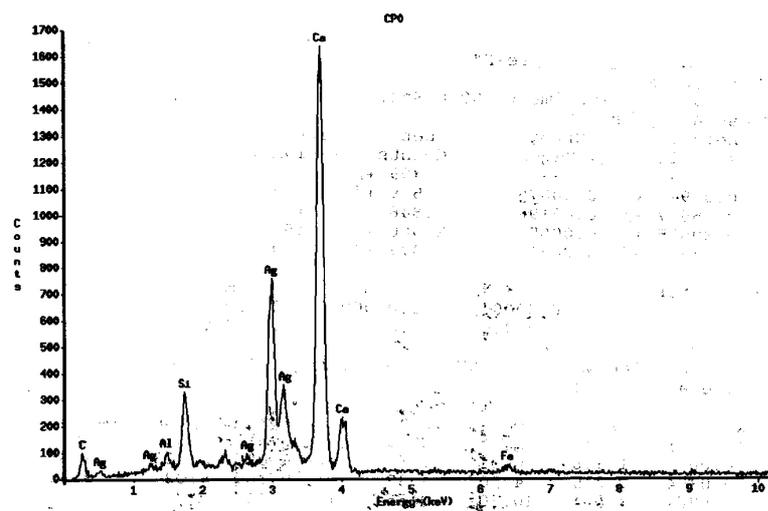


Figura 94: Espectro EDS do CP0 NU

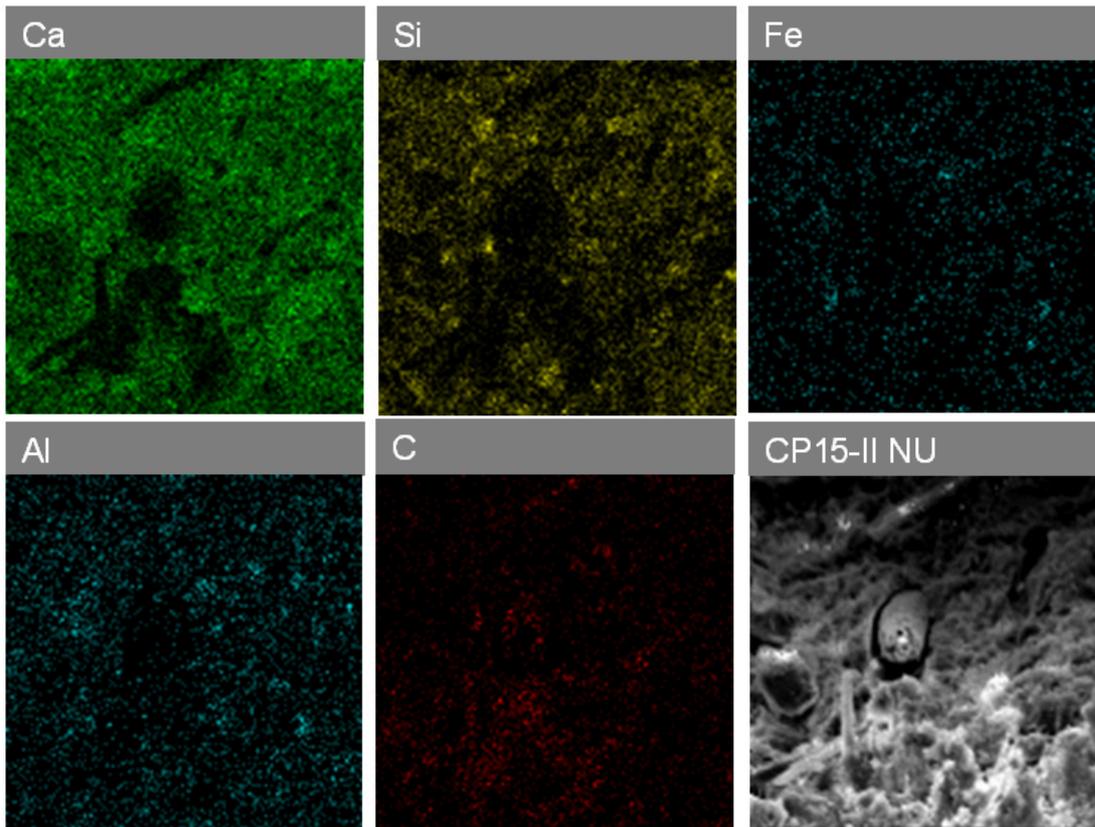


Figura 95: Composição do CP15-II NU obtida por EDS

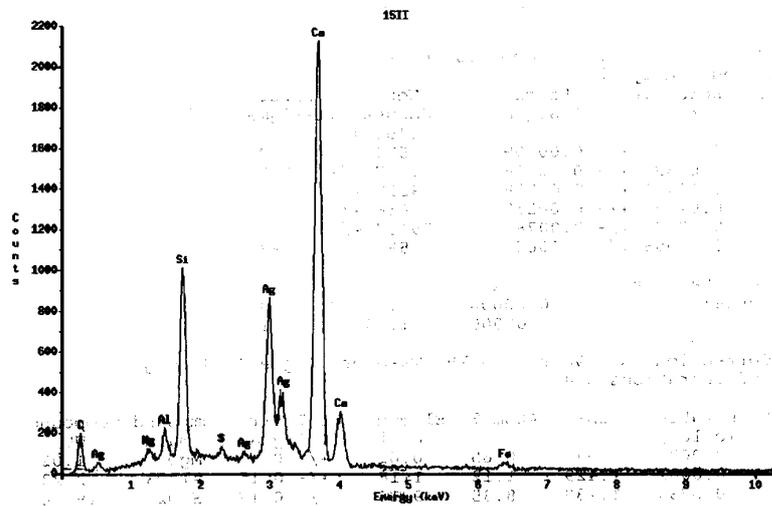


Figura 96: Espectro EDS do CP15-II NU

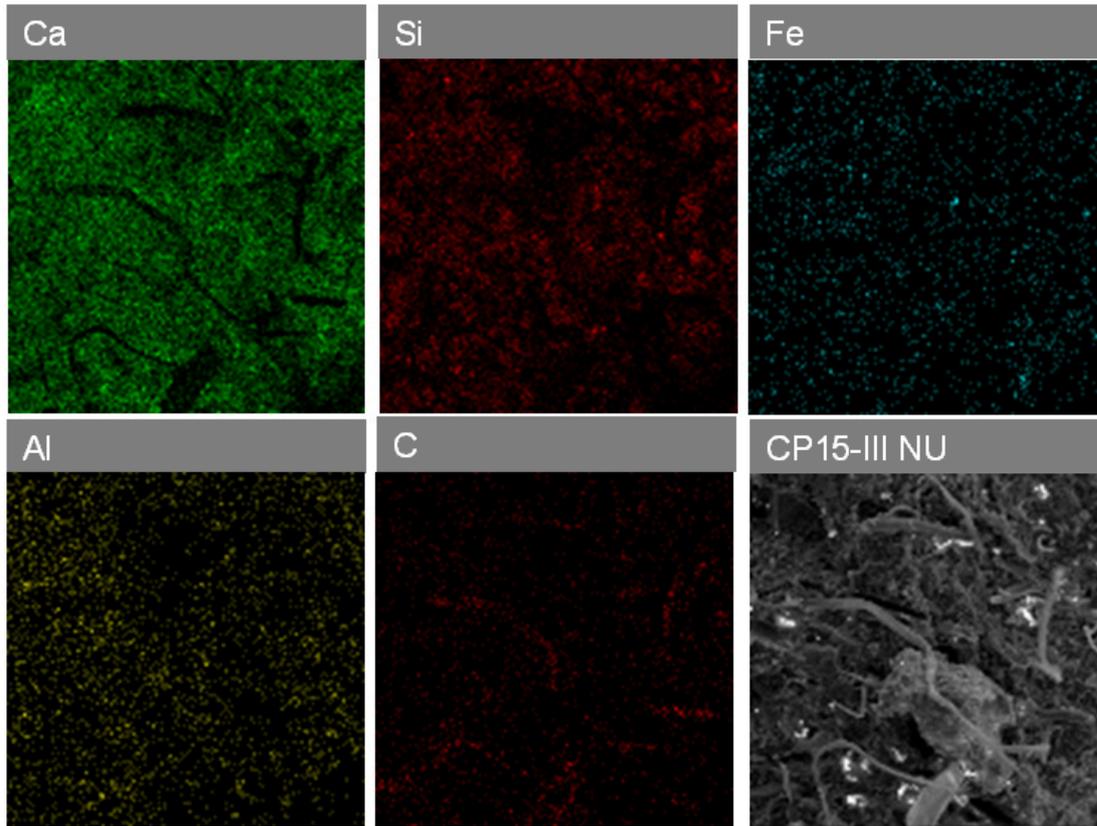


Figura 97: Composição do CP15-III NU obtida por EDS

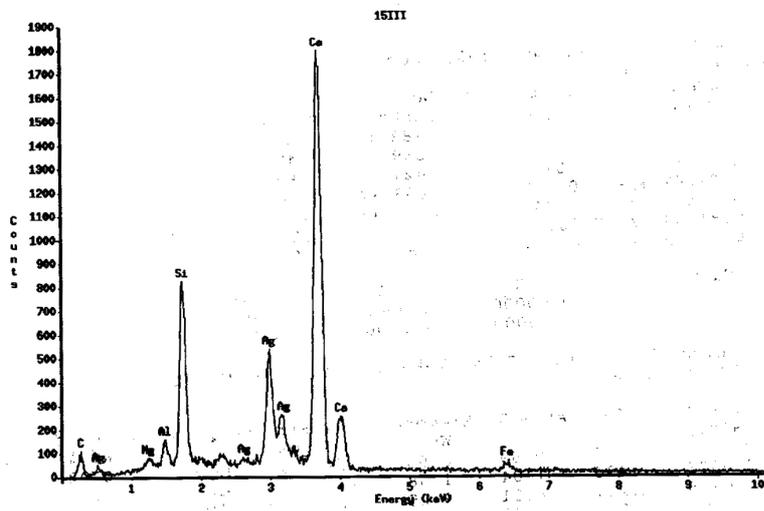


Figura 98: Espectro EDS do CP15-III NU

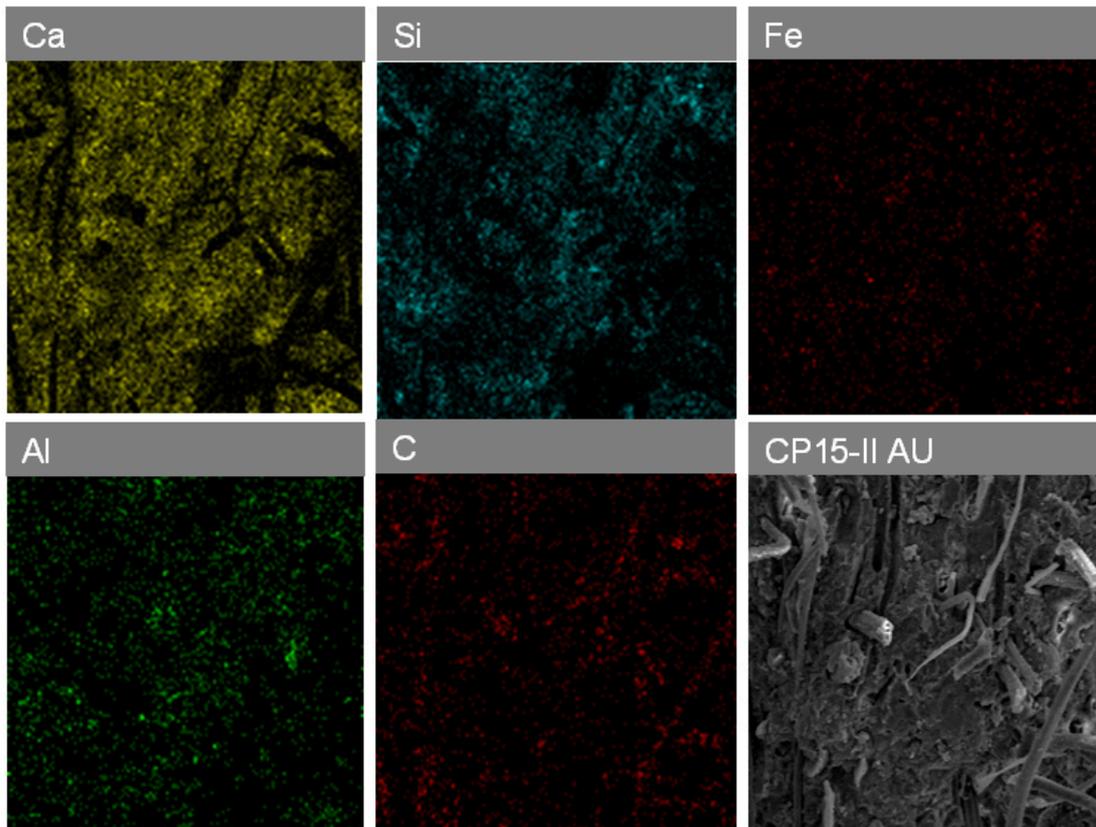


Figura 99: Composição do CP15-II AU obtida por EDS

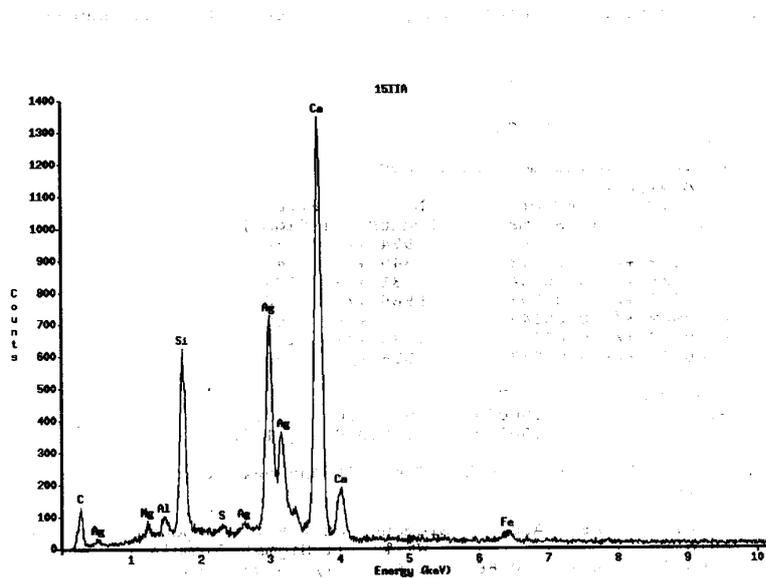


Figura 100: Espectro EDS do CP15-II AU

Tabela 27: Composição de óxidos nos compósitos

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
CP0	1,65	9,35	84,72	4,78
CP15-II NU	2,23	19,56	71,02	4,18
CP15-III NU	2,05	19,79	73,13	4,11
CP15-II AU	2,01	18,71	70,28	6,44

6.3. Conclusões

O objetivo principal do emprego das análises termogravimétricas e de microscopia neste trabalho foi uma análise mais aprofundada da influência das diferentes CCAs na hidratação e na microestrutura dos compósitos, respectivamente. Por motivos diferentes, limitações em ambos os métodos impediram a ampla realização destes objetivos.

No caso das análise TG, a intensa carbonatação apresentada pelos compósitos estudados acarretam em curvas TG apresentando poucos “acidentes” que possibilitassem uma melhor identificação das fases dos compósitos e dos efeitos das diferentes constituições consideradas. Desta forma, os resultados não possibilitam avaliar os efeitos das diferentes CCA na hidratação/composição dos compósitos, o que complementaria os resultados obtidos através do método rápido para atividade pozolânica onde esta é determinada pela variação na condutividade elétrica de solução saturada de Ca(OH)₂.

Os efeitos da carbonatação podem ser mais relevantes nos compósitos que na pasta de cimento devido à maior porosidade, o que acarretaria num maior acesso do CO₂ da atmosfera com o CH livre ou o cálcio do C-S-H, além de proporcionar mais espaço para a deposição dos produtos desta reação, calcita. Neste contexto, observa-se que a menor permeabilidade e porosidade mais refinada dos compósitos com CCA-III não impediu que a amostra do CP15-III apresentasse os níveis semelhantes de perda de massa relativos à decarbonatação da mesma ordem do apresentado pelos compósitos com CCA-II, com cura normal.

No caso dos estudos de microestrutura por MEV acredita-se que as limitações tenham sido decorrentes do grande volume de fibras nos compósitos, influenciando negativamente no processo de metalização, gerando baixa profundidade de campo e baixo contraste entre as fases da matriz.