Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal

Use of metakaolin to improve the durability of sisal fiber-cement based composites

Paulo Roberto Lopes Lima
Romildo Dias Toledo Filho

Resumo

Matrizes à base de cimento foram desenvolvidas com a incorporação de metacaulinita, com o objetivo de melhorar o desempenho de compósitos reforçados com fibras de sisal. Para avaliar o grau de hidratação e o teor de hidróxido de cálcio, ensaios termogravimétricos foram realizados em pastas de cimento-metacaulinita com teor de substituição de 30%, em massa. A utilização de metacaulinita resultou em redução do teor de hidróxido de cálcio, aumento da resistência à compressão e redução da porosidade. Compósitos reforçados com 1% de fibras de sisal, em volume, foram submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado, com 12 e 25 ciclos de molhagem e secagem, e avaliados mecanicamente sob flexão. Os resultados demonstram que, com a adição de metacaulinita, os compósitos sob flexão mantêm 86% da resistência de primeira fissura para deslocamentos de até 6 mm, mesmo após 25 ciclos de envelhecimento acelerado, enquanto os compósitos com matriz sem adições tornam-se frágeis, sem resistência pós-fissuração, após 12 ciclos.

Palavras-chave: Envelhecimento acelerado. Comportamento mecânico. Análise térmica.

Abstract

Cement based matrix was developed in this work incorporing metakaolin with the objective to improve the durability of sisal fiber reinforced composites. To evaluate the degree of hydration and content of calcium hydroxide (CH) with the time, thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) were carried out in cement-metakaolin pastes with substitution rate of 30%. The use of metakaolin resulted in reduction of CH content, increase of compressive strength and reduction of apparent porosity. Composites reinforced with 1% (by volume content) of long sisal fibre were submitted to 12 and 25 wetting-drying cycles and flexural tests. The results demonstrated that composites of cement presented a total reduction of toughness after 12 cycles of accelerated aged. However, the composite with metakaolin submitted to 25 cycles of aging presented maintenance of 86% of first crack strength after deflection of 6 mm.

Keywords: *Accelerated aging. Mechanical behavior. Thermal analysis.*

Paulo Roberto Lopes Lima
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental
Universidade Estadual de Feira de Santana
BR 116, Campus Universitário, Área de Estruturas
Feira de Santana – BA - Brasil
CEP 44031-460
Tel.: (75) 3224-8375
E-mail: lima.prl@uefs.br

Romildo Dias Toledo Filho
Programa de Engenharia Civil
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária, CT, Bloco B, Caixa postal 68506, Ilha do Fundão
Rio de Janeiro – RJ - Brasil
CEP 21945-970
Tel.: (21) 2562-8479
E-mail: toledo@coc.ufrj.br

Recebido em 27/11/07
Aceito em 07/12/08

ISSN 1678-8621 © 2008, Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Todos os direitos reservados.

Introdução

O primeiro compósito à base de cimento Portland produzido em escala industrial foi o cimento amianto. Esse material ainda é utilizado e consumido em países em desenvolvimento, principalmente devido ao seu baixo custo e bom comportamento mecânico, apesar dos inconvenientes relacionados com conforto térmico. Por causa dos elevados riscos de danos à saúde humana e animal, os compósitos com fibras de asbesto estão proibidos em países industrializados. No Brasil, vários estados e municípios têm criado leis que proíbem ou limitam o uso de produtos contendo fibras de asbesto (ABREA, 2008). Estudos intensivos têm sido desenvolvidos nos últimos 25 anos, por instituições de pesquisa e setores industriais, com os objetivos de encontrar uma fibra que possa substituir adequadamente o asbesto e de desenvolver métodos de produção para esses materiais livres de asbesto. Alguns produtos à base de cimento já estão sendo produzidos e comercializados tendo como reforço polpa de celulose, tela de fibra de vidro e polipropileno, bem como fibras de poli (álcool de vinila) (PVA) (COUTTS, 1988; HIKASA; GENBA, 1986; XU *et al*., 1996).

Nos últimos anos, em todo o mundo, tem crescido o interesse sobre o potencial de aplicação das fibras vegetais, como o sisal, como possível substituto da fibra de asbesto devido à sua disponibilidade, baixo custo, biodegradação e baixo consumo energético de produção quando comparado com as fibras manufaturadas (MOHR *et al*., 2006; ROMA *et al*., 2008; TOLEDO FILHO *et al*., 2000). No entanto, apesar da grande expectativa sobre a potencialidade do uso de fibras de sisal na indústria da construção, particularmente em países não-industrializados, é necessário garantir sua durabilidade no ambiente alcalino do cimento.

Tem sido identificado (SAVASTANO; AGOPYAN, 1999; GRAM,1983; TOLEDO FILHO *et al.,* 2000) que a perda precoce de resistência mecânica do compósito está associada ao enfraquecimento da fibra vegetal devido ao ataque alcalino, mineralização da fibra, em razão da migração do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$ ou CH) para o lúmen e a parede das fibras, e da variação de volume das fibras com a absorção de água. Para garantir a durabilidade dos compósitos reforçados com fibras vegetais, algumas técnicas de tratamento têm sido propostas, tais como impregnação da fibra com substâncias bloqueadoras e repelentes de água, selagem da matriz (diminuição da quantidade e do tamanho dos poros bem como da sua interconectividade) ou modificação da matriz por meio do uso de cimentos com alto teor de alumina ou com a adição de materiais pozolânicos, como sílica ativa, cinza volante ou escória (CANOVAS *et al*., 1992; GRAM, 1983; JOHN *et al.,* 2005; TOLEDO FILHO *et al.,* 2000, 2003).

Considerando que a mineralização das fibras, devido à migração do CH livre para o interior delas, tem sido identificada como a principal causa para a redução da tenacidade dos compósitos reforçados com fibras de sisal, este trabalho tem como objetivo avaliar como a adição de metacaulinita altera as propriedades da matriz com vistas a reduzir o teor de CH livre e melhorar a durabilidade das argamassas reforçadas com fibra de sisal.

A adição de metacaulinita, em substituição parcial ao cimento Portland (substituição em massa de até 15%), produz mais produtos hidratados devido à reação pozolânica (CABRERA; LYNSDALE, 1996), aumenta a resistência à compressão, reduz o pH e, conseqüentemente, a concentração de íon hidroxila (OH^-) na água de poro, além de reduzir a permeabilidade de pastas e concretos (COLEMAN; PAGE, 1997; FRIAS; CABRERA, 2000; WONG; RAZAK, 2005).

Estudos têm indicado, no entanto, que, para o consumo total do hidróxido de cálcio, a utilização de 15% de metacaulinita é insuficiente, sendo necessários teores mais elevados (entre 30% e 40%) de metacaulinita de alta reatividade (LIMA, 2004; ORIOL; PERA, 2000; WILD; KHATIB, 1997).

A utilização da fibra de sisal é estratégica para o desenvolvimento dos países onde ela é cultivada, visto que é uma das poucas plantas capazes de tornar produtivas regiões semi-áridas. Usualmente essas regiões não têm alternativas econômicas, e o plantio de sisal torna-se um fator de sobrevivência para uma população rural, fixando o homem do campo e evitando o êxodo rural e a desertificação, que começa a assolar parte dessas regiões (SECRETARIAT OF THE UNITED NATIONS, 2007).

A utilização de metacaulinita e de fibras vegetais na produção de fibrocimento resulta em um material ecologicamente mais eficiente do que os tradicionais. Cerca de 20% dos compostos hidratados do cimento são CH, que não contribui para a resistência final do material endurecido. Em presença de metacaulinita, durante a hidratação do cimento Portland formam-se silicatos de cálcio hidratados que melhoram para a resistência e a durabilidade das pastas, argamassas e concretos no

estado endurecido. O resultado é um material cimentício com menor quantidade de clínquer e, conseqüentemente, menor consumo de energia e menor emissão de dióxido de carbono (CO_2). As fibras vegetais, além de biodegradáveis, possuem baixo custo de produção e podem ser utilizadas localmente na produção de fibrocimento, eliminando custos de transporte e favorecendo a construção de infra-estrutura de países em desenvolvimento. O estudo da durabilidade do fibrocimento produzido com fibras vegetais é fundamental para a implementação industrial, utilização em larga escala e aumento da competitividade comercial desse produto.

Neste estudo, foram produzidos compósitos com matriz de argamassa utilizando adição de metacaulinita em substituição ao cimento. O crescimento do teor de hidróxido de cálcio livre na matriz foi monitorado utilizando-se análise termogravimétrica (TG e DTA). Para a avaliação do desempenho dos compósitos, placas de argamassa reforçadas com fibras longas de sisal foram produzidas e submetidas a ensaios de envelhecimento acelerado. A durabilidade dos compósitos foi avaliada, de forma comparativa, por meio dos resultados dos ensaios de flexão em placas sem envelhecimento e em placas submetidas a 12 e a 25 ciclos de molhagem/secagem, simulando o envelhecimento acelerado.

Estudo experimental

Materiais

Metacaulinita é um material manufaturado resultante da desidratação do caulim. A calcinação é feita com o objetivo de alterar a estrutura cristalina do caulim, tornando-a amorfa e passível de reação com o hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento Portland. A conversão do caulim em metacaulinita, com perda da água estrutural, ocorre a partir de aproximadamente 500 °C, e o grau de amorfização depende da taxa de aquecimento, da temperatura de queima, do tempo de residência e da composição química do caulim (SABIR *et al.,* 2001).

O caulim estudado neste trabalho, proveniente do estado da Bahia, Nordeste do Brasil, foi calcinado em ciclo de 4,5 h com aquecimento gradual de temperatura (80 °C por 1 h + 120 °C por 1,5 h + 550 °C por 2 h). A Figura 1 mostra uma comparação entre difratogramas de raios X do caulim de origem e da metacaulinita obtida. Após a calcinação, há uma redução dos picos cristalinos de caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), o que torna a metacaulinita reativa em meio alcalino como a água do poro das pastas e das argamassas de cimento Portland.

Após a calcinação, foi realizada uma moagem da metacaulinita em moinho vibratório por 6 h, utilizando-se esferas de ferro de diâmetro entre 10 e 50 mm. Na Figura 2 é apresentada a curva granulométrica da metacaulinita em comparação com a do cimento Portland CP III utilizado.

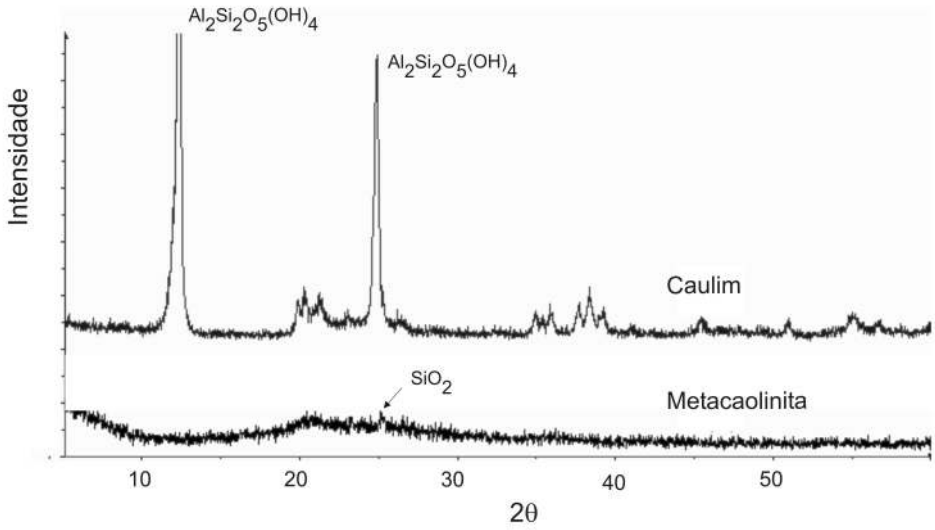


Figura 1 – **Difractogramas de raios X de caulim e metacaulinita**

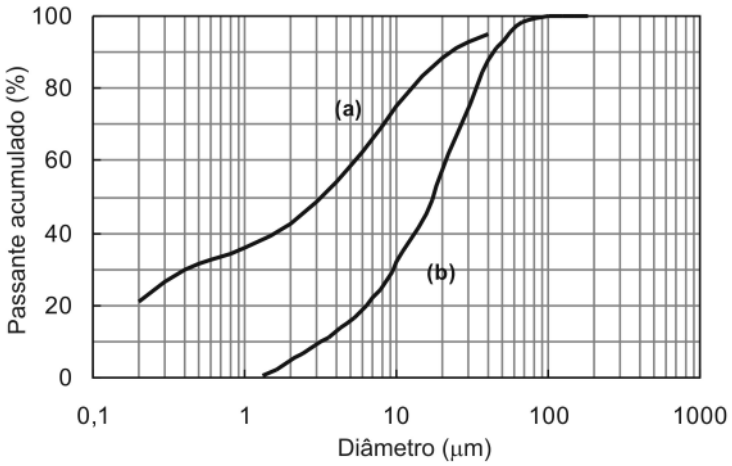


Figura 2 – **Granulometria a laser de (a) metacaulinita e (b) cimento Portland**

Para a metacaulinita, 95,1% dos grãos têm diâmetro menor do que 40 μm, o que atende às prescrições da norma ASTM C618 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS, 2005) quanto à finura necessária para uso como pozolana. Para o cimento Portland, 90% dos grãos de cimento têm diâmetro inferior a 45 μm. A massa específica da metacaulinita, medida com picnômetro a hélio, é de 2,57 g/cm^3, e a área superficial, medida por fisissorção de nitrogênio pelo método BET (BET multiponto, com N_2), é de 40,70 m^2/g. O cimento Portland apresenta massa específica de 2,40 g/cm^3 e área superficial de 0,30 m^2/g.

A análise química do cimento, do caulim e da metacaulinita é mostrada na Tabela 1. Verifica-se que não houve alteração significativa na composição química devido ao processo de calcinação do caulim, e que o teor de $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ é maior do que 70%, atendendo às prescrições da ASTM C618 (ASTM, 2005).

Para a investigação da influência da metacaulinita foram moldadas pastas (P) e argamassas (M) sem reforço e argamassas de cimento com reforço de sisal (MS) com ou sem adição de metacaulinita. O traço das argamassas foi de 1:1 em massa. A relação água/cimento de 0,4 foi mantida em todas as misturas. Para argamassa com metacaulinita foi utilizado 2%, em massa, de superplastificante, visto que houve redução de trabalhabilidade com a adição pozolânica.

O teor de substituição de cimento por metacaulinita foi de 30%, em massa. Pesquisa anterior (LIMA, 2004) demonstrou que para teor de 20% de substituição de cimento por metacaulinita ainda havia hidróxido de cálcio livre na pasta de cimento, sendo o consumo total de hidróxido de cálcio conseguido para teores de 30% e 40% de substituição. Como a adição de metacaulinita reduz a consistência da mistura e dificulta a moldagem, optou-se pela adoção do menor teor que gerasse uma matriz livre de hidróxido de cálcio.

Na Tabela 2 é apresentado o programa experimental. Os compósitos foram reforçados com 1%, em volume, de fibra longa (400 mm) de sisal proveniente do Nordeste do Brasil, que possui módulo de elasticidade de 19,3 GPa, resistência à tração de 577 MPa, massa específica de 0,95 g/cm^3 e diâmetro de 0,15 mm (TOLEDO FILHO, 1997). Foi utilizada areia quartzosa de rio com módulo de finura de 2,37 e massa específica de 2,64 g/cm^3.

Produção e métodos de ensaio

Para a determinação do consumo de hidróxido de cálcio foram realizados ensaios termogravimétricos nas pastas de cimento com 7 dias e com 2 anos de hidratação. Foi utilizado um equipamento modelo SDT 2960, da TA Instruments, com razão de aquecimento de 10 ^{o}C/min, desde 35^o C até 990 ^{o}C, após secagem das amostras a 35 ^{o}C por 1 h dentro do próprio equipamento, em presença de corrente de gás de arrasto, nitrogênio (N_2), com vazão de 10 mL/min. As pastas de cimento Portland, com e sem adição de metacaulinita, foram misturadas manualmente dentro de sacos plásticos, para minimizar carbonatação, resultando em uma placa com dimensões aproximadas de 30 mm x 30 mm x 2 mm. Essa placa

foi quebrada, e amostras com massa variando de 8,5 mg a 15,4 mg foram retiradas e moídas para realização do ensaio termogravimétrico.

As argamassas foram produzidas em argamassadeira de 20 dm^3 e, após 24 h da moldagem, os corpos-de-prova cilíndricos (h = 100 mm e d = 50 mm) foram imersos em tanque de cura por 28 dias.

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com RILEM TC 49 (RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES ET EXPERTS DES MATÉRIAUX, SYSTÈMES DE CONSTRUCTION ET OUVRAGES, 1984*)*, com o objetivo de se avaliarem massa específica, absorção e índice de vazios. O ensaio de compressão direta foi realizado em uma máquina de ensaios SHIMADZU 1000 kN, servocontrolada, com célula de carga com capacidade de 100 kN e com controle de deslocamento do travessão da máquina de ensaio a uma velocidade de 0,05 mm/min. O deslocamento axial foi medido por dois sensores de medição de deslocamento linear (Linear Variable Differential Transformer– LVDT) posicionados na região central da amostra, diametralmente opostos, como mostra a Figura 3a. Um sistema de aquisição automática de sinais foi utilizado com taxa de quatro leituras por segundo. Foram determinadas as seguintes propriedades das argamassas: resistência à compressão, módulo de elasticidade e deformação na tensão de pico.

Os compósitos com fibras de sisal foram moldados sob a forma de placas retangulares, de dimensões 100 mm x 400 mm, sob vibração externa, de acordo com o seguinte processo: lançamento de camada de argamassa com cerca de 5 mm de espessura; vibração; lançamento manual da camada de fibras longas; imersão da fibra na camada de argamassa com o auxílio de um rolo plástico; vibração; lançamento da camada de argamassa; e vibração. A imersão com rolo foi necessária, visto que a consistência da mistura, alterada pela adição da metacaulinita, dificultou a moldagem. As placas tiveram espessura variando de 10 mm a 13 mm, para misturas sem metacaulinita, e de 12 mm a 15 mm, para misturas com metacaulinita. Os compósitos foram desmoldados com 24 h e submetidos a cura em água por 28 dias.

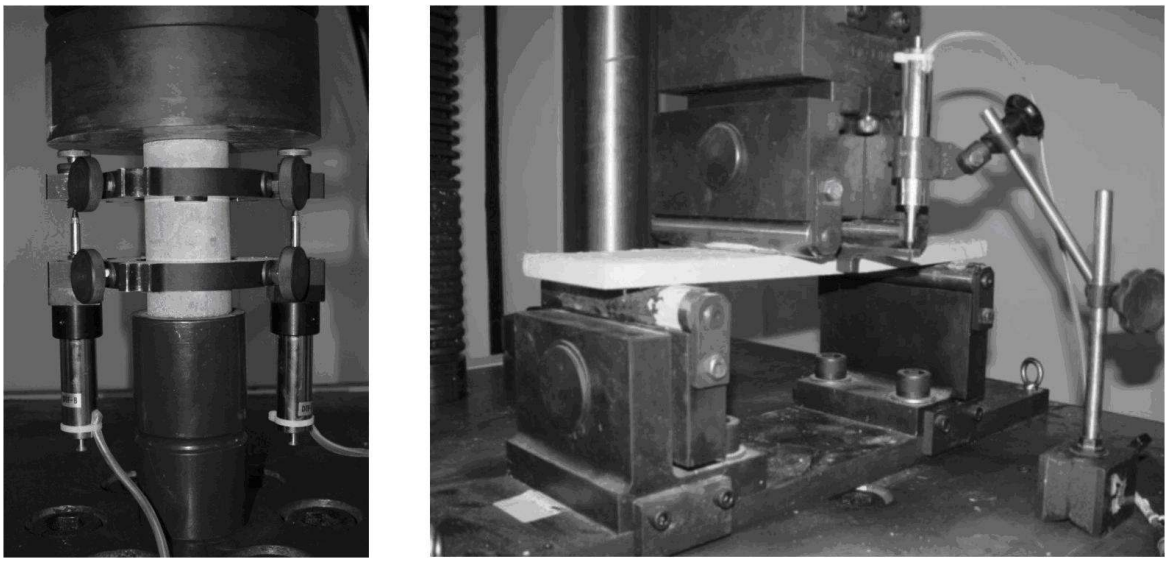
O ensaio de flexão, mostrado na Figura 3b, foi realizado na máquina de ensaios SHIMADZU, com célula de carga de 20 kN, configuração de quatro pontos, vão de 300 mm e taxa de deslocamento de 0,5 mm/min. O deslocamento no meio do vão foi medido com um sensor (LVDT).

Componente	**Composição química (%)**		
	Caulim	**Metacaulinita**	**Cimento**
SiO_2	45,70	52,46	24,94
Al_2O_3	38,60	44,24	7,50
TiO_2	1,10	1,28	-
Fe_2O_3	1,80	2,06	2,62
P_2O_5	0,47	-	-
CaO	-	-	53,05
MgO	-	-	5,34
K_2O	-	-	0,85
Na_2O	-	-	0,12
Perda ao fogo (%)	14,10	-	2,63

Tabela 1 – **Propriedades químicas do caulim, da metacaulinita e do cimento**

Mistura		**Teor de Metacaulinita (%)**	**Ensaio**
Tipo	**Nomenclatura**		
Pasta	P1	-	Termogravimetria
	P2	30	
Argamassa	M1	-	Absorção de água, Compressão
	M2	30	
Compósito	M1S1	-	Termogravimetria, Flexão, Envelhecimento acelerado
	M2S1	30	

Tabela 2 – **Programa experimental**



(a) (b)

Figura 3 – **Configuração dos ensaios: (a) compressão e (b) flexão**

A partir da curva carga/deslocamento, os parâmetros seguintes foram calculados para a avaliação da eficiência do reforço:

(a) resistência de primeira fissura (FCS), correspondente à carga de primeira fissura (P_f), calculada com a equação elástica de tensão, dada por:

$$FCS = \frac{M \cdot y}{I}, \quad (1)$$

$$M = \frac{P_f \cdot L}{3} \quad (2)$$

$$y = \frac{e}{2} \quad (3)$$

$$I = \frac{b \cdot e^3}{12} \quad (4)$$

onde:

L = vão livre = 350 mm;

e = espessura da placa (variável de 10 mm a 15 mm);

b = largura da placa = 40 mm.

Neste trabalho, a carga P_f corresponde à primeira queda de resistência identificada na curva carga/deslocamento;

(b) máxima tensão pós-fissuração (σ_b): tensão aparente determinada a partir da carga máxima resistida pelo compósito após a primeira fissura através da fórmula de flexão elástica dada pela Equação 1;

(c) tenacidade (T_n): energia absoluta definida como a área sob a curva carga/deslocamento. Neste trabalho, o valor de tenacidade foi obtido para um deslocamento de 12 mm;

(d) fator de carga é definido pela norma NBN B 15 238 (INSTITUT BELGE DE NORMALISATION, 1992). É calculado para avaliação do efeito do reforço da fibra e para avaliação, de forma indireta, da durabilidade do compósito em corpos-de-prova submetidos ao envelhecimento acelerado. É dado pela seguinte fórmula:

$$P^* = P_n/P_p \quad (5)$$

A carga P_n foi medida, neste trabalho, para deslocamentos de 0,5 mm, 0,75 mm, 1 mm, 2 mm, 3 mm, 6 mm e 12 mm.

Um espécime de cada mistura foi utilizado para definir o período do ciclo acelerado de molhagem e secagem. O tempo de saturação médio foi de 17 h de imersão em água. Após completamente saturado, os espécimes foram colocados em estufa a 70 ^oC por 30 h, tendo perdido 65% da massa ganha. O ciclo de 48 h foi então estabelecido, sendo 17 h em água a 22 ^oC, 30 h em estufa a 70 ^oC e 1 h esfriando ao ar, antes da próxima saturação, para evitar fissuração por choque térmico. O ciclo foi estabelecido com base no ciclo de envelhecimento estabelecido por Toledo Filho *et al*. (2000) para molhagem/secagem ao ar, com perda de massa de 72%. O valor de perda de massa de 72%, para ser atingido no tempo de 30 h, necessitaria de uma temperatura de secagem em estufa superior a 75 ^oC, mas como a cinética da reação é acelerada e o ataque alcalino à fibra é mais intenso a partir desta temperatura (GRAM, 1983) optou-se por utilizar o ciclo definido. Foram realizados 12 e 25 ciclos.

Antes e após o envelhecimento, foram realizados ensaios termogravimétricos na matriz, com o objetivo de observar a relação entre a perda de resistência do compósito e o teor de hidróxido de cálcio da matriz. Foi utilizado equipamento SHIMADZU TGA-50 em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 10 ^{o}C/min. As técnicas de análise térmica utilizadas foram termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTA)

Resultados e discussão

Avaliação do consumo de hidróxido de cálcio

O teor de hidróxido de cálcio (CH) de pastas de cimento hidratadas pode ser obtido por termogravimetria (TAYLOR, 1997). Quando exposto a temperaturas entre 380 ^{o}C e 550 ^{o}C, o CH livre se decompõe termicamente e perde água em um processo de desidratação. Evidências de CH livre podem ser encontradas de curvas DTA por meio de um pico distinto entre essas temperaturas, correspondente à energia consumida durante a reação de desidratação dada pela Equação 6 (CABRERA; LYNSDALE, 1996):

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O \ . \qquad (6)$$

O teor de CH livre pode ser obtido por meio de cálculo estequiométrico (Equação 6), a partir da perda de massa medida na análise termogravimétrica (TG).

A reatividade da metacaulinita foi avaliada por meio da análise termogravimétrica de pastas de cimento (P1) e cimento mais 30% de metacaulinita (P2), como mostra a Figura 4. Para permitir uma melhor comparação das curvas, visto que as amostras apresentavam diferentes massas iniciais, a variação de massa foi calculada como a massa da amostra dividida pela massa final à temperatura de 980 ºC (m_f). Essa massa final também foi utilizada para a estimativa do teor de CH, seguindo recomendação de Taylor (1997).

Nas curvas DTA foram identificados os picos correspondentes à desidratação do CH livre para as misturas P1 (Figura 4a), entre as temperaturas de 400 ºC e 450 ºC. A partir da perda de massa, obtida do diagrama TG, entre a temperatura inicial e a final do pico do DTA, observou-se para a mistura P1 a presença de 7,24% e 7,20% de CH livre, para tempo de hidratação de 7 dias e 2 anos respectivamente. Para cimento Portland comum, o teor de CH livre situa-se em torno de 20% (DWECK *et al*., 2000), no entanto o cimento CP III possui menor quantidade de clínquer em sua composição, o que resulta na formação de pastas com menor teor de CH.

Para a mistura P2 (Figura 4b), não é verificado nenhum pico no diagrama DTA entre as temperaturas indicadas, evidenciando o consumo total do CH pelas reações pozolânicas.

Propriedades das argamassas

Na tabela 3 estão apresentados os resultados experimentais (média de três corpos-de-prova com coeficiente de variação entre parênteses, em %) do ensaio de absorção de água e do ensaio de compressão direta.

Com a substituição de 30% do cimento por metacaulinita, mistura M2, verifica-se um aumento de 16,55% na resistência à compressão e uma redução de 23,81% no módulo de elasticidade, como pode ser observado nos diagramas tensão/deformação mostrados na Figura 5. O aumento de resistência mecânica está associado à atividade pozolânica, que resulta na formação de novos produtos de hidratação, e à formação de uma estrutura interna menos porosa (WILD *et al*., 1996) Variação do módulo de elasticidade tem sido verificada em argamassas (GONÇALVES *et al*., 2003) e concretos (QIAN; LI, 2001), sendo identificados, respectivamente, redução ou aumento do valor dessa propriedade, proporcional ao teor de metacaulinita utilizado. A deformação de pico aumentou em 38,77%, resultado do aumento de resistência com redução do módulo de elasticidade.

A melhoria na resistência à compressão foi acompanhada por uma redução no índice de vazios que chegou a 19,19%. Isso implicou também a redução de 17,61% da absorção, seja pela redução do número de poros ou do tamanho dos poros (COLEMAN; PAGE, 1997), ou pela redução da interconexão entre eles, visto que a metacaulinita além do efeito pozolânico tem também efeito físico de colmatação de poros (filler) devido a sua elevada finura. A massa específica praticamente não variou.

Assim, a adição de metacaulinita produz uma matriz mais resistente, menos porosa e com menor capacidade de absorção de água, o que irá contribuir para a preservação das fibras de sisal dentro dos compósitos.

Valores (média de 3 corpos-de-prova) da resistência de primeira fissura (FCS), do módulo de ruptura (σ_b) e do índice de tenacidade (T_n) dos compósitos são apresentados na Tabela 4. Encontra-se entre parênteses o coeficiente de variação, em porcentagem, das propriedades medidas experimentalmente.

Envelhecimento acelerado dos compósitos

A Figura 6 apresenta o resultado do ensaio de flexão, de um corpo-de-prova, dos compósitos com matriz sem (M1S1) e com adição de metacaulinita (M2S1), para amostras sem envelhecimento acelerado (0 ciclos) e após serem submetidas a 12 ciclos e a 25 ciclos de envelhecimento acelerado. Foram ensaiados três corpos-de-prova para cada mistura. As curvas para 12 ciclos e 25 ciclos, foram transladadas de 5 mm e 10 mm, respectivamente, para permitir uma melhor comparação.

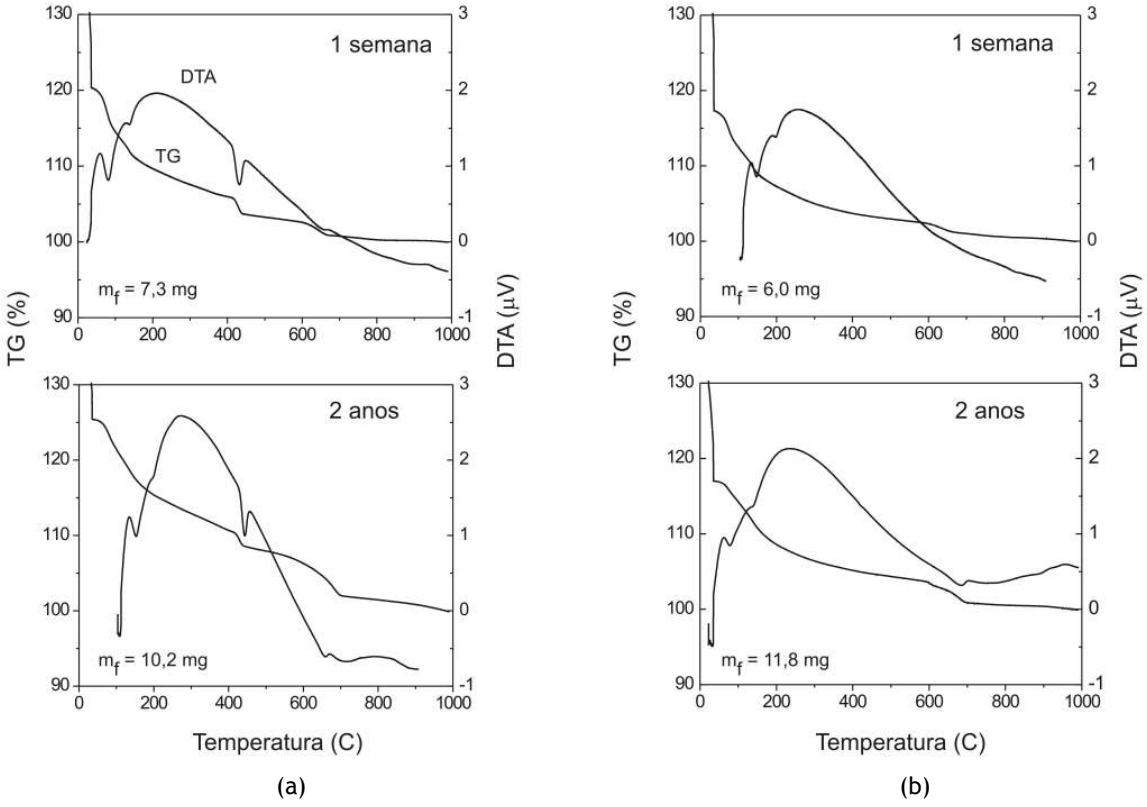


Figura 4 – **Diagramas DTA e TG da (a) pasta de cimento e da (b) pasta de cimento com 30% de metacaulinita**

Mistura	Ensaio de Absorção			Ensaio de Compressão		
	Absorção de água	Teor de vazios	Massa específica	Resistência à compressão	Deformação de pico	Módulo de elasticidade
	%	%	g/cm^3	MPa	10^{-6} mm/mm	MPa
M1	12,38 (0,4)	24,28 (0,6)	1,96 (0,3)	49,36 (2,0)	3075 (7,6)	25410 (4,7)
M2	10,20 (0,5)	19,62 (0,4)	1,92 (0,1)	57,53 (4,9)	4267 (9,5)	19360 (4,4)

Tabela 3 – **Resultados experimentais da argamassa**

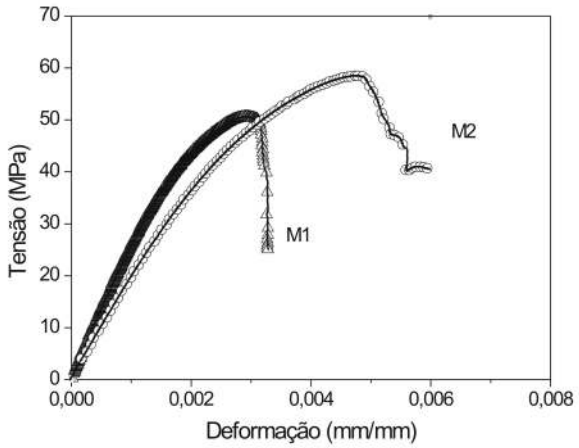
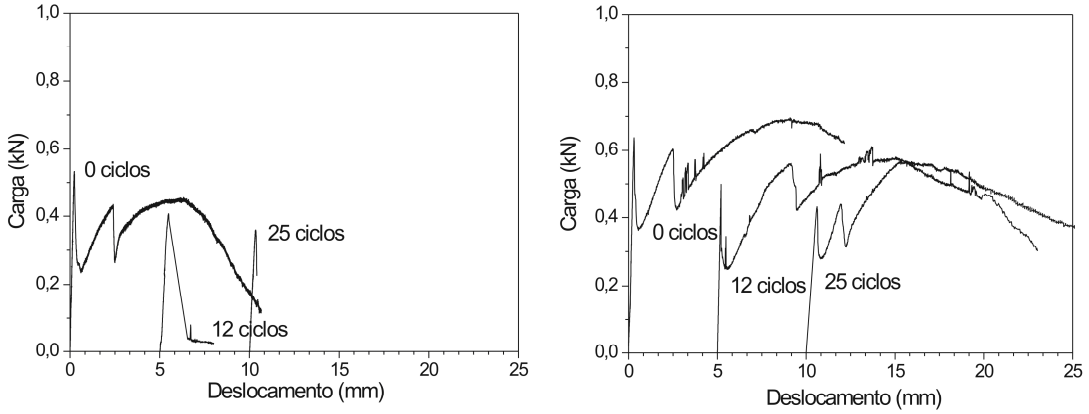


Figura 5 – **Curva tensão/deformação típica para argamassas em ensaio de compressão**



(a) (b)

Figura 6 – **Curva carga/deslocamento para compósitos antes e após envelhecimento acelerado: (a) matriz sem adição de metacaulinita e (b) matriz com 30% de metacaulinita**

Mistura	Ciclos	FCS	σ_b	T_n
		MPa	MPa	kN.mm
M1S1	0	6,20 (20,77)	5,59 (24,35)	0,58 (15,54)
	12	5,05 (14,39)	0,44 (10,85)	0,39 (26,28)
	25	4,17 (22,68)	-	0,20 (32,26)
M2S1	0	3,96 (8,93)	4,78 (12,03)	0,77 (16,46')
	12	3,81 (9,82)	4,06 (2,34)	0,59 (5,89)
	25	2,24 (26,97)	3,48 (17,16)	0,54 (21,50)

Tabela 4 – **Resultados experimentais do ensaio de flexão para amostras com e sem envelhecimento acelerado**

Observa-se na Tabela 4 que a adição de metacaulinita reduziu em cerca de 36% o valor de FCS para misturas sem envelhecimento, o que pode estar associado à dificuldade de moldagem desses compósitos. Toledo Filho *et al*. (2003) verificaram que a adição de 10% de sílica ativa à matriz de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal resulta em redução de 40% de FCS.

Uma comparação dos valores de resistência de primeira fissura (FCS) entre amostras envelhecidas demonstra que houve uma redução desse valor para todas as misturas. Para a mistura M1S1, o ciclo de envelhecimento acelerado usado neste estudo reduziu FCS em cerca de 18,55% e de 32,74% após 12 ciclos e 25 ciclos respectivamente. Para mistura a M2S1, essas reduções foram de 3,78% e de 43,43% respectivamente. O decréscimo dessa propriedade pode ter ocorrido porque o gradiente térmico utilizado foi muito intenso, causando danos à matriz por fadiga térmica, ou por alterações químicas na própria estrutura da pasta de cimento causadas pela temperatura. Em um estudo realizado por Singh e Garg (1997), foi relatado que o material cimentício estudado perdeu 35,4% da sua resistência após 50 ciclos de aquecimento e resfriamento (6 h em estufa a 60 ºC e 18 h em ar no laboratório), sendo a causa relacionada com a decomposição da fase etringita com o incremento da temperatura.

Avaliando a tensão pós-fissuração das misturas sem envelhecimento, observa-se que a mistura M1S1 apresenta um valor de σ_b equivalente a 98,4% de FCS, enquanto a mistura M2S1 apresenta σ_b equivalente a 120,7% de FCS, o que indica um aumento da aderência entre fibra e matriz com a utilização da pozolana.

O efeito do envelhecimento acelerado sobre σ_b para a mistura M1S1 submetida a 12 ciclos de molhagem/secagem foi significativo, com redução dessa propriedade a 8,71% da tensão FCS. Após 25 ciclos, a ruptura acontece na primeira fissuração. Esse comportamento implica a redução da tenacidade T_n de 32,7% e de 65,5% para amostras submetidas a 12 e 25 ciclos respectivamente com relação a amostras sem envelhecimento. Resultado similar, com perda de resistência e rigidez, foi obtido por Gram (1983) para compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal submetidos a oito ciclos de envelhecimento acelerado em câmara climática.

Para a mistura M2S1, com metacaulinita, verifica-se, na Figura 6b, que há um aumento na capacidade portante das placas após a fissuração. Esse comportamento se mantém mesmo após 12 ciclos e 25 ciclos de envelhecimento, apesar de uma redução da tenacidade do compósito de 23,4% e de 29,9% respectivamente com relação à amostra sem envelhecimento. As reduções no módulo de ruptura σ_r foram de 15,1% e 27,2% após 12 ciclos e 25 ciclos de envelhecimento respectivamente.

O fator de carga P*, para compósitos envelhecidos e não-envelhecidos obtido de 3 corpos-de-prova por mistura é apresentado na Tabela 5. O coeficiente de variação máximo foi de 24,1%, obtido para amostra submetida a 12 ciclos de envelhecimento.

Na mistura M1S1 observa-se retenção da resistência após a primeira fissura antes do envelhecimento acelerado (curva "0 ciclos" na Figura 6a): para deslocamentos de até 6 mm o fator de carga (P*) é da ordem de 0,86. Após os ciclos de envelhecimento acelerado, no entanto, o comportamento dominante é de perda de resistência e tenacidade com o aumento do deslocamento. Esse comportamento pode ser avaliado pelo fator de carga P*, que apresenta, para um deslocamento de 6 mm, um valor de apenas 0,06 para amostras submetidas a 12 ciclos (Tabela 5). Após 25 ciclos houve perda total de resistência pós-fissuração. A ruptura para esses compósitos é caracterizada pela abertura de uma fissura única.

Para a mistura M2S1, pode ser observado (Figura 6b e Tabela 5) que, mesmo após a exposição a ciclos de envelhecimento acelerado, as amostras mantêm sua integridade. Nas curvas carga/deslocamento, é observado um comportamento pós-fissuração com ganho de resistência para todas as amostras. Uma perda momentânea de carga pós-fissuração é observada nas curvas de amostra envelhecidas e não-envelhecidas, a qual corresponde à abertura de uma nova fissura. Isso significa que as fibras, mesmo em grandes níveis de deformação e após envelhecimento acelerado, continuam redistribuindo a tensão dentro da matriz. Ao contrário do que é observado na mistura M1S1, o fator P* calculado para deslocamento de 3 mm atinge valores 1,01 e 1,24 para amostras submetidas a 12 ciclos e a 25 ciclos de molhagem e secagem respectivamente.

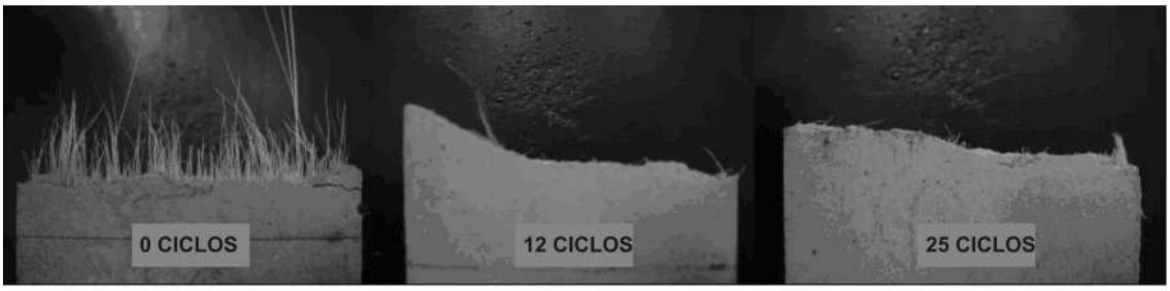
Observações visuais das superfícies de fratura dos compósitos, mostradas na Figura 7a, antes e após os ciclos de molhagem e secagem, indicam que o comprimento de arrancamento das fibras de M1S1 foi significativamente menor do que aquele observado na amostra não-envelhecida. As fibras também perderam totalmente sua flexibilidade após o envelhecimento, podendo ser rompidas manualmente. Na Figura 7b pode ser visto que o

comprimento de arrancamento das fibras da amostra M2S1 envelhecida é equivalente ao da amostra não-envelhecida, o que comprova que as fibras mantiveram sua resistência e flexibilidade originais.

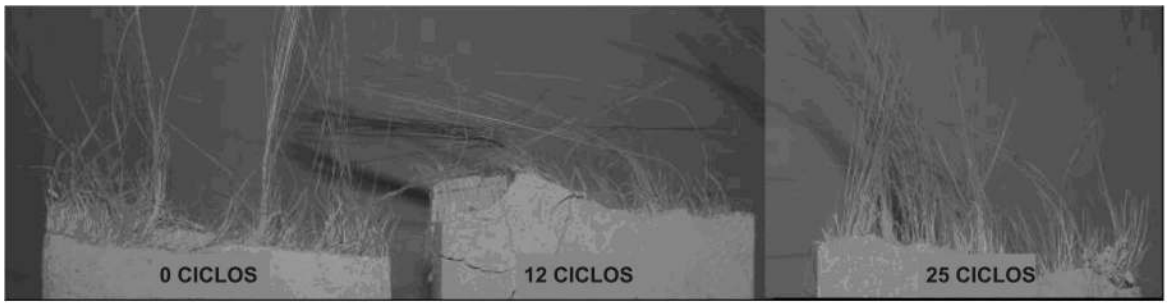
Análise termogravimétrica das matrizes dos compóstios, antes e após os ciclos de envelhecimento acelerado, demonstrou a presença de CH livre na matriz do compósito M1S1 e ausência na matriz do compósito M2S1 (Figura 8). Isso corrobora com a hipótese de que a fragilização da fibra está associada à presença de CH livre na matriz.

Mistura	**Ciclos**	**P***						
		Deslocamento (mm)						
		0,5	0,7	1,0	2,0	3,0	6,0	12,0
M1S1	0	0,55	0,55	0,61	0,79	0,83	0,86	0,23
	12	0,86	0,71	0,54	0,08	0,07	0,06	-
	25	0,23	0,15	-	-	-	-	-
M2S1	0	0,74	0,73	0,76	0,93	0,81	1,06	0,84
	12	0,51	0,50	0,58	0,81	1,01	1,04	1,04
	25	0,85	0,89	1,01	1,09	1,24	1,52	1,40

Tabela 5 – **Fator de carga para compósitos com e sem envelhecimento acelerado**



(a)



(b)

Figura 7 – **Comprimento de arrancamento de fibra em compósitos submetidos a envelhecimento acelerado: (a) M1S1 e (b) M2S1**

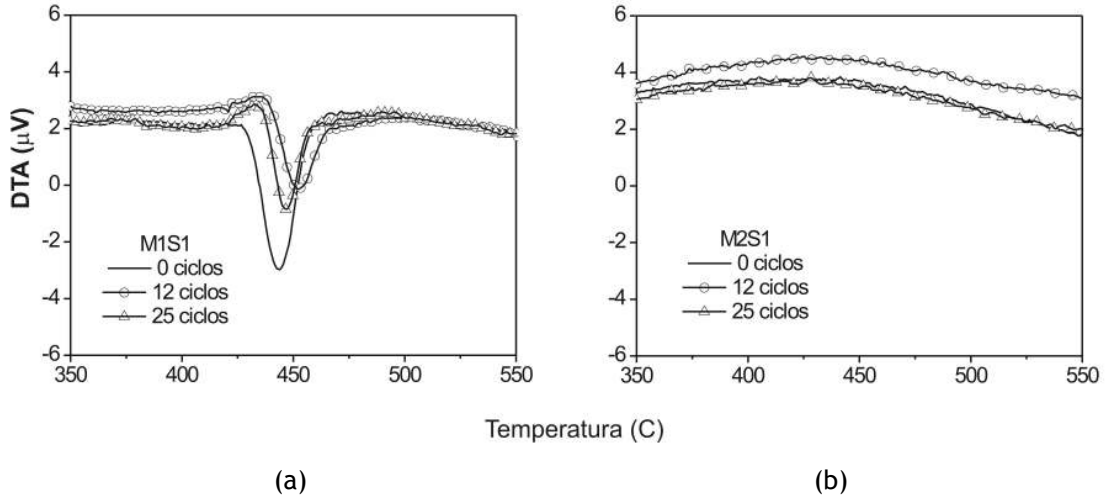


Figura 8 – **DTA de (a) matriz sem caulinita e (b) matriz com 30% de metacaulinita antes e após envelhecimento acelerado dos compósitos**

Conclusão

Com base nos estudos realizados neste trabalho, verifica-se que a utilização de metacaulinita em substituição ao cimento, em teor de 30% em massa, consegue produzir uma matriz livre de hidróxido de cálcio (CH) que apresenta maior resistência mecânica e menor absorção e índice de vazios que a matriz sem adição. A avaliação de compósitos com matriz livre de CH e reforçados com fibra de sisal, sob envelhecimento acelerado, demonstrou que, apesar da redução da resistência de primeira fissura, o comportamento pós-fissuração permanece inalterado, com perda de menos de 30% de resistência e tenacidade mesmo após 25 ciclos de molhagem/secagem. Em comparação, os compósitos com matriz sem adição de metacaulinita perderam totalmente sua resistência pós-fissuração após 12 ciclos de envelhecimento acelerado. Nesses compósitos, a superfície de fratura após ensaio de flexão é caracterizada pela ruptura das fibras, demonstrando o ataque às mesmas pelos produtos de hidratação do cimento. Em compósitos com matriz livre de CH, as fibras mantiveram o comprimento de arrancamento e não apresentaram qualquer tipo de alteração visível após o envelhecimento acelerado.

Referências

ABREA. Associação Brasileira dos Expostos ao Amianto. Disponível em: <http://www.abrea.org.br/19_2leis.htm>. Acesso em: 19 out. 2008.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C618-05**: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Philadelphia, 2005.

CABRERA, J. G.; LYNSDALE, C. J. The effect of superplasticisers on the hydration of normal Portland cement. **L´Industria Italiana del Cimento**, v. 7-8, p. 532-541, 1996.

CANOVAS, M. F.; SELVA, N. H.; KAVICHE, G. M. New economical solutions for improvement of durability of Portland cement mortar reinforced with sisal fibres. **Materials and Structures**, Paris, n. 25, p. 417-422, 1992.

COLEMAN, N. J.; PAGE, C. L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing MK: lime hydration. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 147-154, 1997.

COUTTS, R. S. P. Wood fibre reinforced cement composites. In: SWAMY, R. N. (Ed.). **Natural fibre reinforced cement and concrete**. London: Blackie and Son Ltd., 1988. v. 5, 288 p.

DWECK, J. *et al*. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Termochimica Acta**, Amsterdam, v. 346, p. 105-113, 2000.

FRIAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. **Cement and Concrete Research**, Oxforf, v. 30, p. 561-569, 2000.

GONÇALVES, J. P. *et al*. Penetração de água em argamassas de argila calcinada-cimento portland In:

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS: ARGAMASSAS PARA O FUTURO, 5., 2003, São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ANTAC, 2003. p. 399-410.

GRAM, H. E. **Durability of natural fibres in concrete**. Swedish cement and concrete research Institute, Research Fo, 1983. 225 p.

HIKASA, J.; GENBA, T. Replacement for asbestos in reinforced products: "kuralon" PVA fibres, properties, structure. In: INTERNATIONAL MAN-MADE FIBRES CONGRESS. **Proceedings…** Austria, 1986.

INSTITUT BELGE DE NORMALISATION (IBN). **NBN B 15 238**: Essais dês betons reforce de fibres – Essai de flexion sur eprouvettes prismatiques. Brussels, 1992. 9 p.

JOHN, V. M. *et al*. Durability of slag mortar reinforced with coconut fibre. **Cement and Concrete Composites**, England, v. 27, p. 565-574, 2005.

LIMA, P. R. L. **Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal**. 2004. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Aligned kraft pulp fiber sheets for reinforcing mortar. **Cement and Concrete Composites**, England, v. 28, p. 161-172, 2006.

ORIOL, M.; PERA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 30 p. 209-216, 2000.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES ET EXPERTS DES MATÉRIAUX, SYSTÈMES DE CONSTRUCTION ET OUVRAGES RILEM. Thecnical Commitiee 49 TFR. Testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Matériaux et Constructions**, Paris, v. 17, n. 102, nov./dez, 1984.

ROMA JR., L. C.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JR, H. Evaluation of mechanical, physical and thermal performance of cement-based tiles reinforced with vegetable fibers. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 4, p. 668-674, 2008

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clay as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, England, v. 23, p. 441-454, 2001.

SAVASTANO, H.; AGOPYAN, V. Transition zone studies of vegetable fibrecement paste composites. **Cement and Concrete Composite**, England, v. 21, p. 49-57, 1999.

SECRETARIAT OF THE UNITED NATIONS. Convention to Combat Desertification. Disponível em: <http://www.unccd.int/cop/reports/lac/national/2006/brazil-eng.pdf>. Acesso em: 27 maio 2007.

SINGH, M.; GARG, M. Durability of cementitious binder derived from industrial wastes. **Materials and Structures**, Paris, v. 30, p. 607-612, 1997.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 1997. 459 p.

TOLEDO FILHO, R. D. **Compósitos reforçados com fibras naturais**: caracterização experimental. 1997. 472 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – DEC-PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1997.

TOLEDO FILHO, R. D. *et al*. Durability of alkali-sensitivity sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, England, v. 22, p. 127-143, 2000.

TOLEDO FILHO, R. D. *et al*. Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. **Cement and Concrete Composites**, England, v. 25, p. 185-196, 2003.

VAN VLACK, L. H. Princípios de ciências dos materiais. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. 427 p.

WILD, S.; KHATIB, J. M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 26, n. 10, p. 1537-1544, 1996.

WILD, S.; KHATIB, J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 27, p. 137-146, 1997.

WONG, H. S.; RAZAK, H. A. Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 35, p. 696-702, 2005.

XU, G. *et al*. Hybrid polypropylene glass cement corrugated sheets. **Composites**, Part A, v. 27A, p. 459-466, 1996.

QIAN, X.; LI, Z. The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 31, p. 1607-611, 2001.