

**CLOVIS NITA**

**UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM COMPÓSITOS DE  
CIMENTO REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE E PVA**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia.

**São Paulo  
2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**CLOVIS NITA**

**UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM COMPÓSITOS DE  
CIMENTO REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE E PVA**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração:  
Engenharia de Construção Civil

Orientador:  
Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

**São Paulo  
2006**

*Aos meus pais que sempre me apoiaram*

*Shiozi e Dalva*

*Minha eterna gratidão*

## **AGRADECIMENTOS**

Início meus agradecimentos à pessoa responsável pela concretização desse trabalho o Prof. Dr. Vanderley John, pela oportunidade de me aceitar no programa de pós-graduação, pela elaboração, viabilização e revisão do trabalho e por seus ensinamentos. Agradeço à Profa. Dra. Maria Alba Cincotto pela constante contribuição ao trabalho e incentivo à pesquisa.

Ao professor Holmer Savastano e sua equipe de pesquisadores e auxiliares do laboratório da USP de Pirassununga; Eduardo, Zaqueu e Leandro pela atenção na etapa experimental e ajuda às consultas bibliográficas. Aos professores Antonio Carlos Vieira, Antonio Figueiredo, Geraldo Isaia, Henrique Kahn, Rafael Pileggi, Silvia Selmo, Tachibana e Yushiro Kihara e aos pesquisadores Valdecir Quarcioni e Daniel Aleixo pela realização de ensaios no IPT, Marcelo Pecchio da ABCP, Manuela do LCT e Valquiria do PQI. Agradeço aos funcionários do laboratório Mario, Ismael, Renata, Reginaldo, Adilson e a estagiária Valdinéia. Aos funcionários do departamento Engrácia, Fátima, Paulinho, Rogério, Edson e Patricia. Aos colegas e amigos das salas de pós-graduação e do laboratório de microestrutura pela contribuição ao trabalho, pelo incentivo ou pela amizade: Cleber, Leila, Rui e Rosiany, Andrea, Denise, Sergio, Thiago, Antonio, Juarez, Renata, Renato, Ricardo, Heitor, Marcos, Luciana, Paula e Juan; aos atuais e ex-integrantes da sala Olimpo pela disponibilização da infraestrutura: Mauricio, Marcelo, Fernanda, Atabyrio, Serra, Fernando, Paulo, Priscila, Charles, Manuel, Marcos, Guilherme, Evandro, Andreia, Ivie e Maira. E aos demais colegas e amigos que aqui não cito, mas que proporcionaram momentos de reflexão, discussões, ensinamentos e descontrações.

Agradeço a ajuda das empresas INFIBRA e IMBRALIT e da empresa Metacaulim do Brasil pelo fornecimento das matérias-primas.

À ajuda financeira da FAPESP e da pró-reitoria da USP pelo fornecimento da bolsa, da FINEP, da Holcim do Brasil e dos meus pais.

À Associação Tokyo Nodai do Brasil representada pelo Sr. Ishikawa.

E dos meus queridos familiares e amigo(a)s: Mirian e Osmar, Cláudio e Simone, Lea e Eduardo, Márcia e Mateus; tia Alice, Mari e Sheila.

# SUMÁRIO

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE EQUAÇÕES**

**LISTA DE ABREVIATURAS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Justificativa .....	2
1.2	Objetivos.....	3
1.3	Estrutura do trabalho .....	4
<b>2</b>	<b>UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM COMPÓSITOS DE CIMENTO REFORÇADOS COM FIBRAS.....</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução .....	5
2.2	Fatores que influenciam a atividade pozolânica .....	7
2.2.1	Área específica .....	7
2.2.2	Composição química das pozolanas.....	8
2.2.3	Temperatura de reação.....	9
2.2.4	Presença de aditivos .....	9
2.3	Efeitos físicos das pozolanas .....	11
2.4	Métodos para determinar a atividade pozolânica.....	11
2.4.1	Método direto: Medida da variação do teor de $\text{Ca(OH)}_2$ .....	11
2.4.1.1	Método Chapelle .....	11
2.4.1.2	Difração de raios X.....	13
2.4.1.3	Termogravimetria .....	14
2.4.2	Métodos indiretos: resistência mecânica .....	15
2.5	A sílica ativa .....	16
2.6	O metacaulim.....	17
2.7	Papel das pozolanas no fibrocimento.....	20
2.7.1	Efeito na alcalinidade .....	20

2.7.2 Refinamento dos poros .....	20
2.7.3 Desempenho mecânico .....	21
2.7.4 Influência na movimentação higroscópica .....	21

### **3 ENVELHECIMENTO DE COMPÓSITOS EM REGIME DE MOLHAGEM E SECAGEM .....24**

3.1 Introdução .....	24
3.1.1 Características das fibras de celulose e PVA .....	24
3.2 A movimentação higroscópica.....	26
3.3 Evolução das propriedades mecânicas .....	27
3.4 Degradação química da matriz .....	28
3.4.1 Desdolomitização do filler carbonático.....	28
3.4.2 Hidratação do óxido de magnésio presente no cimento .....	29
3.4.3 Carbonatação.....	30

### **4 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....31**

4.1 Introdução .....	31
4.1.1 Materiais empregados.....	31
4.1.2 Ensaio realizados .....	32
4.2 Resultados da caracterização das matérias-primas .....	33
4.3 Produção dos corpos-de-prova.....	44
4.4 Ensaio de envelhecimento.....	47
4.4.1 Envelhecimento natural .....	47
4.4.2 Envelhecimento acelerado .....	48
4.5 Métodos de ensaio.....	49

### **5 ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS.....55**

5.1 Difração de raios X .....	55
5.2 Análise termogravimétrica .....	63
5.3 Porosidade.....	70
5.4 Propriedades mecânicas.....	76
5.5 Análise dos corpos-de-prova em microscopia óptica.....	79

<b>6 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>88</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXO D.....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXO E.....</b>	<b>104</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>105</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Micrografia do a) metacaulim e b) sílica ativa (BINDIGANAVILE e BANTHIA, 2001). .....	8
Figura 2.2 Influência da temperatura na atividade pozolânica (ROJAS e CABRERA, 2002). .....	9
Figura 2.3 Efeito do pH na dissolução da SiO <sub>2</sub> (SHI e DAY, 2000). .....	10
Figura 2.4 Efeito dos ciclos de molhagem e secagem em pastas de cimento Portland (DOMONE, 2001). .....	23
Figura 4.1 Distribuição granulométrica das matérias-primas. ....	34
Figura 4.2 DRX do cimento Portland CPI S. ....	36
Figura 4.3 DRX do dolomito calcítico. ....	36
Figura 4.4 DRX do metacaulim. ....	37
Figura 4.5 DRX da sílica ativa. ....	37
Figura 4.6 Curvas TG/DTG do cimento Portland CP I S. ....	38
Figura 4.7 Curvas TG/DTG do dolomito calcítico. ....	39
Figura 4.8 Curvas TG/DTG do metacaulim. ....	41
Figura 4.9 Curvas TG/DTG da sílica ativa. ....	42
Figura 4.10 a) Fibra de celulose em polpa, b) Fibra de celulose refinada. ....	43
Figura 4.11 DRX da fibra de a) celulose e b) PVA. ....	44
Figura 4.12 a) Mistura das matérias-primas, b) Sucção de água excedente. ....	45
Figura 4.13 a) Uniformização da superfície da pasta com soquete, b) Prensagem das placas. ....	46
Figura 4.14 a) Cura dos corpos-de-prova em sacos plásticos, b) E cura imersa. ....	46
Figura 4.15 Disposição dos corpos-de-prova em rack de alumínio para envelhecimento natural. ....	47
Figura 4.16 Envelhecimento acelerado a) Disposição dos corpos-de-prova no equipamento b) Ensaio cíclico de molhagem e secagem. ....	48
Figura 4.17 Evolução da temperatura ao longo do tempo em ciclo de molhagem e secagem. ....	49
Figura 4.18 Ensaio de flexão em quatro pontos com medida da flecha utilizando o LVDT (DIAS, 2005). ....	52
Figura 5.1 DRX da formulação Referência para as idades 0, 250 e 500 ciclos. ....	56
Figura 5.2 DRX da formulação MK5 para as idades de 0, 250 e 500 ciclos. ....	57

Figura 5.3 DRX da formulação SA5 para as idades de 0, 250 e 500 ciclos. ....	58
Figura 5.4 DRX da formulação MK15 para as idades 0, 250 e 500 ciclos.....	60
Figura 5.5 DRX da formulação SA15 para as idades de 0, 250 e 500 ciclos.....	61
Figura 5.6 Evolução da intensidade dos picos individuais em compósitos, para: a) Portlandita ângulo $2\theta$ 18°, b) Periclásio ângulo $2\theta$ 62°. ....	62
Figura 5.7 Curvas TG/DTG para substituições de 5% de pozolana na idade de 0 ciclo. ....	65
Figura 5.8 Curvas TG/DTG para substituições de 15% de pozolana na idade 0 ciclo. .....	65
Figura 5.9 Curvas TG/DTG para substituições de 5% de pozolana na idade de 250 ciclos.....	66
Figura 5.10 Curvas TG/DTG para substituições de 15% de pozolana na idade de 250 ciclos.....	66
Figura 5.11 Curvas TG/DTG para substituições de 5% de pozolana na idade de 500 ciclos.....	67
Figura 5.12 Curvas TG/DTG para substituições de 15% de pozolana na idade de 500 ciclos.....	67
Figura 5.13 Processo de hidratação do cimento e da reação pozolânica. ....	68
Figura 5.14 Variação do teor de CH ao longo dos ciclos de molhagem e secagem..	69
Figura 5.15 Variação do teor de carbonatos a partir da TG, ao longo dos ciclos de molhagem e secagem. ....	70
Figura 5.16 Evolução da porosidade média obtida pela norma ASTM C 948-81 de compósitos sujeitos ao envelhecimento acelerado.....	71
Figura 5.17 Evolução da porosidade obtida pela norma ASTM C 948-81 de compósitos sujeitos a exposição natural.....	72
Figura 5.18 Distribuição discreta de poros para a idade de 0 ciclo. ....	74
Figura 5.19 Distribuição discreta de poros para a idade de 250 ciclos.....	75
Figura 5.20 Volume de mercúrio por faixa de diâmetros de poros para a idade de 0 ciclo. ....	75
Figura 5.21 Volume de mercúrio por faixa de diâmetros de poros na idade de 250 ciclos.....	76
Figura 5.22 Evolução da tensão no limite de proporcionalidade ao longo dos ciclos de envelhecimento.....	78

Figura 5.23 Curva tensão x flecha para 10 corpos-de-prova formulação Referência nas idades de 0 e 250 ciclos.....	79
Figura 5.24 Fissuras no corpo-de-prova formulação Referência na idade de 500 ciclos.....	81
Figura 5.25 Fissuras no corpo-de-prova formulação MK5 na idade de 500 ciclos....	81
Figura 5.26 Fissura no corpo-de-prova formulação MK15 na idade 500 ciclos.....	82
Figura 5.27 Fissuras no corpo-de-prova formulação SA5 na idade de 500 ciclos. ....	82
Figura 5.28 Fissuras no corpo-de-prova formulação SA15 na idade de 500 ciclos. ..	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Exigências químicas para materiais pozolânicos. ....	8
Tabela 2.2 Atividade pozolânica Chapelle para o metacaulim e a sílica ativa. ....	12
Tabela 2.3 Comparativo entre características químicas e físicas de sílica ativa de acordo com dois diferentes fabricantes. ....	17
Tabela 2.4 Estudos realizados com os produtos da reação pozolânica do metacaulim. ....	19
Tabela 3.1 Propriedades de polpas de celulose, fibras de PVA e de amianto (CAMBELL e COUTTS, 1980 <i>apud</i> BENTUR e MINDESS, 1990). ....	25
Tabela 3.2 Efeito do teor de fibras e da relação a/s na evolução da resistência mecânica ao longo de ciclos de molhagem e secagem (a/s = relação água/sólidos). ....	28
Tabela 4.1 Ensaios para caracterização das matérias-primas. ....	32
Tabela 4.2 Ensaios para os compósitos REF, MK5, MK15, SA5 e SA15. ....	33
Tabela 4.3 Características físicas das matérias-primas utilizadas. ....	34
Tabela 4.4 Composição química em óxidos (%) das matérias-primas. ....	35
Tabela 4.5 Resultados da TG para o cimento Portland CP I S. ....	38
Tabela 4.6 Resultados da TG para o dolomito calcítico. ....	39
Tabela 4.7 Resultado da TG para o metacaulim. ....	40
Tabela 4.8 Resultados da TG para a sílica ativa. ....	41
Tabela 4.9 Atividade pozolânica Chapelle obtida com e sem esferas de aço durante mistura em banho-maria. ....	43
Tabela 4.10 Formulações dos compósitos de cimento-celulose-PVA, % em massa. ....	44
Tabela 4.11 Parâmetros de análise dos ensaios de granulometria a laser. ....	49
Tabela 5.1 Perda de massa na base de não voláteis (%) para compósitos em 0 ciclo. ....	65
Tabela 5.2 Perda de massa na base de não voláteis (%) para compósitos em 250 ciclos. ....	66
Tabela 5.3 Perda de massa na base de não voláteis (%) para compósitos em 500 ciclos. ....	67
Tabela 5.4 Teor de brucita (%) formados após 250 e 500 ciclos. ....	70
Tabela 5.5 Tabela síntese com porosidades totais (%) obtidas pelo método das densidades e por porosimetria por intrusão de mercúrio na idade de 0 ciclo. ....	73

Tabela 5.6 Propriedades mecânicas dos compósitos de cimento reforçados com fibras de PVA e celulose nas idades de 0, 250 e 500 ciclos. Valores médios e desvio padrão.....	77
Tabela B 1 Lista de identificação dos compostos do cimento Portland CP I S.....	88
Tabela B 2 Lista de identificação dos compostos do dolomito calcítico Mineralcal....	89
Tabela B 3 Lista de identificação dos compostos do metacaulim.....	89
Tabela B 4 Lista de identificação dos compostos da formulação REF.....	90
Tabela B 5 Lista de identificação dos compostos da formulação MK5.....	91
Tabela B 6 Lista de identificação dos compostos da formulação MK15.....	92
Tabela B 7 Lista de identificação dos compostos da formulação SA5.....	93
Tabela B 8 Lista de identificação dos compostos da formulação SA15.....	94
Tabela C 1 Porosidades calculadas para a formulação Referência.....	95
Tabela C 2 Porosidades calculadas para a formulação MK5.....	95
Tabela C 3 Porosidades calculadas para a formulação MK15.....	95
Tabela C 4 Porosidades calculadas para a formulação SA5.....	96
Tabela C 5 Porosidades calculadas para a formulação SA15.....	96
Tabela C 6 Dados de massa de corpos-de-prova sujeitos ao envelhecimento acelerado.....	97
Tabela C 7 Dados de massa de corpos-de-prova sujeitos ao envelhecimento natural.....	98
Tabela D 1 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação Referência.....	99
Tabela D 2 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação MK5.....	100
Tabela D 3 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação MK15.....	101
Tabela D 4 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação SA5.....	101
Tabela D 5 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação SA15.....	103
Tabela E 1 Quadro resumo para ANOVA one way comparativo da porosidade das formulações na idade de 0 ciclo no envelhecimento acelerado.....	104
Tabela E 2 Quadro resumo para ANOVA one way comparativo da porosidade após 7 meses no envelhecimento natural.....	104
Tabela E 3 Quadro resumo para ANOVA one way comparativo do módulo de ruptura (MOR) na idade de 0 ciclo.....	104

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1 Reação pozolânica .....	5
Equação 2.2 Ação de aditivos na atividade pozolânica .....	10
Equação 2.3 Determinação da atividade Chapelle .....	12
Equação 2.4 Desidroxilação do caulim.....	17
Equação 2.5 Grau de desidroxilação.....	18
Equação 2.6 Reação de formação do $C_4AH_{13}$ .....	19
Equação 2.7 Reação de formação do $C_3AH_6$ .....	19
Equação 2.8 Reação de formação do $C_2ASH_8$ .....	19
Equação 3.1 Reação de desdolomitização .....	28
Equação 3.2 Hidratação do periclásio.....	30
Equação 3.3 Carbonatação: combinação do $CO_2$ com $OH^-$ .....	30
Equação 3.4 Carbonatação: combinação do $CO_3^{2-}$ com $Ca^{2+}$ .....	30
Equação 4.1 Cálculo da porosidade em água.....	51
Equação 4.2 Equação de Washburn.....	51
Equação 4.3 Cálculo do módulo de ruptura .....	52
Equação 4.4 Equação da flecha no vão central .....	53
Equação 4.5 Equação da flecha no vão central .....	53
Equação 4.6 Cálculo do módulo de elasticidade.....	53
Equação 5.1 Cálculo da perda de massa na base de não voláteis.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS

A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

C –  $\text{CaO}$

CH –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

F –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

H –  $\text{H}_2\text{O}$

S –  $\text{SiO}_2$

$\bar{S}$  -  $\text{SO}_3$

CIMCEL – Projeto Cimento Celulose

CP – Corpo-de-prova

CRFN – Compósito Reforçado com Fibras Naturais

C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado

CSF- Canadian Standard Freeness – Grau de desagamento

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTG – Derivada a primeira da termogravimetria

EDS – Espectrometria de energia dispersiva

EPUSP – Escola Politécnica da USP

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LOP – Tensão no limite de proporcionalidade

MK- Metacaulim

MOE – Módulo de elasticidade

MOR – Módulo de ruptura

PDF – Arquivo de difração do pó

PIM – Porosimetria por intrusão de mercúrio

PVA – Polivinil álcool

PVAc - Poli acetado de vinila

SA – Sílica ativa

SR – Grau Schopper Riegler

TG – Termogravimetria

## RESUMO

Os compósitos reforçados com fibras naturais são uma opção frente a fibrocimentos com amianto, devido à grande disponibilidade de fibras naturais como as de coco, sisal além das fibras de celulose. Aspectos relacionados com a durabilidade precisam ser melhorados, podendo ser citado a diminuição da resistência das fibras quando em meio alcalino causando a perda de propriedades mecânicas dos compósitos. Uma alternativa a esse problema é o uso de pozolana que irá consumir o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento Portland, resultando em fases hidratadas como o C-S-H e aluminatos de cálcio, contribuindo assim, para a redução da alcalinidade e para o aumento da resistência mecânica. A metodologia adotada consistiu da análise do efeito de ciclos de molhagem e secagem quanto à formação de produtos da hidratação do cimento e da reação pozolânica a partir de formulações de cimento, filler dolomito, pozolana (metacaulim ou sílica ativa) e fibras de PVA (polivinil álcool) e celulose. As pozolanas empregadas foram efetivas no consumo de hidróxido de cálcio, porém não se constatou grandes ganhos mecânicos devido à degradação da matriz, observada em 250 ciclos, causada pela formação de hidróxido de magnésio com caráter expansivo. As hipóteses para a causa da formação de brucita consistem da reação de desdolomitização do filler dolomito ou da hidratação do periclásio que compõe o cimento Portland.



## **ABSTRACT**

Composites reinforced with natural fibers are a good asbestos fibercomposites replacement material, as a result of the great natural fiber availability such as coco nut, sisal and cellulose. Durability aspects need to be improved, like the decrease of fiber resistance in alkaline environment causing the loss of mechanical properties of the composites. An alternative way to solve this problem is using pozzolan. It will react with calcium hydroxide formed by Portland cement hydration and will provide hydration phases as C-S-H and calcium aluminate hydrated, which contributes for the alkaline reduction and in an increase of mechanical performance. The methodology analyzes the effect of wet/dry cycles in composites among the hydration of cement and pozzolanic reaction in composite formulation made with cement, dolomite filler, pozzolan (metakaolin or silica fume) and PVA and cellulose fibers. The pozzolans used in this study consumed almost calcium hydroxide, although low mechanical properties were found. The matrix degradation with expansive brucite formation is explained with two hypotheses: dedolomitization reaction from dolomite filler or periclase hydration from Portland cement observed from 250 cycles.

# *I* INTRODUÇÃO

Novas tecnologias estão em advento para a substituição do amianto como reforço de compósitos no Brasil, através de parcerias entre empresas privadas e centros de pesquisa e com o apoio de instituições governamentais (HABITARE, 2004). A principal meta é a substituição do amianto por outros tipos de fibras como as de origem vegetal (AGOPYAN e SAVASTANO, 2003) ou sintética (CREA-SP, 2004; HANNANT, 2001).

São duas as principais vantagens da utilização das fibras de origem vegetal no mercado de fibrocimento. Inicialmente estas fibras oferecem a possibilidade de reaproveitamento de resíduos de subprodutos de atividades econômicas como, por exemplo, a reutilização de fibras de celulose e a utilização de fibras de coco proveniente da indústria alimentícia ou como rejeito do seu consumo *in natura*. Outras fontes de fibras naturais a serem citadas são as fibras de sisal e fibras de bagaço de cana-de-açúcar. A segunda vantagem inerente à substituição do amianto é a redução do risco à saúde dos trabalhadores quanto ao desenvolvimento de doenças respiratórias causadas por sua inalação por períodos prolongados, podendo causar o desenvolvimento da asbestose, do câncer de pulmão e entre outras patologias (CAPELLOZI, 2001), fato que tem promovido a polêmica sobre o banimento do amianto.

No início da década de 80 foram comercializados na Austrália os primeiros produtos de fibrocimento sem amianto. Isso foi possível graças ao advento de técnicas de refino consistindo na abertura ou defibrilamento das fibras naturais, cujo efeito é melhorar a retenção da fração mais fina das partículas em suspensão no processo de fabricação em máquinas Hatscheck. No entanto, o custo de processo industrial ainda é mais elevado se comparado com as fibras de amianto e a durabilidade dos compósitos reforçados com fibras naturais (CRFN) precisa ser melhorada. Uma alternativa é a busca de novas formulações de matrizes com resistências maiores e de métodos de fabricação e cura eficientes para o novo tipo de fibra a ser empregado (COUTTS, 2005). As fibras naturais possuem a desvantagem de serem degradadas

pelo meio alcalino além de serem materiais higroscópicos<sup>1</sup>, fatores que irão influenciar na distribuição de poros e no desenvolvimento da resistência mecânica de compósitos. Uma forma de contornar essa deficiência é com a utilização de materiais pozolânicos, pois consumirão parte do hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento, contribuindo com a redução do pH da água de poro que estará em contato com a fibra natural, o refinamento de poros e o aumento da resistência mecânica.

A utilização de pozolanas em conjunto com o cimento Portland pode gerar matrizes mais duráveis, resultado da reação pozolânica que consome parte do hidróxido de cálcio e forma compostos do grupo dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Atualmente, a sílica ativa é a pozolana mais freqüentemente empregada na fabricação de compósitos no mercado mundial. Ela tem como possível substituto o metacaulim, material obtido pela calcinação do caulim que possui em sua composição o argilomineral caulinita. A produção de caulim no Brasil é estimada em cerca de 0,8 milhões de toneladas por ano, tendo como principais utilizações como carga na produção de papel ou matéria-prima da indústria cerâmica. No Estado de São Paulo as reservas de caulim encontram-se na região de Embú-Guaçú, Piracaia, Mogi das Cruzes, Perus - Parelheiros e Jundiaí, com jazidas que possuem a característica de conter em sua composição química além da caulinita, teores de 50 a 70% de haloisita-7Å com morfologia tubular e origem das rochas graníticas (WILSON et al, 1998). Esse caulim possui granulometria grosseira e teores elevados de ferro o que confere uma cor avermelhada tornando-o desinteressante em muitas aplicações, mas com potencial para a indústria do fibrocimento.

Este trabalho faz parte do grupo de pesquisa que estuda compósitos reforçados com fibras naturais, em desenvolvimento na Escola Politécnica da USP e no Departamento de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP de Pirassununga. Contou também com a colaboração de empresas privadas, da FAPESP e da FINEP.

## **1.1 Justificativa**

As pozolanas quando utilizadas como substituição do cimento Portland contribuem para a diminuição da emissão de CO<sub>2</sub> reduzindo portanto, o aquecimento global. Isto

---

<sup>1</sup> Materiais higroscópicos são aqueles que possuem a capacidade de reter, ou absorver água. Pela sua capacidade de absorção, podem ser empregados para eliminar água de outros materiais.

é uma vantagem no fibrocimento, pois neste material o cimento é a principal matéria-prima empregada. A produção mundial de cimento é estimada em  $1,7 \times 10^9$  ton/ano e a quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada para sua obtenção em 1994 foi de aproximadamente 1,126 Gton, sendo 0,587 Gton originado da calcinação das matérias-primas e 0,539 Gton da queima dos combustíveis fósseis (GARTNER, 2004).

Os países que assinaram o acordo do Protocolo de Kyoto precisam cumprir metas de redução em pelo menos de 5% nos níveis de emissão referente ao ano de 1990, e que devem ser atingidos no período de 2008 a 2012 (MCT, 2002). A criação de mecanismos de incentivos à pesquisa de novas tecnologias e políticas industriais atreladas a esses objetivos pode contribuir para a redução dos níveis de geração de  $\text{CO}_2$ .

Grande parte dos trabalhos sobre pozolanas consiste no estudo da pasta de cal hidratada com pozolana. As principais conclusões desses trabalhos são os benefícios quanto ao ganho de resistência mecânica e ao aumento de durabilidade em concretos e argamassas. Existem poucos estudos de compósitos com fibras de celulose, PVA e pozolanas.

O teor de silicato de cálcio hidratado resultante da reação pozolânica e do tipo e quantidade de fibras desempenham papel importante no comportamento dos compósitos quanto à variação dimensional e à evolução das propriedades mecânicas ao longo de seu envelhecimento. Tendo em vista o elevado custo para o estudo de várias formulações em campos de envelhecimento natural, emprega-se como alternativa as técnicas de envelhecimento acelerado.

A contribuição deste trabalho consiste em aliar o estudo de compósitos sujeito ao envelhecimento por ciclos de molhagem e secagem com a identificação dos compostos formados resultantes da hidratação do cimento Portland e da reação pozolânica em compósitos reforçados com fibras de celulose e PVA.

## **1.2 Objetivos**

O objetivo do trabalho é analisar comparativamente o efeito da reação pozolânica da sílica ativa e metacaulim na evolução do módulo de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade específica em 0, 250 e 500 ciclos de envelhecimento e quanto à formação dos compostos hidratados.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

O trabalho está estruturado em seis capítulos os quais abordam a revisão bibliográfica (capítulo 2 e 3), o programa experimental com os resultados da caracterização das matérias-primas (capítulo 4), a apresentação e discussão dos resultados dos ensaios (capítulo 5) e as conclusões e considerações finais (capítulo 6).

O Capítulo 2 descreve as pozolanas sílica ativa e metacaulim. São relatados os fatores e métodos que interferem a atividade pozolânica, os compostos químicos formados e os principais benefícios que elas podem desempenhar na matriz de compósitos reforçados com fibras naturais.

No Capítulo 3 são discutidos os efeitos do regime de molhagem e secagem em compósitos em relação à degradação da matriz ou pelo efeito da movimentação higroscópica. É feita também uma abordagem das fibras de celulose e PVA com suas principais características, pois desempenham papel importante no comportamento mecânico nos compósitos.

O Capítulo 4 aborda o programa experimental em que são descritos e justificados as etapas de trabalho e os métodos experimentais empregados. No fim do capítulo são apresentados os resultados da caracterização das matérias-primas, sendo importante ferramenta para dar suporte à análise dos produtos formados e do comportamento dos compósitos ao longo dos ciclos de envelhecimento.

No Capítulo 5 estão os resultados dos ensaios realizados nos compósitos com sua interpretação e análise sendo dispostos de forma segmentada de acordo com cada tipo de ensaio realizado, com discussões comparativas entre ensaios quando pertinentes. Os comentários finais e conclusões do trabalho estão inseridas no Capítulo 6.

Os principais dados obtidos nos ensaios realizados estão nos ANEXOS A, B, C e D. O ANEXO A mostra as tabelas com dados da identificação dos compostos através da difração de raios X com suas respectivas referências; o ANEXO B apresenta as tabelas com os dados obtidos para o cálculo da porosidade dos compósitos; o ANEXO C contém tabelas dos dados obtidos no ensaio de tração na flexão com o cálculo dos parâmetros apresentados no Capítulo 5 e o ANEXO D apresenta tabelas de análise de variância one-way utilizadas como comparativo de médias.

## 2 UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM COMPÓSITOS DE CIMENTO REFORÇADOS COM FIBRAS

### 2.1 Introdução

Materiais pozolânicos são definidos como aqueles que possuem em sua composição silicatos ou sílico-aluminatos amorfos <sup>2</sup> com nenhuma ou pouca atividade aglomerante, mas que quando em contato com a água e em temperatura ambiente reagem com o hidróxido de cálcio formando componentes com propriedades cimentantes (LEA, 1971).

O principal produto da reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio é o silicato de cálcio hidratado, podendo também haver a formação de aluminatos de cálcio hidratado. A precipitação do C-S-H ocorre pela dissolução da pozolana em meio alcalino com sua combinação com os íons  $Ca^{2+}$  presentes em solução (JOHN et al, 2003).

A reação entre a sílica ativa e o hidróxido de cálcio, de uma forma simplificada, é mostrada na Equação 2.1 (RAO, 2003).



Na hidratação do cimento Portland comum, cerca de 15 a 25% de CH em volume é formado, sendo necessário até 25% de sílica ativa para consumir a maior parte do CH liberado aos 28 dias (TAYLOR, 1990).

Os produtos da reação entre o hidróxido de cálcio e o aluminato presente no metacaulim (mas não na sílica ativa) em temperatura ambiente são o C-S-H mal cristalizado e o  $C_2ASH_8$  com nome mineralógico de gelenita hidratada ou Stratilingita, com pequenas quantidades de  $C_4AH_{13}$  (SERRY *et al*, 1984). Maiores detalhes sobre os compostos hidratados e o efeito da temperatura de cura são mostrados no item 2.6.

A pozolana pode ser utilizada com o cimento Portland ou ativada diretamente com cal sendo mais usual o primeiro caso, já que nas misturas com cal a reação pozolânica é lenta (MASSAZZA, 1993).

---

<sup>2</sup> Materiais que possuem um arranjo atômico estrutural desordenado, não repetitivo.

As pozolanas, quanto à origem, são classificadas em dois grupos, naturais e artificiais (LEA, 1971). As pozolanas naturais são aquelas encontradas na natureza, fazendo parte desse grupo alguns materiais de origem vulcânica e também terras diatomáceas. Estas não são exploradas comercialmente no Brasil. Já as artificiais são as que sofreram algum tratamento térmico como argilas e determinadas rochas que contêm sílica, ou as provenientes dos subprodutos de atividades industriais e agroindustriais, sendo exemplificados pela cinza volante, cinza de casca de arroz, cinza de bagaço de cana-de-açúcar e bauxita. A “Norma NBR 12653 – Materiais pozolânicos” especifica três classes para os materiais pozolânicos consistindo: classe N para as pozolanas naturais e artificiais, contemplando as argilas calcinadas em que inclui o metacaulim; classe C para a cinza volante e materiais resultantes da combustão do carvão mineral e classe E para aquelas que não se enquadram na classe N ou C. Ela não prevê o uso de pozolanas originadas de cinzas vegetais<sup>3</sup>.

Devido à atividade dos materiais pozolânicos com o hidróxido de cálcio, ocorre a melhoria da durabilidade da matriz cimentícia frente ao ataque por espécies químicas ácidas que devido à substituição do hidróxido de cálcio, que é solúvel em água, por silicatos de cálcio hidratados evitando assim possíveis problemas de lixiviação. As pozolanas podem ser empregadas com o intuito de reduzir o consumo de clínquer, e quando utilizadas com cimento Portland baixam o calor de hidratação evitando possíveis problemas de fissuração (MASSAZZA, 1993).

O emprego de materiais pozolânicos pode colaborar para um aumento de durabilidade de compósitos com fibras vegetais (JOHN e AGOPYAN, 1993). Com o consumo de parte do hidróxido de cálcio que está concentrado na zona de transição ocorre a melhora da aderência entre fibra-matriz e a redução do pH da solução com a combinação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  presentes. O mecanismo de degradação das fibras vegetais em meio alcalino decorre da reação da água de poro com a lignina e a hemicelulose da lamela média das fibras, enfraquecendo a ligação individual das células (SOROUSHIAN e MARIKUNTE, 1992). Vale ressaltar que além do cálcio devem-se controlar os teores de íons potássio e que contribuem para a alcalinidade da pasta.

---

<sup>3</sup> As cinzas vegetais são pozolanas provenientes da combustão da casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar ou de qualquer outro material natural subproduto de seu beneficiamento.

## **2.2 Fatores que influenciam a atividade pozolânica**

Entende-se por atividade pozolânica como a capacidade que uma determinada pozolana tem em reagir com o hidróxido de cálcio, isto é, quanto maior o valor do hidróxido de cálcio consumido pela pozolana, maior a sua atividade (MASSAZA, 1993).

A atividade de uma pozolana é governada basicamente por suas características físicas, químicas e morfológicas, da disponibilidade de CH e da umidade. Nos itens a seguir são descritos de que forma esses fatores podem afetar a atividade pozolânica.

### **2.2.1 Área específica**

Na comparação de materiais de mesma espécie química, quanto maior a área específica do material maior será a facilidade de ele reagir com o hidróxido de cálcio, devido a uma disponibilidade de área de contato entre os reagentes, principalmente nas primeiras idades. Além da área específica é importante verificar o grau de pureza do material. Os métodos comumente empregados para a determinação da área específica são a análise por BET o qual mede a área interna de poros. Ou pelo método Blaine que mede a superfície externa.

A análise por peneiras é também uma alternativa sendo a área calculada através de diâmetros de partículas, porém esse método é rudimentar. A NBR 12653 – Materiais Pozolânicos, especifica em 34% o percentual máximo de material que pode ficar retido na peneira de 45 $\mu$ m, sendo este o único parâmetro de característica física para classificação de uma pozolana.

No metacaulim o tamanho de suas partículas variam de 0,2 a 15  $\mu$ m (DOMONE, 2001) e sua área específica encontra-se em valores maiores que 12 m<sup>2</sup>/g (KHATIB e WILD, 1996).

Já sílica ativa, possui diâmetro médio de 0,1  $\mu$ m, possuindo uma distribuição granulométrica que varia de 0,03 a 0,3  $\mu$ m. Sua área específica encontra-se em torno de 20 m<sup>2</sup>/g (MEHTA, 1996).

Quanto ao aspecto morfológico o formato das partículas de metacaulim apresentam-se em placas lamelares não uniformes estruturadas em camadas, enquanto a sílica ativa é composta por partículas esféricas conforme ilustrado na Figura 2.1.



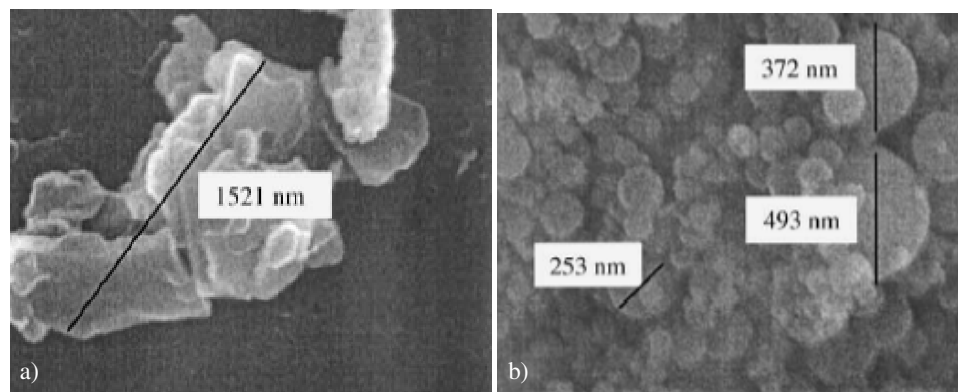


Figura 2.1 Micrografia do a) metacaulim e b) sílica ativa (BINDIGANAVILE e BANTHIA, 2001).

### 2.2.2 Composição química das pozolanas

Os materiais pozolânicos possuem em sua composição altos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preferencialmente no estado vítreo.

A componente principal da sílica ativa é a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que representa um teor maior que 78% em massa da composição química em uma forma amorfa. As impurezas comuns são o KCl, quartzo, ferro metálico, ferro silício, argilas e materiais orgânicos (TAYLOR, 1990).

O metacaulim possui na sua composição química a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) perfazendo teores aproximados de 40% para alumina e 52% para sílica, num total de 92% em massa. Como impureza podem ser citados o quartzo, outros argilominerais, a mica, o feldspato, gipsita, componentes do ferro e materiais orgânicos.

As exigências químicas da norma NBR 12635 são apresentadas na Tabela 2.1. Na soma das porcentagens em óxidos para o  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a norma não fixa valores máximos para os teores individuais. Como formulado, um material constituído predominantemente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atende aos requisitos da norma para a composição química, o que é incorreto.

Tabela 2.1 Exigências químicas para materiais pozolânicos.

	Classe N	Classe C	Classe E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , % mín.	70	70	50
$\text{SO}_3$ % máx.	4	5	5
Teor umidade % máx.	3	3	3
Perda ao fogo, % máx.	10	6	6
Alcalis disponíveis em $\text{Na}_2\text{O}$ , % máx.	1,5	1,5	1,5

Classe N: pozolanas naturais e artificiais (argilas calcinadas); Classe C: cinzas volantes e materiais resultantes da queima do carvão; Classe E: os que não enquadram na classes N ou C.

### 2.2.3 Temperatura de reação

A temperatura influenciará diretamente na velocidade da reação, afetando a cinética, formação e estabilidade dos produtos da hidratação. No estudo de ROJAS e CABRERA (2002) em pastas de cal com metacaulim em proporção de 1:1, a velocidade do consumo de cal para pastas curadas a 60°C ocorre rapidamente se comparadas com pastas curadas em 20°C conforme ilustrado na Figura 2.2.

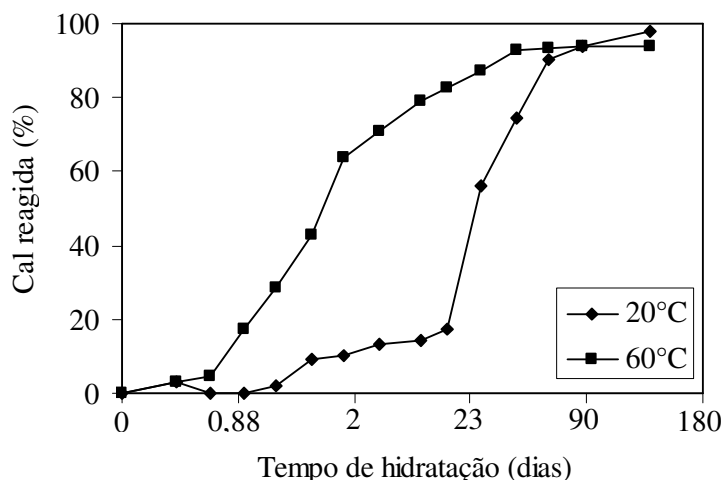


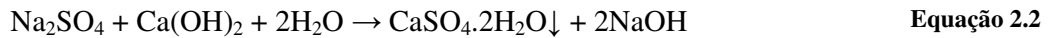
Figura 2.2 Influência da temperatura na atividade pozolânica (ROJAS e CABRERA, 2002).

Uma técnica para acelerar a reação pozolânica pelo incremento de temperatura consiste no aquecimento através de microondas (ORIOLE e PERA, 1995). Segundo esses autores, misturas com 15% de metacaulim consumiram totalmente o CH após 3 horas do início do tratamento de cura por microondas. Já em temperatura ambiente e em cura com saturação de cal, são necessários 28 dias para o consumo total de CH com teores de 30% de metacaulim, mostrando que a reação pozolânica sob condições normais se processa de forma lenta. Mas deve-se levar em consideração o custo e a viabilidade da utilização desse método, alternativamente aos processos de cura térmica a vapor.

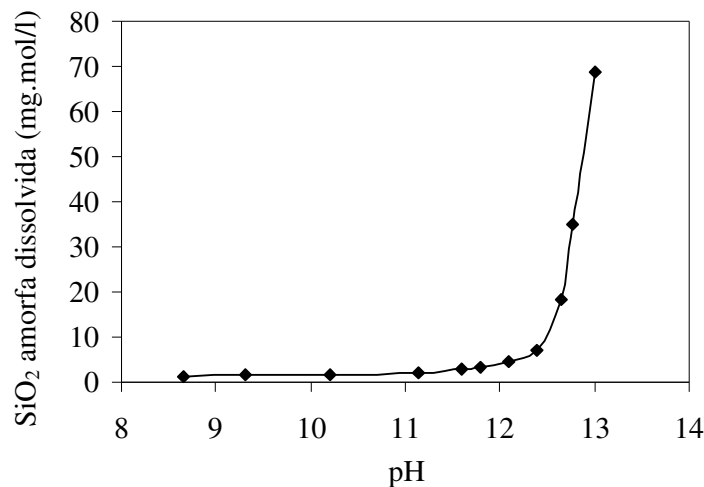
### 2.2.4 Presença de aditivos

A reação entre a cal e de determinados tipos de pozolana é caracterizada por uma reação lenta. No estudo de SHI e DAY (2000) em que foram utilizados os aditivos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{CaCl}_2$  em pastas de cal e pozolana curadas em diversas temperaturas, houve a aceleração da reação pozolânica principalmente nas primeiras idades.

O  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  combina-se com o hidróxido de cálcio e a água segundo a Equação 2.2 precipitando gipsita e formando hidróxido de sódio seguido do aumento do pH.



Quanto maior o valor do pH da solução maior será a facilidade da pozolana em se dissolver em meio aquoso, principalmente para valores maiores que 12,5. A Figura 2.3 ilustra a quantidade de sílica amorfa dissolvida em função do incremento do pH da solução (SHI e DAY, 2000).



**Figura 2.3** Efeito do pH na dissolução da  $\text{SiO}_2$  (SHI e DAY, 2000).

A aceleração da reação pozolânica em misturas de cal com metacaulim foi observado no trabalho de DE SILVA e GLASSER (1992) com o emprego de sulfato de sódio. Houve redução de 3 a 4 vezes no tempo de início e fim de pega para misturas com aditivos.

A ação do  $\text{CaCl}_2$  consiste na aceleração da dissolução do CH, tendo como consequência o aumento da disponibilidade de hidróxido de cálcio para a reação pozolânica. Nesse caso existe uma diminuição do pH da solução reduzindo assim a dissolução da pozolana.

Ambos os aditivos aceleram a reação pozolânica podendo ser determinado pelo ganho da resistência à compressão das pastas se comparadas com uma amostra padrão sem aditivo. O ganho da resistência com  $\text{CaCl}_2$  é maior do que o do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mostrando-se mais efetivo (SHI e DAY, 2000), mas deve ser evitada quando utilizada em componentes com reforço de aço devido ao perigo de corrosão.

### 2.3 Efeitos físicos das pozolanas

As pozolanas podem contribuir para o ganho de resistência mecânica e redução de água para a trabalhabilidade devido ao efeito físico das partículas na distribuição granulométrica do sistema. Este fenômeno é mais acentuado para pozolanas mais finas, como a sílica ativa e o metacaulim. A sílica ativa possui diâmetro médio das partículas de 0,5 µm enquanto o cimento Portland 45 µm. Se teores de 15% de sílica forem utilizados como substituição ao cimento Portland são estimados 2 milhões de partículas de sílica ativa para cada grão de cimento Portland (HOLLAND, 2005).

A distribuição granulométrica influenciará principalmente no empacotamento e na distribuição das partículas que irão reagir com o hidróxido de cálcio livre ou servirão de material particulado que preencherá vazios intersticiais. Mesmo o material pozolânico que não reagiu pode ter a função de *filler* (GOLDMAN e BENTUR, 1992).

O efeito *filler* também provoca densificação da região da zona de transição, principalmente nas primeiras idades quando a reação pozolânica ainda não é tão significativa<sup>4</sup>.

### 2.4 Métodos para determinar a atividade pozolânica

Os métodos comumente empregados para determinar a atividade pozolânica consistem da análise da evolução dos produtos hidratados por DRX, TG e método Chapelle. Outra forma de se medir a atividade pozolânica e que é muito usual é pela evolução da resistência mecânica ao longo do tempo.

#### 2.4.1 Método direto: Medida da variação do teor de $\text{Ca(OH)}_2$

##### 2.4.1.1 Método Chapelle

O método Chapelle é uma medida quantitativa da atividade de uma pozolana (RAVERDY et al, 1980). O ensaio é realizado em uma suspensão de 1g CaO puro proveniente da calcinação do  $\text{CaCO}_3$ , juntamente com 1 g de pozolana em 250 ml de água. A mistura é colocada em um erlenmeyer submetido em um banho-maria na temperatura de 90°C com agitação mecânica por 16 horas. Após o resfriamento da solução em temperatura ambiente, é acrescentada solução de sacarose seguida de

---

<sup>4</sup> [www.fibreceement.elkem.com](http://www.fibreceement.elkem.com) / acessado em 7/11/2005.

agitação. Na filtragem da solução resultante adiciona-se fenolftaleína como indicador e faz-se a titulação de HCl 0,1N. A atividade pozolânica por Chapelle é calculado conforme a Equação 2.3.

$$\text{mg CaO / g de material} = \frac{28 \cdot (V_3 \cdot m_3 - V_2 \cdot m_4)}{m_4 \cdot m_3 \cdot m_2} \cdot Fc \quad \text{Equação 2.3}$$

$m_2$  – massa de material pozolânico em g.

$m_3$  – massa de CaO empregado no ensaio com a amostra.

$m_4$  – massa de CaO empregado no ensaio em branco.

$V_2$  – volume de HCl 0,1N consumido no ensaio com amostra em ml.

$V_3$  – volume de HCl 0,1N consumido no ensaio em branco.

$Fc$  – fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1N.

Outros fatores que influenciam a atividade Chapelle são o grau de pureza, amorfização e finura (JOHN et al, 2003). Além disso, podem existir diferenças quanto o procedimento adotado no ensaio como tamanho de recipientes, utilização de dispersores de barras, velocidade de agitação e temperatura do banho-maria.

A Tabela 2.2 ilustra alguns valores típicos publicados do consume de cal para o metacaulim e a sílica ativa, mostrando que nesse ensaio o metacaulim pode ser mais reativo que a sílica ativa. Os valores da atividade pozolânica podem ser expressos em mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g, dependendo apenas da convenção a ser adotada. Os valores em asteriscos formam convertidos de mg CH / g para mg CaO/g por questão de conveniência na comparação dos dados.

**Tabela 2.2 Atividade pozolânica Chapelle para o metacaulim e a sílica ativa.**

Pozolana	Consumo de CaO	Referência
Metacaulim	795 mg CaO/g*	ASBRIDGE et al, 1994 <i>apud</i> SABIR et al, 2001
	833 mg CaO/g*	SALVADOR, 1995
	719 mg CaO/g*	KOSTUCH et al, 1993 <i>apud</i> McCARTER e TRAN, 1996
	533-617 mg CaO/g*	KAKALI et al, 2001
Sílica ativa	323 mg CaO/g*	KOSTUCH et al, 1993 <i>apud</i> McCARTER e TRAN, 1996
	616-665 mg CaO/g <sup>5</sup> 442 mg CaO/g <sup>6</sup>	BONNEAU et al, 2000
	823 mg CaO/g	ISAIA, 1995

<sup>5</sup> Sílica ativa proveniente do processo de fabricação do zircão.

<sup>6</sup> Sílica ativa proveniente do processo do silício.

### 2.4.1.2 Difração de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza da luz, mas com um menor comprimento de onda. Os comprimentos de onda utilizados nos ensaios de raios X variam de 0,5 – 2,5 Å, enquanto o comprimento de onda da luz visível está em torno de 6000 Å.

A formação dos raios X ocorrem quando em um tubo que possui um filamento de tungstênio que irradia elétrons carregados de elevada energia e a altas velocidades atingem o anodo ou alvo. Através dessa colisão os raios X se irradiam em todas as direções, consistindo de raios com diferentes comprimentos de onda os quais dependem da variação da intensidade de voltagem utilizada no tubo para sua geração. O ensaio de difração de raios X consiste da geração controlada dos raios X e no seu direcionamento a um porta-amostra que contém o material a ser analisado. Parte dos raios X que incidem na amostra são refratados segundo a Lei de Bragg, e captados em um mecanismo contador que converte os raios X em pulsos de corrente elétrica. O número de pulsos de corrente pela unidade de tempo é proporcional à intensidade dos raios X que entram no contador (CULLITY, 1978).

A técnica de difração de raios X é um método de identificação das fases cristalinas presentes em um material, desde que se conheça a composição aproximada do mesmo. Através do comparativo entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido pelo material a ser analisado, pode se afirmar que esse composto está presente no material em análise.

Para medir o efeito das pozolanas no consumo deve-se observar a evolução da intensidade dos picos da portlandita no cimento. Os principais picos para o ângulo  $2\theta$  no difratograma são os ângulos 34,089°, 18,089°, 47,124° e 50,795° (LEA, 1971).

Na hidratação do cimento Portland sem pozolana esses picos aumentam com o decorrer da hidratação da alita e belita, desde que não ocorra carbonatação. Em uma pasta de cimento com pozolana parte ou todo o hidróxido de cálcio é consumido por reação(ões) com a pozolana, o que normalmente provoca uma redução na intensidade dos picos correspondentes.

Embora fatores com grau de cristalinidade e variações na orientação durante a preparação de amostras, a variação da intensidade dos picos no DRX está relacionada com a quantidade do hidróxido de cálcio.

### 2.4.1.3 Termogravimetria

Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica que examina a perda de massa de uma amostra em função do incremento da temperatura. Como diferentes compostos químicos sofrem transformações em diferentes temperaturas características, conhecendo-se aproximadamente a composição química do material, é possível quantificar a presença de fases pela perda de massa a dada temperatura.

No entanto, nem todos os eventos provocados pela elevação da temperatura trazem uma mudança na massa como, por exemplo, a fusão, cristalização ou a transição vítrea, mas existem importantes exceções como os fenômenos de desorção, absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição. A TG é utilizada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica de materiais e examinar a cinética de processos físico-químicos que ocorrem em uma amostra (HATAKEYAMA e QUINN, 1995).

Uma forma comum de analisar a curva termogravimétrica é traçar os dados da perda de massa da amostra no eixo das ordenadas pelo aumento da temperatura ou ao longo do tempo no eixo das abscissas. Para facilitar a identificação de um composto a partir de um determinado trecho é obtida a curva derivada primeira em relação à curva de perda de massa. Para os trechos da curva de perda de massa em que houver uma mudança na inclinação, resultará na curva derivada primeira, picos que representam uma decomposição (ou reação) de um determinado composto químico.

A termobalança é o equipamento utilizado para a realização da TG, consistindo de uma microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento que simultaneamente grava todos os dados fornecidos por esses mecanismos.

Conhecendo a temperatura em que ocorre um determinado evento químico é possível através de cálculo estequiométrico utilizar dados de perda de massa e estimar a quantidade de um determinado composto químico na amostra a ser analisada.

A temperatura em que ocorre o início do desprendimento da água do hidróxido de cálcio situa-se em 370°C, sendo praticamente decomposto na temperatura de 580°C com total perda de água de sua estrutura química (TAYLOR, 1990). A verificação da atividade pozolânica se dá com a diminuição desse pico ao longo do envelhecimento, representando o consumo de hidróxido de cálcio.

O teor de portlandita pode ser estimado por cálculo estequiométrico, com o desprendimento da água adsorvida da transformação do hidróxido de cálcio em óxido de cálcio.

#### **2.4.2 Métodos indiretos: resistência mecânica**

Grande parte dos ensaios de atividade pozolânica concentram-se na determinação do desenvolvimento de resistências mecânicas ao longo do tempo. Isso se dá por ser um método de fácil execução e com custo relativamente baixo se comparado com os métodos diretos. Porém possui a desvantagem de não ser possível distinguir se o ganho de resistência mecânica é devido ao efeito químico ou o efeito físico da pozolana, dificultando a busca racional de alternativas para melhoria de desempenho do sistema via manipulação da pozolana.

A verificação da evolução da resistência mecânica serve também para obter uma estimativa do teor ótimo de pozolana em função da máxima resistência à compressão para uma determinada condição. Isso é feito com o incremento dos teores de pozolana nas pastas mistas de areia com cimento ou cal.

As normas NBR 5751 e 5752 relatam a medida da atividade pozolânica através da evolução da resistência mecânica de misturas de pozolana com cal ou cimento Portland, em proporções volumétricas definidas de areia normal, pozolana, cal ou cimento Portland e água. No entanto, o efeito físico medido se refere às composições e materiais ensaiados.

Nos ensaios de laboratório o controle do processo de cura é fundamental, pois existe o risco de parte do hidróxido de cálcio seja consumido pela carbonatação, o que poderia resultar em uma quantidade menor de hidróxido de cálcio real disponível para a reação pozolânica. Para evitar esse problema os corpos-de-prova podem ser imersos em água saturada com hidróxido de cálcio até a data de ensaio.

A maior parte dos estudos retrata o ganho de resistência à compressão de misturas de cal com pozolana, uma vez que nas pastas com cimento Portland existe o efeito da hidratação.



## 2.5 A sílica ativa

A sílica ativa é uma pozolana de alta área específica, vítrea, constituída predominantemente de silício. A reação de hidratação é fundamentalmente a apresentada no item 2.1.

Trata-se de um subproduto dos fornos a arco e de indução do processo de obtenção do silício metálico e ligas de ferro-silício. Nesse processo vapores de SiO são produzido e após a oxidação pelo ar, condensam na forma de esferas muito finas de sílica não cristalina (TAYLOR, 1990). Outra fonte de obtenção de sílica ativa é pelo processo de destilação do zircão (PHILLIPS e CARTER, 2003).

A atividade pozolânica, quando adicionada ao cimento Portland, inicia no período entre 7 e 14 dias de hidratação (TRAETTEBERG, 1978 *apud* TAYLOR, 1990). Através da análise por DRX é observado que a relação Ca/Si do C-S-H diminui consideravelmente com o aumento do teor de sílica ativa, influenciando no tipo de C-S-H obtidos. Para relação Ca/Si abaixo de 1,5 são formados a tobermorita 14Å, 11,3Å e 9,35Å com alto grau de cristalinidade, e com baixa cristalinidade o C-S-H (I). Para a relação acima de 1,5 são formados a tobermorita 12,6Å e 10Å com alta cristalinidade, e o C-S-H (II) com baixa cristalinidade (TAYLOR, 1990).

A utilização da sílica ativa juntamente com o cimento Portland acelera a hidratação da alita (C<sub>3</sub>S) e diminui a quantidade de água não-evaporável se comparada com pastas puras de cimento Portland (TAYLOR, 1990).

A sílica na forma cristalina como o quartzo é muito estável e somente a fração de sílica que esteja no estado amorfo reage. Uma forma de medir a pureza do material consiste em dissolvê-la em solução de NaOH para a determinação de materiais insolúveis que são indesejáveis na composição química (PHILLIPS e CARTER, 2003).

As partículas de sílica ativa possuem tendência a se aglomerarem quando misturadas com o cimento Portland, sendo sugerido como principal causa a ação das forças eletrostáticas de contato (MITCHELL et al, 1998). A variação granulométrica nesse caso pode ser de partículas menores que 10 µm até 0,5 mm. A sílica aglomerada irá interferir na velocidade em que ocorrerá a reação pozolânica, já que uma camada de C-S-H formada pela reação pozolânica pode se depositar na superfície da partícula de sílica aglomerada bloqueando a continuidade da reação. Por outro lado, partículas de sílica ativa podem agir como ponto de nucleação e que aceleram a reação de

hidratação do cimento Portland (MITCHELL et al, 1998). A sílica ativa aglomerada é difícil de ser dispersa, mesmo com tratamento por maior energia de mistura, adição de superplastificante, utilização de moinho de bolas ou por homogeneização supersônica sendo o último mais efetivo (YAJUN e CAHYADI, 2003).

A Tabela 2.3 apresenta alguns dados característicos de sílica ativa de acordo com dois fornecedores.

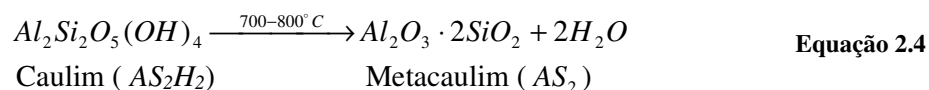
**Tabela 2.3 Comparativo entre características químicas e físicas de sílica ativa de acordo com dois diferentes fabricantes.**

<b>Características químicas e físicas</b>	<b>Elkem<sup>7</sup></b>	<b>Silmix<sup>8</sup></b>
SiO <sub>2</sub> (%)	> 90	> 85
Umidade do material embalado	< 1,0	< 3,0
Perda ao fogo (%)	< 3,0	-
Material retido na peneira 45 μm (%)	< 1,5	-
Densidade real (kg/m <sup>3</sup> )	-	2220
Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	600	-

## 2.6 O metacaulim

O metacaulim é um material pozolânico proveniente da calcinação do argilomineral caulinita que é componente principal do caulim (SANTOS, 1975). O interesse pela aplicação do metacaulim como aditivo mineral ou como material substituto do cimento em concreto e argamassas vem crescendo, resultado de uma ótima atividade como material pozolânico, quando este é processado sob condições adequadas (SABIR et al, 2001).

A obtenção do metacaulim é feita pela calcinação a 700-800°C do mineral caulinita, que provoca a desidroxilação da estrutura cristalina, formando uma fase de transição com alta atividade (Equação 2.4). A perda de massa teórica para um caulim puro no processo de calcinação corresponde a 13,76% em massa (SHVARZMAN et al, 2003).



Um metacaulim puro, totalmente calcinado, a curva DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) resulta em um único pico na temperatura de 992±3°C, não existindo qualquer perda de massa oriunda da desidroxilação. A energia de entalpia do pico é

<sup>7</sup> <http://www.fibrecement.elkem.com/> Acessado em setembro de 2005.

<sup>8</sup> <http://www.caue.com.br/> Acessado em setembro de 2005.

em média de  $98 \pm 5$  J/g podendo corresponder à cristalização do metacaulim amorfo (SHA e PEREIRA, 2001). Em termos práticos existe sempre alguma água residual, que provoca um pico entre 400 e 650°C (KAKALI et al, 2001).

O grau de desidroxilação ( $D_{TG}$ ), quando determinado pela análise termogravimétrica, é um indicador da quantidade de caulim residual e que ainda pode sofrer desidroxilação para a formação do metacaulim conforme a Equação 2.5 (SHVARZMAN et al, 2003). Esse indicativo não leva em consideração possíveis impurezas que podem ser estimadas por técnicas de caracterização mineralógica e que influenciariam no valor de perda de massa devido à água residual.

$$D_{TG} = 1 - (M / M_{max}) \quad \text{Equação 2.5}$$

Em que:

M – massa total proveniente da perda de água residual durante o ensaio TG;

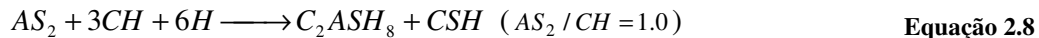
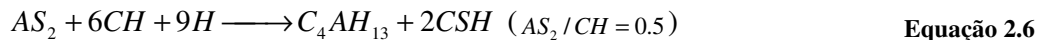
$M_{max}$  – perda de massa máxima teórica para um caulim 100% puro com total desidroxilação.

Em temperatura ambiente a reação entre o metacaulim e o CH resulta o C-S-H mal cristalizado, juntamente com produtos cristalinos que incluem aluminatos hidratados e alumino-silicatos hidratados como o  $C_2ASH_8$  – stratlingita ou gelenita hidratada,  $C_4AH_{13}$  – aluminato tetracálcico hidratado e  $C_3AH_6$  (SABIR et al, 2001).

Existe uma controvérsia quanto à estabilidade das fases  $C_2ASH_8$  e  $C_4AH_{13}$  resultantes da reação pozolânica. Para alguns pesquisadores estas fases sofrem conversão para a fase hidrogranada quando sujeitas a elevadas temperaturas e tempos longos de cura (ROJAS e CABRERA, 2002). Em elevadas temperaturas e concentrações de CH adequadas, o aluminato tetracálcico hidratado ( $C_4AH_{13}$ ) converte-se em hidrogranada ( $C_3AH_6$ ) de estrutura cúbica (MASSAZZA, 1993).

A detecção de fases do grupo hidrogranada  $C_3AS_3-xH_2x$  (com  $x = 0-3$ ) por análise térmica (DTG) ocorre na faixa de temperatura de 260-350°C, com sua formação para pastas de pozolana e CH curadas termicamente e em temperaturas de 60°C (ROJAS e CABRERA, 2002), sendo possível sua formação para cura em temperatura ambiente com umidade relativa em 100% (SERRY et al, 1984). A hidrogranada é uma das primeiras fases a se formar em adições com metacaulim, e seu teor aumenta com o aumento do  $Al_2O_3$  na composição (KLIMESCH e RAY, 1998).

Em temperatura ambiente os produtos da hidratação formado a partir do hidróxido de cálcio são mostrados nas Equação 2.6 a Equação 2.8 (MURAT, 1983), tendo como variável a relação metacaulim-hidróxido de cálcio ( $AS_2/CH$  em massa) para a formação dos produtos da reação pozolânica.



O trabalho de MURAT (1983) foi um dos estudos pioneiros na identificação dos produtos de hidratação formados entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio em pasta de cal com pozolana. Mas diversos estudos também abordam os produtos de hidratação formadas em pastas de cimento Portland. A Tabela 2.4 resume os principais resultados disponíveis, baseados em resultados de difração de raios X ou análise térmica. Estudos de pozolanas com cal hidratada são mais usuais, uma vez que resultarão somente compostos provenientes da reação pozolânica.

**Tabela 2.4 Estudos realizados com os produtos da reação pozolânica do metacaulim.**

Ativador	Condição de cura	Compostos	Referência
Cal hidratada	20±1°C, sacos plásticos	C-S-H (I), C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	MURAT (1983)
	Temperatura ambiente com 100% UR	C-S-H, C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> , Hidrogranada	SERRY et al (1984)
	Selado em saco plástico em 40°C e 98% UR	C-S-H, C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> , Hidrogranada	DE SILVA e GLASSER (1992)
	Imersos em água na temperatura ambiente	C-S-H, C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> , C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	ZAMPIERI (1993)
	Banho quente 60°C em plásticos fechados	C-S-H, C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> , Hidrogranada	CABRERA e ROJAS (2001)
	25°C, 98% UR	C-S-H, C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	MOROPOULOU et al (2004)
Cimento Portland	Imersos em água na temperatura ambiente	C-S-H, C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> , C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	ZAMPIERI (1993)
	20°C, sacos plásticos lacrados com 100% UR	C-S-H, C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	FRIAS e CABRERA (2001)

Os resultados da tabela anterior mostram que para pastas de cimento com metacaulim os principais produtos formados foram o C-S-H, a gelenita hidratada (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) e o C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>.

## **2.7 Papel das pozolanas no fibrocimento**

Os diversos tipos de pozolanas podem ser utilizados para melhorar o desempenho de compósitos de cimento reforçados com fibras naturais. Os mecanismos de degradação das fibras são descritos no trabalho de AGOPYAN (1991) sendo sugeridas formas para contornar tais problemas. A ação das pozolanas em pastas de cimento reforçados com fibras vegetais é descrita nos itens 2.7.1 a 2.7.4.

### **2.7.1 Efeito na alcalinidade**

As fibras vegetais possuem perda de ductilidade com seu envelhecimento. Isso ocorre pela dissolução de lignina da lamela média pela água alcalina dos produtos da hidratação do cimento, causando a perda de durabilidade da fibra de celulose quando exposta à umidade (GRAM, 1983).

A utilização de pozolanas em pastas de cimento pode reduzir a alcalinidade quando utilizadas como materiais substitutos do cimento Portland devido ao consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica ou pela menor quantidade de clínquer presente.

Em argamassas com teores de 10% e 20% de metacaulim em massa como adição, existe uma redução em torno de 0,2 a 0,4 na escala pH aos 100 dias de idade (COLEMAN e PAGE, 1997).

E a utilização de teores de 17% e 33% de sílica ativa como substituição ao cimento Portland provoca a redução do pH da água de poro de 13,2 para 12,9 e 12 respectivamente (GRAM, 1983). No estudo de ISAIA (1995) em que foram utilizados teores de 20% de sílica ativa, houve a redução do pH de 13 para 11,5.

Comparando os valores do metacaulim e da sílica ativa, as duas pozolanas reduzem o pH da água de poro em mesma magnitude, porém deve-se ressaltar que as condições de ensaio e materiais utilizados foram diferentes não sendo possível julgar qual a mais efetiva.

### **2.7.2 Refinamento dos poros**

A utilização de metacaulim em pastas de cimento proporciona o refinamento dos poros da microestrutura com o aumento da quantidade de poros menores que 0,01  $\mu\text{m}$  (KHATIB e WILD, 1996). O incremento de poros para essa faixa foi observado

no estudo de FRIAS e CABRERA (2000) com potencialização desse efeito para teores de 15 a 20% de pozolana.

O efeito da sílica ativa em pastas de cimento é o da diminuição da porosidade total com o aumento dos teores utilizados. Existe uma redução para poros maiores que 10 nm e um aumento da quantidade de poros da faixa de 3 nm a 10 nm (YAJUN e CAHYADI, 2003).

O consumo de hidróxido de cálcio da zona de transição pela pozolana com a formação de produtos hidratados reduz a porosidade e contribui para uma densificação maior.

### **2.7.3 Desempenho mecânico**

A utilização de pozolanas pode melhorar o comportamento mecânico de compósitos reforçados com fibras de celulose e PVA, com o consumo de hidróxido de cálcio e a formação de compostos hidratados aumentando assim a resistência da matriz cimentícia.

Os valores dos módulos de ruptura e da tensão máxima no limite de proporcionalidade dependerão da quantidade, tipo e características geométricas das fibras utilizadas, interferindo diretamente no comportamento da curva carga x deflexão.

O ganho de aderência entre fibra e matriz com utilização de metacaulim e sílica ativa foi demonstrado por BANTHIA e YAN (1996). Através do ensaio de arrancamento de fibras de aço em matrizes de cimento com pozolanas em teores de 10% de substituição, após 7 e 28 dias houve um aumento de resistência de aderência entre fibras de aço e a matriz. Isso também pode ocorrer com as fibras de celulose e poliméricas, desde que essas não sofram um processo de degradação.

No trabalho de SOROUSHIAN e MARIKUNTE (1992) em que se utilizou compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose em teores de 30% de sílica ativa, houve um incremento na resistência à flexão e uma pequena redução na tenacidade, o que é compatível com a densificação da interface fibra-matriz.

### **2.7.4 Influência na movimentação higroscópica**

O C-S-H é o principal produto da hidratação do cimento Portland e da reação pozolânica. Ele possui papel fundamental no comportamento das matrizes cimentícias quanto à retração e fluência. O C-S-H é uma fase com relação  $\text{CaO/SiO}_2$

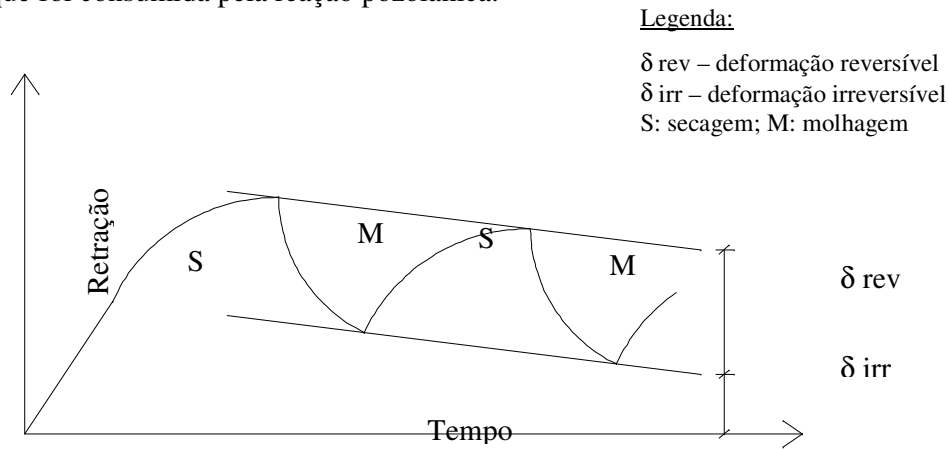
variável, parcialmente amorfo, coloidal, que contém elementos substituintes na estrutura como o alumínio, ferro, sulfato, magnésio, sódio, potássio, e que possui uma variedade estrutural (LEA, 1971). É um material metaestável, similar à sílica gel, e com grande capacidade de retenção de água. A perda de água combinada à estrutura do C-S-H ocorre na temperatura de 105°C, acompanhada de grandes deformações tendo influência direta na variação dimensional (YOUNG et al, 1988). Dois mecanismos principais devem ser levados em consideração, pois irão influenciar na movimentação higroscópica. O primeiro consiste da retração proveniente das pastas de cimento com pozolanas causada pelas parcelas da retração por secagem e retração autógena e que juntos configuram a retração total. O segundo é a perda ou ganho de umidade em compósitos acumulada nos poros ou em fibras higroscópicas de compósitos no estado endurecido.

Em pastas de cimento Portland, a retração autógena pode ser definida como a variação volumétrica ( $\Delta V$ ) do material cimentício, resultante da mistura cimento e água que ocorreu em temperatura constante e sem mudança de volume. A retração autógena se processa a partir do momento de início da pega até o endurecimento da pasta a aproximadamente 100 dias, tendo a influência da relação água/cimento, da utilização ou não de aditivos e de adições pozolânicas (TAZAWA e MIYAZAWA, 1995).

Para pastas com elevada relação água/sólidos a primeira retração devido à secagem é a de maior magnitude, possuindo uma parcela de retração irreversível ( $\delta_{irr}$ ) que é causada pela mudança estrutural da estrutura sólida do material pela retração autógena. Quando a pasta é sujeita à molhagem a recuperação de parte da deformação inicial ocorre através da deformação reversível ( $\delta_{rev}$ ), conforme ilustrado na Figura 2.4 (DOMONE, 2001).

A utilização de metacaulim em teores de 10% e 15% em substituição ao cimento Portland reduzem a retração autógena total (BROOKS e JOHARI, 2001). Segundo esses autores, para teores de 5% o efeito é de aumento da retração se forem comparados com concretos de referência sem pozolana. A diminuição da retração para altos teores pode ser explicada pela substituição de parte do aluminato tetracálcico hidratado por gelenita hidratada de baixa densidade, que causa um aumento do volume dos produtos hidratados. A soma das retrações autógena e por secagem, diminui com o aumento dos teores de metacaulim em até 50%. Essa

redução pode ser explicada pela diminuição da retração por secagem com a utilização de metacaulim, devido à menor quantidade de água evaporável disponível que foi consumida pela reação pozolânica.



**Figura 2.4** Efeito dos ciclos de molhagem e secagem em pastas de cimento Portland (DOMONE, 2001).

A sílica ativa reduz a expansão da pasta de cimento e aumenta a retração por secagem principalmente nas primeiras idades em decorrência da concentração de grande parte da reação pozolânica. Ao adicionar teores maiores de sílica ativa, haverá maior formação de C-S-H, sendo este o fator mais importante para ocorrência da retração (RAO, 1998). Assim, existe um aumento da retração autógena com o aumento do teor utilizado de sílica ativa (TAZAWA e MIYAZAWA, 1995).



## 3

# ENVELHECIMENTO DE COMPÓSITOS EM REGIME DE MOLHAGEM E SECAGEM

### 3.1 Introdução

O envelhecimento de novas formulações de CRFN (Compósitos Reforçados com Fibras Naturais) através de ciclos de molhagem e secagem auxilia na previsão do comportamento quanto ao surgimento de fissuras pela diferença de níveis de tensões em compósitos, e na detecção de possíveis problemas como o surgimento de fissuras por retração.

Dois métodos podem ser empregados consistindo do envelhecimento acelerado e da exposição natural, diferindo quanto à velocidade e formação dos produtos resultantes da hidratação do cimento, e que irão influenciar no desenvolvimento de propriedades físicas e mecânicas (DIAS, 2005).

Os principais trabalhos com fibras vegetais em compósitos sujeitos ao envelhecimento natural e acelerado datam do início da década de 90, os quais abordam o comportamento mecânico e a evolução de algumas propriedades físicas como porosidade e variação dimensional ao longo de ciclos de molhagem e secagem. Atualmente esse tema foi retomado pelo grupo de pesquisas CIMCEL (Projeto Cimento Celulose) coordenado pela USP de Pirassununga, tendo como destaque nesse tema o trabalho de DIAS (2005) em que são mostradas as influências dos métodos de envelhecimento na evolução da microestrutura e no desenvolvimento mecânico de fibrocimentos. Poucos estudos dão enfoque na utilização e efeito das pozolanas em compósitos sob o aspecto da evolução dos compostos hidratados e sua influência nas alterações das propriedades mecânicas em regime de envelhecimento acelerado.

Além dos aspectos da evolução da matriz cimentícia devem ser considerados os tipos de fibras que serão empregadas, influenciando diretamente no comportamento do envelhecimento dos compósitos.

#### 3.1.1 Características das fibras de celulose e PVA

A fibra de celulose é uma matéria-prima renovável com grande disponibilidade no mercado. As principais fontes de fibras de celulose são provenientes da polpação da

madeira como o pinus e o eucalipto, perfazendo ainda o grupo das fibras naturais de fontes alternativas como o bagaço de cana-de-açúcar, do bambu, das fibras de coco e do sisal (CHIELLINI et al, 2003).

O emprego de fibras de celulose é essencial no processo Hatcheck industrial, pois são as responsáveis pela retenção do material particulado e que irá gerar a conformação do compósito. Uma forma para mensurar a capacidade de retenção das fibras é através do grau de abertura das microfibrilas pelo ensaio de grau de refino também denominado método Shopper Riegler (SR) ou Canadian Standard Freeness (CSF).

Como as fibras desempenham papel importante no comportamento mecânico dos compósitos, algumas das propriedades das fibras de celulose, de PVA (polivinil álcool) e de asbesto são mostradas na Tabela 3.1. As fibras de asbestos também conhecidas como amianto possuem propriedades mecânicas superiores às fibras vegetais e sintéticas, conferindo uma grande durabilidade em compósitos de cimento Portland.

**Tabela 3.1 Propriedades de polpas de celulose, fibras de PVA e de amianto (CAMBELL e COUTTS, 1980 apud BENTUR e MINDESS, 1990).**

Fibra	Massa específica	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)
Celulose ( <i>Pinus radiata</i> )	0,5~1,5	10~40	125~500
PVA <sup>9</sup>	1,23~1,27	20~35	900~1300
Asbesto	2,6	164	3100

Na caracterização de fibras de celulose por análise térmica DSC em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 10°C/min, existe a perda de massa com pico na temperatura entre 100 e 150°C e que representa a desidratação da fibra de celulose. Um segundo evento ocorre para picos nas temperaturas entre 340°C e 360°C caracterizando a decomposição de ligações glicosídicas (DAUDE et al, 1996). No trabalho de DIAS (2005) foi feita a caracterização da fibra de celulose de jornal por termogravimetria em atmosfera de nitrogênio, com o aparecimento de picos de perda de massa na temperatura de 89,8°C devido à perda de umidade e o pico na temperatura de 359,4°C.

<sup>9</sup> MOTTA apud DIAS (2005).

O PVA (polivinil álcool) é uma fibra sintética solúvel em água com maior produção em escala mundial, em torno de algumas centenas de kton / ano (CHIELLINI et al, 2003). Sua obtenção ocorre pela hidrólise do PVAc (poliacetado de vinila) (CHIELLINI et al, 2003).

A decomposição térmica por DSC do PVA em ambiente de nitrogênio usualmente ocorre em dois estágios. No primeiro existe a desidratação acompanhada da formação de alguns produtos voláteis com início do evento na temperatura de 200°C e pico em 240 a 250°C. Nessa temperatura o principal produto responsável pela perda de massa é a água com o desprendimento de menores quantidades de dióxido de carbono, monóxido de carbono, acetona e etanol. No segundo estágio os materiais resultantes do primeiro estágio são degradados para produzir carbono e hidrocarbonetos com aparecimento de pico na temperatura de 360 a 365°C (TSUCHIYA e SUMI, 1969; DAUDE et al, 1996).

A fibra de PVA mantém suas características mecânicas quando em contato com a água ou em meio alcalino. Sua degradação ocorre em decomposição térmica a partir de 100°C tendo o colapso total para temperaturas entre 200 e 240°C (ZHENG e FELDMAN, 1995).

### **3.2 A movimentação higroscópica**

A movimentação higroscópica é definida como a movimentação de um material seja por retração ou por expansão associada à perda ou ganho de água.

Nos fibrocimentos reforçados com fibras de celulose e nas fibras sintéticas os principais fatores que governarão a movimentação higroscópica serão a densidade do compósito, o teor e o tipo de fibras empregadas e a idade e condição em que estarão sujeitos os componentes. Quanto maior os teores de fibras vegetais utilizadas maiores serão as tensões geradas devida à movimentação causada pela variação de umidade em um compósito (AKERS e PARTL, 1990).

A variação dimensional devida aos ciclos de molhagem e secagem em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA podem gerar tensões internas devido à restrição do componente em uso (ex. fixação de telhas para coberturas) ou pela distribuição não uniforme da temperatura e da umidade ao longo da espessura, o que causa variações dimensionais não lineares ao longo da espessura. Através de modelos matemáticos os valores da tensão de tração nesses compósitos podem

atingir valores de até 80% da tensão no limite de proporcionalidade do material (DIAS, 2005), reduzindo assim sua vida útil. Também devem ser consideradas as deformações devido à aplicação de tensões de curta ou longa duração na peça.

### **3.3 Evolução das propriedades mecânicas**

Os ciclos de molhagem e secagem desempenham papel importante no comportamento mecânico dos compósitos dando início a três principais mecanismos: o desprendimento inicial da fibra da matriz devido à movimentação de expansão e retração causada pelo ganho ou perda de água no interior da fibra de celulose; a precipitação de produtos de hidratação do cimento como a etringita ou o hidróxido de cálcio nos espaços da interface fibra-matriz e no interior das fibras causando uma maior densificação do compósito; e o início do processo de fragilização da fibra ao longo dos ciclos, resultado da mineralização das paredes das células, ou pela perda de resistência devido à degradação alcalina (MOHR et al, 2005).

No trabalho de DIAS (2005) em que foram estudados compósitos com fibras de celulose e PVA, houve queda da resistência mecânica até 100 ciclos. Após essa idade, o módulo de ruptura aumentou gradativamente até a idade de 500 ciclos. A diminuição inicial da resistência segundo esse autor, é causada pela degradação das fibras de celulose e da interface fibra-matriz. Ao longo do envelhecimento a carbonatação e o aumento da aderência entre a fibra de PVA e a matriz melhoram o desempenho do compósito.

A Tabela 3.2 mostra dados da resistência inicial e após 25 ciclos de molhagem e secagem em 3 diferentes estudos. A utilização de fibras de PVA (DIAS, 2005) favorece um maior ganho de resistência mecânica se comparada com compósitos com apenas fibras de celulose (MOHR et al, 2005) ao longo do envelhecimento, com uma diminuição menos acentuada das propriedades mecânicas. No estudo de SOROUSHIAN e MARIKUNTE (1992) os valores de resistência aumentam ao longo dos ciclos contrariando os resultados obtidos por MOHR et al (2005). Já a contradição com o trabalho de DIAS (2005) tem como possível explicação a utilização de fibras de celulose obtidas por polpação química com baixos teores de lignina no primeiro caso citado.

**Tabela 3.2 Efeito do teor de fibras e da relação a/s na evolução da resistência mecânica ao longo de ciclos de molhagem e secagem (a/s = relação água/sólidos).**

Relação a/s	% em massa fibra de PVA	% em massa fibra de celulose	Resistência à flexão em 0 ciclo (MPa)	Resistência à flexão após 25 ciclos (MPa)	Referência
-	1,4	4 <sup>(1)</sup>	13	11	DIAS, 2005
0,60 <sup>(2)</sup>	0	4 <sup>(3)</sup>	6,2	3	MOHR et al, 2005
0,43	0	2 <sup>(3)</sup>	5,8	6,5	SOROUSHIAN e MARIKUNTE, 1992

(1) 1,2% fibra longa não branqueada e 2,8% resíduo de jornal; (2) relação água/cimento; (3) Polpa de celulose Kraft.

### 3.4 Degradação química da matriz

Os compósitos sujeitos ao envelhecimento acelerado podem sofrer degradação química da matriz associada à composição química das matérias-primas empregadas, conforme descrito a seguir.

#### 3.4.1 Desdolomitização do filler carbonático

A presença de filler dolomítico, particularmente quando contaminado por argilominerais que facilitem a entrada de água no interior do grão, pode causar problemas de expansão em matrizes cimentícias, processo que é denominado de desdolomitização. Existem diferentes teorias que tentam explicar o efeito da expansão, e todas retratam a desdolomitização como um processo químico como mostrado na reação da Equação 3.1.



Em que M = K, Na ou Li.

A teoria proposta por Hadley (HADLEY, 1964 *apud* PAGANO e CADY, 1982) envolve o aumento da pressão osmótica ao redor das partículas romboédricas de dolomita no interior da rocha. A água de poro alcalina do cimento migra para o interior das rochas, que em contato com a dolomita, possibilita a reação de desdolomitização. Dos produtos formados da reação de desdolomitização, o carbonato de cálcio é praticamente insolúvel e irá precipitar fora da solução como calcita. O hidróxido de magnésio é parcialmente solúvel, já o carbonato alcalino é totalmente solúvel e entra em solução. A argila encontrada ao redor da dolomita pode agir como uma membrana semipermeável a qual retém altas concentrações de solução e permite a passagem da água em outra direção. Uma pressão osmótica de

expansão irá ocorrer, pois a baixa concentração de íons na água de poro da pasta de cimento Portland tentará diluir a alta concentração de íons ao redor das partículas de dolomita (PAGANO e CADY, 1982).

Outro mecanismo foi apresentado por Swenson e Gillott (SWENSON e GILLOT, 1964 *apud* PAGANO e CADY, 1982) que propõem a presença de argila como bentonita ou montmorilonita que, expostos em água, exercerão altas pressões de expansão (PAGANO e CADY, 1982). A reação de desdolomitização apenas ajuda a umidade e a solução ter acesso à argila (MIN e MINGSHU, 1993).

MIN e MINGSHU (1993) propuseram que a expansão é causada pela migração de moléculas de água que contém íons para espaços restritos, aliada ao crescimento de cristais de brucita entre a camada reativa da calcita e os espaços restritos da matriz. Nesse caso as argilas possuiriam apenas o papel de caminhos de migração de solução alcalina. A reação de desdolomitização é maior para maiores valores de pH.

Outra teoria afirma que, pelo menos em algumas situações, o efeito de desdolomitização pode não ser o responsável por problemas de expansão como as teorias clássicas explicam. O responsável pela expansão seria a reação álcali-silica devido à presença de quartzo dentro da dolomita (KATAYAMA, 2004). Em estudo de rochas carbonáticas em concreto realizado pelo autor, com a utilização de técnicas petrográficas como microscopia de varredura, microscopia de reflexão/polarização, microanálise química EDS semi-quantitativo e quantitativo, verificou que em amostras de agregados de origem carbonática, contendo sílica, quando em contato com solução de hidróxido de sódio, sofrem reações álcali-silica e de desdolomitização. Segundo os autores somente a reação de desdolomitização não produz o efeito de fissuração por expansão sendo necessário a ocorrência da reação álcali-silica. Portanto a condição necessária é a presença de contaminantes como a argila e o quartzo na dolomita para a ocorrência do efeito álcali-silica.

### **3.4.2 Hidratação do óxido de magnésio presente no cimento**

O óxido de magnésio é derivado do carbonato utilizada como matéria-prima para a fabricação do clínquer do cimento Portland (LEA, 1971).

O comportamento do MgO no clínquer depende da temperatura de queima do forno e da taxa de resfriamento. Para altas temperaturas, maiores que 1500°C, há grande quantidade de MgO que entra na fase líquida do clínquer e que se for resfriada

rapidamente irá formar pequenos cristais de periclásio. Porém grande parte do MgO encontrará combinada com as fases aluminato e ferrita. Se o processo de resfriamento for lento apenas 1,5% de MgO entra na fase sólida do clínquer e o excesso encontra-se na forma de grandes cristais de periclásio. Já para temperaturas menores que 1450°C uma menor quantidade de MgO entra em solução sólida (TAYLOR, 1990).

A hidratação do periclásio se dá de uma forma lenta – ocorrendo após o endurecimento do produto cimentício - com a formação de brucita e em presença de água conforme a Equação 3.2.

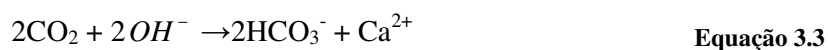


A brucita formada na hidratação do periclásio ocupa um volume maior que o do óxido de magnésio, sendo portanto uma reação expansiva. As tensões oriundas da expansão causam fissuração em componentes de cimento Portland.

A determinação da expansibilidade da pasta de cimento Portland é realizada pela agulha Le Chatelier, descrita na norma MB-3435 (1991), devendo ser menor que 5mm conforme a norma EB-1 (1991).

### 3.4.3 Carbonatação

O fenômeno da carbonatação envolve a dissolução do dióxido de carbono na água de poro com formação do ácido carbônico responsável pela redução do pH, Equação 3.3.



O C-S-H e o hidróxido de cálcio formados pela hidratação do cimento Portland encontram-se em equilíbrio, saturando a água de poro com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $2\text{OH}^-$ . Os íons livres combinam com o ácido carbônico formando o carbonato de cálcio, Equação 3.4.



Uma forma qualitativa de verificar a carbonatação é através da utilização de solução do indicador fenolftaleína em água. Através de sua pulverização nas superfícies em que ocorrem a carbonatação a coloração do indicador será incolor indicando um baixo pH para essa região, e para regiões com elevado pH a coloração será rósea.

## 4

### PROGRAMA EXPERIMENTAL

#### 4.1 Introdução

Este estudo sobre o efeito de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose consistiu nas etapas de escolha das matérias-primas, caracterização dos materiais empregados, moldagem dos corpos-de-prova e realização dos ensaios de desempenho mecânico e análise da evolução da microestrutura ao longo dos ciclos de molhagem e secagem.

A metodologia proposta teve como objetivo comparar o efeito das pozolanas metacaulim e sílica ativa quanto à formação dos produtos da reação pozolânica e sua influência na evolução de propriedades física e mecânica dos compósitos.

O acompanhamento da evolução dos produtos formados pela reação pozolânica e da hidratação do cimento Portland é realizado através da análise por difração de raios X e termogravimetria, sendo métodos consagrados no estudo da formação de compostos cristalinos. A caracterização das matérias-primas nesse caso faz-se necessário para auxiliar na interpretação dos resultados dos compósitos.

Dois técnicas de envelhecimento foram empregadas consistindo do envelhecimento acelerado por ciclos de molhagem e secagem e do envelhecimento natural com a exposição às intempéries. A realização do envelhecimento acelerado teve como objetivo potencializar as reações pozolânicas e de hidratação do cimento e simular os compósitos a solicitações diferenciais de tensões com a imersão de parte dos corpos-de-prova em água, verificando a integridade dos mesmos ao longo dos ciclos de molhagem e secagem. Já o envelhecimento natural teve como objetivo verificar a evolução da propriedade física e superficiais em comparação com o envelhecimento acelerado, através da porosidade medida em água e pela análise da integridade das superfícies dos corpos-de-prova por lupa óptica respectivamente.

##### 4.1.1 Materiais empregados

Os materiais empregados foram o cimento CP I S, o pó calcário, as pozolanas metacaulim e sílica ativa e as fibras de celulose e PVA.

O cimento é procedente de Santa Catarina, sendo escolhido por possuir em sua composição altos teores de clínquer possibilitando uma maior formação de CH. E por



ser utilizado na fabricação industrial de compósitos, com tempos de pega inicial e final menores que o cimento CP V e, portanto, mais adequado para a utilização no processo Hatcheck.

O pó calcário é procedente da região de Sorocaba e atualmente é utilizado pelas indústrias de fibrocimento, sendo esse motivo da escolha desse material.

Um estudo de durabilidade é simulado através de ensaios de molhagem e secagem em dispositivo de envelhecimento acelerado. Para a melhoria do desempenho dos compósitos foram escolhidos a sílica ativa, comercializada sob a marca SILMIX, por ser um material já empregado no processo industrial convencional, e um metacaulim disponível comercialmente, produzido pela Metacaulim do Brasil, por ser um material que possui grande disponibilidade e que pode se tornar uma fonte alternativa de material substituto do cimento Portland.

As fibras possuem a função de conferir reforço aos esforços à tração das matrizes cimentícias, aumentando a resistência dos compósitos. A fibra de PVA empregada foi a Kuraray A8, e a fibra de celulose é tipo *Pinus radiata* não branqueada Arauco.

#### 4.1.2 Ensaios realizados

A Tabela 4.1 e Tabela 4.2 mostram o resumo dos ensaios realizados em cada etapa do trabalho, sendo identificados por um X, e descritos a partir do item 4.1.2. Os corpos-de-prova foram confeccionados nas formulações designadas por referência sem pozolana (REF), com metacaulim com teores de substituição de 5% e 15% (MK5 e MK15 respectivamente), com sílica ativa com teores de substituição de 5% e 15% (SA5 e SA15 respectivamente) em relação à massa do cimento Portland CPI S conforme detalhes das formulações apresentados no item 0. As condições de realização de cada ensaio estão descritos no item 4.5.

**Tabela 4.1 Ensaios para caracterização das matérias-primas.**

Matéria-prima	Análise química	Gran. Laser	BET	Densidade	Chapelle	DRX	TG
Cimento CP I S	X	X	X	X		X	X
Pó calcário	X	X	X	X		X	X
Metacaulim	X	X	X	X	X	X	X
Sílica ativa	X	X	X	X	X	X	X

**Tabela 4.2 Ensaio para os compósitos REF, MK5, MK15, SA5 e SA15.**

Condição envelhecimento	Característica física <sup>10</sup>	Flexão <sup>11</sup>	PIM <sup>12</sup>	DRX	TG	Características superficiais <sup>13</sup>
0 ciclos	X	X	X	X	X	X
250 ciclos	X	X	X	X	X	X
500 ciclos	X	X		X	X	X
Envelhecimento natural	X					X

Os limites de 5% foram definidos por se tratar do teor que as indústrias de fibrocimento utilizam em seu processo, e teores de 15% de pozolanas com o intuito de observar se existe o consumo total do hidróxido de cálcio por parte da pozolana.

Os locais de realização dos ensaios foram o Laboratório de Caracterização Tecnológica EPUSP (Escola Politécnica da USP) no Departamento de Minas e Petróleo para a realização da análise química, granulometria a laser, BET e DRX; Laboratório de Microestrutura do Departamento de Construção Civil EPUSP para os ensaios de tração na flexão, TG, densidade, PIM, característica física e superficial; e no Laboratório de Química de Materiais do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) para a realização do ensaio Chapelle.

#### **4.2 Resultados da caracterização das matérias-primas**

As características físicas das partículas foram obtidas pelos ensaios de granulometria a laser, pela densidade relativa e pela área específica. Os resultados são mostrados na Tabela 4.3.

As partículas de sílica ativa apresentaram-se aglomeradas com valor do diâmetro médio ou d50 de 18,76 µm estando acima de valores normais que compreendem a faixa de 0,03 a 0,3 µm (DOMONE, 2001). Isto revela a inadequação do sistema de dispersão adotado ao material. Apesar da sílica encontrar-se aglomerada sua área específica é maior se comparada com o metacaulim, pois o gás nitrogênio no ensaio BET é capaz de penetrar nos espaços entre as partículas.

<sup>10</sup> Porosidade de acordo com a norma ASTM C 948-81, ver pág. 40.

<sup>11</sup> Ensaio de tração na flexão conforme descrito na pág. 42.

<sup>12</sup> PIM: Porosimetria por intrusão de mercúrio.

<sup>13</sup> Verificação da integridade superficial através de lupa óptica.

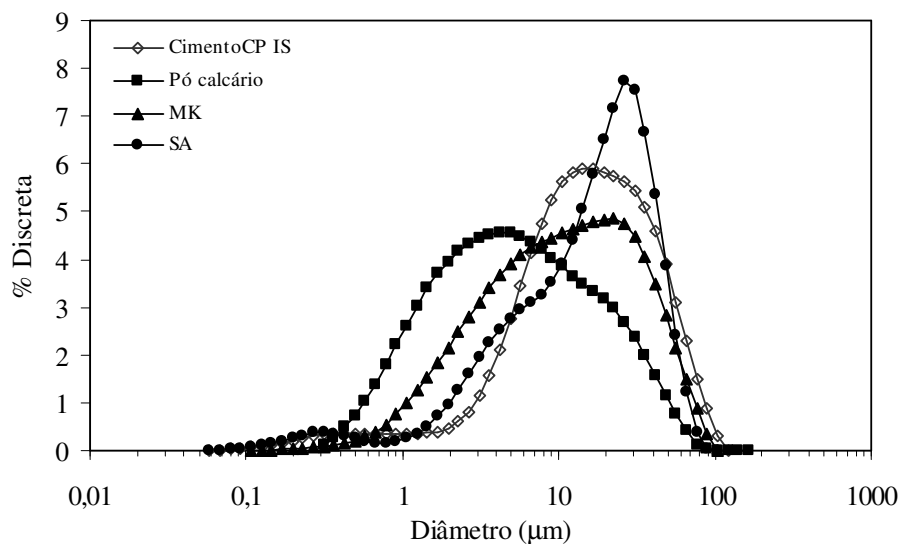
O dolomito calcítico apresentou distribuição granulométrica mais fina que o metacaulim. No entanto, este último possui área específica BET cerca de uma ordem de grandeza superior à do dolomito.

A densidade relativa obtida pelo método de picnometria a gás Hélio mostrou que o cimento Portland possui a maior densidade entre as matérias-primas. Dados sobre densidade interferem diretamente nas propriedades da pasta fresca e no processo de fabricação em escala laboratorial quanto à dispersão das partículas.

**Tabela 4.3 Características físicas das matérias-primas utilizadas.**

	Diâmetro d50 ( $\mu\text{m}$ )	Densidade relativa	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Cimento CPI S	14,29	3,088	1,663
Dolomito calcítico	4,66	2,826	1,397
Metacaulim	9,90	2,629	16,30
Sílica ativa	18,76	2,247	22,20

As curvas de distribuição granulométrica obtidas a partir do ensaio de granulometria a laser são mostradas na Figura 4.1. O material mais fino é a sílica ativa seguida pelo metacaulim, cimento Portland e dolomito calcítico. A finura de um material está relacionada ao tamanho das partículas, portanto quanto maior for sua área superficial mais fino será o material, sendo um indicativo direto do tamanho das partículas. No ensaio de granulometria a laser, o material analisado deve estar bem disperso e o formato da partícula influenciará diretamente no resultado, principalmente se a partícula possui uma elevada razão na proporção comprimento / diâmetro.



**Figura 4.1 Distribuição granulométrica das matérias-primas.**

A Tabela 4.4 mostra os resultados da análise química por fluorescência de raios X em porcentagem em óxidos das matérias-primas empregadas. A quantidade de óxido de magnésio encontrada no cimento Portland é de 6,22% estando um pouco acima dos limites sugeridos por LEA (1971), que corresponde a 0,1-5,5% para a composição de um cimento comum, e a norma brasileira NBR5732 (1991), a qual limita em até 6,5% o teor de MgO na composição química. Em cimentos com altos teores de MgO, quantidades de até 2% entram em solução com os produtos hidratados, e o restante encontra-se na forma de MgO cristalino que lentamente pode causar a formação indesejável de hidróxido de magnésio, em reação expansível (MEHTA e MONTEIRO, 1994). A quantidade de gipsita empregada para controlar a hidratação do C<sub>3</sub>A pode ser estimada a partir do valor de SO<sub>3</sub>. O cálculo é feito multiplicando o valor de SO<sub>3</sub>, obtida na análise química, por 1,7. Nesse caso, o cimento CP I S possui até 5,9% de gipsita adicionada em sua composição. O filler calcário apresentou teores de 18,8% de óxido de magnésio podendo ser classificado como um dolomito calcítico. Já o metacaulim possui em sua composição 52,8% de SiO<sub>2</sub>, 36,3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 6,63% de outros óxidos e 3,53% de materiais voláteis. Devido ao elevado teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estando próximo de 40%, a matéria-prima do metacaulim pode conter além da caulinita quantidades de gipsita (WILSON et al, 1998). A coloração do metacaulim, avermelhada, é atribuída à presença de 4,21% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A sílica ativa possui em sua composição 93,5% de sílica, 2,57% de outros óxidos e 2,92% de materiais voláteis. Os materiais não reativos perfazem, portanto, o total de 5,49%.

**Tabela 4.4 Composição química em óxidos (%) das matérias-primas.**

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	PF
Cimento CPI-S	18,2	4,63	2,68	6,22	59,9	0,12	0,97	3,47	3,21
Filler calcário	6,48	1,67	1,10	18,8	31,6	<0,10	0,40	0,14	40,0
Metacaulim	52,8	36,3	4,21	0,81	<0,10	<0,10	1,41	-	3,53
Sílica ativa	93,5	0,43	0,45	0,47	0,23	0,16	0,83	-	2,92

A análise mineralógica das matérias-primas foi realizada através de difração de raios X. No Anexo A encontram-se as tabelas que contém as distâncias interplanares de cada composto com suas respectivas identificações e referências.

No difratograma do cimento anidro, Figura 4.2, foram detectadas a presença das fases alita, belita, aluminato de ferro tetracálcico, aluminato tricálcico, periclásio e

traços de portlandita. Como impureza foi detectado o quartzo. Para a distância interplanar de  $2,10\text{\AA}$  foram identificados a calcita e o periclásio. Os picos intensos de periclásio confirmam os altos teores de MgO obtidos pela análise química. O sulfato de cálcio adicionado ao clínquer no processo de fabricação do cimento Portland encontra-se na forma de gipsita.

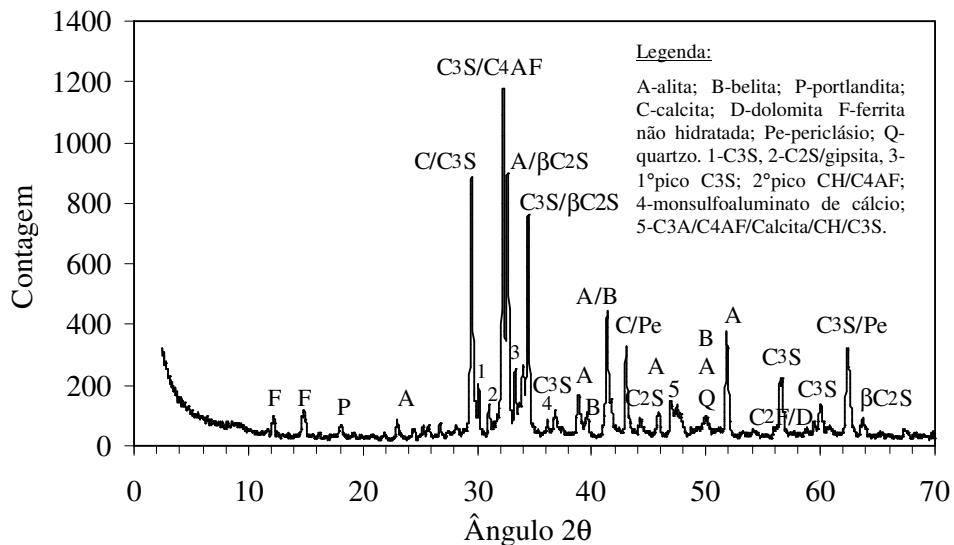


Figura 4.2 DRX do cimento Portland CPI S.

A composição mineralógica do material utilizado como filler apresenta as principais fases a dolomita, a ilita, a calcita e o quartzo, conforme mostrado na Figura 4.3. Os principais picos observados foram da dolomita sendo detectado pico secundário para a calcita, comprovando ser um dolomito calcítico.

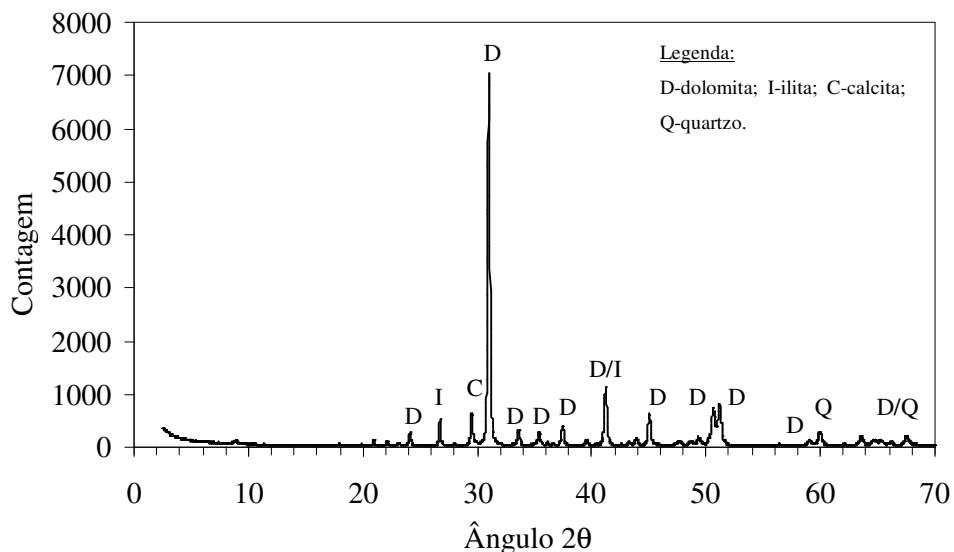


Figura 4.3 DRX do dolomito calcítico.

O metacaulim apresentou picos cristalinos com a presença de caulim, montmorilonita, quartzo, ilita, hematita. Os picos de caulim indicam que a argila não sofreu total desidroxilação para a formação do metacaulim conforme o difratograma apresentado na Figura 4.4. Os altos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos na análise química são confirmados com a presença de picos da hematita que confere uma cor avermelhada para compósitos com altos teores de metacaulim. A amostra também apresentou picos intensos de montmorilonita, argilomineral que pode causar pequena expansão, ilita, e picos pouco intensos de haloisita.

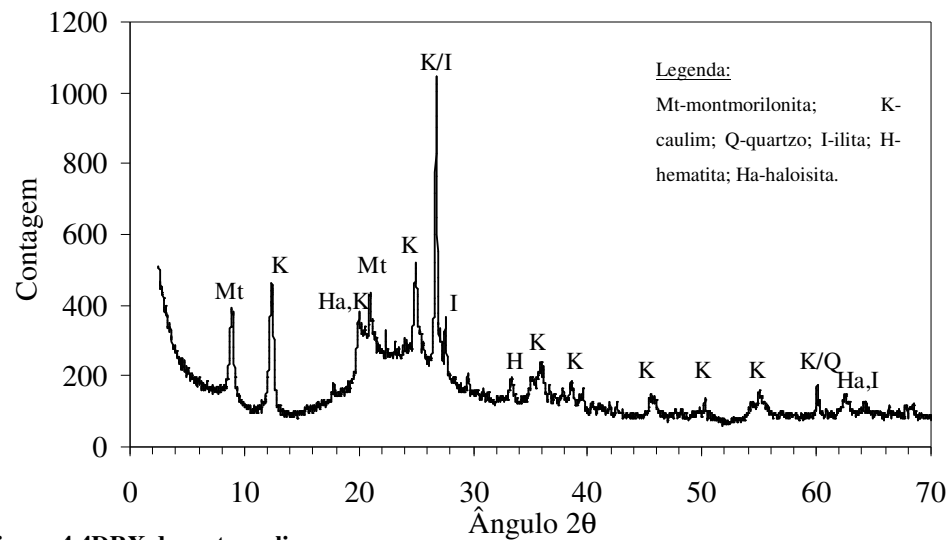


Figura 4.4DRX do metacaulim.

A sílica ativa, Figura 4.5, se apresenta no estado vítreo com o halo de amorfização para o trecho de 12° a 38°, centrado no ângulo de 22°. Isso mostra que é um material que tem grande potencial pozolânico.

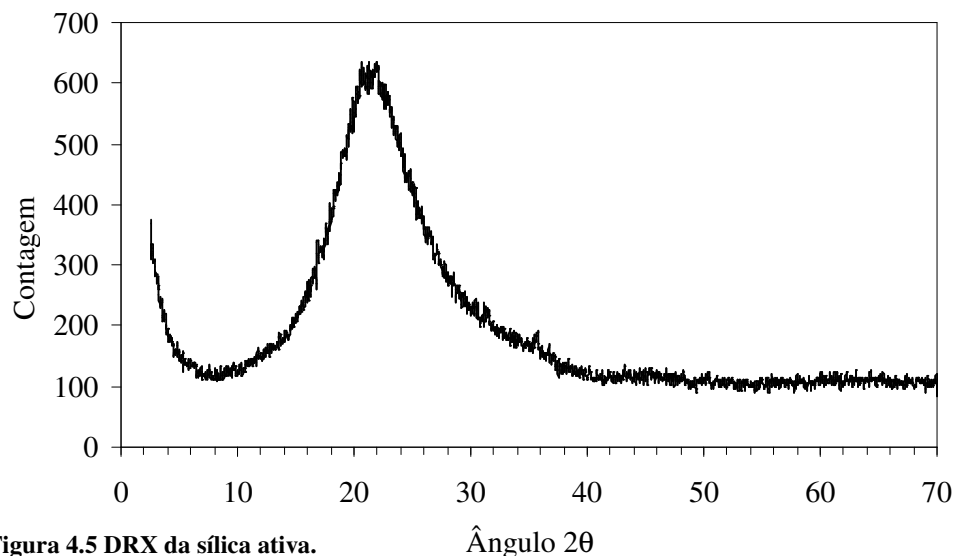


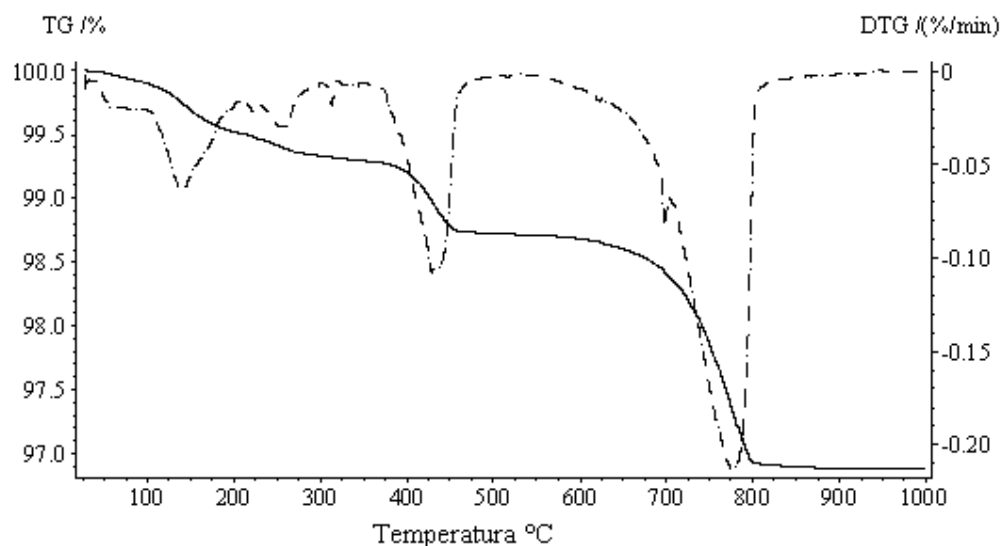
Figura 4.5 DRX da sílica ativa.

O resultado de termogravimetria para o cimento Portland com os seus principais picos e suas respectivas perdas de massa são mostrados na Tabela 4.5. O trecho de 98°C a 334°C compreende a perda de massa dos produtos hidratados resultante da reação do cimento anidro com a umidade, sendo caracterizada pela formação de C-S-H, etringita ou aluminatos. Além dos produtos hidratados a perda de massa é devido à água combinada com a gipsita, e da umidade do material. No trecho que compreende as temperaturas de 363-472°C, a perda de massa representa a água combinada com o hidróxido de cálcio, sendo estimado por cálculo estequiométrico a quantidade de 2,26%. A perda de massa que corresponde ao desprendimento de CO<sub>2</sub> ocorre para a temperatura entre 652-831°C, sendo estimado teores de 3,86% de carbonatos na forma de filler do cimento Portland.

**Tabela 4.5 Resultados da TG para o cimento Portland CP I S.**

Cimento CP I S	Perda de massa (%)	Temp. pico (°C)	Origem
98-334	0,60	141,8 e 255,8	Água adsorvida e combinada
363-472	0,55	429,7	Água combinada
652-831	1,697	778,5	CO <sub>2</sub> de carbonato
Massa residual	96,87		
Voláteis	3,13		

Os picos das curvas TG/DTG do cimento Portland são mostrados na Figura 4.6. A curva com linha contínua representa os resultados da termogravimetria (TG) indicando o percentual de perda de massa com o aumento da temperatura. A curva com linha em tracejado é a curva DTG, obtida pelo cálculo da derivada a primeira em relação à curva TG.

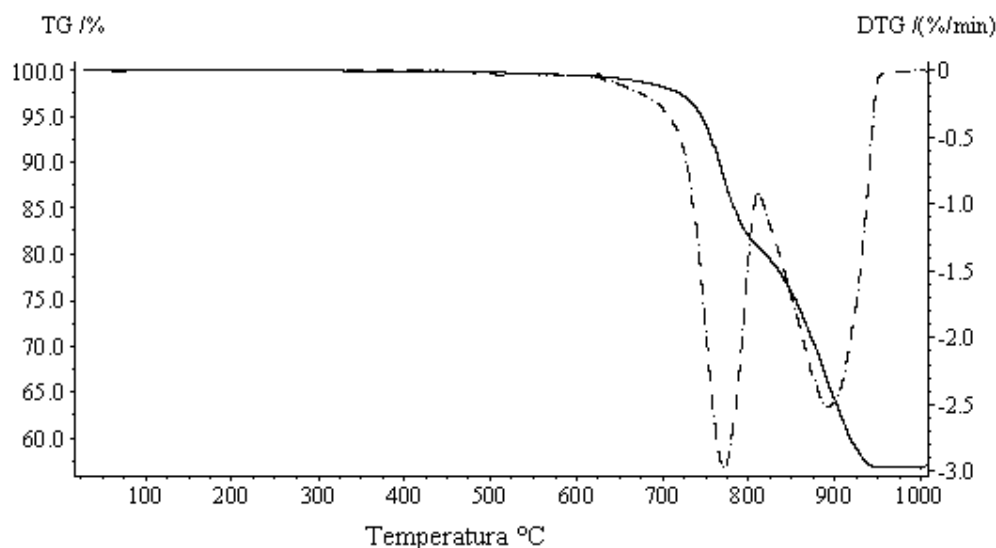


**Figura 4.6 Curvas TG/DTG do cimento Portland CP I S.**

A curva DTG do dolomito calcítico apresenta dois picos distintos conforme mostrado na Figura 4.7. O primeiro pico é devido ao desprendimento do  $\text{CO}_2$  do  $\text{MgCO}_3$  e o segundo pico do desprendimento do  $\text{CO}_2$  do  $\text{CaCO}_3$ . A perda de massa para o primeiro pico na temperatura de  $772,2^\circ\text{C}$  foi de  $18,41\%$  que corresponde a  $35,27\%$  de carbonato de magnésio, e para o segundo pico na temperatura de  $893,9^\circ\text{C}$  a perda de massa foi de  $24,11\%$  que representa  $54,84\%$  de carbonato de cálcio, Tabela 4.6. Todo o carbonato de magnésio está combinado com o carbonato de cálcio que compõe a dolomita. O teor de cálcio no dolomito varia de acordo com a origem da jazida explorada. O teor de carbonatos obtida pelo cálculo através da TG,  $90,11\%$ , está próximo com o cálculo realizado pela soma dos óxidos de cálcio e magnésio e a perda ao fogo da análise química que foi de  $90,4\%$ . A relação  $\text{CaO/MgO}$  calculada a partir dos resultados da análise química é de  $1,68$  mostrando que a amostra possui na sua composição além da dolomita a calcita, uma vez que a relação teórica é de  $1,39$ . As principais espécies químicas acessórias obtidas pela análise química foram silício, alumínio e ferro, totalizando  $9,79\%$ . A estimativa do teor de dolomita para a relação de  $1,38$  foi de  $77,08\%$  de dolomita e  $13,09\%$  de calcita, sendo mostrado no ANEXO A.

**Tabela 4.6 Resultados da TG para o dolomito calcítico.**

Dolomito calcítico	Perda de massa (%)	Temp. pico ( $^\circ\text{C}$ )	Origem
634-811	18,41	772,2	$\text{CO}_2$ do $\text{MgCO}_3$
812-959	24,11	893,9	$\text{CO}_2$ do $\text{CaCO}_3$
Massa residual	56,69		
Voláteis	43,31		



**Figura 4.7 Curvas TG/DTG do dolomito calcítico.**



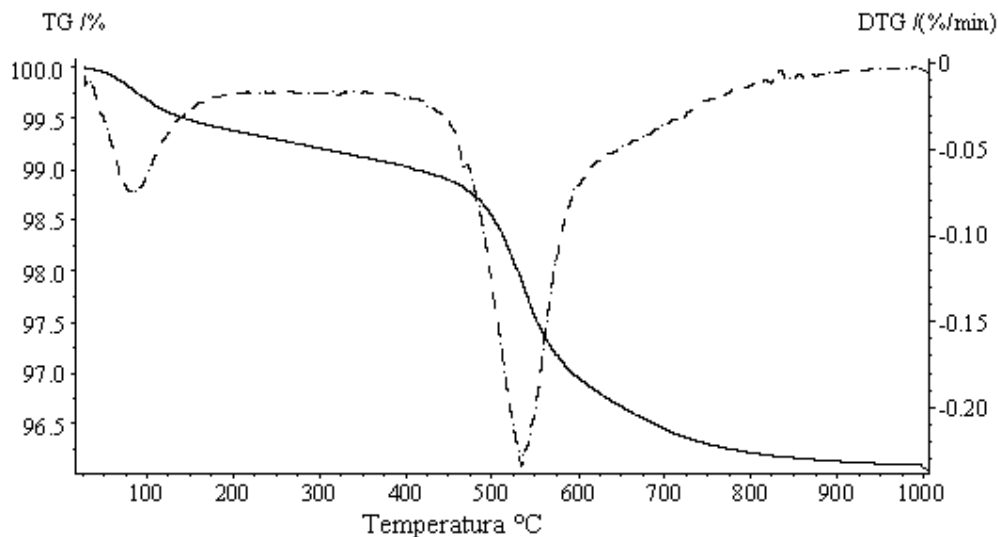
A partir dos resultados da composição química e da termogravimetria do cimento Portland e do dolomito calcítico é possível estimar a quantidade máxima de brucita formada seja pelo processo da desdolomitização do dolomito ou pela hidratação do periclásio, já que foram detectados picos de brucita na curva DTG para os compósitos sujeitos aos ciclos de molhagem e secagem em 250 e 500 ciclos.

Tomando como base a composição referência, em que foram utilizados 85% em massa de cimento Portland, 5% de fibras e 10% de filler dolomito calcítico, o potencial para a formação de brucita a partir do MgO do cimento Portland é de 7,65% em relação à massa de sólidos totais. Esse valor é obtido multiplicando o teor de 6,22% de MgO obtido pela análise química pelo fator de 1,447 obtendo 9% de hidróxido de magnésio a partir do cimento Portland, e que representa 7,65% em relação à massa total dos materiais secos. Outra hipótese de formação da brucita é a partir da desdolomitização. A estimativa de brucita formada a partir da reação de desdolomitização feita a partir dos resultados da TG é de 3,53% em relação à massa total de sólidos.

A massa residual do metacaulim foi de 96,09% sendo identificado na curva DTG um pico que corresponde à perda de água livre na temperatura de até 100°C. Já o pico para a faixa de 449 a 600°C representa a perda de massa da desidroxilação dos argilominerais remanescentes, Figura 4.8. A perda de massa para o pico dos argilominerais foi de 2,287% para a faixa de 417-644°C, Tabela 4.7, e na hipótese do material conter apenas caulim, restaria no máximo 16,39% em massa de caulim que não sofreu desidroxilação. O teor de caulim remanescente é menor que o valor estimado anteriormente já que foram encontrados traços de montmorilonita e illita no difratograma de raios X. Nesse caso 71,58% da matéria-prima empregada na calcinação para obter metacaulim sofreu desidroxilação.

**Tabela 4.7 Resultado da TG para o metacaulim.**

Metacaulim	Perda de massa (%)	Temp. pico (°C)	Origem
31-158	0,525	85	Água adsorvida
417-644	2,287	534,5	Água de constituição
Massa residual	96,09		
Voláteis	3,91		



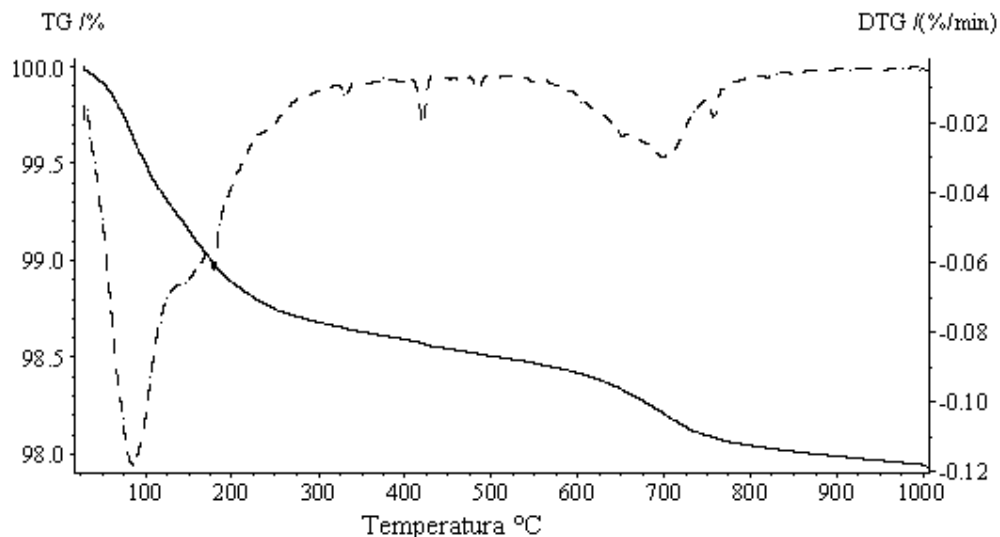
**Figura 4.8** Curvas TG/DTG do metacaulim.

A curva TG/DTG da sílica ativa é apresentada na Tabela 4.8. Conforme a Figura 4.9 a massa residual foi de 97,94% enquanto na análise química foi de 97,08%, valores esses próximos. A massa de voláteis foi de 2,06%, sendo esse valor 30% menor do que o obtido pela perda ao fogo da análise química, de 2,92%. A perda de massa para o pico na temperatura de 85,9° corresponde à perda de água livre. E a perda de massa para temperatura de pico de 698,7° corresponde à perda de massa da água combinada ou de voláteis na forma de CO<sub>2</sub> presentes como carbonatos de cálcio, potássio, sódio e magnésio.

As pozolanas metacaulim e sílica ativa se enquadram nas especificações da norma NBR 12635, quanto aos limites em porcentagem mínima de SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porcentagem máxima de SO<sub>3</sub>, perda ao fogo máximo e presença de álcalis na forma de Na<sub>2</sub>O.

**Tabela 4.8** Resultados da TG para a sílica ativa.

Sílica ativa	Perda de massa (%)	Temp. pico (°C)	Origem
29-437	1,44	85,9	Água adsorvida
528-811	0,45	698,7	
Massa residual	97,94		
Voláteis	2,06		



**Figura 4.9** Curvas TG/DTG da sílica ativa.

A atividade pozolânica foi determinada pelo ensaio Chapelle através da quantidade de hidróxido de cálcio que reagiu com 1g de amostra após a agitação de 16 horas em banho térmico na temperatura de 90°C.

Para a agitação da solução contendo cal e pozolana no banho térmico, inicialmente usaram-se barras plásticas dentro do enlermeyer. O valor da atividade para a sílica ativa medido por este procedimento foi de 408 mg CaO/g. Este valor foi considerado baixo e como os resultados da distribuição granulométrica, indicavam que a sílica ativa encontrava-se fortemente aglomerada, decidiu-se realizar novamente o ensaio com esferas de aço no interior do enlermeyer, de forma a melhorar a dispersão. Esta mudança de procedimento provocou aumento da atividade Chapelle na amostra de sílica ativa, mas não afetou o resultado do metacaulim, mostrando que a sílica ativa encontrava-se aglomerada, não sendo o caso para o metacaulim.

Os resultados dos ensaios, tanto com barras plásticas e com esferas de aço estão na Tabela 4.9. Dados de atividade do metacaulim estão dentro do intervalo do valor mínimo e máximo encontrados nas referências bibliográficas, porém está abaixo do valor de 832,7 mg CaO/g obtido no estudo de SALVADOR (1995). Essa diferença é devido ao fato da amostra com o maior valor ser obtida por processo de calcinação tipo flash feito em escala de laboratório e que possui uma eficiência maior do que o metacaulim empregado nesse estudo obtido em escala industrial.

A atividade pozolânica Chapelle para a sílica ativa está dentro dos valores encontrados na bibliografia. Vários fatores podem determinar a variação dos

resultados, consistindo principalmente quanto a metodologia adota para a execução desse ensaio. No primeiro ensaio em que o valor de Chappelle é bem inferior ao segundo ensaio com esferas, ficou evidente que as partículas de sílica encontravam-se aglomeradas. As explicações para esse fenômeno consistem da pressão capilar entre as partículas como consequência da umidade presente, e também devido a grande área específica o que proporciona maior contato entre as partículas.

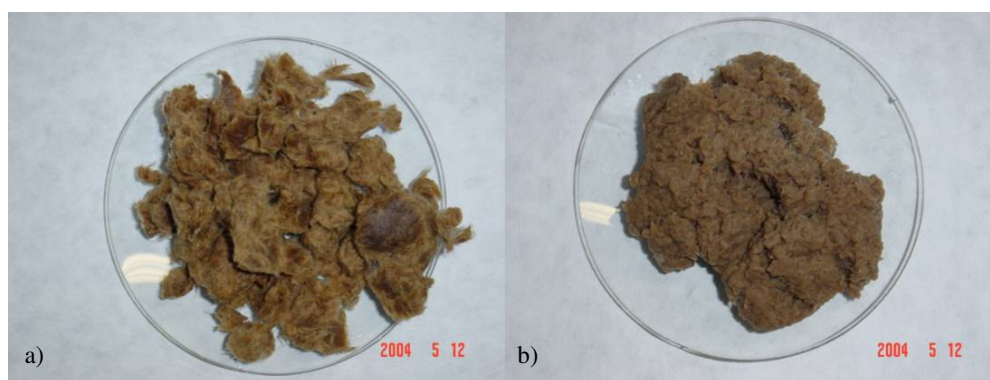
**Tabela 4.9 Atividade pozolânica Chappelle obtida com e sem esferas de aço durante mistura em banho-maria.**

Pozolana	mg CaO/ g de pozolana	
	Barras de teflon	Esferas de aço inox
Metacaulim	630	622
Sílica ativa	408	798

A fibra de celulose utilizada foi a *Pinus radiata* não branqueada Arauco e apresentou grau Schopper Riegler de 65, e umidade de 79,8%.

O aspecto antes do tratamento das fibras e após o seu refinamento em um refinador de discos<sup>14</sup> é mostrado na Figura 4.10 a) e b). A Figura 4.10 a) mostra as fibras após a polpação das aparas de celulose com seu posterior refino gerando fibras mais fibriladas e com maiores áreas superficiais, Figura 4.10 b), sendo essa característica importante para a retenção de finos no processo de fabricação dos compósitos.

A fibra de celulose utilizada possui número Kappa igual a 45 e teor de lignina de 6,37 obtido pelo método de Klason.



**Figura 4.10 a) Fibra de celulose em polpa, b) Fibra de celulose refinada.**

A fibra de PVA empregada foi a Kuraray A8 com diâmetro médio de 14 $\mu$ m, comprimento de 6mm e módulo de elasticidade de 36 GPa, dados segundo fabricante. Os resultados de DRX para a caracterização das fibras de celulose e PVA são mostrados na Figura 4.11. A fibra de celulose é um polímero natural de baixa

<sup>14</sup> Terminologias em <http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?iditem=170>

cristalinidade possuindo o pico principal no ângulo de 22,5°. E a fibra de PVA revelou estrutura bastante cristalina, com os principais picos em 16,72°; 13,75°; 19,25°; 19,67°; 22,17°; 25,2° e 10,93°.

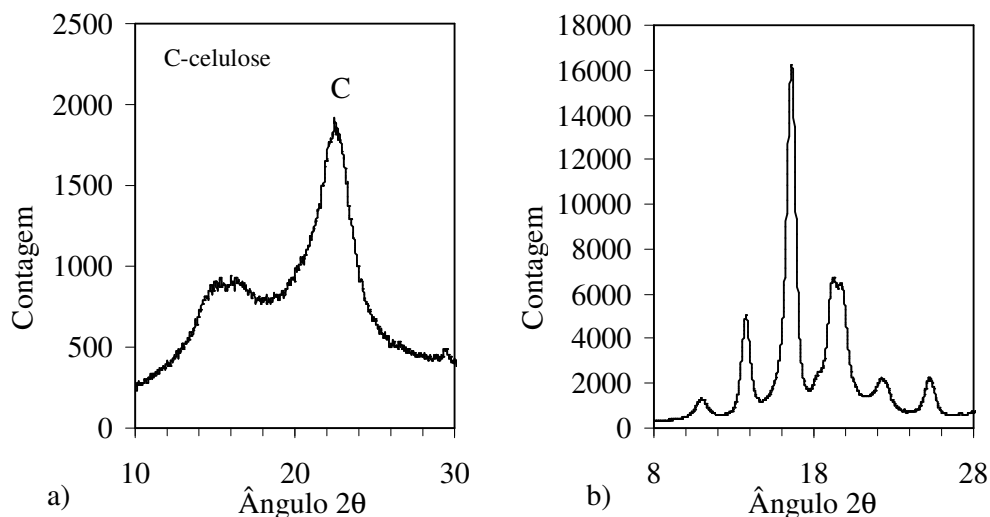


Figura 4.11 DRX da fibra de a) celulose e b) PVA.

### 4.3 Produção dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram moldados pelo processo Hatschek modificado (SAVASTANO, 2002) nas dimensões de 160 x 160 x 5 mm no laboratório de construções rurais do departamento de zootecnia e engenharia de alimentos da USP Pirassununga – SP.

Foram escolhidas 5 diferentes formulações, utilizando as pozolanas como substituição ao cimento Portland nas proporções de 5% e 15% para o metacaulim (MK) e sílica ativa (SA) mantendo constante os teores de filler em 10% e das fibras de PVA e celulose, 2 e 3 % respectivamente, conforme a Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Formulações dos compósitos de cimento-celulose-PVA, % em massa.

	Fibra PVA 6mm	Fibra celulose	Cimento	Calcário	Sílica Ativa	Metacaulim
REF	2,0	3,0	85	10	0	0
MK5	2,0	3,0	80,75	10	0	4,25
MK15	2,0	3,0	72,25	10	0	12,75
SA5	2,0	3,0	80,75	10	4,25	0
SA15	2,0	3,0	72,25	10	12,75	0

Para o preparo das pastas foi adotado o teor água/sólidos de 4,85, com o objetivo de simular a situação real do processo industrial e para facilitar a dispersão das matérias-primas antes de serem moldadas as placas. A moldagem dos corpos-de-prova foi feita na seguinte seqüência: MK15 – SA15 – SA5 – REF – MK5, definida aleatoriamente.

A mistura foi preparada em misturador com cuba e eixos independentes, Figura 4.12 a), e o procedimento de mistura adotado foi: dispersão da pozolana por uma hora e meia com 65,1% da quantidade de água total; adição de fibra de celulose dispersa no restante da água e sua mistura por 1 hora; adição de fibra de PVA em pequenas quantidades e mistura por 30 minutos; adição de pó calcário e cimento e mistura por 25 minutos. Após o término da etapa de mistura procedeu-se à moldagem de placas individuais na câmara de moldagem com a inserção de aproximadamente 1250g de suspensão para cada placa, sendo essa condição a responsável pelo controle em 5 mm da espessura de cada placa. No lançamento da suspensão na câmara, Figura 4.12 b), a água em excesso é retirada por vácuo realizado na base inferior que está conectada a um reservatório tipo barrilete e a uma bomba a vácuo. O tempo de sucção não foi fixado, deixando a válvula da câmara a vácuo aberta até que visualmente se constatava a total remoção do excedente de água.



**Figura 4.12 a) Mistura das matérias-primas, b) Sucção de água excedente.**

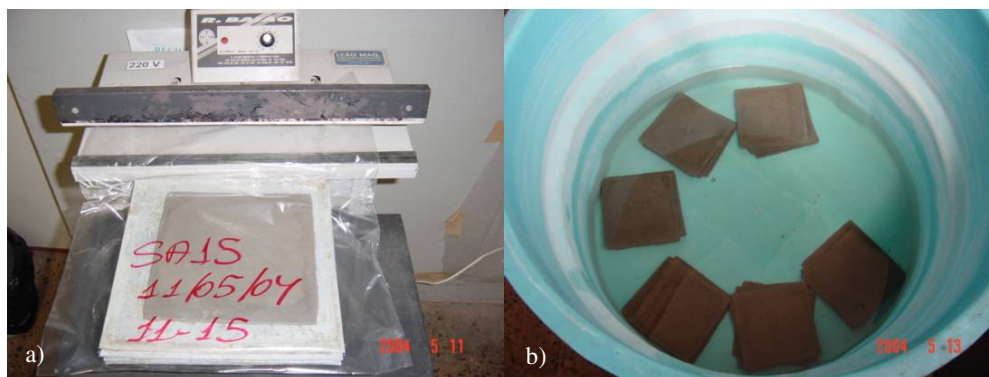
A seguir, a superfície foi uniformizada por um soquete metálico tendo também a função de compactação do compósito e retirada de possíveis bolhas de ar aprisionadas, Figura 4.13 a). Após o término da moldagem, o compósito foi disposto em uma chapa plana quadrada rígida, e na moldagem de 5 placas, o conjunto foi empilhada para serem comprimidas em prensa mecânica, Figura 4.13 b), com pressão aproximada de 3,2 MPa mantendo o carregamento por 2 minutos. Durante o

processo de prensagem a água que afluía nas laterais das placas foi retirada com ar comprimido. A pressão de 3,2 MPa foi adotada de acordo com o estudo de COUTTS e WARDEN (1990), em que utilizaram pressões crescentes de compressão para moldar placas de compósitos reforçados com fibra de celulose em quantidade de 8% em massa, com pressão variando de 0,14 MPa a 3,17 MPa obtendo resultados crescentes de resistência a flexão.



**Figura 4.13 a) Uniformização da superfície da pasta com soquete, b) Prensagem das placas.**

Foram moldadas 15 placas de cada formulação. Após a prensagem, as placas foram embaladas e lacradas em sacos plásticos para o início do processo de cura conforme a Figura 4.14 a). O tempo de cura adotado foi de dois dias em sacos plásticos e após essa idade foram imersos em água até o 28º dia, Figura 4.14 b). O corte das placas foi realizado no sétimo dia de cura produzindo corpos-de-prova nas dimensões de 160 x 40 mm. Para cada tratamento foram produzidos 10 corpos-de-prova.



**Figura 4.14 a) Cura dos corpos-de-prova em sacos plásticos, b) E cura imersa.**

Terminada a fase de cura iniciaram-se os ensaios de envelhecimento natural e de envelhecimento acelerado realizada de acordo com metodologia desenvolvida e descrita no trabalho de DIAS (2005).

#### 4.4 Ensaios de envelhecimento

Os ensaios de envelhecimento foram realizados para as cinco formulações consistindo do envelhecimento natural em exposição ao tempo, e envelhecimento acelerado em equipamento de ciclos de molhagem e secagem. Os dois métodos diferem quanto à velocidade e formação dos compostos hidratados, influenciando na evolução da porosidade da matriz e do interior das fibras de celulose com a evolução de sua durabilidade (DIAS, 2005).

Foi considerado como idade 0 ciclo para envelhecimento acelerado e idade 0 para envelhecimento natural, aos corpos-de-prova moldados após 28 dias de cura imersa em água.

##### 4.4.1 Envelhecimento natural

No envelhecimento natural 10 corpos-de-prova foram dispostos em racks de alumínio dispostos na cobertura do prédio de engenharia civil da Escola Politécnica da USP em São Paulo, Figura 4.15, integrado a rede Durar (<http://durar.pcc.usp.br>). Os corpos-de-prova foram caracterizados quanto à porosidade por imersão em água após a cura, na idade de 3 meses e em 7 meses de exposição, que compreendeu o período de junho de 2004 a janeiro de 2005. A temperatura média máxima mensal consiste de 24,8°C, umidade relativa das máximas diárias de 82,5% e mínimas diárias de 60,7%, com precipitação total mensal de 90,2 mm.



Figura 4.15 Disposição dos corpos-de-prova em rack de alumínio para envelhecimento natural.

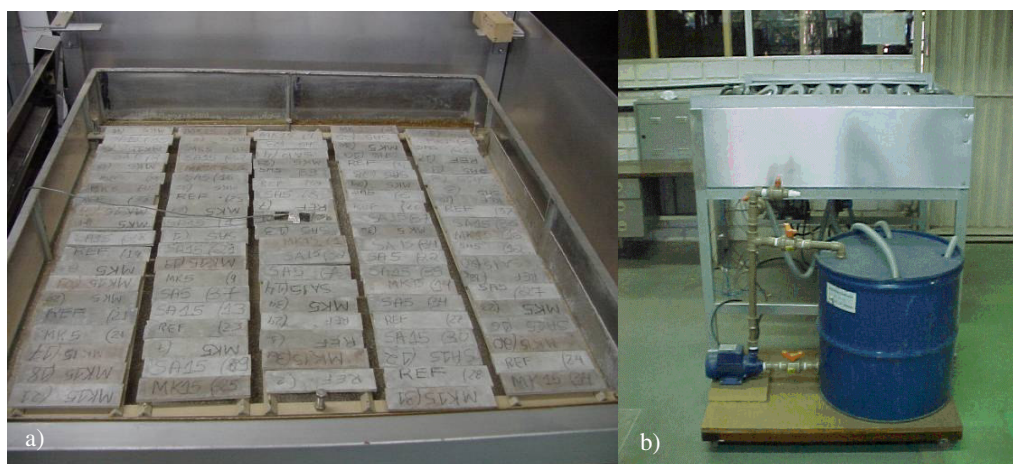


#### 4.4.2 Envelhecimento acelerado

No envelhecimento acelerado os corpos-de-prova foram submetidos a 500 ciclos de ciclos de molhagem e secagem, utilizando equipamento automático (Figura 4.16) desenvolvido no trabalho de DIAS (2005). O ciclo é definido pela ISO 9933 como o período de 2 horas e 50 minutos de molhagem e 2 horas e 50 minutos de secagem na temperatura de 70°C.

Os principais componentes do dispositivo consistem de bomba hidráulica, materiais de instalação hidráulica, resistências de potência de 1000 W e 1,2m, contator de ciclos modelo CDH 034N, termopar, temporizador, válvula solenóide, barramento e estrutura em aço para cobertura.

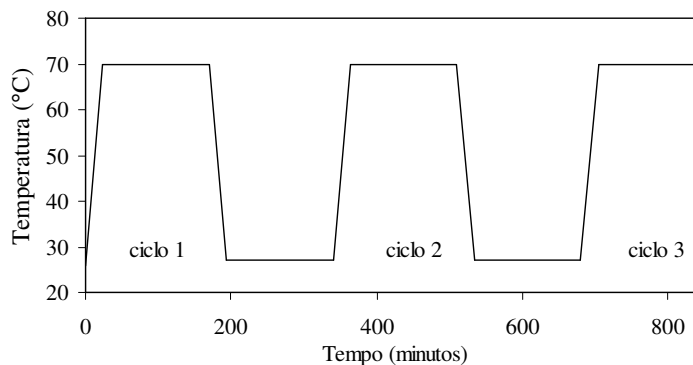
O início do ciclo se dá com o enchimento do reservatório até a altura do vertedor para o ciclo de molhagem, sendo necessário aproximadamente 2,4 minutos. Após 170 minutos de imersão a válvula solenóide é aberta para o escoamento de toda a água e simultaneamente as resistências elétricas são acionadas dando início ao ciclo de secagem. O termopar foi fixado em um dos corpos-de-prova na superfície superior seca para manter a temperatura em 70°C no regime de secagem.



**Figura 4.16 Envelhecimento acelerado a) Disposição dos corpos-de-prova no equipamento b) Ensaio cíclico de molhagem e secagem.**

O tempo necessário para atingir a temperatura de 70°C foi de 23,5 minutos estando nesta temperatura até completar 170 minutos (2 horas e 50 minutos). Após esse período o contador digital registra um ciclo e novamente a bomba hidráulica é acionada. A Figura 4.17 mostra esquematicamente a evolução da temperatura ao longo do tempo durante os ciclos de molhagem e secagem medida na porção superior do corpo-de-prova. Quando o ciclo de molhagem é reiniciado, a temperatura do

corpo-de-prova (porção inferior) se iguala à da água quando atinge o nível do vertedor. Nesse momento a temperatura registrada pelo termopar na porção superior do CP é de 59°C aproximadamente.



**Figura 4.17** Evolução da temperatura ao longo do tempo em ciclo de molhagem e secagem.

#### 4.5 Métodos de ensaio

A área específica foi medida por BET através do equipamento Micromeritics ASAP 2010.

A densidade foi determinada por picnometria a gás Hélio pelo aparelho Quantachrome Multipycnometer que utiliza a Lei de Boyle.

Para a determinação da distribuição granulométrica das partículas foi utilizado o granulômetro a LASER - MALVERN Microplus. Os parâmetros para a realização do ensaio de granulometria a laser são mostrados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11** Parâmetros de análise dos ensaios de granulometria a laser.

	Meio de dispersão	Dispersante	Tempo no ultra-som
Cimento CP I S	Álcool isopropílico	-	1 minuto
Pó calcário	Álcool isopropílico	-	1 minuto
Metacaulim	Água deionizada	Calgon *	1 minuto
Sílica ativa	Água deionizada	Calgon	1 minuto

\* Calgon = hexametáfosfato de sódio a 4,4%.

A análise química foi realizada por fluorescência de raios X para a determinação quantitativa da composição química em óxidos (PANanalytical Magix Pro).

A atividade pozolânica foi medida pelo método Chapelle, sendo descrito previamente no item 2.4.1.1.

A difração de raios X foi realizada em equipamento da marca PHILIPS Mod. MPD 1880 para as matérias-primas e para os compósitos sujeitos ao envelhecimento

acelerado. As condições de ensaio para a realização do ensaio de difração de raios X foram as seguintes:

Equipamento .....	MPD 1880
Tubo .....	Cobre
Varredura .....	Contínuo
KV/mA tubo .....	40 – 40
Ângulo inicial .....	2,5
Ângulo final .....	70
Tamanho do passo .....	0,02
Tempo .....	1s

Os difratogramas de raios X foram interpretados utilizando o software X'Pert HighScore V. 1.0b. O procedimento consistiu do tratamento do difratograma pela suavização da curva utilizando a opção polinomial cúbico na escala 7, seguida da procura automática pelos picos cristalinos. A análise das fases cristalinas foi feita com base na bibliografia consultada (LEA, 1971; Highway Research Board, 1972; KANTRO, 1960).

O equipamento utilizado nos ensaios de análise térmica foi a termobalança marca Netzsch TG 209. O ensaio de termogravimetria foi realizado em ambiente com gás nitrogênio, sendo a taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram aquecidas de 30°C a 1000°C, em cadinho de alumina e com quantidade de amostra em torno de 1000 mg. A análise dos resultados foi realizada através do software NETZSCH Proteus – Thermal Analysis – Version 4.2.1. Através dos picos da curva da derivada primeira obtida a partir da curva termogravimétrica, foi possível delimitar quantitativamente o trecho correspondente à perda de massa de um determinado composto químico. Com isso obtiveram-se valores das perdas de massa e através de cálculos estequiométricos foi possível estimar a quantidade de cada composto químico da amostra analisada. A suavização da curva foi feita utilizando a escala 6.

A porosidade aparente foi determinada conforme a ASTM C 948-81 sendo através das massas seca, saturada e submersa em balança marca Marte modelo AS5500. O procedimento de ensaio consistiu em secar os corpos-de-prova por período de 24 horas com seu resfriamento em dessecador obtendo o valor da massa seca. Logo em seguida os corpos-de-prova foram submersos em água por período mínimo de 24 horas. A massa submersa foi determinada com a inserção dos corpos-de-prova saturados dentro de uma cesta vazada fixada na superfície inferior da balança. Após a retirada do excesso de água com um pano úmido mediu-se a massa saturada. O

cálculo para a determinação da porosidade segundo o princípio de Arquimedes é mostrado na Equação 4.1.

$$\text{Porosidade (\%)} = (\text{Msat} - \text{Mseca}) / (\text{Msat} - \text{Msub}) \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Em que,

Msat – massa do corpo-de-prova saturado após no mínimo 24 horas em água.

Mseca – massa do corpo-de-prova seco após 24 horas em estufa ventilada na temperatura de 70°C.

Msub – massa do corpo-de-prova que foi saturado 24 horas em água, e que foi medida sua massa submersa em água.

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada para corpos-de-prova das 5 formulações estudadas secas em estufa ventilada na temperatura de 70°C. A massa total da amostra inserida no penetrômetro foi entre 1,2 a 1,9g. O ensaio é realizado em uma câmara de alta e em outra de baixa pressão. A estimativa da distribuição de poros em uma amostra é feita a partir da equação de Washburn em que considera os poros de formato cilíndrico, igualmente acessíveis pela superfície externa da amostra. O diâmetro do poro é calculado pela Equação 4.2.

$$d = -4g\cos\theta/P \quad \text{Equação 4.2}$$

sendo  $d$  o diâmetro do cilindro em que ocorre a intrusão do mercúrio,  $g$  a tensão superficial do mercúrio,  $\theta$  o ângulo de contato do mercúrio no sólido e  $P$  a pressão aplicada.

Os parâmetros utilizados no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foram:

Ângulo de contato 130°.

Tensão superficial do mercúrio 485 dynes/cm.

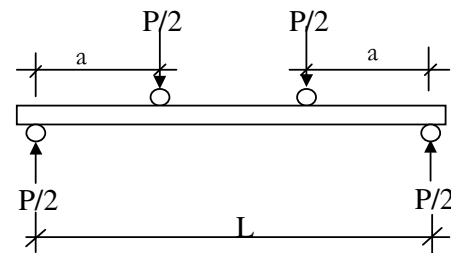
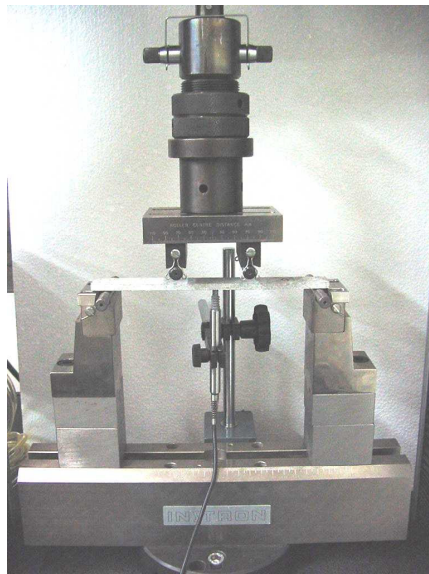
O procedimento padrão adotado para a preparação das amostras para os ensaios de DRX, TG e PIM a partir dos corpos-de-prova rompidos no ensaio de tração na flexão, consistiu da secagem dos corpos-de-prova de cada formulação de uma determinada idade em estufa ventilada marca FANEM MOD. 320 na temperatura de 70°C por período mínimo de 24 horas e em seguidas resfriadas em dessecador. Os compósitos foram cortados nas posições que não possuíam fissuras resultantes do ensaio de tração na flexão. Foram escolhidas aleatoriamente pequenos pedaços dos compósitos para o ensaio de PIM e alguns pedaços foram moídos em almofariz até serem totalmente pulverizadas, obtendo um pó utilizado nos ensaios de

termogravimetria e difração de raios X. Não foi feito um controle da granulometria do pó para preservar na amostra as fibras utilizadas nos compósitos.

Nas idades de 0, 250 e 500 ciclos 10 corpos-de-prova foram submetidos ao ensaio de tração na flexão com determinação do módulo de ruptura (MOR), tensão no limite de proporcionalidade, tensão limite de proporcionalidade, módulo de elasticidade e tenacidade específica total. Os corpos-de-prova foram ensaiados na condição saturada, ficando previamente imersos por um período mínimo de 24 horas. Foi escolhida essa situação, pois é a pior condição de ensaio (BENTUR e MINDESS, 1990).

O equipamento utilizado no ensaio mecânico foi a prensa universal Instron 5569. Os dados obtidos com o ensaio de flexão foram à flecha (mm) medida por um LVDT com comprimento base de 5 mm posicionado no centro e abaixo do corpo-de-prova com suas respectivas cargas (N).

A velocidade de carregamento foi de 1,5 mm/min e a célula de carga de capacidade de 1kN. Foi utilizado o método de 4 pontos com distância entre apoios de 135 mm, e distância entre os cutelos de apoio superior de 45 mm, Figura 4.18.



**Figura 4.18** Ensaio de flexão em quatro pontos com medida da flecha utilizando o LVDT (DIAS, 2005).

O módulo de ruptura é determinado com a expressão dada pela Equação 4.3 conforme a ASTM C947-99:

$$MOR = \frac{PL}{be^2}$$

**Equação 4.3**

Em que,

P – Carga de ruptura;

L – Distância entre apoios;

b – Largura do corpo de prova;

e – Espessura do corpo de prova;

$\delta$  – Equação da flexa no vão central.

O módulo de elasticidade é obtido da equação da flecha no vão central em função da força aplicada, Equação 4.4.

$$\delta = \frac{Pa}{48EI} (3L^2 - 4a^2) \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo  $a = L/3$ , tem-se a Equação 4.5:

$$\delta = \frac{23PL^3}{1296EI} \quad \text{Equação 4.5}$$

Isolando-se o módulo de elasticidade, tem-se a Equação 4.6:

$$E = \frac{23L^3}{1296I} \left( \frac{P}{\delta} \right) \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde  $P/\delta$  é o coeficiente da reta obtida da curva P x d (Força x flecha) no trecho elástico, considerando que o deslocamento da face inferior se dá de forma paralela à linha neutra e I o momento de inércia igual a  $be^3/12$ .

A tenacidade específica do compósito foi obtida pela energia de fratura, determinada pela integração da área sob a curva Força x Flecha resultante do ensaio de flexão, até o ponto de redução de 50% na força máxima aplicada, dividida pela área da seção transversal dos corpos-de-prova (SAVASTANO et al, 2002).

Um acompanhamento qualitativo da integridade das superfícies foi feito nos corpos-de-prova ensaiados no envelhecimento natural nas idades 0, 3 e após 7 meses e para o envelhecimento acelerado em 0, 250 e 500 ciclos. A análise utilizou uma lupa óptica (ZEISS Steni 2000-C) com aumento de 32x. A observação de toda a extensão das duas faces permitiu verificar o grau de distribuição das fibras e a integridade do material após os regimes de envelhecimento. Para medir a distância média das fissuras foi utilizado o software Image Pro-Plus 4.0.

A caracterização das fibras de celulose consistiu na determinação do grau de refino SR Schopper Riegler de acordo com a NBR 14031. A norma citada mede a resistência à drenagem de suspensões aquosas que contêm fibra de celulose através do aparelho Schopper Riegler. O processo de preparação das fibras de celulose para a

determinação do grau SR (Schopper Riegler) consistiu na diluição da celulose em água na concentração de 10~20 g/l com homogeneização em tanque com um misturador mecânico. Após 30 minutos de homogeneização foi retirada uma alíquota de solução que continha 3g de celulose dissolvida em água para serem ensaiadas no aparelho Schopper Riegler.

A metodologia de ensaio para a obtenção do teor de lignina pelo número Kappa é descrita na norma NBRIS 0302.

## 5 ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS

### 5.1 Difração de raios X

Na interpretação dos difratogramas foi utilizado como base de referência o banco de dados do software X-Pert sendo mostrados os códigos das fichas de acordo com o ICDD (The International Centre for Diffraction Data), o livro LEA (1971), a referência KANTRO (1960) e o guia sobre produtos hidratados de cimento Portland do Highway Reseach Board (1972). As listas com as distâncias interplanares dos compostos com suas respectivas identificações e referências encontram-se no ANEXO A.

A Figura 5.1 ilustra os difratogramas dos produtos hidratados ao longo dos ciclos de molhagem e secagem da formulação Referência. Após o início da hidratação do cimento e ao longo dos ciclos de molhagem e secagem os principais picos característicos são do hidróxido de cálcio, C-S-H, calcita, dolomita e compostos do cimento anidro. Picos sobrepostos aos anteriormente citados ou de menores intensidades consistiram do monocarboaluminato de cálcio hidratado, monossulfatoaluminato de cálcio hidratado, periclásio, hidrotalcita, hidrogranada e etringita. Os picos de dolomita e calcita são característico do filler dolomito utilizado em teores de 10%, sendo estimados a partir da TG em até 7,44% na forma de dolomita em relação à massa total da amostra analisada. Picos de brucita foram de difícil identificação, possuindo baixa intensidade nos ângulos  $2\theta$  18,71°, 38,06° e 50,75° já que o teor máximo estimado pelo resultado da TG consistiu em 6,48% em 500 ciclos para a formulação Referência. Apesar da interpretação quantitativa por DRX ser uma estimativa, foi observado um aumento no pico da brucita para o ângulo  $2\theta$  de 18,5° em 524% de 0 para 500 ciclos e redução de 60% para o pico de periclásio no ângulo  $2\theta$  de 62°, ANEXO A (Tabela A4).

Os difratogramas das formulações MK5 e SA5 (substituição de 5% do cimento Portland por metacaulim e sílica ativa) são mostrados na Figura 5.2 e Figura 5.3. A identificação dos picos cristalinos foi semelhante à da formulação Referência diferindo quanto à quantidade e velocidade na diminuição dos picos de portlandita, decorrente da reação pozolânica.



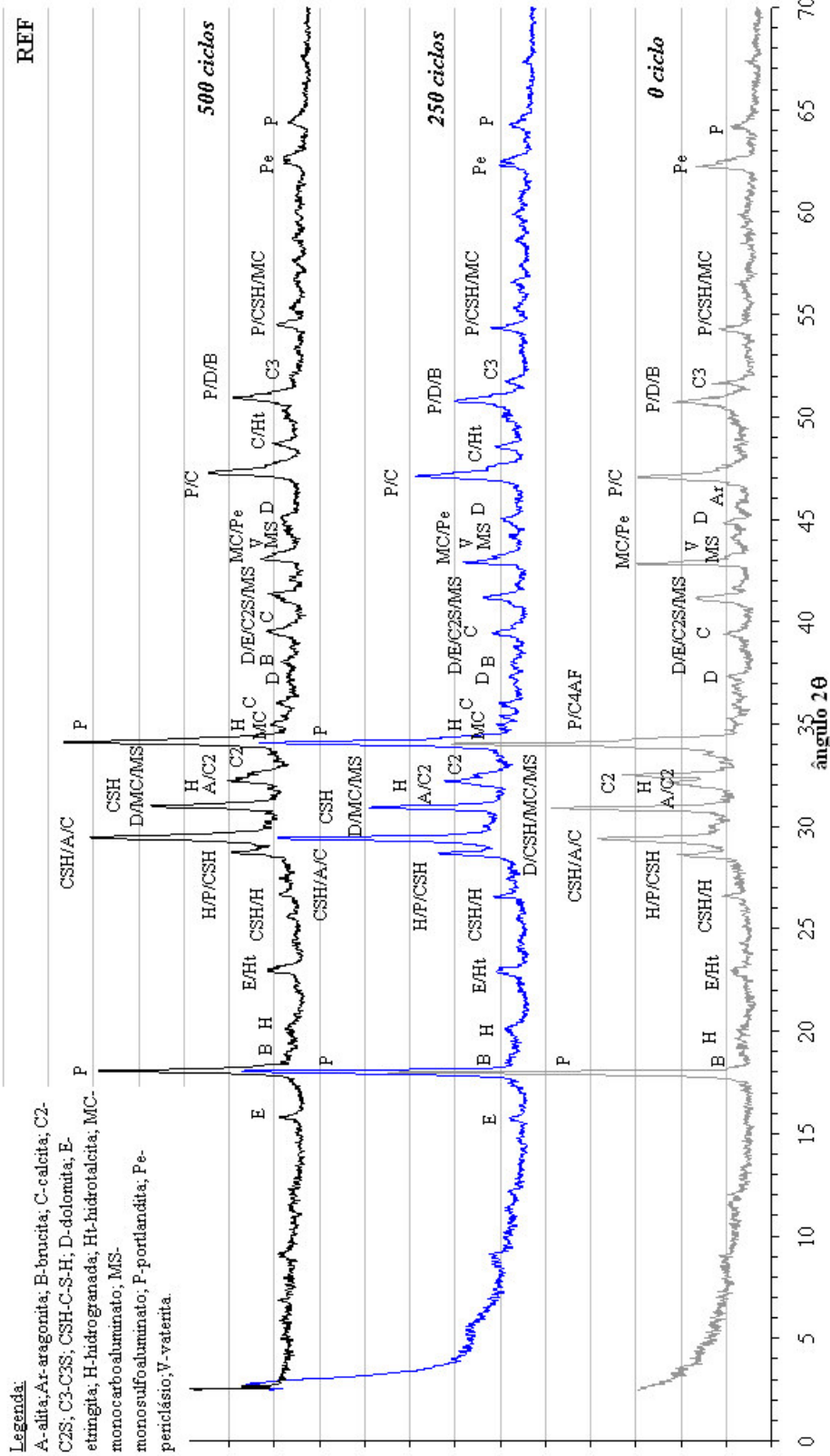


Figura 5.1 DRX da formulação Referência para as idades 0, 250 e 500 ciclos.

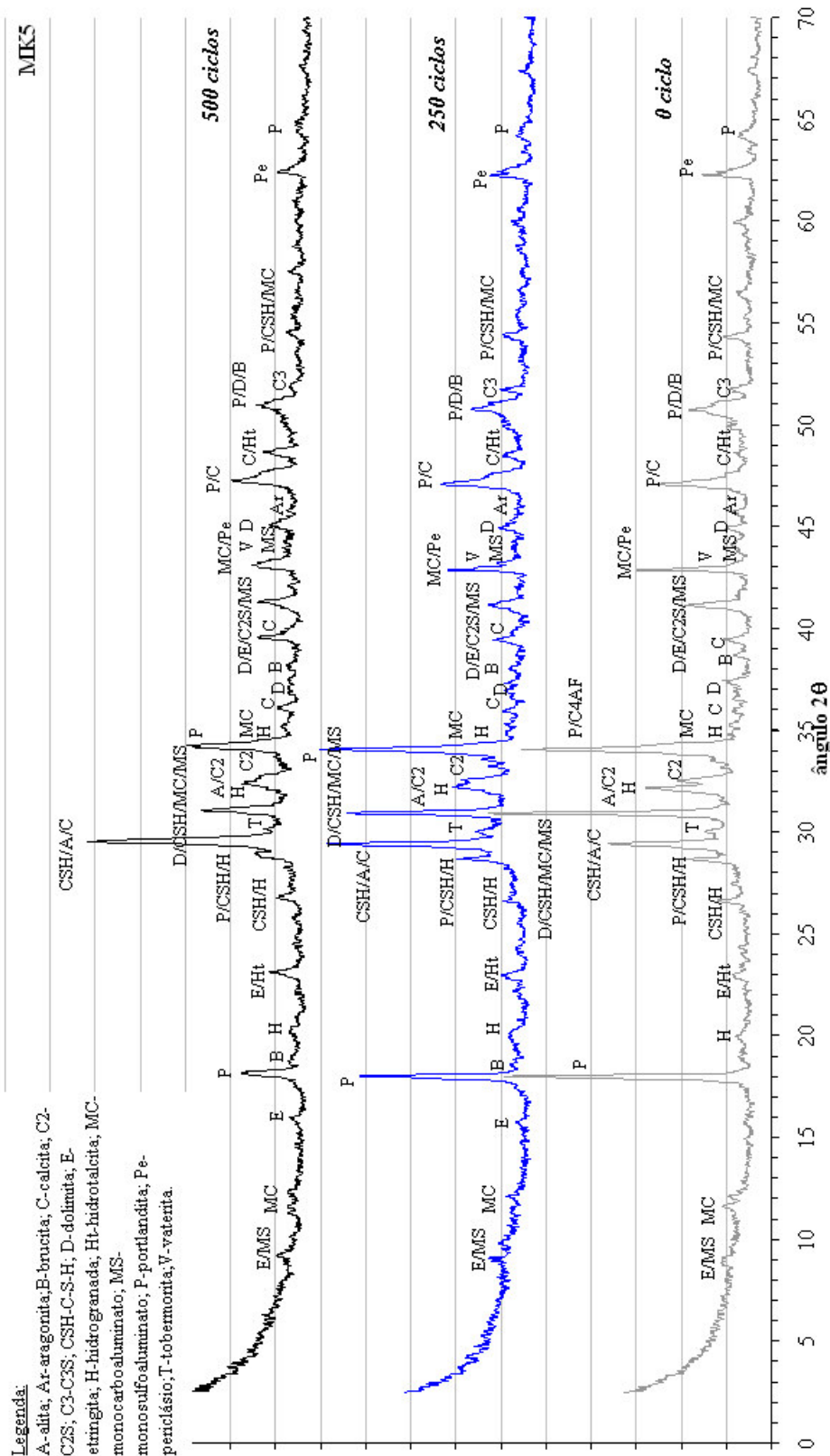


Figura 5.2 DRX da formulação MK5 para as idades de 0, 250 e 500 ciclos.

Legenda:

A-alita, Ar-aragonita, B-brucita, C-calcita, C2-C2S, C3-C3S, CSH, C-S-H; D-dolomita, E-estringita, H-hidrogranada, Ht-Hidrotalcita, MC-monocarbalouminato, MS-monossulfatoaluminato, P-portlandita, Fe-periclásio, V-vaterita.

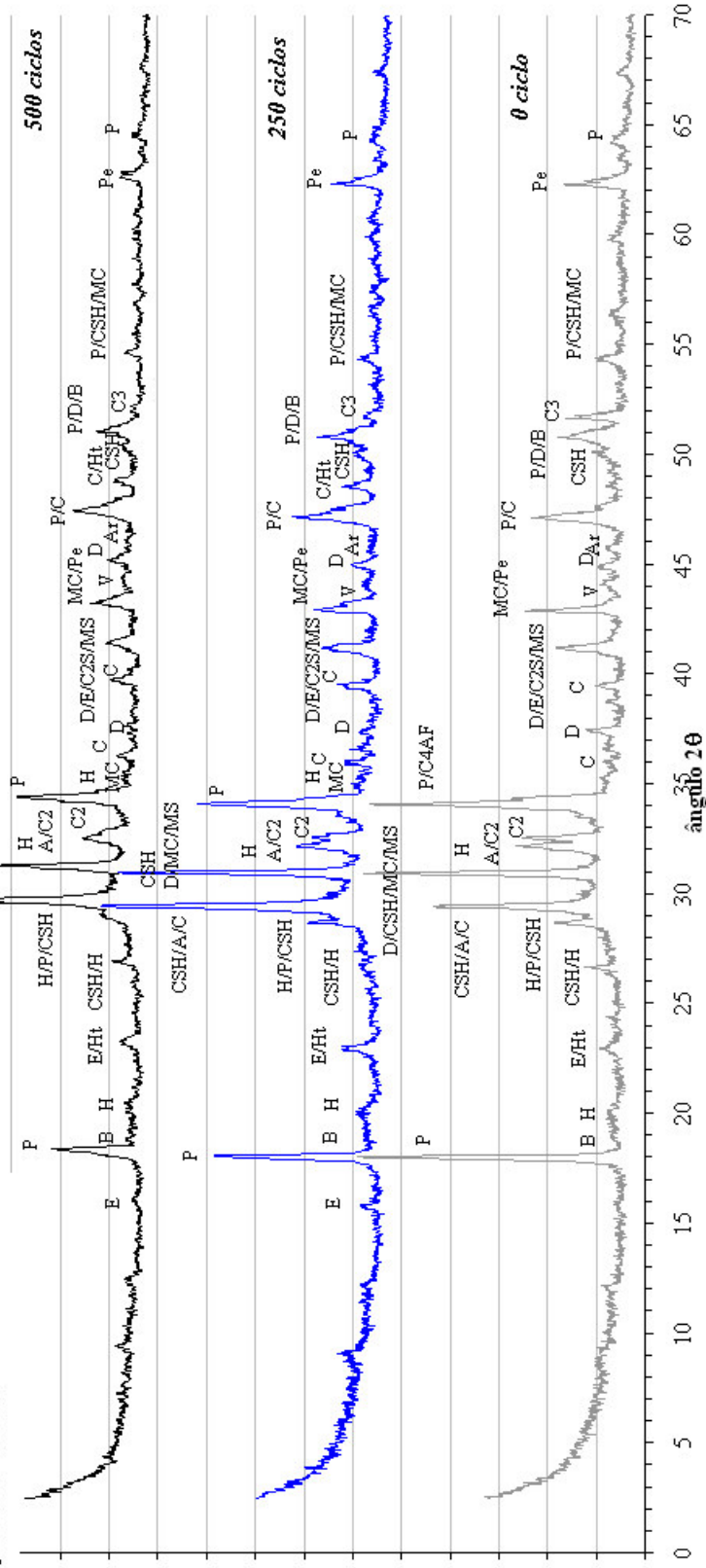


Figura 5.3 DRX da formulação SAS para as idades de 0, 250 e 500 ciclos.

Os difratogramas da formulação MK15 são mostrados na Figura 5.4. Os produtos da reação pozolânica como a gelenita<sup>15</sup>, hidrogranada e catoita<sup>16</sup> em pastas de cimento hidratado são difíceis de serem identificados devido à sobreposição de picos. No trabalho de ZAMPIERI (1993) em que foram estudadas pastas hidratadas de pozolanas com cimento, a detecção de  $C_2ASH_8$  ocorreu para adições de 30% e 60% de metacaulim, sendo também identificados nesse estudo picos de etringita, monosulfoaluminato, portlandita, C-S-H e carbonato de cálcio.

Para substituições de 15% de sílica ativa, Figura 5.5, houve grande consumo de portlandita durante o período de cura imersa se comparada com as outras formulações. Houve redução contínua dos picos até o 500º ciclo, restando ainda pequenos teores de hidróxido de cálcio.

As pozolanas e as fibras de celulose e PVA não foram detectadas nos difratogramas dos compósitos.

As informações dos picos identificados de todos os difratogramas encontram em Tabelas do Anexo A, mostrando o ângulo do pico, a distância interplanar e a altura do pico em intensidade. As variações decorrentes de um pico para outro de diferentes difratogramas é devido ao regime de envelhecimento adotado, o qual afeta diretamente na estrutura cristalina dos compostos formados e na sua posterior identificação, ocorrendo em alguns casos um pequeno deslocamento dos picos.

A partir dos resultados dos picos identificados no programa X'Pert, são gerados tabelas com as informações ângulo  $2\theta$ , distância interplanar e intensidade do pico na unidade cts (contagens por segundo). A comparação é feita pela observação do aumento ou diminuição da intensidade do pico.

---

<sup>15</sup> PDF 09-0216. Fórmula empírica  $Al_2Ca_2O_7Si$ ; Fórmula química  $Ca_2Al_2SiO_7$ .

<sup>16</sup> PDF 24-0217. Fórmula empírica  $Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$ ; Fórmula química  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ .

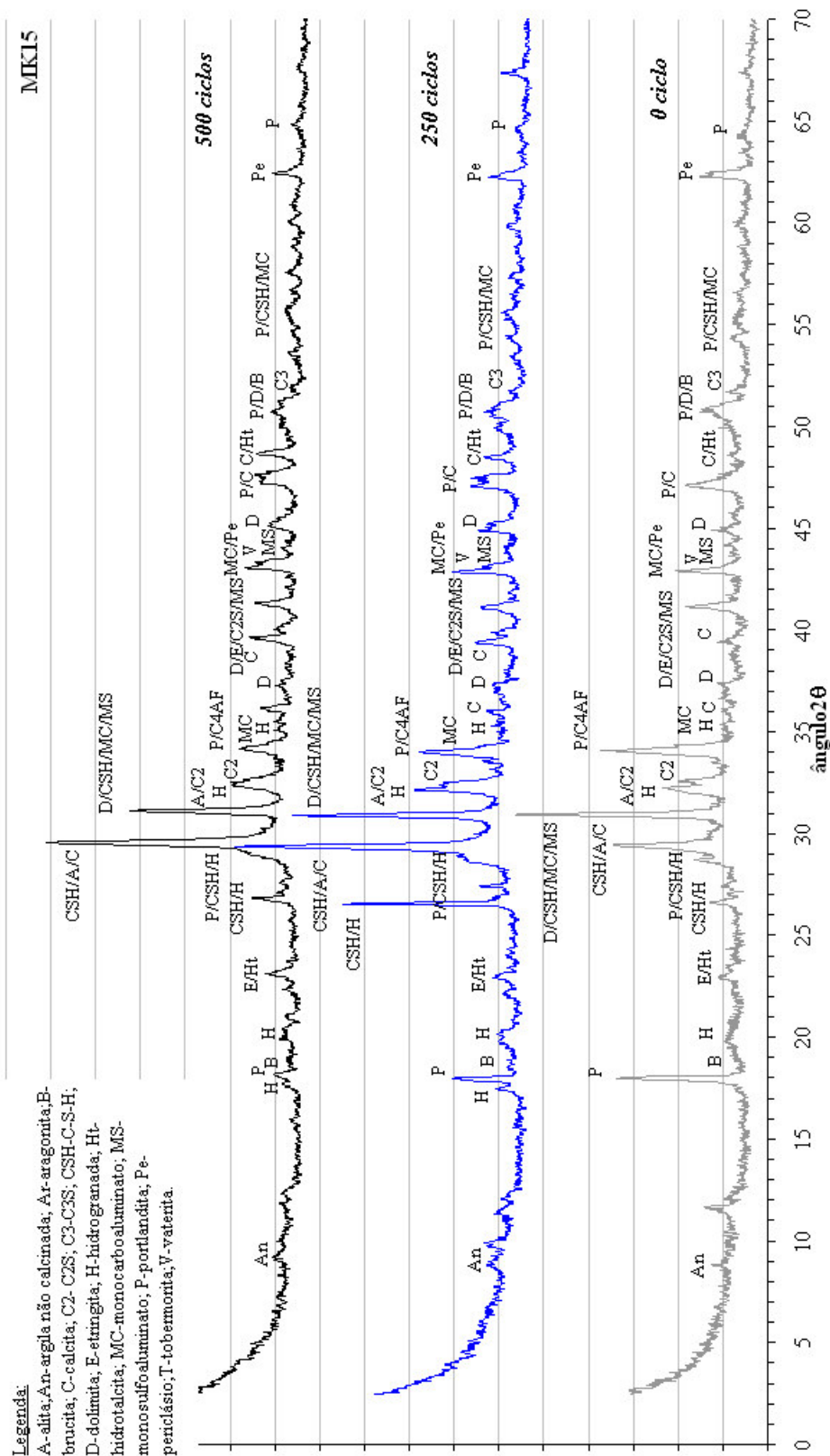
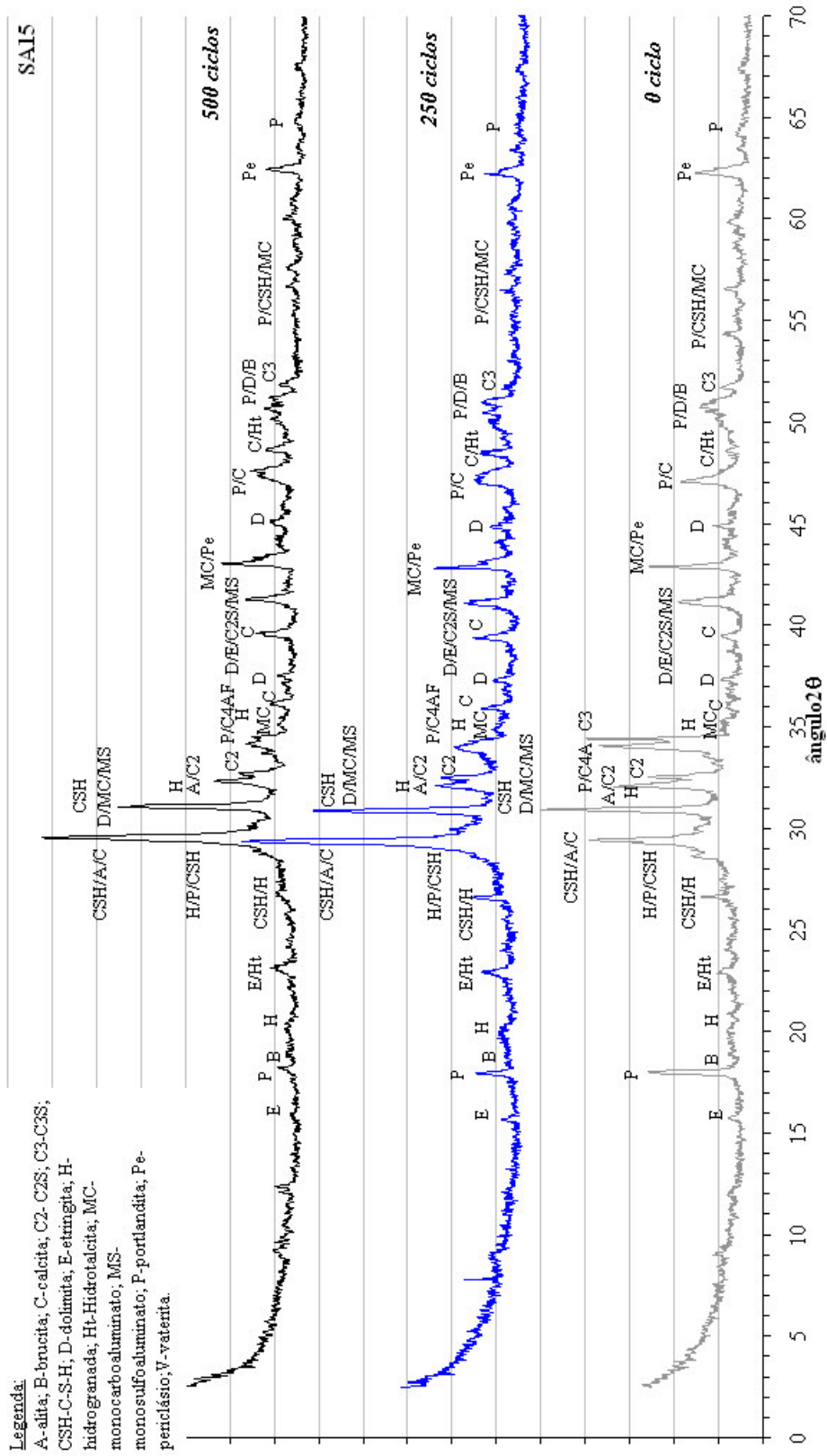


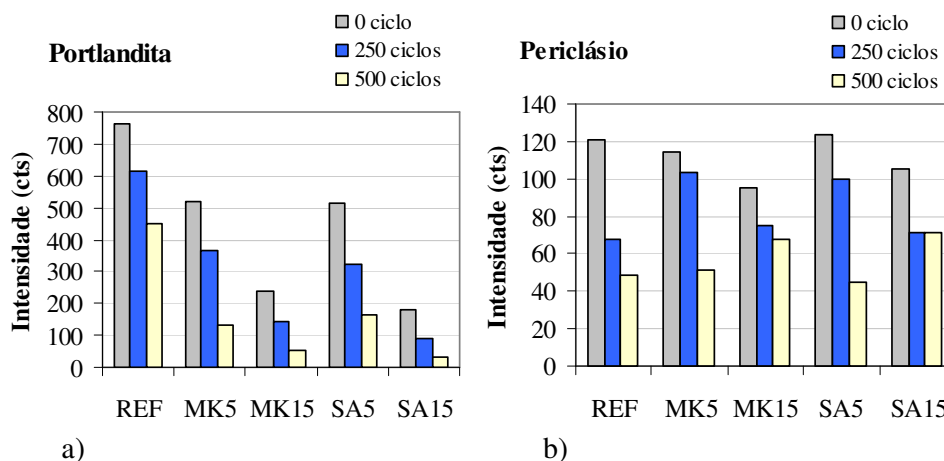
Figura 5.4 DRX da formulação MK15 para as idades 0, 250 e 500 ciclos.



**Figura 5.5** DRX da formulação SA15 para as idades de 0, 250 e 500 ciclos.

A utilização de pozolanas foi efetiva no consumo de hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento Portland com a redução dos picos da portlandita ao longo dos ciclos de molhagem e secagem. Para a formulação Referência a redução da intensidade do pico da portlandita ocorreu devido ao efeito da carbonatação com formação de carbonatos mal cristalizados como a vaterita e a aragonita. Foi constatado que substituições de 5% de pozolanas (metacaulim e sílica ativa) possuem uma taxa de consumo de hidróxido de cálcio em torno de 30% de 0 para 500 ciclos, enquanto substituições de 15% reduzem em 40%, comparação realizada para o ângulo  $2\theta$  de  $18^\circ$ , Figura 5.6 a).

A diminuição do periclásio detectado nos compósitos sofre redução em todas as formulações estudadas. A análise individual do pico no ângulo  $2\theta$   $62^\circ$  sofre redução de até 41% para a formulação REF conforme a Figura 5.6 b). As análises individuais da brucita e hidrotalcita não foram realizadas, devido a sobreposição de picos por outros compostos.



**Figura 5.6** Evolução da intensidade dos picos individuais em compósitos, para: a) Portlandita ângulo  $2\theta$   $18^\circ$ , b) Periclásio ângulo  $2\theta$   $62^\circ$ .

## 5.2 Análise termogravimétrica

A análise térmica para os compósitos foi realizada para as idades de 0, 250 e 500 ciclos, com o objetivo de acompanhar o desenvolvimento dos produtos da hidratação, incluindo a reação pozolânica além de outros processos de transformação, como a carbonatação.

A utilização do termo *perda de massa* refere-se a uma medida em porcentagem em relação à massa inicial da amostra obtida pelo ensaio de termogravimetria, com o auxílio da curva da derivada primeira DTG. A perda de massa para um determinado pico de um composto químico são obtidas para faixas de temperatura que variaram de acordo com cada curva DTG analisada, e que compreende o início e fim em que ocorre um determinado evento.

Os picos para a DTG são mostrados em faixas de temperatura que podem estar sobrepostos ficando difícil a separação e a quantificação de cada composto hidratado. Além disso, a etringita, o C-S-H e fases aluminato possuem perda de massa contínua até temperaturas em torno de 400°C. A identificação dos principais compostos em relação aos picos obtidos pela DTG adotados neste estudo são mostrados para as seguintes faixas de temperaturas (RAMACHANDRAN, 1969; ZAMPIERI, 1993):

- 90-100 °C: etringita.
- 138-144 °C: C-S-H e gipsita. Pico sobreposto do  $C_2ASH_8$  na temperatura de 160°C.
- 189-193 °C:  $C_4AH_{13}$ , carboaluminato, monosulfoaluminato.
- 247-262 °C: Hidrogranada e possível presença de PVA.
- 356-359 °C: Fibra de celulose.
- 388-396 °C: Hidróxido de magnésio.
- 405-418 °C: Fibra de PVA.
- 472-486 °C: Hidróxido de cálcio.
- 754-763 °C: Carbonato de magnésio, ou carbonatos de cálcio mal cristalizados na forma de vaterita ou aragonita.
- 821-841 °C: Carbonato de cálcio.

Os resultados de perda de massa são expressos em função da massa de não voláteis, sendo o quociente da perda de massa real obtida no ensaio de termogravimetria pela massa residual, Equação 5.1. Esse procedimento facilita a comparação da quantidade



de produtos formados ao longo da hidratação, já que a massa residual final tende a variar de acordo com cada formulação.

$$PM_n = PM / MR \quad \text{Equação 5.1}$$

Em que,

PM<sub>n</sub> – Perda de Massa na base de não voláteis;

PM – Perda de Massa obtido pela curva DTG;

MR – Massa Residual.

Em todas as tabelas de perda de massa na base de não voláteis mostradas a seguir, a segunda coluna representa a faixa que contempla o intervalo de medida da perda de massa para um determinado composto. Esse valor varia de acordo com cada resultado, possuindo um deslocamento dependendo da amostra analisada. A terceira coluna indica a temperatura do pico com seu intervalo de variação da curva DTG. E os valores mostrados na tabela consistem da perda de massa na base de não voláteis.

A Tabela 5.1 resume os resultados obtidos através das curvas de DTG para cada formulação na idade de 0 ciclo. Até o 28º dia de cura as formulações Referência e MK5 apresentaram comportamento semelhante quanto à formação dos produtos hidratados, conforme mostrado na Figura 5.7 e Figura 5.8.

Para as formulações com metacaulim houve a formação da fase aluminato de cálcio hidratado com o aparecimento do pico na temperatura de 189-193°C. A estimativa pelo cálculo estequiométrico de cada composto hidratado não pode ser feita uma vez que os picos estão sobrepostos.

As composições com metacaulim apresentaram maiores teores de produtos hidratados, porém formulações com sílica ativa foram mais efetivas no consumo de hidróxido de cálcio ao longo dos ciclos de envelhecimento.

Os resultados de perda de massa na idade de 250 ciclos são apresentados na Tabela 5.2. Houve maior redução dos compostos hidratados para as formulações REF e MK5 resultado da carbonatação da pasta conforme mostrados na Figura 5.9 e Figura 5.10. A partir de 250 ciclos as composições com substituições de 15% de pozolanas mostraram um aumento do pico na temperatura de 754-763°C, evidenciando uma maior formação de carbonatos mal cristalizados resultantes da carbonatação. As perdas de massa para todos os compósitos após 500 ciclos é apresentado na Tabela 5.3. E as curvas TG/DTG para formulações com substituições de 5% e 15% estão na Figura 5.11 e Figura 5.12.

Tabela 5.1 Perda de massa na base de não voláteis (%) para compósitos em 0 ciclo.

Fase	Faixa°C	T °C	REF	MK5	MK15	SA5	SA15
CSH + Etringita	28-226	138-144	9,82	6,74	6,47	7,78	9,54
Aluminatos de cálcio		189-193	-	3,62	4,25	-	-
Hidrogranada + PVA	226-335	247-262	5,39	5,36	5,44	4,82	4,48
Celulose	335-366	356-359	1,58	2,06	1,83	1,57	1,48
Brucita	366-424	388-396	-	-	-	-	-
PVA	424-438	405-418	1,52	1,61	1,63	1,35	1,35
Hidróxido de cálcio	438-600	472-486	5,00	4,21	3,56	3,82	3,06
<b>Água hidratação + fibras</b>			<b>23,31</b>	<b>23,6</b>	<b>23,18</b>	<b>19,34</b>	<b>19,91</b>
Carbonatos	600-775	754-763	4,96	5,10	5,19	4,41	4,96
Carbonatos	775-968	821-841	9,33	8,83	6,87	7,41	6,01
<b>Total de carbonatos</b>			<b>14,29</b>	<b>13,93</b>	<b>12,06</b>	<b>11,82</b>	<b>10,97</b>
		Residual	72,60	72,70	73,40	76,20	76,20

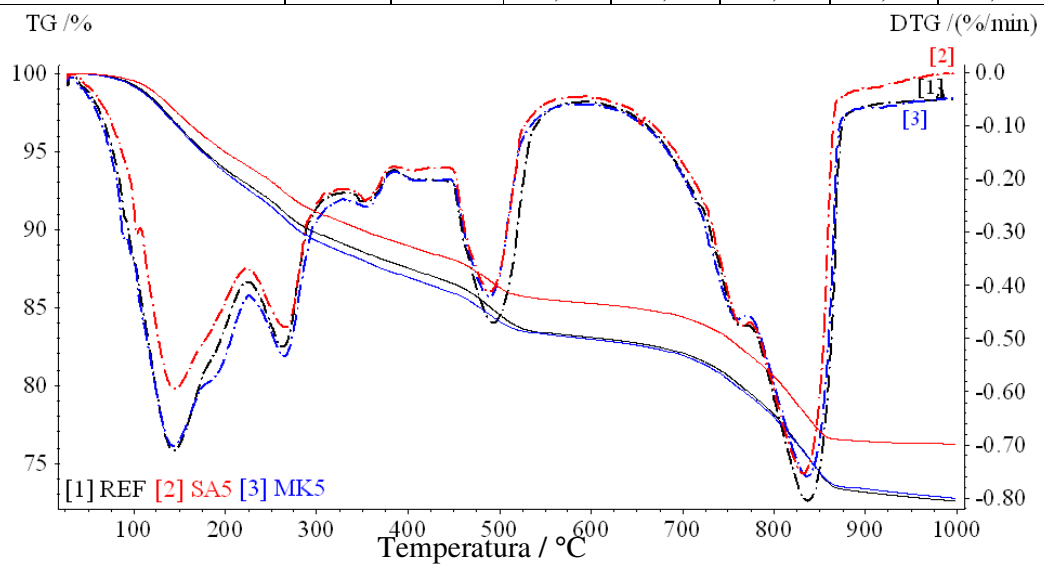


Figura 5.7 Curvas TG/DTG para substituições de 5% de pozolana na idade de 0 ciclo.

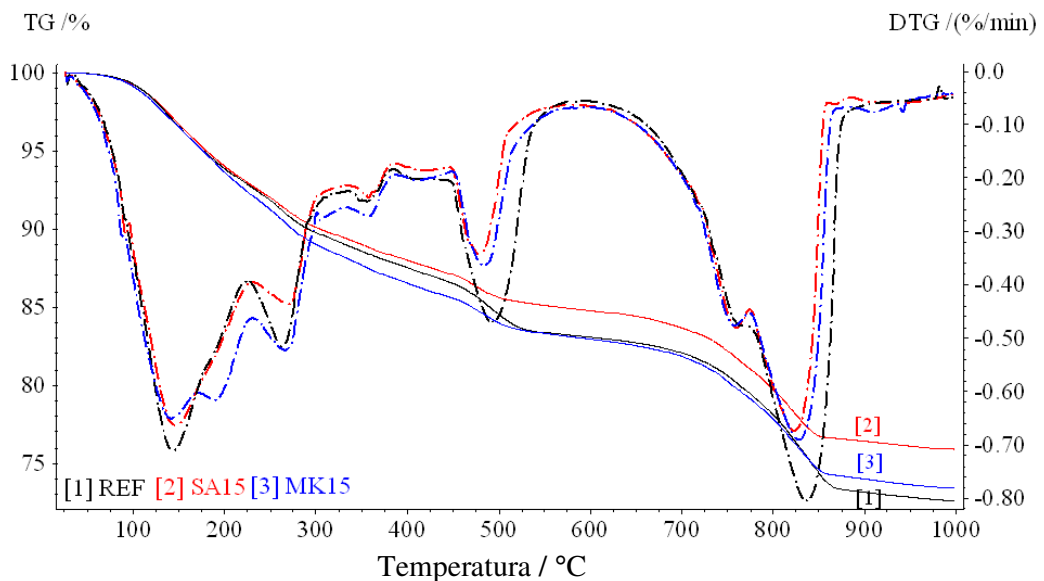


Figura 5.8 Curvas TG/DTG para substituições de 15% de pozolana na idade 0 ciclo.

Tabela 5.2 Perda de massa na base de não voláteis (%) para compósitos em 250 ciclos.

Fase	Faixa °C	T °C	REF	MK5	MK15	SA5	SA15
CSH + Etringita	28-226	138-144	8,00	5,00	6,57	8,34	10,03
Aluminatos de cálcio		189-193	-	2,57	4,48	-	-
Hidrogranada + PVA	226-335	247-262	3,86	4,32	5,73	4,65	4,61
Celulose	335-366	356-359	1,79	1,62	1,40	2,19	1,63
Brucita	366-424	388-396	2,48	2,03	1,82	1,50	1,22
PVA	424-438	405-418	0,97	1,08	0,98	0,82	1,08
Hidróxido de cálcio	438-600	472-486	4,97	3,92	2,80	3,56	1,90
<b>Água hidratação + fibras</b>			<b>22,07</b>	<b>20,54</b>	<b>23,78</b>	<b>21,06</b>	<b>20,47</b>
Carbonatos	600-775	754-763	4,83	5,14	7,55	5,88	8,13
Carbonatos	775-968	821-841	11,03	9,46	8,53	10,12	6,91
<b>Total de carbonatos</b>			<b>15,86</b>	<b>14,60</b>	<b>16,08</b>	<b>16,00</b>	<b>15,04</b>
		Residual	72,50	74,00	71,50	73,10	73,80

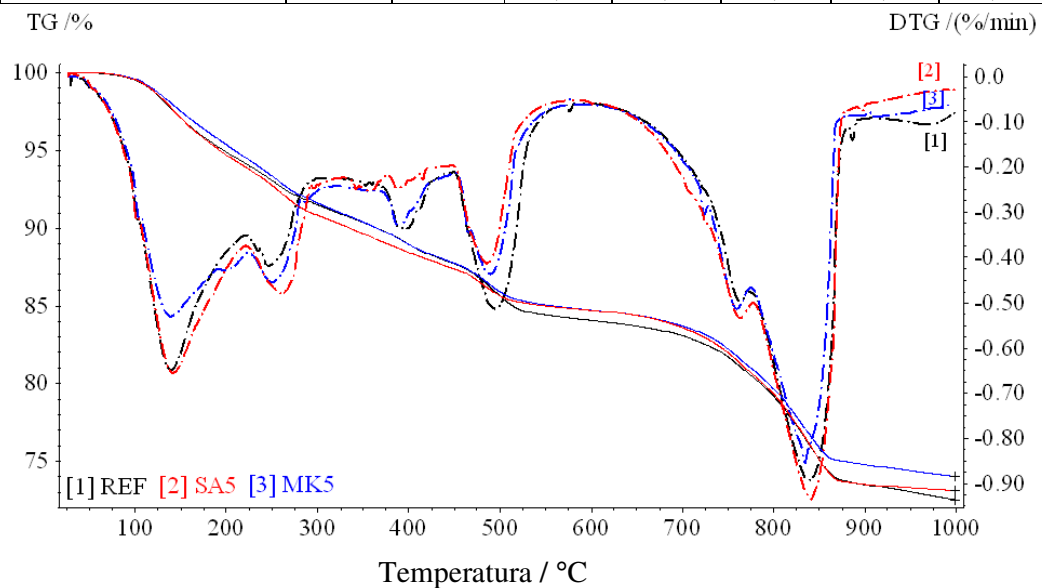


Figura 5.9 Curvas TG/DTG para substituições de 5% de pozolana na idade de 250 ciclos.

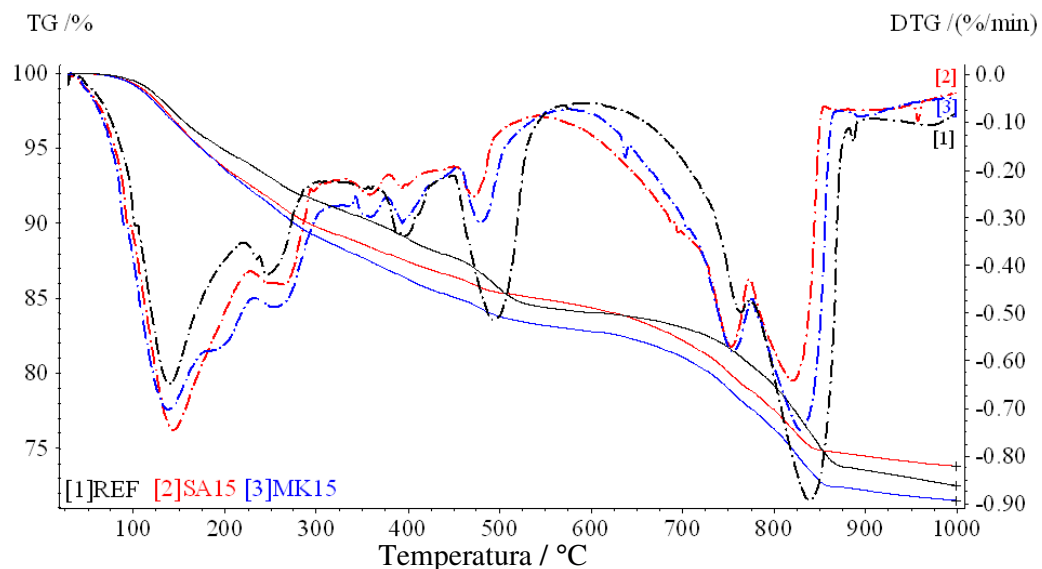


Figura 5.10 Curvas TG/DTG para substituições de 15% de pozolana na idade de 250 ciclos.

Tabela 5.3 Perda de massa na base de não voláteis (%) para compósitos em 500 ciclos.

Fase	Faixa °C	T °C	REF	MK5	MK15	SA5	SA15
CSH + Etringita	28-225	138-144	8,84	6,12	5,86	8,29	8,70
Aluminatos de cálcio		189-193	-	2,61	3,87	-	-
Hidrogranada + PVA	226-335	247-262	3,45	3,70	4,55	3,65	4,47
Celulose	335-366	356-359	2,19	2,35	2,97	2,27	1,86
Brucita	366-424	388-396	2,79	2,34	1,97	1,94	1,25
PVA	424-438	405-418	0,77	0,84	0,99	0,98	0,89
Hidróxido de cálcio	438-600	472-486	5,08	3,26	2,24	3,49	1,53
<b>Água hidratação+fibras</b>			<b>23,12</b>	<b>21,22</b>	<b>22,45</b>	<b>20,62</b>	<b>18,7</b>
Carbonatos	600-775	754-763	4,86	5,99	9,03	5,70	9,53
Carbonatos	775-968	821-841	10,54	10,31	7,66	9,85	6,21
<b>Total de carbonatos</b>			<b>15,40</b>	<b>16,30</b>	<b>16,69</b>	<b>15,55</b>	<b>15,74</b>
		Residual	71,80	71,72	71,55	73,12	74,04

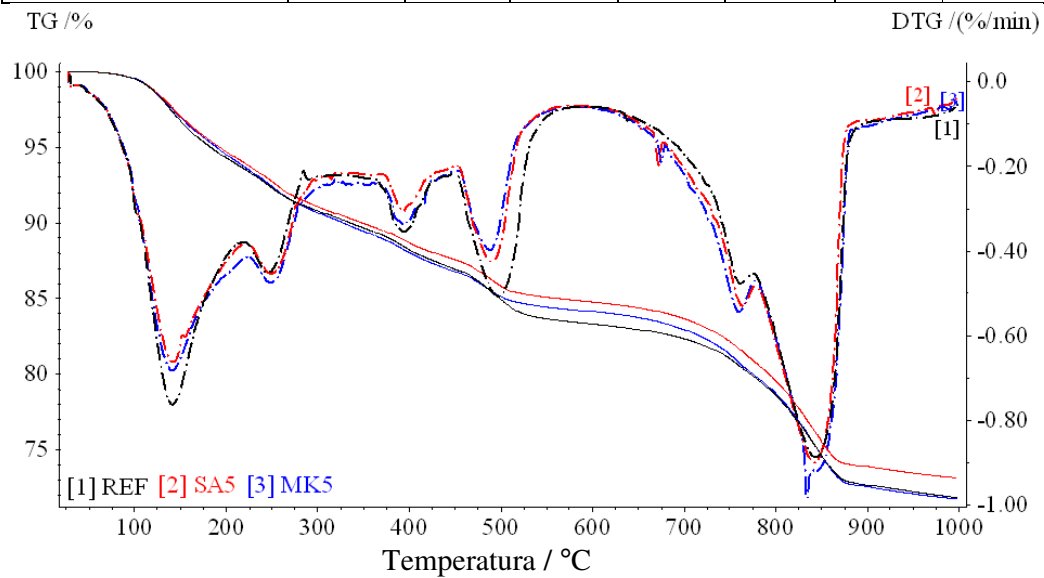


Figura 5.11 Curvas TG/DTG para substituições de 5% de pozolana na idade de 500 ciclos.

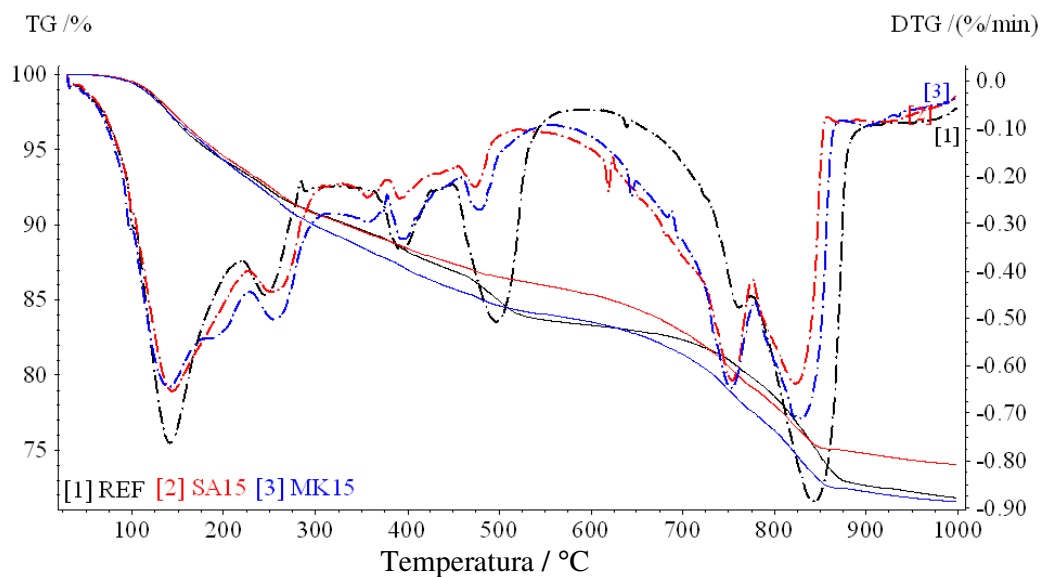
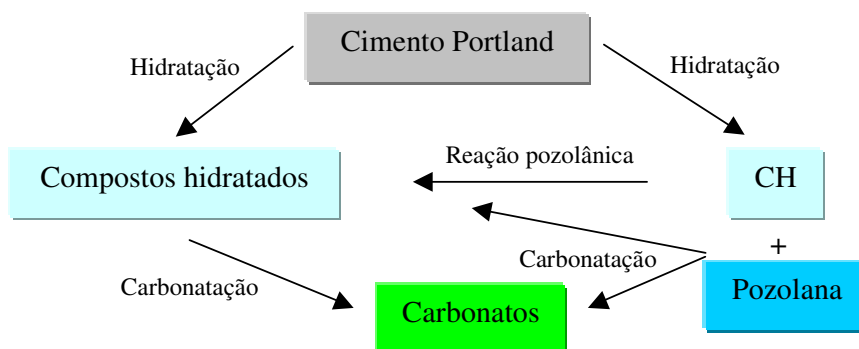


Figura 5.12 Curvas TG/DTG para substituições de 15% de pozolana na idade de 500 ciclos.

Na hidratação do cimento Portland existe a formação dos compostos hidratados como o C-S-H e sílico-aluminatos de cálcio hidratado juntamente com o hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio será consumido pela reação pozolânica ou pela carbonatação sendo formados compostos hidratados e carbonatos respectivamente conforme a Figura 5.13. A maior quantidade de CH formado na formulação REF é comprovada pela TG e DRX, resultados ilustrados nas Figura 5.6 e Figura 5.14.



**Figura 5.13** Processo de hidratação do cimento e da reação pozolânica.

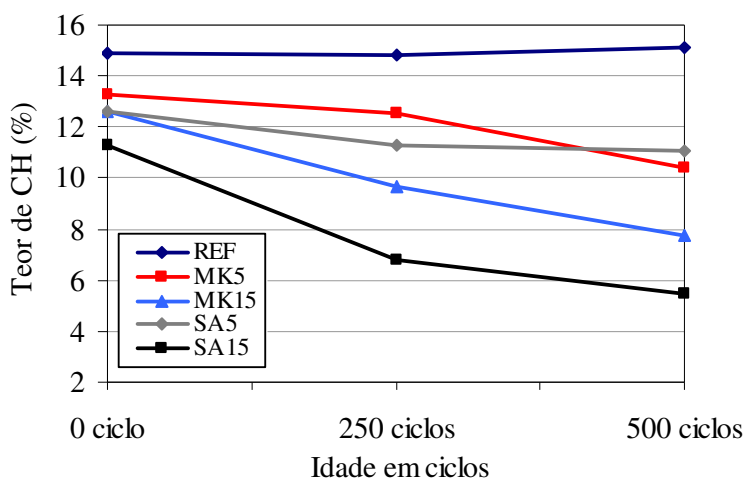
A Figura 5.14 mostra a formação e o consumo de hidróxido de cálcio pelas pozolanas ao longo do envelhecimento. Os valores calculados foram obtidos multiplicando a perda de massa por 4,11, não sendo feita a compensação das composições com maior quantidade de cimento.

As formulações com sílica ativa nos teores de 5% e 15% foram mais efetivas no consumo de CH se comparadas com os de metacaulim, excetuando SA5 em 500 ciclos, confirmando os resultados obtidos pela atividade Chapelle e DRX. Em geral, o consumo de hidróxido de cálcio pode ser observado pela redução da intensidade dos picos nos difratogramas de raios X, com efeito pronunciado em 500 ciclos para substituições com 5% e a partir dos 250 ciclos para formulações com 15% de substituição, estando esses resultados de acordo com os obtidos pela TG. Para a formulação REF não houve variação significativa no teor de CH ao longo dos ciclos de molhagem e secagem, mostrando que em 0 ciclo a maior parte da pasta de cimento já se encontrava hidratada ou a velocidade de hidratação foi compensada pela reação de carbonatação. A maior quantidade inicial de CH para a formulação REF é resultado da maior disponibilidade de cimento nessa formulação.

A velocidade no consumo de hidróxido de cálcio foi maior para as formulações com sílica ativa do que com metacaulim se forem comparadas as formulações com os mesmos teores de substituição. Para substituições com 5%, os resultados em 500

ciclos para o metacaulim se igualam com os da sílica ativa tendo como provável causa a diminuição de sílica ativa disponível para a reação pozolânica.

Nas formulações com 15% de pozolana houve uma grande diminuição na quantidade de hidróxido de cálcio de 0 para 250 ciclos, enquanto que esse efeito não ocorreu para as formulações REF, MK5 e SA5.



**Figura 5.14** Variação do teor de CH ao longo dos ciclos de molhagem e secagem.

A formação de brucita foi detectada para as idades de 250 e 500 ciclos para todas as formulações com o surgimento de um pico na faixa de temperatura de 388-396°C. As hipóteses para explicar o surgimento da brucita consistem da reação de desdolitização do dolomito calcítico ou pela hidratação do periclásio contido no cimento Portland.

Para o cálculo do teor de brucita foram utilizados a perda de massa real obtida pelo ensaio de TG. Os resultados são mostrados na Tabela 5.4 para as idades de 250 e 500 ciclos já que em 0 ciclo ainda não se observava a formação de brucita. As quantidades de brucita aumentaram ao longo dos ciclos de envelhecimento com o teor estimado máximo de 6,48% para a formulação REF após 500 ciclos de envelhecimento. Sua quantidade cresce com a massa de cimento disponível no compósito, o que reforça a hipótese da brucita ser resultante da hidratação do periclásio presente no clínquer (Tabela 5.4). Se forem comparadas os teores de brucita entre formulações com mesmo teores, a sílica ativa pode ter inibido em parte a formação de brucita, ou parte dos produtos da hidratação entre a sílica ativa e o hidróxido de cálcio podem estar combinando com Mg livre.

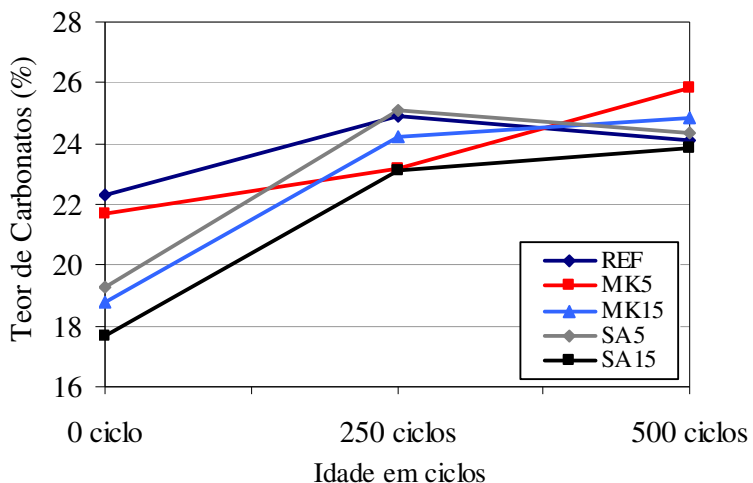
A formação de brucita é a possível causa para o surgimento das fissuras detectadas pela análise das superfícies dos CP's por lupa óptica e que são descritas no item 5.5 e conseqüentemente pela queda da resistência mecânica dos compósitos.

**Tabela 5.4 Teor de brucita (%) formados após 250 e 500 ciclos.**

	REF	MK5	MK15	SA5	SA15
Teor de brucita em 250 ciclos	5,83	4,86	4,21	3,56	2,92
Teor de brucita em 500 ciclos	6,48	5,60	4,57	4,60	2,98

A estimativa de carbonatos foi calculada considerando o primeiro pico na temperatura de 754-763°C para o desprendimento de CO<sub>2</sub> de constituição do carbonato de magnésio, e na temperatura de 821-841°C para o desprendimento de CO<sub>2</sub> de constituição do carbonato de cálcio. A Figura 5.15 mostra o aumento nos teores totais de carbonato ao longo dos ciclos de envelhecimento devido à carbonatação do hidróxido de cálcio e de outros produtos hidratados.

Todas as formulações apresentam valores de carbonatos próximos a partir de 250 ciclos, igualando-se praticamente na idade de 500 ciclos excetuando MK5.



**Figura 5.15 Variação do teor de carbonatos a partir da TG, ao longo dos ciclos de molhagem e secagem.**

### 5.3 Porosidade

A variação da porosidade é o resultado do efeito conjunto de: (a) aumento do grau de hidratação, (b) ocorrência da reação pozolânica com refinamento dos poros e dos grãos, (c) carbonatação, (d) lixiviação de fases mais solúveis, (e) formação de compostos expansivos que preenchem os poros, (f) e da ocorrência de fissuras

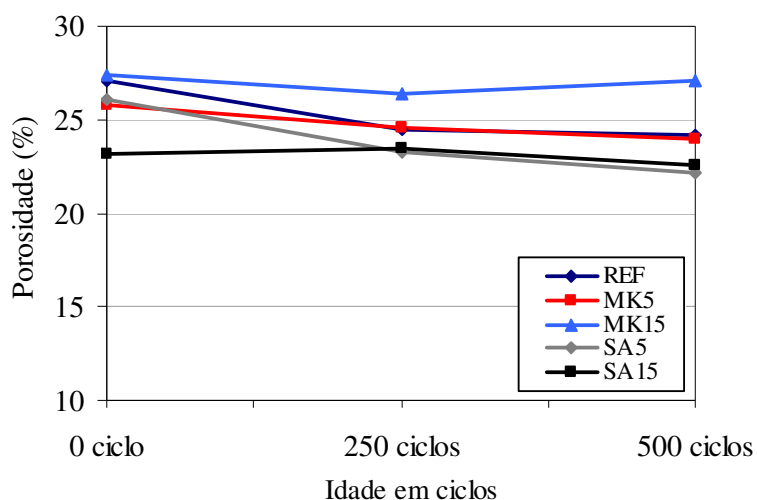
**devido aos processos expansivos em estágio mais avançado.** Assim, os resultados não representam somente o efeito da pozolana, mas podem identificar diferenças em processos expansivos pela formação de brucita.

A porosidade obtida através do método das massas seca, saturada e submersa segundo a norma ASTM C 948-81 foi medida para um conjunto de 10 corpos-de-prova nas idades de 0, 250 e 500 ciclos. O ANEXO B contém os resultados medidos para cada formulação em uma determinada idade, e em seguida são apresentadas as porosidades calculadas para cada corpo-de-prova a partir dos dados obtidos.

Os resultados médios são mostrados na Figura 5.15. A formulação SA15 é a que apresentou menor porosidade em 0 ciclo sem variação significativa dos seus valores ao longo dos ciclos de molhagem e secagem. Para as outras formulações existiu a variação da porosidade média ao longo dos ciclos de envelhecimento.

Comparando as formulações em uma determinada idade através da ANOVA one way, a hipótese nula é rejeitada sendo as médias entre tratamentos diferentes (ANEXO D). Antes de 250 ciclos o efeito pozolânico é evidente com a contínua diminuição das porosidades para as formulações com pozolanas em comparação com a formulação REF.

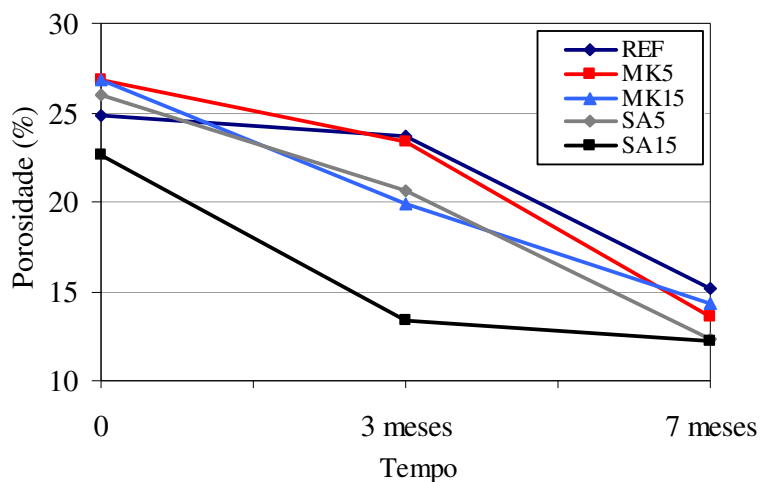
As formulações com sílica ativa são as que obtiveram menores porosidades totais, resultado da melhor fixação dos produtos hidratados nos espaços vazios da matriz ou no preenchimento das fibras.



**Figura 5.16** Evolução da porosidade média obtida pela norma ASTM C 948-81 de compósitos sujeitos ao envelhecimento acelerado.



A evolução da porosidade para os corpos-de-prova sujeitos ao envelhecimento em exposição natural são mostrados na Figura 5.16. A diminuição da porosidade ao longo da exposição é mais acentuada do que para o envelhecimento acelerado. Essa diferença pode ser explicada em parte pelo processo de lixiviação dos produtos hidratados quando ensaiados no equipamento de envelhecimento acelerado ou por diferenças na carbonatação. A formulação SA15 é a que apresentou menor porosidade após 0 e 3 meses, mas essa diferença praticamente desapareceu na idade de 7 meses. Fazendo um comparativo entre as formulações por ANOVA one way na idade de 7 meses (ANEXO D), a hipótese nula é aceita e portanto as médias são estatisticamente iguais. O preenchimento dos vazios da matriz e no interior das fibras de celulose por produtos da hidratação e carbonatação são os responsáveis pela diminuição da porosidade. A formulação SA15 é a que apresentou menores porosidades totais, inclusive na idade zero. Em tempo de ensaio a idade de 3 meses no envelhecimento natural corresponde aproximadamente a 250 ciclos no acelerado e a de 7 meses a 500 ciclos. Os valores de porosidade medidos pela ASTM C 948-81 para os corpos-de-prova no envelhecimento natural são menores que os valores obtidos para o envelhecimento acelerado, resultado da lixiviação dos produtos hidratados solúveis no ensaio de envelhecimento acelerado.



**Figura 5.17** Evolução da porosidade obtida pela norma ASTM C 948-81 de compósitos sujeitos a exposição natural.

Os corpos-de-prova sujeitos ao envelhecimento acelerado foram também submetidos ao ensaio de porosimetria por intrusão por mercúrio.

Em todas as formulações a porosidade medida pelo método de densidade em água é maior que a porosidade pelo método de intrusão de mercúrio conforme mostrado na Tabela 5.5 síntese para a idade de 0 ciclo. A PIM mede poros da faixa de 3,6 nm a 320000 nm não sendo possível detectar os poros menores, típicos da presença de C-S-H.

**Tabela 5.5 Tabela síntese com porosidades totais (%) obtidas pelo método das densidades e por porosimetria por intrusão de mercúrio na idade de 0 ciclo.**

<b>0 ciclo</b>		<b>Porosidade (água)</b>	<b>Porosidade PIM</b>
REF	Média	27,12	16,07
	Desv.padrão	2,27	2,29
MK5	Média	25,82	12,59
	Desv.padrão	1,41	4,28
MK15	Média	27,41	20,30
	Desv.padrão	1,11	3,39
SA5	Média	26,09	15,83
	Desv.padrão	1,57	2,94
SA15	Média	23,21	15,91
	Desv.padrão	2,36	2,85

A redução de porosidade devido ao ganho de hidratação foi provavelmente compensada pela abertura de fissuras, mais visível nestes corpos-de-prova que nos submetidos ao envelhecimento natural de 7 meses.

Houve grande variação nos resultados obtidos pelo ensaio de PIM que em parte pode ser explicada pelos diferentes graus de fissuração da amostra e pelo pequeno tamanho da amostra utilizada no ensaio (massa de aproximadamente 1,5g no penetrometro). As formulações MK5 e SA15, por exemplo, aumentaram a porosidade com o envelhecimento, o que contraria os resultados obtidos por DIAS et al (2004), em que compósitos com fibras de celulose e PVA com adição de sílica ativa submetida ao envelhecimento de 100 ciclos. Assim, somente porosidades aos 28 dias podem ser comparadas de forma mais consistente.

As curvas resultantes do ensaio de PIM, Figura 5.18 e Figura 5.19, possuem aspecto semelhante quanto à faixa de poros em relação ao trabalho de DIAS et al (2004), porém em menores magnitudes. Isso é resultado da diferença no sistema de cura dos CPs após a moldagem, 3 dias imersos em água no trabalho de DIAS e 28 dias imerso em água neste estudo. Para períodos maiores de cura imersa existe uma densificação maior da matriz com menores volumes de mercúrio intrudido.

Em FRIAS e CABRERA (2000) foram estudados pastas de cimento Portland com substituições de metacaulim nas proporções de 0 a 25%, em idades de até 360 dias. O efeito da metacaulim em relação à pasta de referência foi o aumento da quantidade de poros menores do que 10 nm, sendo necessários teores de 15 a 20% para haver um efeito pronunciado no refinamento dos poros. KHATIB e WILD (1996) obtiveram para pastas de cimento com substituições de 15% um aumento de poros menores que 20 nm a partir do 14º dia de cura. O mesmo pode ser observado pelos resultados com substituições por 15% de metacaulim na idade de 0 ciclo em que houve aumento na quantidade de poros para a faixa de 3,6 nm a 30 nm. Esses resultados estão de acordo com a TG, seno a formulação MK15 a que apresentou maior perda de massa para a faixa de temperatura de 0 a 400° C e que representam os produtos hidratados.

As formulações com sílica ativa apresentaram também um refinamento dos poros se comparados com a formulação referência, com o aumento do volume de mercúrio intrudido para os poros com diâmetro menor que 10 nm.

Os resultados obtidos na idade de 250 ciclos podem não condizer com o efeito real das pozolanas uma vez que a partir dessa idade os corpos-de-prova sofreram o processo de degradação da matriz com o surgimento de fissuras. Pelos resultados da porosimetria não foram constatados aumento no volume de mercúrio no trecho de 12600 nm a 40900 nm que correspondem ao limite superior e inferior das aberturas de fissuras.

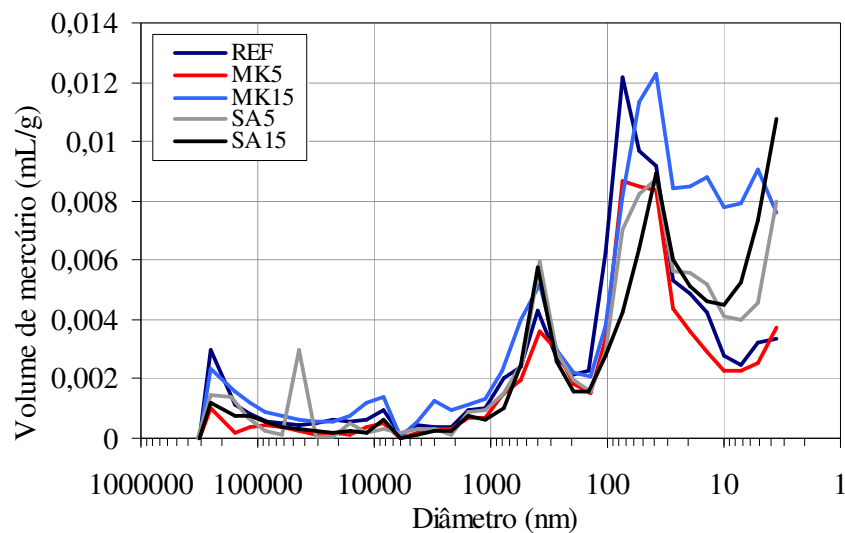
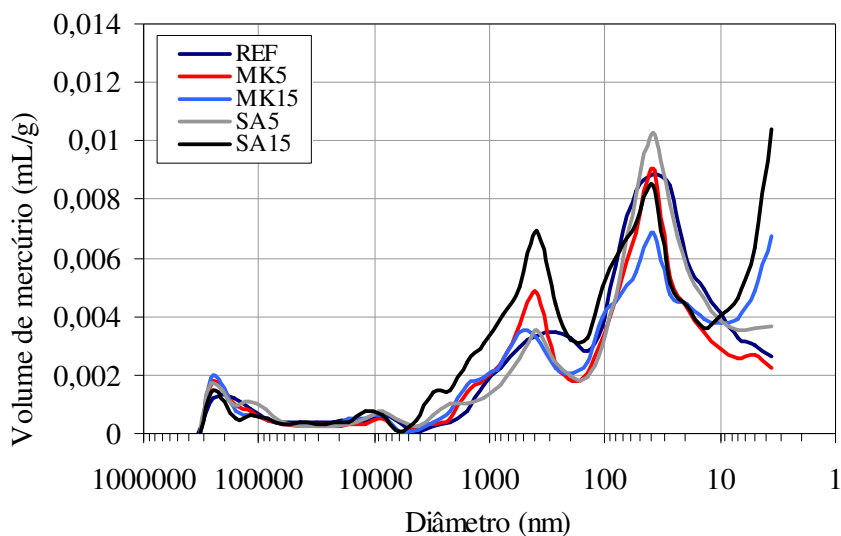


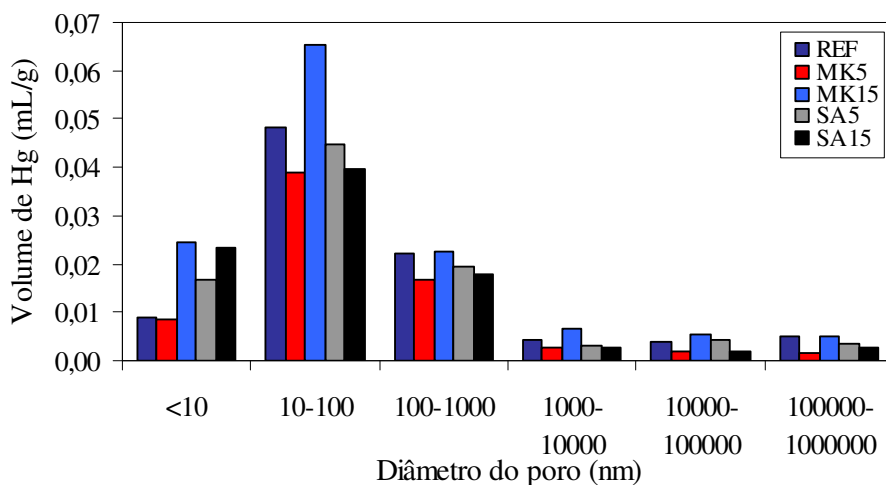
Figura 5.18 Distribuição discreta de poros para a idade de 0 ciclo.



**Figura 5.19** Distribuição discreta de poros para a idade de 250 ciclos.

Na idade de 250 ciclos todas as formulações apresentaram o mesmo padrão de distribuição de poros que em 0 ciclo, porém com uma diminuição do volume total de mercúrio intrudido para cada faixa de poros. Isso ocorreu devido à hidratação do cimento anidro verificado nos ensaios de difração de raios X com a diminuição dos picos das fases anidras, e pela reação pozolânica com formação de compostos que preencheram os vazios da matriz e o interior das fibras de celulose.

Os resultados da porosimetria por intrusão de mercúrio apresentada por trechos de diâmetros de poros pelo volume de mercúrio intrudido são mostrados na Figura 5.20 e Figura 5.21. As duas figuras enfatizam o efeito das pozolanas na formação de poros menores que 10 nm excetuando para a formulação MK5.



**Figura 5.20** Volume de mercúrio por faixa de diâmetros de poros para a idade de 0 ciclo.

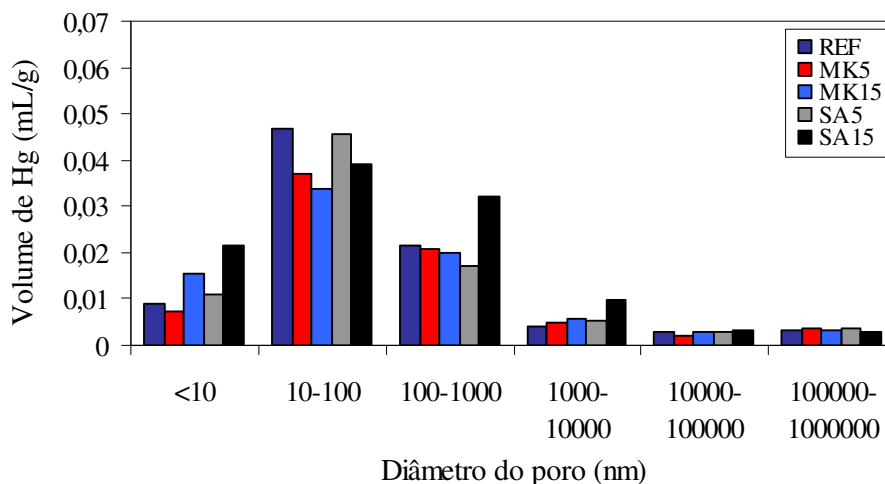


Figura 5.21 Volume de mercúrio por faixa de diâmetros de poros na idade de 250 ciclos.

#### 5.4 Propriedades mecânicas

Os resultados do módulo de ruptura, módulo de elasticidade, tensão no limite de proporcionalidade e tenacidade específica foram calculados de acordo com as equações descritas no item 4.5.

A Tabela 5.6 mostra os resultados da média de 10 ensaios para as idades de 0, 250 e 500 ciclos. Em 0 ciclo o módulo de ruptura para formulações com pozolanas foi maior que a obtida para a formulação Referência, porém devido à grande variabilidade dos resultados quando comparadas por ANOVA one way são estatisticamente iguais (ANEXO D). Esses resultados estão abaixo dos encontrados por DIAS (2005) em compósitos com formulações com 4% em massa de fibra de celulose e 3% em massa com fibras de PVA com valores médios de módulo de ruptura em 13 MPa. Essa diferença pode ser explicada pelo maior tempo de cura imersa adotado para tentar potencializar as reações pozolânicas e que podem ter comprometido a resistência das fibras de celulose.

Em 250 ciclos de envelhecimento foi observado uma abrupta queda das propriedades mecânicas contrariando os resultados obtidos por DIAS (2005). Pela análise termogravimétrica foi detectada a presença de brucita na temperatura de 396°C, e que gerou o colapso da matriz com a formação de fissuras.

Essa mesma tendência seguiu até 500 ciclos de envelhecimento com a estabilização da perda de propriedades mecânicas, pela compensação da formação de compostos hidratados do cimento anidro e da reação pozolânica.

**Tabela 5.6 Propriedades mecânicas dos compósitos de cimento reforçados com fibras de PVA e celulose nas idades de 0, 250 e 500 ciclos. Valores médios e desvio padrão.**

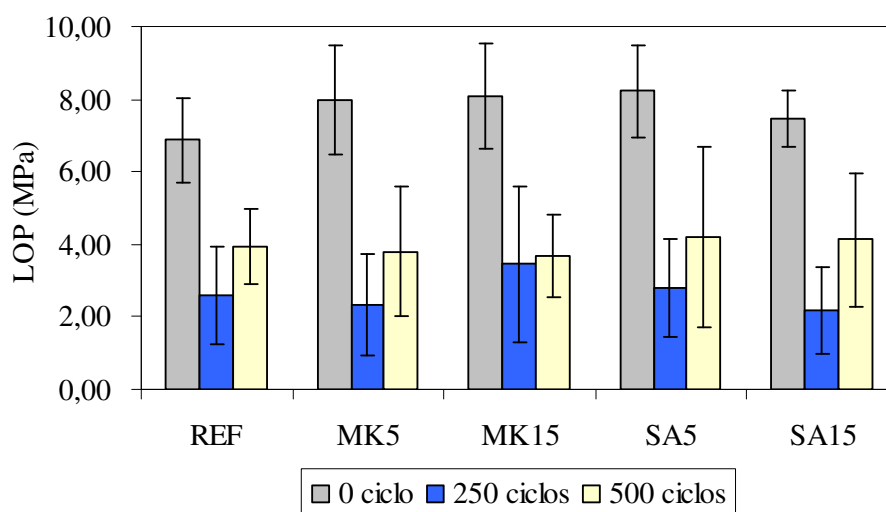
	MOR (MPa)			MOE (GPa)			Tenacidade (kJ/m <sup>2</sup> )		
	0	250	500	0	250	500	0	250	500
REF	<b>9,53</b> ± 1,44	<b>5,97</b> ± 2,11	<b>6,95</b> ± 1,35	<b>13,26</b> ± 1,52	<b>12,42</b> ± 2,46	<b>9,91</b> ± 3,09	<b>2,00</b> ± 0,9	<b>0,73</b> ± 0,44	<b>0,56</b> ± 0,24
MK5	<b>10,66</b> ± 1,60	<b>5,50</b> ± 2,00	<b>5,92</b> ± 2,22	<b>14,34</b> ± 4,05	<b>10,05</b> ± 2,59	<b>11,38</b> ± 2,57	<b>2,13</b> ± 0,74	<b>0,56</b> ± 0,46	<b>0,48</b> ± 0,33
MK15	<b>10,62</b> ± 1,42	<b>7,24</b> ± 2,05	<b>6,94</b> ± 1,69	<b>14,21</b> ± 3,49	<b>12,23</b> ± 4,07	<b>12,14</b> ± 4,68	<b>1,98</b> ± 0,71	<b>0,79</b> ± 0,42	<b>0,69</b> ± 0,27
SA5	<b>10,79</b> ± 1,67	<b>5,97</b> ± 1,91	<b>6,23</b> ± 2,30	<b>16,74</b> ± 2,50	<b>14,32</b> ± 4,80	<b>13,86</b> ± 2,99	<b>1,72</b> ± 0,42	<b>0,63</b> ± 0,38	<b>0,46</b> ± 0,28
SA15	<b>10,36</b> ± 0,95	<b>5,24</b> ± 2,43	<b>6,73</b> ± 2,19	<b>15,97</b> ± 2,04	<b>9,81</b> ± 4,53	<b>11,94</b> ± 2,92	<b>1,98</b> ± 0,89	<b>0,59</b> ± 0,47	<b>0,52</b> ± 0,25

MOR – Módulo de ruptura calculado a partir da carga máxima de ruptura, MOE – módulo de elasticidade estático.

A tenacidade específica foi obtida pela integração da área da curva carga x flecha em função da razão da seção do corpo-de-prova. Em 0 ciclo praticamente não houve diferença nos valores entre as formulações se considerados os desvios e após 250 ciclos ocorreu queda abrupta da tenacidade em consequência da perda da resistência do sistema fibra-matriz seguindo essa tendência até 500 ciclos. A queda da tenacidade pode ser atribuída em parte pelo efeito de mineralização das fibras de celulose, com a ocorrência de uma maior densificação das zonas de interface fibra-matriz seguida da fragilização do compósito com o envelhecimento (SOROUSHIAN e MARIKUNTE, 1992). Os valores da tenacidade específica em 0 ciclo encontra-se em torno de 2kJ/m<sup>2</sup>, enquanto no trabalho de DIAS (2005) foram encontrados valores em torno de 3kJ/m<sup>2</sup>. Segundo esse autor, o valor da tenacidade será maior para maiores teores de fibra de PVA empregados e existe uma redução com sua estabilização a partir de 100 ciclos de envelhecimento.

O desenvolvimento da força cortante e sua distribuição na interface fibra-matriz são os principais fatores a serem considerados para prever o comportamento dos compósitos na região do trecho elástico da curva carga x deformação. Em 0 ciclo os valores da tensão no limite de proporcionalidade mostram que nos compósitos com adição existem ganhos de até 15% em relação a formulação sem adição, indício da melhoria da matriz devido à reação pozolânica com maior formação de produtos hidratados. A partir de 250 ciclos houve queda abrupta da resistência da tensão no limite de proporcionalidade devido a degradação da matriz pela formação de brucita conforme mostrado na Figura 5.22.

Com exceção dos resultados da tenacidade, que poderia ser explicada pela degradação das fibras de celulose, os demais dados contrariam a experiência com compostos similares (DIAS et al, 2004), e devem ser atribuídas ao colapso da matriz devido à formação de brucita. Deve-se ressaltar que a queda da resistência, em muitos casos, é acompanhada por uma redução da porosidade, fator que evidencia a existência de um fenômeno de degradação. Após 250 ciclos a fissuração da matriz estava visível a olho nu, como será mostrada no item referente à análise de imagem das superfícies por lupa de aumento, com a potencialização desse efeito até 500 ciclos.



**Figura 5.22** Evolução da tensão no limite de proporcionalidade ao longo dos ciclos de envelhecimento.

Grande parte da alta variabilidade dos resultados mecânicos deve-se a não homogeneidade da distribuição das fibras de PVA na matriz, problema este originado no momento da mistura do material. A moldagem em escala laboratorial mostrou não ser eficiente já que as fibras de PVA não apresentaram boa dispersão. No estado endurecido, a Figura 5.23 mostra as curvas tensão x deformação de 10 corpos-de-prova ensaiados individualmente nas idades de 0 e 250 ciclos para a formulação referência, mostrando queda significativa da resistência e grande variabilidade dos resultados. Os resultados de todas as formulações apresentam o mesmo perfil que os da formulação Referência. A partir de 250 ciclos alguns corpos-de-prova ensaiados não apresentaram trecho elástico nítido dificultando o cálculo do módulo de elasticidade e contribuindo para o aumento da variabilidade dos resultados.

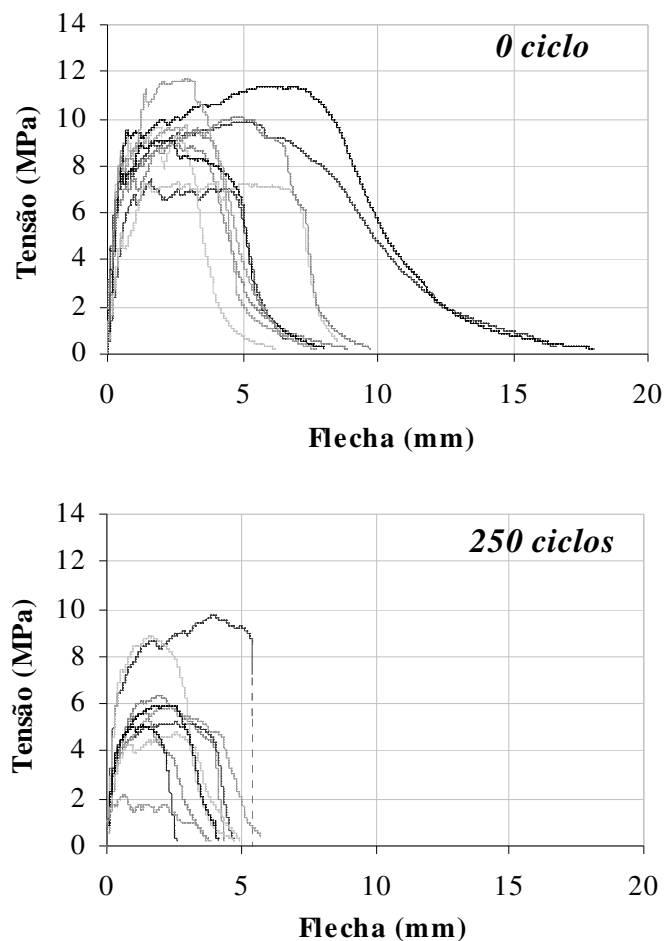


Figura 5.23 Curva tensão x flecha para 10 corpos-de-prova formulação Referência nas idades de 0 e 250 ciclos.

### 5.5 Análise dos corpos-de-prova em microscopia óptica

Foi observado o surgimento de fissuras nos corpos-de-prova a partir da idade de 250 ciclos principalmente na superfície inferior que estava em contato com a água durante o ensaio de envelhecimento acelerado. A fissuração pode ter ocorrido antes dessa idade de ensaio.

O comprometimento da matriz com a formação de fissuras e o empenamento dos corpos-de-prova está relacionado com a formação de brucita em teores de até 6,48% conforme mostrado na Tabela 5.4 para corpos-de-prova formulação Referência na idade de 500 ciclos, estimados a partir da perda de massa obtida pelo ensaio de termogravimetria. Na superfície do corpo-de-prova que estava em contato direto com a água ocorreu a maior formação de brucita e que sofreu maior expansão.



Partindo-se da hipótese que a formação de brucita ocorreu a partir da hidratação do periclásio (MgO), a sua total hidratação causa um aumento de volume molecular de 263,6%, cálculo realizado dividindo a massa molecular pela densidade do composto. Como comparativo a hidratação da anidrita para formar a gipsita causa uma variação de volume molecular de 61,8%, e a carbonatação da portlandita para formar a calcita uma variação volumétrica molecular de 11,7% (KÜHNEL, 2004).

Foi feita a análise da superfície de 20 trechos de fissuras de diversos corpos-de-prova com lupa óptica com aumento de 32x com a utilização do software Image-Pro Plus. Quase a totalidade das fissuras detectadas ocorreu na superfície inferior dos corpos-de-prova e que estavam em contato com a água, e com maior frequência e magnitude para os corpos-de-prova que foram sujeitos a 500 ciclos, sendo um indicativo de maior formação de brucita na parte inferior dos corpos-de-prova já que ocorreu empenamento.

A dimensão das fissuras medidas variou de 0,0126 mm a 0,0409 mm, com abertura média em 0,0201 mm. São mostradas fissuras típicas em corpos-de-prova para a idade de 500 ciclos da Figura 5.24 a Figura 5.28. Para os corpos-de-prova ensaiados no envelhecimento natural não foram observados o aparecimento de fissuras.

Não foram observadas nenhuma tendência para maior formação de fissuras em uma determinada formulação nos corpos-de-prova analisados.

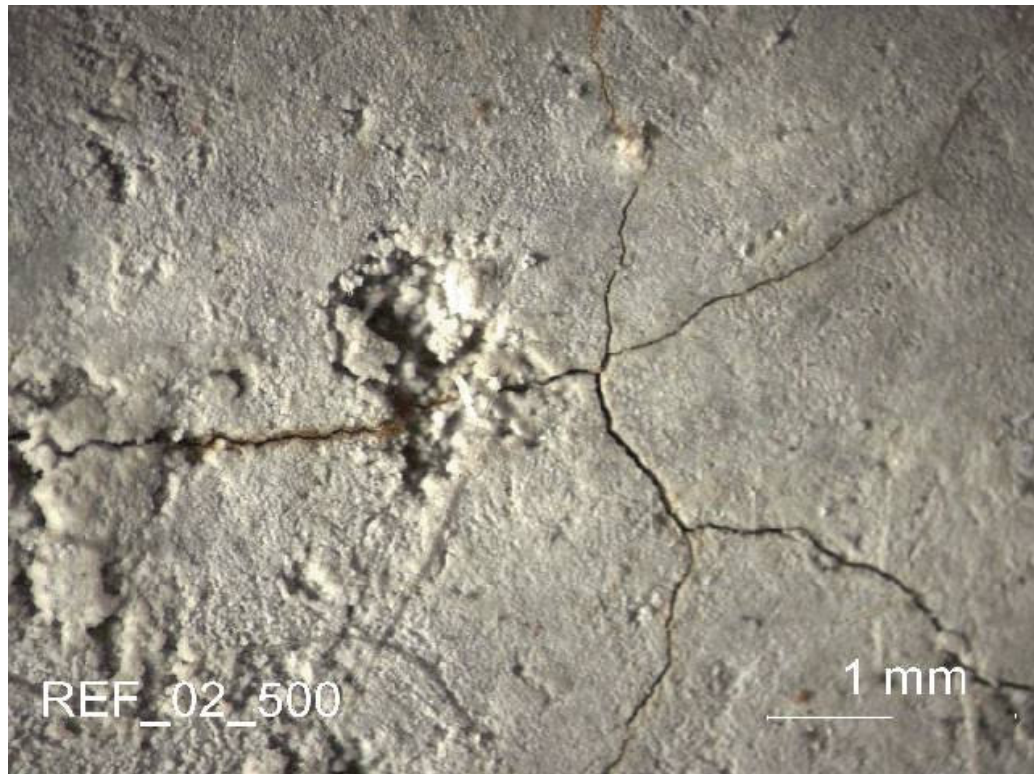


Figura 5.24 Fissuras no corpo-de-prova formulação Referência na idade de 500 ciclos.

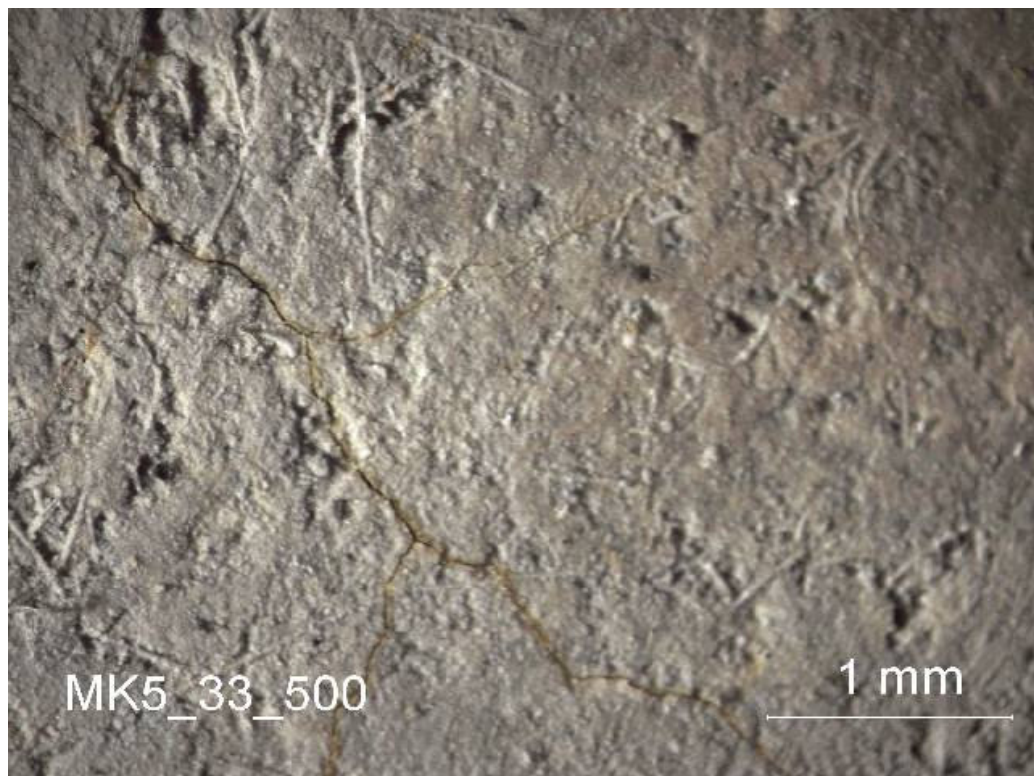


Figura 5.25 Fissuras no corpo-de-prova formulação MK5 na idade de 500 ciclos.

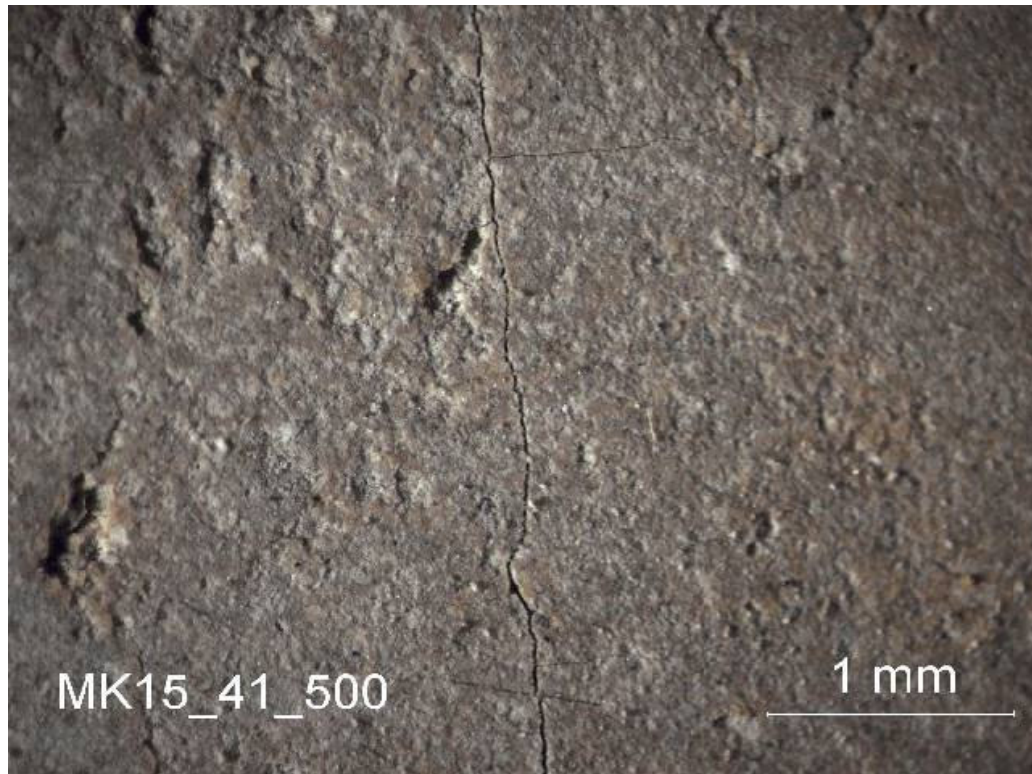
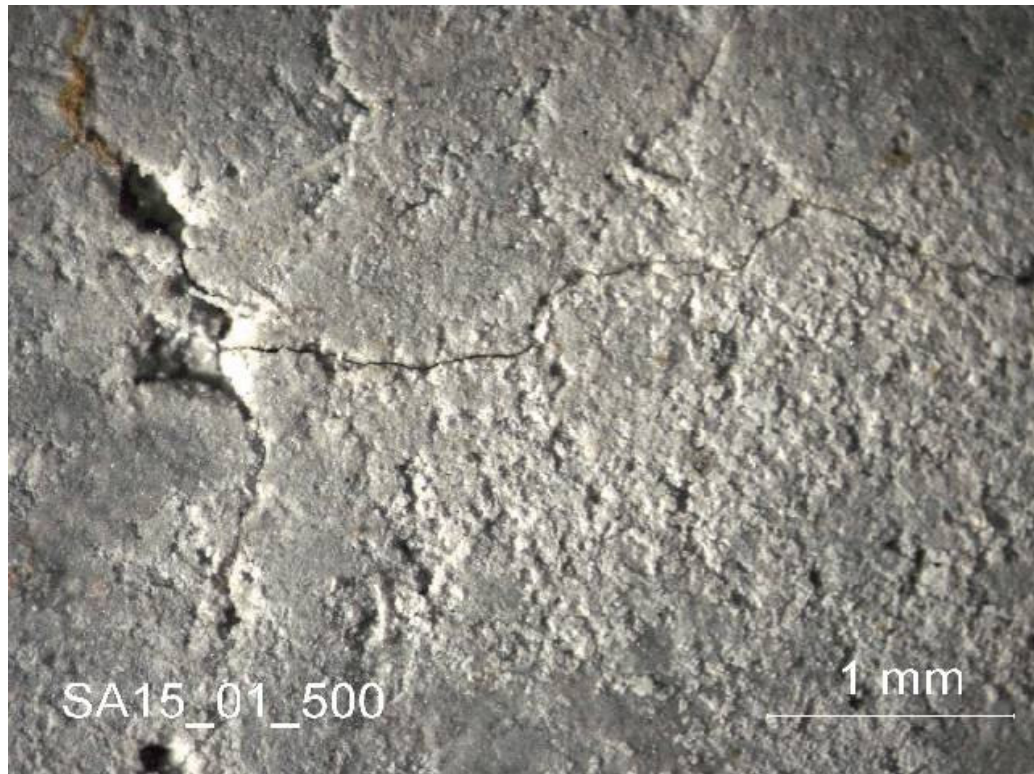


Figura 5.26 Fissura no corpo-de-prova formulação MK15 na idade 500 ciclos.



Figura 5.27 Fissuras no corpo-de-prova formulação SA5 na idade de 500 ciclos.



**Figura 5.28 Fissuras no corpo-de-prova formulação SA15 na idade de 500 ciclos.**

## 6 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

A sílica ativa bem dispersa ensaiada apresentou atividade pozolânica Chapelle cerca de 27% superior à do metacaulim, diferença que pode ser explicada por sua área BET ser 36% maior quando comparada à do metacaulim. Por outro lado o metacaulim possui diâmetro médio maior do que do filler calcário e do que da sílica ativa sendo um fator positivo para seu emprego no processo em escala industrial, principalmente se considerar a hipótese que maior quantidade de material particulado pode ficar retido nas fibras de celulose. Uma vantagem do metacaulim é a maior facilidade de dispersão das partículas, constatação feita a partir dos resultados obtidos no ensaio de atividade pozolânica Chapelle com e sem esferas no momento da agitação em banho Maria. Já a sílica ativa, sem a dispersão de partículas pela esfera de aço, tem a sua reatividade Chapelle reduzida em quase 50%, para 408 mg CaO/g, tornando-se cerca de 25% inferior ao do metacaulim analisado (630 mg CaO/g). Desta maneira o impacto desta dispersão das pozolanas no desempenho dos produtos finais poderia ser também investigado no futuro.

Os ganhos de resistências mecânicas advindas com a utilização das pozolanas foram de aproximadamente 10% em relação a formulação referência. A variabilidade dos resultados foi elevada devido à dificuldade da dispersão das fibras de celulose no procedimento de moldagem, o que diminui a sensibilidade da medida. Melhorias da dispersão das fibras durante o processo em escala laboratorial são importantes para o avanço das pesquisas.

A adição de sílica ativa em teores de 15% provocou a redução de portlandita em aproximadamente 50% pela TG, se comparada com a formulação Referência, enquanto a formulação MK15 provocou uma redução de 39%, porém com difícil identificação das fases provenientes da reação pozolânica tanto por DRX como TG.

A reação pozolânica consumiu apenas parte do hidróxido de cálcio formado pela reação de hidratação do cimento Portland. A sílica ativa foi mais efetiva no consumo de portlandita do que o metacaulim. Mesmo com adição de 15% (acima dos 5% praticados pelo mercado) desta pozolana, o teor de portlandita após 500 ciclos foi de 6% da massa, contra cerca de 15% da formulação sem pozolanas.

A porosidade, obtida pelo método de imersão em água, de compósitos expostos a 7 meses em envelhecimento natural mostrou redução em torno de 40% para as 5

formulações estudadas, não havendo diferença significativa entre formulações. Já a porosidade dos corpos-de-prova ensaiados no equipamento de envelhecimento acelerado não sofreu mudanças para o mesmo período de ensaio. Essa diferença ocorreu pela lixiviação de produtos hidratados dos compósitos quando sujeitos ao envelhecimento acelerado. A porosidade obtida pelo método por intrusão de mercúrio, realizado para corpos-de-prova em regime de envelhecimento acelerado, mostrou um aumento na quantidade de poros de menor dimensão para formulações com pozolanas o que evidencia a formação de maior quantidade de C-S-H. A partir de 250 ciclos a análise ficou prejudicada uma vez que a formação de brucita já havia se iniciado.

No estudo realizado o principal mecanismo de degradação foi a formação de brucita que trouxe o colapso da matriz. Isso é comprovado pela redução do LOP em 250 ciclos, pelo aparecimento de fissuras e pelo pico na curva DTG. A origem da brucita pode ser explicada pela desdolomitização do filler calcário ou pela hidratação do periclásio que compõe o cimento Portland. Uma ou ambas as reações podem ter ocorrido, porém a hipótese da hidratação do periclásio é mais tangível, já que houve maior formação de brucita para as formulações com maiores teores de cimento. As condições para ocorrência da reação de desdolomitização e para uma possível reação álcali-silica existiram, com a detecção de quartzo no filler calcário e de argilominerais além de altos teores de dolomita. Os resultados de TG confirmaram a presença de brucita, sendo portanto, a principal causa para o surgimento de fissuras nos CPs ao longo do envelhecimento acelerado e que possivelmente foram ampliadas pela concentração de tensões geradas pelo ensaio de molhagem e secagem do envelhecimento acelerado. A degradação das fibras de celulose também deve ter ocorrido tanto por ataque alcalino quanto por mineralização, uma vez que as pozolanas não removeram todo o hidróxido de cálcio. Esta degradação contribuiu para a redução da tenacidade e, provavelmente para a redução do MOR.

São necessários novos estudos para verificar a procedência na formação de brucita, seja pela reação de desdolomitização ou pela hidratação do periclásio. Uma forma de verificar é através da moldagem de compósitos com o mesmo cimento utilizado sem o dolomito calcítico, sendo ensaiados no equipamento de envelhecimento acelerado.

Houve um pequeno ganho de resistência mecânica com o aumento de teores de pozolanas, porém não significativo. Deve-se, portanto, ser realizado um estudo da

evolução da reação pozolânica ao longo do tempo sem a interferência da degradação das fibras naturais.

A boa caracterização das matérias-primas empregadas na confecção dos corpos-de-prova foi primordial para diagnosticar o problema que surgiu com a perda da resistência mecânica nos compósitos.

## ANEXO A

1) Cálculo do teor de dolomita a partir dos resultados da análise química:

Hipótese: Se é dolomita pura, temos

- $\text{MgO} \times 4,57 = 18,8 \times 4,57 = 85,92\%$  de dolomita
- Quantidade de  $\text{CaO}$  na dolomita = dolomita  $\times 0,304 = 85,92 \times 0,304 = 26,12\%$
- $\text{CaO}$  que restou da análise química =  $31,6 - 26,12 = 5,48\%$
- $\text{CaCO}_3$  da calcita =  $5,48 \times 2,27 = 12,44\%$
- Total de carbonatos =  $98,36\%$  muito alto pois os resíduos somam  $9,79\%$ . Portanto o teor de dolomita está superestimado.
- Teor de  $\text{CO}_2$  calculado a partir da dolomita =  $0,477 \times 85,92 = 41,01\% >$  que  $40\%$  da análise química e que é a soma das perdas de massa do  $\text{CO}_2$  da dolomita e da calcita. Resultado improvável. Concluiu-se que não foi possível fazer a análise do dolomito a partir da análise química.

2) Teor de dolomita a partir dos resultados da TG:

A perda de massa do primeiro pico é devido o desprendimento do  $\text{CO}_2$  do  $\text{MgCO}_3$ , portanto é possível calcular os teores de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  na fração dolomítica.

$$-\text{MgO} = 0,92 \times 18,41 = 16,94\%$$

Considerando como um dolomito teórico em que a relação  $\text{CaO/MgO} = 1,38$

$$-\text{CaO} = 1,38 \times 16,94 = 23,38\%$$

Calculo do  $\text{CO}_2$  da calcita na dolomita:

$$23,38 \times 44,01/56,08 = 18,35\%$$

Cálculo do  $\text{CO}_2$  da calcita:

$$\text{CO}_2 = \text{perda de massa do segundo pico} - 18,35\%$$

$$\text{CO}_2 = 24,11\% - 18,35 = 5,76\%$$

Cálculo do teor de calcita:

$$5,76 \times 100/44,01 = \underline{13,09\% \text{ calcita}}$$

Teor de dolomita:

$$16,94+23,38+18,41+18,35 = \underline{77,08\% \text{ dolomita}}$$

$$\text{ou através do } \text{CO}_2 \text{ da dolomita} = 18,41+24,11-5,76 = 36,76\%$$

$$\text{Dolomita} = 36,76 \times 184,41/(44,01 \times 2) = 77,02\%$$



## ANEXO B

**Tabela B 1 Lista de identificação dos compostos do cimento Portland CP I S.**

<b>Cimento Portland CP I S</b>			
2 $\theta$	d (Å)	Composto	Referência
12,25	7,22	Fase ferrita não hidratada	KANTRO (1960)
14,75	6,00	Ferrita não hidratada	
18,10	4,89	Portlandita	LEA (1971)
23,03	3,86	Alita	LEA (1971)
29,47	3,03	Calcita, C3S	24-0027, 42-0551
30,13	2,97	C3S	42-0551
31,01	2,88	C2S, gipsita	49-1673, 21-0816
32,29	2,77	C3S, C4AF	42-0551, LEA (1971)
32,67	2,74	$\beta$ -C2S, alita	LEA (1971)
32,77	2,69	C3S	42-0551
34,01	2,63	C4AF, CH	LEA (1971)
34,43	2,60	$\beta$ -C2S, C3S	LEA (1971)
36,13	2,48	Aragonita	HRB
36,80	2,44	C3S	42-0551
38,85	2,31	Alita	LEA (1971)
39,60	2,27	C3S	LEA (1971)
41,39	2,18	Alita, belita	LEA (1971)
42,98	2,10	Calcita, periclásio	02-0623, 45-0946
44,26	2,04	C2S	49-1673
45,85	1,97	Alita	LEA (1971)
46,97	1,93	CH, C3S, calcita	01-1079, LEA (1972), 24-0027
47,31	1,92	C4AF	LEA (1971)
47,83	1,90	C3A	LEA (1971)
50,00	1,82	Alita, belita, quartzo	LEA (1971)
51,77	1,76	Alita	LEA (1971)
56,45	1,63	C3S	LEA (1971)
59,40	1,55	C2F, dolomita	LEA (1971), 34-0517
60,06	1,54	C3S	LEA (1971)
63,31	1,49	C3S, periclásio	42-0551, 45-0946
63,77	1,46	$\beta$ -C2S	LEA (1971)

HRB – Highway Research Board (1972).

**Tabela B 2 Lista de identificação dos compostos do dolomito calcítico Mineral.****Dolomito calcítico (Mineral)**

2 $\theta$	d (Å)	Composto	Referência
24,16	3,68	Dolomita	05-0622
26,74	3,33	Ilita	02-0050
29,50	3,02	Calcita	24-0027
31,03	2,88	Dolomita	05-0622
33,64	2,66	Dolomita	05-0622
35,40	2,53	Dolomita	05-0622
37,51	2,39	Dolomita	05-0622
41,25	2,19	Dolomita, ilita	05-0622, 02-0050
45,11	2,01	Dolomita	05-0622
50,79	1,80	Dolomita	05-0622
51,28	1,78	Dolomita	05-0622
58,97	1,57	Dolomita	01-0942
60,05	1,54	Quartzo	01-0649
63,69	1,46	Dolomita	02-0767
67,30	1,39	Dolomita, quartzo	01-0942, 01-0619

**Tabela B 3 Lista de identificação dos compostos do metacaulim.****Metacaulim (Metacaulim HP)**

2 $\theta$	d (Å)	Composto	Referência
9,04	9,79	Montmorilonita	07-0051
12,45	7,11	Caulinita	03-0052
19,99	4,44	Caulinita, haloisita	03-0052, 02-0088
21,02	4,22	Montmorilonita	03-0014
22,34	3,97	Caulinita	03-0058
24,96	3,57	Caulinita	02-0105
26,77	3,33	Caulinita, ilita	02-0105, 02-0050
27,59	3,23	Ilita	15-0603
33,33	2,69	Hematita	01-1053
35,13	2,55	Caulinita	05-0143
36,02	2,49	Caulinita	05-0143
45,45	1,99	Caulinita	05-0143
50,23	1,82	Quartzo	02-0471
54,34	1,69	Caulinita	05-0143
55,01	1,67	Caulinita	02-0204
60,07	1,54	Caulinita, quartzo	03-0052, 01-0649
62,45	1,49	Ilita, haloisita	15-0603, 02-0088

Tabela B 4 Lista de identificação dos compostos da formulação REF.

REF	0 ciclo		250 ciclos		500 ciclos		
	$\rho$ [2Th.]	d[Å]	$\rho$ [2Th.]	d[Å]	$\rho$ [2Th.]	d[Å]	
	15,65	5,66	15,72	5,64	15,81	5,60	47,19
	18,00	4,93	18,07	4,91	18,06	4,91	448,35
	18,71	4,74	18,47	4,81	18,51	4,79	69,94
	20,03	4,43	20,17	4,40	20,13	4,41	26,23
	22,92	3,88	23,06	3,86	22,94	3,88	70,37
	26,62	3,35	26,58	3,35	26,68	3,34	50,19
	28,64	3,12	28,70	3,11	28,71	3,11	149,14
	29,44	3,03	29,45	3,03	29,44	3,03	463,01
	30,92	2,89	30,94	2,89	31,03	2,88	328,89
	32,17	2,78	32,22	2,78	32,20	2,78	147,29
	32,53	2,75	32,50	2,76	32,62	2,75	156,60
	34,04	2,63	34,09	2,63	34,13	2,63	524,36
	35,24	2,55	35,37	2,54	35,41	2,54	64,33
	35,96	2,50	36,03	2,49	36,05	2,49	51,40
	37,34	2,41	37,35	2,41	37,31	2,41	51,60
	38,06	2,36	38,03	2,37	38,05	2,36	37,88
	41,13	2,19	41,16	2,19	41,36	2,18	72,93
	42,82	2,11	42,88	2,11	43,05	2,10	87,41
	44,07	2,05	44,16	2,05	44,07	2,05	22,00
	44,89	2,02	45,00	2,01	45,12	2,01	39,15
	47,06	1,93	47,10	1,93	47,23	1,92	199,69
	48,70	1,87	48,76	1,87	48,74	1,87	54,05
	50,75	1,80	50,77	1,80	50,94	1,79	146,66
	51,65	1,77	51,72	1,77	51,62	1,77	32,93
	54,27	1,69	54,35	1,69	54,51	1,68	53,50
	62,23	1,49	62,27	1,49	62,29	1,49	48,13
	64,21	1,45	64,25	1,45	64,35	1,45	34,23

Etíngita  
 CH: LEA (70), 04-0733 (74)  
 Brucita 44-1482 (53)  
 Hidrogranada HRB  
 Etíngita: 09-0414 (50); Etíngita: HRB (50); Hidrotalcita 14-0191 (70)  
 C-S-H: 15-0641 (80); Hidrogranada (Kantro)  
 CH: 04-0733 (23); C-S-H II: 29-0374 (100); Hidrogranada (Kantro)  
 C-S-H: 15-0641 (100); Alita: HRB (30); Calcita: 24-0027 (100)  
 Dolomita 01-0942 (100); C-S-H: 15-0641 (100); MC e MS: Kantro  
 Alita: HRB (100); C2S: 49-1673 (89); Hidrogranada (Kantro)  
 C2S: 49-1673 (98)  
 CH: LEA (100)/04-0733 (100); C4AF: LEA (100); MC (Kantro)  
 MC (Kantro); Hidrogranada (Kantro); C2ASH; HRB (30)  
 Calcita (Kantro)  
 Dolomita: 01-0942 (13)  
 Etíngita; MC (Kantro); Brucita 44-1482 (100)  
 Dolomita 01-0942 (40); Etíngita 09-0414 (45); C2S 49-1673 (64); MS ; MC HRB (20)  
 MC (Kantro); Penclásio HRB (100)  
 MS (Kantro); Valerita HRB  
 Dolomita 01-0942 (20); HRB (20)  
 CH: LEA (40)/HRB (40)/04-0733 (42); Calcita (Kantro)  
 Hidrotalcita 41-1428 (15); Calcita 24-0027 (34)  
 Dolomita 01-0942 (40); CH 04-0733 (36); Brucita 44-1482 (29)  
 C2S: LEA (90)  
 CH: 04-0733 (21); C-S-H: 15-0641 (80); MC: Kantro  
 Penclásio HRB (30)  
 CH 04-0733 (13)

MC- monocarboaluminato; MS- monosulfoaluminato.

Tabela B 5 Lista de identificação dos compostos da formulação MK5.

MK5	0 ciclo			250 ciclos			500 ciclos			
	$\rho$ [2Th.]	d[Å]	H [cts]	$\rho$ [2Th.]	d[Å]	H [cts]	$\rho$ [2Th.]	d[Å]	H [cts]	
	8,99	9,84	54,30	9,10	9,72	40,36	9,25	9,56	31,15	Etringita, MS (Kantro)
	11,62	7,62	41,44	11,57	7,65	42,13	11,46	7,72	16,06	Monocarbonatoalumínio (Kantro)
	15,67	5,66	24,40	15,74	5,63	17,61	15,99	5,54	22,76	Etringita
	18,03	4,92	519,22	18,03	4,92	367,74	18,14	4,89	133,09	CH LEA (70);04-0733 (74)
	18,86	4,70	30,34	18,55	4,78	56,24	18,65	4,76	50,95	Brucita 44-1482 (53)
	20,02	4,44	23,78	20,05	4,43	62,30	20,19	4,40	26,30	Hidrogranada (HRB)
	23,02	3,86	30,03	22,95	3,88	52,31	23,12	3,85	69,53	Etringita 09-0414 (50);Etringita HRB (50); Hidrotalcita 14-0191 (70)
	26,62	3,35	62,46	26,68	3,34	42,22	26,81	3,33	42,52	C-S-H 15-0641 (80);Hidrogranada (Kantro)
	28,66	3,11	132,55	28,68	3,11	158,19	28,94	3,09	94,11	CH 04-0733 (23); C-S-H II 29-0374 (100);Hidrogranada (Kantro)
	29,43	3,03	307,51	29,44	3,03	425,07	29,51	3,03	455,16	C-S-H 15-0641 (100); Alita HRB (50); Calcita 24-0027 (100)
	30,03	2,98	136,38	30,03	2,98	111,74	30,14	2,96	109,60	Tobemorita 14A HRB (80)
	30,91	2,89	583,97	30,92	2,89	393,80	31,05	2,88	210,57	Dolomita 01-0942 (100); HRB (100); C-S-H 15-0641 (100); MC e MS (Kantro)
	32,16	2,78	223,68	32,14	2,79	146,13	32,16	2,78	111,48	Alita HRB (100); C2S 49-1673 (89);Hidrogranada (Kantro)
	32,53	2,75	153,38	32,57	2,75	145,34	32,40	2,76	121,46	C2S 49-1673 (98)
	34,04	2,63	506,06	34,05	2,63	454,70	34,12	2,63	213,00	CH LEA (100);04-0733 (100);C4AF LEA (100); MC
	35,25	2,55	72,80	35,29	2,54	75,47	35,19	2,55	69,00	MC (Kantro);Hidrogranada (Kantro);C2ASH HRB (30)
	35,96	2,30	31,69	35,97	2,30	52,83	36,10	2,49	42,38	Calcita (Kantro)
	37,41	2,40	54,87	37,32	2,41	78,30	37,09	2,42	21,02	Dolomita 01-0942 (13)
	38,66	2,33	32,96	38,73	2,33	44,81	38,14	2,36	22,48	Etringita; MC (Kantro); Brucita 44-1482 (100)
	39,44	2,28	52,74	39,43	2,29	73,80	39,51	2,28	82,13	Calcita 05-0586 (18)
	41,12	2,20	135,64	41,11	2,20	82,91	41,32	2,18	88,82	Dolomita 01-0942 (40); HRB (30); Etringita 09-0414 (45); C2S 49-1673 (64); MS (Kantro);MC HRB (20)
	42,85	2,11	252,13	42,83	2,11	178,83	42,96	2,11	75,53	MC Kantro; Periclásio HRB (100)
	43,14	2,10	71,90	43,20	2,09	103,31	43,11	2,10	146,70	MS (Kantro); V atenta HRB (100)
	44,13	2,05	38,52	44,03	2,06	56,36	44,23	2,05	57,18	MC; Calcita (Kantro); CSH 34-0002 (30); Calcita 05-0586 (18)
	44,95	2,02	47,43	44,93	2,02	67,17	45,09	2,01	61,46	Dolomita 01-0942 (20); HRB (20)
	45,76	1,98	33,61	45,73	1,98	42,31	45,79	1,98	47,88	Aragonita CaCO3 HRB (70)
	47,07	1,93	196,81	47,06	1,93	191,27	47,27	1,92	150,01	CH LEA (40); HRB (40);04-0733 (42); Calcita (Kantro)
	48,58	1,87	30,75	48,52	1,88	52,65	48,65	1,87	74,87	Calcita 05-0586 (17); Calcita (Kantro);Hidrotalcita 41-1428 (15)
	50,75	1,80	126,80	50,76	1,80	130,09	50,97	1,79	86,68	Dolomita 01-0942 (40); CH 04-0733 (36); Brucita 44-1482 (29)
	51,76	1,77	49,00	51,75	1,77	46,20	51,98	1,76	40,93	C2S LEA (90)
	54,33	1,69	60,05	54,40	1,69	53,13	54,50	1,68	26,88	CH 04-0733 (21); C-S-H 15-0641 (80); MC (Kantro)
	62,41	1,49	114,70	62,41	1,49	103,01	62,46	1,49	51,50	Periclásio HRB (50)
	64,19	1,45	31,19	64,13	1,45	26,86	64,59	1,44	12,47	CH 04-0733 (13)

Tabela B 6 Lista de identificação dos compostos da formulação MK15.

0 ciclo		250 ciclos		500 ciclos			
$\rho^2$ [Th.]	d[Å]	$\rho^2$ [Th.]	d[Å]	$\rho^2$ [Th.]	d[Å]		H [cts]
8,82	10,03	8,88	9,96	8,74	10,12	31,90	Argila não calcinada
11,65	7,59	11,43	7,74	11,60	7,63	33,02	
12,10	7,31	12,08	7,33	12,32	7,18	53,46	Argila não calcinada
17,41	5,09	17,45	5,08	17,71	5,01	32,59	Hidrogranada HRB
18,05	4,91	18,01	4,93	18,20	4,88	52,19	CH LEA (70)/04-0733 (74)
18,46	4,81	18,43	4,81	18,84	4,71	37,70	Brucita 44-1482 (53)
19,92	4,46	20,03	4,43	20,20	4,40	27,62	Hidrogranada HRB
22,92	3,88	22,99	3,87	23,09	3,85	63,06	Etringita 09-0414 (50)/HRB (50); Hidrotalcita 14-0191 (70)
26,65	3,34	26,54	3,36	26,83	3,32	91,92	C-S-H 15-0641 (80); Hidrogranada (Kantro)
27,46	3,25	27,42	3,25	27,42	3,25	45,70	Argila não calcinada
28,69	3,11	28,67	3,11	29,00	3,08	150,79	CH 04-0733 (23); C-S-H II 29-0374 (100); Hidrogranada (Kantro)
29,45	3,03	29,36	3,04	29,59	3,02	546,17	C-S-H 15-0641 (100); Alita HRB (50); Calcita 24-0027 (100)
30,93	2,89	30,89	2,90	31,13	2,87	371,44	Dolomita 01-0942 (100); HRB (100); C-S-H 15-0641 (100); MC e MS Kantro; Gelenita hidratada 19-0210 (100)
32,27	2,77	32,12	2,79	32,31	2,77	123,29	Alita HRB (100); C2S 49-1673 (89); Hidrogranada (Kantro)
32,60	2,75	32,54	2,75	32,64	2,74	168,30	C2S 49-1673 (98)
34,07	2,63	34,02	2,64	34,19	2,62	172,24	CH LEA (100)/04-0733 (100); C4AF LEA (100); MC
35,21	2,55	35,31	2,54	35,52	2,53	80,60	MC Kantro; Hidrogranada (Kantro); C2ASH; HRB (30)
36,00	2,49	35,99	2,50	36,19	2,48	78,35	Calcita (Kantro); Gelenita hidratada 19-0210 (80)
37,36	2,41	37,31	2,41	37,26	2,41	77,70	Dolomita 01-0942 (13)
39,46	2,28	39,37	2,29	39,62	2,27	100,33	Calcita 05-0386 (18)
40,03	2,25	39,91	2,26	40,01	2,25	79,12	Hidrogranada HRB
41,13	2,19	41,10	2,20	41,33	2,18	93,33	Dolomita 01-0942 (40); HRB (30); Etringita 09-0414 (45); C2S 49-1673 (64); MS Kantro; MS HRB (20)
42,87	2,11	42,85	2,11	43,04	2,10	118,36	MC (Kantro); Periclásio HRB (100)
44,18	2,05	44,00	2,06	44,00	2,06	64,80	MS (Kantro); V atemita HRB (100); Gelenita hidratada 19-0210(20)
44,90	2,02	44,87	2,02	45,08	2,01	62,50	Dolomita 01-0942 (20)/HRB (20)
47,12	1,93	47,08	1,93	47,22	1,92	85,18	CH LEA (40)/HRB (40)/04-0733 (42); Calcita (Kantro)
48,56	1,87	48,48	1,88	48,67	1,87	95,89	Calcita (Kantro); Calcita 24-0027 (34); Hidrotalcita 41-1428(15)
50,91	1,79	50,73	1,80	50,73	1,80	98,40	Dolomita 01-0942 (40); CH 04-0733 (36); Brucita 44-1482 (29)
51,70	1,77	51,70	1,77	51,74	1,77	39,90	C3S LEA (90)
54,34	1,69	54,43	1,69	54,47	1,68	36,99	CH 04-0733 (21); C-S-H 15-0641 (80); MC Kantro; Calcita (50)
62,24	1,49	62,21	1,49	62,43	1,49	67,59	Periclásio HRB (50)

MK 15

Tabela B 7 Lista de identificação dos compostos da formulação SA5.

0 ciclo		250 ciclos		500 ciclos		
[°2Th.]	d[Å]	[°2Th.]	d[Å]	[°2Th.]	d[Å]	
18,04	4,92	18,08	4,91	18,40	4,82	163,79
18,77	4,73	18,48	4,80	18,79	4,72	47,65
20,12	4,41	20,11	4,42	20,07	4,43	43,90
22,96	3,87	22,90	3,88	23,15	3,84	32,01
26,67	3,34	26,61	3,35	26,89	3,32	45,39
28,66	3,12	28,69	3,11	29,07	3,07	110,67
29,39	3,04	29,46	3,03	29,75	3,00	324,14
30,92	2,89	30,94	2,89	31,29	2,86	279,32
32,19	2,78	32,16	2,78	32,54	2,75	106,98
32,54	2,75	32,54	2,75	32,78	2,73	117,78
34,05	2,63	34,07	2,63	34,39	2,61	247,75
35,26	2,55	35,31	2,54	35,29	2,54	48,24
35,95	2,50	35,99	2,50	36,27	2,48	68,63
37,44	2,40	37,37	2,41	37,69	2,39	25,14
39,44	2,29	39,53	2,28	39,77	2,27	56,56
41,21	2,19	41,29	2,19	41,39	2,18	68,32
42,86	2,11	42,87	2,11	43,22	2,09	98,24
43,86	2,06	43,99	2,06	43,84	2,07	50,40
44,82	2,02	44,94	2,02	44,93	2,02	54,30
47,14	1,93	47,13	1,93	47,42	1,92	136,53
48,56	1,87	48,55	1,88	48,85	1,86	50,19
50,11	1,82	50,10	1,82	50,37	1,81	58,15
50,76	1,80	50,78	1,80	51,06	1,79	80,03
51,66	1,77	51,76	1,77	52,08	1,76	26,70
54,35	1,69	54,39	1,69	54,66	1,68	27,87
62,28	1,49	62,30	1,49	62,61	1,48	44,40

CH LEA (70)/04-0733 (74)  
 Brucita 44-1482 (53)  
 Hidrogranada (Kantro)  
 Etringita 09-0414 (30); Etringita HRB (50); Hidrotalcita 14-0191 (70)  
 C-S-H 15-0641 (80); Hidrogranada (Kantro)  
 CH 04-0733 (23); C-S-H II 29-0374 (100); Hidrogranada (Kantro)  
 C-S-H 15-0641 (100); Alta HRB (50); Calcita 24-0027 (100)  
 Dolomita 01-0942 (100); C-S-H 15-0641 (100); MC e MS (Kantro)  
 Alta HRB (100); C2S 49-1673 (89); Hidrogranada (Kantro)  
 C2S 49-1673 (98)  
 CH LEA (100)/04-0733 (100); C4AF LEA (100); MC  
 MC Kantro; Hidrogranada (Kantro); C2ASH HRB (30)  
 Calcita (Kantro)  
 Dolomita 01-0942 (13)  
 Calcita 05-0586 (18)  
 Dolomita 01-0942 (40); Etringita 09-0414 (45); C2S 49-1673 (64); MS (Kantro); MS HRB (20)  
 MC (Kantro); Penclásio HRB (100)  
 Vaterita HRB (100)  
 Hidrotalcita 41-1428 (12); Dolomita 01-0942 (20)  
 CH LEA (40)/HRB (40)/04-0733 (42); Calcita (Kantro)  
 Calcita 24-0027 (34); Hidrotalcita 41-1428 (15)  
 C-S-H 15-0641 (80)  
 Dolomita 01-0942 (40); CH 04-0733 (36); Brucita 44-1482 (29)  
 C3S  
 CH 04-0733 (21); C-S-H 15-0641 (80); MC (Kantro)  
 Penclásio HRB (30)

SA5

Tabela B 8 Lista de identificação dos compostos da formulação SA15.

0 ciclo			250 ciclos			500 ciclos			
ƒ [2Th.]	d[Å]	H [cts]	ƒ [2Th.]	d[Å]	H [cts]	ƒ [2Th.]	d[Å]	H [cts]	
17,93	4,95	181,48	17,95	4,94	88,62	18,20	4,87	31,22	CH LEA (70)
18,05	4,92	36,8	18,43	4,81	68,16	18,84	4,71	26,18	Brucita 44-1482 (53)
22,96	3,87	36,06	22,96	3,87	55,13	23,15	3,84	42,78	Etringita 09-0414 (50); Hidrotalcita 14-0191 (70)
26,63	3,35	78,73	26,60	3,35	81,44	26,69	3,34	30,40	C-S-H 15-0641 (80); Hidrogranada (Kantro)
28,65	3,12	102,48	28,63	3,12	127,96	28,75	3,11	116,20	CH 04-0733 (23); C-S-H II 29-0374 (100); Hidrogranada (Kantro)
29,41	3,04	326,53	29,43	3,04	538,99	29,53	3,02	566,60	C-S-H 15-0641 (100); Alita HRB (50); Calcita 24-0027 (100)
30,92	2,89	444,74	30,86	2,90	438,45	31,03	2,88	383,92	Dolomita 01-0942 (100); HRB (100); C-S-H 15-0641 (100); MC e MS (Kantro)
32,05	2,79	267,82	32,11	2,79	167,77	32,32	2,77	177,86	Alita HRB (100); C2S 49-1673 (89); Hidrogranada (Kantro)
32,52	2,75	202,44	32,50	2,75	149,06	32,71	2,74	121,91	C2S 49-1673 (98)
34,07	2,63	308,74	33,98	2,64	184,81	34,19	2,62	101,73	CH LEA (100); C4AF LEA (100); MC
34,40	2,61	330,7	34,26	2,62	137,14	34,51	2,60	92,06	Hidrotalcita 41-1428 (40)
35,28	2,54	67,2	35,13	2,55	58,2	35,36	2,54	52,90	MC (Kantro); Hidrogranada (Kantro); C2ASH HRB (30)
36,03	2,49	25,61	35,90	2,50	69,46	36,12	2,48	51,64	Calcita (Kantro)
37,34	2,41	34,83	37,28	2,41	41,32	37,41	2,40	21,15	Dolomita 01-0942 (13)
39,48	2,28	40,17	39,36	2,29	87,37	39,60	2,27	79,39	Calcita 05-0586 (18)
41,17	2,19	134,27	41,06	2,20	108,24	41,29	2,18	110,38	Dolomita 01-0942 (40); Etringita 09-0414 (45); C2S 49-1673 (64); MS (Kantro); MC HRB (20)
42,88	2,11	195,22	42,81	2,11	164,87	43,05	2,10	166,41	MC (Kantro); Periclásio HRB (100)
44,88	2,02	48,42	44,83	2,02	53,42	45,07	2,01	54,21	Dolomita 01-0942 (20)/ HRB (20)
47,06	1,93	121,03	46,99	1,93	83,28	47,66	1,91	86,78	CH LEA (40)/ HRB (40)/ 04-0733 (42); Calcita (Kantro)
48,59	1,87	38,12	48,46	1,88	67,18	48,62	1,87	69,16	Calcita (Kantro); Calcita 24-0027 (34); Hidrotalcita 41-1428(15)
50,75	1,80	116,74	50,48	1,81	116,3	50,68	1,80	108,00	Dolomita 01-0942 (40); CH 04-0733 (36); Brucita 44-1482 (29)
51,71	1,77	37,53	51,65	1,77	52,88	51,86	1,76	41,72	C2S LEA (90)
54,38	1,69	35,39	54,42	1,68	21,85	54,44	1,69	23,40	CH 04-0733 (21); C-S-H 15-0641 (80); MC (Kantro)
62,26	1,49	105,16	62,20	1,49	71,51	62,41	1,49	71,29	Periclásio HRB (30)

SA15

## ANEXO C

**Tabela C 1 Porosidades calculadas para a formulação Referência.**

REF	Env. Acelerado			Env. Natural			
	0	250	500	0	3 meses	7 meses	
CP2	25,19	23,20	26,73	CP4	23,69	23,37	12,07
CP7	22,09	24,02	22,84	CP5	23,36	23,54	12,57
CP24	28,13	25,17	24,61	CP6	22,16	23,13	10,24
CP26	29,14	27,20	24,82	CP8	23,59	23,38	11,18
CP27	29,63	26,13	24,82	CP11	27,36	24,96	13,32
CP28	28,60	25,77	24,13	CP12	25,99	24,51	16,06
CP29	26,78	23,27	23,59	CP13	26,09	24,35	40,87
CP31	27,19	23,02	22,45	CP15	25,88	23,93	12,01
CP37	25,93	23,07	22,83	CP20	24,58	22,35	12,23
CP39	28,52	23,39	24,40	CP22	26,11	23,56	10,87
Média	27,12	24,42	24,12	Média	24,88	23,71	15,14
DesvPad	2,27	1,52	1,27	DesvPad	1,64	0,75	9,18
CV (%)	8,35	6,23	5,26	CV (%)	6,59	3,18	60,61

**Tabela C 2 Porosidades calculadas para a formulação MK5.**

MK5	Env. Acelerado			Env. Natural			
	0	250	500	0	3 meses	7 meses	
CP7	27,50	26,21	26,46	CP4	28,07	23,50	15,51
CP9	22,40	21,76	19,92	CP6	27,99	24,34	17,29
CP11	26,33	24,66	24,10	CP8	26,00	22,70	13,15
CP13	26,20	25,25	24,88	CP12	27,32	23,40	14,23
CP19	24,98	24,29	24,26	CP22	25,46	23,42	11,40
CP21	25,25	24,65	24,75	CP25	28,61	24,03	14,46
CP27	26,66	24,29	23,93	CP26	26,50	22,95	12,61
CP31	26,86	25,32	23,78	CP28	25,87	22,57	12,21
CP32	25,67	24,37	23,35	CP37	25,04	22,15	11,16
CP33	26,31	25,12	24,29	CP38	27,11	24,29	13,97
Média	25,82	24,59	23,97	Média	26,80	23,33	13,60
DesvPad	1,41	1,16	1,66	DesvPad	1,21	0,74	1,90
CV (%)	5,48	4,72	6,91	CV (%)	4,51	3,18	13,96

**Tabela C 3 Porosidades calculadas para a formulação MK15.**

MK15	Env. Acelerado			Env. Natural			
	0	250	500	0	3 meses	7 meses	
CP1	28,94	29,87	30,35	CP8	29,87	26,12	19,73
CP4	28,78	26,02	27,96	CP9	29,11	24,04	16,42
CP6	27,66	25,79	27,53	CP15	24,70	19,21	13,76
CP7	28,43	27,32	28,65	CP22	26,52	20,86	13,86
CP14	26,30	25,75	28,82	CP23	24,70	13,88	10,59
CP16	26,87	27,57	27,15	CP24	25,99	16,00	10,42
CP29	25,87	25,21	26,05	CP27	26,42	17,85	12,06
CP31	27,21	24,91	26,43	CP33	26,41	18,05	14,01
CP35	26,67	25,11	21,21	CP39	27,41	22,97	18,18
Média	27,41	26,40	27,13	Média	26,79	19,89	14,34
DesvPad	1,11	1,60	2,58	DesvPad	1,77	3,96	3,23
CV (%)	4,04	6,07	9,50	CV (%)	6,60	19,94	22,54



Tabela C 4 Porosidades calculadas para a formulação SA5.

SA5	Env. Acelerado			Env. Natural			
	0	250	500	0	3 meses	7 meses	
CP6	23,05	21,24	12,96	CP2	27,09	23,63	14,03
CP7	27,91	24,20	25,33	CP11	25,50	20,52	13,57
CP8	26,89	23,82	24,16	CP14	29,35	24,36	8,42
CP12	24,15	23,41	22,02	CP17	24,55	16,65	8,42
CP21	26,48	24,56	24,63	CP24	27,20	24,10	16,53
CP22	26,17	20,66	24,14	CP26	26,69	20,19	14,60
CP23	24,98	21,91	19,14	CP31	25,42	16,92	11,37
CP25	27,75	24,53	22,36	CP35	26,21	19,02	12,65
CP27	27,17	25,34	23,87	CP36	24,16	17,81	9,91
CP28	26,34	23,32	22,61	CP39	24,27	23,03	13,95
Média	26,09	23,30	22,12	Média	26,04	20,62	12,34
DesvPad	1,57	1,55	3,67	DesvPad	1,61	3,00	2,73
CV (%)	6,04	6,64	16,58	CV (%)	6,20	14,54	22,15

Tabela C 5 Porosidades calculadas para a formulação SA15.

SA15	Env. Acelerado			Env. Natural			
	0	250	500	0	3 meses	7 meses	
CP1	25,97	26,25	29,52	CP6	25,51	12,81	12,40
CP3	25,16	27,08	23,75	CP7	24,76	10,42	12,04
CP4	25,67	25,02	24,41	CP11	25,00	13,71	13,80
CP8	24,78	24,83	23,41	CP15	21,90	11,92	12,47
CP9	24,84	21,31	19,08	CP23	22,73	17,24	11,83
CP13	21,36	18,91	18,87	CP24	23,18	16,08	13,55
CP21	23,01	24,18	24,47	CP25	20,29	12,28	12,31
CP22	20,14	23,17	19,89	CP27	20,79	16,56	12,76
CP28	20,00	21,01	21,07	CP29	20,99	13,04	11,60
CP33	21,12	22,45	20,90	CP31	20,71	9,50	9,29
Média	23,21	23,42	22,54	Média	22,59	13,36	12,20
DesvPad	2,36	2,54	3,26	DesvPad	1,96	2,58	1,24
CV (%)	10,17	10,85	14,46	CV (%)	8,67	19,33	10,15

Tabela C 6 Dados de massa de corpos-de-prova sujeitos ao envelhecimento acelerado.

<b>REF</b>	0 ciclo			250 ciclos			500 ciclos		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP2	59,68	68,01	34,94	60,96	68,52	35,94	61,48	70,60	36,47
CP7	69,11	77,38	39,94	68,87	77,70	40,94	70,14	78,97	40,31
CP24	54,73	63,74	31,71	56,90	64,74	33,59	57,36	65,54	32,30
CP26	44,33	51,96	25,79	45,80	52,60	27,60	46,59	53,19	26,58
CP27	44,68	52,53	26,05	46,13	53,01	26,68	46,91	53,47	27,03
CP28	47,65	55,49	28,08	49,07	56,12	28,76	50,01	56,77	28,73
CP29	56,27	64,77	33,02	57,82	65,33	33,05	58,43	66,17	33,36
CP31	55,15	63,50	32,79	56,77	64,10	32,26	57,76	64,90	33,11
CP37	64,08	73,08	38,36	65,59	73,98	37,61	66,69	75,00	38,59
CP39	60,27	70,17	35,45	62,46	70,79	35,18	63,22	71,93	36,24
<b>MK5</b>	0 ciclo			250 ciclos			500 ciclos		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP7	41,05	47,74	23,41	42,14	48,60	23,95	42,75	49,34	24,43
CP9	72,81	81,83	41,58	73,00	81,44	42,65	74,54	82,53	42,41
CP11	56,35	64,89	32,45	57,78	65,86	33,10	58,51	66,53	33,26
CP13	58,60	67,52	33,47	59,89	68,47	34,49	60,96	69,28	35,85
CP19	58,80	67,26	33,40	60,03	68,24	34,44	60,81	69,07	35,00
CP21	58,41	67,01	32,94	59,67	67,89	34,54	60,32	68,74	34,70
CP27	62,71	72,28	36,36	64,47	73,18	37,32	65,22	73,95	37,47
CP31	52,93	61,10	30,69	54,16	61,85	31,48	55,18	62,56	31,50
CP32	56,26	64,37	32,79	57,40	65,09	33,54	58,24	65,65	33,92
CP33	53,06	61,14	30,42	54,26	61,82	31,73	55,03	62,53	31,67
<b>MK15</b>	0 ciclo			250 ciclos			500 ciclos		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP1	43,72	51,64	24,29	44,20	52,52	24,67	44,89	53,29	25,60
CP4	51,44	60,40	29,27	53,28	61,79	29,09	53,44	62,30	30,61
CP6	54,60	63,64	30,95	55,80	64,66	30,31	56,23	65,23	32,55
CP7	51,46	60,41	28,92	52,59	61,45	29,02	53,26	62,37	30,56
CP14	71,48	82,32	41,09	72,32	83,58	39,85	73,07	85,20	43,12
CP16	60,69	70,48	34,05	60,75	71,08	33,61	61,66	71,42	35,46
CP29	66,90	76,82	38,49	67,42	77,42	37,75	68,02	78,04	39,59
CP31	59,64	69,08	34,39	60,99	69,91	34,10	61,48	70,82	35,49
CP35	58,63	67,51	34,20	59,45	68,13	33,56	60,52	67,68	33,93
<b>SA5</b>	0 ciclo			250 ciclos			500 ciclos		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP6	64,92	72,94	38,16	65,86	73,21	38,60	66,52	71,05	36,11
CP7	49,88	57,79	29,44	51,11	58,10	29,22	51,71	59,04	30,10
CP8	52,47	60,37	30,98	53,31	60,34	30,83	54,26	61,55	31,38
CP12	64,16	72,59	37,69	64,81	73,03	37,92	65,79	73,64	37,99
CP21	59,61	68,53	34,86	60,42	68,72	34,93	61,13	69,64	35,10
CP22	65,25	74,75	38,43	66,06	73,45	37,68	66,67	75,79	38,02
CP23	69,13	78,64	40,57	69,96	78,25	40,41	70,62	78,02	39,36
CP25	58,17	67,36	34,23	59,71	68,00	34,20	60,46	68,02	34,20
CP27	63,08	72,83	36,95	64,04	73,32	36,70	65,33	74,16	37,16
CP28	58,53	67,14	34,44	59,95	67,62	34,73	60,71	68,18	35,15
<b>SA15</b>	0 ciclo			250 ciclos			500 ciclos		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP1	55,33	64,07	30,40	55,13	64,00	30,21	55,74	64,79	34,13
CP3	57,19	65,74	31,76	57,09	66,45	31,89	58,87	66,90	33,07
CP4	59,48	68,32	33,90	59,56	68,61	32,44	60,84	69,39	34,35
CP8	61,24	69,95	34,80	61,12	70,19	33,66	62,11	70,39	35,03
CP9	61,56	70,47	34,60	61,58	69,43	32,60	62,56	69,47	33,26
CP13	61,35	68,84	33,80	59,80	66,35	31,71	61,09	67,65	32,90
CP21	51,52	58,43	28,40	49,95	57,35	26,74	50,83	58,19	28,09
CP22	61,18	67,91	34,48	59,35	67,42	32,59	60,62	67,39	33,36
CP28	68,69	76,38	37,92	66,03	74,29	34,97	67,16	75,34	36,53
CP33	61,11	68,61	33,10	59,36	67,26	32,07	59,87	67,22	32,04

Tabela C 7 Dados de massa de corpos-de-prova sujeitos ao envelhecimento natural.

REF	0			3 meses			7 meses		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP4	60,13	67,91	35,05	61,16	68,62	36,70	62,16	33,10	66,15
CP5	57,67	65,28	32,72	58,79	66,19	34,75	59,77	31,61	63,82
CP6	64,42	72,16	37,24	64,90	72,74	38,85	66,07	34,85	69,63
CP8	61,57	69,46	36,00	62,54	70,14	37,64	63,46	33,75	67,20
CP11	52,89	60,83	31,79	54,37	61,50	32,94	55,23	29,40	59,20
CP12	56,99	65,36	33,14	58,47	65,97	35,37	59,46	32,90	64,54
CP13	56,92	65,40	32,91	58,55	66,13	35,00	50,50	31,40	63,70
CP15	61,92	70,91	36,17	63,64	71,60	38,34	64,70	34,45	68,83
CP20	59,21	66,94	35,49	60,55	67,34	36,96	61,58	33,89	65,44
CP22	63,92	73,30	37,39	66,07	74,18	39,75	67,11	35,06	71,02
<b>MK5</b>	0			3 meses			7 meses		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP4	43,31	50,54	24,79	45,16	51,14	25,69	45,75	24,51	49,65
CP6	44,12	51,66	24,71	45,96	52,38	26,00	46,66	26,09	50,96
CP8	63,38	73,04	35,88	65,18	73,50	36,85	66,37	34,60	71,18
CP12	43,15	49,93	25,12	44,60	50,41	25,58	45,30	24,08	48,82
CP22	59,51	68,31	33,72	61,14	69,06	35,24	62,26	32,25	66,12
CP25	53,48	62,31	31,45	55,72	63,18	32,13	56,89	30,20	61,40
CP26	61,01	70,27	35,32	63,18	71,14	36,46	64,28	34,00	68,65
CP28	61,57	70,53	35,89	63,35	71,16	36,56	64,50	34,17	68,72
CP37	61,37	70,00	35,55	62,81	70,18	36,90	64,05	33,89	67,84
CP38	55,62	64,50	31,76	57,53	65,36	33,12	58,66	31,02	63,15
<b>MK15</b>	0			3 meses			7 meses		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP8	50,05	59,34	28,25	51,34	59,63	27,89	52,39	28,10	58,36
CP9	53,34	62,71	30,53	54,43	62,28	29,62	55,91	28,83	61,23
CP15	73,57	84,00	41,77	73,84	82,22	38,60	76,29	40,50	82,00
CP22	61,72	71,18	35,52	62,50	70,07	33,78	64,41	34,38	69,24
CP23	63,88	72,78	36,76	64,32	69,43	32,61	66,18	34,60	69,92
CP24	62,24	71,27	36,52	62,92	68,76	32,26	64,57	33,95	68,13
CP27	61,54	70,93	35,40	62,44	69,05	32,01	63,96	33,40	68,15
CP33	62,48	72,08	35,72	63,17	69,90	32,61	64,90	33,72	69,98
CP39	63,03	73,18	36,15	64,12	72,62	35,62	66,10	36,58	72,66
<b>SA5</b>	0			3 meses			7 meses		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP2	61,21	70,82	35,34	63,12	71,49	36,07	64,37	34,40	69,26
CP11	64,63	73,52	38,66	65,73	72,93	37,84	67,18	36,54	71,99
CP14	50,03	58,66	29,24	52,14	59,32	29,85	64,49	33,92	67,30
CP17	62,17	70,36	37,00	63,30	68,78	35,87	64,49	33,92	67,30
CP24	63,70	73,65	37,08	65,39	74,18	37,70	66,86	36,30	72,91
CP26	59,82	68,75	35,28	61,45	68,12	35,09	62,69	33,80	67,63
CP31	57,45	65,61	33,51	58,97	64,23	33,15	60,13	31,90	63,75
CP35	53,99	62,06	31,27	55,79	61,51	31,44	56,68	30,30	60,50
CP36	59,13	66,80	35,05	59,84	65,46	33,91	60,99	32,00	64,18
CP39	54,37	61,96	30,67	55,06	62,15	31,36	55,84	29,26	60,15
<b>SA15</b>	0			3 meses			7 meses		
<b>CP</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>	<b>Mseca</b>	<b>Msat</b>	<b>Msub</b>
CP6	59,29	68,29	33,01	59,65	64,20	28,68	61,12	30,60	65,44
CP7	58,26	66,36	33,66	58,61	62,16	28,10	59,44	30,21	63,44
CP11	59,10	67,88	32,75	59,09	63,89	28,88	60,52	30,30	65,36
CP15	62,88	70,64	35,20	61,83	66,21	29,48	63,20	31,75	67,68
CP23	55,70	62,89	31,25	54,73	60,44	27,32	55,82	28,85	59,44
CP24	54,59	61,93	30,27	54,09	59,31	26,84	55,25	28,51	59,44
CP25	67,39	75,25	36,52	65,78	70,62	31,21	67,15	33,30	71,90
CP27	67,77	75,77	37,30	66,02	72,46	33,58	68,12	34,20	73,08
CP29	67,77	75,84	37,40	66,36	71,47	32,28	68,00	34,16	72,44
CP31	65,36	72,64	37,47	64,06	67,55	30,80	65,06	33,62	68,28

## ANEXO D

Os resultados dos ensaios mecânicos para corpos-de-prova sujeitos ao envelhecimento acelerado são apresentados na Tabela D 1 a Tabela D 5.

**Tabela D 1 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação Referência.**

CP	Dados CP's		Dados do ensaio				Resultados			
	Larg. (mm)	Espes. (mm)	Carga limite elástico (N)	Carga máxima (N)	Área total (N.mm)	Coef. Carga x Flecha	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	Fator Ten. (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>REF 0 ciclo</b>										
3	42,02	5,14	51,82	73,57	326,33	169,09	8,96	15,55	6,31	1,51
9	42,24	4,63	43,96	66,39	647,05	104,75	9,90	13,09	6,55	3,31
14	42,21	3,24	17,65	24,27	116,29	30,77	7,39	11,23	5,38	0,85
16	42,10	3,44	17,76	26,97	185,49	38,58	7,31	11,79	4,81	1,28
30	42,20	4,82	58,00	70,28	309,26	113,25	9,69	12,58	8,00	1,52
32	42,27	5,15	66,20	80,41	267,67	174,82	9,67	15,84	7,96	1,23
34	42,44	5,10	65,45	82,74	544,81	138,52	10,11	12,87	7,99	2,52
35	42,03	4,86	51,54	67,12	322,44	131,59	9,12	14,26	7,00	1,58
36	42,21	5,06	53,11	91,29	893,82	136,85	11,42	13,14	6,64	4,19
40	42,22	5,39	73,92	106,37	448,79	154,81	11,69	12,25	8,13	1,97
<b>Média</b>	42,19	4,68	49,94	68,94	406,20	119,30	9,53	13,26	6,88	2,00
D <sub>Pad</sub>	0,12	0,74	19,08	25,85	233,71	49,73	1,44	1,52	1,17	1,05
CV (%)	0,29	15,80	38,20	37,49	57,54	41,68	15,16	11,48	16,97	52,41
<b>REF 250 ciclos</b>										
1	42,00	5,22	12,27	53,73	182,84	116,99	6,34	10,26	1,45	0,83
10	41,85	4,45	11,70	32,37	123,65	93,60	5,27	13,30	1,91	0,66
17	41,92	5,43	44,36	89,15	418,61	197,27	9,74	15,40	4,85	1,84
18	41,67	5,03	39,43	69,02	196,47	147,36	8,84	14,56	5,05	0,94
19	42,33	3,72	11,50	25,43	103,57	38,42	5,86	9,24	2,65	0,66
21	42,03	5,05	11,35	37,87	129,61	138,64	4,77	13,42	1,43	0,61
23	41,98	4,98	22,23	43,84	100,31	104,18	5,69	10,53	2,88	0,48
25	42,12	4,82	16,51	43,15	129,53	95,79	5,95	10,64	2,28	0,64
33	42,22	5,12	18,20	41,74	85,51	114,64	5,09	10,60	2,22	0,40
38	41,98	5,20	11,38	17,99	44,21	182,66	2,14	16,21	1,35	0,20
<b>Média</b>	42,01	4,90	19,89	45,43	151,43	122,95	5,97	12,42	2,61	0,73
D <sub>Pad</sub>	0,19	0,49	12,21	20,92	103,75	46,11	2,11	2,46	1,34	0,44
CV (%)	0,44	10,01	61,37	46,05	68,51	37,50	35,33	19,81	51,33	61,07
<b>REF 500 ciclos</b>										
7	42,35	5,83	48,30	76,70	192,59	157,21	7,19	9,82	4,53	0,78
24	42,16	4,95	26,47	52,01	100,37	102,41	6,80	10,49	3,46	0,48
26	42,08	4,18	28,16	39,70	141,15	54,03	7,29	9,21	5,17	0,80
27	42,20	4,03	25,16	44,87	103,05	24,83	8,84	4,71	4,96	0,61
28	42,03	4,33	23,86	43,41	118,69	68,74	7,44	10,56	4,09	0,65
29	41,58	5,03	20,30	47,21	77,53	147,98	6,06	14,65	2,61	0,37
31	42,10	4,93	37,30	65,32	183,18	113,34	8,62	11,77	4,92	0,88
37	42,00	5,48	28,18	51,74	50,18	160,83	5,54	12,19	3,02	0,22
39	42,46	5,42	24,29	43,77	62,01	74,78	4,74	5,80	2,63	0,27
<b>Média</b>	42,11	4,91	29,11	51,64	114,31	100,46	6,95	9,91	3,93	0,56
D <sub>Pad</sub>	0,25	0,62	8,57	12,01	50,17	48,52	1,35	3,09	1,03	0,24
CV (%)	0,59	12,66	29,45	23,25	43,89	48,30	19,37	31,18	26,17	42,87

Tabela D 2 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação MK5.

CP	Dados CP's		Dados do ensaio				Resultados			
	Larg. (mm)	Espes. (mm)	Carga limite elástico (N)	Carga máxima (N)	Área total (N.mm)	Coef. Carga x Flecha	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	Fator Ten. (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>MK5 0 ciclo</b>										
1	42,17	4,86	56,21	74,22	460,60	62,36	10,06	6,75	7,62	2,25
3	41,63	5,11	50,95	65,39	292,07	100,49	8,12	9,48	6,33	1,37
5	42,10	4,09	27,13	55,42	600,42	78,04	10,62	14,20	5,20	3,49
10	42,07	6,05	88,35	98,62	326,90	254,55	8,65	14,32	7,75	1,28
14	41,99	5,44	85,62	105,24	421,44	150,81	11,43	11,69	9,30	1,84
15	41,75	4,96	57,02	78,29	364,97	174,40	10,29	17,94	7,49	1,76
16	41,48	3,85	34,84	44,61	277,89	64,79	9,79	14,34	7,65	1,74
18	41,69	5,20	73,51	107,81	701,70	198,80	12,91	17,77	8,80	3,24
39	41,96	5,21	77,12	103,91	600,23	204,64	12,32	18,07	9,14	2,75
40	41,88	5,21	87,51	104,04	343,29	213,17	12,36	18,86	10,39	1,57
Média	41,87	5,00	63,83	83,76	438,95	150,20	10,66	14,34	7,97	2,13
DPad	0,23	0,63	22,02	23,27	147,79	69,49	1,60	4,05	1,51	0,78
CV (%)	0,54	12,67	34,50	27,78	33,67	46,26	15,01	28,21	18,98	36,46
<b>MK5 250 ciclos</b>										
2	42,52	5,05	12,48	32,31	120,77	79,47	4,02	7,60	1,55	0,56
17	42,17	5,23	16,69	37,04	92,59	186,39	4,34	16,19	1,95	0,42
20	42,13	5,28	10,56	43,61	82,76	108,07	5,01	9,13	1,21	0,37
23	41,92	5,10	26,02	57,00	121,43	92,60	7,06	8,73	3,22	0,57
29	42,22	5,22	19,96	50,88	87,19	102,84	5,97	8,97	2,34	0,40
30	41,92	5,15	45,31	82,10	378,45	128,97	9,97	11,80	5,50	1,75
34	41,95	5,37	17,04	46,39	77,04	126,40	5,18	10,20	1,90	0,34
35	42,03	5,08	21,22	37,82	78,99	87,71	4,71	8,34	2,64	0,37
36	42,05	5,00	5,68	25,49	52,00	94,84	3,27	9,45	0,73	0,25
Média	42,10	5,16	19,44	45,85	121,25	111,92	5,50	10,05	2,34	0,56
DPad	0,19	0,12	11,43	16,61	98,84	32,50	2,00	2,59	1,40	0,46
CV (%)	0,45	2,32	58,82	36,24	81,52	29,03	36,39	25,81	59,85	82,16
<b>MK5 500 ciclos</b>										
9	42,06	6,05	48,32	67,71	66,57	261,45	5,94	14,71	4,24	0,26
7	42,05	4,02	10,33	18,59	40,87	45,55	3,69	8,74	2,05	0,24
11	41,83	5,22	50,82	75,24	215,07	146,23	8,91	12,88	6,02	0,98
13	42,07	5,35	40,00	55,28	103,10	176,40	6,20	14,35	4,48	0,46
21	42,03	5,13	35,55	57,01	113,52	127,87	6,96	11,81	4,34	0,53
19	42,15	5,35	49,77	66,08	140,29	126,88	7,39	10,30	5,57	0,62
27	41,62	5,80	10,23	23,10	22,61	111,57	2,23	7,20	0,99	0,09
31	42,12	4,80	41,88	64,41	212,93	122,85	8,96	13,82	5,83	1,05
32	41,93	4,82	16,07	31,22	23,25	98,89	4,33	11,04	2,23	0,12
33	41,76	4,70	15,26	31,54	68,33	74,56	4,61	9,01	2,23	0,35
Média	41,96	5,12	31,82	49,02	100,65	129,23	5,92	11,38	3,80	0,47
DPad	0,17	0,58	16,96	20,79	70,95	58,94	2,22	2,57	1,80	0,33
CV (%)	0,41	11,31	53,29	42,40	70,49	45,61	37,49	22,61	47,28	71,19

Tabela D 3 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação MK15.

CP	Dados CP's		Dados do ensaio				Resultados			
	Larg. (mm)	Espes. (mm)	Carga limite elástico (N)	Carga máxima (N)	Área total (N.mm)	Coef. Carga x Flecha	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	Fator Ten. (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>MK15 0 ciclo</b>										
10	41,82	5,38	74,19	111,80	491,39	202,13	12,48	16,29	8,28	2,19
12	41,95	5,52	84,08	97,12	318,22	108,76	10,27	8,09	8,89	1,38
13	41,79	6,05	92,85	111,16	501,53	241,48	9,81	13,67	8,19	1,98
28	41,68	5,73	104,37	112,24	767,58	209,39	11,07	13,99	10,30	3,21
30	41,90	5,67	79,68	112,77	332,50	274,03	11,29	18,77	7,98	1,40
36	42,05	5,06	70,00	93,15	609,08	148,06	11,67	14,21	8,77	2,86
37	41,70	5,54	56,90	107,42	557,59	212,74	11,34	15,75	6,01	2,42
38	41,86	5,61	79,75	101,19	235,57	240,31	10,37	17,04	8,17	1,00
40	41,58	5,49	55,50	67,27	321,10	132,91	7,24	10,10	5,97	1,41
Média	41,81	5,56	77,48	101,57	459,40	196,65	10,62	14,21	8,06	1,98
DPad	0,15	0,27	15,76	14,74	171,42	55,34	1,50	3,36	1,36	0,75
CV (%)	0,35	4,81	20,34	14,51	37,31	28,14	14,14	23,61	16,90	37,91
<b>MK15 250 ciclos</b>										
2	41,38	4,55	4,78	12,83	26,41	45,55	2,02	6,12	0,75	0,14
17	41,98	5,67	61,42	96,77	250,03	256,20	9,68	17,54	6,14	1,05
18	42,10	5,30	34,78	68,74	333,19	116,02	7,85	9,70	3,97	1,49
19	42,10	5,65	69,66	109,55	279,45	189,14	11,00	13,05	7,00	1,17
20	42,05	5,80	28,62	88,02	191,97	124,95	8,40	7,98	2,73	0,79
21	42,03	5,55	64,16	101,08	268,80	217,10	10,54	15,83	6,69	1,15
25	41,40	5,60	11,35	57,40	231,25	138,68	5,97	9,99	1,18	1,00
26	42,08	5,48	28,44	58,33	93,01	150,89	6,23	11,42	3,04	0,40
29	41,47	5,27	19,65	56,09	88,50	103,32	6,57	8,92	2,30	0,40
32	41,87	5,40	13,84	51,78	94,16	169,84	5,73	13,50	1,53	0,42
34	41,77	5,02	21,00	43,99	143,80	206,58	5,64	20,48	2,69	0,69
Média	41,84	5,39	32,52	67,69	181,87	156,21	7,24	12,23	3,46	0,79
DPad	0,29	0,35	22,62	28,78	98,53	59,57	2,61	4,36	2,22	0,42
CV (%)	0,69	6,58	69,57	42,51	54,18	38,13	35,99	35,64	64,22	52,93
<b>MK15 500 ciclos</b>										
16	41,75	5,60	36,67	63,19	136,23	189,09	6,52	13,51	3,78	0,58
1	41,57	4,30	18,42	32,89	93,88	55,03	5,78	8,72	3,24	0,53
14	41,93	6,35	23,70	46,94	47,65	127,00	3,75	6,20	1,89	0,18
6	41,77	5,00	27,09	55,64	144,85	122,00	7,19	12,24	3,50	0,69
7	42,06	4,90	28,85	52,36	224,28	90,43	7,00	9,58	3,86	1,09
29	41,75	5,85	36,11	86,04	172,69	208,15	8,13	13,05	3,41	0,71
31	41,42	5,46	50,88	77,80	223,93	113,98	8,51	8,86	5,56	0,99
35	41,72	5,00	37,75	69,65	181,41	202,71	9,02	20,37	4,89	0,87
41	41,76	4,80	21,96	46,85	117,47	147,17	6,57	16,70	3,08	0,59
Média	41,75	5,25	31,27	59,04	149,16	139,51	6,94	12,14	3,69	0,69
DPad	0,18	0,62	10,07	16,76	58,50	52,30	1,59	4,41	1,05	0,27
CV (%)	0,44	11,83	32,21	28,38	39,22	37,49	22,84	36,33	28,58	39,35

Tabela D 4 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação SA5.

CP	Dados CP's		Dados do ensaio				Resultados			
	Larg. (mm)	Espes. (mm)	Carga limite elástico (N)	Carga máxima (N)	Área total (N.mm)	Coef. Carga x Flecha	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	Fator Ten. (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>SA5 0 ciclo</b>										
4	41,74	5,06	67,05	93,15	461,29	165,87	11,77	16,07	8,47	2,18
5	41,74	5,03	72,74	98,53	511,21	154,45	12,60	15,23	9,30	2,43
18	42,04	5,25	74,97	97,52	306,71	249,04	11,36	21,45	8,73	1,39
19	42,12	5,05	69,35	100,46	406,29	190,04	12,63	18,36	8,72	1,91
20	41,62	5,04	79,92	97,32	396,26	203,48	12,43	20,01	10,20	1,89
29	41,85	5,24	52,32	68,22	303,02	188,87	8,01	16,44	6,15	1,38
30	41,92	5,89	77,17	110,76	528,23	244,59	10,28	14,96	7,16	2,14
32	42,01	4,89	55,08	77,41	270,03	153,15	10,40	16,34	7,40	1,31
38	42,19	4,99	72,25	78,02	273,81	154,78	10,03	15,47	9,28	1,30
40	41,00	4,21	37,15	45,09	211,17	76,52	8,38	13,11	6,90	1,22
Média	41,82	5,06	65,80	86,65	366,80	178,08	10,79	16,74	8,23	1,72
DPad	0,34	0,41	13,47	19,48	109,64	50,06	1,67	2,50	1,28	0,44
CV (%)	0,82	8,10	20,48	22,48	29,89	28,11	15,49	14,96	15,49	25,89
<b>SA5 250 ciclos</b>										
1	41,78	5,58	29,23	59,67	143,94	206,27	6,19	14,89	3,03	0,62
3	42,17	5,20	19,52	53,19	194,87	95,32	6,30	8,42	2,31	0,89
9	41,85	4,72	28,91	60,76	286,13	166,96	8,80	19,88	4,19	1,45
10	42,12	5,17	13,59	32,28	55,48	193,76	3,87	17,44	1,63	0,25
13	42,17	4,35	9,02	25,60	51,95	78,10	4,33	11,79	1,53	0,28
15	42,15	4,35	19,03	28,20	112,43	113,95	4,77	17,21	3,22	0,61
16	42,03	4,90	21,32	49,14	140,56	168,10	6,57	17,81	2,85	0,68
33	42,17	5,27	48,24	78,41	202,89	209,27	9,04	17,77	5,56	0,91
34	42,18	5,32	21,48	55,98	102,53	160,76	6,33	13,26	2,43	0,46
37	42,20	5,15	8,45	28,85	36,11	52,02	3,48	4,73	1,02	0,17
Média	42,08	5,00	21,88	47,21	132,69	144,45	5,97	14,32	2,78	0,63
DPad	0,15	0,41	11,68	17,69	78,64	55,85	1,91	4,80	1,35	0,38
CV (%)	0,35	8,26	53,36	37,47	59,27	38,67	31,98	33,55	48,48	60,70
<b>SA5 500 ciclos</b>										
6	41,93	5,50	38,98	57,08	74,63	219,99	6,08	16,52	4,15	0,32
12	42,15	5,48	32,53	46,16	52,85	189,77	4,92	14,33	3,47	0,23
21	41,86	5,30	22,74	41,70	28,51	167,88	4,79	14,11	2,61	0,13
22	41,68	5,70	43,21	78,26	155,19	216,93	7,80	14,73	4,31	0,65
28	42,05	5,15	13,12	30,32	64,31	127,05	3,67	11,59	1,59	0,30
25	41,93	5,23	34,00	49,43	182,57	97,30	5,82	8,50	4,00	0,83
23	41,93	5,96	103,91	116,40	183,27	292,33	10,55	17,26	9,42	0,73
Média	41,93	5,47	41,21	59,91	105,90	187,32	6,23	13,86	4,22	0,46
DPad	0,15	0,28	29,43	28,99	65,58	64,67	2,30	2,99	2,49	0,28
CV (%)	0,35	5,18	71,42	48,39	61,92	34,52	36,87	21,55	58,97	60,58

Tabela D 5 Resultados dos ensaios mecânicos para a formulação SA15.

CP	Dados CP's		Dados do ensaio				Resultados			
	Larg. (mm)	Espes. (mm)	Carga limite elástico (N)	Carga máxima (N)	Área total (N.mm)	Coef. Carga x Flecha	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	Fator Ten. (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>SA15 0 ciclo</b>										
2	42,02	5,04	64,99	84,90	383,63	159,67	10,74	15,55	8,22	1,81
5	42,15	5,63	72,96	88,83	279,59	211,18	8,97	14,71	7,37	1,18
10	41,86	5,25	70,32	95,96	315,78	202,87	11,23	17,55	8,23	1,44
17	41,76	5,48	64,41	84,80	287,59	205,31	9,13	15,65	6,93	1,26
18	41,96	5,42	76,90	106,09	740,91	161,62	11,62	12,68	8,42	3,26
19	42,33	4,99	49,42	73,62	348,09	143,52	9,43	14,30	6,33	1,65
26	42,14	6,04	82,50	119,83	264,08	351,95	10,52	19,86	7,24	1,04
38	41,86	5,63	76,79	99,57	535,34	256,63	10,13	18,00	7,81	2,27
39	41,89	5,77	79,72	118,77	949,62	238,46	11,50	15,53	7,72	3,93
40	42,01	5,13	51,62	84,23	416,65	172,09	10,28	15,90	6,30	1,93
Média	42,00	5,44	68,96	95,66	452,13	210,33	10,36	15,97	7,46	1,98
DPad	0,17	0,34	11,36	15,42	227,40	61,41	0,95	2,04	0,76	0,94
CV (%)	0,41	6,24	16,47	16,12	50,29	29,20	9,20	12,77	10,22	47,73
<b>SA15 250 ciclos</b>										
12	41,87	5,32	10,72	39,23	94,14	19,87	4,47	1,65	1,22	0,42
14	42,13	5,47	25,13	66,15	157,62	174,03	7,08	13,22	2,69	0,68
16	41,80	5,55	13,34	35,19	70,72	32,91	3,69	2,41	1,40	0,30
20	42,13	5,17	10,92	24,52	47,90	87,39	2,94	7,86	1,31	0,22
30	41,82	5,88	37,36	77,80	202,87	225,44	7,26	13,89	3,49	0,83
32	41,95	5,88	8,72	16,30	11,71	198,97	1,52	12,22	0,81	0,05
34	42,28	5,43	10,38	33,69	62,62	147,67	3,65	11,43	1,12	0,27
35	41,80	5,33	32,29	77,63	365,50	122,99	8,83	10,18	3,67	1,64
36	42,17	5,30	34,70	70,66	225,58	128,38	8,05	10,71	3,95	1,01
37	42,17	5,53	21,00	47,08	108,50	197,06	4,93	14,48	2,20	0,47
Média	42,01	5,49	20,46	48,83	134,72	133,47	5,24	9,81	2,19	0,59
DPad	0,18	0,24	11,19	22,62	105,93	69,85	2,43	4,53	1,18	0,47
CV (%)	0,43	4,32	54,69	46,33	78,63	52,34	46,32	46,18	54,15	80,02
<b>SA15 500 ciclos</b>										
9	41,97	5,55	60,30	91,79	195,57	189,32	9,58	13,83	6,30	0,84
3	41,98	5,26	37,47	53,43	146,18	101,06	6,21	8,67	4,36	0,66
4	42,13	5,38	42,00	64,09	106,57	145,24	7,10	11,60	4,65	0,47
13	42,33	5,15	22,58	49,63	76,64	181,78	5,97	16,47	2,72	0,35
18	41,60	5,37	21,20	47,22	65,18	102,58	5,31	8,34	2,39	0,29
21	41,88	4,66	8,65	20,17	42,06	78,47	2,99	9,70	1,28	0,22
22	42,15	5,18	42,09	58,62	87,59	138,91	7,00	12,42	5,02	0,40
28	41,93	5,82	66,26	101,52	218,56	228,50	9,65	14,48	6,30	0,90
Média	42,00	5,30	37,57	60,81	117,29	145,73	6,73	11,94	4,13	0,52
DPad	0,22	0,34	19,67	25,77	63,52	51,38	2,19	2,92	1,84	0,25
CV (%)	0,52	6,35	52,36	42,38	54,15	35,26	32,62	24,44	44,56	49,31



## ANEXO E

**Tabela E 1** Quadro resumo para ANOVA one way comparativo da porosidade das formulações na idade de 0 ciclo no envelhecimento acelerado.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	108,49	4,00	27,12	8,15	0,00	2,58
Dentro dos grupos	146,48	44,00	3,33			
Total	254,96	48,00				

**Tabela E 2** Quadro resumo para ANOVA one way comparativo da porosidade após 7 meses no envelhecimento natural.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	63,51	4,00	15,88	0,73	0,58	2,58
Dentro dos grupos	955,19	44,00	21,71			
Total	1018,70	48,00				

**Tabela E 3** Quadro resumo para ANOVA one way comparativo do módulo de ruptura (MOR) na idade de 0 ciclo.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	7,67	4,00	1,92	0,50	0,73	2,62
Dentro dos grupos	144,31	38,00	3,80			
Total	151,98	42,00				

Legenda: SQ – soma dos quadrados, gl – graus de liberdade, MQ – média dos quadrados, F – estimativa de F calculado  $MQ_{\text{entre grupos}} / MQ_{\text{dentro dos grupos}}$ , valor P – valor da probabilidade da hipótese nula ser verdadeira, F crítico – valor teórico de F obtido pela distribuição F através dos graus de liberdade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JR, H. Compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais. In: WESLEY JORGE FREIRE e ANTONIO LUDOVICO BERARDO. **Tecnologias e materiais alternativos de construção**. Campinas: Editora UNICAMP, 2003, p. 121-144.

AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibra para a construção civil nos países em desenvolvimento: o uso de fibras vegetais**. São Paulo, 1991. 204p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.

AKERS, S. A. S.; PARTL, M. Hygral and thermal expansion/shrinkage properties of asbestos-free fibre cement. **Cement & Concrete Composites**, v.12, p.19-27, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Flexural Properties of Thin-Section Glass-Fiber-Reinforced Concrete (Using Simple Beam With Third-Point Loading), Volume 04.05 (C 947-99), p. 584-586, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete, Volume 04.05 (C948.81),p. 587-588, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal, NBR 5751, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento, NBR 5752, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Materiais pozolânicos, NBR 12653, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Pasta celulósica - Determinação da resistência à drenagem pelo aparelho Schopper-Riegler, NBR 14031, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Pasta celulósica - Determinação do número Kappa, NBRIS0302, 2005.

- BANTHIA, N.; YAN, C. Bond-slip characteristics of steel fibers in high reactivity metakaolin (HRM) modified cement-based matrices. **Cement and Concrete Research**, v.26, p. 657-662, 1996.
- BENTUR, A.; MINDESS, S. Fibre reinforced cementitious composites. London; New York: Elsevier Applied Science, c1990, p. 369-417.
- BINDIGANAVILE, V.; BANTHIA, N. Fiber reinforced dry-mix shotcrete with metakaolin. **Cement & Concrete Composites**, v.23, p.503-514, 2001.
- BONNEAU, O.; VERNET, C.; MORANVILLE, M.; AÏTCIN, P. C. Characterization of the granular packing and percolation threshold of reactive powder concrete. **Cement and Concrete Research**, v.30, p. 1861-1867, 2000.
- BROOKS, J. J.; MEGAT JOHARI, M. A. Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. **Cement & Concrete Composites**, v.23, p.495-502, 2001.
- CABRERA, J.; ROJAS M. F. Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system. **Cement and Concrete Research**, v.31, p. 177-182, 2001.
- CAPELOZZI, V. L. Asbesto, asbestose e câncer: critérios diagnósticos. *J. Pneumol*, v. 27(4), jul-ago, 2001.
- CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 963-1014, 2003.
- COLEMAN N. J.; PAGE C. L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v.27, p. 147-154, 1997.
- CREA - Conselho Regional de Engenharia, Arquitetura e Agronomia de São Paulo. Revista CREA SP. n° 17, nov/dez, 2004.
- COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v.27, p.518-526, 2005.
- COUTTS, R. S. P.; WARDEN P. G. Effect of Compaction on the Properties of Air-Cured Wood Fibre Reinforced Cement. **Cement and Concrete Research**, v.12, p. 151-156, 1990.
- CULLITY, B. D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. Second edition. United States of America, Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978. p. 3-29; 81-88; 189; 421-444.

DAUDE, G.; LASNIER, J. M.; GUILLABERT, B.; FILLIATRE, C.; SABOURAUD, A.; GUILHEMAT, R. Extraction and identification of organic fibres from fibre-reinforced cement composites without asbestos. **Cement and Concrete Research**, v.26, p. 791-798, 1996.

DE SILVA, P. S.; GLASSER, F. P. Pozzolanic activation of metakaolin. **Advances in Cement Research**, 1992, 4, No. 16, Oct., p.167-178.

DIAS, C. M. R. **Efeitos do envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico dos fibrocimentos**. São Paulo, 2005. 125 p., dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

DOMONE, P. L. J. Concrete. *In: Construction Materials: Their Nature and Behaviour*. Edited by J. M. ILLSTON AND P. L. J. DOMONE. Third Edition. New York: Spon Press, 2001, p. 119, 143-160.

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

FRIAS, M.; CABRERA, J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p.519-527, 2001.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p.1489-1498, 2004.

GOLDMAN, A.; BENTUR, A. Effects of pozzolanic and non-reactive microfillers on the transition zone in high strength concretes. *In: Interfaces in Cementitious Composites*. Proceedings of the RILEM International Conference. Edited by J.C.Maso. Toulouse, 1992, p. 53-61.

GRAM, H. **Durability of natural fibres in concrete**. Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1983. (CBI fo 1.83).

HABITARE – Programa de Tecnologia de Habitação. Revista HABITARE. Ano 4, março, 2004.

HANNANT, D. J. Fibre-reinforced cements and concrete. *In: Construction Materials: Their Nature and Behaviour*. Edited by J. M. ILLSTON AND P. L. J. DOMONE. Third Edition. New York: Spon Press, 2001, p. 386-422.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **THERMAL ANALYSIS: Fundamentals and applications to polymer science**. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 1995. p. 38 - 64.

HIGHWAY RESEARCH BOARD. Guide to compounds of interest in cement and concrete research. Washington, 1972.

HOLLAND, T. C. **Silica Fume User's Manual**. Lovettsville: Silica Fume Association, 2005. Report No. FHWA-IF-05-016.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). Mineral Powder Diffraction File Search Manual, Sets 1 – 42, 1993.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. São Paulo, 1995. 280p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: WESLEY JORGE FREIRE e ANTONIO LUDOVICO BERALDO. **Tecnologias e materiais alternativos de construção**. Campinas: Editora UNICAMP, 2003, p. 145-190.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. Materiais reforçados com fibras vegetais. In: Simpósio Internacional sobre Materiais Reforçados com Fibras para Construção Civil. **Anais**. São Paulo, EP-USP, 1993, p. 29-38.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, p.73-80, 2001.

KANTRO, D. L.; COPELAND, L. E.; ANDERSON, E. R. An X-Ray Diffraction Investigation of Hydrated Portland Cement Paste. Proceedings: American Society for Testing Materials, vol. 60, p. 1022-1023, 1960.

KATAYAMA, T. How to identify carbonate rock reactions in concrete. **Materials Characterization**, v.53, p.85-104, 2004.

KHATIB, J. M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. **Cement and Concrete Research**, v.26, p.1545-1553, 1996.

KLIMESCH, D. S.; RAY, A. DTA-TGA of unstirred autoclaved metakaolin-lime-quartz slurries. The formation of hydrogarnet. **Thermochimica Acta**, v. 316, p. 149-154, 1998.

KÜHNEL, R. A. Cause and consequence: volume changes behind building material deterioration. **Materials Characterization**, v. 53, p.171-180, 2004.

- LEA, F. M. The Chemistry of Cement and Concrete. Third Edition. Chemical Publishing Company Inc., 1971, 727 p.
- MASSAZZA, F. Pozzolan Cements. **Cement & Concrete Composites**, v.15, p.185-214, 1993.
- McCARTER, W. J.; TRAN, D. Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. **Construction and Building Materials**, vol. 10, p. 179-184, 1996.
- MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia. Convenção sobre Mudança do Clima, 2002. Em: <http://www.mct.gov.br/clima/quioto/protocol.htm#Artigo%202> acessado em 31/01/2005.
- MEHTA, P. K. Pozzolan and Cementitious Materials. Advances in Concrete Technology. MALHOTRA, V. M. Editor. CANMET: Ottawa, 1996. Volume 1. p. 7-24.
- MEHTA, P.K., MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. 1º edição, 4º tiragem. São Paulo: Editora PINI, 1994, 573 p.
- MIN, D.; MINGSHU, T. Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks. **Cement and Concrete Research**, v.23, p.1397-1408, 1993.
- MITCHELL, D. R. G.; HINCZAK, I.; DAY, R. A. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.28, p.1571-1584, 1998.
- MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Research**, v.27, p.435-448, 2005.
- MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, E. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 420, p. 135-140, 2004.
- MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v.13, p.259-266, 1983.
- ORIOLO, M.; PERA, J. Pozzolan activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, v.25, p.265-270, 1995.
- PAGANO, M. A.; CADY, P. D. A chemical approach to the problem of alkali-reactive carbonate aggregates. **Cement and Concrete Research**, v.12, p. 1-12, 1982.

- PHILLIPS, D. N.; CARTER, J. Analysis of silica fume produced by zircon desilication. **Talanta**, v. 60, p. 961-968, 2003.
- RAMACHANDRAN, V. S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry**. Chemical Pub., New York, 1969.
- RAO, G. A. Influence of silica fume replacement of cement on expansion and drying shrinkage. **Cement and Concrete Research**, v. 28, 1505-1509, 1998.
- RAO, G. A. Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, 1765-1770, 2003.
- RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÉRE, A. M.; DRON, R. Appreciation de l'activité pouzzolanique des constituents secondaires. In: **7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement**, Paris, 1980, vol. 3, p. 36-41.
- ROJAS, M. F.; CABRERA, J. The effect of temperature on the hydration rate and stability of hydration phases of metakaolin – lime – water systems. **Cement and Concrete Research**, v. 32, 133-138, 2002.
- SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, 441-454, 2001.
- SALVADOR, S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. **Cement and Concrete Research**, v. 25, 102-112, 1995.
- SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas aplicadas às argilas brasileiras. Primeira edição, volume 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.
- SAVASTANO JR, H; JOHN, V. M.; AGOPYAN, V.; GATTO, E. G. Developing waste cellulose fibre reinforced composites with clinker free cement. In: International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies NOCMAT/3, Proceedings. Hanoi, Vietnam, 2002. p. 212-218.
- SAVASTANO JR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Performance of low-cost vegetable fibre-cement composites under weathering. In: CIB World Building Congress, Proceedings. Wellington, New Zealand, 2001. Paper: NOV 41. 11 p.
- SERRY, M. A.; TAHA, A. S.; EL-HEMALY S. A. S.; EL-DIDAMONY, H. Metakaolin-lime hydration products. **Thermochemica Acta**, v. 79, p. 103-110, 1984.
- SHA, W.; PEREIRA, G. B. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 455-461, 2001.

- SHI, C.; DAY, R. L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part I. Reaction kinetics. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.51-58, 2000.
- SHI, C.; DAY, R. L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II. Reaction products and mechanism. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.607-613, 2000.
- SHVARZMAN, et al. The effect of dehydroxylaton/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 405-416, 2003.
- SOROUSHAN, P.; MARIKUNTE, S. Long-term durability and moisture sensitivity of cellulose fiber reinforced cement composites. In: *Fibre Reinforced Cement and Concrete*. Proceedings of RILEM International Conference. Edited by R. N. Swamy. London, 1992.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Academic Press, 1990. 475p.
- TAZAWA, E. I.; MIYAZAWA, S. Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 281-287, 1995.
- TSUCHIYA, Y.; SUMI, K. Thermal Decomposition Products of Poly (vinyl Alcohol). **Journal of Polymer Science: Part A-1**, v. 7, p. 3151-3158, 1969.
- WILD, S.; KHATIB, J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v.27, p.137-146, 1997.
- WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia. **Cerâmica**, v. 44, n. 287-288, 1998.
- YAJUN J.; CAHYADI J. H. Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strenght of blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.33, p.1543-1548, 2003.
- YOUNG, J. F; BAZANT, Z. P.; DOUGILL, J. W.; WITTMANN, F. H.; TSUBAKI, T. Physical Mechanisms and their Mathematical Descriptions. *In*: Edited by Z. P. Bazant, **Mathematical Modeling of Creep and Shrinkage of Concrete**, John Wiley & Sons Ltd, 1988.
- ZAMPIERI, V. A. Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico. São Paulo, 1993. 233 p. Tese doutorado - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.



ZHENG, Z.; FELDMAN, D. Synthetic fibre-reinforced concrete. **Progress in Polymer Science**, v.20, p.185-210, 1995.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)