3 - Avaliação da compatibilidade madeira-cimento

Vinicius Gomes de Castro

SciELO Books / SciELO Livros / SciELO Libros

CASTRO, V. G. Avaliação da compatibilidade madeira-cimento. In: *Compósitos madeira-cimento: um produto sustentável para o Futuro* [online]. Mossoró: EdUFERSA, 2021, pp. 39-60. ISBN: 978-65-87108-26-1. <https://doi.org/10.7476/9786587108612.0004>.

All the contents of this work, except where otherwise noted, is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International license](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo o conteúdo deste trabalho, exceto quando houver ressalva, é publicado sob a licença [Creative Commons Atribuição 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo el contenido de esta obra, excepto donde se indique lo contrario, está bajo licencia de la licencia [Creative Commons Reconocimiento 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

3

AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE MADEIRA-CIMENTO

O termo *compatibilidade*, quando aplicado à área de pesquisa de compósitos madeira-cimento, refere-se ao grau de pega do cimento após misturado com água e com uma quantidade de madeira em forma de partículas. Em geral, se o processo químico do endurecimento do cimento não for afetado, ou apenas levemente afetado, pela presença da madeira, este cimento e esta madeira são considerados compatíveis. Por outro lado, se o endurecimento do cimento é impedido pela presença da madeira, eles são tidos como incompatíveis. Este fenômeno de interação é comumente expresso por diminuir as propriedades físicas do compósito, podendo até criar corpos de prova sem nenhuma integridade física (JORGE; PEREIRA; FERREIRA, 2004). Existem dois métodos amplamente usados para se determinar o tempo de cura do cimento: *Vicat* ou *Gillmore*. Ambos os instrumentos consistem em medir a resistência da pasta de cimento à penetração de uma agulha, sendo que o método de *Gillmore* é determinado pela norma ASTM C 266 (2004). Estes

testes podem ser usados para se medir o efeito tanto de retardantes quanto de aceleradores da pega, porém não são recomendados para o caso de misturas de madeira-cimento. Isso porque a presença de partículas de madeira pode interferir na penetração da agulha (KARADE; IRLE; MAHER, 2003).

Porém, alguns pesquisadores ainda utilizam este método para determinar a compatibilidade da madeira de forma indireta. Ao invés de se testar o grau de inibição causado pela partícula de madeira, neste caso é analisada apenas a capacidade de pega do cimento quando misturado com a água resultante do processo de extração da madeira. Desta maneira o instrumento de *Vicat* pode medir a variação no tempo de cura do cimento afetado pelos extrativos da madeira sem a interferência física da partícula (VAICKELIONIS; VAICKELIONIENE, 2006). Contudo, este método passa a considerar o apenas efeito inibitório dos extrativos hidrossolúveis, ignorando outros componentes importantes no mecanismo de inibição à pega do cimento, como a hemicelulose e os taninos.

Diversos pesquisadores já desenvolveram métodos matemáticos para classificar diferentes espécies de madeira de acordo com o grau de inibição quanto à pega do cimento (SANDERMANN; KOHLER, 1964; WEATHERWAX; TARKOW, 1964; WEATHERWAX; TARKOW, 1967; HOFSTRAND; MOSLEMI; GARCIA, 1984; MOSLEMI; LIM, 1984). Através destas equações, o chamado índice de inibição compara um ou mais características da hidratação do cimento, como temperatura de hidratação, tempo para atingir a temperatura máxima e a relação da curva da temperatura máxima/ tempo de hidratação do cimento puro e a mistura cimento madeira (OYAGADE, 1994).

Porém, embora a mistura da madeira com o cimento possa reduzir a intensidade e atrasar o alcance da temperatura máxima da reação, um detalhe deve ser observado na elaboração de um índice para medir a compatibilidade. Quando o cimento é misturado com a madeira, a temperatura da primeira fase da reação pode ser superior à da reação do cimento puro com a água. Isso possivelmente ocorre pela presença

de extrativos em certas madeiras que aceleram a hidratação do C₃A. Assim, o primeiro pico deve ser ignorado, e apenas o pico principal referente à formação do C-S-H deve ser considerado (WEI; ZHOU; TOMITA, 2000a).

3.1 Método Sandermann- Kohler

Sandermann e Kohler (1964) foram pioneiros na criação de um método para avaliar madeiras potenciais no uso das indústrias de compósitos madeira-cimento. Eles estudaram 99 diferentes espécies de madeira e as classificaram baseados apenas em um parâmetro: a temperatura máxima de hidratação (T₂). A classificação sugerida pelos autores divide as madeiras em três classes: adequada (T₂ maior do que 60oC), intermediária (T₂ entre 50o e 60oC) e não adequada (T₂ menor do que 50oC). O método pode ser considerado simplista, por ignorar todas as outras características da curva de hidratação do cimento, porém não necessariamente deve ser descartado. Estudos já encontraram uma correlação linear entre temperatura máxima da reação e resistência à compressão de compósitos madeira-cimento (WEI et al., 2003).

Porém, uma vez que as características do cimento, como a idade, condições de armazenamento ou o tipo, apresentam temperaturas de reação diferentes independente da mistura com partículas de madeira, Vilela e Du Pasquier (1968) adaptaram o método através da fórmula:

$$(A) = \left(\frac{T_m - T_a}{T_M - T_a} \right) \times 100$$

Legenda: Em que: A, índice de compatibilidade (%); T_m, temperatura máxima da mistura com madeira (oC); T_M, temperatura máxima da reação cimento-água (oC); T_a, temperatura ambiente (oC).

As espécies de madeira passam então a ser classificadas em relação aos valores de A: acima de 80% são consideradas de compatibilidade muito boa; com valores entre 60 e 79% como boa; entre 50 e 59% como

regular; e abaixo de 50% como ruim. Este método passou a observar outra variável, que foi o tempo que se levou para se atingir o pico de temperatura, embora este não chegue a ser contabilizado. O valor de A_s só deve ser considerado para misturas madeira-cimento que atinjam a temperatura máxima da reação, no máximo, dentro do dobro do tempo alcançado pelo cimento puro, que pode variar entre 9 e 12 horas (VILELA; DU PASQUIER, 1968).

3.2 Método Weatherwax-Tarkov

Outro dos métodos pioneiros de compatibilidade foi sugerido por Weatherwax e Tarkow (1964). Ao invés de se analisar a temperatura máxima da reação, os autores sugeriram a criação de um índice que consideraria apenas o tempo em que a mistura madeira-cimento atingiria tal temperatura em relação ao tempo medido para a mistura apenas do cimento puro e água.

$$(I) = \left(\frac{t_0 - t_s}{t_s} \right) \times 100$$

Legenda: Em que: I , índice de compatibilidade (%); t_0 , tempo para a mistura madeira-cimento atinja a temperatura máxima de hidratação (h); t_s , tempo para que o cimento puro atinja a temperatura máxima de hidratação (h).

Espécies cujo tempo para atingir a temperatura máxima é abaixo de 15 horas são consideradas potenciais madeiras para a produção de bons compósitos, enquanto, se o tempo superar 20 horas, é recomendado tratamento (HOFSTRAND; MOSLEMI; GARCIA, 1984). Contudo, nem sempre pode ser encontrada a correlação entre o tempo para se atingir a temperatura máxima e a resistência à compressão do produto final (WEI et al., 2003).

Uma variação ainda mais simples deste método foi sugerida, sendo a inibição indicada pela razão simples entre o tempo da cura da mistura e o tempo da cura do cimento. Resultados entre 1 e 1,5 são

considerados adequados, entre 1,5 e 2 são aceitáveis, ou seja, pré-tratamento é recomendado, e resultados acima de 2 são tidos como inibitórios (OLORUNNISOLA, 2009).

Levando em consideração ambos os elementos dos métodos Sandermann-Kohler e Weatherwax-Tarkow, as espécies de madeira podem ser classificadas em três diferentes categorias de compatibilidade de acordo com a temperatura máxima ($T_{\max}$) e o tempo para atingi-la ($t_{\max}$) (WEI; ZHOU; TOMITA, 2000a).

- 1 - Espécie de baixa inibição: $T_{\max} > 50^{\circ}\text{C}$ e $t_{\max} < 10$ horas
- 2 - Espécie de inibição moderada: $T_{\max} > 40^{\circ}\text{C}$ e $t_{\max} < 15$ horas
- 3 - Espécie de alta inibição: $T_{\max} < 40^{\circ}\text{C}$ e $t_{\max} > 15$ horas

3.3 Fator- C_A

Contudo, os métodos Sandermann-Kohler e Weatherwax-Tarkow podem apresentar uma falta de consistência quando uma mesma espécie for classificada em categorias diferentes de acordo com o método escolhido. Por exemplo, o *Pinus ponderosa v. scopulorum* foi classificado como compatibilidade intermediária pelo método Sandermann-Kohler, ao mesmo tempo que foi considerado altamente inibitório pelo método de Weatherwax-Tarkow (HACHMI; MOSLEMI; CAMPBELL, 1990). Diversos motivos podem gerar essa discrepância. Por exemplo, se o calorímetro, as condições de hidratação e a relação madeira:cimento:água não forem constantes na elaboração dos índices, a classificação poderá variar.

A amostra de cimento necessita de um volume ótimo de água para sua hidratação. Pouca água resultará em um material difícil de misturar, e água em excesso irá diluir o cimento. Assim, é necessário se determinar que quantidade de água exata deve ser acrescentada na mistura para que as características de hidratação sejam avaliadas. Hachmi,

Moslemi e Campbell (1990) chegaram a um valor aproximado de 0,4 para a relação água:cimento que deve ser utilizada na determinação da compatibilidade.

O gráfico da reação exotérmica do cimento nas primeiras 24 horas também é a base para se determinar o fator- C_A , sugerido por Hachmi e Moslemi (1989). Este fator representa a razão entre a área do gráfico da reação com mistura de madeira e a área do gráfico da reação do cimento com água, sem adição de madeira (figura 4). Para determinação deste fator, é considerado o tempo entre 3,5 h após a mistura e 24h. Assim, a liberação inicial de calor nos primeiros 15 minutos da mistura e o estágio de dormência são ignorados, considerando apenas a cura do cimento propriamente dita. O limite máximo de 24 horas é determinado por razões práticas e considera que este período é o mais importante na cura do cimento sem inibição (HACHMI; MOSLEMI; CAMPBELL, 1990).

Figura 4 - Representação da área sob a curva de hidratação do cimento e da mistura madeira-cimento

Fonte: Hachmi, Moslemi e Campbell (1990, p. 352).

Está área representa a quantidade de calor liberado na reação. Quanto maior o valor do fator, menor seria a inibição apresentada pela madeira. Uma vez que o fator- C_A apresenta correlação com os extrativos em água quente da madeira, este método é recomendado

apenas para espécies com teor de extrativos hidrossolúveis abaixo de 7%. As madeiras podem então ser divididas em 3 classes: compatíveis (fator- C_A acima de 68%), intermediárias, (68% > fator- C_A > 28%) ou incompatíveis (fator- C_A abaixo de 28%) (HACHMI; MOSLEMI, 1989).

Contudo o uso do fator- C_A também gera certa controvérsia. Uma mesma espécie pode apresentar diferentes valores de compatibilidade se forem misturadas ao cimento em forma de pó ou fibra. Por exemplo, quando o pó de madeira de *Acacia mangium* e *Eucalyptus pellita* foi usado na mistura, a madeira de *E. pellita* se mostrou mais compatível com o cimento Portland do que a de *A. mangium*. Contudo, quando o teste foi realizado com fibra das mesmas espécies, houve uma inversão de resultados, indicando a maior compatibilidade da Acácia (SEMPLE; CUNNINGHAM; EVANS, 1999).

Assim, uso de pó de madeira para se determinar a compatibilidade é apto em laboratório, mas pode não ser válido em condições reais de fabricação com diferentes tamanhos de partículas. Mesmo assim, o uso do pó pode fornecer informações valiosas quanto ao possível efeito máximo dos extrativos da madeira, já que, quanto menor a partícula, maior a exposição de área de contato com a pasta de cimento e, por sua vez, maior a quantidade de extrativos poderá reagir na solução (KARADE; IRLE; MAHER, 2003).

Outra limitação do uso do fator- C_A é que ele representa o total de calor gerado, mas não indica a intensidade das reações. A intensidade da cura é importante porque o calor total pode estar distribuído pelo tempo. Por exemplo, a madeira da espécie *Quercus ilex* L. apresentou um fator- C_A de 37%, ou seja, esta madeira poderia ser considerada como moderadamente compatível. Porém, ao observar sua curva de hidratação, há apenas a presença de um pico principal (HACHMI; MOSLEMI; CAMPBELL, 1990). A ausência de um segundo pico indica que não houve a nucleação do C-S-H, responsável pela ligação dos elementos (KARADE; IRLE; MAHER, 2003), o que na prática torna a madeira incompatível com o cimento.

3.4 Índice de inibição (II)

O *índice de inibição (II)* foi um aperfeiçoamento dos demais índices que usam as variáveis da curva exotérmica de hidratação do cimento para medir a compatibilidade com a madeira. Utilizando este método, é possível avaliar espécies de madeira diferentes que apresentem tempo de hidratação semelhantes, porém com diferentes efeitos na pega do cimento (HOFSTRAND; MOSLEMI; GARCIA, 1984).

$$(II) = \left(\frac{t_2 - t'_2}{t'_2} \right) \times \left(\frac{T'_2 - T_2}{T'_2} \right) \times \left(\frac{S'_2 - S_2}{S'_2} \right) \times 100$$

Legenda: Em que: *II*, índice de compatibilidade (%); t_2 , tempo necessário para atingir a temperatura máxima de hidratação do cimento da mistura de cimento, água e madeira (h); t'_2 , tempo da temperatura máxima de hidratação do cimento da mistura cimento e água (h); T'_2 , temperatura máxima atingida para mistura cimento água (°C); T_2 , temperatura máxima atingida para cimento água e madeira (°C); S'_2 , DT'_2 / Dt'_2 (máximo incremento no período de 1 hora para mistura cimento água); S_2 , DT_2 / Dt_2 (máximo incremento no período de 1 hora para mistura cimento água madeira).

O cálculo do *II* considera três diferentes informações obtidas da curva de hidratação do cimento: a temperatura máxima alcançada na reação, o tempo que se leva para atingir esta temperatura e, como inovação em relação aos demais métodos, o máximo incremento no período de uma hora de reação. Na prática, esta última variável analisa o ângulo da curva de hidratação, ou seja, qual foi o pico no aumento de temperatura durante a reação.

Dependendo do resultado, a espécie de madeira pode ser classificada em quatro categorias: baixa inibição ($II < 10$), inibição moderada ($10 < II < 50$), alta inibição ($50 < II < 100$) ou inibição extrema ($II > 100$) (OKINO et al., 2005). Diversos autores já utilizaram este método para classificar a compatibilidade de madeiras com o cimento. Por exemplo, por este método, podem ser consideradas de extrema inibição as madeiras de *Leucaena leucocephala* (LATORRACA; IWAKIRI; LELIS, 1999) e *Swartzia recurva* (CASTRO et al., 2018). Entre as madeiras de alta inibição,

encontram-se as de *Clitoria fairchildiana*, *Euterpe edulis* (LATORRACA; IWAKIRI; LELIS, 1999) e *Fagus sylvatica* (PAPADOPOULOS, 2007). As madeiras de *Cupressus* spp. (OKINO et al., 2005), *Eschweilera odora* e *Manilkara amazonica* (CASTRO et al., 2018) já foram classificadas como de inibição moderada. E, como madeira de baixa inibição, há exemplos tanto de madeira proveniente de florestas plantadas, *Corymbia citriodora* e *Pinus taeda* (LATORRACA; IWAKIRI; LELIS, 1999), quanto de florestas nativas, *Byrsonima crista*, *Pouteria guianensis*, *Inga alba*, *Inga paraensis* e *Eschweilera coriacea* (CASTRO et al., 2018).

Porém, por mais que o *II* tenha sido uma evolução na determinação da compatibilidade, ainda há críticas sobre a coerência e confiabilidade de seus resultados. Miller e Moslemi (1991) estudaram a correlação entre a resistência do painel cimento-madeira e as características de hidratação de quatro espécies de folhosas e cinco de coníferas. Entre as diversas características, a maior correlação foi encontrada para a temperatura máxima (*T*) e, mesmo assim, não foi alta para todas as espécies. Como conclusão, eles não recomendaram o uso de parâmetros de hidratação para prever valores de resistência do produto final.

Com o intuito de se buscar uma maior correlação entre os valores e o efeito real da inibição, Pereira et al. (2006) sugeriram uma adaptação para o índice de inibição (*II*):

$$(I^x) = (-1)^{n-1} \times \left(\frac{t_2 - t'_2}{t'_2} \right) \times \left(\frac{T'_2 - T_2}{T'_2} \right) \times \left(\frac{S'_2 - S_2}{S'_2} \right) \times 10^{-4}$$

Assim, *n* (1, 2 ou 3) representa o número de operações dentro dos parênteses com resultados negativos. Se o valor de qualquer operação for negativo, significa que a amostra apresentou melhor resultado do que o cimento puro. O parâmetro $(-1)^{n-1}$ foi incluído na fórmula para caso um elemento da equação ser negativo, então o índice será negativo e indicará a melhora. Se o parâmetro não for utilizado, e dois dos elementos apresentarem um valor negativo, matematicamente, eles se tornarão positivos, e o índice apresentará um valor mais alto, indicando uma incompatibilidade que não é real.

A desvantagem desta adaptação é que, se um ou dois parâmetros forem positivos, eles tornarão o índice erroneamente mais negativo, já que os outros elementos serão negativos e serão multiplicados juntos. Para estes casos, uma nova adaptação foi sugerida pelos mesmos autores:

$$(I^+) = \left(\frac{1}{3}\right) \times \left[\left(\frac{t_2 - t'_2}{t'_2} \right) + \left(\frac{T'_2 - T_2}{T'_2} \right) + \left(\frac{S'_2 - S_2}{S'_2} \right) \right]$$

3.5 Método da maturidade ou índice de compatibilidade (CI)

Um método similar ao usado para se calcular a resistência do concreto curado em alta temperatura também pode ser aplicado para determinação da compatibilidade (KARADE; IRLE; MAHER, 2003). Este método combina o efeito do tempo e temperatura da cura da mistura madeira-cimento e pode ser chamado de método da maturidade, que determina a “idade equivalente” (t_e) e é representado pela seguinte fórmula:

$$t_e = \sum e^{\frac{-E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} \times \frac{1}{T'} \right)} \times dt$$

Legenda: Em que: t_e , idade equivalente; E_a , energia aparente de ativação do cimento (J/mol); R , constante de gás (8,314 J/mol-K); T e T' , temperatura da espécie e de referência (em Kelvin).

Pela diferenciação entre o calor total envolvido com respeito à “idade equivalente”, a taxa de evolução do calor (Q_e) pode ser calculada. A compatibilidade entre a madeira e o cimento é então indicada ao compararmos essa taxa e a idade equivalente para alcançá-la. A compatibilidade é então proporcional ao Q_e e inversamente proporcional ao t_e . Assim, o índice de compatibilidade (CI) proposto pode ser expresso em porcentagem pela equação:

$$(CI) = \sqrt{\left(\frac{Q_{e\max}}{Q'_{e\max}} \times \frac{t'_{e\max}}{t_{e\max}} \right)} \times 100$$

Legenda: Em que: *CI*, índice de compatibilidade (%); *Q' emax* e *t' emax*, taxa de evolução do calor e idade equivalente máxima referente ao cimento puro; *Q emax* e *t emax*, taxa de evolução do calor e idade equivalente da mistura madeira-cimento.

Uma desvantagem do *CI* é que ele pode sofrer alterações graças à presença de agentes aceleradores, já que considera apenas calor liberado e tempo. Os agentes aceleradores reduzem o tempo de cura e alteram artificialmente o índice. Por exemplo, madeira de alburno de *Pinus contorta* com presença de fungos manchadores tiveram um fator-*C_A* acima de 100, embora a maioria das características de hidratação (temperatura máxima, taxa de calor máximo e calor total) tenha sido menor do que o cimento puro (PASCA et al., 2010).

Para minimizar o efeito de possíveis aceleradores no cálculo da compatibilidade, foi sugerido uma adaptação do *CI* que também passou a considerar o calor total produzido entre 3,5 e 24 horas após a mistura, a mesma variável utilizada na elaboração do fator-*C_A*. Este novo fator foi chamado de índice de compatibilidade cruzada, *CX*, e pode ser calculado pela seguinte equação (PASCA et al., 2010):

$$(CX) = \sqrt[3]{\frac{HR_{\max}}{HR'_{\max}} \times \frac{H_{3,5-24}}{H'_{3,5-24}} \times \frac{t'_{\max}}{t_{\max}}}$$

Legenda: Em que: *CX*, índice de compatibilidade cruzada; *HRmax*, taxa de calor máxima da mistura cimento madeira (Jh-1g-1); *HR'max*, taxa de calor máxima da reação de cura do cimento puro (Jh-1g-1); *H 3,5-24*, calor total produzido pela reação cimento madeira entre o período de 3,5 e 24 horas (J); *H' 3,5-24*, calor total produzido pela reação cimento puro entre o período de 3,5 e 24 horas (J); *tmax*, tempo para se alcançar o calor máximo da reação entre cimento e madeira (h); *t'max*, tempo para se alcançar o calor máximo da reação com cimento puro (h).

3.6 Método da calorimetria exploratória diferencia (DSC) ou fator de compatibilidade (FC)

Assim como os métodos CI e CX, foi proposto o método da Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC - *Differential scanning calorimetry*), que também se baseia no calor liberado pela reação. O DSC, além de ser sensível à variação de calor durante o processo de hidratação, apresenta ainda a vantagem de fornecer o fluxo instantâneo de calor livre e de energia total da reação (ALBERTO; MOUGEL; ZOULALIAN, 2000).

O DSC é capaz de obter características importantes da curva de hidratação, como o fluxo máximo de calor e o tempo necessário para alcançá-lo. Pela integração do fluxo de calor pelo tempo do teste, apresenta o total de energia específica da reação. O fator de compatibilidade (F_C) entre a madeira e o cimento é então definido pela fórmula (ESPINOZA HERRERA; CLOUTIER, 2008):

$$(F_C) = \frac{Q_C}{Q_P} \times 100$$

Legenda: Em que: FC, fator de compatibilidade (%); QC, energia total da reação de hidratação da mistura cimento-madeira; QP, energia total da reação de hidratação do cimento puro.

De acordo com o resultado do teste, as madeiras podem ser classificadas em três classes de compatibilidade. Madeiras que apresentam F_C maior do que 75% são consideradas compatíveis (por exemplo as madeiras de *Brachystegia speciformis*, *Amblygonocarpus andongensis*, *Pinus patula* e *Pinus elliottii* (ALBERTO; MOUGEL; ZOULALIAN, 2000); madeiras com F_C entre 45 e 75% são consideradas moderadamente compatíveis (como madeiras de *Pinus banksiana* e *Pinus strobus*); e madeiras com F_C abaixo de 45% são incompatíveis com o cimento (madeiras de *Acer saccharum*, *Betula papyrifera*, *Betula alleghaniensis*, *Fagus grandifolia*, *Larix laricina* e *Populus tremuloides*) (DEFO; CLOUTIER; RIEDL, 2004).

A única desvantagem na utilização deste método é o fato dele ser efetivo apenas para amostras muito pequenas, com cerca de 3 a 10 mg. Como madeira é um material altamente hidrogênio, amostras muito pequenas podem muitas vezes não representar a média da madeira como um todo. Além disso, a alta sensibilidade do aparelho pode levar a uma variação entre repetições de um mesmo tratamento, exigindo um maior número de repetições (DEFO; CLOUTIER; RIEDL, 2004).

3.7 Determinação de resistência física

A maioria dos testes que usam a curva de hidratação como base para se determinar a compatibilidade entre madeira e cimento é realizada em laboratório com amostras em forma de pó. Porém, a granulometria do material pode influenciar o resultado (KARADE; IRLE; MAHER, 2006; CARRION et al., 2008). Quanto menor a partícula, maior é a área superficial e, conseqüentemente, maior será a quantidade de extrativos livres na mistura que tende a afetar negativamente a pega do cimento (KARADE; IRLE; MAHER, 2006). Por exemplo, a madeira de *Pinus* spp com partículas entre 3 e 5mm apresentou um *II* igual a 0,52, enquanto, ao utilizar partículas entre 2 e 3mm, o valor do índice subiu para 1,82 (CARRION et al., 2008).

Outro problema dos métodos que analisam a curva de hidratação é que não foi encontrada correlação entre a resistência à tração e as propriedades da hidratação (tempo, temperatura e calor) quando se foi estudado o efeito isolado de elementos químicos encontrados na madeira na pega do cimento (MILLER; MOSLEMI, 1991). Acredita-se que a hidratação está relacionada com a taxa de formação do cimento hidratado, enquanto a resistência é função da estrutura do cristal formado.

Considerando que compósitos madeira-cimento geralmente são usados para fins estruturais, então um teste lógico a ser aplicado para se determinar a compatibilidade é o mesmo usado para se determinar a resistência do concreto. Corpos de prova cilíndricos submetidos a testes

de compressão transversal, após 3, 7 e 14 dias do início do processo de cura, mostraram alta correlação com a temperatura máxima de hidratação e baixa relação com o tempo para atingi-la (LEE; HONG, 1986). Assim, o efeito inibidor da madeira pode ser considerado um efeito de retardo, mas que gerará um produto final resistente se respeitado seu tempo próprio de cura. Por exemplo, quando foi avaliado a resistência à compressão de cimento após 3 dias de mistura com extrativos de cinco diferentes tipos de madeira (0,457% do peso do cimento), a resistência das amostras foi cerca de 3,45 vezes menor do que o do cimento curado com água pura. Porém, após os 28 dias de cura, essa diferença foi reduzida para 1,82 vezes menor (VAICKELIONIS; VAICKELIONIENE, 2006).

Para comprovar a baixa correlação entre a resistência final do produto e a fase inicial da hidratação, Blankenhorn et al. (1994) compararam a resistência à compressão de um compósito feito de *Pinus taeda*, espécie conhecida por apresentar baixa inibição na fase inicial da cura, com compósitos de outras quatro espécies. Após 7 dias, o tratamento de *Pinus taeda* obteve valor superior a todos os demais. O mesmo teste, aplicado após 14 dias, mostrou que três das quatro espécies estudadas (*Acer saccharum*, *Populus tremuloides* e *Acer rubrum*) já apresentaram valores de compressão superior ao do *Pinus taeda*. A quarta espécie (*Quercus rubra*) foi a que mais demorou, mas apresentou maior resistência do que a conífera após 58 dias. O valor foi crescente de acordo com o passar do tempo para todas as espécies. Castro et al. (2014) também avaliaram a resistência à compressão de corpos de prova com mistura de cimento Portland e *Eucalyptus benthamii*. A espécie é considerada de baixa inibição e, como consequência, não apresentou diferença entre a resistência após 28 ou 56 dias do início da reação. Contudo, durante esse período, pode ser observada a densificação estatisticamente significativa do compósito, que indica o efeito, mesmo que baixo, do retardo da cura do cimento.

De acordo com a norma brasileira, os corpos de prova cilíndricos devem ter a altura igual ao dobro do diâmetro. O diâmetro deve ser de 10, 15, 20, 25, 30 ou 45 cm, e as bordas circulares extremas do molde devem ser perpendiculares ao eixo longitudinal do molde. O molde deve ser feito de um material que não reaja com o cimento Portland e que permita a fácil desmoldagem. O corpo de prova deve permanecer no molde e protegido das intempéries por 24 horas após produção e depois mantido em câmara úmida à temperatura de 23°C e umidade relativa superior a 95% (NBR 5738, 2008). Já a norma americana recomenda que os corpos de prova devem ser testados após 24 h e 3, 7, 28 e 90 dias. A carga aplicada deve ser de 0,25 MPa/s (ASTM C39, 2004).

No caso da ocorrência de incompatibilidade química entre o cimento e a madeira, a tensão de ruptura é muito baixa (inferior a 1,0 MPa). Um valor aceito pelas empresas de construção civil é acima de 4,0 MPa. Porém, para este método, o valor não depende apenas da natureza dos materiais misturados, mas também da razão entre eles. Dosagens muito elevadas do aglomerante podem mascarar o efeito nocivo à sua pega (BERALDO; CARVALHO, 2004). Por isso, recomenda-se que a classificação da compatibilidade ocorra na comparação da resistência à compressão da mistura madeira-cimento com o valor da resistência de corpos de prova feitos apenas de cimento. Valores abaixo de 10% indicam que a biomassa não tem aptidão para o uso em compósitos de madeira-cimento. Por sua vez, valores acima de 65% indicam materiais vegetais compatíveis com o cimento (SILVA et al., 2002).

3.8 Método da condutividade elétrica

A adição de madeira também altera as propriedades elétricas do cimento, e, como existe uma boa correlação entre a condutividade e a curva de hidratação do cimento, a compatibilidade pode ser determinada pela medição da condutividade elétrica da pasta (SIMATUPANG et al., 1991; KASIM; SIMATUPANG, 1989). Para este tipo de teste, uma corrente alternada deve ser transmitida através da pasta do cimento

por dois eletrodos. Uma vez que a temperatura afeta a condutividade, é importante que a condutividade da mistura seja corrigida para que possa ser comparada com outros pontos da curva em diferentes temperaturas (BACK; LILE; LYOMOV, 2001). A figura 5 mostra a relação que existe entre a condutividade elétrica e a temperatura durante o período de cura do cimento.

Figura 5 - Comportamento da temperatura e condutividade de uma mistura cimento-água a uma temperatura de 25°

Fonte: Backe, Lile e Lyomov (2001, p. 202).

Assim que o cimento é introduzido, a condutividade aumenta como uma consequência da solubilidade do cimento. Acontece então uma hidratação superficial, que leva a aumento um pouco mais lento da condutividade. Essa taxa de aumento acelera graças ao crescimento no núcleo. Enquanto isso, o cimento continua a se dissolver. A condutividade então chega ao pico devido à portlandite (mineral de hidróxido de cálcio formado durante a cura do cimento) e diminui rapidamente por causa da precipitação (GOVIN et al., 2005).

3.9 Análise termogravimétrica (TGA)

O grau de inibição da madeira sobre o cimento é calculado pela quantidade de portlandite (CH) e carbonato de cálcio (CaCO_3) presente na pasta de cimento. Porém, como a termodecomposição da madeira pode vir a afetar o sinal termogravimétrico, está deve ser separada da pasta. Então, as amostras de 25 mg são retiradas durante o processo de hidratação (de 1 a 48 horas) e submetidas a leituras durante a variação de temperatura entre 20 e 800°C (taxa de aquecimento de 10°C/min) (GOVIN; PESCHARD; GUYONNET, 2006). A figura 6 ilustra o comportamento da pasta de cimento durante diferentes tempos de hidratação.

Figura 6 - Análise térmica diferencial (DTG) em diferentes tempos da hidratação da pasta de cimento pura

Fonte: Govin, Peschard e Guyonnet (2006, p. 15).

Como pode ser observado na figura, a curva termogravimétrica da pasta de cimento possui cinco perdas de peso, representadas pelos picos. Os dois primeiros picos, a 115 e 135°C, representam a decomposição do etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado), gesso (presente em pequena quantidade na composição do cimento Portland) e a evaporação da água. Após 4 horas, o gesso desaparece, mas o pico da etringita é sobreposto com o de C-S-H. A decomposição térmica do CaO .

H_2O e $CaCO_3$ ocorre entre 420-480oC e 600-750oC respectivamente. Ao se misturar madeira de *Populus hybrid* I214, a decomposição do gesso foi mais lenta, embora a produção de etringita tenha se mantido (GOVIN; PESCHARD; GUYONNET, 2006). O mesmo fenômeno foi observado quando se misturou glucose na pasta de cimento. Com maiores dosagens de glucose, a produção de etringita também passa a ser mais lenta, indicando que a quantidade de glucose da espécie usada na mistura é a possível causa da lenta decomposição do gesso e do etringita (COLLEPARDI et al., 1984). Outra possível explicação é que a higroscopicidade da madeira tende a diminuir a quantidade de água livre na solução, o que diminuiria a diluição e consumo do gesso. A falta de íons de sulfato esperada por causa disso seria compensada pelos íons da fibra do *Populus hybrid* I214. Consequentemente, a quantidade de etringita na mistura cimento-madeira passaria a ser igual ou maior do que na pasta de cimento pura (GOVIN; PESCHARD; GUYONNET, 2006).

O pico referente à portlandite é menos intenso, ao contrário do pico de $CaCO_3$ que passa a ser bem evidente após 8 horas de reação. Através destes picos, a quantidade dos elementos pode ser calculada e sua variação, comparada com a da pasta de cimento, é considerada o fator de inibição da madeira na cura do cimento (GOVIN; PESCHARD; GUYONNET, 2006).

O uso deste método para a mistura de bagaço e cimento e de isolados de celulose, lignina e hemicelulose e cimento apresentaram ainda um pico extra por volta da temperatura de 300oC. Este pico está correlacionado à degradação dos aditivos (BILBA; ARSENE; OUENSANGA, 2003).

A desvantagem do uso deste método é que o processo de hidratação não é monitorado de maneira contínua. A hidratação deve ser interrompida em tempos pré-determinados para serem examinadas, o que consome muito tempo, além do fato de limitar a pesquisa a uma amostra por vez (RAMACHANDRAN; LOWERY, 1992).

3.10 Relaxometria de RMN

A relaxometria RMN (ressonância magnética nuclear) é uma técnica não-destrutiva que pode fornecer informações sobre a evolução da hidratação da mistura madeira-cimento através da análise da transformação e transferência da água dentro do compósito. A técnica consiste na medição do relaxamento de prótons (T_2), que na prática observa a mobilidade da água no material (CHEUMANI et al., 2011). A figura 7 mostra a correlação entre o relaxamento de prótons e a temperatura no período de cura do cimento.

Figura 7 - Comportamento do relaxamento de prótons (T_2) e temperatura (Temp) de uma mistura cimento água

Fonte: Cheumani et al. (2011, p. 1170).

A alta intensidade inicial de T_2 se deve à grande movimentação de água no preenchimento dos poros capilares. À medida que o tamanho dos poros diminui, os valores de T_2 também diminuem. A diminuição dos poros está ligada à formação de produtos da hidratação (C-S-H, portlandite e ettringite). Pode-se observar que após 24 horas, T_2 mantém praticamente constante, pois neste período o tamanho dos poros já está estabilizado, cessando a movimentação da

água de capilaridade e registrando apenas sinais da água dos poros de gel. Através da quantidade de água presente na mistura, pode-se calcular o avanço da hidratação $\alpha(t)$

$$\alpha(t) = \frac{(w/c)}{(w/c)_0} \times (100 - W_{tot}(t))$$

Legenda: Em que: α , avanço da hidratação (tempo t); (w/c) , a relação do peso água/cimento; $(w/c)_0$, a quantidade de água quimicamente ligada em uma grama de cimento na hidratação completa (estimado em 0,23); $W_{tot}(t)$, quantidade total de água no tempo t

Geralmente o valor de α (28 dias) é de cerca de 70%, e uma hidratação total ($\alpha = 100\%$) pode levar anos. Ao se misturar madeira ao sistema, há um impacto na evolução de $\alpha(t)$. Baseado nesta hipótese, foi desenvolvido um novo índice de compatibilidade medido a um certo tempo de hidratação:

$$I_{NMR}(\%) = \frac{\alpha_{mistura}(t)}{\alpha_{cimento}(t)} \times (100)$$

Legenda: Em que: I_{NMR} , índice de compatibilidade (%); $\alpha_{mistura}$, avanço da hidratação da mistura madeira-cimento; $\alpha_{cimento}$, avanço da hidratação do cimento puro.

Por exemplo, para a mistura de cimento com *Eucalyptus saligna*, que possui um percentual de extrativos em água de 2,8, a evolução de α foi afetada durante os primeiros 3 dias de reação e resultou em um I_{NMR} de 93%. Por outro lado, o uso de madeira de *Azalia bipendens* (extrativos em água = 20,5%) afetou a hidratação do cimento completamente, mesmo após 3 dias, resultando em um I_{NMR} de 0% (CHEUMANI et al., 2011).

3.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A avaliação visual das propriedades da microestrutura da mistura também pode ser usada para determinar a compatibilidade entre a madeira e o cimento. Assim que o cimento é misturado com a água, inicia-se a formação cristais de hidróxido de cálcio resultante da decomposição do C_3S . Ao mesmo tempo, o C_3A também começa formar cristais no formato de agulhas (figura 8), que vão aumentando em quantidade e tamanho com o passar de tempo (AHN; MOSLEMI, 1980).

Figura 8 - Imagem do cimento hidratado no lúmen da célula obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A barra da figura representa 1 micrometro

Fonte: Ahn e Moslemi (1980, p. 80).

Em compósitos de madeira de *Abies grandis* e cimento, quando adicionado 0,5% de sacarose à mistura, não houve a formação de cristais, o que afetou as propriedades físicas do painel (figura 9 a). E, quando foi misturado 0,5% de D-glucose, observou-se a formação de uma massa de fibras ao invés dos cristais, massa essa que também não contribuiu na resistência final do produto (figura 9b) (AHN; MOSLEMI, 1980).

Figura 9 - (a) Imagem do cimento hidratado com adição de sacarose;
(b) Imagem do cimento hidratado com adição de D-glucose

Fonte: Ahn e Moslemi (1980, p. 81).

A estrutura cristalina dos produtos da hidratação poderia auxiliar na ligação através do processo físico, conectando a estrutura da madeira com o cimento, que resultaria em uma melhora da resistência do produto final (AHN; MOSLEMI, 1980). Contudo, essa teoria pode ser contestada, uma vez que a superfície do cimento mantém a forma do lúmen dos traqueídeos lisa, sem nenhuma protuberância no formato de agulhas quando se queima o material orgânico do compósito (FUJII; MIYATAKE, 2003). E isso leva a crer que estes cristais não teriam forças para perfurar a parede celular.

Também foi observada a mesma diferença na morfologia dos cristais, formados na mistura entre cimento com fibra de *Cryptomeria japonica* D. Don (WEI et al., 2004). A imagem da mistura não apresentou os típicos cristais de C-S-H, sendo que a superfície da fibra estava recoberta de grãos de cimento não hidratados e de cristais curtos em forma de fibras.