



Universidade de Brasília

**COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO COM FIBRAS DE
POLPA CELULÓSICA MODIFICADA COM NANO-SÍLICA**

JOABEL RAABE

ORIENTADOR: CLÁUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI

TESE DOUTORADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

BRASÍLIA – DF

2019

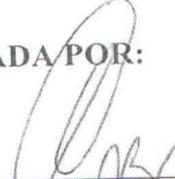
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

“COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO COM FIBRAS DE POLPA
CELULÓSICA MODIFICADA COM NANO-SÍLICA”

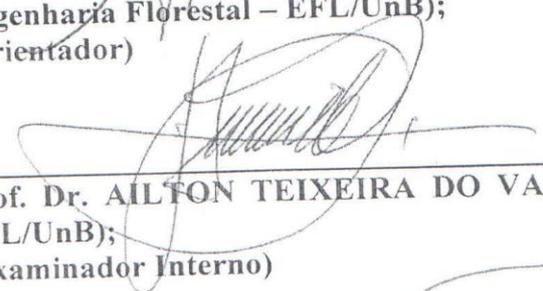
JOABEL RAABE

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL, DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

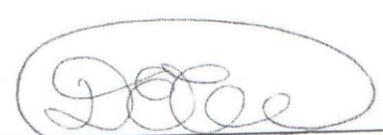
APROVADA POR:



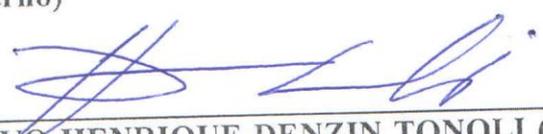
Prof. Dr. CLAUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);
(Orientador)



Prof. Dr. AILTON TEIXEIRA DO VALE (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);
(Examinador Interno)



Prof. Dr. DIVINO ETERNO TEIXEIRA (Serviço Florestal Brasileiro – SFB);
(Examinador Externo)



Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE DENZIN TONOLI (Universidade Federal de Lavras – ULFA);
(Examinador Externo)

Prof. Dr. JOAQUIM CARLOS GONÇALEZ (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB).
(Examinador Suplente)

Brasília-DF, 05 de fevereiro de 2019.

FICHA CATALOGRÁFICA

RJ62c Raabe, Joabel
COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO COM FIBRAS DE POLPA CELULÓSICA
MODIFICADA COM NANO-SÍLICA / Joabel Raabe; orientador
Cláudio Henrique Soares Del Menezzi. -- Brasília, 2019.
173 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Ciências Florestais) --
Universidade de Brasília, 2019.

1. Compósitos de Fibrocimento. 2. Fibras Vegetais. 3.
Modificação de Fibras. 4. Nanopartículas de sílica. 5.
Materiais a base de cimento. I. Del Menezzi, Cláudio
Henrique Soares, orient. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Raabe, J. (2019). Compósitos de fibrocimento com fibras de polpa celulósica modificada com nano-sílica. Tese de Doutorado em Ciências Florestais, Publicação em 2019, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 173 p.

DEDICAÇÃO

Dedico este trabalho às pessoas com quem amo partilhar a vida (meus familiares e amigos, em especial ao meu filho Pétrick e a minha esposa Thânia Meclayne), que me compreenderam e apoiaram incondicionalmente durante esta árdua trajetória.

Sem vocês não teria conseguido.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida, por me guiar e iluminar meu caminho.

À minha família, por acreditarem em mim, pelo apoio e amor incondicional.

À Faculdade de Tecnologia (FT), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais (PPCF), ao Centro de Recuperação de Áreas Degradadas (CRAD) da Universidade de Brasília, pelo apoio e pela confiança depositada em nosso trabalho.

Ao Departamento de Ciências Florestais e de Engenharias da Universidade Federal de Lavras, que gentilmente cederam seus laboratórios (UEPAM) e corpo técnico, para realização de parte desta tese, bem como aos colegas e amigos desta instituição que nos auxiliaram no desenvolvimento do trabalho.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, FAPDF e FAPEMIG, pelo suporte financeiro, sem este o presente trabalho não aconteceria.

À Eldorado Brasil Celulose pela doação da polpa celulósica.

Ao professor Dr. Claudio Henrique Soares Del Menezzi, pela parceria, compreensão, paciência na orientação e pelo incentivo que tornaram possível a conclusão desta tese. Em nome dele agradeço os demais professores do programa de pós-graduação, que de alguma maneira contribuíram para a produção deste trabalho, em particular aos professores Dr. Joaquim, Dr. Alexandre e Dr. Ailton.

Ao professor Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli da Universidade Federal de Lavras, com quem partilhei o que era o broto daquilo que veio a ser esse trabalho. Nossa amizade e nossas conversas durante esses 4 anos foram fundamentais.

Aos colegas e amigos do PPCF da Universidade de Brasília, pelas contribuições sempre que solicitadas, pelos desabafos corriqueiros de nossos problemas, pelas confraternizações, e acima de tudo pela amizade construída. Um agradecimento especial aos amigos Marco Bruno, José Raimundo (Luduvico), Emanuela Lustosa, Ilvan, Maiza, Juliana, Fabricia, Renan e Mirella.

Aos membros da banca examinadora por gentilmente terem aceitado o convite, pela disponibilidade, pelas correções e sugestões apresentadas.

A todos que, de uma maneira ou outra, ajudaram e apoiaram para que o trabalho fosse concluído com êxito... MUITO OBRIGADO!!!!

RESUMO

Objetivou-se neste estudo avaliar a influência da incorporação de fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. Modificadas, na hidratação e no desempenho mecânico, físico, microestrutural e de durabilidade de compósitos de fibrocimento sem amianto. A modificação foi realizada por meio do processo sol-gel, em que nano-sílica foram depositadas sobre a superfície das fibras de polpa celulósica. O estudo foi desenvolvido em duas etapas subsequentes. Na primeira etapa avaliou-se o efeito da modificação das fibras na hidratação inicial da matriz cimentícia e a influência de diferentes teores de fibras modificadas (1%, 3%, 5%, 7% e 9%) na resistência a compressão axial e na formação de produtos de hidratação dos fibrocimentos. Nesta etapa, de modo geral, observou-se que a modificação das fibras favoreceu a hidratação inicial dos compósitos (primeiras 48 h), melhorou a resistência a compressão axial e, os menores teores de fibras (1%, 3% e 5%), proporcionaram alterações mais significativas das quantidades de produtos de hidratação (após 90 dias), reduzindo o teor de hidróxido de cálcio (CH) e carbonato de cálcio (CO) em relação a seus homólogos reforçados com fibras não modificadas (UMF). Na segunda etapa, novos compósitos de fibrocimento foram preparados e diferentes formulações foram sugeridas, variando-se o tipo de fibra (modificada e não modificada) e o conteúdo de fibras (1%, 3% e 5%) utilizados. Corpos de provas foram confeccionados por extrusão e suas propriedades microestruturais, físicas (densidade, absorção de água e porosidade aparente) e mecânicas (resistência a flexão estática) foram avaliadas após 28 dias (28_d) e após o envelhecimento natural (E_{nat}) e acelerado (E_{accel}). A durabilidade foi analisada por meio do percentual residual obtido da relação entre as propriedades físicas e mecânicas tomadas após 28_d e aquelas obtidas após o E_{nat} . Os resultados indicaram que a modificação auxiliou na melhora da dispersão das fibras na matriz cimentícia, interferiu no desempenho das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de fibrocimento e que, após o intemperismo natural, a durabilidade dos compósitos com fibras modificadas (MF) foi reduzida em comparação a seus homólogos com UMF. Apesar disso, a integridade estrutural e os desempenhos físicos e mecânicos se mantiveram aceitáveis de acordo com as normas da área.

Palavras-chaves: Material cimentício, Fibras vegetais; Propriedades físicas; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the influence of the incorporation of modified *Eucalyptus* sp. pulp fibers in the hydration and mechanical, physical, microstructural and durability performance of asbestos-free fiber-cement composites. The modification was carried out by means of the sol-gel process, in which nano-silica were deposited on the surface of the cellulosic pulp fibers. The study was developed in two subsequent steps. In the first step, the effect of fiber modification on the initial hydration of the cement matrix and the influence of different modified fiber contents (1%, 3%, 5%, 7% and 9%) on the compressive strength and the formation of hydration products of fiber-cement was evaluated. In this step it was generally observed that the fiber modification favored the initial hydration of the composites (first 48 h), improved the compressive strength and the lowest fiber contents (1%, 3% and 5%) resulted in more significant changes in the amounts of hydration products (after 90 days of age) reducing the percentage of calcium hydroxide (CH) and calcium carbonate (CO) relative to their unmodified (UMF) reinforced homologues. In the second step, new fiber cement composites were prepared and different formulations were suggested, varying the type of fiber (modified and unmodified) and the fiber content (1%, 3% and 5%). Samples were produced by extrusion and the microstructural, physical (density, water absorption and apparent porosity) and mechanical (resistance to static bending) properties were evaluated at 28 days (28_d) and after natural (E_{nat}) and accelerated (E_{ace}) aging. The durability was analyzed by means of the residual percentage obtained from the relation between the physical and mechanical properties taken after 28_d and after E_{nat} . The results indicated that the modification aided in the improvement of the fiber dispersion in the cementitious matrix and interfered in the performance of the physical and mechanical properties of the fiber-cement composites and that after the natural aging the durability of the composites with modified fibers (MF) was reduced in comparison to their homologues UMF. Despite this, structural integrity and physical and mechanical performances remained acceptable according to the standards of the area.

Key words: Cementic material; Vegetable fibers; Physical properties; Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1.1.** Aparato para avaliação do efeito das fibras (UMF e MF) na hidratação inicial da matriz cimentícia..... 28
- Figura 1.2.** Imagens típicas de MEV da superfície de UMF (a) e de MF (b), com respectivas imagens macroscópicas (em detalhe) de aglomerados dessas fibras. . 30
- Figura 1.3.** Difractogramas de raios-X típicos de UMF e MF com os respectivos valores do índice de cristalinidade (IC). 32
- Figura 1.4.** Isotermas típicas de adsorção e dessorção de N_2 para UMF e MF..... 33
- Figura 1.5.** Evolução da temperatura de hidratação inicial ao longo do tempo para UMF e MF com cimento Portland (C), parte 1..... 36
- Figura 1.6.** Evolução da temperatura da hidratação inicial ao longo do tempo para a parte 2. Legenda: Controle' = Cimento; C_{Cal+A} = Cimento + Calcário + Aditivos; $C_{Cal+A+UMF}$ = Cimento + Calcário + Aditivos + Fibra Não Modificada; e $C_{Cal+A+MF}$ = Cimento + Calcário + Aditivos + Fibras Modificadas. 37

CAPÍTULO II

- Figura 2.1.** Exemplo de molde acrílico (cilíndrico) para confecção dos corpos de prova (a) e corpos de provas submersos em água (b). 58
- Figura 2.2.** Densidade real (D_r) média para fibras modificadas (MF) e fibras não modificadas (UMF). 62
- Figura 2.3.** Relação entre o conteúdo de fibras e as propriedades dos compósitos de fibrocimento produzidos. Nota: ** estatisticamente significativo ao nível de 1% de significância. 67
- Figura 2.4.** Curvas DTG dos compósitos de fibrocimento com diferentes conteúdos de fibras modificadas (MF) e não modificadas (UMF). 69

Figura 2.5. Difractogramas de raio – X da amostra controle e amostras reforçadas com diferentes conteúdos (1%, 3%, 5%, 7% e 9%) de fibras modificadas (MF) e fibras não modificadas (UMF), aos 90 dias de idade. Legenda: P – Portlandita (CH); C – Calcita (CO); AFt – Etringita; C₄AF – Ferrita de alumínio de tratacálcico ; e, C₂S – Silicato dicálcio (Belita). 73

Figura 2.6. Intensidade dos picos dos difractogramas das amostras de fibrocimento para os principais ângulos correspondentes à Portlandita (CH – Ca(OH)₂). 75

CAPÍTULO III

Figura 3.1. Fluxograma com as etapas de: I) produção (a) desagregação das fibras de polpa celulósica (UMF e MF), (b) mistura dos componentes do compósito em bateadeira planetária, (c) mistura pronta para ser extrudada, (d) processo de extrusão e moldagem dos corpos de provas; II) cura por 28 dias (e) corpos de provas acondicionados em ambiente saturado (sacos plásticos lacrados); III) processos de envelhecimento (f) bancada inclinada (45°) posicionada para o norte verdadeiro e (g) câmara de ensaio de intemperismo acelerado, ambas portando corpos de prova de compósitos de fibrocimento. 89

Figura 3.2. Micrografias de MEV obtidas a partir da superfície de fratura das amostras dos compósitos submetidas ao ensaio mecânico, tomados após 28_d. 95

Figura 3.3. Efeito das interações entre os fatores (tipo de fibra vs. conteúdo de fibras) para as propriedades mecânica (MOR e MOE) tomadas após 28_d. Médias seguidas de mesma letra maiúscula (UMF) e mesma letra minúscula (MF) não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de significância. 109

Figura 3.4. Efeito das interações entre os fatores (tipo de fibra vs. conteúdo de fibras) para as propriedades mecânicas obtidas após E_{nat}. Médias seguidas de mesma letra maiúscula (UMF) e mesma letra minúscula (MF) não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de significância. 113

Figura 3.5. Propriedades físicas residuais (em %) após os compósitos serem expostos ao intemperismo natural pelo período de 1 ano (E_{nat}). 117

Figura 3.6. *Propriedades mecânicas residuais (em %) após os compósitos serem expostos ao intemperismo natural pelo período de 1 ano (E_{nat}).*..... 120

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1.1. *Composição dos compósitos de fibrocimento preparados.* 26

Tabela 1.2. *Classificação do material lignocelulósico de acordo com o índice de inibição (OKINO et al., 2004).*..... 28

Tabela 1.3. *Valores de média e desvio padrão do conteúdo de elementos de carbono (C), de oxigênio (O) e de silício (Si) em UMF e MF. ** 31

Tabela 1.4. *Valores médios e desvio padrão da área superficial, volume e diâmetro de poro para UMF e MF. **..... 34

Tabela 1.5. *Valores médios da temperatura máxima (T_{max}), tempo para atingir a temperatura máxima (t_{max}) e o índice de inibição (II) das diferentes formulações avaliadas no período inicial de hidratação (partes 1 e 2).* 38

CAPÍTULO II

Tabela 2.1. *Características das fibras e da polpa celulósica. ** 53

Tabela 2.2. *Composição química e área superficial específica (ASE) do cimento CPV-ARI-RS e do calcário (**filler**) utilizados.* 54

Tabela 2.3. *Componentes e porcentagens da mistura do processo de modificação.* 54

Tabela 2.4. *Características das fibras modificadas comparadas às fibras não modificadas (dados de Raabe et al., 2015⁽¹⁾ e Raabe et al., 2018⁽²⁾).* 55

Tabela 2.5. *Composição e código das amostras de compósitos de fibrocimento preparados.* 56

Tabela 2.6. *Capacidades específicas de carga da amostra controle e dos diferentes compósitos de fibrocimento produzidos.* 63

Tabela 2.7. Comparação entre valores médios \pm desvio padrão das variáveis de resistência a compressão axial e da densidade, observados para os compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras.....	64
Tabela 2.8. Comparação entre valores médios \pm desvio padrão das variáveis de resistência a compressão axial e da densidade, observados para os compósitos reforçados com diferentes conteúdos de fibras.....	65
Tabela 2.9. Quantidade de hidróxido de cálcio (% CH) e carbonato de cálcio (% CO) nas amostras de compósitos de fibrocimento.....	71

CAPÍTULO III

Tabela 3.1. Formulações dos compósitos de fibrocimento produzidos.....	87
Tabela 3.2. Resultados das diferenças significativas (s) e não significativas (n.s.), obtidos pelo teste Dunnett (par a par) considerando as propriedades físicas obtidas após 28 _d e após E_{nat} e E_{acel}	98
Tabela 3.3. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades físicas de cada nível dentro de cada fator e de todas as formulações testadas, tomadas após 28 _d	100
Tabela 3.4. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades físicas de cada nível dentro de cada fator e de todas as formulações testadas, tomadas após E_{nat}	102
Tabela 3.5. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades físicas obtidas dos compósitos após E_{acel} , considerando os fatores separadamente.....	104
Tabela 3.6. Resultados das diferenças significativas (s) e não significativas (n.s.), obtidos pelo teste Dunnett (par a par) considerando as propriedades mecânicas obtidas após 28 _d e após E_{nat} e E_{acel}	106
Tabela 3.7. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades mecânicas tomadas após 28 _d	108
Tabela 3.8. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades mecânicas obtidas após E_{nat}	111

Tabela 3.9. Valores médios e desvio padrão (*) das propriedades mecânicas obtidas após envelhecimento acelerado (E_{accel}), considerando apenas o fator conteúdo de fibras..... 115

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
SUMÁRIO	xiv
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
HIPÓTESE	3
CONTEÚDO DA TESE	3
REFERENCIAL TEÓRICO	4
1. Histórico dos compósitos de fibrocimento sem amianto.....	4
2. Fibras celulósicas como reforço em compósitos de fibrocimento.....	5
3. Processo de extrusão na produção dos compósitos de fibrocimento.....	9
4. Durabilidade dos compósitos de fibrocimento	11
5. Estratégias utilizadas para melhorar o desempenho e a durabilidade de fibrocimentos.....	12
REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	14
CAPÍTULO I - Efeito da deposição de nano-sílica sobre a superfície de fibras de polpa celulósica na hidratação inicial do cimento Portland	20
1. INTRODUÇÃO	20
2. MATERIAL E MÉTODOS	23
2.1. Materiais.....	23
2.2. Métodos.....	24
2.2.1. Modificação de fibras de polpa celulósica e caracterização	24

2.2.2. O efeito das fibras na hidratação inicial do cimento.....	26
2.2.3. Análise dos resultados.....	29
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1. Caracterização das Fibras.....	29
3.2. O efeito das fibras na hidratação inicial do cimento	35
4. CONCLUSÕES.....	40
5. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	41

CAPÍTULO II - Impacto da nano-sílica depositada na superfície das fibras de polpa celulósica na resistência à compressão axial e na mineralogia de compósitos de fibrocimento..... 50

1. INTRODUÇÃO.....	51
2. MATERIAL E MÉTODOS	52
2.1. Materiais utilizados para o processo de modificação	53
2.2. Materiais da matriz de cimento.....	53
2.3. Modificação de fibras de polpa celulósica	54
2.4. Moldagem dos compósitos de fibrocimento	56
2.5. Determinação da densidade real das fibras de polpa celulósica.....	58
2.6. Determinação da densidade dos compósitos e ensaio de compressão	59
2.7. Análise termogravimétrica (TGA)	60
2.8. Análise de difração de raio-X (DRX).....	61
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
3.1. Densidade real das fibras de polpa celulósica	61
3.2. Efeito da adição de fibras nas propriedades dos compósitos de fibrocimento	62
3.2.1. Efeito da modificação das fibras	63
3.2.2. Efeito dos diferentes conteúdos de fibras	65
3.2.3. Efeito da incorporação de fibras na estimativa das propriedades.....	66

3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	68
3.4. Análise de difração de raios-X dos compósitos de fibrocimento	72
4. CONCLUSÕES	76
5. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	77

CAPÍTULO III - Efeito da adição das fibras de polpa celulósica modificadas no desempenho de compósitos de fibrocimento produzidos por extrusão..... 83

1. INTRODUÇÃO	84
2. MATERIAIS E MÉTODOS	86
2.1. Preparação dos compósitos de fibrocimento	86
2.2. Caracterização dos compósitos de fibrocimento	90
2.2.1. Propriedades microestruturais	90
2.2.2. Envelhecimento natural e acelerado	90
2.2.3. Propriedades físicas e mecânicas	92
2.2.4. Análise estatística	93
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
3.1. Propriedades microestruturais dos compósitos produzidos	94
3.2. Propriedades físicas dos compósitos	97
3.2.1. Propriedades físicas tomadas após $28d$	100
3.2.2. Propriedades física tomadas após E_{nat}	101
3.2.3. Propriedades físicas tomadas após E_{acel}	104
3.3. Propriedades mecânicas dos compósitos	106
3.3.1. Propriedades mecânicas tomadas após $28d$	108
3.3.2. Propriedades mecânicas tomadas após E_{nat}	111
3.3.3. Propriedades mecânicas tomadas após E_{acel}	114
3.4. Propriedades residuais após envelhecimento	116
4. CONCLUSÕES	122

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
1. CONCLUSÕES GERAIS	128
2. RECOMENDAÇÕES	129
ANEXOS	130

INTRODUÇÃO

O fibrocimento pode ser entendido como um material compósito a base de cimento com adições minerais, reforçado, discretamente, com fibras minerais, sintéticas e/ou vegetais (por exemplo, fibras de polpa celulósica). Os produtos de fibrocimento são amplamente utilizados no mundo, em um grande número de aplicações na construção civil e na agricultura, como materiais de cobertura ondulados ou planos, painéis de revestimento e recipientes de água (TONOLI et al., 2010).

Nos últimos anos, muitos países tem banido o uso do amianto como reforço de matrizes inorgânicas à base de cimento (MEJIA et al., 2015), em função de sua comprovada ameaça à saúde humana (SCHÜZ et al., 2013; PASETTO et al., 2014). Fibras vegetais como sisal, bagaço de cana de açúcar, fibras de polpa celulósica, entre outras são uma fonte alternativa na substituição ao amianto, conforme pode ser observado nos artigos de revisão publicados por Agopyan et al. (2005), Ardanuy et al. (2015) e Santos et al. (2015). Entre as fibras vegetais, as de polpa celulósica se destacam, principalmente aquelas disponíveis comercialmente (polpas *kraft*), em especial as polpas de *Eucalyptus* sp., principalmente em função de sua abundância e disponibilidade.

A incorporação de fibras na matriz de cimento justifica-se pela melhora substancial das propriedades mecânicas e da tenacidade do compósito, quando comparado ao material sem reforço (AGOPYAN et al., 2005). A principal vantagem das fibras utilizadas como reforço em compósitos a base de cimento está no seu comportamento após exposição ao esforço, pois as cargas sofridas pela matriz são transferidas para as fibras, permitindo uma maior resistência do compósito e intensificação de seu uso (ARDANUY et al., 2015).

No entanto, a desvantagem é o comprometimento das propriedades dos compósitos em função da capacidade de degradação das fibras em meio a matriz cimentícia. O problema da durabilidade está associado ao enfraquecimento das fibras vegetais quando exposta ao meio alcalino, que culminado a sua capacidade de absorção de líquidos, promovem a mineralização das fibras na alta alcalinidade da matriz de cimento Portland (com o pH em torno de 12), pela penetração dos produtos de hidratação do cimento para o interior da cavidade das fibras (lúmen e espaços microscópicos da parede celular), fragilizando-a e reduzindo seu desempenho mecânico (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; VO; NAVARD, 2016). Este fenômeno é

indesejado, pois pode causar prejuízo a algumas propriedades importantes do fibrocimento, tais como a sua tenacidade e a resistência a prazos mais longos (SANTOS et al., 2015).

Diversas alternativas são desenvolvidas, com a intenção de viabilizar novos compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais para minimizar estas desvantagens e melhorar o seu desempenho e a durabilidade. Algumas das estratégias visam reduzir as bases livres da matriz, por meio do desenvolvimento de ligantes de alcalinidade baixa, através da mistura de subprodutos industriais e minerais (BEZERRA et al., 2006; MOHR et al., 2007; MELO FILHO et al., 2013). Além disso, outras abordagens, como modificação superficial de fibras (BILBA; ARSENE, 2008; TONOLI; RODRIGUES FILHO; et al., 2009; MENDES et al., 2015), o uso de nanofibras de celulose ou “whiskers” a partir de fibras vegetais como nanoreforço (GÓMEZ HOYOS et al., 2013; CAO et al., 2015) e o uso de carbonatação na cura (ALMEIDA et al., 2013; PIZZOL et al., 2014; PIZZOL et al., 2014), também se destacam.

Embora, novas propostas tenham sido sugeridas com a intenção de melhorar o desempenho dos compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais sem amianto, ainda há muito a ser explorado no sentido de se obter compósitos com propriedades e durabilidade melhoradas para ampliar as formas de aplicação.

A situação ideal seria a de proteger as fibras vegetais contra a mineralização, com matrizes menos agressivas (por exemplo, alcalinidade inferior a 12) ou melhorar o desempenho destas fibras a partir da diminuição da absorção de líquidos, o que manteria a resistência, a qualidade e a ductilidade do compósito, e conseqüentemente aumentaria a sua durabilidade.

OBJETIVOS

Avaliar a influência da incorporação de fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. modificadas pela deposição superficial de nano-sílicas na hidratação e no desempenho mecânico, físico, microestrutural e de durabilidade de compósitos de fibrocimento sem amianto.

Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de fibras (UMF e MF) sobre o desempenho das propriedades de compósitos de fibrocimento.

Avaliar o desempenho dos compósitos de fibrocimento produzidos com UMF e MF antes e após o envelhecimento natural e acelerado.

HIPÓTESE

A modificação superficial das fibras de polpa celulósica é capaz de alterar as características das fibras e com isto o desempenho físico, mecânico e microestrutural, e a durabilidade dos compósitos de fibrocimento.

CONTEÚDO DA TESE

A tese está organizada em 3 capítulos, cada capítulo corresponde a um estudo específico dentro do tema da tese, mais o referencial teórico que antecede os capítulos.

O referencial teórico é composto por uma breve revisão bibliográfica acerca do conteúdo abordado, que serviu de embasamento para a produção dos capítulos.

O Capítulo I apresenta os materiais utilizados e as metodologias aplicadas para modificação e caracterização das fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp., bem como os resultados e as discussões da avaliação da compatibilidade das fibras e demais componentes em relação a hidratação inicial do fibrocimento.

No Capítulo II é apresentado a produção de compósitos de fibrocimento reforçados com diferentes conteúdos de fibras modificadas e não modificadas e a análise de resistência à compressão axial após 28 dias de cura (28_d), bem como a influência destas fibras quanto a formação de materiais hidratados após 90 dias, período estimado para hidratação atingir níveis superiores a 70%.

No Capítulo III é apresentado a preparação de perfis de fibrocimentos reforçados com fibras modificadas e não modificadas pelo processo de extrusão e as análises das propriedades microestruturais, físicas e mecânicas, após 28 dias de cura e após o envelhecimento natural (1 ano) e acelerado (25 ciclos em máquina de intemperismo). A durabilidade dos compósitos também é apresentada a partir da comparação entre as características mecânicas e físicas tomadas após 28 dias de em relação àquelas obtidas após envelhecimento natural.

REFERENCIAL TEÓRICO

1. Histórico dos compósitos de fibrocimento sem amianto

James Hardie e Coy Pty Ltda. utilizaram fibras celulósicas como um substituto econômico ao amianto em fibrocimentos no começo de 1940. Este trabalho foi intensificado durante os anos seguintes à Segunda Guerra Mundial quando houve escassez de fibras de amianto (TONOLI, 2009). Uma investigação foi conduzida em Camélia, NSW, pela Heath and Hackworthy (COUTTS, 2005) para descobrir se a polpa de papel poderia ser usada para substituir o amianto completamente ou parcialmente em placas de fibrocimento. Dentre as fibras estudadas estavam: bagaço de cana, madeiras nativas, palha de trigo, sacos de cimento e papel não-branqueado. Experimentos com placas autoclavadas mostraram que o melhor resultado foi obtido com o papel não branqueado (kraft), que forneceu grande resistência ao material compósito. Entretanto, quando o suprimento de amianto foi restaurado, este trabalho foi descontinuado.

O interesse pelas fibras vegetais renovou-se na década de 1960 e a James Hardie era o único grupo no mundo que naquela época autoclavava suas placas. Para fazer placas mais baratas utilizou-se a metade do amianto e substituiu-se a outra metade por fibras de madeira. Foi verificado, inclusive, que este material apresentava melhores resultados (conformação e uniformidade) que o produto antes comercializado somente reforçado com amianto, sendo até mais fácil para fixar e cortar (COUTTS, 2005).

No começo de 1970, esforços globais foram iniciados com legislações para remoção do amianto como reforço em uma grande gama de produtos. A Austrália foi o primeiro país no mundo a usar tecnologia totalmente livre de amianto na produção de fibrocimento (a Nova Zelândia adotou esta tecnologia logo em seguida). As indústrias James Hardie vêm produzindo fibrocimento sem amianto desde 1981 e tem fornecido sua tecnologia de produção sem amianto para a Nova Zelândia, Ásia, América do Norte e para a América do Sul (TONOLI, 2009). O mercado de fibrocimento é o maior usuário de amianto e sua comprovada ameaça à saúde humana (SCHÜZ et al., 2013; PASETTO et al., 2014) tem levado muitos países a banir o uso do amianto crisólita como reforço de matrizes inorgânicas à base de cimento

(MEJIA et al., 2015). Por este motivo, nesta classe de materiais de construção, novas alternativas de fibras para reforço e novas tecnologias de produção estão sendo procuradas para viabilizar a substituição do amianto.

2. Fibras celulósicas como reforço em compósitos de fibrocimento

As fibras vegetais são compostas majoritariamente (com algumas exceções) por celulose, lignina e hemiceluloses com quantidades variáveis. Pertencem ainda a sua composição, em quantidades minoritárias, os extrativos, compostos inorgânicos e outros. As fibras vegetais são originadas de plantas vasculares e podem ser classificadas quanto a sua origem como fibras madeireiras e não madeireiras. A utilização e aplicação destas, como reforço em compósitos, depende da disponibilidade, do custo e das propriedades inerentes a cada fibra. Já a capacidade de reforço depende do tipo da fibra, da quantidade usada, da sua geometria (relação comprimento x espessura), da sua dispersão e distribuição na matriz cimentícia, da sua resistência e da capacidade de aderência à matriz (ARDANUY et al., 2015).

Uma vasta variedade de tipos de fibras madeireiras e não madeireiras testadas como reforço em compósitos à base de cimento, no intuito de encontrar uma fibra que substituísse a fibra de amianto em produtos de fibrocimento, são apresentadas na Tabela 1. Dentre as diversas fontes analisadas, relacionadas na tabela 1, destaca-se as polpas celulósicas provenientes de espécies madeireiras, como sendo a mais comum nas pesquisas realizadas entre os anos de 1999 e 2019. Isso ocorre porque, entre outras coisas, a polpa celulósica é uma matéria-prima relativamente barata e abundante, que pode ser facilmente dispersa em água, o que facilita o processo de manufatura, uma vez que a água é um dos componentes de base para a preparação dos compósitos cimentícios.

Tabela 1. Principais fibras vegetais usadas como reforço em compósitos a base de cimento, em pesquisas entre 1999 e 2019.

Fonte de fibras	Forma da fibra	Teor (% ou v.)
Coníferas (<i>Pinus</i>)	Polpa (Kraft) ^A	1% a 15%
	Polpa (Kraft) ^B	4 a 12 (v.)
	Polpa (térmico-mecânica) ^A	1% a 8%
	Folhas de papel ^A	2,5%
	Resíduo de Polpa (Kraft) ^A	2% a 16%
Folhosas (<i>Eucalyptus</i> sp.)	Polpa (Kraft) ^A	1% a 10%
	Polpa (Kraft) ^D	6%
	Polpa (Kraft) não refinada ^B	4% a 12%
Juta	"Strands" (13–152 cm) ^A	*
Cânhamo	"Strands" (13–152 cm) ^A	*
Sisal	Polpa (Kraft) ^A	4% a 12%
	"Staple" ^A	4%
	Macrofibras tratadas ^E	4 (v.)
	"Strands" (18–60 cm) ^A	3 e 10 (v.)
	Resíduo de Polpa (Kraft) ^B	4 a 12 (v.)
Malva	"Staple" ^A	4 (v.)
Banana	Polpa (Kraft) ^A	8% e 48%
	Polpa (Kraft) não refinada ^B	4 a 12 (v.)
<i>Agave lechuguilla</i>	"Staple" ^A	*
Abacá	Polpa (Kraft) refinada ^B	2 a 10 (v.)
Fique**	Polpa ^A	2,5% e 3%
	"Staple" ^A	3 e 4 (v.)
Coco	Polpa ^A	2,5%
	Macrofibras ^C	1% a 5%
Bambu	Polpa (Kraft) não refinada ^B	2 a 14 (v.)
Fibras de Algodão	Polpa ^A	4%
Resíduos agrícolas: palha de trigo	Polpa (mecânica) ^A	2% a 4%

Resíduos agrícolas: haste de cana de açúcar	Polpa (mecânica) ^A	2% a 4%
---	-------------------------------	---------

*valor não informado pelo autor; **não há tradução para o português; v. = volume; % em massa.

Fonte: (A) Adaptado de Ardanuy et al. (2015); (B) Onuaguluchi e Banthia, 2016; (C) Galicia-Aldama et al. (2019); (D) Ballesteros et al. (2019); (E) Neves Jr. et al. (2019).

O comportamento e a eficiência desta variedade de fibras celulósicas testadas como reforço em compósitos a base de cimento (fibrocimentos), podem ser compreendidos pela determinação da durabilidade e das propriedades mecânicas, físicas e microestruturais destes compósitos. Nesse sentido, muitos são os trabalhos encontrados na literatura que tem buscado desenvolver compósitos de fibrocimentos com propriedades e características que satisfaçam as necessidades e exigências técnicas, em que avaliam, principalmente, o tipo e a proporção de fibras em relação a matriz, formas de modificação superficial da fibra para aumentar seu desempenho quanto a durabilidade, estabilidade dimensional e interação com a matriz.

Claramunt et al. (2011) estudaram o desempenho de compósitos de fibrocimento reforçados com fibras de polpa kraft de *Pinus* sp. em comparação com compósitos reforçados com fibras de algodão. Apesar dos resultados obtidos em ensaios de tração para as fibras individuais ter sido melhor para as fibras de algodão, os compósitos preparados com a polpa de *Pinus* sp. tiveram desempenho melhor. Este comportamento foi explicado pela maior proporção entre comprimento e diâmetro da polpa de *Pinus* sp. (19% maior do que para as fibras de algodão).

Tonoli et al. (2007) analisaram o efeito da polpa de sisal com três diferentes graus de refinamento no desempenho mecânico dos compósitos. Observaram que o grau de refinamento intermediário resultou em melhora significativa no MOR (módulo de ruptura) de compósitos à base de cimento. No entanto, o refinamento excessivo causa prejuízos ao desempenho mecânico. Estes autores sugeriram que a melhor adesão das fibras a matriz reduz a incidência do arrancamento das fibras durante o processo de fratura do compósito. Resultados semelhantes foram encontrados em estudo com polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. realizado por Tonoli et al. (2010).

Khorami et al. (2013) avaliando a resistência a flexão e a microestrutura de compósitos de fibrocimento reforçados com fibras de resíduos de papelão (FRP) observaram que compósitos com 8% de fibras foram aqueles que apresentaram os maiores valores de resistências a flexão (8,5 MPa). A análise da microestrutura (por

microscopia eletrônica de varredura - MEV), revelou que o aumento do teor de FRP (acima de 8%) causa um embaraçamento das fibras e o conteúdo de cimento hidratado não é o suficiente para recobrir todo o conteúdo de fibras, prejudicando as propriedades dos compósitos.

Savastano Jr. et al. (2005) avaliando cinco tipos de fibras alternativas (resíduo de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp.; polpa kraft de sisal; polpa química-mecânica de sisal; polpa kraft de fibra de banana; polpa química-mecânica de fibra de banana) concluíram que estas eram adequadas como reforço de compósitos de fibrocimento à base de ligantes isentos de clínquer (escória de alto forno) e produzido por um método de drenagem a vácuo da pasta cimentícia. No entanto, os autores verificaram que a grande quantidade de fibras utilizadas (12% em relação a massa dos compósitos), produziu baixos valores de módulo de elasticidade (até 3 GPa) e grande capacidade de absorção de água (excedeu 36% da massa inicial). Verificou-se ainda, que após serem submetidos ao intemperismo (ambiente natural), os compósitos apresentaram significativa redução da resistência a flexão e MOE, embora a resistência a fratura tenha sido mantida.

Mohr et al. (2005) ao avaliarem o desempenho de compósitos de fibrocimento reforçado com fibras de polpa celulósica modificadas após envelhecimento (ciclos de molhagem e secagem), observaram que os compósitos perderam significativamente suas propriedades mecânicas, sendo que a maior parte da perda destas propriedades ocorreu nos primeiros ciclos. Os autores atribuem tal fato à perda de ligação entre a fibra e o cimento logo após os dois primeiros ciclos; reprecipitação dos produtos de hidratação no interior dos espaços vazios da interface, antes de 10 ciclos; e, fragilização da fibra devido a mineralização da mesma após 10 ciclos.

Agopyan et al. (2005) ao analisarem o desempenho de telhas de fibrocimentos reforçadas com diferentes fibras vegetais (fibras de coco, de sisal e de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp.) obtiveram resultados compatíveis com os padrões internacionais para as propriedades físicas e mecânicas, em idades iniciais (~1 mês). No entanto, quando estes compósitos foram submetidos ao envelhecimento natural (70 meses) sob condições de clima tropical (São Paulo, Brasil), a capacidade de suporte de carga foi reduzida, fragilizando drasticamente as telhas de fibrocimento, embora as principais características físicas fossem preservadas. A redução nas propriedades mecânicas foi atribuída pelos autores a uma combinação de diferentes fatores, tais

como: a carbonatação da matriz, petrificação das fibras e degeneração da zona de transição.

Recentemente, Ardanuy et al. (2015) publicaram uma revisão sobre as pesquisas realizadas nos últimos anos na área de compósitos a base de cimento reforçados com fibras de celulósica. Os autores apontam as principais fibras utilizadas, os métodos de processamento, o comportamento mecânico e a durabilidade desse tipo de compósito, destacando o avanço do desenvolvimento de compósitos cimentícios duráveis e o aperfeiçoamento da adesão fibra-matriz. No entanto, percebe-se que são muitas as pesquisas que ainda buscam novas alternativas de produção, com a finalidade de otimizar processos e de melhorar o desempenho e a durabilidade dos compósitos a base de cimento reforçados com fibras vegetais (SANTOS et al., 2015; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; VO; NAVARD, 2016; PICKERING et al., 2016; PAKRAVAN et al., 2017; KHAN et al., 2017; CORREIA et al., 2017).

3. Processo de extrusão na produção dos compósitos de fibrocimento

A fabricação de produtos de fibrocimento em escala industrial tem sido realizada principalmente pelo processo Hatschek, desenvolvido por Ludwig Hatschek no final do século XIX baseado no processo de produção de papel, que consiste na produção de placas de fibrocimento pela superposição de lâminas finas feitas de uma suspensão de cimento, fibras, aditivos minerais e água. As lâminas finas de fibrocimento obtidas pela retenção dos sólidos durante a filtragem são transferidas e acumuladas em uma prensa cilíndrica, até adquirir a espessura desejada (TONOLI, 2009). É o processo mais empregado no mundo para a produção de fibrocimento. Quase 85% dos produtos de fibrocimento vendidos no mundo são produzidos pelo processo Hatschek (IKAI et al., 2010).

Por outro lado, a composição do fibrocimento vem sofrendo constantes mudanças pela incorporação de novos aditivos químicos e minerais, cimentos com novas características e diferentes fibras sintéticas (BEZERRA et al., 2006) e vegetais, o que em muitos casos, pode inviabilizar a produção pelo processo Hatschek. Diante disso, diversos estudos têm apresentado o processo de extrusão como alternativa econômica para produção de elementos construtivos com características mecânicas e físicas semelhantes ou ainda melhores que os oriundos do processo Hatschek (TEIXEIRA et al., 2012; SANTOS et al., 2015)

Para fibrocimento, o processo de extrusão consiste em forçar, mecanicamente, por meio de uma “rosca sem fim”, uma massa viscosa a base de cimento, reforçada com fibras (suficientemente coesiva para manter a sua forma inalterada após ser extraída), através de um molde. Ao final do processo, tem-se um compósito de duas fases, a fase contínua (matriz) a base de cimento e a fase descontínua (reforço) que são as fibras.

Para Ardanuy et al. (2015), além das propriedades inerentes a fibra e aos componentes e propriedades da matriz, as propriedades finais do fibrocimento dependem do processo de manufatura deste compósito, sendo que os principais objetivos a atingir, a fim de desenvolver compósito com propriedades mecânicas bem equilibradas, são os seguintes: (i) uma dispersão homogênea das fibras na matriz; (ii) uma interação bem equilibrada entre a matriz de cimento e as fibras; (iii) uma baixa porosidade da matriz; e (iv) uma otimização do percentual de fibras, que seja suficiente para reforçar o material e permitir uma continuidade da matriz; o que pode ser facilmente conseguido com o processo de extrusão.

Segundo Santos et al. (2015) a extrusão é um método eficiente nos seguintes aspectos: baixo consumo de energia, a geometria variada de produtos e menor custo de investimento para indústrias de uma nova fábrica, a utilização de máquinas mais simples para a produção contínua, a possibilidade de alinhamento parcial das fibras (o que o torna vantajoso para certos produtos), e a possibilidade de utilização de baixa razão água/cimento, o qual promove uma maior compactação do compósito gerado, e, conseqüentemente, uma maior resistência contra a situação de fadiga gerada no envelhecimento natural. Uma vantagem adicional em relação aos outros processos de produção é a possibilidade de se obter elementos de uma forma pretendida em seção transversal (perpendicular a superfície horizontal), que pode ser preenchido com material de isolamento para melhorar as características térmicas (MUCIACCIA; BIOLZI, 2012).

O fato de se utilizar a extrusão como processo de fabricação do fibrocimento permite baixas relações água/cimento (por exemplo, de 0,15 a 0,20 pra 1) o que diminui a concentração de água e produtos alcalinos de hidratação do cimento ao redor das fibras, e isso pode promover uma maior compactação do compósito gerado, que por sua vez pode gerar um produto mais resistente para situações de fadiga gerada no processo de envelhecimento do compósito. Diante disso e do que já foi relatado, e levando-se em consideração a atual conjuntura nacional e mundial de

escassez de energia e água, este processo de produção de compósitos de fibrocimento, começa a ganhar maior visibilidade e destaque frente a outras tecnologias existentes.

4. Durabilidade dos compósitos de fibrocimento

A principal desvantagem da utilização de fibras lignocelulósicas com reforço em compósitos a base de cimento (fibrocimento) é a durabilidade da fibra a longo prazo. Essa durabilidade é fortemente influenciada pelo tipo e composição química da fibra, tipos de matriz e métodos de envelhecimento (MACVICAR et al., 1999). Outra causa para perda de durabilidade, segundo Arduñay et al. (2015) está associada a utilização de grande quantidade de água necessária para a mistura eficiente dos componentes, que ao evaporar durante o processo de cura conduz a uma rede porosa do compósito, por onde substâncias dissolvidas (sais de cloreto ou sulfato ou ácidos, entre outros) ou gases, a partir do exterior, podem adentrar ao material a base de cimento e fragilizar as fibras celulósicas.

A diminuição da durabilidade é uma consequência da redução da resistência mecânica e da tenacidade (AKERS; STUDINKA, 1989). Esse comportamento está associado com a redução da força de arrancamento (*pull-out*) das fibras devido à combinação do enfraquecimento das fibras pelo ataque alcalino, à mineralização da fibra e à variação do volume devido à sua alta absorção de água (TOLÊDO FILHO et al., 2000).

Mohr et al. (2005) estabeleceram a seguinte sequência de dano que ocorre nas fibras vegetais quando compósitos são submetidos a vários ciclos de molhagem e secagem: (i) perda de adesão entre a fibra e a matriz após o segundo ciclo; (ii) reprecipitação dos compostos hidratados no interior dos espaços vazios na antiga interface entre a fibra e o cimento durante os primeiros dez ciclos; (c) mineralização completa, e assim a fragilização das fibras vegetais após dez ciclos.

Da mesma forma, Toledo Filho et al. (2000) demonstraram o ataque alcalino das fibras após vários ciclos de molhagem e secagem, e analisaram a durabilidade da fibra de sisal e coco imersos em meio alcalino e em compósitos a base de cimento. Os autores observaram que as fibras de sisal e coco imersas em um meio altamente alcalino de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), por 300 dias, perderam completamente a sua flexibilidade. Tal fato, segundo os autores, foi associado principalmente a

mineralização das fibras, devido à migração de produtos de hidratação, especialmente hidróxido de cálcio, para o lúmen da fibra, parede celular e vazios. Claramunt et al. (2011) e Arduñay et al. (2011) usando difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA), corroboram com a migração dos compostos de hidratação do cimento para as fibras vegetais.

5. Estratégias utilizadas para melhorar o desempenho e a durabilidade de fibrocimentos

O desempenho mecânico dos compósitos depende não só das características da matriz e das fibras, mas sobretudo das propriedades de interface (entre a matriz e fibra) e da durabilidade. Uma interação bem equilibrada entre a matriz de cimento e as fibras, que permite a distribuição de tensões da matriz para as fibras é necessário para se obter compósitos de fibrocimento com elevada tenacidade (ARDANUY et al., 2015). Além disso, fibras celulósicas protegidas contra sua exposição em meio altamente alcalino (como é o caso da matriz a base de cimento) tendem a minimizar o processo de mineralização e, conseqüentemente, a fragilização e a degradação das fibras, permitindo maior durabilidade do fibrocimento.

Diante destes dois aspectos, pesquisas vêm procurando alternativas para aumentar a interação entre a fibra e a matriz e, principalmente, para aumentar a durabilidade das fibras celulósicas utilizadas como reforço em compósitos de fibrocimento. Entre as alternativas desenvolvidas destaca-se: a) a adição de materiais à matriz cimentícia (subprodutos da indústria) ou substituição parcial que reduzam a alcalinidade do meio e mantenham as propriedades da matriz; e, b) a modificação superficial das fibras, com tratamentos químicos ou físicos, para aumentar sua estabilidade e resistência a meios alcalinos.

Tonoli et al. (2009) estudaram o efeito da modificação da superfície das fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. no desempenho mecânico dos compósitos de fibrocimento. Foram utilizados dois tipos de silanos para modificação das fibras: metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS) e aminopropiltriethoxissilano (APTS). Os autores verificaram que os compósitos reforçados com fibras modificadas com APTS apresentaram resistência à flexão maior em relação aos compósitos reforçados com polpa não modificada e modificada com MPTS. Também foi verificado que a

tenacidade dos compósitos não foi influenciada por modificação por estes agentes de acoplamento.

Mendes et al. (2015) avaliaram o efeito de três agentes de acoplamento na hidrofobicidade de fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. Os três agentes de acoplamento utilizados (isobutiltrimetoxysilane, metiltrimetoxissilano, e n-octiltrietoxissilano - OTES) foram capazes de aumentar acentuadamente o teor de Si (silício) das fibras tratadas e diminuir o carácter hidrofílico das fibras de polpa celulósica. Dos agentes testados, as fibras tratadas com OTES foram as que apresentaram a maior resistência à umidade. Segundo os autores, o uso de agentes de acoplamento de silano com cadeias laterais de alquilo pode melhorar as propriedades funcionais das fibras de polpa celulósica. Tais aspectos podem ser interessantes para aplicação deste tipo de fibra modificada como reforço em materiais de fibrocimentos.

Tessaro et al. (2015) utilizando ortosilicato de tetraetila (TEOS – 98%), para modificação superficial de fibras de polpa celulósica, com a finalidade de utiliza-las como reforço em fibrocimento, observaram que os compósitos de fibrocimentos reforçados com as fibras modificadas (após 28 dias de cura) apresentaram menor percentual de porosidade aparente, menor absorção de água e melhores propriedades mecânicas frente a compósitos reforçados com fibras não modificadas. No entanto, as características morfológicas das fibras modificadas e as características microestruturais dos compósitos não foram apresentadas pelos autores, o que poderia levar a um melhor entendimento do efeito da modificação sobre as propriedades do fibrocimento.

Com o advento da nanotecnologia, a deposição de nanopartículas sobre a superfície das fibras, pode ser uma alternativa para minimizar os efeitos adversos sofridos pelas fibras neste tipo de compósitos. Fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. foram modificadas pela deposição de nanopartículas de sílica (SiO₂) sobre sua superfície por Raabe et al. (2014). Os autores verificaram que as fibras modificadas apresentaram uma redução de até 50% na capacidade de adsorção de umidade, diminuindo significativamente sua afinidade com a água. Observaram ainda, que a deposição de nanopartículas de SiO₂ conduziram a distintas características morfológicas e estruturais das fibras não modificadas.

Outro aspecto que pode ser melhorado com a deposição de nanopartículas sobre a superfície das fibras de polpa celulósica, está associado a disponibilização

dos grupos hidroxílicos (OH) reativos presentes na superfície das fibras, potencializadas pelo processo de polpação, um inconveniente na utilização da polpa como reforço em matriz a base de cimento, pois pode gerar aglomeração das fibras, por meio de ligações de hidrogênio (H) cruzadas, durante a manufatura do fibrocimento, prejudicando a sua distribuição (dispersão) na matriz, e, conseqüentemente suas propriedades mecânicas e a tenacidade.

Assim, a presença das nanopartículas aderidas a superfície das fibras, além de reduzir a disponibilidade dos grupos OH livres, deixa as fibras menos hidrofílicas (RAABE et al., 2014), que permite uma redução de sua capacidade de absorção de líquidos, aumentando sua estabilidade, podendo reduzir sua capacidade de mineralização e melhorar sua durabilidade. Isso mostra o potencial desse tipo de material (fibras de polpa celulósica + SiO₂) como material de reforço em matrizes à base de cimento.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

AGOPYAN, V.; SAVASTANO, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 527–536, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095894650400143X>>. .

AKERS, S. A. S.; STUDINKA, J. B. Ageing behaviour of cellulose fibre cement composites in natural weathering and accelerated tests. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 2, p. 93–97, 1989. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026250758990119X>>. .

ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49–58, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.001>>. .

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and Building Materials**, v. 79, n. 2015, p. 115–128, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815000550>>. .

BALLESTEROS, J. E. M.; MÁRMOL, G.; FILOMENO, R.; RODIER, L.; SAVASTANO JR., H.; FIORELLI, J. Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. **Construction and Building Materials**,

v. 205, p. 52–60, 2019.

BEZERRA, E. M.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO, H.; JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 6, p. 555–563, 2006. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946506000217>>. .

BILBA, K.; ARSENE, M. -A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1488–1495, 2008. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X08001516>>. .

CAO, Y.; ZAVATERRI, P.; YOUNGBLOOD, J.; MOON, R.; WEISS, J. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 73–83, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095894651400211X>>. .

CLARAMUNT, J.; ARDANUY, M.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DIAS, R.; FILHO, T. Cement & Concrete Composites The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 586–595, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.003>>. .

CORREIA, V. da S.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H.; JOHNC, V. M. Utilization of vegetal fibers for production of reinforced cementitious materials. **RILEM**

Technical Letters, v. 2, p. 145-154, 2017. DOI: 10.21809/rilemtechlett.2017.48

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 518–526, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946504001428>>.

GALICIA-ALDAMA, E.; MAYORGA, M.; ARTEAGA-ARCOS, J. C.; ROMERO-SALAZAR, L. Rheological behaviour of cement paste added with natural fibres.

Construction and Building Materials, v. 198, p. 148–157, 2019.

GÓMEZ HOYOS, C.; CRISTIA, E.; VÁZQUEZ, A. Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites. **Materials & Design**, v. 51, p. 810–818, 2013. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026130691300383X>>. .

KHORAMI, M.; GANJIAN, E. The effect of limestone powder, silica fume and fibre content on flexural behaviour of cement composite reinforced by waste Kraft pulp. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 142–149, 2013.

KHAN, M. I.; ABBAS, Y. M.; FARES, G. Review of high and ultrahigh performance cementitious composites incorporating various combinations of fibers and ultrafines.

Journal of King Saud University – Engineering Sciences, v. 29, p. 339–347, 2017.

IKAI, S.; REICHERT, J. R.; RODRIGUES, A. V.; ZAMPIERI, V. A. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 171–180, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061809002025>>. .

MACVICAR, R.; MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J. Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, n. 3, p. 189–196, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095894659800050X>>. .

MEJIA, J. E. B.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR, H.; VIDIL, L. Evaluation of the Effect of Drying and Rewetting Cycles in Eucalyptus Pulps. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 7, n. 5, p. 397–400, 2015. Disponível em: <<http://www.ijetch.org/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=64&id=951>>. .

MELO FILHO, J. DE A.; SILVA, F. DE A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement and Concrete Composites**, v. 40, p. 30–39, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946513000504>>. .

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; OLIVEIRA, J. E. DE; et al. Modification of eucalyptus pulp fiber using silane coupling agents with aliphatic side chains of different length. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 6, p. 1273–1280, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20921>>. .

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1531–1543, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607001664>>. .

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 435–448, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946504001568>>. .

MUCIACCIA, G.; BIOLZI, L. Thermal degradation of fiber reinforced extruded materials. **Fire Safety Journal**, v. 49, p. 89–99, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379711211001603>>. .

NEVES JR., A.; Ferreira, S. R.; Toledo Filho, R. D.; Fairbairn, E. M. R.; Dwecke, J. Effect of early age curing carbonation on the mechanical properties and durability of high initial strength Portland cement and lime-pozolan composites reinforced with long sisal fibres. **Composites Part B**, v. 163, p. 351–362, 2019.

- ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 96-108, 2016. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.02.014
- PAKRAVAN, H. R.; LATIFI, M.; JAMSHIDI, M. Hybrid short fiber reinforcement system in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 142, p. 280–294, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.059
- PASETTO, R.; TERRACINI, B.; MARSILI, D.; COMBA, P. Occupational Burden of Asbestos-related Cancer in Argentina, Brazil, Colombia, and Mexico. **Annals of Global Health**, v. 80, n. 4, p. 263–268, 2014. Elsevier Inc. Disponible em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214999614002951>>. .
- PICKERING, K.L.; ARUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites: Part A**, v. 83, p. 98–112, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038
- PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; FREZZATTI, L.; SAVASTANO JR., H.; TONOLI, G. H. D. Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals Engineering**, v. 59, n. 2014, p. 101–106, 2014. Elsevier Ltd. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.11.007>>. .
- PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; SAVASTANO, H.; et al. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber–cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, n. 2014, p. 750–756, 2014. Elsevier Ltd. Disponible em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814006746>>. .
- RAABE, J.; SOUZA FONSECA, A. DE; BUFALINO, L.; et al. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424–431, 2014. Elsevier Ltd. Disponible em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014486171400811X>>. .
- SANTOS, S. F.; TONOLI, G. H. D.; MEJIA, J. E. B.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR, H. Compuestos cementantes no convencionales reforzados con fibras vegetales: Una revisión de estrategias para mejorar la durabilidad. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, p. e041, 2015. Disponible em: <<http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1678/2034>>. .
- SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Microstructure and mechanical properties of waste fibre–cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 583–592, 2005. Disponible em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946504001490>>. .

SCHÜZ, J.; SCHONFELD, S. J.; KROMHOUT, H.; et al. A retrospective cohort study of cancer mortality in employees of a Russian chrysotile asbestos mine and mills: Study rationale and key features. **Cancer Epidemiology**, v. 37, n. 4, p. 440–445, 2013. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877782113000349>>. .

TEIXEIRA, R. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; et al. Extruded Cement Based Composites Reinforced with Sugar Cane Bagasse Fibres. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 450–457, 2012. Disponível em:

<<http://www.scientific.net/KEM.517.450>>. .

TESSARO, A. B.; GONÇALVES, M. R. F.; GATTO, D. A.; et al. Compósitos cimentícios reforçados com fibras de eucalipto puras e tratadas com tetraetilortossilicato (TEOS 98%). **Ambiente Construído**, v. 15, n. 3, p. 47–55, 2015.

TOLÊDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 2, p. 127–143, 2000. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946599000396>>. .

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.

TONOLI, G. H. D.; FUENTE, E.; MONTE, C.; et al. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre–cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 1017–1022, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.010>>. .

TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M.-A.; BILBA, K.; SAVASTANO, H. Performance and Durability of Cement Based Composites Reinforced with Refined Sisal Pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, n. 2, p. 149–156, 2007. Disponível em:<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426910601062065>>. .

TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO, H.; et al. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046–2053, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.016>>. .

TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO, H. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193–201, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.11.018>>. .

VO, L. T. T.; NAVARD, P. Treatments of plant biomass for cementations building

materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 161–176, 2016. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.125

CAPÍTULO I

Efeito da deposição de nano-sílica sobre a superfície de fibras de polpa celulósica na hidratação inicial do cimento Portland

Resumo: A modificação superficial das fibras de polpa celulósica foi estudada e sua influência na hidratação inicial das misturas de fibrocimento foi avaliada. A modificação das fibras foi realizada através da deposição de nano-sílica em sua superfície, através do método sol-gel. As fibras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar sua porosidade e área superficial específica. O índice de inibição (II) foi determinado para avaliar o efeito das fibras na hidratação inicial do cimento Portland. Fibras modificadas (MF) apresentaram um recobrimento de superfície homogêneo formado por nano-sílica esférica. O índice de cristalinidade (IC) das fibras foi reduzido em 15% e a área superficial específica, o volume e o diâmetro dos poros aumentaram 209%, 134% e 10%, respectivamente, após a modificação. Em relação à hidratação inicial, os resultados mostraram que a nano-sílica presente na superfície da MF acelerou ligeiramente o processo de endurecimento e não inibiu a hidratação da pasta de cimento (sem calcário e aditivos). O índice de inibição dos compósitos foi prejudicado quando calcário (30%) e aditivos (2%) foram adicionados como substituição parcial do cimento, bem como quando a relação água:cimento aumentou, retardando sua hidratação inicial.

Palavras-chave: Fibras orgânicas; Modificação de fibras; Índice de Inibição.

1. INTRODUÇÃO

A aquisição de materiais duráveis, baratos e ecologicamente corretos que não são perigosos para a saúde humana é um dos principais interesses do fabricante que leva vários setores da indústria da construção a oferecer alternativas. O fibrocimento enquadra-se neste contexto, sendo um compósito amplamente utilizado na construção civil, nomeadamente telhas, revestimentos, painéis e caixas d'água. As fibras disponíveis comercialmente para compósitos são metálicas (fibras de aço),

fibras sintéticas (principalmente acrílico, aramida, carbono, nylon, poliéster, polietileno e poli vinil-álcool) e naturais (sisal, polpa de celulósica, outras).

As fibras de aço fornecem resistência aos compósitos de fibrocimento devido ao seu alto módulo elástico, alta resistência e capacidade de deformação relativamente baixa. Em contrapartida, a melhoria da capacidade de ductilidade e pós-fissuração do fibrocimento com fibras de aço é limitada (SOUFEIANI et al., 2016). Além disso, as fibras de aço de alto custo são abrasivas e corrosivas por natureza. As fibras sintéticas, devido às suas propriedades (alta resistência à tração, módulo de elasticidade, tensão final e baixa massa específica) mostraram ser duráveis sob muitas condições normais e severas, com boa ligação com cimento e não causam problemas de saúde (KHAN et al., 2017). No entanto, as fibras sintéticas demandam muita energia para a produção e muitas vezes não são ecologicamente corretas, além de serem basicamente materiais não renováveis.

Fibras naturais como sisal, juta, algodão, linho, cânhamo, kenaf, fibras de madeira (polpa celulósica) entre outras, já foram consideradas alternativas potenciais às fibras tradicionais, dadas as vantagens como material renovável e prontamente disponível, baixa densidade, não abrasivas e o fato de poderem ser extraídas com baixo consumo de energia e baixo custo (SILVA et al., 2008; SANTOS et al., 2015). Compósitos à base de cimento reforçados com fibras naturais exibem maior tenacidade, ductilidade, capacidade de flexão e resistência a rachaduras em comparação com materiais à base de cimento não reforçados com fibras. A principal vantagem do reforço de fibras é o comportamento pós-fissuração, cujas fibras atravessam as fissuras da matriz e transferem a carga aplicada (ARDANUY et al., 2015).

A interação interfacial das fibras com a matriz é muitas vezes dificultada pela alta instabilidade dimensional da fibra celulósica, devido ao seu caráter hidrofílico. A fibra celulósica absorve os produtos de hidratação do cimento, levando as fibras ao chamado processo de mineralização e fazendo com que as fibras se tornem mais rígidas. A alta alcalinidade (pH em torno de 12) da pasta de cimento hidratada e a presença maciça de Ca(OH)_2 , na solução de poros, dissolvem a lignina e hemiceluloses das fibras, degradam as cadeias moleculares da celulose e reduzem seu grau de polimerização, enfraquecendo a parede celular por meio da cristalização do Ca(OH)_2 nas cavidades fibrosas, o que leva à diminuição da flexibilidade e resistência mecânica das fibras (GRAM 1983; SINGH 1985; TOLÊDO FILHO et al.,

2000; WEI; MEYER, 2015). Assim, quando as fibras celulósicas são expostas a um ambiente altamente alcalino, tais como compósitos de cimento Portland, estão sujeitas à deterioração e perda de sua ductilidade, o que diminui seriamente a durabilidade e pode levar à falha prematura do compósito (TONOLI et al., 2013a; PIZZOL et al., 2014; TONOLI et al., 2016). Portanto, a degradação de fibras vegetais em matrizes de cimento tem sido uma questão central que deve ser melhorada a fim de viabilizar a aplicação generalizada de fibras vegetais/naturais em vários tipos de compósitos cimentícios (WEI; MEYER, 2017).

Existem vários estudos que relatam as vantagens da polpa celulósica utilizada como reforço em compósitos de fibrocimento. No entanto, a questão da baixa durabilidade ainda não foi superada. Portanto, a fim de mitigar a degradação de fibras que ocorrem naturalmente na matriz de cimento e melhorar a durabilidade dos compósitos cimentícios, as fibras de polpa celulósica pré-tratadas (modificadas) podem ser uma alternativa. No entanto, o uso de fibras de polpa celulósica em fibrocimento ainda é um desafio em termos de compatibilidade entre o reforço e a matriz, e durabilidade da fibra em meio alcalino, especialmente quando exposto a condições ambientais agressivas (AGOPYAN et al., 2005).

Uma estratégia para melhorar a durabilidade dos compósitos de cimento consiste na modificação de fibras de polpa celulósica, refinando as polpas, com tratamentos de hornificação ou tratamentos químicos de superfície (ARDANUY et al. 2015). Várias abordagens têm sido relatadas sobre o uso de tratamentos químicos de superfície em fibras celulósica para reduzir seu caráter hidrofílico e melhorar sua adesão à matriz (BELGACEM; GANDINI, 2005; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). Tratamentos com isocianato (TONOLI et al., 2013b), filme de polímero de látex e uma camada pozolânica (SILVA et al., 2017) e fibras tratadas com silano (PEHANICH et al., 2004; BILBA; ARSENE, 2008; TONOLI et al., 2009 e 2013a; MENDES et al., 2015) foram previamente testados em fibrocimentos, mostrando várias contribuições para o desempenho físico, mecânico e de durabilidade dos compósitos. Eles foram todos baseados na exploração das funções das hidroxilas (grupos OH) reativas da superfície da fibra através de diferentes procedimentos químicos. O bloqueio de vias químicas reduz o número de grupos hidroxila reativos, concomitantemente com a formação de ligações entre as fibras celulósicas e a matriz cimentícia (TONOLI et al., 2009). Além disso, os pré-tratamentos ou modificações das fibras celulósicas visam proteger as regiões amorfas da celulose, onde as vulnerabilidades são encontradas e propensas

à degradação das fibras no meio alcalino. Nestas regiões, além das unidades de glicose repetidas, as moléculas de celulose possuem uma extremidade não redutora (C₁-OH) e uma redutora (C₄-OH). A degradação alcalina da celulose depende principalmente da extremidade redutora nas regiões amorfas (WEI, 2018).

Portanto, a incorporação de componentes inorgânicos (nano escala) na superfície das fibras celulósicas via método sol-gel pode ser uma alternativa promissora, pois resulta na formação de uma nova classe de reforço que combina as principais características dos materiais inorgânicos e orgânicos. Esse método permite um revestimento homogêneo e diminuição da capacidade de adsorção de umidade das fibras (PINTO et al., 2008; RAABE et al., 2014). Além disso, promove uma melhor interface entre a fibra e a matriz cimentícia e atua na hidratação do cimento, devido à redução da competição pela água, e conseqüentemente reduz a mineralização das fibras em meio alcalino.

Pesquisas que avaliam a hidratação de matrizes a base de cimento proporcionam avanços consideráveis na compreensão do fibrocimento utilizando fibras vegetais. No entanto, o estudo do efeito da fibra vegetal na hidratação inicial do cimento raramente é realizado e não foi suficientemente explorado. A interação efetiva entre matriz e fibra pode ser considerada primordial, o que torna a hidratação inicial um tópico importante para avaliação, pois pode auxiliar na otimização do processo de cura ou no aumento da produtividade e do desempenho. Portanto, o objetivo deste capítulo foi avaliar a modificação superficial de fibras celulósicas com nano-sílica e sua influência na hidratação inicial dos compósitos de fibrocimento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais

A polpa celulósica branqueada de *Eucalyptus* sp. foi fornecida pela empresa Eldorado Brasil Celulose (Três Lagoas, MS, Brasil). Estas fibras de polpa comercial apresentaram as seguintes propriedades (informação fornecidas pelo fabricante): comprimento da fibra de 650,0 µm, diâmetro da fibra de 16,6 µm, razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) de 39,1 e uma alvura (ISO) de 90,9%. Além disso, 91,1% de alfa-celulose, 0,1% de componentes insolúveis em HCl, aproximadamente 0,1% de extrativos em acetona e 0,3% de cinza. As fibras tinham

um índice de retenção de água de aproximadamente 152% e densidade aparente de 800 kg.m⁻³.

Os agentes químicos utilizados para modificação das fibras foram: ortossilicato de tetraetila (C₈H₂₀O₄Si; TEOS, 98%) fornecido pela Merck Millipore Corporation, utilizado como precursor inorgânico para a síntese de nano-sílica; etanol (CH₃CH₂OH; 95%) fornecido por Vetec Química Fina Ltda., utilizado como solvente do processo de modificação; e hidróxido de amônia (NH₄OH; 30% a 32% v.v⁻¹) utilizado como catalisador da reação de modificação.

A matriz foi formada por cimento, calcário agrícola e aditivos, a saber: o cimento foi o Portland tipo V de alta resistência inicial e resistente a sulfatos (CP V-ARI RS) que apresentou composição e características estabelecidos pela norma ABNT NBR 5737 (1992), fornecido por cimentos CIPLAN. Este cimento foi escolhido devido apresentar maior reatividade, quando comparado a outros tipos de cimento, em função do tamanho das partículas serem mais finas; o calcário agrícola moído foi adquirido junto a SN Concreto Ltda. e foi utilizado para substituição parcial do cimento Portland para redução de custo, prática utilizada em outras pesquisas da mesma natureza (BEZERRA et al., 2006); os aditivos utilizados foram o hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) com viscosidade entre 60.000 cP a 70.000 cP fornecidos pela Aditex Ltda. e ácido poliéster carboxílico (ADVA 175) com massa específica de 1,05 kg.m⁻³ a 1,09 kg.m⁻³ e pH entre 4,0 a 6,0, fornecido pela Grace Brasil Ltda.

2.2. Métodos

2.2.1. Modificação de fibras de polpa celulósica e caracterização

A modificação das fibras de polpa celulósica foi realizada pela deposição de nanopartículas de sílica (nano-sílica) em sua superfície, por meio do processo sol-gel, conforme relatado por Raabe et al. (2014). O processo de modificação consistiu na dispersão prévia de fibras de polpa celulósica em água e, posteriormente, imersas em solução composta por etanol (85,0%), água (9,0%), hidróxido de amônio (1,5%) e ortossilicato de tetraetila (TEOS) (4,5%). A água retida nas fibras, após a dispersão, foi

descontada, por diferença de massa, ao ser imersa na solução de modificação. As fibras foram adicionadas à solução na proporção de 1:100 (g.mL⁻¹).

O processo de modificação foi realizado sob condições ambientais de acordo com as etapas subsequentes descritas a seguir. Primeiro, as fibras previamente dispersas foram adicionadas à solução contendo etanol, água e hidróxido de amônio e misturadas sob agitação constante e moderada (500 rpm) por 30 min. Em seguida, sob agitação constante, o precursor da nano-sílica (TEOS) foi adicionado lentamente (gota a gota). Então, a mistura permaneceu em agitação durante 18 h, tempo suficiente para formação e revestimento das fibras com nano-sílica (RAABE et al. 2014). Por último, as fibras, já modificadas, foram lavadas com água destilada até à remoção completa da solução reacional e acondicionadas em estufa (70 ± 5 °C) até atingirem massa constante.

Concomitantemente, as fibras foram caracterizadas quanto à morfologia da superfície, microestrutura, área superficial e porosidade antes e após a modificação. A morfologia da superfície das fibras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), operada a uma potência de 15 kV, utilizando um detector de elétrons secundários (SE). Amostras de fibras não modificadas (UMF) e modificadas (MF) foram previamente revestidas com uma fina camada de ouro, seguindo metodologia estabelecida pelo Laboratório de Microscopia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília. Um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi usado para detectar e quantificar a presença de silício na superfície das fibras. Para detectar o grau de revestimento das fibras pelo processo de modificação, 16 leituras aleatórias de EDS foram realizadas para cada tipo de fibra (UMF e MF).

Para avaliar o quanto a modificação foi capaz de alterar o grau de cristalinidade das MF em comparação às UMF, a análise de difração de raios-X (DRX) foi utilizada. Um difratômetro Bruker (modelo D8 Discover) com radiação empregada de Cu-K α foi utilizado para esta finalidade. As condições de medição foram 40 kV com uma velocidade de varredura de 2 °.min⁻¹ para valores de 2 θ entre 10 ° e 35 °. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado de acordo com a Eq. 1.1, adaptado de Ford et al. (2010).

$$IC (\%) = \left[\left(\frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \right) \times 100 \right] \quad \text{Eq. 1.1}$$

Onde IC é o índice de cristalinidade (%), I_{200} é a intensidade máxima difratada por celulose cristalina ($2\theta \cong 22^\circ$), e I_{AM} é a intensidade de difração do material amorfo porção de celulose ($2\theta \cong 18^\circ$).

A área superficial e a porosidade das fibras foram estimadas por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso (N_2) a 77K utilizando o analisador volumétrico de adsorção gasosa Quantachrome NovaWin (NovaWin, versão 10.01). Com base nas curvas geradas pela variação de pressão das isotermas de adsorção e dessorção, a área superficial específica foi estimada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A análise das isotermas obtidas foi utilizada para determinar o diâmetro e o volume médio dos poros.

2.2.2. O efeito das fibras na hidratação inicial do cimento

O efeito das fibras (modificadas ou não) na hidratação inicial do cimento dos compósitos de fibrocimento (UMF e MF) foi avaliado nas primeiras 48 h após a mistura dos componentes. As amostras foram mantidas em recipientes fechados e duas formulações matriciais foram utilizadas. Para melhor compreensão dos efeitos das fibras na hidratação inicial das duas matrizes, a avaliação foi dividida em duas partes (parte 1 e parte 2). Compósitos de fibrocimento foram preparados e suas respectivas composições estão descritas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Composição dos compósitos de fibrocimento preparados.

Tratamento	Matriz cimentícia (g)				Fibras (g)		Relação água: matriz	
	Cimento	Calcário	HPMC	ADVA	MF	UMF		
Parte 1	Controle	100,0	-	-	-	-	0,45	
	C+UMF	100,0	-	-	-	7,5	0,68	
	C+MF	100,0	-	-	-	7,5	0,68	
Parte 2	Controle'	100,0	-	-	-	-	0,45	
	C _{Cal+A}	68,0	30,0	1,0	1,0	-	0,45	
	C _{Cal+A} +UMF	68,0	30,0	1,0	1,0	-	7,5	0,68
	C _{Cal+A} +MF	68,0	30,0	1,0	1,0	7,5	-	0,68

Legenda: C = Cimento; UMF = Fibras não Modificadas; MF = Fibras Modificadas; Cal = Calcário; A = Aditivos (HPMC e ADVA).

A relação de matriz: fibras foi estabelecida como descrito em Weatherwax e Tarkow (1964) e Hofstrand et al. (1984), e a razão água: matriz a base de cimento foi 0,45: 1 para as amostras controle e C_{Cal+A} (cimento, calcário e aditivos). No entanto, para misturas que continham fibras, a razão foi aumentada para 0,68: 1 em função da elevada capacidade de absorção de água das fibras e para melhorar a homogeneidade da mistura.

Os componentes foram misturados com um agitador mecânico de eixo vertical (aproximadamente 500 rpm). Primeiro, as fibras foram dispersas em água destilada (proporção de 1 g de fibras para 100 mL de água), o excesso de água foi retirado e a quantidade de água retida nas fibras foi determinada pela diferença entre a massa úmida e a massa seca das fibras (secas em estufa $70 \pm 5^\circ\text{C}$). A água retida nas fibras foi considerada como parte da água da mistura. Posteriormente, as fibras foram misturadas com os demais componentes até homogeneização da mistura, na seguinte ordem: (I) fibras previamente dispersas; (II) cimento, calcário e HPMC (quando apropriado), misturados previamente de forma manual; e (III) água destilada e ADVA (quando apropriado). O intervalo entre a adição dos componentes dos estágios I, II e III foi de aproximadamente 2 min.

A mistura foi então colocada em recipientes de Poli cloreto de poli vinil (PVC), e um cabo de termopar do tipo "K" foi inserido no centro de cada mistura (Figura 1.1a). Posteriormente, cada recipiente de PVC foi acondicionado em seus respectivos recipientes (garrafas térmicas) que foram isoladas umas das outras e armazenadas em caixa térmica de isopor (Figura 1.1b).

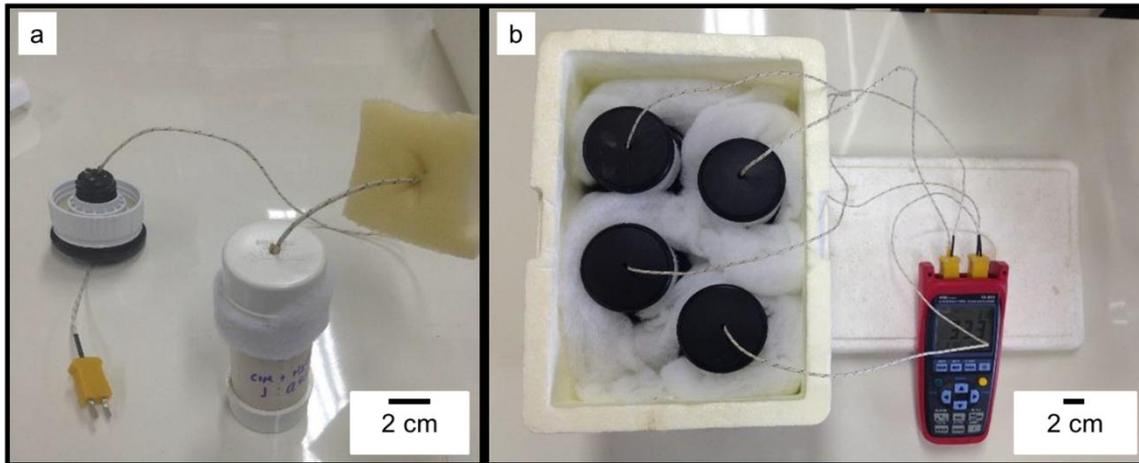


Figura 1.1. Aparato para avaliação do efeito das fibras (UMF e MF) na hidratação inicial da matriz cimentícia.

Os cabos de termopar foram conectados a um receptor de sinais (datalogger ICEL, modelo TD-890) para realizar leituras e registrar dados de temperatura em intervalos de 2 min por um período de 48 h. Os testes foram realizados em séries separadas, sendo que cada série correspondendo a um tratamento e composta de três repetições. Uma amostra de referência (controle = cimento + água) serviu de base para a avaliação e análise dos resultados.

O índice de inibição (II) foi calculado de acordo com a Eq. 1.2, desenvolvido por Weatherwax e Tarkow (1964) e Hofstrand et al. (1984):

$$II (\%) = \left[\frac{(T_{cim} - T_m)}{T_{cim}} \cdot \frac{(H_m - H_{cim})}{H_{cim}} \cdot \frac{(S_{cim} - S_m)}{S_{cim}} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 1.2}$$

Onde T_{cim} é a temperatura máxima da mistura de cimento/água ($^{\circ}\text{C}$), T_m é a temperatura máxima da mistura fibra/cimento/água ($^{\circ}\text{C}$), H_m é o tempo para atingir a temperatura máxima na mistura de fibra/cimento/matriz/água (h), H_{cim} é o tempo para atingir a temperatura máxima no cimento/mistura/água (h), S_{cim} é o aumento máximo de temperatura da curva na mistura cimento/água ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$), e S_m é o incremento máximo de temperatura da curva na mistura de fibra/cimento/matriz/água ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$).

O efeito da inibição das fibras na hidratação inicial do fibrocimento foi classificado com base no índice de inibição (II) de acordo com a Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Classificação do material lignocelulósico de acordo com o índice de inibição (OKINO et al., 2004).

Índice de Inibição - // (%)	Classificação
$// \leq 10$	Baixa Inibição
$10 < // \leq 50$	Média Inibição
$50 < // \leq 100$	Alta Inibição
$// > 100$	Inibição Extrema

2.2.3. Análise dos resultados

A análise estatística para os resultados de caracterização das fibras e para o efeito das fibras na hidratação inicial (índice de inibição), seguiu o delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC). Análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, para a comparação das médias a 5% de probabilidade em casos de rejeição da hipótese nula, foram realizadas com o software ASSISTAT (versão 7.7).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das Fibras

Imagens macroscópicas em MEV das UMF e MF foram capturadas para verificar as alterações na morfologia da superfície das fibras após o processo de modificação, como mostra a Figura 1.2.

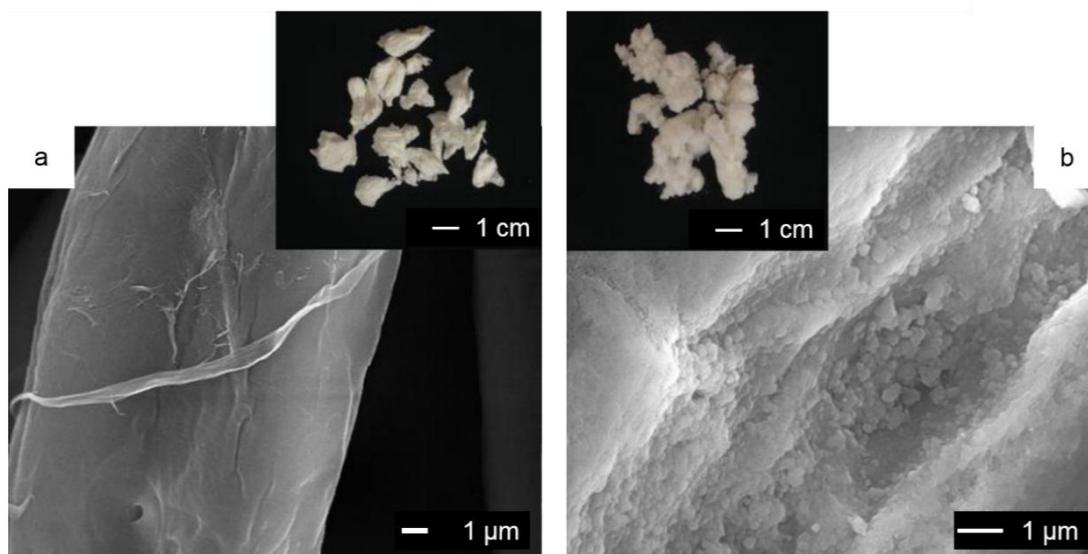


Figura 1.2. *Imagens típicas de MEV da superfície de UMF (a) e de MF (b), com respectivas imagens macroscópicas (em detalhe) de aglomerados dessas fibras.*

A superfície das fibras modificadas (Figura 2b) é visivelmente mais irregular (áspera, rugosa) em comparação com a superfície das fibras não modificadas (Figura 2a). A diferença deve-se à presença de partículas esféricas de sílica e nano-sílica na superfície das MF. Superfícies rugosas permitem maior interação interfacial entre o reforço e a matriz, o que pode levar a maior resistência mecânica. A deposição de partículas de sílica e nano-sílica é devida às reações de sol-gel pela hidrólise do precursor de TEOS e subsequente condensação de sílica (XIE et al., 2009) na superfície da fibra celulósica. Os grupos reativos de silanol do TEOS reagem com os grupos hidroxílicos (OH) livres de celulose, que formam a ligação Si-O-Si (PINTO et al., 2008; ASHORI et al., 2012). A interação entre a superfície da fibra e as partículas de sílica é difícil de ser dissolvida, pois é garantida por fortes ligações químicas, ligações covalentes (HUSSAIN et al., 2018). O formato esférico é devido ao meio alcalino da reação sol-gel, típico dos híbridos sintetizados na presença de um catalisador básico, como foi o caso do hidróxido de amônia no presente trabalho (BENVENUTTI et al., 2009).

As imagens macroscópicas das Figuras 1.2a e b (detalhes) mostram UMF e MF, respectivamente. Observa-se, claramente, maior aglomeração e menor volume de fibra para UMF em relação a MF. Essas diferenças estão relacionadas à diminuição de hidroxilas livres disponíveis na superfície das fibras quando partículas de sílica e nano-sílica são depositadas (RAABE et al., 2015). As hidroxilas livres aumentam a capacidade de aglomeração (entrelaçamento) entre as fibras de polpa celulósica após

a secagem. Adicionalmente, as MF tendem a apresentar melhor dispersão na matriz cimentícia e, conseqüentemente, podem permitir maior eficiência e melhor desempenho do reforço quando forças externas foram transferidas para o compósito.

A Tabela 1.3 apresenta os valores médios de conteúdo dos principais elementos químicos presentes na superfície das fibras (UMF e MF), determinados pela análise EDS. Esta análise serviu para comprovar e quantificar a presença do elemento de silício na superfície das fibras modificadas.

Tabela 1.3. Valores de média e desvio padrão do conteúdo de elementos de carbono (C), de oxigênio (O) e de silício (Si) em UMF e MF. *

Tipo de Fibra	C	O	Si
	----- % baseado em massa -----		
UMF	43 ± 4 a	57 ± 3 a	0,6 ± 0,6 b
MF	24 ± 10 b	45 ± 11 b	31 ± 9 a

* As médias seguidas pela mesma letra dentro da mesma coluna não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Claramente, observa-se um aumento significativo da concentração de Si e uma diminuição significativa da concentração de C e O na superfície das MF em relação as UMF. Isso foi devido à deposição de nano-sílica na superfície das fibras, detectada em diferentes pontos de diferentes fibras.

Os difratogramas de raios-X típicos das fibras celulósicas (UMF e MF) e seus respectivos valores de índice de cristalinidade (IC) são mostrados na Figura 1.3.

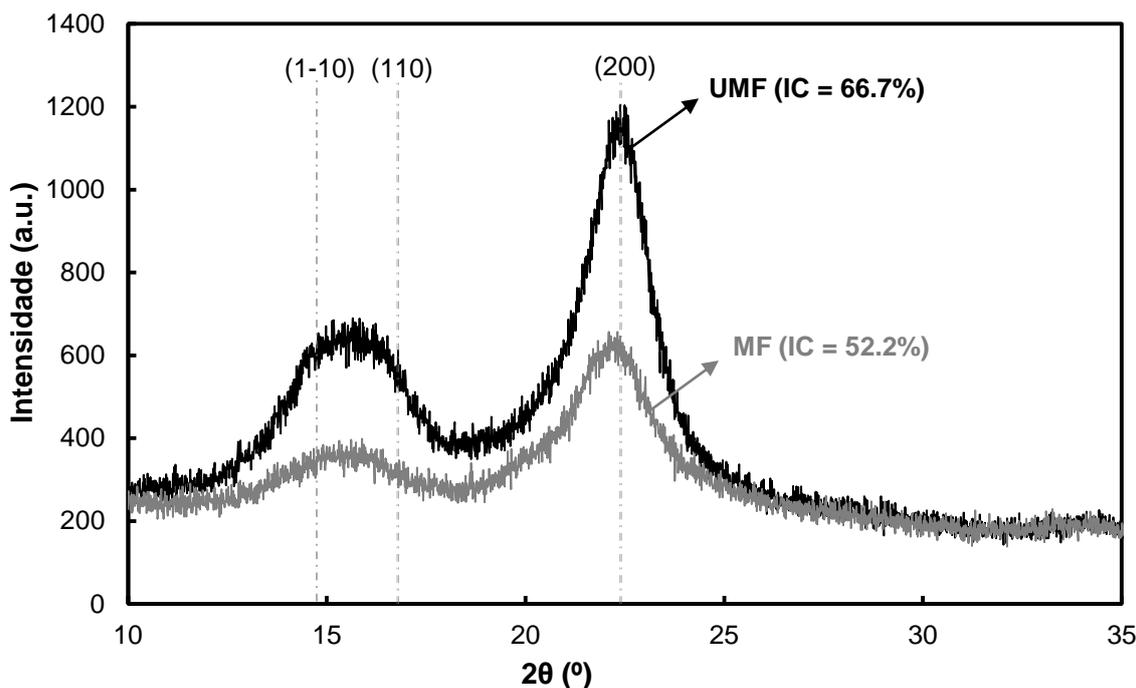


Figura 1.3. Difratogramas de raios-X típicos de UMF e MF com os respectivos valores de índice de cristalinidade (IC).

Os padrões de DRX das fibras apresentam uma ampla região amorfa e picos cristalinos típicos de materiais semicristalinos. O DRX das fibras (Figura 1.3) mostra estruturas semelhantes à celulose I β com orientação preferencial dos cristalitos ao longo do eixo da fibra (FRENCH, 2014). Essa orientação ficou clara devido ao ombro do pico em $2\theta = 20,5^\circ$, não estar evidente em nenhuma das curvas (FRENCH, 2014). As fibras estudadas exibiram um pico agudo perto de $2\theta = 22,6^\circ$, que foi atribuído ao plano 200 da celulose I. O pico do plano (200) nas UMF foi mais acentuado do que para MF, o que é indicativo de maior cristalinidade, pelo menos em relação ao plano 200 (CAO; TAN, 2005). Os dois picos de difração mais fracos sobrepostos a $2\theta = 14,8^\circ$ e $2\theta = 16,3^\circ$ também são atribuídos aos planos 1-10 e 110 da celulose I (KLEMM et al., 2005; BESBES et al., 2011).

A deposição de nano-sílica diminuiu o IC do MF em aproximadamente 15% em relação as UMF. Essa mudança foi observada pela diferença da intensidade do pico nos planos 200, 1-10 e 110 das fibras estudadas (Figura 1.3). As partículas de nano-sílica sintetizada pelo método sol-gel, usando TEOS como precursor, são amorfas e, portanto, contribuíram para a diminuição da cristalinidade relativa das fibras quando estas estavam quimicamente ligadas à superfície da fibra. Embora as partículas e

nanopartículas interferiram no IC, a microestrutura interna da parede celular do MF em relação ao UMF não foi alterada.

Concomitantemente, a modificação permitiu a formação de um novo material híbrido (orgânico-inorgânico) com diferentes propriedades, como relatado anteriormente por outros autores (PINTO et al., 2008; ASHORI et al., 2012; RAABE et al., 2014). Como discutido anteriormente, a morfologia da superfície da MF foi alterada, apresentando uma superfície coberta com partículas e nanopartículas de sílica que tornou as fibras mais ásperas (rugosas) e alterou a porosidade e a área superficial das fibras da polpa celulósica. Para confirmar a mudança na porosidade, as fibras foram submetidas à adsorção/dessorção de N_2 sob pressão controlada e as isotermas são apresentadas na Figura 1.4.

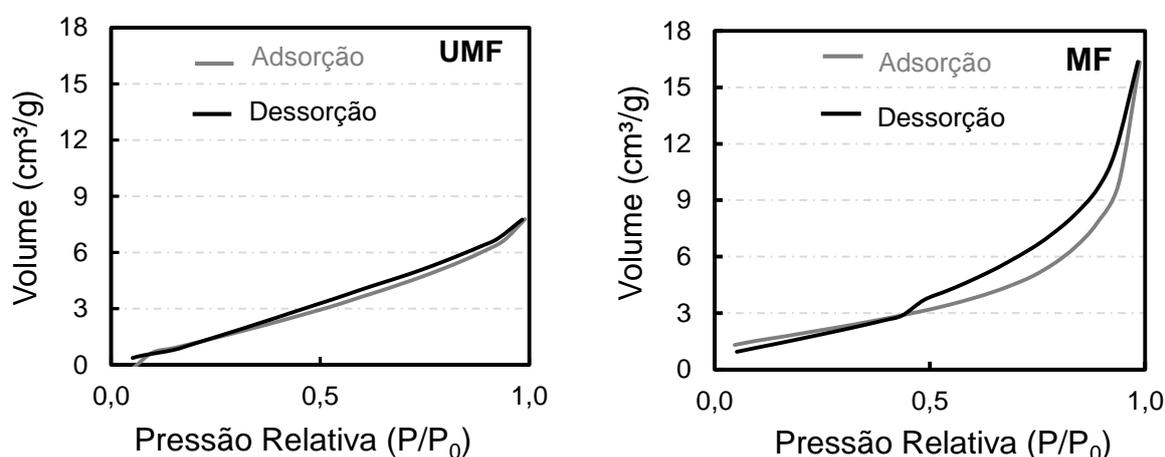


Figura 1.4. Isotermas típicas de adsorção e dessorção de N_2 para UMF e MF.

A histerese foi observada para as duas condições de fibra (UMF e MF), caracterizadas por duas bifurcações distintas, semelhantes às características do tipo IV de sólidos contendo mesoporos (CESSA et al., 2009). Iftekhar et al. (2017) avaliaram isotermas de adsorção/dessorção de nano compósitos formados por celulose e sílica e observaram o tipo IV típico (para materiais mesoporosos) classificado como H₂ com uma ampla alça de histerese, semelhante ao mostrado na Figura 1.4 para MF. Este comportamento é frequentemente reportado para sólidos mesoporosos compostos por aglomerados de partículas, gerando aberturas em forma de fissuras (SING et al., 1985). Tal característica pode estar associada com a deposição e aglomeração da nano-sílica na superfície das fibras, como visto na Figura 1.2b.

As curvas estreitas e inclinadas na isoterma de UMF (Figura 1.4) indicaram uma pequena distribuição do tamanho dos poros (PENA et al., 2008). No caso da MF, houve maior distribuição de poros com a presença de macro poros, evidenciada pelo aumento essencialmente vertical próximo às pressões de $P/P_0 = 1$ (SING et al., 1985). Outra consequência da modificação das fibras foi o aumento significativo (aproximadamente 209%) da área superficial das fibras (Tabela 1.4). Além disso, MF também apresentou aumento de volume (aproximadamente 134%) e diâmetro dos poros (aproximadamente 10%) em relação ao UMF (Tabela 1.4).

Tabela 1.4. Valores médios e desvio padrão da área superficial, volume e diâmetro de poro para UMF e MF. *

Tipo de Fibra	Área Superficial ($m^2.g^{-1}$)	Volume** ($cm^3.g^{-1}$)	Diameter** (Å)
UMF	$2,3 \pm 1,6$ b	$0,011 \pm 0,002$ b	$33,6 \pm 0,0$ b
MF	$7,1 \pm 0,3$ a	$0,025 \pm 0,001$ a	$37,1 \pm 0,1$ a

* Médias seguidas pela mesma letra dentro da mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

** Determinado pelo método proposto por Dollimore e Heal (DH), uma vez que as fibras possuem mesoporos com geometria cilíndrica ou de fenda (FARIAS, 2012).

A área de superfície específica é limitada pela superfície externa do material sólido e a superfície interna produzida por sua porosidade (SANTANA et al., 2012). A área superficial específica é inversamente proporcional ao diâmetro médio dos poros, isto é, uma grande superfície específica indica a presença de poros pequenos, enquanto que os valores pequenos são característicos de materiais macro porosos e não porosos (SVAROVSKY, 1987; LOWELL; SHIELDS, 1991). Isso ocorre quando o volume de poros permanece constante, porque quando o volume de poros aumenta significativamente, a área de superfície específica também aumenta, mesmo com o aumento do diâmetro dos poros (Tabela 1.4). Portanto, a MF pode favorecer a interação mecânica com a matriz, devido à maior área superficial, volume e diâmetro do poro.

A tendência dos materiais mais porosos é aumentar sua capacidade de adsorção de umidade. No entanto, apesar da área superficial, o volume de poros e o diâmetro dos poros das fibras aumentaram após a sua modificação. Estudos anteriores feitos por Pinto et al. (2008) e Raabe et al. (2014) relataram uma diminuição

na capacidade de adsorção de umidade das fibras da polpa celulósica após a deposição de nano-sílica via método sol-gel. Esse caráter mais hidrofóbico pode diminuir a competição hídrica entre a matriz e as fibras, favorecer a hidratação inicial e promover melhor interação das fibras com a matriz cimentícia. Além disso, a modificação pode impedir o enfraquecimento das fibras causado pelo processo de mineralização (migração do hidróxido de cálcio para as cavidades das fibras em uma solução aquosa altamente alcalina) descrita por Tonoli et al. (2016).

O material resultante da modificação pela deposição de nano-sílica em fibras celulósicas, embora tenha sofrido um processo químico, seu custo relativo pode ser considerado baixo, pois o processo sol-gel é considerado de baixo custo, além de apresentar maior produtividade e ser ambientalmente menos agressivo quando comparada a outros métodos instrumentais e físicos (SINGH et al., 2014). Este processo de modificação ainda requer otimizações para diferentes condições em que as fibras celulósicas possam se encontrar. Os custos da modificação não foram neste trabalho avaliados, mas sabe-se que o aumento da escala dessa tecnologia pode diminuir os custos desse tipo de modificação.

Portanto, espera-se que a modificação da fibra leve a vantagens que permitam otimizações das formulações de fibrocimento (por exemplo, redução da utilização de fibras sintéticas) e redução dos custos de produção. Concomitantemente, espera-se que o compósito de fibrocimento da fibra modificada (MF) tenha propriedades mecânicas, físicas e durabilidade compatíveis ou melhores que as relatadas em outros trabalhos (TONOLI et al., 2009, 2013a e b; MENDES et al., 2015; SILVA et al., 2017).

3.2. O efeito das fibras na hidratação inicial do cimento

Nesta etapa do estudo, a avaliação do efeito da modificação da fibra na hidratação inicial dos compósitos foi realizada em duas partes. Na parte 1, a matriz do compósito foi composta exclusivamente de cimento Portland e na parte 2, a matriz foi composta por cimento Portland, calcário e aditivos, conforme descrito na Tabela 1.1. O objetivo de realizar o estudo em partes distintas foi de averiguar, além do efeito das fibras (UMF e MF), o efeito das duas formulações matriciais na hidratação inicial dos compósitos de fibrocimento. A Figura 1.5 mostra a evolução da temperatura durante a hidratação inicial (0 h às 21 h) dos compósitos de fibrocimento reforçados com UMF e MF sem a presença de calcário e aditivos.

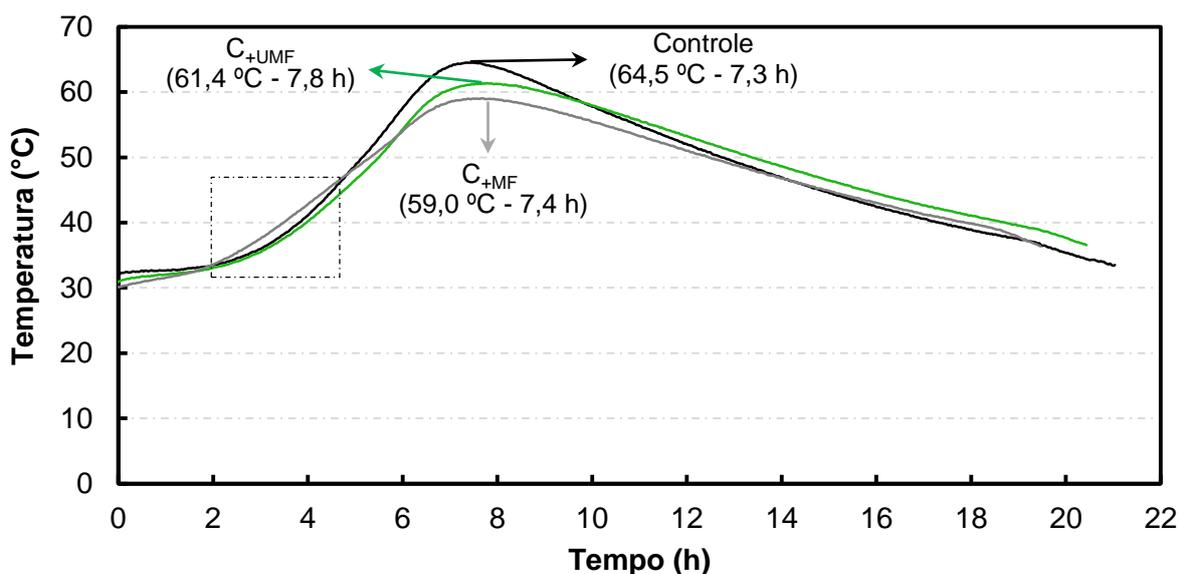


Figura 1.5. Evolução da temperatura de hidratação inicial ao longo do tempo para UMF e MF com cimento Portland (C), parte 1.

A Figura 1.5 mostra o tempo que cada mistura levou para atingir a temperatura máxima de hidratação inicial. As curvas foram semelhantes para as diferentes misturas avaliadas. Essa semelhança indicou que o UMF e MF não interferiram negativamente na hidratação inicial da matriz de cimento (sem a presença de calcário e aditivos), embora as temperaturas máximas e os tempos para atingir essa temperatura fossem ligeiramente diferentes.

Os materiais lignocelulósicos contêm muitas substâncias inibitórias para a hidratação do cimento (por exemplo, hemiceluloses, amidos, açúcares, fenóis, ácidos carboxílicos hidroxilados, entre outros) com ênfase nos carboidratos e hemiceluloses de baixo peso molecular (FAN et al., 2012). As fibras de polpa celulósica branqueadas pelo processo “Kraft”, não contem essas substâncias pois a maioria é removida das fibras da madeira pelo processo de produção e branqueamento. Por esse motivo, as UMF e MF não causaram influências significativas na hidratação inicial do cimento nesta primeira parte da avaliação. Adicionalmente, a curva que representa a amostra com MF apresentou discreto aumento de temperatura no intervalo de tempo entre 2 e 5 h (destacado na Figura 1.5), em relação a amostra controle e amostras contendo UMF. O MF atingiu a menor temperatura máxima (59 °C) em relação às amostras controle e UMF (64,5 °C e 61,4 °C, respectivamente). Outro aspecto interessante é que a ordem das curvas em relação à temperatura foi alterada apenas no intervalo de

2 a 6 h, coincidindo com o período teórico de endurecimento das pastas de cimento hidratadas. Tal comportamento pode estar associado a reações entre a nano-sílica presente na superfície das fibras modificadas e a matriz de cimento no estágio inicial de hidratação.

A nano-sílica é considerada um material pozolânico altamente reativo e reage com o hidróxido de cálcio (CH) durante a hidratação do cimento para formar silicato de cálcio hidratado (CSH) (ZHANG; ISLAM, 2012). Concomitantemente, o ligeiro aumento na temperatura inicial de hidratação do compósito contendo MF no período entre 2 e 5 h pode estar relacionado à hidratação acelerada do C_3S (silicato tri cálcico). A sílica amorfa acelera a taxa de hidratação do C_3S e esta aceleração pode ser explicada assumindo que a sílica reduziu as concentrações do íon hidróxido de cálcio durante aos primeiros minutos de hidratação, aumentando a taxa de conversão de uma primeira camada protetora de hidratados em outra camada menos protetora (STEIN; STEVELS, 1964).

Em contraste, a evolução da temperatura de hidratação das amostras cujas matrizes foram compostas de cimento, calcário e aditivos (C_{Ca+A} , Figura 1.6, parte 2) foi completamente diferente, exceto pela curva da amostra controle (matriz composta apenas de cimento).

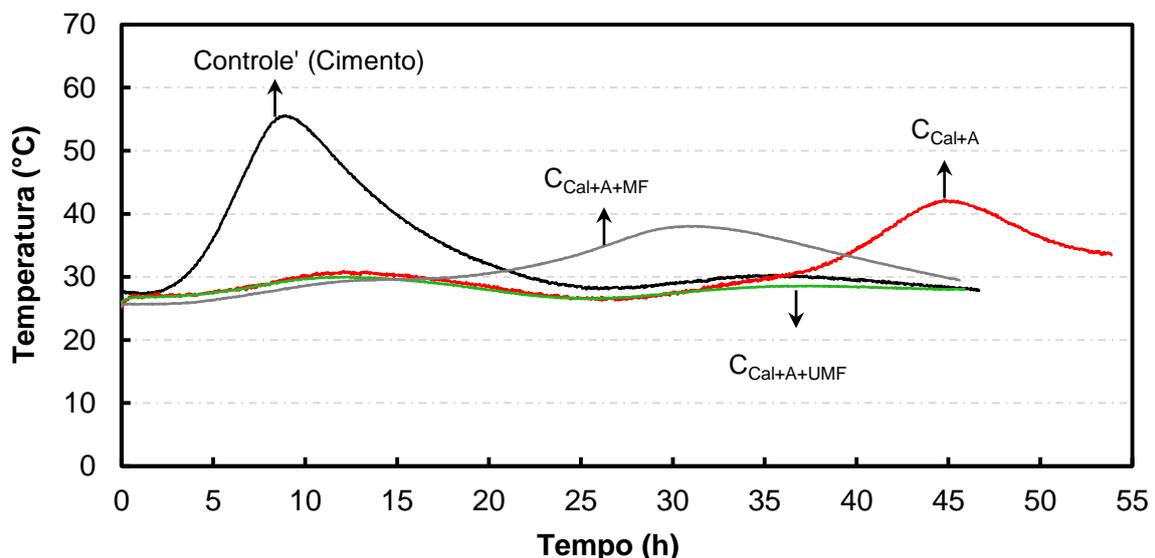


Figura 1.6. Evolução da temperatura da hidratação inicial ao longo do tempo para a parte 2. Legenda: $Controle'$ = Cimento + H_2O ; C_{Ca+A} = Cimento + H_2O + Calcário + Aditivos; $C_{Ca+A+UMF}$ = Cimento + H_2O + Calcário + Aditivos + Fibra Não Modificada; e $C_{Ca+A+MF}$ = Cimento + H_2O + Calcário + Aditivos + Fibras Modificadas.

A amostra contendo UMF não apresentou elevação de temperatura durante o aumento do tempo de hidratação. Além disso, ficou evidente que a presença de MF influenciou a antecipação da elevação da temperatura quando comparado com a amostra C_{Cal+A} (cimento, calcário e aditivos) e C_{Cal+A+UMF} (cimento, calcário e aditivos + fibras não modificadas). No entanto, quando a amostra controle foi comparada com outras amostras avaliadas na parte 2, observa-se um atraso considerável e uma baixa elevação da temperatura de hidratação para as amostras C_{Cal+A+MF} e C_{Cal+A}, bem como a falta de liberação de calor para C_{Cal+A+UMF} (Tabela 1.5).

Tabela 1.5. Valores médios da temperatura máxima (T_{max}), tempo para atingir a temperatura máxima (t_{max}) e o índice de inibição (II) das diferentes formulações avaliadas no período inicial de hidratação (partes 1 e 2).

Formulações		T_{max} (°C)	t_{max} (h)	II (%)
Parte 1	Controle	64,5 ± 0,1	7,3 ± 0,6	-
	C+UMF	61,4 ± 1,2	7,8 ± 0,2	0,13 ± 0,10
	C+MF	59,0 ± 0,2	7,4 ± 0,4	-0,09 ± 0,23
Parte 2	Controle'	55,6 ± 2,2	8,8 ± 0,5	-
	C _{Cal+A}	44,2 ± 0,5	44,8 ± 0,7	67,1 ± 4,8
	C _{Cal+A+UMF}	29,0 ± 0,8	39,0 ± 6,4	179,2 ± 32,2
	C _{Cal+A+MF}	38,1 ± 0,3	31,0 ± 2,0	53,8 ± 5,9

Controle e Controle' = cimento hidratado para os testes das Figuras 1.5 e 1.6, respectivamente; C = cimento; UMF = fibras não modificadas; MF = fibras modificadas; Cal = calcário; A = aditivos.

Os resultados da Tabela 1.5 mostraram que uma temperatura mais alta (T_{max}) e menor tempo (t_{max}) para atingir esta temperatura resultaram em menores índices de inibição (II). O II para as amostras da parte 1 foi próximo de zero e revelou que UMF e MF apresentaram baixa inibição. Em contrapartida, nos testes da parte 2, foi revelado que o II das misturas UMF e MF apresentaram valores superiores a 50 e podem ser classificados como inibição excessiva e alta inibição, respectivamente conforme mostra a Tabela 1.1, segundo a classificação proposta por Okino et al. (2004). O maior teor de água utilizado na mistura e a presença de calcário e aditivos (HPMC e ADVA) podem ter influenciado o comportamento das curvas de temperatura da hidratação inicial das amostras avaliadas na parte 2 (Figura 1.6). Adicionalmente, algumas considerações são necessárias para entender melhor esse comportamento.

Primeiro, a necessidade de aumentar consideravelmente a relação água: cimento (de 0,45 para 0,68) e razão água: matriz (de 0,45 para 1) quando as fibras e outros componentes (calcário e aditivos) foram adicionados justifica-se pela incorporação de fibras com características hidrofílicas (UMF e MF).

Além disso, o calcário (30%) dificulta a fluidez da mistura dos componentes, especialmente ao manusear pequenas quantidades. A liberação do calor de hidratação pode sofrer alterações em função dos parâmetros de dosagem da mistura, incluindo o conteúdo de água, volume de calcário e relação água: cimento (W/C) (NG et al., 2017). O grau de hidratação e o volume de produtos hidratados também são influenciados pelas relações água: cimento e calcário: cimento (BONAVETTI et al., 2003). Entretanto, pouco ou nada era conhecido sobre o limite máximo da relação água: cimento e água: cimento: calcário, que pode ter interferido negativamente no calor inicial de hidratação das pastas à base de cimento.

De acordo com a literatura recente, a adição de calcário ao cimento como substituto parcial (*filler*) favorece as reações iniciais de hidratação do cimento, proporcionando mais locais de nucleação para a formação de produtos de hidratação (BENTZ et al., 2017; MOON et al., 2017). O calcário é usado como um enchimento inerte no concreto para reduzir o consumo de cimento, reduzir a geração de calor durante o endurecimento e promover a sustentabilidade da construção de concreto (NG et al., 2017). Em geral, a influência do calcário no calor de hidratação pode ser observada em idades precoces (até 48 h), o que geralmente é atribuído aos efeitos de diluição ou nucleação. A influência do calcário no calor da hidratação é muito menos significativa em idades posteriores (TENNIS et al., 2011).

O aditivo hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é um polímero orgânico derivado da celulose e é solúvel em água. Sua adição a misturas de cimento leva ao aumento da plasticidade, coesão, trabalhabilidade e retenção de água do cimento hidratado (POURCHEZ et al., 2006). Além disso, HPMC pode atrasar significativamente o período de indução de hidratação e período de aceleração das pastas de cimento, principalmente devido a suas influências na dissolução de C₃S, processo de crescimento de nucleação CSH e precipitação de portlandita (hidróxido de cálcio) (POURCHEZ et al., 2010). Qu e Zhao (2017) observaram que o HPMC pode reduzir o pico exotérmico da hidratação entre 5 e 20 h, e que a existência de grupos OH permite combinar HPMC quimicamente com Ca²⁺, diminuindo a concentração de Ca²⁺

nas pastas de cimento, finalmente levando a um efeito de retardamento na hidratação em idades precoces.

Adicionalmente, o aditivo ADVA, um aditivo superplastificante (surfactante) baseado em policarboxilatos, tem um alto potencial para reduzir a demanda de água. Os surfactantes podem ser adsorvidos na superfície do cimento e no cimento hidratado e alterar as propriedades da superfície da pasta de cimento (MERLIN et al., 2005), causando melhora na dispersão de partículas e no fluxo da pasta (YOON; KIM, 2018). Palacios et al. (2009) também relataram o efeito retardador da adição de superplastificante de policarboxilato e sua adsorção na hidratação de pastas de cimento. É bem aceito que os efeitos retardadores dos superplastificantes estão relacionados com a quantidade de adsorção na superfície dos grãos de cimento. Uma maior quantidade de adsorção geralmente resulta em um efeito retardador mais forte na hidratação do cimento (ZHANG; KONG, 2015). Assim, esses efeitos dependem da arquitetura molecular do sulfato e da dosagem dos aditivos (NAWA, 2006; HOUST et al., 2008). A composição da fase e a microestrutura do produto de hidratação do cimento também podem ser influenciadas pelo superplastificante de policarboxilato (FENG et al., 2018).

Finalmente, o atraso e a redução do calor exotérmico da hidratação inicial e o aumento do índice de inibição, observado na Figura 1.6 e na Tabela 1.5, podem ser atribuídos à quase nula reatividade do calcário (carbonato de cálcio), o que contribui para a redução do calor da hidratação, pois substitui o cimento e não reage com a água; a presença de aditivos com propriedades retardadoras de hidratação, mesmo em pequenas proporções; e o aumento da relação água: cimento de 0,68: 1 para 1: 1, devido à substituição parcial do cimento, que dificulta a geração de calor exotérmico e atrasa a hidratação inicial do cimento.

4. CONCLUSÕES

A modificação da superfície das fibras de polpa celulósica aplicada neste estudo mostrou que as MF apresentaram um revestimento de superfície homogêneo formado por partículas esféricas de nano-sílica. O IC das fibras foi reduzido em aproximadamente 15% e a área superficial específica, volume e diâmetro do poro aumentaram de $2,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $7,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (aumento de 209%), de $0,011 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para $0,025 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (134% de aumento) e de $33,6 \pm 0,0 \text{ \AA}$ para $37,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ (aumento de

10%), respectivamente, após a modificação da fibra. A nano-sílica na superfície das MF não inibiu a hidratação da pasta de cimento (sem calcário e aditivos) e acelerou ligeiramente o processo de hidratação durante o período de endurecimento dos compósitos.

O índice de inibição dos compósitos foi prejudicado quando calcário (30%) e aditivos (2%) foram adicionados como substituição parcial do cimento, bem como quando a relação água: cimento foi aumentada, retardando a hidratação inicial do cimento. Isto foi atribuído à reatividade quase nula do calcário (carbonato de cálcio), que não contribui para o calor de hidratação.

5. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABNT NBR 5737 (1992). “Cimento Portland Resistente a Sulfato”. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil.

AGOPYAN, V.; SAVASTANO, JR., H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fiber–cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 527-536, 2005. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2004.09.004

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R.D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 115-128, 2015. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.035

ASHORI, A.; SHEYHNAZARI, S.; TABARSA, T.; SHAKERI, A.; GOLALIPOUR, M. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 413-418, 2012. DOI:10.1016/j.carbpol.2012.05.060

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. The surface modification of cellulose fibers for use as reinforcing elements in composite materials. **Composite Interfaces**, v. 12, n. 1-2, p. 41-75, 2005. DOI: 10.1163/1568554053542188

BENTZ, D. P.; FERRARIS, C. F.; JONES, S. Z.; LOOTENS, D.; ZUNINO, F. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance.

Cement and Concrete Composites, v. 78, p. 43-56, 2017.

DOI:10.1016/j.cemconcomp.2017.01.001

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO oxidized eucalyptus fibers: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 975-983, 2011. DOI:10.1016/j.carbpol.2010.12.052

BEZERRA, E. M.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO, JR., H.; JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 6, p. 555-563, 2006. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2006.02.001

BILBA, K.; ARSENE, M. A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementations composites. **Composites Part A**, v. 39, p. 1488-1495, 2008.

DOI:10.1016/j.compositesa.2008.05.013

BONAVETTI, V.; DONZA, H.; MENENDEZ, G.; CABRERA, O.; IRASSAR, E. F. Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 6, p. 865-871, 2003. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)01087-6

BRUMAUD, C.; BESSAIES-BEY, H.; MOHLER, C.; BAUMANN, R.; SCHMITZ, R.; ROUSSELA, N. Cellulose ethers and water retention. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 176-184, 2013. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.06.010

CAO, Y.; TAN, H. Study on crystal structures of enzyme-hydrolyzed cellulosic materials by X-ray diffraction. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 314-317, 2005. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2004.09.002

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 33, n. 5, p. 1153-1162, 2009.

FAN, M.; NDIKONTAR, M. K.; ZHOU, X.; NGAMVENG, J. N. Cement-bonded composites made from tropical woods: Compatibility of wood and cement.

Construction and Building Materials, v. 36, p. 135-140, 2012.

DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.089

FARIAS, W. M. **Evolutionary Processes of Chemical Weathering and its Action on the Hydromechanical Behavior of Soils of the Central Plateau**, Ph.D. Thesis, University of Brasília, Brasília, Federal District, Brazil, 2012.

FENG, W.; XU, J.; CHEN, P.; JIANG, L.; SONG, Y.; CAO, Y. Influence of polycarboxylate superplasticizer on chloride binding in cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 847-854, 2018.

DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.10.086

FORD, E. N. J.; MENDON, S. K.; THAMES, S. F.; RAWLINS, J. W. X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular cross linkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 5, n. 1, p. 10-20, 2010.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885-896, 2014. DOI: 10.1007/s10570-013-0030-4

GRAM, H. E. **Durability of Natural Fibers in Concrete, Swedish Cement and Concrete**. Research Institute, Stockholm, 1983.

HOFSTRAND, A. D.; MOSLEMI, A. A.; GARCIA, J. F. Curing characteristics of wood particles from nine northern Rocky Mountain species mixed with Portland cement. **Forest Products Journal**, v. 34, n. 2, p. 57-61, 1984.

HOUST, Y. F.; BOWEN, P.; PERCHE, F.; KAUPPI, A.; BORGET, P.; GALMICHE, L.; LE MEINS, J. F.; LAFUMA, F.; FLATT, R. J.; SCHOBER, I.; et al. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplastic project). **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 10, p. 1197-1209, 2008. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.04.007

HUSSAIN, A.; CALABRIA-HOLLEYA, J.; SCHORR, D.; JIANGA, Y.; LAWRENCE, M.; BLANCHET, P. Hydrophobicity of hemp shiv treated with sol-gel coatings.

Applied Surface Science, v. 434, p. 850-860, 2018. DOI:
10.1016/j.apsusc.2017.10.210

IFTEKHAR, S.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 151-159, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.051

KHAN, M. I.; ABBAS, Y. M.; FARES, G. Review of high and ultrahigh performance cementations composites. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 29, p. 339-347, 2017. DOI: 10.1016/j.jksues.2017.03.006

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. DOI: 10.1002/anie.200460587

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**, 3rd Edition, Chapman & Hall, London, England, 1991.

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; OLIVEIRA, J. E. D.; SAVASTANO JR., H.; GLENN, G.; TONOLI, G. H. D. Modification of eucalyptus pulp fiber using silane coupling agents with aliphatic side chains of different length. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, p. 1273-1280, 2015. DOI: 10.1002/pen.24065

MERLIN, F.; GUITOUNI, H.; MOUHOUBI, H.; MARIOT, S.; VALLÉE, F.; VAN DAMME, H. Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates. **Journal Colloid Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 1-10, 2005. DOI:10.1016/j.jcis.2004.08.042

MOON, G. D.; OH, S.; JUNG, S. H.; CHOI, Y. C. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete.

Construction and Building Materials, v. 135, p. 129-136, 2017.

DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.189

NAWA, T. Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylate based superplasticizer. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 4, n. 2, p. 225-232, 2006. DOI: 10.3151/jact.4.225

NG, P. L.; CHENC, J. J.; KWAN, A. K. H. Adiabatic temperature rise of concrete with limestone fines added as a filler. **Procedia Engineering**, v. 172, p. 768-775, 2017.

DOI:10.1016/j.proeng.2017.02.121

OKINO, E. Y. A.; SOUZA, M. R. S.; SANTANA, M. A. E.; SOUSA, M. E.; TEIXEIRA, D. E. Chapa aglomerada de cimento-madeira de *Hevea brasiliensis* mull. arg.

Revista Árvore, v. 28, n. 3, p. 451-457, 2004.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fiber reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 96-108, 2016.

DOI:10.1016/j.cemconcomp.2016.02.014

PALACIOS, M.; PUERTAS, F.; BOWEN, P.; HOUST, Y. F. Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 10, p. 2714-2723, 2009.

DOI: 10.1007/s10853-009-3356-4

PEHANICH, J. L.; BLANKENHORN, P. R.; SILSBEE, M. R. Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 59-65, 2004.

DOI:10.1016/S0008-8846(03)00193-5

PENA, E. Q.; VIEIRA, C. B.; SILVA, C. A.; SESHADRI, V.; ARAÚJO, F. G. S. Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 4, p. 53-57, 2008. DOI: 10.4322/tmm.00404010

PINTO, R. J. B.; MARQUES, P. A. A. P.; BARROS-TIMMONS, A. M. B.; TRINDADE, T.; PASCOAL NETO, C. Novel SiO₂/cellulose nanocomposite obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. **Composites Science and**

Technology, v. 68, n. 3-4, p. 1088-1093, 2008.

DOI:10.1016/j.compscitech.2007.03.001

PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; FREZZATTI, L.; SAVASTANO JR., H.; TONOLI, G.H.D. Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals Engineering**, v. 59, p. 101-106, 2014. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.11.007

POURCHEZ, J.; GROSSEAU, P.; RUOT, B. Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 179-188, 2010. DOI:10.1016/j.cemconres.2009.10.008

POURCHEZ, J.; PESCHARD, A.; GROSSEAU, P.; GUYONNET, R.; GUILHOT, B.; VALLE´E, F. HPMC and HEMC influence on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 288-294, 2006.

DOI:10.1016/j.cemconres.2005.08.003

QU, X.; ZHAO, X. Influence of SBR latex and HPMC on the cement hydration at early age. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, p. 213-218, 2017.

DOI:10.1016/j.cscm.2017.04.006

RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, F.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINE, J. M.; TONOLI, G. H. D. Biocomposite of cassava starch reinforced with cellulose pulp fibers with deposition of silica (SiO₂) nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, Article ID 493439, p. 1-9, 2015. DOI: 10.1155/2015/493439

RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINE, J. M.; TONOLI, G. H. D. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424-431, 2014. DOI:10.1016/j.carbpol.2014.08.042

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.

SANTOS, S. F.; TONOLI, G. H. D.; MEJIA, J. E. B.; FIORELLI, J.; SAVASTANO, JR., H. Non-conventional cement based composites reinforced with vegetable fibers:

A review of strategies to improve durability. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, p. 1- 14, 2015. DOI: 10.3989/mc.2015.05514

SILVA, F. D. A.; CHAWLA, N.; FILHO, R. D. D. T. Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15-16, p. 3438-3443, 2008. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.10.001

SILVA, E. J.; MARQUES, M. L.; VELASCO, F. G.; FORNARI JR., C.; LUZARDO, F. M.; TASHIMA, M. M. A new treatment for coconut fibers to improve the properties of cementbased composites – Combined effect of natural latex/pozzolanic materials. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 12, p. 44-51, 2017. DOI:10.1016/j.susmat.2017.04.003

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. DOI: 10.1351/pac198557040603

SINGH, S. M. Alkali resistance of some vegetable fibers and their adhesion with Portland cement. **Res. Ind.**, v. 15, p. 121-126, 1985.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; KUMAR, R.; MISHRA, G.; SHARMA, U.; SINGH, G.; AHALAWAT, S. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17-37, 2014. DOI:10.1016/j.cis.2014.10.007

SOUFEIANI, L.; RAMAN, S. N.; JUMAAT, M. Z. B.; ALENGARAM, U. J.; GHADYANI, G.; MENDIS, P. Influences of the volume fraction and shape of steel fibers on fiber-reinforced concrete subjected to dynamic loading – A review.

Engineering Structures, v. 124, p. 405-417, 2016.

DOI:10.1016/j.engstruct.2016.06.029

STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. Influence of silica on the hydration of 3CaO, SiO₂.

Journal of Applied Chemistry, v. 14, n. 8, p. 338-346, 1964.

DOI:10.1002/jctb.5010140805

SVAROVSKY, L. **Powder Testing Guide Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders**, British Materials Handling Board, London, England, 1987.

TENNIS, P. D.; THOMAS, M. D. A.; WEISS, W. J. **State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15% (SN3148)**, Portland Cement Association, Skokie, IL, USA, 2011.

TOLÊDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibers in cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 2, p. 127-143, 2000. DOI: 10.1016/S0958-9465(99)00039-6

TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO JR., H.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; ROCCO LAHR, F. A. Cellulose modified fibers in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046- 2053, 2009. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.09.016

TONOLI, G. H. D.; BELGACEM, M. N.; SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; SAVASTANO JR., H.; ROCCO LAHR, F. A. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibers. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 68-75, 2013a. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.12.004

TONOLI, G. H. D.; MENDES, R. F.; SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; SAVASTANO JR, H. Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. **Holzforschung**, v. 67, p. 1-9, 2013b. DOI: 10.1515/hf-2012-0195

TONOLI, G. H. D.; PIZZOL, V. D.; UREA, G.; SANTOS, S. F.; MENDES, L. M.; SANTOS, V.; JOHN, V. M.; FRIAS, M.; SAVASTANO JR., H. Rationalizing the impact of aging on fiber-matrix interface and stability of cement-based composites

submitted to carbonation at early ages. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 17, p. 7929-7943, 2016. DOI: 10.1007/s10853-016-0060-z

WEATHERWAX, R. C.; TARKOW, H. Effect of wood on setting of Portland cement. **Forest Products Journal**, v. 14, p. 567-570, 1964.

WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 1-16, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.019

WEI, J.; MEYER, C. Degradation of natural fiber in ternary blended cement composites containing metakaolin and montmorillonite. **Corrosion Science**, v. 120, p. 42-60, 2017. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.12.004

WEI, J. Degradation behavior and kinetics of sisal fiber in pore solutions of sustainable cementations composite containing metakaolin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 150, p. 1-12, 2018. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.027

XIE, K.; YU, Y.; SHI, Y. Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 799-805, 2009. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.06.019

YOON, J. Y.; KIM, J. H. Evaluation on the consumption and performance of polycarboxylates in cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 423-431, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.004

ZHANG, M.; ISLAM, J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 573-580, 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.11.013

ZHANG, Y.; KONG, X. Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 69, p. 1-9, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.11.009

ZHANG, Y.; KONG, X.; LU, Z.; HOU, S. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 184-196, 2015. DOI:10.1016/j.cemconres.2014.10.004

CAPÍTULO II

Impacto da nano-sílica depositada na superfície das fibras de polpa celulósica na resistência à compressão axial e na mineralogia de compósitos de fibrocimento

Resumo: O presente capítulo teve como objetivo avaliar o efeito da incorporação de diferentes conteúdos de fibras de polpa celulósica não modificadas (UMF) e modificadas (MF) na propriedade mecânica de resistência à compressão axial, física de densidade e mineralógicas de compósitos de fibrocimento. As fibras de polpa celulósica foram modificadas por meio do processo sol-gel, que resultou na deposição de nano-sílica em sua superfície. As matérias-primas utilizadas para formação dos compósitos incluíram: cimento Portland, calcário agrícola moído, aditivos e fibras. Foram avaliados dois tipos de fibras (UMF e MF) e cinco conteúdos de fibras (1%, 3%, 5%, 7% e 9%). Embora a resistência mecânica à compressão axial e a densidade tenham diminuído proporcionalmente ao aumento do conteúdo de fibras adicionadas, os resultados dos ensaios revelaram que os compósitos reforçados com MF foram estatisticamente mais resistentes e menos densos quando comparados aos compósitos contendo UMF. Adicionalmente, a análise de regressão revelou que os modelos lineares foram estatisticamente significativos para explicar a relação decrescente entre as variáveis avaliadas (mecânica e física) e os conteúdos de fibras testados para os compósitos de fibrocimento produzidos. As análises termogravimétricas (TGA) e de difração de raio-X (DRX) mostraram que a composição mineralógica dos compósitos não foi alterada em função do tipo e do conteúdo de fibras utilizadas, embora os teores de hidróxido de cálcio (CH) e carbonato de cálcio (CO) tenham sofrido alteração. A adição de fibras de polpa celulósica modificadas por deposição de nano-sílica em sua superfície apresenta-se como um material potencial para ser utilizado como reforço em materiais à base de cimento.

Palavras-chave: Nanopartículas, Hidróxido de cálcio, Carbonato de cálcio, Fibras orgânicas.

1. INTRODUÇÃO

O uso de fibras como reforço em compósitos de fibrocimento, especialmente para superar deficiências mecânicas da matriz de cimento (tração e baixa tenacidade), tem sido uma tecnologia de sucesso desde os anos de 1960 (LI, 2011). As fibras de amianto, produto inorgânico e não renovável, sempre se destacaram no desenvolvimento deste tipo de compósito, embora sua utilização seja questionável do ponto de vista da segurança à saúde humana. Adicionalmente, nos últimos anos, o esgotamento dos recursos naturais e a crescente emissão de gases poluentes levaram os pesquisadores a desenvolver tecnologias que geram menos impacto ambiental que possam atender à demanda por produtos ambientalmente corretos e menos prejudiciais.

Nesse contexto, as fibras vegetais introduzidas como substitutos parciais ou totais do amianto, na tentativa de reduzir o impacto causado pelos materiais usados convencionalmente, tornaram-se uma alternativa interessante. As fibras vegetais apresentam boas características que, além de garantirem propriedades de tenacidade aos compósitos cimentícios, são oportunamente de caráter renovável, biodegradável, abundantes, de baixa densidade específica, altamente resistentes, não abrasivas e não tóxicas (GEORGE et al., 2001; LI et al., 2007; DUFRESNE, 2010). Isso as tornam atraentes em termos de conservação de recursos ambientais e energéticos (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016).

Entretanto, sua aplicação como reforço em cimento ainda requer avanços tecnológicos. A incompatibilidade com a matriz, a tendência a formar agregados durante o processamento a seco, a fragilidade em meios altamente alcalinos e a alta capacidade de absorção de líquidos, são as principais desvantagens das fibras vegetais quando aplicadas como reforço em matrizes à base de cimento. Tais aspectos oportunizam a mineralização e a degradação das fibras em meio a matriz, reduzindo a durabilidade e as propriedades dos compósitos de fibrocimento há prazos mais longos (LI et al., 2007; ISMAIL et al., 2008; TONOLI et al., 2009; JARABO et al., 2012; CHAKRABORTY et al., 2013; FONSECA et al., 2016; TONOLI et al., 2016; FARRAPO et al., 2017).

Tratamentos químicos para modificar a superfície das fibras vegetais com a intenção de minimizar tais desvantagens são propostos, como descrito na literatura de Chakraborty et al. (2013), Tonoli et al. (2013), Mendes et al. (2015), Onuaguluchi e

Banthia (2016), Vo e Navard (2016) e Raabe et al. (2018). No entanto, ainda existem alguns desafios a serem superados e compreendidos, o que motiva o desenvolvimento de novas pesquisas na área. Neste sentido, um aspecto relevante e pouco estudado refere-se ao grau de influência das fibras na resistência a compressão axial e na hidratação de compósitos de fibrocimento e, conseqüentemente na sua composição mineralógica.

Explicitamente, a maioria dos estudos busca avaliar a influência do tipo, da condição e do conteúdo de fibras sobre as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de fibrocimento (TEIXEIRA et al., 2014; SILVA et al., 2016; FONSECA et al., 2016; FARRAPO et al., 2017), bem como a influência dos componentes químicos das fibras (basicamente, hemiceluloses e lignina) sobre a inibição da hidratação inicial do cimento ou retardamento do endurecimento (YOUNG, 1972; THOMAS; BIRCHALL, 1983; JORGE et al., 2004; VAICKLIONIS; VAICKELIONIENE, 2006; HUYEN et al., 2011).

O reforço de fibras naturais em compósitos de fibrocimento altera a reação de ajuste e hidratação do cimento (CHAKRABORTY et al., 2013). A reação de hidratação é o parâmetro crucial que controla o desenvolvimento da microestrutura e da resistência em produtos à base de cimento (NEVILLE, 2000; GARTNER et al., 2002; MINDESS et al., 2003). Segundo Pane e Hansen (2005), diferentemente do processo normal de hidratação do cimento Portland, a hidratação dos compósitos a base de cimento é consideravelmente mais complexa. A incorporação de qualquer substância estranha altera a reação de hidratação, perturbando o equilíbrio da reação (BISHOP; BARRON, 2006; CHAKRABORTY et al., 2013). Portanto, é essencial conhecer o grau de influência das fibras a reação de hidratação de compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais, principalmente em relação a sua constituição e composição mineralógica, resultante dessa hidratação.

Diante do disposto, o objetivo deste capítulo foi avaliar o efeito da incorporação de diferentes conteúdos de fibras de polpa celulósica não modificadas (UMF) e modificadas (MF) na propriedade mecânica de resistência à compressão axial, física (densidade) e mineralógicas de compósitos de fibrocimento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais utilizados para o processo de modificação

Foram utilizadas fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. obtidas da pasta kraft branqueada, fornecidas pela Eldorado Brasil Celulose. A polpa celulósica comercial apresenta as propriedades básicas descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Características das fibras e da polpa celulósica. *

Morfologia das fibras	
Comprimento (μm)	650,0
Diâmetro (μm)	16,6
Razão de aspecto	39,1
Brancura ISO (% ISO)	90,9
Química da polpa	
Celulose Alfa (%)	91,1
Insolúveis em HCl (%)	0,11
Extrativos em acetona (%)	0,09
Cinzas (%)	0,30
Física da polpa	
Índice de retenção de água (%)	152
Densidade aparente ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	800

* Dados fornecidos pela empresa Eldorado Brasil Celulose (lote 1406626 A300)

Os agentes químicos utilizados para a modificação das fibras foram: precursor inorgânico, ortosilicato de tetraetila ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ - TEOS, 98%) para a síntese de nano-sílica, fornecido pela Merck Millipore Corporation; Catalisador da síntese, hidróxido de amônia (NH_4OH - 30 a 32% v.v⁻¹); e solvente, o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - 95% P.A.), fornecido pela VETEC.

2.2. Materiais da matriz de cimento

A matriz de cimento foi formada por: i) cimento Portland de alta resistência inicial e resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), da marca CIPLAN, escolhidos em virtude

do tamanho de suas partículas serem mais finas e de maior reatividade. Além disso, este tipo de cimento contém altos níveis de silicato tri cálcico e di cálcico (C₃S e C₂S), responsáveis pela formação de silicatos de cálcio hidratados (CSH) (SANTOS et al., 2014); ii) Calcário agrícola moído (também conhecido como *filler*), usado como substituto parcial do cimento Portland pela indústria de fibrocimento para redução de custos; e, iii) os aditivos hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), com viscosidade entre 60.000 e 70.000 cP, doados por Aditex Ltda e o ácido poli éter-carboxílico (ADVA™ 175), de massa específica de 1,05 a 1,09 kg.m⁻³ e pH entre 4,0 e 6,0 , doada pela Grace Brasil Ltda. Os aditivos melhoram a fluidez para a mistura de componentes dos compósitos de fibrocimento (FONSECA et al., 2016).

As composições químicas do cimento e do calcário utilizados, assim como a porcentagem de massa dos seus componentes (determinada por espectrometria de fluorescência de raios X) e a área de superfície específica (ASE) (determinado pelo método BET), são mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Composição química e área superficial específica (ASE) do cimento CPV-ARI-RS e do calcário (*filler*) utilizados.

Materiais	Ca	Si	Fe	S	Al	Mg	K	Sr	Ti	Mn	ASE
	------(%)-----										(m ² .g ⁻¹)
Cimento	75,9	9,5	4,5	2,7	2,4	2,2	1,6	0,6	0,3	0,08	2,248
Calcário	98,5	0,2	-	-	-	-	0,2	1,0	-	-	5,036

2.3. Modificação de fibras de polpa celulósica

A modificação das fibras da polpa celulósica foi realizada pela deposição de nano-sílica na superfície das fibras, por meio do processo sol-gel, conforme relatado por Raabe et al., (2014). O processo de modificação consistiu na dispersão prévia das fibras de polpa celulósica em água e posterior imersão destas em uma solução composta de etanol, água, hidróxido de amônio e ortosilicato de tetraetila (TEOS), de acordo com as proporções descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Componentes e porcentagens da mistura do processo de modificação.

Fibras secas*	Etanol	Água	Hidróxido de amoníaco	TEOS
----- % -----				
1,0	85,0	9,0	1,5	4,5

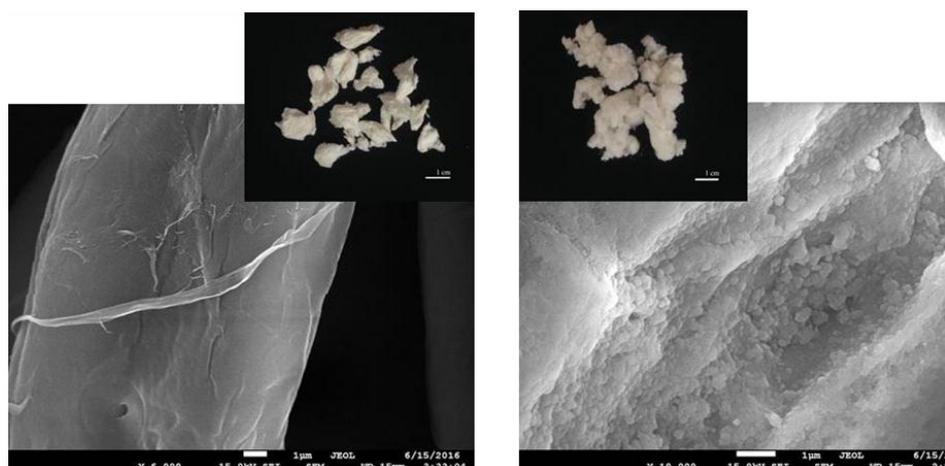
* Adicionada à solução respeitando a proporção de 1:100 (g.mL⁻¹)

O potencial de modificação deste tipo de processo, utilizado nas fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp., já foi comprovado em outros estudos. Os principais atributos das fibras modificadas foram previamente caracterizados por Raabe et al. (2015) e Raabe et al. (2018), conforme listado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Características das fibras modificadas comparadas às fibras não modificadas (dados de Raabe et al., 2015⁽¹⁾ e Raabe et al., 2018⁽²⁾).

Característica	Fibras não modificadas	Fibras Modificadas
Conteúdo Si (% em massa) ⁽¹⁾	0,5	33,1
Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹) ⁽²⁾	2,3	7,1
Porosidade (cm ³ .g ⁻¹) ⁽²⁾	0,0108	0,0253
Adsorção de umidade (%) ⁽¹⁾	25,0 ± 0,5	12,3 ± 1,0

Morfologia de Superfície⁽²⁾



As diferenças entre as fibras não modificadas e modificadas quanto a morfologia da superfície, teor de Si na superfície (detecção por microscopia eletrônica

de varredura - SEM e espectroscopia de energia dispersiva - EDS), área superficial específica e porosidade (determinada pelo método BET) e principalmente os resultados de adsorção de umidade, permitem inferir que a modificação é capaz de alterar as características morfológicas, químicas e físicas das fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp.

2.4. Moldagem dos compósitos de fibrocimento

As amostras de fibrocimento foram preparadas utilizando matriz a base de cimento Portland (cimento + calcário + aditivos), fibras de polpa celulósica modificadas e não modificadas e água. A Tabela 2.5 apresenta os detalhes das formulações para as amostras preparadas.

Tabela 2.5. Composição e código das amostras de compósitos de fibrocimento preparados.

Código da amostra	Matriz *	Fibra Não Modificada	Fibra Modificada	Água
Controle	100,00	-	-	45,00
MF_{1%}	99,00	1,00	-	48,33
UMF_{1%}	99,00	-	1,00	48,33
MF_{3%}	97,00	3,00	-	54,99
UMF_{3%}	97,00	-	3,00	54,99
MF_{5%}	95,00	5,00	-	61,65
UMF_{5%}	95,00	-	5,00	61,65
MF_{7%}	93,00	7,00	-	68,31
UMF_{7%}	93,00	-	7,00	68,31
MF_{9%}	91,00	9,00	-	74,97
UMF_{9%}	91,00	-	9,00	74,97

*Cimento Portland CP V-ARI RS (68%); Calcário moído (30%); HPMC (1%) e ADVA (1%).

A formulação da matriz e dos compósitos foi determinada com base em estudos anteriores realizados por Tonoli et al. (2010), Teixeira et al. (2012), Ardanuy et al.

(2015) e Fonseca et al. (2016). A relação água/matriz foi de 0,45 para as amostras controle (sem fibras) e para as amostras contendo fibras, a relação foi aumentada e variada em função do aumento do conteúdo de fibras da mistura (Tabela 2.5). A cada 1 g de fibra acrescida à mistura, requereu a adição de 3,33 g de água. Esse ajuste foi necessário para garantir uma melhor homogeneidade da mistura, devido à alta capacidade de absorção de água pelas fibras.

Neste estudo, o tipo de fibras (UMF e MF) e o conteúdo (aplicadas em cinco percentuais diferentes 1%, 3%, 5%, 7% e 9% em relação a massa total, sem água), foram consideradas fatores variáveis.

Os componentes foram misturados com um agitador mecânico de eixo vertical (~ 500 rpm). Primeiro, as fibras foram dispersas em água tratada (proporção de 1 g de polpa para 100 mL de água), o excesso de água foi retirado e a quantidade de água retida nas fibras determinada pela diferença entre a massa úmida e a massa seca das fibras. O teor de água retido nas fibras foi considerado como parte da água da mistura. Posteriormente, as fibras foram misturadas com os demais componentes até a completa homogeneização, na seguinte ordem: (i) fibras previamente dispersas (~ 2 h); (II) cimento, calcário e HPMC, previamente misturados manualmente (~ 2 min); (III) água destilada e ADVA (~ 2 min, tempo suficiente para homogeneização). O intervalo de tempo entre a adição dos componentes da ordem "I, II e III" foi de aproximadamente 2 min. A homogeneização completa da mistura ocorreu em aproximadamente 10 min.

Ao final do procedimento, as massas frescas foram transferidas para moldes de formato cilíndrico e com o auxílio de uma haste metálica (5 mm de diâmetro e 20 cm de comprimento) as misturas foram compactadas (30 golpes). Os corpos de prova foram moldados seguindo adaptações aos procedimentos descritos na norma NBR 5738-2015 (ABNT, 2015). As dimensões aproximadas dos corpos de prova (57,0 x 28,5 mm - altura x diâmetro) foram inferiores às recomendadas pela norma (NBR 5738-2015) devido à quantidade significativa de matéria-prima (reforço) que seria necessária para atender as especificações, o que inviabilizaria a estudo em escala laboratorial.

Os corpos de prova foram confeccionados em moldes de acrílico e mantidos selados à temperatura ambiente por 72 h (Figura 2.1a), antes de serem desmoldados, identificados e submersos em água por 25 dias até a cura completa (Figura 2.1b). Quatro amostras foram preparadas para cada formulação descrita na Tabela 2.5.

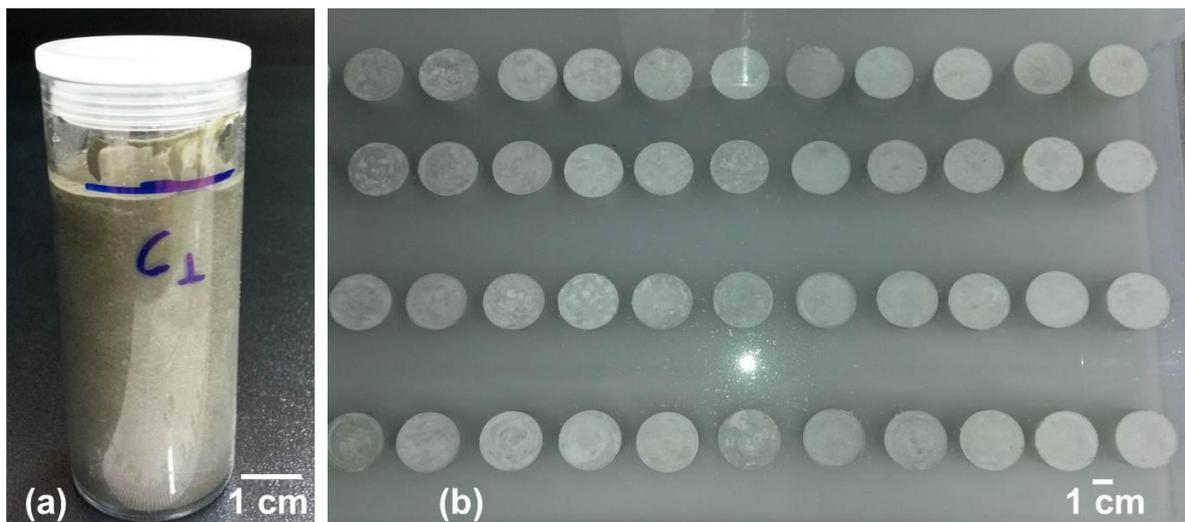


Figura 2.1. Exemplar de molde acrílico (cilíndrico) para confecção dos corpos de prova (a) e corpos de provas submersos em água (b).

2.5. Determinação da densidade real das fibras de polpa celulósica

A densidade real das fibras de polpa celulósica modificada (MF) e não modificada (UMF) foi obtida utilizando um multipicómetro de gás hélio da Quantachrome Instruments (ultrapancómetro 1000). As fibras (MF e UMF) utilizadas foram secas em estufa (70 ± 5 °C) antes de serem depositadas na célula do aparelho. A densidade média foi calculada usando 8 medidas consecutivas com um desvio menor que 0,08%. O volume da amostra e a densidade real foram determinados a partir das Eq. 2.1 e 2.2:

$$V_p = V_c - V_r \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right] \quad \text{Eq. 2.1}$$

$$Dr = \frac{M_s}{V_p} (g \cdot cm^{-3}) \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde V_p é o volume da amostra (cm^3), V_c é o volume da célula do aparelho (cm^3), V_r é o volume de referência do aparelho (cm^3), P_1 é a pressão medida após a pressurização do volume de referência (Psi), P_2 a pressão medida após a inclusão do volume da célula do aparelho (Psi), Dr é a densidade real (em $g \cdot cm^{-3}$) e M_s é a massa seca das fibras (em g).

2.6. Determinação da densidade dos compósitos e ensaio de compressão axial

A densidade (D_s) dos compósitos de fibrocimento foi determinada após 28 dias de cura, quando as amostras encontravam-se completamente saturadas, usando a equação 3:

$$D_s = \frac{m}{v} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde “m” é a massa saturada em g (determinada em balança analítica) e “v” é o volume dos corpos de prova (determinado com o auxílio de um paquímetro digital). As amostras foram as mesmas utilizadas para o ensaio de compressão axial.

O ensaio de compressão axial foi realizado após a cura por imersão em água (após 28 dias), em máquina universal Emic DL 3000, conforme recomendações da norma NBR 5739-2007 (ABNT, 2007). Os corpos de prova encontravam-se saturados. A célula de carga utilizada foi de 300 kN, a velocidade de carregamento foi de $0,45 \pm 0,15 \text{ MPa.s}^{-1}$ e o monitoramento dos testes foi realizado pelo software M-Test versão 1.01/96. A resistência à compressão axial (f_c - Eq. 2.4), o módulo de elasticidade (MOE - Eq. 2.5) e a tensão no limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos foram estimados:

$$f_c = \frac{4F}{\pi \cdot D^2} \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$MOE = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Onde F é a força máxima alcançada (N), D é o diâmetro da amostra (mm); σ é a tensão (N.mm^{-2}) e ε é a deformação específica (mm.mm^{-1}), dentro do limite de proporcionalidade (LOP).

Para os ensaios de resistência a compressão axial e de determinação da densidade foram avaliadas a variabilidade do f_c , MOE, LOP e D_s por meio do delineamento inteiramente casualizado com arranjo fatorial. Os fatores avaliados foram tipo de fibras com dois níveis (UMF e MF) e conteúdo de fibras com cinco níveis (1%, 3%, 5%, 7% e 9%). Para os fatores e interações detectadas como significativas

pelo teste de F ($p < 0,05$) foi realizado a comparação de médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). A relação entre os diferentes conteúdos de fibras com as variáveis avaliadas foi testada por meio da análise de regressão. As comparações entre as amostras controle e as diferentes formulações testadas, foram realizadas pelo teste de média Dunnett, par a par, com a intenção de averiguar se a inserção de fibras à matriz cimentícia causou efeito significativo nas variáveis avaliadas. As análises foram feitas com base nos resultados das variáveis tomados pelo ensaio de um total de 44 amostras, correspondentes a 4 repetições por formulação testada mais amostras controle. Para análise estatística dos resultados utilizou-se o software SPSS.

2.7. Análise termogravimétrica (TGA)

Os compósitos de fibrocimento foram removidos após 28 dias da cura úmida, imediatamente ensaiados e, posteriormente aos ensaios acondicionados em ambiente hermeticamente fechado, à temperatura ambiente, até os 90 dias de idade. Subsequentemente, pequenas amostras foram moídas até um pó fino e armazenadas em recipientes mantidos no secador por um período mínimo de 24 h, tempo necessário para padronizar a umidade contida nas amostras. Após este período, a análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) foram utilizados para avaliar a perda de massa, em função do aumento da temperatura, e a natureza dos produtos de hidratação dos compósitos de fibrocimento produzidos.

As análises foram realizadas utilizando um instrumento da TA Instruments (modelo SDT Q600 V20.9. Build 20). O teste foi conduzido utilizando ~ 65 mg de amostra em cadinho de platina aberto, nitrogênio gasoso (N_2) a uma vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, sob as seguintes condições: primeiramente a temperatura interna da câmara porta amostra foi aumentada desde a temperatura ambiente até $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sob a taxa de aquecimento de $20^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; o segundo estágio, a câmara foi mantida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min para remover toda a água evaporável contida na amostra, o que permite a mesma condição inicial de umidade para todas as amostras; subsequentemente, a amostra foi aquecida de 100 a $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, na tentativa de extrair toda a água quimicamente ligada dos componentes hidratados do fibrocimento.

Os produtos de hidratação do cimento, registrados pela perda de massa na TGA e pelos picos correspondentes da DTG, podem assim ser descritos em três faixas de temperatura (THIERY et al., 2007; TONOLI et al., 2016; LU et al., 2018):

- 100 a 300 °C - diferentes estágios de desidratação de C-S-H;
- 400 a 550 °C - decomposição do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).
- 550 a 990 °C - decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3).

A maior decomposição térmica da celulose ocorre em uma região íngreme entre 300 e 380 °C (CORDERO et al., 1990; PRINS et al., 2006; CLARAMUNT et al., 2010). O hidróxido de cálcio ($\text{Ca(OH)}_2 = \text{CH}$) e o carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 = \text{CO}$) foram estimados a partir da perda de massa medida na curva TGA entre a temperatura inicial e final do pico de DTG correspondente.

2.8. Análise de difração de raio-X (DRX)

A identificação das fases poli cristalinas, ou seja, da composição mineralógica principal, dos elementos hidratados dos compósitos preparados de fibrocimento foi analisada por difração de raios X (DRX). Foi utilizado um difratômetro Bruker (modelo D8 Discover), com radiação Cu-K α . As condições de operação foram: tensão de 40 kV, velocidade de varredura de 1 °.min⁻¹, com passo regular de 0,01 ° para valores de 2 θ entre 5 ° e 90 °. As amostras utilizadas nesta análise tinham 90 dias de idade (28 dias de cura húmido e 62 dias de cura em recipiente hermeticamente fechado, a temperatura ambiente) e foram moídas antes da execução da análise. A massa, de cada amostra, foi de aproximadamente 4 g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Densidade real das fibras de polpa celulósica

A massa específica real, também conhecida como densidade real (D_r), refere-se a quantidade de massa (matéria sólida) em um determinado volume de material sem considerar os espaços vazios (porosidade) presentes nele. A Figura 2.2 mostra a densidade real das fibras de polpa celulósica (MF e UMF) utilizadas como reforço nos compósitos de fibrocimento produzidos.

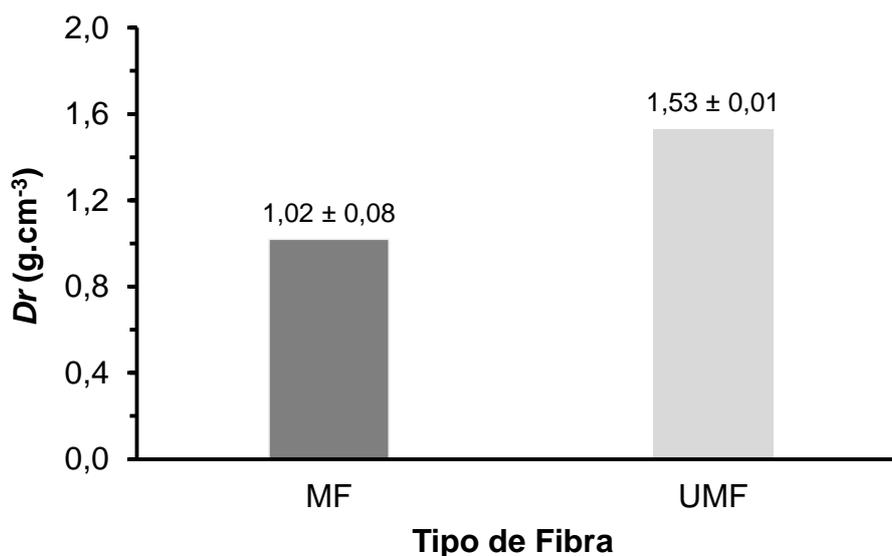


Figura 2.2. Densidade real (D_r) média para fibras modificadas (MF) e fibras não modificadas (UMF).

Na condição modificada (MF), as fibras de polpa celulósica apresentaram densidade real inferior à das fibras não modificadas (UMF), cerca de 33% menor. Nanopartículas de sílica, sintetizadas pelo processo sol-gel, se caracterizam por apresentarem estrutura porosa regular, com tamanho de poro uniforme e grande área de superfície (SINGH et al., 2014). Logo, nano-sílicas quando depositadas na superfície das fibras de polpa celulósica, proporcionam um recobrimento uniforme e um aumento do volume das fibras, sem contudo aumentar proporcionalmente a sua massa, ocasionando a diminuição da sua densidade real.

3.2. Efeito da adição de fibras nas propriedades dos compósitos de fibrocimento

O efeito significativo da adição de fibras à matriz cimentícia foi avaliado pelo teste Dunnett que realiza a comparação das médias par a par, ou seja, compara a média da amostra controle com a média das amostras de cada fibrocimento produzido. O teste revelou que, de modo geral, as fibras adicionadas a matriz cimentícia, independentemente do tipo e do conteúdo, foram capazes de diminuir significativamente as propriedades mecânicas de resistência a compressão axial (f_c , MOE e LOP) e a densidade (D_s) dos compósitos de fibrocimento, embora para as formulações contendo 1% e 3% de fibras, as tensões no limite de proporcionalidade

(LOP) não tenham sido alteradas significativamente, bem como o valor de densidade (D_s) para amostra UMF_{1%}.

Segundo Bodig e Jayne (1982), diferentes materiais devem ser comparados quanto as suas capacidades específicas de carga. Para tensão a compressão axial, os mesmos autores definem que a capacidade específica de carga é a relação entre a tensão axial final e a massa específica. Assim, a fim de comparar a amostra controle com os diferentes compósitos produzidos, quanto as capacidades específicas de carga, obteve-se os valores dessa relação, conforme apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Capacidades específicas de carga (f_c / D_s) da amostra controle e dos diferentes compósitos de fibrocimento produzidos.

	Controle	UMF _{1%}	MF _{1%}	UMF _{3%}	MF _{3%}	UMF _{5%}	MF _{5%}	UMF _{7%}	MF _{7%}	UMF _{9%}	MF _{9%}
f_c/D_s	13,2	10,7	11,2	9,7	10,2	7,0	8,8	5,7	7,6	4,9	6,7

f_c = resistência a compressão axial; D_s = densidade saturada.

Nota-se que a adição de fibras aos compósitos de fibrocimento reduziu a capacidade específica de carga (f_c / D_s) do material em relação a amostra controle e essa redução é proporcional ao aumento do conteúdo de fibras adicionadas, tanto para fibras não modificadas (UMF) quanto para fibras modificadas (MF). No entanto, percebe-se uma diferença no comportamento dos compósitos em relação ao tipo de fibra utilizado. A capacidade de carga específica foi superior sempre que fibras modificadas (MF) foram utilizadas como reforço quando comparados aos compósitos em que utilizou-se fibras não modificadas (UMF), em todas as formulações avaliadas. Isso mostra o potencial das MF em alterar a capacidade específica de carga dos compósitos de fibrocimento.

Quando a análise de variância (ANOVA) foi aplicada aos dados das variáveis de resistência a compressão axial e a densidade, identificou-se que ocorreu uma variabilidade significativa dos dados entre os níveis de cada fator e que a interação entre os fatores (tipo de fibras vs. conteúdo de fibras) não foi significativa. A variabilidade de cada fator (tipo e conteúdo de fibras) foi discutida isoladamente nas seções seguintes:

3.2.1. Efeito da modificação das fibras

O efeito da modificação das fibras de polpa celulósica sobre as propriedades dos compósitos de fibrocimento pode ser detectado por meio da análise de variância dos dados, conforme mostrados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Comparação entre valores médios \pm desvio padrão das variáveis de resistência à compressão axial e da densidade, observados para os compósitos reforçados com diferentes tipos de fibras.

Tipo de fibras	Variáveis			
	f_c (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	D_s (g.cm ⁻³)
Controle	23,2 \pm 2,3 a	4,23 \pm 0,4 a	12,9 \pm 3,8 a	1,76 \pm 0,0 a
UMF	12,47 \pm 4,4 c	2,42 \pm 0,8 c	7,73 \pm 3,3 b	1,62 \pm 0,1 b
MF	14,24 \pm 3,5 b	2,75 \pm 0,7 b	8,61 \pm 2,5 b	1,58 \pm 0,1 c

UMF = Fibras não modificadas; MF = Fibras modificadas; f_c = resistência a compressão axial; MOE = módulo de elasticidade na compressão axial; LOP = tensão no limite de proporcionalidade na compressão axial; D_s = densidade saturada dos compósitos.

Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey à 5% de significância. O desvio padrão foi calculado com base nas médias de cada nível dentro do fator conteúdo de fibras.

Considerando apenas o fator tipo de fibra, observa-se que o efeito da modificação das fibras com nano-sílica foi significativo, melhorando a resistência (f_c) e o módulo de elasticidade (MOE) na compressão axial e diminuindo a densidade dos compósitos de fibrocimento produzidos. A tensão no limite de proporcionalidade foi menos sensível ao efeito da modificação, tendo em vista que os valores médios de LOP dos compósitos com UMF em relação aos com MF não apresentaram diferença significativa.

Melhorias na resistência (f_c) e no módulo de elasticidade (MOE) a compressão axial para os compósitos contendo MF pode estar associado à uma redução da aglomeração (agregação) das fibras quando aplicadas como reforço em compósitos de fibrocimento. Esse efeito é devido à diminuição dos grupos hidroxílicos presentes na superfície das fibras, causada pela deposição de nano-sílica, conforme relatado por Raabe et al. (2014). Adicionalmente, os valores de MOE dos compósitos contendo MF aumentaram significativamente, demonstrando que as MF são efetivas para o aumento da rigidez e diminuição da deformidade dos compósitos de fibrocimento.

Outra consequência é que as nano-sílicas presentes na superfície das fibras modificadas podem ter reagido com o cimento e melhorado suas propriedades. Nanopartículas de sílica são capazes de reagir com cristais de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), contribuindo significativamente para o desenvolvimento de géis CSH (silicato de cálcio hidratado), responsáveis pelas propriedades mecânicas dos materiais à base de cimento (QING et al., 2007; ZHANG; ISLAM, 2012). Estudos adicionais são necessários para melhor entender sobre as interações entre as MF e a matriz cimentícia.

Concomitantemente, observou-se que a densidade dos compósitos reforçados com MF foi significativamente menor em comparação aos com UMF. Essa redução da densidade pode estar associada a efetiva diminuição da densidade real das fibras de polpa celulósica após sofrerem a modificação (Figura 2.2). A menor densidade para compósitos reforçados com MF representa uma vantagem tecnológica, tendo em vista que a resistência e o MOE à compressão axial é aproximadamente 15% superior em comparação aos compósitos contendo UMF. Isso permite que compósitos reforçados com MF apresentem maior resistência e sejam mais leves, considerando um mesmo volume.

3.2.2. Efeito dos diferentes conteúdos de fibras

Os efeitos dos diferentes conteúdos de fibras incorporadas aos compósitos de fibrocimento foram avaliados mediante teste de média, conforme apresentado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Comparação entre valores médios \pm desvio padrão das variáveis de resistência a compressão axial e da densidade, observados para os compósitos reforçados com diferentes conteúdos de fibras.

Conteúdo de Fibras (%)	Variáveis			
	f_c (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	D_s (g.cm ⁻³)
Controle	23,2 \pm 2,3 a	4,23 \pm 0,4 a	12,9 \pm 3,8 a	1,76 \pm 0,02 a
1	18,70 \pm 1,6 b	3,33 \pm 0,4 b	11,44 \pm 2,3 b	1,71 \pm 0,03 b
3	16,35 \pm 1,2 c	3,22 \pm 0,2 b	10,11 \pm 1,6 b	1,64 \pm 0,02 c

5	12,52 ± 1,9 d	2,71 ± 0,3 c	7,47 ± 2,1 c	1,58 ± 0,03 d
7	10,41 ± 1,7 e	1,87 ± 0,4 d	6,74 ± 1,6 c	1,55 ± 0,02 e
9	8,79 ± 1,4 f	1,79 ± 0,3 d	5,09 ± 1,3 d	1,51 ± 0,05 f

f_c = resistência a compressão axial; MOE = módulo de elasticidade na compressão axial; LOP = tensão no limite de proporcionalidade na compressão axial; D_s = densidade saturada dos compósitos. Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância. O desvio padrão foi calculado com base nas médias de cada nível dentro do fator tipo de fibra.

Considerando os valores médios apresentados na Tabela 2.8, é possível identificar diferença significativa entre os diferentes conteúdos de fibras incorporados aos compósitos de fibrocimento para todas as variáveis avaliadas. Adicionalmente, observa-se significativa diminuição da resistência à compressão axial (f_c) proporcionalmente ao aumento do conteúdo de fibras adicionadas a matriz cimentícia. Essa diminuição segue a mesma tendência para o MOE na compressão axial e para a D_s , sendo menos evidente para a tensão no LOP.

Explicitamente, pode-se afirmar que as fibras proporcionam uma barreira para a hidratação do cimento e com o aumento dessas barreiras (quantidade de fibras), ocorre a redução da hidratação do cimento e, conseqüentemente, uma redução inevitável das propriedades mecânicas (XIE et al., 2015). Além disso, estes resultados podem estar relacionados à dificuldade de dispersão das fibras na matriz, podendo formar aglomerações de fibras conhecidas como *balling effect* (SEDANA et al., 2008; CHAKRABORTY et al., 2013).

A diminuição da densidade dos compósitos em função do aumento do conteúdo das fibras, é justificável pelo fato das fibras possuírem reduzida massa específica em relação aos componentes da matriz cimentícia. Além disso, as fibras de polpa celulósica agem como agentes incorporadores de ar, que também proporciona a redução da densidade dos compósitos (SAVASTANO JR., 2000). Os valores das propriedades mecânicas de resistência a compressão axial e de densidade dos compósitos de fibrocimento estão condicionados a aspetos e fatores relacionados a sua composição, a hidratação (tipo de cura e idade) e a forma de determinação. Portanto, a comparação dos resultados com o de outros trabalhos é impossibilitada.

3.2.3. Efeito da incorporação de fibras na estimativa das propriedades

Os resultados da análise de regressão, apresentados na Figura 2.3, mostram claramente uma forte relação entre o aumento de conteúdo de fibras e a diminuição dos valores das propriedades dos compósitos de fibrocimento produzidos.

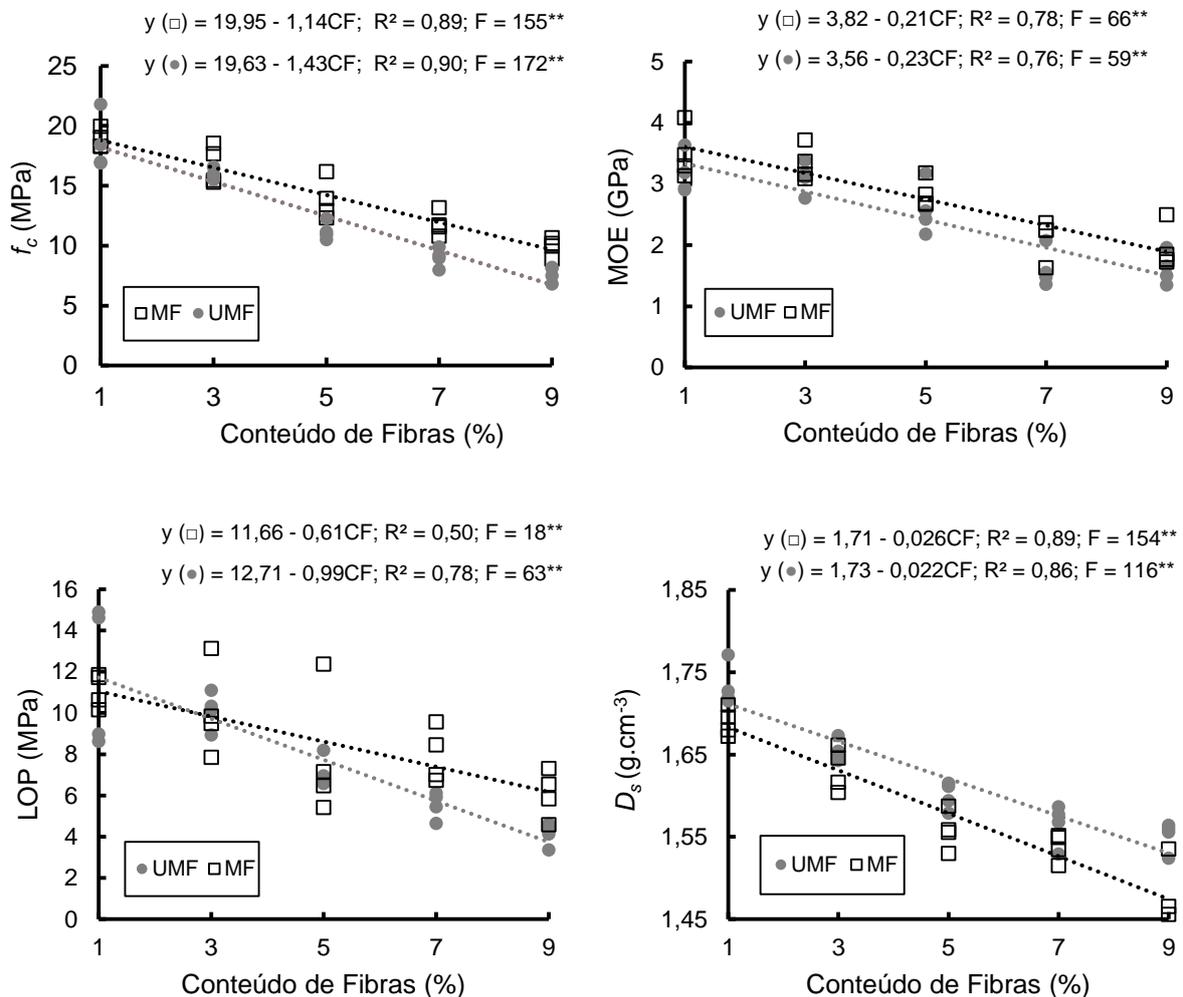


Figura 2.3. Relação entre o conteúdo de fibras e as propriedades dos compósitos de fibrocimento produzidos. Nota: ** estatisticamente significativo ao nível de 1% de significância.

Os modelos lineares ajustados para explicar estas relações foram estatisticamente significativos ($p < 0,01$), para todas as propriedades avaliadas, tanto para os compósitos contendo UMF quanto para aqueles contendo MF. Adicionalmente, observa-se que os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,75, o que indica alta correlação, com exceção da relação entre o LOP e o conteúdo de fibras para os compósitos reforçados com MF, em que o coeficiente de determinação foi menor ($R^2 = 0,50$), sendo influenciado pela alta variabilidade dos dados, principalmente para os conteúdos de fibras de 3% e 5%.

Nesse contexto, percebe-se que o aumento gradativo do conteúdo de fibras utilizados como reforço nos compósitos de fibrocimento, proporciona uma redução igualmente gradativa das propriedades de resistência a compressão axial e de densidade destes compósitos, independentemente do tipo de fibra utilizado (UMF ou MF). Estudos encontrados na literatura revelam e confirmam a tendência de diminuir a resistência à compressão axial com a adição e o aumento do conteúdo de fibras em compósitos de fibrocimento (HOSSEINPOURPIA et al., 2012; ELSAID et al., 2011). Além disso, a liberação de água das fibras durante o processo de cura pode contribuir para a formação de vazios nos compósitos, reduzindo sua resistência.

3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A abordagem para prever a influência das fibras de polpa celulósica na composição mineralógica de compósitos de fibrocimento também foi baseada na quantificação de hidróxido de cálcio ou portlandita - Ca(OH)_2 (CH) e carbonato de cálcio ou calcita - CaCO_3 (CO). As fibras modificadas pela deposição de nano-sílica em sua superfície, podem reagir com o CH, que é formado pela hidratação do cimento, podendo interferir em suas propriedades mecânicas e físicas. A comparação do teor de CH e CO dos compósitos de fibrocimento com MF e UMF em relação à amostra controle (sem fibras) pode indicar diferenças de composição mineralógica para cada formulação testada. A decomposição desses componentes ocorre nas faixas de temperatura de 400 a 550 °C e 550 a 990 °C, respectivamente, e foram estimadas a partir da perda de massa determinada na análise de TGA. As curvas DTG e os limites para as faixas de temperatura foram plotadas para cada TGA dos compósitos produzidos com MF e UMF e para a amostra controle, conforme mostrado na Figura 2.4.

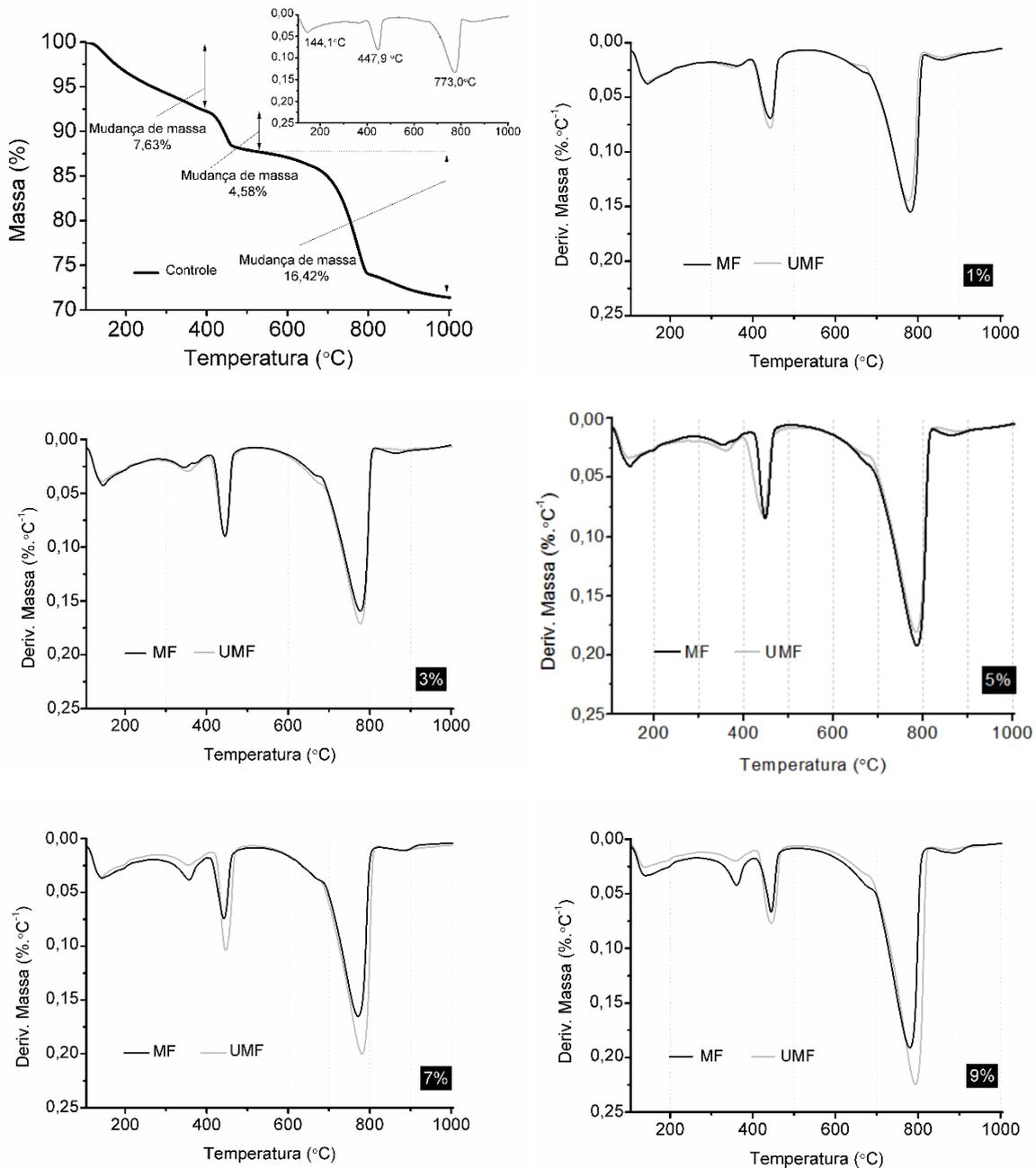


Figura 2.4. Curvas DTG dos compósitos de fibrocimento com diferentes conteúdos de fibras modificadas (MF) e não modificadas (UMF).

A decomposição térmica para CSH (silicatos de cálcio hidratados) e aluminatos pode ser observada na faixa de 100 a 295 °C (RAMACHANDRAN, 1971; URREA-CEFERRINO et al., 2017) e a decomposição da celulose pode ser observada na faixa de 295 a 370 °C (BENTUR; MINDESS, 1990) para todas as amostras (exceto amostra controle), com o pico tornando-se mais pronunciado à medida que o conteúdo de fibra foi aumentado (Figura 2.4). A perda de massa no pico próximo a 450 °C, mostrada nas curvas DTG, é relatada na literatura como a decomposição do CH (portlandita ou

hidróxido de cálcio) e o pico próximo a 800 °C está relacionado à decomposição do CO (calcita ou carbonato de cálcio). Segundo Thiery et al. (2007) o carbonato de cálcio possui três modos de decomposição o modo I entre 780 e 990 °C (supostamente decomposição da calcita bem cristalizada), o modo II entre 680 e 780 °C (associado a decomposição de vaterita e aragonita), e o modo III entre 550 e 680 °C (provavelmente associado ao carbonato de cálcio amorfo). A grande faixa de temperatura (de 550 a 990 °C) de decomposição do CO para os compósitos de fibrocimento produzidos, pode também estar relacionado, em grande parte, ao teor de carbonato de cálcio recebidos do calcário agrícola, material suplementar aplicado na formulação de fibrocimento, conforme relatado em Tonoli et al. (2016).

As amostras contendo MF (independentemente do teor utilizado), no geral, apresentaram menor degradação de CH (pico próxima a 450 °C) em relação as amostras contendo UMF e a amostra controle (Figura 2.4). As amostras MF_{5%} e MF_{1%} foram as que apresentaram menor (2,8%) e maior (4,2%) degradação de CH, respectivamente. Adicionalmente, para o grupo de amostras contendo UMF, as amostras UMF_{9%} e UMF_{1%} foram as que apresentaram, respectivamente, menor (3,7%) e maior (4,7%) degradação de CH. Para o pico próximo a 800 °C, correspondente à decomposição do CO, a perda de massa nessa temperatura, para as amostras com MF, variou de 18,2 (MF_{3%}) a 22,1% (MF_{9%}) e, para as amostras com UMF, de 17,4 (UMF_{1%}) a 24,4% (UMF_{9%}). Nota-se que para os dois picos (~ 450 e ~ 800 °C) a amplitude da variação e a perda de massa para os compósitos contendo MF foi menor em relação aqueles contendo UMF. Isso indica uma menor quantidade formada de CH e CO nas amostras com MF, demonstrando que o tipo e o conteúdo de fibras celulósicas influenciam diretamente na formação dos componentes de hidratação dos compósitos de fibrocimento.

A estimativa da quantidade de CH e CO liberados pela hidratação dos compósitos de fibrocimento durante a análise de TGA foram calculados utilizando o balanço de massa molar, de acordo com as Eq. 2.6 e 2.7 (BORGES et al., 2010; ALMEIDA et al., 2013).

$$\%CH = \frac{74.1}{18.0} \cdot L_1 \quad \text{Eq. 2.6}$$

$$\%CO = \frac{100.1}{44.0} \cdot L_2 \quad \text{Eq. 2.7}$$

Onde L_1 e L_2 representam a perda de massa relacionada à decomposição de CH e CO, registrados e obtidos nas curvas TG / DTG, nas faixas de temperatura de 400 a 550 °C e 550 a 990 °C, respectivamente. As frações (74,1 / 18,0 e 100,1 / 44,0) são a razão da massa molar entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e H_2O e CaCO_3 e CO_2 , respectivamente.

A Tabela 2.9 mostra o conteúdo de CH e CO (em %) para todas as formulações dos compósitos de fibrocimento produzidos.

Tabela 2.9. Quantidade de hidróxido de cálcio (% CH) e carbonato de cálcio (% CO) nas amostras de compósitos de fibrocimento.

Tipo de fibra	Conteúdo de fibras (%)											
	0		1		3		5		7		9	
	CH	CO	CH	CO	CH	CO	CH	CO	CH	CO	CH	CO
Cont.	18,8	37,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MF	-	-	17,1	41,9	15,2	41,3	11,5	49,3	15,2	43,3	12,3	50,3
UMF	-	-	19,1	39,4	17,1	43,7	17,5	45,2	15,6	49,1	15,2	55,4

Cont. = Controle

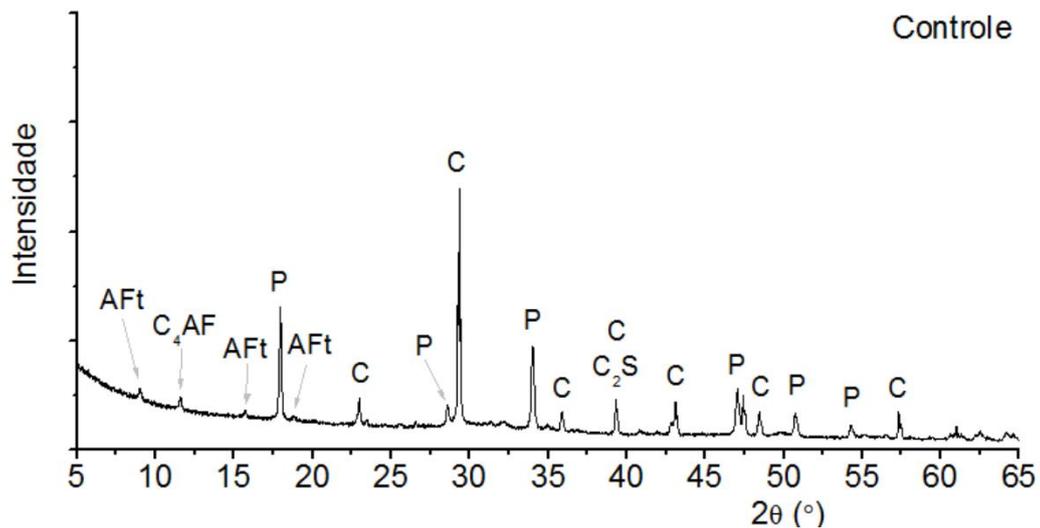
Observa-se que as amostras contendo MF apresentaram menor percentual de CH quando comparadas com as amostras contendo UMF (considerando o mesmo conteúdo de fibra) e do que a amostra controle. O menor % de CH nas amostras contendo MF pode ter melhorado a resistência à compressão axial dos compósitos de fibrocimento quando comparado aos compósitos contendo UMF (Tabela 2.6). O % de CO aumentou a medida que houve um acréscimo do conteúdo de fibras na mistura com a matriz cimentícia. Além disso, os menores % de CO foram registrados para os compósitos com MF, exceto para amostras com teores de fibra de 1% e 5% (MF_{1%} e MF_{5%}), que apresentaram maiores % de CO.

Com algumas exceções, pode-se observar, que o aumento gradativo do conteúdo de fibras (de 1% para 9%) resultou na tendência da diminuição do % de CH e aumento do % de CO. Possivelmente esse resultado esteja associado ao aumento das zonas de transição entre a fibra e a matriz que estabelecem um maior número de espaços vazios onde ocorre acúmulo de CH. Além disso, o maior número de espaços

vazios em compósitos de fibrocimento com maior quantidade de fibras pode resultar em uma maior carbonatação dos produtos hidratados da matriz cimentícia.

3.4. Análise de difração de raios-X dos compósitos de fibrocimento

As diferentes formulações de compósitos de fibrocimento produzidas neste capítulo foram caracterizadas por DRX para identificação de suas fases cristalinas, a fim de auxiliar na compreensão da interferência do tipo e do conteúdo de fibras de polpa celulósica na sua composição mineralógica. Os padrões de difração de raios X foram obtidos para a amostra controle (sem fibra) e para os compósitos reforçados com MF e UMF, aos 90 dias (Figura 2.5).



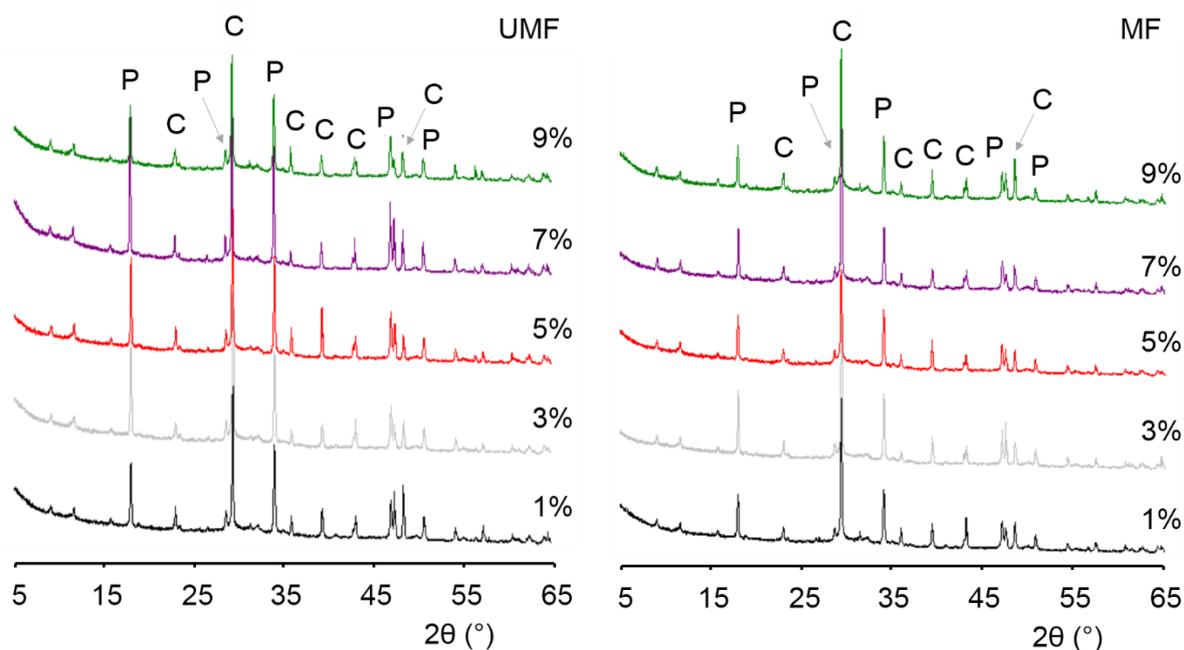
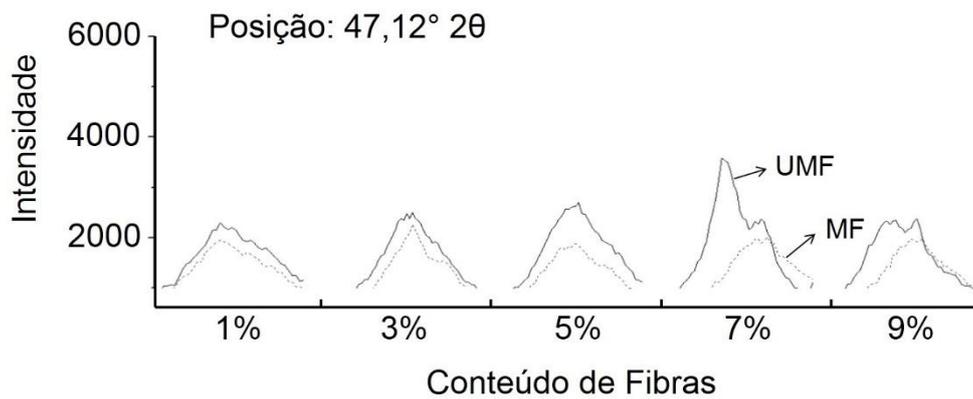
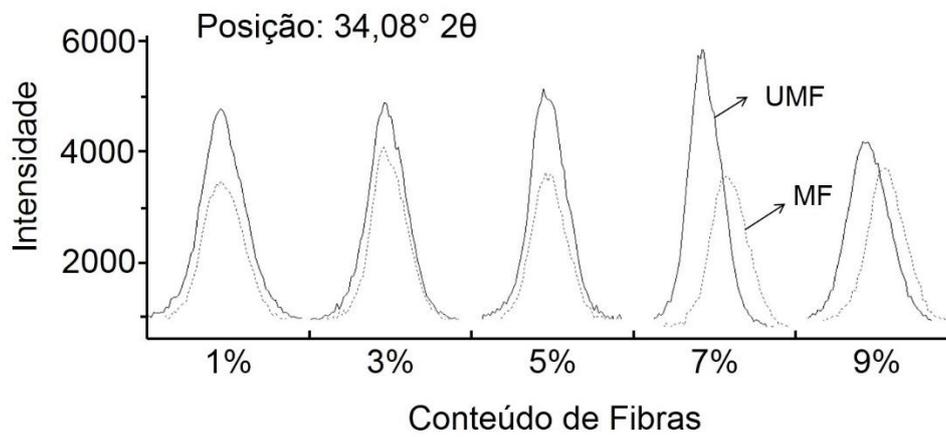
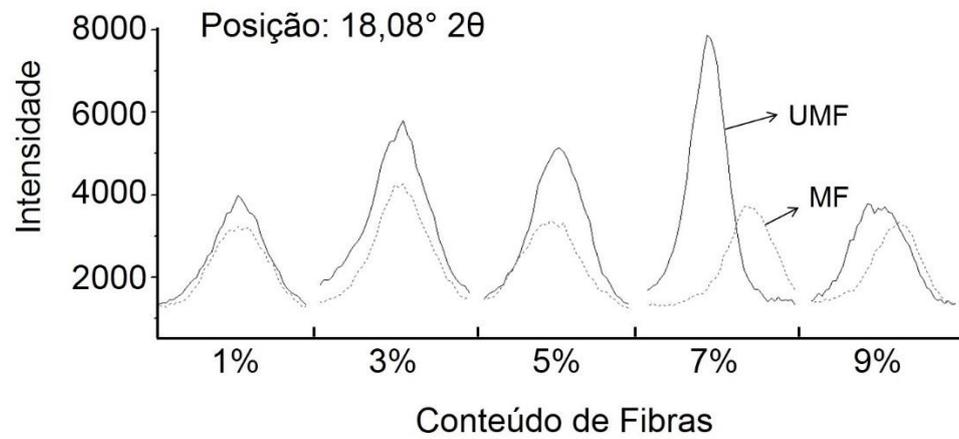


Figura 2.5. Difratoogramas de raio – X da amostra controle e amostras reforçadas com diferentes conteúdos (1%, 3%, 5%, 7% e 9%) de fibras modificadas (MF) e fibras não modificadas (UMF), aos 90 dias. Legenda: P – Portlandita (CH); C – Calcita (CO); AFt – Etringita; C_4AF – Ferrita de alumínio de tratacálcico ; e, C_2S – Silicato dicálcio (Belita).

A partir das comparações dos difratogramas produzidos pela presente análise com difratogramas encontrados na literatura (TONOLI et al., 2010; PIZZOL et al., 2014), foi possível identificar as fases cristalinas a partir da hidratação da amostra controle (sem fibras) e dos diferentes compósitos de fibrocimento produzidos. Os resultados dessa análise mostram que as amostras contendo fibras de polpa de celulósica (MF e UMF), apresentaram fases cristalinas semelhantes à amostra controle (Figura 2.5). Além disso, as interferências do tipo de fibras (MF e UMF) e seus conteúdos (1%, 3%, 5%, 7% e 9%) nos padrões dos difratogramas foram nulos, indicando que as formulações de fibrocimento avaliadas podem ser utilizadas sem alterar a conformação cristalina das fases mineralógicas da matriz cimentícia.

No entanto, percebe-se que a intensidade dos picos, principalmente de Portlandita (P) e Calcita (C), que representam, respectivamente, a presença da carga de hidróxido de cálcio (CH) e carbonato de cálcio (CO) na composição, foram alterados em função do tipo e do conteúdo de fibras presentes nos compósitos. A Figura 2.6 revela essa alteração e mostra a diferença nos padrões de intensidade dos picos, para os ângulos $18,08^\circ$, $34,08^\circ$, $47,12^\circ$ e $50,79^\circ$, característicos da Portlandita

(P), considerados os principais ângulos 2θ (theta) para os picos deste componente (LEA, 1970).



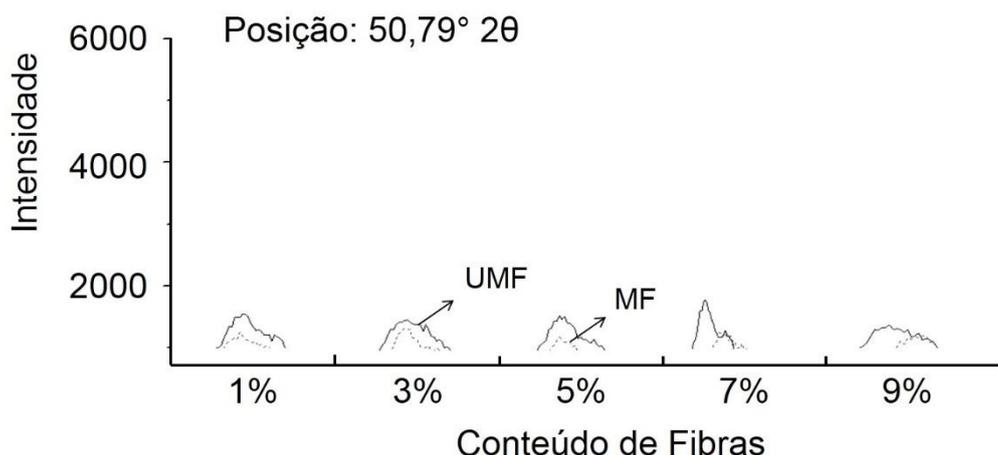


Figura 2.6. Intensidade dos picos dos difratogramas das amostras de fibrocimento para os principais ângulos correspondentes à Portlandita ($CH - Ca(OH)_2$).

Como pode ser visto na Figura 2.6, em todas as posições no ângulo 2θ (theta), a variação e a intensidade dos picos foram menores para os difratogramas das amostras contendo MF. O motivo desse comportamento ainda não está totalmente elucidado. Uma das hipóteses é que a presença de nano-sílica na superfície das fibras modificadas parece ter potencializado a interação das fibras com a matriz de cimento, reduzindo a quantidade de espaços vazios na região de interface, o que pode ter interferido na diminuição do % de CH e, portanto, alterado o padrão de intensidade dos picos de Portlandita (P), conforme já relatado. Este fato também pode estar relacionado à diferença significativa encontrada para o comportamento mecânico à compressão axial dos compósitos de fibrocimento, conforme observado na Tabela 2.6.

Esses resultados estão de acordo com Qing et al. (2007) e Andrade et al. (2018), que estudaram as propriedades de pastas de cimento contendo nano-sílica, por DRX, e observaram que os picos de portlandita na pasta de referência foram mais intensos que nas pastas produzidas com nano-sílica até 28 e 91 dias de cura, respectivamente. Além disso, em ambos os trabalhos verificou-se que a adição de nano-sílica na pasta de cimento proporcionou aumento significativo das propriedades de resistência a compressão axial.

O conteúdo maior de Portlandita (P) pode prejudicar as propriedades mecânicas do cimento, uma vez que a portlandita não contribui de forma efetiva para sua resistência, sendo também o produto de hidratação mais suscetível à deterioração. A capacidade de reação da sílica (sílica coloidal, microsílica, nano sílica) com matriz cimentícia que altera a cinética de reação do cimento Portland,

geralmente reduz a concentração de portlandita e melhora algumas propriedades de compósitos e pastas cimentícias após sua hidratação (MADANI et al., 2012; SANTOS et al., 2014; RUPASINGHE et al., 2017). Outro aspecto relevante que pode ser discutido está relacionado à redução do pH à medida que a concentração de portlandita diminui (ALMEIDA et al., 2013). Isso pode ser consideravelmente atraente do ponto de vista de compósitos reforçados com fibras vegetais, tendo em vista a baixa durabilidade dessas fibras em meio alcalino.

Por fim, com os resultados até aqui avaliados, observa-se que as fibras de polpa celulósica modificadas proporcionaram melhorias nas características dos compósitos de fibrocimento, quando comparados com os compósitos reforçados com UMF. Como mencionado, as nanopartículas de sílica presentes na superfície das MF foram as principais responsáveis por essas melhorias. No entanto, resultados mais expressivos podem ser obtidos se a dispersão e distribuição das fibras modificadas na matriz de cimento forem melhoradas, uma vez que a aglomeração de fibras pode criar zonas fracas e descontínuas e formar vazios nos compósitos de fibrocimento, prejudicando a resistência. Técnicas de processamento como extrusão podem ser uma alternativa interessante do ponto de vista de dispersão e distribuição de fibras nos compósitos de fibrocimento.

4. CONCLUSÕES

Os compósitos de fibrocimento reforçados com fibras de polpa celulósica modificadas (MF) apresentaram melhores propriedades mecânicas (resistência e módulo de elasticidade à compressão axial) e menor densidade em relação aos compósitos de fibrocimento reforçados com fibras de polpa celulósica não modificadas (UMF). O aumento de conteúdo de fibras incorporadas aos compósitos de fibrocimento produzidos com auxílio de misturador mecânico (processo a seco), proporcionou uma diminuição gradativa das propriedades mecânicas e da densidade. A análise de regressão produziu modelos lineares estatisticamente significativos que ajudam a explicar a relação decrescente entre as variáveis estudadas (mecânicas e física) e os conteúdos de fibras utilizados como reforço nos compósitos de fibrocimento produzidos.

Concomitantemente, foi possível verificar que a adição de fibras aos compósitos não alterou a constituição mineralógica da matriz cimentícia após a sua

hidratação (90 dias de idade), independentemente do tipo (UMF e MF) e do conteúdo (1%, 3%, 5%, 7% e 9%) de fibras utilizados (conforme visto nos padrões dos difratogramas de Raio X). No entanto, os percentuais de hidróxido de cálcio (CH - portlandita) e de carbonato de cálcio (CO - calcita) foram alterados em função dos diferentes tipos e conteúdo de fibras utilizados. Houve uma tendência de diminuição do percentual de CH e aumento do CO com o aumento gradativo do conteúdo de fibras adicionados aos compósitos. Além disso, em geral, os percentuais de CH e CO foram menores para os compósitos reforçados com MF em comparação aos compósitos reforçados com UMF. Logo, conclui-se que as nano-sílicas presentes na superfície das fibras de polpa celulósica influenciaram composição mineralógica dos compósitos de fibrocimento reforçados com MF.

5. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO Jr., H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49–58, 2013.

ANDRADE, D. S.; RÉGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; ROJAS, M. F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nano silica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18–26, 2018.

BENTUR, A; MINDESS, S. **Fiber Reinforced Cementations Composites**. Technology & Engineering. Taylor & Francis group, New York, 1990.

BISHOP, M.; BARRON, A. R. Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: analytical and spectroscopic study. **Industrial Engineer Chemical Research**, v. 45, p. 7042–7049, 2006.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of wood and wood composites**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1982.

BORGES, P. H. R.; COSTA, J. O.; MILESTONE, N. B.; LYNSDALE, C. J.; STREATFIELD, R. E. Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 284–292, 2010.

BRAZILIAN ASSOCIATION OF TECHNICAL STANDARDS - ABNT NBR 5733. **Initial high strength Portland cement**. Rio de Janeiro, Brazil, 1991.

BRAZILIAN ASSOCIATION OF TECHNICAL STANDARDS - ABNT NBR 5737.

Sulphate resistant Portland cements. Rio de Janeiro, Brazil, 1992.

BRAZILIAN ASSOCIATION OF TECHNICAL STANDARDS - ABNT NBR 5738:2015.

Concrete - Procedure for molding and curing test bodies. Rio de Janeiro, Brazil, 2015.

BRAZILIAN ASSOCIATION OF TECHNICAL STANDARDS - ABNT NBR 5739:2007.

Concrete - Compression test of cylindrical specimens. Rio de Janeiro, Brazil, 2007.

CHAKRABORTY, S.; KUNDU, S. P.; ROY, A.; ADHIKARI, B.; MAJUMDER, S. B. Polymer modified jute fiber as reinforcing agent controlling the physical and mechanical characteristics of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 214–222, 2013a.

CHAKRABORTY, S.; KUNDU, S. P.; ROY, A.; ADHIKARI, B.; MAJUMDER, S. B. Effect of jute as fiber reinforcement controlling the hydration characteristics of cement matrix. **Industrial Eng. Chem Research**, v. 52, p. 1252–60, 2013b.

CHAKRABORTY, S.; KUNDU, S. P.; ROY, A.; BASAK, R. K.; ADHIKARI, B.; MAJUMDER, S. B. Improvement of the mechanical properties of jute fiber reinforced cement mortar: a statistical approach. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 776-784, 2013c.

CLARAMUNT, J.; ARDANUY, M.; GARCÍA-HORTAL, J. A. Effect of drying and rewetting cycles on the structure and physicochemical characteristics of softwood fibers for reinforcement of cementations composites. **Carbohydrate Polymer**, v. 79 p. 200–205, 2010.

CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J. M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J. On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components. **Thermochim Acta**, v. 164, p. 135–144, 1990.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. **Macromolecules**, v. 15, p. 4111–4128, 2010.

ELSAID, A.; DAWOOD, M.; SERACINO, R.; BOBKO, C. Mechanical properties of kenaf fiber reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 1991–2001, 2011.

FARRAPO, C. L.; FONSECA, C. S.; PEREIRA, T. G. T.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO Jr., H.; MENDES, R. F. Cellulose associated with pet bottle waste in cement based composites. **Materials Research**, v. 20, n. 5, p. 1380-1387, 2017.

FONSECA, C. S.; SILVA, T. F. da; SILVA, M. T.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. H. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de Eucalyptus em fibrocimento extrudados. **Cerne**, v. 22, n. 1, p. 59-68, 2016.

GARTNER, E. M.; YOUNG, J. F.; DAMIDOT, D. A.; JAWED, I. Hydration of Portland cement. In: Bensted, Barnes, editors. **Structure and performance of cements**. London: Spoon Press; 2002 [chapter 3].

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.

HOSSEINPOURPIA, R.; VARSHOEE, A.; SOLTANI, M.; HOSSEINI, P.; ZIAEI TABARI, H. Production of waste bio-fiber cement-based composites reinforced with nano-SiO₂ particles as a substitute for asbestos cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 105–111, 2012.

HUYEN, T. L. M.; T'KINT, M. Q.; REMOND, C.; CHABBERT, B.; DHEILLY, R. M. Scarification of Miscanthus x giganteus, incorporation of lignocellulosic by-product in cementations matrix. **C. R. Biol.**, v. 334, p. 837-1 a 837-11, 2011.

ISMAIL, M. R.; YOUSSEF, H. A.; ALI, A. M. M.; ZAHRAN, A. H.; AFIFI, M. S. Utilization of emulsion polymer for preparing bagasse fibers polymer–cement composites. **Journal Appl Polymer Science**, v. 107, p. 1900–10, 2008.

JARABO, R.; FUENTE, E.; MONTE, M. C.; SAVASTANO Jr., H.; MUTJE, P.; NEGRO, C. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production, on flocculation, retention, drainage and product properties effect. **Industrial and Crop Products**, v. 39, p. 89–96, 2012.

JORGE, F. C.; PEREIRA, C.; FERREIRA, J. M. F. Wood-cement composites: a review, **Holz Roh Werkst**, v. 62, p. 370–377, 2004.

LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete**, 3 ed. Edward Arnold Ltd, London. 1970. 727p.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal Polymer Environ**, v. 15, p. 25–33, 2007.

LI, Z., **Advanced Cementations Composites**, Advanced Concrete Technology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (USA), 2011.

MADANI, H.; BAGHERI, A.; PARHIZKAR, T. The pozzolanic reactivity of mono dispersed nano-silica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1563–1570, 2012.

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; OLIVEIRA, J. E. de; SAVASTANO Jr., H.; GLENN, G.; TONOLI, G. H. D. Modification of eucalyptus pulp fiber using silane coupling agents with aliphatic side chains of different length. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, n. 6, p. 1273–1280, 2015.

- MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2nd ed. Upper Saddle River New Jersey: Prentice Hall; 2003.
- NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 4th ed. Pearson Education Limited; 2000.
- ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fiber reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 96-108, 2016.
- PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1155–1164, 2005.
- PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; FREZZATTI, L.; SAVASTANO JR., H.; TONOLI, G. H. D. Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals Engineering**, v. 59, p. 101-106, 2014. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.11.007
- PRINS, J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **J Anal Appl Pyrolysis**, v. 77, p. 28–34, 2006.
- QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN, C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 3, p. 539-545, 2007.
- RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINE, J. M.; TONOLI, G. H. D. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424-431, 2014.
- RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINE, J. M.; TONOLI, G. H. D. Biocomposite of cassava starch reinforced with cellulose pulp fibers with deposition of silica (SiO₂) nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-9, 2015.
- RAABE, J.; SANTOS, L. P. dos; DEL MENEZZI, C. H. S.; TONOLI, G. H. D. Effect of nano-silica deposition on cellulose fibers on the initial hydration of the Portland cement. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 3525-3544, 2018.
- RAMACHANDRAN, V. S. Kinetics of hydration of tricalcium silicate in presence of calcium chloride by thermal methods. **Thermochemical Acta**, v. 2, p. 41–55, 1971.
- RUPASINGHE, M.; NICOLAS, R. S.; MENDIS, P.; SOFI, M.; NGO, T. Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste, **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 17-30, 2017.
- SANTOS, S. F.; RODRIGUES, J. A.; TONOLI, G. H. D.; ALMEIDA, A. E. F de S.; SAVASTANO JR., H. Effect of colloidal silica on the mechanical properties of fiber–cement reinforced with cellulosic fibers. **Journal Materials Science**, v. 49, p. 7497–7506, 2014.

SEDANA, D.; PAGNOUX, C.; SMITHA, A.; CHOTARD, T. Mechanical properties of hemp fiber reinforced cement: influence of the fiber/matrix interaction. **J Eur Ceram Soc.**, v. 28, p. 183-192, 2008.

SILVA, D. W.; MENDES, R. F.; FREIRE, C.; VILELA, B.; TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, R. S.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO Jr., H. Cementitious composites reinforced with Kraft pulping waste. **Key Engineering Materials**, v. 668, p. 390-398, 2016.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; KUMAR, R.; MISHRA, G.; SHARMA, U.; SINGH, G.; AHALAWAT, S. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17-37, 2014.

TEIXEIRA, R. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; FIORELLI, J.; SAVASTANO Jr., H.; LAHIR, F. A. R. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibers. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 450-457, 2012.

THIERY, M.; VILLAIN, G.; DANGLA, P.; PLATRET, G. Investigation of the carbonation front shape on cementations materials: effects of the chemical kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1047–1058, 2007.

THOMAS, N. L.; BIRCHALL, J. D. The retarding action of sugars on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p. 830–842, 1983.

TONOLI, G. H. D.; BELGACEM, M. N.; SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; SAVASTANO Jr., H.; LAHR, F. A. R. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibers. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 68–75, 2013.

TONOLI, G. H. D.; FILHO, U. P. R.; SAVASTANO Jr., H.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; LAHR, F. A. R. Cellulose modified fibers in cement based composites. **Composites Part A**, v. 40, p. 2046–53, 2009.

TONOLI, G. H. D.; PIZZO, V. D.; URREA, G.; SANTOS, S. F.; MENDES, L. M.; SANTOS, V. dos; JOHN, V. M.; FRÍAS, M., SAVASTANO Jr., H. Rationalizing the impact of aging on fiber–matrix interface and stability of cement-based composites submitted to carbonation at early ages. **Journal Materials Science**, v. 51, p. 7929–7943, 2016.

TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO Jr., H. Effect of accelerated carbonation on cementations roofing tiles reinforced with lignocellulosic fiber. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 193-201, 2010.

URREA-CEFERINO, G. E.; REMPE, N.; SANTOS, V. dos; SAVASTANO Jr., H. Definition of optimal parameters for supercritical carbonation treatment of vegetable fiber-cement composites at a very early age. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 424–433, 2017.

VAICKLIONIS, G.; VAICKELIONIENE, R. Cement hydration in the presence of wood extractives and pozzolanic mineral additives. **Ceramics**, v. 50, p. 115–122, 2006.

VO, L. T. T.; NAVARD, P. Treatments of plant biomass for cementations building materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 161–176, 2016.

XIE, X.; ZHOU, Z.; JIANG, M.; XU, X.; WANG, Z.; HUI, D. Cellulosic fibers from rice straw and bamboo used as reinforcement of cement-based composites for remarkably improving mechanical properties. **Compos Part B**, v. 78, p. 153-161, 2015.

YOUNG, J. F.; A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 2, p. 415–433, 1972.

ZHANG, M. H.; ISLAM, J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 573–580, 2012.

CAPÍTULO III

Efeito da adição das fibras de polpa celulósica modificada no desempenho de compósitos de fibrocimento produzidos por extrusão

Resumo: O objetivo deste capítulo foi investigar como a adição de diferentes conteúdos de fibras de polpa celulósica modificadas e não modificadas influenciam nas propriedades microestruturais, físicas e mecânicas e na durabilidade de compósitos de fibrocimentos produzidos a partir do processo de extrusão. A modificação das fibras de polpa celulósica foi realizada conforme já descrito no capítulo I e II. Foram produzidos compósitos com diferentes formulações, variando-se o tipo de fibra, não modificada (UMF) e modificada (MF) e conteúdo empregado (1%, 3% e 5%). As propriedades microestruturais dos compósitos foram analisadas a partir de micrografias adquiridas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As propriedades físicas e mecânicas foram tomadas após 28 dias de cura (28_d) e após envelhecimento natural (E_{nat}) e acelerado (E_{accel}). Os resultados indicaram que as fibras modificadas são dispersadas de forma mais eficiente na matriz cimentícia e melhoram a interação fibra-matriz. Adicionalmente, fibras não modificadas tiveram sua dispersão prejudicada em função da sua aglomeração na matriz. As propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de fibrocimento, quando tomados após 28_d e após E_{nat} , foram influenciadas tanto pelo tipo de fibra quanto pelo conteúdo empregado. Após o E_{accel} , apenas o conteúdo de fibras influenciou as propriedades mecânicas avaliadas. A exposição a intempéries naturais causou a redução das propriedades mecânicas, aumento da densidade e diminuição da porosidade aparente e da absorção de água. De modo geral, após 1 ano sob intemperismo natural, fibrocimentos reforçados com MF apresentaram propriedades mecânicas residuais significativamente menores que seus homólogos reforçados com UMF, portanto, com menor durabilidade mecânica. Apesar disso, a integridade estrutural e os desempenhos físicos e mecânicos se mantiveram aceitáveis após o período de exposição, de acordo com normas da área.

Palavras-chave: Material cimentício; Propriedades físicas; Propriedades mecânicas; Extrusora.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem havido um rápido crescimento em pesquisas e inovação na área de compósitos reforçados com fibras naturais. O interesse é garantido devido às vantagens desses materiais em comparação com compósitos de fibra sintética. Adicionalmente, muitos esforços vêm sendo aplicados para aumentar o seu desempenho mecânico e a sua durabilidade para ampliar as capacidades e aplicações desse grupo de materiais (PICKERING et al., 2016).

A utilização de fibras como reforço em compósitos à base de cimento tem como principal finalidade superar a preocupação relacionada à fragilidade dos materiais cimentícios que, naturalmente, possuem baixa resistência à tração e capacidade de deformação. A inclusão de fibras evita a propagação de rachaduras existentes e / ou iniciadas, e aumenta a resistência à fratura dos compósitos (KHAN et al., 2017).

O material, convencionalmente utilizado como reforço em compósitos cimentícios sempre foi o amianto. No entanto, devido a proibição de sua utilização e à tendência mundial de rever e substituir o uso dessa fibra mineral, o desenvolvimento de tecnologias para incorporação de diferentes tipos de fibras em compósitos de fibrocimento, tem sido constante. Fibras metálicas (aço), poliméricas (polipropileno, nylon, poliacrilonitrilo, álcool polivinílico e polietileno) e vegetais (polpa celulósica, juta, sisal, entre outras), são exemplos de fibras utilizadas como alternativas para a produção deste tipo de material.

Embora as fibras metálicas e poliméricas (polipropileno, polietileno, entre outras) proporcionem bom desempenho dos compósitos de fibrocimento, a produção destas fibras requer recursos não renováveis e alto consumo de energia, o que limita suas utilizações do ponto de vista da sustentabilidade. Dessa maneira, as fibras vegetais ganham espaço e destaque, por serem de origem renovável, não prejudiciais à saúde, estão amplamente disponíveis e apresentam custo relativamente menor frente aos demais tipos (VO; NAVARD, 2016; PAKRAVAN et al., 2017).

Explicitamente, há várias fontes de fibras vegetais disponíveis para reforço, tais como algodão, cânhamo, juta, linho, rami, sisal, bagaço, bambu, entre outras (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016), que podem ser adicionadas a matriz cimentícia de duas maneiras, de acordo com sua forma, como macrofibras (não processadas)

ou então como microfibras (processadas industrialmente por meio da polpação química ou mecânica) (CORREIA et al., 2017). As macrofibras, em função de suas características morfológicas e dimensionais, apresentam imensa variabilidade inter e intraespecíficas de suas propriedades (especialmente mecânicas e físicas), o que pode limitar a utilização bem sucedida em compósitos cimentícios, pois dificulta a previsibilidade das propriedades do material produzido (VO; NAVARD, 2016).

Oportunamente, as microfibras (fibras de polpa celulósica, por exemplo) apresentam características e propriedades bem definidas, tendo em vista que sua produção controlada de qualidade, garante que a enorme variabilidade nas propriedades mecânicas e dimensionais, associadas às fibras vegetais não processadas (macrofibras), sejam significativamente reduzidas (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). Além disso, a redução significativa da lignina e das hemiceluloses, permite que as fibras de polpa celulósica apresentem atributos únicos, como maior rugosidade superficial das fibras que pode aumentar a capacidade de adesão entre a fibra e a matriz (CORREIA et al., 2017).

No entanto, ainda existem algumas desvantagens associadas ao uso de fibras de polpa celulósica em compósitos de fibrocimento. A alta sensibilidade à umidade e a instabilidade dimensional, que são potencializadas em função dos processos de polpação e branqueamento, possibilita a aceleração da mineralização pela permeação de hidróxido de cálcio através da parede celular, reduzindo a durabilidade dos compósitos a prazos mais longos, pois tais aspectos prejudicam as propriedades físicas e o desempenho mecânico desse material (MOHR et al., 2005; MOHR et al. 2006b; ARDANUY et al. 2011; KHAN et al., 2017)

Nesse sentido, várias abordagens têm sido exploradas para que estas problemáticas sejam superadas, entre as quais destaca-se o tratamento superficial das fibras, que baseia-se na sua proteção, revestindo-as ou pré-tratando-as para evitar os efeitos destrutivos da alcalinidade do cimento (VO; NAVARD, 2016). Com o advento da nanotecnologia, a deposição de nanopartículas sobre a superfície das fibras, pode ser uma alternativa interessante para minimizar os efeitos adversos sofridos pelas fibras neste tipo de compósitos. Tessaro et al. (2015) modificaram fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp., mediante deposição de nanopartículas de sílica e observaram que os compósitos de fibrocimentos reforçados com as fibras modificadas (após 28 dias de cura) apresentaram menor percentual de porosidade

aparente, menor absorção de água e melhores propriedades mecânicas frente a compósitos reforçados com fibras não modificadas.

Concomitantemente, ainda são escassos os estudos que utilizam fibras de polpa celulósica modificadas com nanopartículas inorgânicas para produção de compósitos de fibrocimento, que visem avaliar o seu desempenho após exposição ao intemperismo (natural ou artificial). Adicionalmente, estudos recentes têm indicado que o processo de extrusão pode ser uma alternativa econômica para produzir elementos construtivos com características mecânicas e físicas similares, ou até mesmo superiores, aos oriundos por outros processos (ZHOU et al., 2012; TEIXEIRA et al., 2012; LU et al., 2015; SILVA et al., 2016). Entretanto, ainda são necessárias pesquisas para elucidar os aspectos fundamentais sobre as variáveis do processo de extrusão e a durabilidade dos produtos extrudados obtidos (FONSECA et al., 2016).

Por esses motivos expostos, este capítulo teve como objetivo investigar como a adição de diferentes conteúdos de fibras de polpa celulósica modificadas e não modificadas influenciam nas propriedades microestruturais, físicas, mecânicas e na durabilidade de compósitos de fibrocimentos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para o processamento e confecção dos compósitos de fibrocimento foram: (i) cimento “Portland” CPV ARI (NBR 5733) e calcário moído (*filler*), já caracterizados no Capítulo II, formaram a matriz cimentícia; (ii) fibras de polpa celulósica não modificadas (UMF) e modificadas (MF), formaram o reforço dos compósitos; (iii) hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), modificador reológico e poliéster carboxilado (ADVA¹⁷⁵) surfactante, utilizados como materiais aditivos para favorecer o comportamento pseudoplástico das argamassas e viabilizar o processo de extrusão; e, (iv) água destilada, utilizada para hidratação dos compósitos.

A descrição do processo de modificação das fibras de polpa celulósica e sua caracterização já foram descritos no capítulo I e II da presente tese.

2.1. Preparação dos compósitos de fibrocimento

Os compósitos de fibrocimento foram produzidos e moldados em extrusora monorosca de laboratório, da marca Verdés, modelo 051, com velocidade de rosca

de aproximadamente 25 rpm, pertencente ao Laboratório de Nanotecnologia Florestal do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras. A mistura foi passada duas vezes na extrusora com intuito de melhor homogeneizar a argamassa e orientar as fibras no sentido da extrusão. Placas de fibrocimento com dimensões nominais de 200 mm de comprimento, 28 mm de largura e 18 mm de espessura foram preparadas pela extrusora, nomeadamente chamadas de corpos de provas. As composições das misturas utilizadas para produção dos compósitos estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. *Formulações dos compósitos de fibrocimento produzidos.*

Tratamento	Cimento	Calcário	UMF	MF	Água *
	----- % em massa -----				
Controle	70,0	30,0	0,0	0,0	34,0
UMF_{1%}	69,3	29,7	1,0	0,0	34,0
MF_{1%}	69,3	29,7	0,0	1,0	34,0
UMF_{3%}	67,9	29,1	3,0	0,0	42,0
MF_{3%}	67,9	29,1	0,0	3,0	42,0
UMF_{5%}	66,5	28,5	5,0	0,0	49,0
MF_{5%}	66,5	28,5	0,0	5,0	49,0

*Percentual em relação a massa do cimento

Foram adicionados 1% de aditivos (HPMC e ADVA) a cada formulação produzida. A formulação da matriz (cimento + calcário) dos compósitos de fibrocimento foi baseada em estudos anteriores (FONSECA et al., 2016; FARRAPO et al., 2017). Conteúdos superiores a 5% de fibras de polpa celulósica adicionadas a misturadas a matriz cimentícia, prejudicam o processo de moldagem por extrusão, prejudicando as propriedades dos compósitos de fibrocimento.

Antes do processo de extrusão e da mistura dos componentes, as fibras de polpa celulósica (UMF e MF) foram dispersas em água destilada por agitador mecânico por 2 h, o excesso de água foi retirado e a quantidade de água retida nas fibras foi determinada. O teor de água retido nas fibras foi considerado como parte da água da mistura. Feito isso, os componentes secos da mistura, tais como, cimento, calcário e HPMC foram misturados em batedeira planetária (~140 rpm) durante 2 min;

em seguida, a polpa celulósica (previamente umedecida, como relatado acima), ADVA e água foram adicionados, permanecendo em rotação (~285 rpm) até completa homogeneização da mistura formada (~10 min). Finalmente, de posse da mistura, os compósitos de fibrocimento foram extrudados.

Após a moldagem, os corpos de provas produzidos foram armazenados em sacos plásticos selados cujo ambiente interno foi saturado de umidade. A cura aconteceu em temperatura ambiente por um período de 28 dias. Foram preparados 18 corpos de provas para cada formulação, sendo 7 destinados para caracterização de suas propriedades após 28 dias de cura, 7 para caracterização após envelhecimento natural e 4 após envelhecimento acelerado. Na Figura 3.1 estão indicadas as etapas da produção, cura, envelhecimento (natural e acelerado) e caracterização dos compósitos de fibrocimento extrudados.



Figura 3.1. Fluxograma com as etapas de: I) produção (a) desagregação das fibras de polpa celulósica (UMF e MF), (b) mistura dos componentes do compósito em bateadeira planetária, (c) mistura pronta para ser extrudada, (d) processo de extrusão

e moldagem dos corpos de provas; II) cura por 28 dias (e) corpos de provas acondicionados em ambiente saturado (sacos plásticos lacrados); III) processos de envelhecimento (f) bancada inclinada (45°) posicionada para o norte verdadeiro e (g) câmara de ensaio de intemperismo acelerado, ambas portando corpos de prova de compósitos de fibrocimento.

2.2. Caracterização dos compósitos de fibrocimento

Os compósitos de fibrocimentos produzidos foram caracterizados, quanto as suas propriedades físicas e mecânicas, e ocorreram após 28 dias de cura (28_d) e após envelhecimento natural (E_{nat}) e acelerado (E_{acel}). A caracterização microestrutural foi realizada em amostras retiradas dos corpos de provas fraturados após o ensaio mecânico após 28 dias de cura.

2.2.1. Propriedades microestruturais

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada para a caracterização microestrutural dos compósitos de fibrocimento após 28_d . Foram retiradas amostras da superfície de ruptura dos corpos de provas ensaiados por flexão estática. As micrografias de MEV foram obtidas em um equipamento modelo JMS 7001F (JEOL®), operado a uma potência de 15 kV, utilizando um detector de elétrons secundários (SE), de posse do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (IB-UnB). Amostras da superfície de ruptura dos fibrocimentos foram previamente revestidas com uma fina camada de ouro, seguindo metodologia estabelecida pelo Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (LMM/IB-UnB). O objetivo desta avaliação foi verificar a distribuição e dispersão das fibras de polpa celulósica no compósito, e a interface entre a matriz cimentícia e as fibras de polpa celulósica.

2.2.2. Envelhecimento natural e acelerado

Com a intenção de avaliar o desempenho, quanto as suas propriedades, antes e após exposição a intempéries naturais e intempéries produzidas em equipamento

laboratorial, os compósitos produzidos foram submetidos ao envelhecimento natural e acelerado.

Para o envelhecimento natural, os corpos de provas foram acondicionados em ambiente natural, sob uma bancada com inclinação de 45° (em relação a superfície do terreno), com as faces expostas às intempéries (Figura 3.1f) e voltadas para o norte verdadeiro, conforme determinado pela norma ASTM G7-M13 (ASTM, 2013). O período de exposição foi de 1 ano (de setembro de 2017 a setembro de 2018). A bancada foi montada na Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília (FT-UnB), em Brasília (DF), Brasil, a uma altitude de 1170 m ao nível do mar, com temperatura média no período de 21,3 °C e umidade relativa média de 64,2%.

Concomitantemente, o envelhecimento acelerado foi executado em uma câmara de ensaio de intemperismo acelerado da marca EQUILAM, série EQUV-RC (Figura 3.1g), do Laboratório de Nanotecnologia Florestal do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras. Neste equipamento, ciclos de exposição, simulando a irradiação solar, chuva e orvalho, foram programados com a finalidade de simular eventual degradação dos compósitos pela exposição prolongada às intempéries naturais. O ciclo de envelhecimento acelerado foi estabelecido e adaptado da norma ASTM G154-6 (ASTM, 2006) utilizada para materiais de cobertura (ensaio tipo 5). Foram executados um total de 25 ciclos, sendo que cada ciclo correspondeu a 24 h de exposição a seguinte ordem sequencial de intempéries:

- i) 19:30 h de irradiação em lâmpada UV-B 313, com $0,62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ de potência de irradiação e temperatura de 80 °C;
- ii) 0:15 h de spray d'água, concomitantemente a irradiação de UV-B 313, com $0,62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ de potência de irradiação e temperatura de 25 °C;
- iii) 4:00 h de condensação de vapor d'água com temperatura de 50 °C; e,
- iv) 0:15 h de spray d'água a 25°C.

O número total de ciclos foi estabelecido com base em estudos preliminares não-destrutivos por meio da análise das frequências naturais de vibração flexural utilizando o equipamento Sonelastic® (ATCP), que detectaram significativa modificação das propriedades mecânicas dinâmicas dos compósitos de fibrocimento produzidos após 25 ciclos. Após os envelhecimentos natural e acelerado, os corpos de provas foram caracterizados quanto as propriedades físicas e mecânicas.

2.2.3. Propriedades físicas e mecânicas

Os compósitos de fibrocimento foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas de densidade seca (D_{bd} – Eq. 3.1) e saturada (D_{bw} – Eq. 3.2), absorção de água (W_a – Eq. 3.3) e porosidade aparente (P_a – Eq. 3.4). Para a estimativa dessas propriedades, inicialmente os corpos de provas foram secos em uma estufa com circulação forçada de ar (105 ± 5 °C, por ~ 24 h) e, posteriormente, pesados para determinação da massa seca (M_s , em g); em seguida, os corpos de provas foram submersos em água destilada, a temperatura ambiente, por um período de 48 h e, posteriormente, determinou-se a massa imersa M_i , em g (com a amostra dentro da água), e a massa úmida M_u , em g (retirando a amostra da água e enxugando levemente sua superfície para retirada do excesso de água), de cada corpo de prova. Os procedimentos adotados para o cálculo e estimativa das propriedades físicas seguiram as especificações da norma ASTM C948-81 (ASTM, 2016). As equações utilizadas estão descritas a seguir:

$$D_{bd} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$D_{bw} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{M_u}{M_u - M_i} \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$W_a (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$P_a (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s - M_i} \times 100 \quad \text{Eq. 3.4}$$

Após os testes físicos, os corpos de prova, na condição saturada, foram submetidos a ensaios de flexão estática para caracterização de suas propriedades mecânicas. Os testes mecânicos foram executados em uma máquina de testes universal da marca EMIC Série 30.000, equipada com célula de carga de 50 kN. Uma configuração com quatro pontos (vão inferior igual a 150 mm) e velocidade de ensaio de $0,21 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ foram empregados na determinação dos valores de módulo de ruptura (MOR – Eq. 3.5), módulo de elasticidade (MOE – Eq. 3.6) e de tensão no limite de proporcionalidade (LOP – Eq. 3.7). Os procedimentos adotados para realização

dos ensaios mecânicos se basearam e foram adaptados dos procedimentos descritos por RILEM (1984). As fórmulas para os cálculos de MOR, MOE e LOP seguiram as especificações da norma ASTM D198 (ASTM, 2000), conforme apresentadas a seguir:

$$MOR = \frac{3P_{max} \cdot a}{b \cdot h^2} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$MOE = \frac{P' \cdot a}{4b \cdot h^3 \cdot \Delta} \cdot (3L^2 - 4a^2) \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$LOP = \frac{3P' \cdot a}{b \cdot h^2} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Onde P_{max} é a força máxima, em N; a é a distância do apoio até o ponto de carga mais próximo, em mm; b é a largura do corpo de prova, em mm; h é a espessura do corpo de prova, em mm; P' é a força no limite de proporcional, em N; Δ é a flecha obtida dentro do regime elástico; L é a distância entre os apoios (vão livre), em mm.

2.2.4. Análise estatística

A fim de averiguar se a adição de fibras à matriz cimentícia causou efeito significativo nas propriedades avaliadas, realizou-se comparações dos resultados médios entre as amostras controle (sem fibras) e as diferentes formulações testadas (comparações par a par), pelo teste de média Dunnett, a 5% de significância. As amostras controle, da mesma maneira que as formulações com fibras, também sofreram envelhecimento natural e acelerado, a fim de realizar o teste Dunnett para cada situação de ensaio.

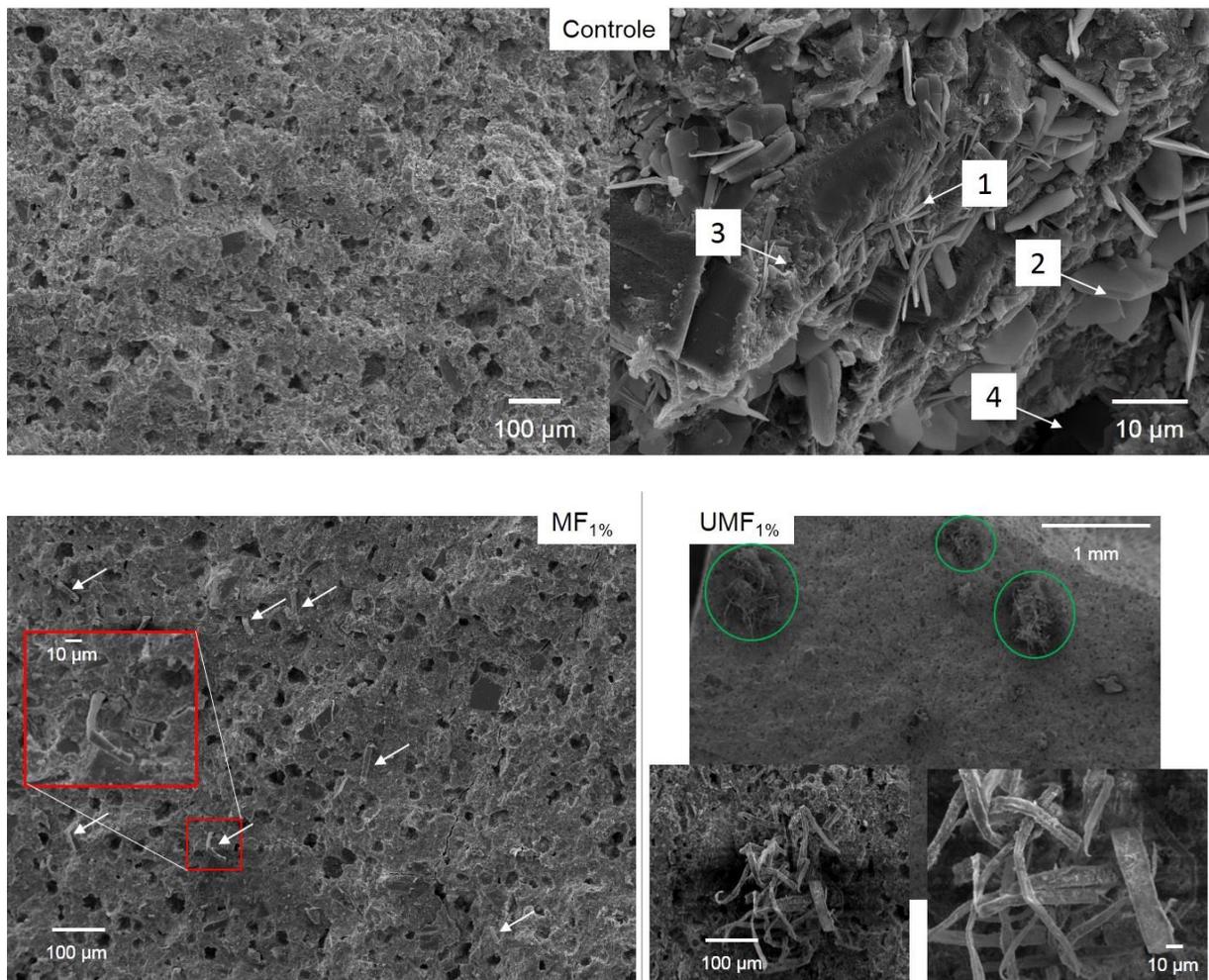
Para os ensaios físicos e mecânicos foram avaliadas a variabilidade da D_{bd} , D_{bw} , W_a , P_a , MOR, MOE e LOP por meio do delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial. Os fatores avaliados foram tipo de fibras com dois níveis (UMF e MF) e conteúdo de fibras com três níveis (1%, 3% e 5%). Para o fator conteúdo de fibras e interações detectadas como significativas pelo teste de F ($p > 0,05$) foram realizadas comparações de médias pelo teste Tukey, a 5% de significância ($p < 0,05$). As análises foram feitas com base nos resultados das variáveis tomados após 28_d e

após o E_{nat} (pelo período de 1 ano) e E_{acel} (25 ciclos) dos compósitos de fibrocimento produzidos. Para análise estatística dos resultados utilizou-se o software SPSS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Propriedades microestruturais dos compósitos produzidos

A Figura 3.2 mostra as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tomadas após 28_d, da superfície fraturada dos compósitos reforçados com UMF e MF e da amostra controle (sem fibras), destacando microestruturas que diferenciem os compósitos em função da adição, do tipo e do conteúdo de fibras de polpa celulósica.



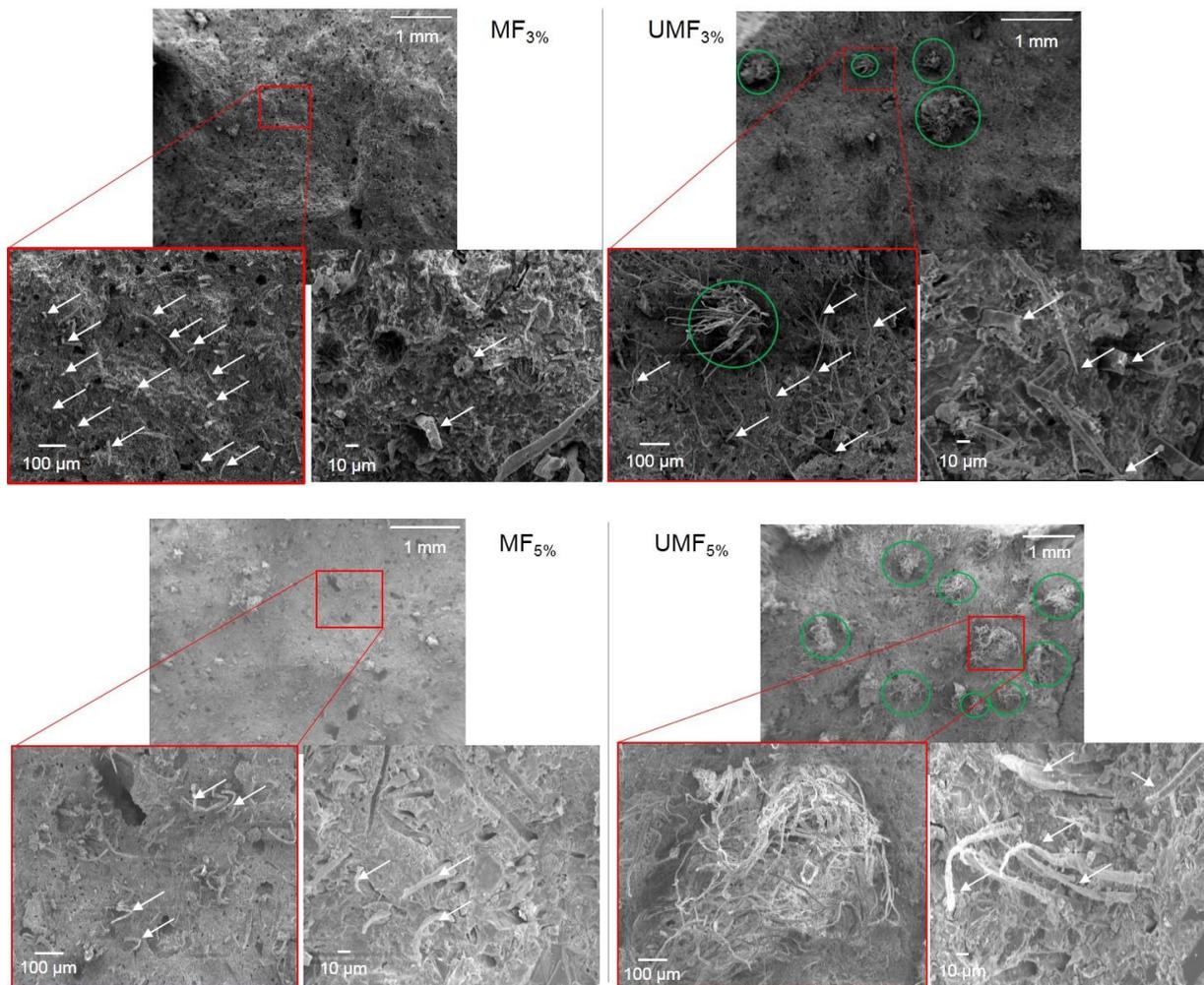


Figura 3.2. Micrografias de MEV obtidas a partir da superfície de fratura das amostras dos compósitos submetidas ao ensaio mecânico, tomados após 28d.

A partir da análise das micrografias (Figura 3.2), observa-se que amostra controle apresentou uma superfície de fratura com expressiva porosidade. Além disso, quando a imagem foi aproximada, pode-se observar as diferentes fases de hidratação do cimento, com destaque para etringita (controle, seta 1), compostos de Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio – controle, seta 2) e agregações de partículas de C-S-H (silicato de cálcio hidratado – controle, seta 3) e aos espaços contidos entre as fases (controle, seta 4) (METHA; MONTEIRO, 2006).

Quando fibras foram adicionadas à matriz cimentícia nota-se diferenças entre as microestruturas dos compósitos, especialmente entre aqueles contendo MF e os contendo UMF e, conseqüentemente em relação ao controle (sem fibras). A modificação com nano-sílica proporcionou distribuição mais uniforme das fibras e também fibras menos aglomeradas, ou seja, mais dispersas na matriz cimentícia

(Figura 3.2, destacado pelas setas para compósitos MF), independentemente do conteúdo de fibras utilizado (1%, 3% ou 5%), o que contribuiu para uma transferência de tensão mais eficiente da matriz para as fibras na solicitação do estresse, resultando em propriedades físicas e mecânicas melhoradas (ZHOU et al., 2016). A melhor dispersão das MF na matriz cimentícia foi causada pela diminuição dos grupos de OH (hidroxilas) livres na superfície das fibras em função da deposição de partículas de nano-sílicas (RAABE et al. 2014), que as tornam menos aglomeradas quando secas.

Contrariamente, nos compósitos reforçados com UMF, pode ser observado alto grau de aglomerações de fibras (Figura 3.2, destacado pelos círculos em cor verde), proporcionada pela agregação das fibras que possuem elevado número de grupos hidroxílicos na superfície. Nota-se ainda, que a frequência de aglomerações é proporcional ao aumento do conteúdo de fibras adicionado aos compósitos. Isso indica que conteúdos crescentes de UMF provoca aumento potencial de aglomerações. Segundo Mohr et al. (2006a), um obstáculo ao uso prático das fibras de polpa celulósica é a sua fraca dispersão em materiais à base de cimento Portland. Logo, a modificação das fibras com nano-sílica pode ser uma alternativa para superar essa problemática.

Adicionalmente, observa-se a predominância do arrancamento de longos e aglomerados filamentos de fibras em detrimento da fratura dos compósitos reforçados com UMF. De modo diferente, os compósitos reforçados com fibras modificadas (Figura 3.2, MF_{1%}, MF_{3%} e MF_{5%}), apresentaram predominância de rompimento das fibras, antes que o arrancamento desejável pudesse ocorrer, com a possível resultante de baixa energia absorvida no estágio de pós-fissuração do compósito (SAVASTANO JR., 2000).

Além disso, diferenças morfológicas entre os tipos de fibras (UMF e MF) após os compósitos terem sofrido fratura, foram observadas. As UMF apresentaram estrutura no formato de fita (achatadas), de comprimentos supostamente maiores (quando comparadas as MF) e com extremidades afiladas. Já as MF, de um modo geral, apresentaram estrutura no formato mais circular, de comprimento predominantemente menor e com extremidades claramente rompidas.

De acordo com Soroushian e Marikunte (1992), fibras com excessiva ligação com a matriz tendem a romper ao invés de serem arrancadas da superfície de fratura dos compósitos. A boa interação entre as MF e a matriz cimentícia pode ser explicada pela presença de nano-sílica na superfície dessas fibras, que além de estabelecer

maior rugosidade superficial, permitindo melhor ancoramento mecânico (CORREIA et al., 2017), que podem ter reagido com as fases de hidratação do cimento, especialmente com cristais de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) (QING et al., 2007; ZHANG; ISLAM, 2012) formando, assim, ligações entre as fibras a matriz cimentícia. Isso indica que a modificação além de ter auxiliado na melhora da dispersão e distribuição das fibras, possibilitou uma melhor interação das fibras com a matriz cimentícia, permitindo que elas façam contato íntimo com as partículas circundantes.

Maida et al. (2018), investigando os efeitos de um tratamento superficial de fibra sintéticas com nano-sílica, realizado com o método sol-gel, sobre o comportamento pós-fissuração do concreto, observaram que as fibras modificadas apresentaram uma forte interação com a matriz cimentícia, atribuindo este fato a presença de nanopartículas sobre a superfície das fibras.

Segundo Zhou et al. (2016), as propriedades e o desempenho dos compósitos dependem de três parâmetros principais: matriz, reforço e interface. A região de interface entre a fibra e a matriz foi reconhecida por desempenhar um papel predominante no controle do comportamento global do material. Ainda segundo os autores, a região de interface controla a transferência de tensão entre a fibra e a matriz e depende principalmente do nível de adesão interfacial.

Diante disso, a existência de uma distinta microestrutura entre os diferentes compósitos produzidos pode proporcionar igual distinção de propriedades entre eles, especialmente físicas e mecânicas.

3.2. Propriedades físicas dos compósitos

O efeito da adição de fibras à matriz cimentícia foi inicialmente avaliado aplicando-se o teste Dunnett, que comparou os valores médios das propriedades físicas de cada formulação de fibrocimento com a média das amostras controle, tomados após 28 dias de cura (28_d) e após envelhecimento natural (E_{nat}) e acelerado (E_{ace}). Os resultados que apresentaram diferenças significativas e não significativas, dessa comparação, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Resultados das diferenças significativas (s) e não significativas (n.s.), obtidos pelo teste Dunnett (par a par) considerando as propriedades físicas obtidas após 28_d e após E_{nat} e E_{acel}, comparando com controle.

Siglas	28 _d				E _{nat}				E _{acel}			
	D _{bd}	D _{bw}	W _a	P _a	D _{bd}	D _{bw}	W _a	P _a	D _{bd}	D _{bw}	W _a	P _a
UMF _{1%}	s ↓	s ↓	s ↑	s ↑	s ↓	s ↓	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
MF _{1%}	s ↓	s ↓	s ↑	s ↑	s ↓	s ↓	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
UMF _{3%}	s ↓	s ↓	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	s ↑	n.s.
MF _{3%}	s ↓	s ↓	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
UMF _{5%}	s ↓	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	s ↓	n.s.	s ↑	s ↑
MF _{5%}	s ↓	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	s ↑	s ↑	s ↑

A diferença significativa (s) entre as respectivas formulações e o controle pode ter reduzido (↓) ou aumentado (↑) as propriedades físicas dos compósitos produzidos. Legenda: D_{bd} = densidade seca; D_{bw} = densidade úmida; W_a = absorção de água; P_a = porosidade aparente; 28_d = propriedades tomadas após 28 dias de cura; E_{nat} = propriedades tomadas após envelhecimento natural; E_{acel} = propriedades tomadas após envelhecimento acelerado.

Nota-se que as propriedades físicas tomadas após 28_d, para todas as formulações produzidas apresentaram diferenças significativas em comparação a amostra controle (sem fibras). Verifica-se ainda, que a adição de fibras à matriz cimentícia foi capaz de reduzir (↓) a densidade seca (D_{bd}) e densidade úmida (D_{bw}), independentemente do tipo e do conteúdo de fibras utilizados, com exceção da D_{bw} dos compósitos contendo 5% de fibras.

Entretanto, a absorção de água (W_a) e a porosidade aparente (P_a) dos compósitos foram aumentados (↑) em virtude da adição das fibras, uma vez que apresentaram diferença significativa (s) em relação ao controle. Esse comportamento já era esperado, pois além das fibras apresentarem características e propriedades distintas (menor massa específica e maior capacidade de absorção de água) em relação aos demais componentes da matriz, refletindo diretamente na alteração das propriedades físicas dos compósitos, estas propriedades possuem inter-relação inversamente proporcional, conforme relatado em outros trabalhos (SAVASTANO JR., 2000; ROMA JR. et al., 2008).

Todavia, quando os compósitos produzidos foram submetidos ao envelhecimento natural (E_{nat}) e acelerado (E_{acel}) percebe-se claramente uma alteração no comportamento das suas propriedades físicas em relação a amostra controle e em

relação as propriedades tomadas após 28_d. No geral, isso ocorreu em virtude do intemperismo ter proporcionado alterações mais pronunciadas nas amostras contendo fibras (1% e 3%), especialmente para as propriedades de W_a e P_a . Esse comportamento pode estar associado a alteração significativa da D_{bd} e D_{bw} após os envelhecimentos, em especial para os compósitos contendo 3% de fibras. Entretanto, os compósitos contendo 5% de fibras não sofreram grandes alterações quanto ao comportamento de suas propriedades físicas, com exceção da D_{bd} que foi aumentada.

No geral, com base nos resultados apresentados na Tabela 3.2, pode-se afirmar que a adição de fibras alterou consideravelmente as propriedades físicas dos compósitos em relação ao controle (sem fibras) quando tomados após 28 dias de cura e que após o E_{nat} e E_{acel} , tais propriedades também são alteradas, especialmente a W_a e a P_a dos compósitos com até 3% de fibras.

Embora os resultados apresentados na Tabela 3.2 expressem a influência da adição de fibras na matriz cimentícia, os mesmos não são suficientes para indicar qual o efeito dos tipos e conteúdo de fibras utilizados e se estes fatores interagem quando as propriedades físicas são estudadas. Para tanto, realizou-se análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância. Tal análise permitiu identificar a presença de interação entre os fatores (tipo de fibras vs. conteúdo de fibras) para todas as propriedades físicas tomados após 28_d e após E_{nat} . Explicitamente, para o E_{acel} foi detectado apenas variabilidade significativa dos dados entre os níveis de cada fator, não havendo interação entre os fatores. Neste último caso, a variabilidade para o fator conteúdo de fibras foi observado para todas as propriedades físicas (D_{bd} , D_{bw} , W_a e P_a) e, para o fator tipo de fibra, apenas para a propriedade D_{bw} (densidade úmida) não foi detectado diferença significativa ao nível de 5% de significância.

A interação entre os fatores corresponde à diferença de comportamento de um fator (no caso, tipo de fibras) nos diferentes níveis do outro fator (conteúdo de fibras) considerando as propriedades de interesse. No entanto, embora a ANOVA tenha detectado interação entre os fatores (conforme mencionado acima), o comportamento das propriedades físicas para os dois níveis do fator tipo de fibra é semelhante. Assim, são apresentados apenas os efeitos da variabilidade dentro de cada fator para cada situação de avaliação, ou seja, o efeito da modificação e do conteúdo de fibras para as propriedades tomadas após 28_d e após E_{nat} e E_{acel} , como segue:

3.2.1. Propriedades físicas tomadas após 28_d

A Tabela 3.3 apresenta os resultados da variabilidade das propriedades físicas dentro de cada fator avaliado e a interação entre eles (tipo de fibra v.s. conteúdo de fibras).

Tabela 3.3. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades físicas de cada nível dentro de cada fator e de todas as formulações testadas, tomadas após 28_d.

Tipo de fibra	D_{bd} (g.cm ⁻³)	D_{bw} (g.cm ⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
UMF	1,75 \pm 0,02 a	2,06 \pm 0,06 a	18,0 \pm 3,1 b	31,4 \pm 5,4 b
MF	1,72 \pm 0,02 b	2,04 \pm 0,05 b	18,5 \pm 3,6 a	31,9 \pm 6,0 a
Conteúdo de fibras (%)	D_{bd} (g.cm ⁻³)	D_{bw} (g.cm ⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
1	1,76 \pm 0,01 a	2,00 \pm 0,01 c	14,2 \pm 0,2 c	25,0 \pm 0,3 c
3	1,71 \pm 0,01 c	2,03 \pm 0,01 b	18,3 \pm 0,2 b	31,3 \pm 0,4 b
5	1,74 \pm 0,02 b	2,12 \pm 0,02 a	22,3 \pm 0,8 a	38,7 \pm 1,0 a
Formulações	D_{bd} (g.cm ⁻³)	D_{bw} (g.cm ⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
UMF _{1%}	1,76 \pm 0,01 a	2,01 \pm 0,01 c	14,2 \pm 0,2 c	25,0 \pm 0,2 c
UMF _{3%}	1,72 \pm 0,01 b	2,04 \pm 0,01 b	18,2 \pm 0,3 b	31,4 \pm 0,5 b
UMF _{5%}	1,76 \pm 0,02 a	2,13 \pm 0,02 a	21,5 \pm 0,4 a	37,9 \pm 0,6 a
MF _{1%}	1,75 \pm 0,01 A	2,00 \pm 0,01 C	14,3 \pm 0,2 C	25,0 \pm 0,3 C
MF _{3%}	1,70 \pm 0,01 C	2,02 \pm 0,01 B	18,3 \pm 0,8 B	31,2 \pm 0,2 B
MF _{5%}	1,71 \pm 0,01 B	2,11 \pm 0,01 A	23,0 \pm 0,4 A	39,4 \pm 0,5 A

*O desvio padrão foi calculado com base nas médias dos níveis de cada fator quando estes foram calculados isoladamente.

Médias seguidas de mesma letra (minúscula ou maiúscula) na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pela análise de variância para o fator tipo de fibras e pelo teste Tukey a 5% de significância para os demais.

Legenda: D_{bd} = densidade seca; D_{bw} = densidade úmida; W_a = absorção de água; P_a = porosidade aparente.

Observando os dados para o fator tipo de fibra (Tabela 3.3), verifica-se que houve efeito significativo da modificação sobre as propriedades físicas dos compósitos quando tomados após 28_d. Quando observa-se os dados para o fator conteúdo de fibras, percebe-se que os diferentes níveis deste fator proporcionaram propriedades

físicas distintas entre eles. Isso indica um efeito significativo do tipo e do conteúdo de fibras aplicado como reforço nos compósitos de fibrocimento.

Pode-se observar ainda, que os compósitos contendo 1% e 5% de UMF foram os que apresentaram maiores valores médios de densidade seca ($D_{bd} = 1,76 \text{ g.cm}^{-3}$) diferindo significativamente do compósito contendo 3% de UMF ($1,72 \text{ g.cm}^{-3}$). Adicionalmente, observa-se que os compósitos contendo MF apresentaram diferença significativa para os três diferentes conteúdos de fibras utilizados. Neste caso, o maior resultado de densidade seca (D_{bd}) foi alcançado pelo compósito contendo 1% de fibras, seguido pelo de 5% e 3%, cujo valores foram de 1,75, 1,71 e $1,706 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente. Percebe-se que os menores valores médios de D_{bd} foram registrados quando 3% de fibras foram utilizadas, independentemente do tipo de fibra.

Nota-se ainda, que as adições crescentes de fibras (1%, 3% e 5%) aumentaram gradativamente os valores médios das propriedades de D_{bw} , W_a e P_a , sendo significativa a diferença entre os diferentes conteúdos de fibras testados. Este fato está ligado ao acréscimo de espaços vazios no momento da extrusão proporcionado pelas adições crescentes de fibras, enquanto que menores conteúdos tendem a produzir materiais mais compactos, de maior densidade e, conseqüentemente de menor porosidade e absorção de água (TONOLI et al. 2010).

Explicitamente, verifica-se ainda, que a adição de fibras modificadas (MF) tende a tornar os compósitos de fibrocimento menos densos quando comparados com os compósitos reforçados com fibras não modificadas (UMF). Isso é justificado pela menor densidade real apresentada pelas MF ($1,02 \pm 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$) em relação as UMF ($1,53 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$), conforme relatado no Capítulo 2 da presente tese. Além disso, a melhor dispersão das MF e a aglomeração das UMF durante o processo de extrusão dos compósitos de fibrocimento (Figura 3.2), pode ter influenciado nos resultados de densidade seca e úmida, tomadas após 28 dias de cura.

Embora a interação entre os fatores tenha sido significativa pela análise de variância, isso ficou pouco explícito ao observar os valores médios das formulações descritas na Tabela 3.3. Isso possivelmente esteja associado ao comportamento semelhante entre os dois tipos de fibras avaliados (UMF e MF) quando as propriedades físicas foram tomadas após 28 dias de cura.

3.2.2. Propriedades física tomadas após E_{nat}

Os compósitos de fibrocimento preparados, quando submetidos ao envelhecimento natural (E_{nat}), apresentaram expressiva alteração de suas propriedades físicas quando comparados as propriedades tomadas após 28 d . Os resultados da variabilidade das propriedades físicas dentro de cada fator avaliado e da interação entre eles (tipo de fibra v.s. conteúdo de fibras), são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades físicas de cada nível dentro de cada fator e de todas as formulações testadas, tomadas após E_{nat} .

Tipo de Fibra	D_{bd} (g.cm⁻³)	D_{bw} (g.cm⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
UMF	2,03 \pm 0,04 b	2,14 \pm 0,07 b	5,59 \pm 1,5 a	11,37 \pm 3,3 a
MF	2,04 \pm 0,06 a	2,15 \pm 0,08 a	5,28 \pm 1,1 b	10,83 \pm 2,6 b
Conteúdo de Fibras (%)	D_{bd} (g.cm⁻³)	D_{bw} (g.cm⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
1	1,97 \pm 0,02 c	2,06 \pm 0,01 c	4,4 \pm 0,3 b	8,7 \pm 0,5 c
3	2,04 \pm 0,01 b	2,14 \pm 0,01 b	4,7 \pm 0,2 b	9,7 \pm 0,5 b
5	2,08 \pm 0,03 a	2,24 \pm 0,02 a	7,2 \pm 0,8 a	14,0 \pm 1,5 a
Formulações	D_{bd} (g.cm⁻³)	D_{bw} (g.cm⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
UMF_{1%}	1,98 \pm 0,01 c	2,06 \pm 0,01 c	4,2 \pm 0,2 c	8,4 \pm 0,3 c
UMF_{3%}	2,04 \pm 0,01 b	2,14 \pm 0,01 b	4,9 \pm 0,2 b	10,0 \pm 0,4 b
UMF_{5%}	2,06 \pm 0,03 a	2,22 \pm 0,02 a	7,6 \pm 0,8 a	15,7 \pm 1,4 a
MF_{1%}	1,96 \pm 0,02 C	2,05 \pm 0,02 C	4,5 \pm 0,3 B	8,9 \pm 0,5 B
MF_{3%}	2,05 \pm 0,02 B	2,15 \pm 0,02 B	4,5 \pm 0,1 B	9,3 \pm 0,2 B
MF_{5%}	2,11 \pm 0,03 A	2,25 \pm 0,02 A	6,8 \pm 0,7 A	14,3 \pm 1,3 A

* O desvio padrão foi calculado com base nas médias dos níveis de cada fator quando estes foram calculados isoladamente.

Médias seguidas de mesma letra (minúscula ou maiúscula) na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pela análise de variância (para o fator tipo de fibras) e pelo teste Tukey a 5% de significância para os demais.

Legenda: D_{bd} = densidade seca; D_{bw} = densidade úmida; W_a = absorção de água; P_a = porosidade aparente.

Ao observar os dados para o fator tipo de fibra (Tabela 3.4), verifica-se um efeito significativo da modificação sobre as propriedades físicas dos compósitos quando tomados após E_{nat} . Quando observa-se os dados para o fator conteúdo de

fibras, percebe-se que os diferentes níveis deste fator proporcionaram propriedades físicas distintas entre eles. Isso indica um efeito significativo do tipo e do conteúdo de fibras aplicado como reforço nos compósitos de fibrocimento mesmo após o envelhecimento natural, ficando claro que a modificação das fibras auxilia na redução da W_a e da P_a .

Adicionalmente, a interação entre os fatores foi claramente observada para as propriedades W_a e P_a , tendo em vista que o comportamento dos compósitos para essas propriedades físicas foi significativamente diferente entre os diferentes níveis avaliados. Nota-se que após o E_{nat} os compósitos apresentaram valores de densidade seca (D_{bd}) e úmida (D_{bw}) significativamente diferentes para os diferentes conteúdos de fibras presentes nas amostras, para ambos os tipos de fibras utilizados (UMF e MF). Entretanto, verifica-se que compósitos reforçados com MF, contendo percentuais superiores a 1% de fibras, apresentam densidades maiores em relação aos compósitos com UMF. Além disso, percebe-se que os compósitos com maior percentual de fibras (5%) apresentaram os maiores valores médios de densidade após o E_{nat} .

As altas porosidade aparente e absorção de água dos compósitos (conforme observado após 28 dias de cura), parece ter facilitado a carbonatação natural do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) disponível como produto de hidratação, formando carbonato de cálcio (CaCO_3 , composto mais denso) o que alterou substancialmente a densidade dos compósitos, especialmente aqueles com 5% de fibras, após exposição às intempéries naturais (TAYLOR, 1997; ALMEIDA et al., 2013). Isso comprova a forte inter-relação entre as propriedades físicas dos compósitos (conforme já mencionado na seção anterior) e seus valores são decorrentes da microestrutura e dos compostos produzidos no decorrer da hidratação da matriz cimentícia (ALMEIDA et al., 2013).

Para as propriedades de W_a e de P_a observa-se que os maiores valores médios foram registrados para os compósitos reforçados com UMF, com exceção ao conteúdo de 1%. Esse fato pode estar associado a degradação mais acentuada das fibras não modificadas (UMF) no ambiente alcalino do cimento Portland (GRAM, 1988) ou mesmo devido a maior instabilidade dimensional das fibras não modificadas que durante o envelhecimento natural podem ter sofrido descolamento, atribuído ao seu encolhimento na matriz de cimento (MOHR et al., 2005).

Além disso, o efeito dos diferentes conteúdos de fibras sobre W_a e P_a foi menos pronunciado entre os materiais contendo MF, uma vez que os compósitos com 1 e 3%

de fibras não apresentaram diferença estatística entre si. Isso é substancialmente positivo do ponto de vista de aplicação na construção civil, visto que materiais com maior conteúdo de fibras (3%) podem ser utilizados sem que a absorção de água e a porosidade sejam significativamente aumentados após a exposição as intempéries naturais.

3.2.3. Propriedades físicas tomadas após E_{accel}

Os ensaios de envelhecimento acelerado em equipamento de intemperismo laboratorial é uma maneira de avaliar o desempenho de materiais após ação controlada e normalizada de parâmetros empregados para a exposição aos diferentes níveis de intensidade luminosa e simulações de chuvas e orvalho. Tais parâmetros simulam aquelas encontradas naturalmente. As simulações realizadas pelo intemperismo acelerado proporcionam parâmetros de comparações entre as propriedades dos compósitos de fibrocimento de forma mais ágil e rápida, com a possibilidade de reprodução dos métodos empregados em diferentes laboratórios.

A Tabela 3.5 apresenta os resultados obtidos para as propriedades físicas dos compósitos de fibrocimento após o material ser submetido ao E_{accel} .

Tabela 3.5. Valores médios \pm desvio (*) padrão das propriedades físicas obtidas dos compósitos após E_{accel} , considerando os fatores separadamente.

Tipo de Fibra	D_{bd} (g.cm ⁻³)	D_{bw} (g.cm ⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
UMF	1,97 \pm 0,08 a	2,13 \pm 0,04 a	8,3 \pm 4,1 a	16,0 \pm 7,3 a
MF	2,03 \pm 0,07 a	2,16 \pm 0,08 a	6,6 \pm 3,2 b	13,4 \pm 6,2 a
Conteúdo de Fibras (%)	D_{bd} (g.cm ⁻³)	D_{bw} (g.cm ⁻³)	W_a (%)	P_a (%)
1	1,99 \pm 0,15 a	2,08 \pm 0,02 b	4,6 \pm 0,9 b	9,1 \pm 1,8 b
3	2,05 \pm 0,47 a	2,17 \pm 0,03 a	5,8 \pm 1,2 b	11,9 \pm 2,2 b
5	1,96 \pm 0,12 b	2,19 \pm 0,08 a	11,9 \pm 2,8 a	23,1 \pm 4,2 a

* O desvio padrão foi calculado com base nas médias dos níveis de cada fator quando estes foram calculados isoladamente.

Médias seguidas de mesma letra (minúscula ou maiúscula) na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pela análise de variância (para o fator tipo de fibras) e pelo teste Tukey a 5% de significância para os demais.

Legenda: D_{bd} = densidade seca; D_{bw} = densidade úmida; W_a = absorção de água; P_a = porosidade aparente;

Os compósitos reforçados com UMF e MF não apresentaram diferença estatística significativa para as propriedades de densidade seca (D_{bd}), úmida (D_{bw}) e para porosidade aparente (P_a). No entanto, observa-se que a capacidade de absorção de água (W_a) foi significativamente superior para os compósitos reforçados com UMF. A capacidade de absorção de água pelos compósitos está associada a sua porosidade e a presença de fibras de polpa celulósica. Logo, considerando que a P_a não apresentou diferença estatística entre os compósitos (Tabela 3.3), a menor capacidade de W_a pelos compósitos reforçados com MF, provavelmente ocorreu em virtude da presença de nano-sílicas produzidas e depositadas na superfície das fibras pelo processo de modificação. As nano-sílicas são aderidas sobre as fibras por fortes ligações químicas de hidrogênio, que formam uma barreira física impedindo a difusão da água para as partes internas das paredes celulares altamente hidrofílicas (PINTO et al., 2008; ASHORI et al., 2012). Raabe et al. (2014), relataram que fibras de polpa celulósica modificadas com nano-sílica apresentaram redução de adsorção de umidade de até 50% quando comparado a fibras não modificadas. Isso possibilita inferir que a modificação das fibras teve um efeito positivo sobre o material produzido e a utilização de fibras modificadas como reforço em compósitos de fibrocimento pode reduzir a absorção de água destes materiais quando expostos ao intemperismo.

Adicionalmente, ao avaliar o comportamento das propriedades físicas em função dos conteúdos de fibras empregados, verifica-se que a adição de diferentes percentuais reflete em diferenças significativas dentro de cada propriedade estudada. O comportamento de inter-relação das propriedades físicas dos compósitos de fibrocimento produzidos foi coerente com o relatado na literatura, ou seja, compósitos com menor D_{bd} (contendo 5% de fibras) foram aqueles que apresentaram maior capacidade de W_a e maior P_a . Entretanto, há de se destacar, que os compósitos reforçados com 3% de fibras foram aqueles que apresentaram maiores valores de densidade e que a W_a e a P_a destes compósitos não diferiram estatisticamente daqueles contendo 1% de fibras. Esse fato também foi relatado na condição de ensaio após envelhecimento natural para os compósitos reforçados com MF.

Isso indica que compósitos reforçados com até 3% de fibras além de apresentar menor densidade também apresentam menor capacidade de absorção de água e

menor porosidade aparente. Do ponto de vista prático, tal comportamento pode ser vantajoso se este tipo de compósito for utilizado como material de cobertura.

3.3. Propriedades mecânicas dos compósitos

O efeito da adição de fibras à matriz cimentícia sobre as propriedades mecânicas foi inicialmente avaliado aplicando-se o teste de comparação de médias Dunnett, da mesma maneira como executado para as propriedades físicas, conforme descrito na seção 3.2. Os resultados das diferenças significativas e não significativas, dessa comparação, são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Resultados das diferenças significativas (s) e não significativas (n.s.), obtidos pelo teste Dunnett (par a par) considerando as propriedades mecânicas obtidas após 28_d e após E_{nat} e E_{acel}.

Siglas	28 _d			E _{nat}			E _{acel}		
	MOR	MOE	LOP	MOR	MOE	LOP	MOR	MOE	LOP
UMF _{1%}	s ↓	n.s.	n.s.	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	s ↑	s ↑
MF _{1%}	s ↑	n.s.	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	s ↑	s ↑
UMF _{3%}	n.s.	n.s.	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	n.s.	n.s.
MF _{3%}	n.s.	n.s.	s ↑	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	n.s.	s ↑
UMF _{5%}	s ↓	n.s.	n.s.	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	n.s.	n.s.
MF _{5%}	s ↓	n.s.	n.s.	s ↑	s ↑	s ↑	n.s.	n.s.	n.s.

A diferença significativa (s) entre as respectivas formulações e o controle pode ter reduzido (↓) ou aumentado (↑) as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos. Legenda: MOR = módulo de ruptura em flexão estática; MOE = módulo de elasticidade em flexão estática; LOP = tensão no limite de proporcionalidade em flexão estática; 28_d = propriedades tomadas após 28 dias de cura; E_{nat} = propriedades tomadas após envelhecimento natural; E_{acel} = propriedades tomadas após envelhecimento acelerado.

Após 28_d percebe-se que os compósitos contendo 1% e 5% de fibras apresentaram MOR significativamente diferente em relação a amostra controle. A tensão no LOP foi estatisticamente diferente para os compósitos com 3% de fibras e para a formulação com 1% de MF. Adicionalmente, nota-se que para essa mesma situação de ensaio, o MOE para todas as formulações dos compósitos produzidos,

não apresentou diferença significativa em relação ao controle. Savastano Jr. (2000) e Almeida et al. (2013) sugerem que a menor relação água: cimento, empregada para o controle, pode favorecer o melhor desempenho mecânico de compósitos sem fibras em idades precoces (28 dias, por exemplo). Isso possibilita inferir que, de modo geral, a adição de fibras, nas condições deste estudo, pouco altera as propriedades mecânicas dos compósitos quando avaliados após 28_d.

Por outro lado, após os compósitos sofrerem envelhecimento natural, verificou-se que a adição de fibras alterou substancialmente o comportamento mecânico dos compósitos de fibrocimento produzidos, tendo em vista que todas as formulações testadas apresentaram aumento significativo ($s\uparrow$) de suas propriedades mecânicas em relação ao controle (sem fibras). Este fato pode estar associado a alteração expressiva das propriedades físicas dos compósitos após o envelhecimento natural, principalmente redução de porosidade e aumento de densidade (Tabela 3.4.). Uma matriz menos porosa, densifica a vizinhança da região das fibras, melhorando a aderência entre fibra e matriz e, assim, dificulta o processo de arrancamento (TOLEDO FILHO et al., 2000; SAVASTANO JR. et al., 2005).

Entretanto, quando o envelhecimento acelerado foi aplicado os compósitos também tiveram seu comportamento alterado em relação as propriedades mecânicas tomadas após 28_d. Neste caso, a principal alteração está relacionada a propriedade de MOR que após o E_{accel} apresentou diferença não significativa para todas as formulações em relação a amostra controle, coisa que ocorreu apenas para as formulações com 3% de fibras quando tal propriedade foi tomada após 28_d. Adicionalmente, observa-se que os valores registrados para as amostras com diferença significativa ($UMF_{1\%}$, $MF_{1\%}$ e $MF_{3\%}$), foram maiores do que o controle. Isso, mais uma vez, possibilita inferir que a alteração das propriedades físicas após o envelhecimento, modifica as propriedades mecânicas dos compósitos. Além disso, percebe-se que os 25 ciclos de E_{accel} aplicado no presente trabalho, provocaram alterações menos pronunciadas do que aquelas ocasionadas pelo E_{nat} .

Embora os resultados apresentados na Tabela 3.6 expressam a influência da adição das fibras à matriz cimentícia, os mesmos são insuficientes para indicar qual o efeito dos tipos e conteúdo de fibras utilizados e se estes fatores interagem quando suas propriedades mecânicas são estudadas. Para tanto, realizou-se análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância.

A ANOVA permitiu detectar interação entre os fatores (tipo de fibras vs. conteúdo de fibras) para as propriedades MOR e MOE dos compósitos de fibrocimento avaliados após 28 dias de cura (28_d) e para todas as propriedades mecânicas avaliadas após o envelhecimento natural (E_{nat}). Além disso, a mesma análise detectou variabilidade significativa dentre de cada fator (tipo de fibra e conteúdo de fibras) para cada situação de avaliação (após 28_d e após E_{nat} e E_{accel}). Explicitamente, para os compósitos submetidos ao E_{accel} foi detectado apenas variabilidade significativa para o fator conteúdo de fibras, independentemente do tipo de fibras utilizado.

O efeito das interações entre os fatores para situação após 28_d e após E_{nat} e da variabilidade do fator conteúdo de fibras detectado para os compósitos avaliados após E_{accel} são apresentados para cada situação de avaliação, como segue:

3.3.1. Propriedades mecânicas tomadas após 28_d

A Tabela 3.7 apresenta a variabilidade das propriedades mecânicas dentro de cada fator avaliado (tipo de fibra e conteúdo de fibras) para os compósitos ensaiados após 28_d .

Tabela 3.7. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades mecânicas tomadas após 28_d .

Tipo de Fibra	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
UMF	8,21 \pm 0,50 b	6,80 \pm 1,40 a	7,13 \pm 0,50 a
MF	8,92 \pm 1,40 a	6,79 \pm 1,30 a	7,27 \pm 0,50 a
Conteúdo de Fibras (%)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
1	9,35 \pm 1,20 a	6,67 \pm 1,60 ab	7,02 \pm 0,50 b
3	8,78 \pm 0,60 b	7,55 \pm 0,60 a	7,65 \pm 0,30 a
5	7,57 \pm 0,50 c	6,17 \pm 1,20 c	6,90 \pm 0,40 b

* O desvio padrão foi calculado com base nas médias dos níveis de cada fator quando estes foram calculados isoladamente.

Médias seguidas de mesma letra (minúscula ou maiúscula) na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pela análise de variância (para o fator tipo de fibras) e pelo teste Tukey a 5% de significância para os demais.

Legenda: MOR = módulo de ruptura em flexão estática; MOE = módulo de elasticidade em flexão estática; LOP = tensão no limite de proporcionalidade em flexão estática;

Tendo em vista os resultados apresentados na Tabela 3.7, em que os fatores são avaliados separadamente, nota-se que apenas o MOR foi influenciado pela deposição de nano-sílica sobre a superfície das fibras, indicando que as fibras modificadas são capazes de aumentar a resistência a ruptura dos compósitos após 28 dias de cura. Além disso, verifica-se que a adição crescente de fibras, independentemente do tipo (UMF ou MF), reduz gradativamente o MOR e que o conteúdo de 3% foi o que proporcionou os maiores valores de MOE e tensão no LOP. Entretanto, quando a interação entre os fatores foi avaliada (Figura 3.3), nota-se uma diferença no desempenho dos compósitos em função do tipo e conteúdo de fibras utilizados.

A Figura 3.3 apresenta os resultados médios das propriedades mecânicas de MOR e MOE considerando as interações entre os fatores estudados (tipo de fibra v.s. conteúdo de fibras) para os compósitos ensaiados após 28_d.

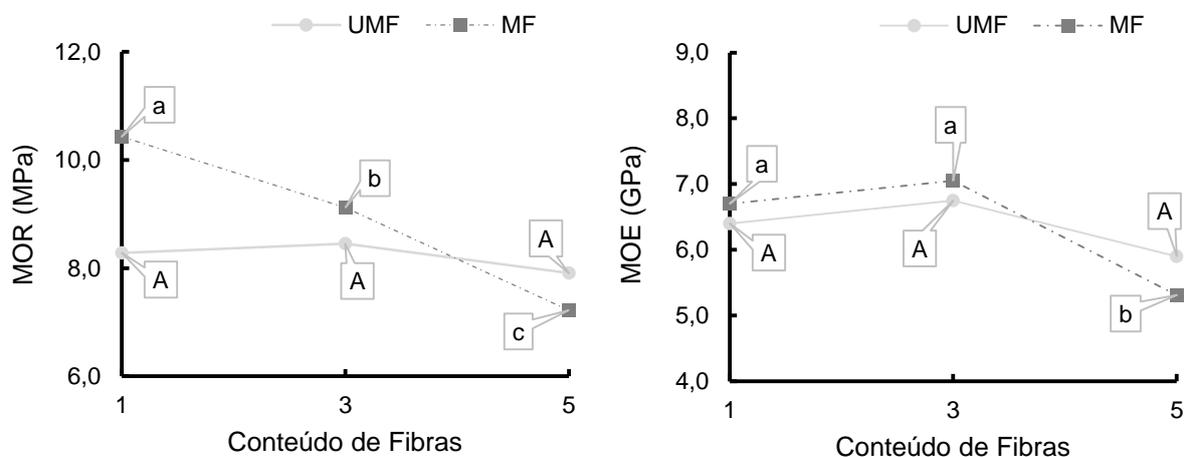


Figura 3.3. Efeito das interações entre os fatores (tipo de fibra vs. conteúdo de fibras) para as propriedades mecânica (MOR e MOE) tomadas após 28_d. Médias seguidas de mesma letra maiúscula (UMF) e mesma letra minúscula (MF) não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de significância.

Os compósitos de fibrocimento reforçados com UMF apresentaram valores médios de MOR e MOE próximos a 8,0 MPa e 6,0 GPa, respectivamente, independentemente do conteúdo de fibras utilizados. Nota-se que o efeito da adição

crescente de UMF não foi capaz de alterar significativamente tais propriedades quando tomados após 28^d. Este fato pode estar associado a pequena diferença de densidade seca (0,03 g.cm⁻³) apresentada pelos compósitos, conforme observado na Tabela 3.3.

Por outro lado, os compósitos reforçados com MF apresentaram variabilidade estatística, entre as diferentes formulações testadas, para o MOR e MOE. Os valores médios variaram entre 10,4 e 7,2 MPa e entre 7,0 e 5,3 GPa, respectivamente. O aumento gradativo de MF reduziu proporcionalmente e de forma significativa o MOR, demonstrando que a modificação das fibras causou um efeito mais pronunciado nas propriedades mecânicas dos compósitos. Adicionalmente, os valores de MOE dos compósitos com 1 e 3% de MF foram significativamente superiores aos de 5%. Além disso, percebe-se que os compósitos reforçados com até 3% de MF são aqueles que apresentam os maiores valores médios de MOR e MOE em relação aos reforçados com UMF, demonstrando que a modificação das fibras foi efetiva para o aumento da flexibilidade dos compósitos (após 28^d), quando esses conteúdos foram utilizados.

Embora isso possa estar associado as propriedades físicas dos compósitos (Tabela 3.3), conforme descrito nas seções anteriores, ficou evidente que a modificação das fibras proporcionou aos compósitos um comportamento mecânico distinto, quando estes foram avaliados após 28 dias de cura. Isso pode estar associado ao fato das nano-sílicas presentes na superfície das fibras modificadas influenciarem na microestrutura (Figura 3.2), na hidratação e composição (conteúdo) mineralógica dos compósitos, conforme relatado no Capítulo 1 e 2.

Almeida et al. (2013) ao avaliarem compósitos de fibrocimento reforçado com 10% polpa celulósica não branqueada, produzidos pelo processo de extrusão, relataram um MOR, MOE e LOP de aproximadamente 9 MPa, 8 GPa e de 6 MPa, respectivamente, para os compósitos sem envelhecimento e ensaiados após 28 dias de cura úmida. Ao avaliar compósitos de fibrocimento reforçados com 5% de polpa celulósica branqueada e tratada superficialmente com methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) e aminopropyltri-ethoxysilane (APTS), Tonoli et al. (2009) relataram resultados de MOR, MOE e LOP médios de 11,4 MPa, 16,3 GPa e 7,2 MPa, respectivamente.

Segundo Pickering et al. (2016), os principais fatores que afetam o desempenho mecânico dos compósitos reforçados com fibras naturais são: i) seleção de fibras - incluindo tipo, tempo de colheita, método de extração, razão de aspecto,

tratamento e teor de fibra; ii) seleção de matriz; iii) força interfacial; iv) dispersão de fibra; v) orientação de fibra; vi) processo de fabricação do compósito; e vii) porosidade. Além disso, quando fibras de polpa celulósica são utilizadas a resistência, o refino, e o número Kappa são características que influenciam no desempenho dos fibrocimentos.

Logo, as diferenças entre os valores das propriedades mecânicas encontrados nos trabalhos acima citados e em comparação com os resultados da presente pesquisa, estão associados aos fatores intrínsecos a mistura (diferentes composições de matriz, tipos de fibras, percentuais de fibras, relação água: cimento, entre outros), ao processo de produção (extrusão e dessalinização a vácuo) e ao tipo de cura (úmida, imersão em água, carbonatação, entre outras) dos compósitos de fibrocimento.

Nesse sentido, a literatura pertinente mostra a existência de uma grande variabilidade de resultados das propriedades mecânicas para compósitos de fibrocimento desenvolvidos com fibras vegetais e que essa variabilidade permite uma ampla interpretação dos resultados.

3.3.2. Propriedades mecânicas tomadas após E_{nat}

A Tabela 3.8 apresenta a variabilidade das propriedades mecânicas dos compósitos dentro de cada fator avaliado (tipo de fibra e conteúdo de fibras) após o E_{nat} .

Tabela 3.8. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades mecânicas obtidas após E_{nat} .

Tipo de Fibra	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
UMF	4,97 \pm 0,50 a	4,94 \pm 1,00 a	4,57 \pm 0,80 a
MF	4,37 \pm 0,30 b	4,99 \pm 0,90 a	4,29 \pm 0,30 a
Conteúdo de Fibras (%)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
1	3,01 \pm 0,30 b	4,54 \pm 0,80 a	2,95 \pm 0,30 b
3	5,56 \pm 0,40 a	5,61 \pm 0,30 a	5,33 \pm 0,40 a

5

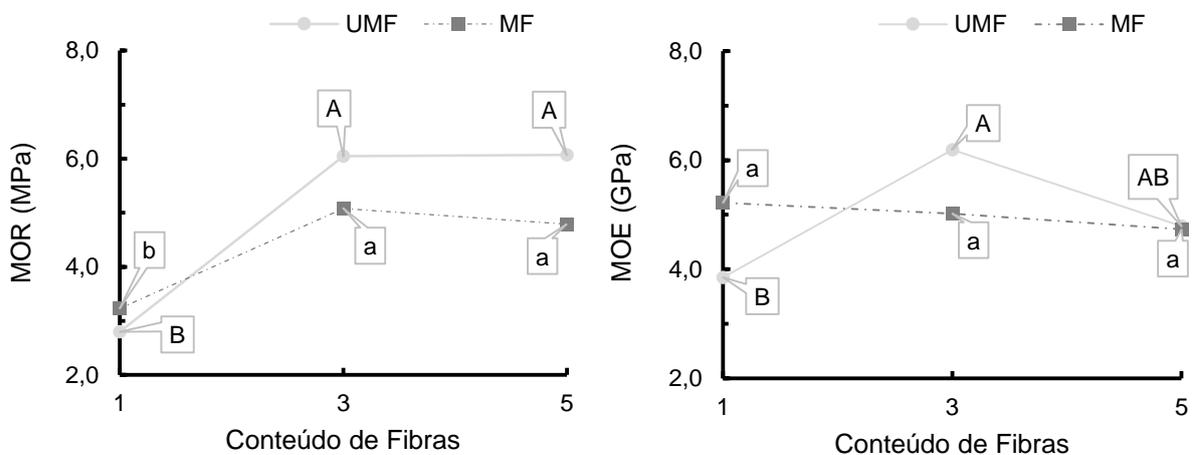
 $5,43 \pm 0,50$ a $4,76 \pm 0,10$ a $5,01 \pm 0,40$ a

* O desvio padrão foi calculado com base nas médias dos níveis de cada fator quando estes foram calculados isoladamente.

Médias seguidas de mesma letra (minúscula ou maiúscula) na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pela análise de variância (para o fator tipo de fibras) e pelo teste Tukey a 5% de significância para os demais.

Legenda: MOR = módulo de ruptura em flexão estática; MOE = módulo de elasticidade em flexão estática; LOP = tensão no limite de proporcionalidade em flexão estática.

Quando os fatores são avaliados separadamente (Tabela 3.8), nota-se que após o E_{nat} apenas o MOR dos compósitos reforçados com MF apresentaram valor menor em relação aqueles reforçados com UMF, que embora seja uma diferença pequena (0,6 MPa) foi estatisticamente significativa. Além disso, foi possível perceber que os compósitos com 3% e 5% de fibras obtiveram os maiores valores de MOR e LOP, estatisticamente superiores aos compósitos com 1% de fibras. Tal fato possibilita indicar que os compósitos reforçados com 3% e 5% de fibras apresentaram os melhores desempenhos mecânicos após o E_{nat} . Contudo, isso fica mais claro quando a interação entre os fatores foi avaliada (Figura 3.4).



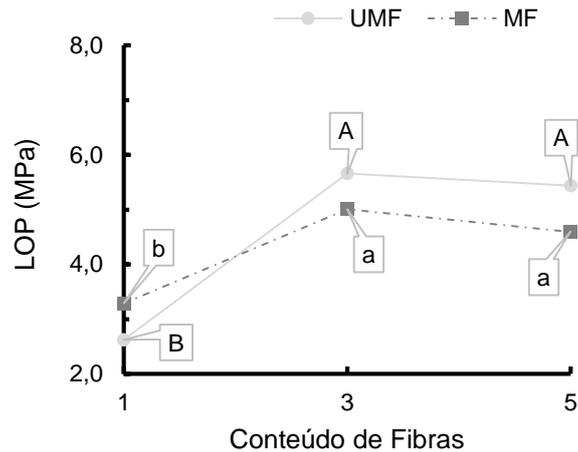


Figura 3.4. Efeito das interações entre os fatores (tipo de fibra vs. conteúdo de fibras) para as propriedades mecânicas obtidas após E_{nat} . Médias seguidas de mesma letra maiúscula (UMF) e mesma letra minúscula (MF) não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de significância

Os compósitos após sofrerem envelhecimento natural (E_{nat}) tiveram os valores de MOR, MOE e LOP reduzidos quando comparados com seus homólogos avaliados após 28_d , independentemente do tipo e do conteúdo de fibras utilizados. Essa redução das propriedades pode ter sido consequência da densificação e da contínua hidratação da fase de cimento do compósito causada pelo intemperismo natural (TONOLI et al., 2009).

Contudo, quando avalia-se o efeito do conteúdo de fibras, observa-se que os compósitos contendo 3% e 5% foram os que apresentaram os maiores valores médios para o MOR e LOP, para os dois tipos de fibra empregados (Figura 3.4). Além disso, foi possível observar uma leve tendência de diminuição dos valores dessas propriedades quando 5% de fibras foram empregadas. Isso demonstra que o conteúdo de 3% de fibras adicionadas à matriz cimentícia, proporciona os melhores desempenhos mecânicos dos compósitos após o E_{nat} .

Todavia, os valores de MOE para os compósitos reforçados com UMF diferiram estatisticamente entre os diferentes conteúdos de fibras utilizados, sendo o maior valor médio registrado para o compósito contendo 3% de fibras (6,19 GPa). Comportamento distinto foi registrado para compósitos contendo MF, não apresentando significativa diferença entre os três conteúdos de fibras avaliados, com valor médio de MOE próximo de 5,0 GPa. Isso possibilita inferir que os compósitos reforçados com UMF sofreram maior variação durante o processo contínuo de

hidratação e densificação e maior interferência do envelhecimento natural. Esse fato pode ser associado as condições microestruturais dos compósitos (Figura 3.2), considerando que a distribuição e a dispersão das fibras na matriz cimentícia pode ter interferido diretamente em tais fenômenos.

Nota-se ainda, que o tipo de fibra utilizado como reforço teve efeito significativo nas propriedades mecânicas avaliadas. Os compósitos contendo MF tiveram um desempenho inferior aqueles reforçados com UMF, especialmente para o MOR e o LOP, quando o percentual de fibras era superior a 1%. Para o MOE o desempenho foi semelhante, com uma pequena alteração no comportamento dos resultados em relação a diferença de valores entre os conteúdos avaliados.

Segundo Teixeira et al. (2014), o valor do MOR está relacionado à interação e distribuição de tensões entre a fibra e a matriz, além da resistência à tração durante a flexão. Se as fibras aderirem mais ao cimento, a incidência de fibras extraídas é drasticamente reduzida em uma estrutura mais compacta nos compósitos (TONOLI et al. 2012). Então, a ruptura da fibra pode ocorrer e os compósitos de fibrocimento absorvem menos energia da fibra para o atrito do cimento (SAVASTANO JR.; WARDEN, 2005). Por esse motivo, compósitos reforçados com fibras modificadas obtiveram propriedades mecânicas reduzidas após sofrerem envelhecimento natural, especialmente quando as formulações apresentavam adições de fibras superior a 1%.

A diminuição da resistência em flexão dos compósitos reforçados com MF foi devido a densificação da interface da fibra-matriz que melhorou a ligação entre a matriz e a fibras e, conseqüentemente, levou à ruptura da fibra em vez do seu arrancamento. Isso pode ser visto claramente na avaliação das micrografias obtidas pelo MEV (Figura 3.2). Assim, pode-se concluir que, após o envelhecimento natural, a interação da fibra com a matriz foi melhorada, em especial para as fibras modificadas, porém a resistência a flexão estática do material foi reduzida.

3.3.3. Propriedades mecânicas tomadas após E_{accel}

Para a situação de estudo após o envelhecimento acelerado (E_{accel}) foi detectado (por meio da ANOVA) apenas variabilidade significativa ($p < 0,05$) dentro do fator conteúdo de fibras, não havendo diferença significativa para o fator tipo de fibras e nem interação entre os fatores. Os valores médios das propriedades mecânicas, dentro de cada fator são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Valores médios \pm desvio padrão (*) das propriedades mecânicas obtidas após envelhecimento acelerado (E_{accel}), considerando apenas o fator conteúdo de fibras.

Tipo de Fibra	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
UMF	6,59 \pm 1,80 a	5,24 \pm 1,70 a	5,81 \pm 1,40 a
MF	7,56 \pm 1,60 a	5,02 \pm 1,80 a	6,28 \pm 1,40 a
Conteúdo de Fibras (%)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)
1	8,29 \pm 1,30 a	6,35 \pm 1,60 a	7,01 \pm 0,70 a
3	7,49 \pm 1,30 a	4,87 \pm 1,20 ab	6,37 \pm 1,40 a
5	5,45 \pm 1,40 b	4,17 \pm 1,70 b	4,77 \pm 1,00 b

* O desvio padrão foi calculado com base nas médias dos níveis de cada fator quando estes foram calculados isoladamente.

Médias seguidas de mesma letra (minúscula ou maiúscula) na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pela análise de variância (para o fator tipo de fibras) e pelo teste Tukey a 5% de significância para os demais.

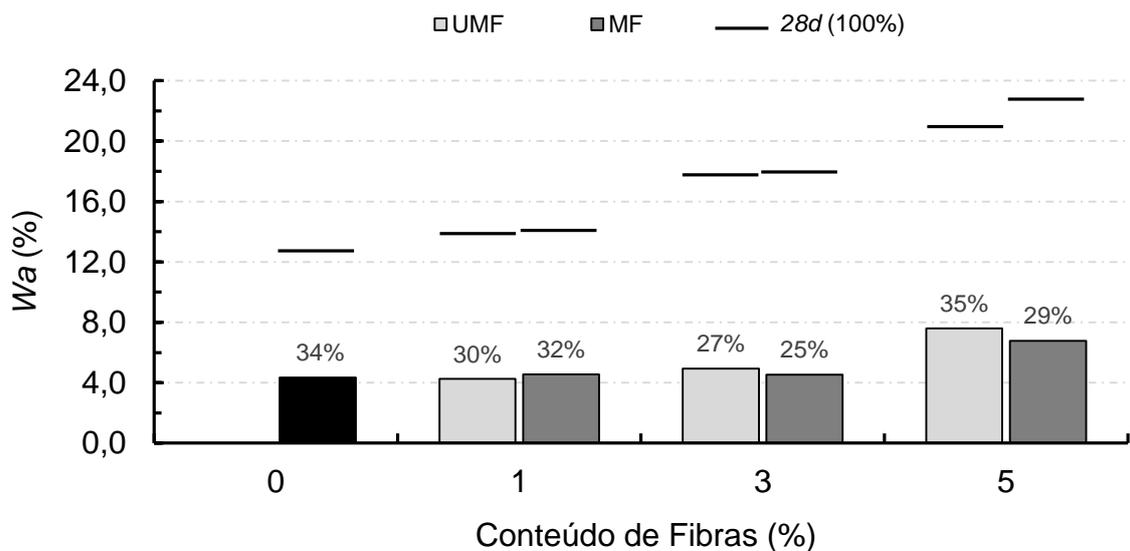
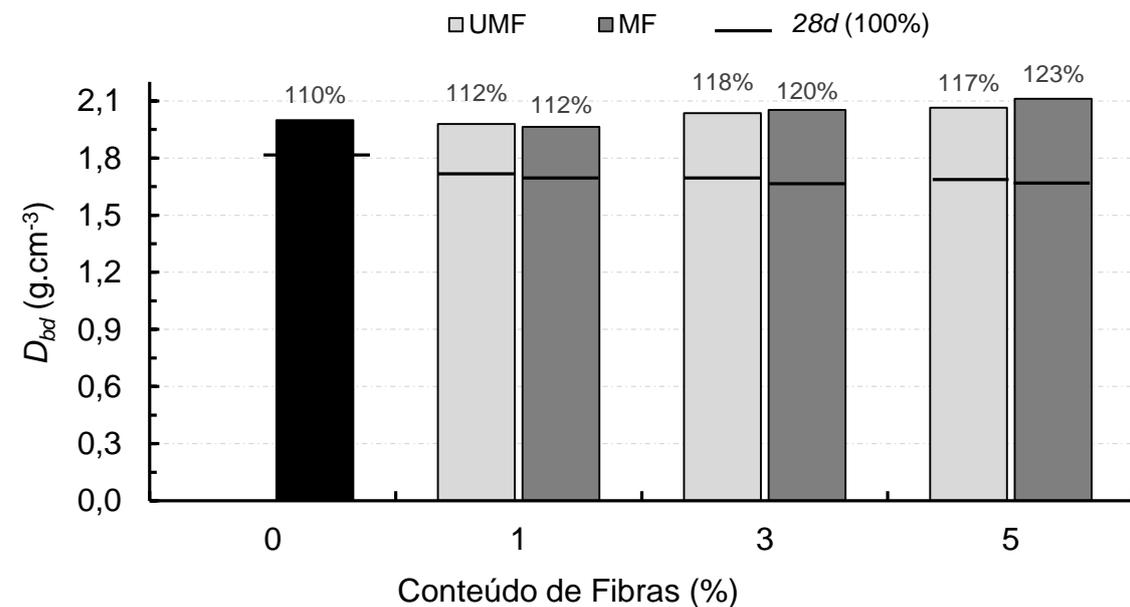
Legenda: MOR = módulo de ruptura em flexão estática; MOE = módulo de elasticidade em flexão estática; LOP = tensão no limite de proporcionalidade em flexão estática.

Analisando os resultados da Tabela 3.9, nota-se claramente que o aumento do conteúdo de fibras tende a diminuir as propriedades mecânicas dos compósitos após os ciclos de E_{accel} . Este comportamento foi similar ao relatado quando as propriedades mecânicas foram tomadas após 28 dias de cura (Tabela 3.7). Entretanto, de um modo geral, observa-se que os valores das propriedades diminuíram. Esse fato indica que os 25 ciclos de envelhecimento acelerado aqui proposto (conforme descrito nos materiais e métodos), afeta consideravelmente o desempenho mecânico dos compósitos com maior conteúdo de fibras, independentemente do tipo de fibra utilizado.

Mohr et al. (2005) relataram redução significativa na resistência mecânica de compósitos fibrocimento reforçada com 4% (em volume) de fibras de polpa kraft após exposição a 25 ciclos de umedecimento e secagem. Os autores sugeriram que a perda de resistência possivelmente tenha sido causada pela mineralização das fibras, embora efetivamente tal fato não tenha sido comprovado.

3.4. Propriedades residuais após envelhecimento

A fim de verificar quais as formulações de fibrocimento produzidos por extrusão apresentaram melhor durabilidade, valores residuais de suas propriedades foram calculados. A relação entre os valores das propriedades tomadas após 28 dias de cura e aquelas obtidas após envelhecimento natural (1 ano de exposição as intempéries naturais) estabeleceu os percentuais residuais (redução ou acréscimo) para cada propriedade avaliada, conforme mostrado nas Figuras 3.5 e 3.6.



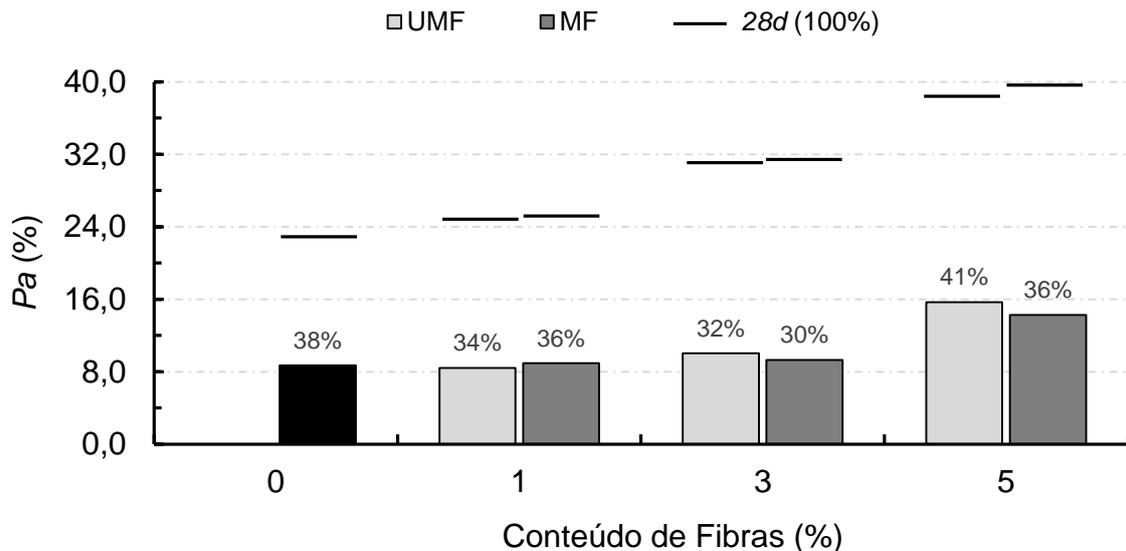


Figura 3.5. Propriedades físicas residuais (em %) após os compósitos serem expostos ao intemperismo natural pelo período de 1 ano (E_{nat}). As propriedades residuais foram calculadas por meio da relação entre as propriedades tomadas após E_{nat} e àquelas tomadas após 28d.

Ao analisar os resultados da Figura 3.5, observa-se que após o envelhecimento natural todas as formulações produzidas obtiveram um acréscimo de D_{bd} . O menor acréscimo foi registrado para a amostra sem fibras (controle) e os maiores aumentos de D_{bd} foram observados para os compósitos contendo MF, especialmente quando o percentual de fibras era maior que 1%. Paralelamente, nota-se uma tendência de aumento gradativo da D_{bd} de acordo com a adição e acréscimo do conteúdo de fibras nos compósitos, após o envelhecimento. Esse comportamento foi exatamente o inverso ao observado quando a D_{bd} foi tomada após 28 dias de cura. Tal fato pode ser atribuído ao maior volume de vazios permeáveis apresentada pelos compósitos com maior percentual de fibras que possibilitou a carbonatação mais intensa desses materiais (SAVASTANO JR. et al., 2003).

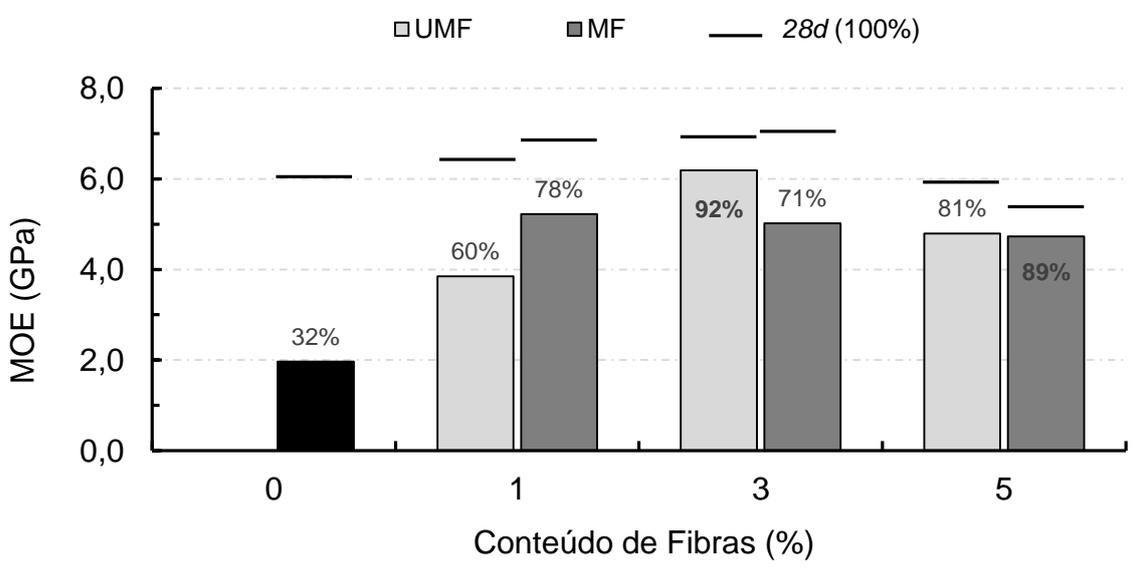
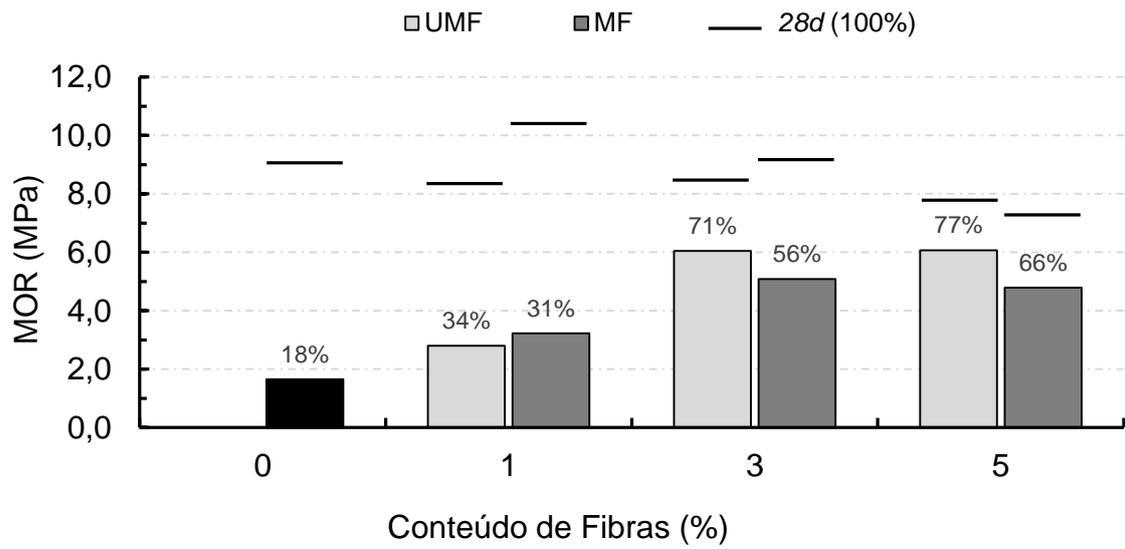
Quanto a absorção de água (W_a) e a porosidade aparente (P_a) observa-se uma redução considerável dessas propriedades para todas as formulações avaliadas. De modo geral, os compósitos com MF foram os que apresentaram os menores percentuais residuais de W_a e P_a , com redução de até 75% (MF_{3%}) e 70% (MF_{3%}), respectivamente. Isso sugere que a modificação, proporcionada pela deposição de nano-sílica na superfície das fibras de polpa celulósica, provocou uma substancial diminuição nessas propriedades físicas após a exposição as intempéries naturais (período de 1 ano), especialmente quando 3% de fibras foram utilizadas. Esse fato

demonstrando que MF podem ser uma boa alternativa para reduzir a absorção de água e a porosidade em fibrocimento reforçados com polpa celulósica a longo prazo.

A diminuição da porosidade e conseqüentemente da absorção de água após envelhecimento natural foram provocadas pelo processo contínuo de hidratação e carbonatação da matriz cimentícia, que resultou na densificação dos compósitos produzidos, especialmente para os compósitos contendo MF, conforme já discutido em seção anterior. Porosidade reduzida e a menor capacidade de absorção de água são características requeridas em termos de aplicabilidade de fibrocimentos, particularmente quando empregados em ambiente externo, como por exemplo, telhas de cobertura (SAVASTANO JR., 2000).

Embora as propriedades físicas dos compósitos produzidos tenham melhorado após 1 ano de exposição as intempéries naturais, as propriedades mecânicas (MOR, MOE e LOP) foram prejudicadas, ou seja, reduzidas (Figura 3.6). A maior redução foi registrada para a amostra sem fibras (controle). Isso significa que a amostra controle apresentou propriedade residual para o MOR, MOE e LOP de apenas 18%, 32% e 11%, respectivamente, em relação aos valores apresentados após 28 dias de cura (equivalente a 100%). Concomitantemente, observou-se ainda que o percentual residual das propriedades mecânicas, sofre uma tendência de aumento com o acréscimo do conteúdo de fibras adicionadas aos compósitos, independentemente do tipo de fibra utilizada (Figura 3.6).

Esse fato demonstra o efeito positivo da adição de fibras a matriz cimentícia quando este tipo de material é exposto ao intemperismo natural. Acredita-se que a menor resistência da matriz em relação àquela da ligação fibra-matriz pode levar a uma maior contribuição para a dissipação de energia através de processos de microfissuramento nas proximidades das superfícies das fibras (SAVASTANO JR. et al., 2003), aumentando a resistências da matriz.



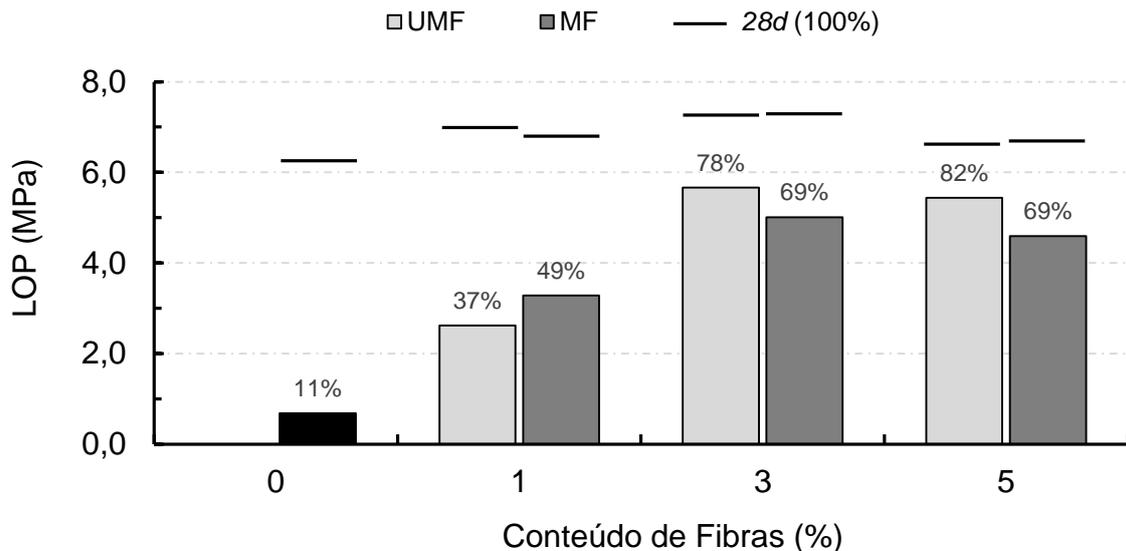


Figura 3.6. Propriedades mecânicas residuais (em %) após os compósitos serem expostos ao intemperismo natural pelo período de 1 ano (E_{nat}). As propriedades residuais foram calculadas por meio da relação entre as propriedades tomadas após E_{nat} e àquelas tomadas após 28d.

Ao comparar os tipos e seus respectivos conteúdos de fibras, observou-se que os maiores percentuais residuais de resistência mecânica (MOR, MOE e LOP) foram registrados para os compósitos contendo UMF, com exceção para as amostras com 1%, em que os maiores percentuais para o MOE e LOP foram registrados para os compósitos com MF. Explicitamente, os desempenhos inferiores registrados para estes compósitos (contendo 1% de UMF), pode estar relacionado a fraca distribuição e dispersão das fibras na matriz cimentícia em função da diminuta quantidade (% em massa) e de sua capacidade de aglomeração (Figura 3.2), o que pode ter provocado falhas na homogeneidade do compósito, diminuindo a efetividade do reforço.

Savastano Jr. et al. (2003) também relataram perda de resistência mecânica após 12 meses de intemperismo em compósitos de fibrocimento reforçados 12% (em massa) de fibras de polpa kraft de *Eucalyptus* sp. Os compósitos foram produzidos usando uma técnica de desidratação a vácuo e após 28 dias de idade foram expostos em bancadas montadas no Brasil (Pirassununga, SP) e na Austrália (Melbourne, Victoria) para condução do envelhecimento natural. O percentual residual registrado para o MOR foi de 37% e 47% respectivamente para os compósitos expostos no Brasil e na Austrália. Nota-se que estes resultados estão bem abaixo dos registrados para os compósitos produzidos no presente trabalho, com exceção da similaridade com aqueles reforçados com 1% de fibras. A intensidade da perda de resistência pode ser

atribuída as diferenças existentes entre as composições e processos de produção dos compósitos, bem como entre os ambientes de exposição do material.

Por outro lado, a perda de resistência mecânica de compósitos submetidos a intemperismo natural ou envelhecimento no ambiente controlado é principalmente atribuível à carbonatação da matriz (SAVASTANO JR. et al., 2003). Tal mecanismo consome íons de cálcio dos produtos de hidratação em combinação com o CO₂ presente na atmosfera para formar CaCO₃ e, portanto, causa o enfraquecimento dos compósitos (TAYLOR, 2002). Outra explicação encontrada está associada a mineralização das fibras que ocorre através da migração de produtos de hidratação para os lúmens e poros das fibras (MOHR et al., 2005; MOHR et al., 2006b; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; VO; NAVARD, 2016).

Apesar da redução de resistência, a integridade estrutural e os desempenhos físicos e mecânicos se mantiveram aceitáveis após 12 meses de exposição ao intemperismo natural, de acordo com as normas da área. A norma ASTM C1186 (ASTM, 2016) estabelece especificações padrões para chapas planas de fibrocimento reforçado com fibras orgânicas. Ela classifica tais materiais em duas categorias, aqueles destinados para uso externo (Tipo A) e aqueles para uso interno (Tipo B), sendo cada categoria dividida em diferentes graus (I, II, III e IV). Segundo a norma a resistência à flexão não deve ser inferior ao valor de cada categoria apropriada. Nesse sentido, todas as formulações, quando avaliadas após 28 dias de cura, se enquadram na categoria Tipo A grau II pois apresentaram resistência superior a 7,0 MPa. Entretanto, após o envelhecimento natural, apenas os compósitos com 3% e 5% de fibras se adequaram à norma, neste caso ao grau I que prevê valor mínimo de 4,0 MPa.

Adicionalmente, todos os compósitos de fibrocimento neste trabalho produzidos apresentaram uma capacidade de absorção de água (W_a) bem abaixo do valor máximo de 37% (em massa) estabelecido pela norma NBR 7581-01:2014 (ABNT, 2014) para chapas onduladas de fibrocimento, mesmo em idade precoce (28 dias). O processo de produção dos fibrocimentos, neste caso, pode ter interferido diretamente nos resultados de W_a , uma vez que a extrusão tem a capacidade de produzir materiais mais compactos e, portanto, menos poros.

Finalmente, os resultados indicam que após o envelhecimento natural, compósitos reforçados com fibras modificadas obtiveram propriedades físicas alteradas positivamente. Ao mesmo tempo, embora as propriedades mecânicas

desses compósitos sejam aceitáveis, sua resistência foi ligeiramente inferior aos materiais reforçados com UMF, em particular para os conteúdos superiores a 1%. Isso indica que a modificação das fibras proporcionou uma menor durabilidade aos compósitos quando comparo com seus homólogos. Essa ligeira diferença pode ser atribuída as características microestruturais dos compósitos, aos aspectos morfológicos e químicos das fibras ou, ainda a fatores ligados a composição e microestrutura da matriz, que são aspectos que necessitam de investigação mais aprofundada.

4. CONCLUSÕES

As fibras de polpa celulósica, modificadas e não modificadas, foram adequadas como reforço em compósitos de fibrocimento produzidos pelo método de extrusão, tendo em vista sua capacidade de alterar positivamente as propriedades da matriz cimentícia, especialmente após ação de intempéries. No geral, o comportamento dos compósitos, quanto as suas propriedades físicas e mecânicas, foi influenciado pelo tipo (UMF e MF) e conteúdo de fibras (1%, 3% e 5%) utilizados, para as três situações de avaliação (28_d e após E_{nat} e E_{acel}).

Quando avaliados após 28 dias de cura, as fibras modificadas proporcionaram aos compósitos, menores densidades (D_{bd} e D_{bw}) em comparação a seus homólogos contendo UMF. Adicionalmente, a W_a e a P_a praticamente não variaram em função do tipo de fibra, porém o acréscimo do conteúdo de fibras proporcionou o aumento gradativo dessas propriedades (W_a e a P_a). Do mesmo modo (após 28_d), as fibras modificadas proporcionaram maiores resistências a flexão (MOR e MOE) e maior variabilidade significativa entre os conteúdos de fibras, em especial quando os compósitos continham 1% e 3% de MF.

Quanto a microestrutura, a modificação das fibras proporcionou melhor dispersão e interação fibra-matriz, independentemente do conteúdo de fibras utilizado. Adicionalmente, as fibras não modificadas (UMF) tiveram sua dispersão comprometida em função de sua visível aglomeração em meio a matriz cimentícia. Além disso, o aumento gradativo do conteúdo dessas fibras (1%, 3% e 5%) aumentou proporcionalmente a frequência de aglomerações, possibilitando baixo grau de homogeneidade dos compósitos produzidos com fibras não modificadas.

Quanto a durabilidade, apesar da redução considerável das propriedades de flexão, os compósitos mantiveram sua estrutura e os desempenhos físico e mecânico consideravelmente aceitáveis após 12 meses de exposição a intempéries naturais e após os 25 ciclos de envelhecimento acelerado, de acordo com normas da área. Adicionalmente, os resultados após o envelhecimento natural, mostraram que a modificação das fibras conduziu a um menor percentual residual das propriedades mecânica, quando comparado aos seus homólogos (com UMF), principalmente quando os compósitos foram reforçados com 3% e 5% de fibras. Por outro lado, as propriedades físicas foram melhoradas quando MF estavam presentes, em especial para os compósitos com 3% e 5% de fibras.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement & Concrete Composites**, v. 42, p. 49–58, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM C1186-08. **Standard Specification for Flat Fiber-Cement Sheets**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. DOI: 10.1520/C1186-08R16

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM C948-81 (Reapproved 2016). **Standard test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. DOI: 10.1520/C0948-81R16

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D198. **Standard Test methods of static tests of lumber in structural sizes**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM G 154-6. **Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM G7/G7M-13. **Standard practice for atmospheric environmental exposure testing of nonmetallic materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. DOI: 10.1520/G0007_G0007M-13.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; BARRA, M. Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. **Cellulose**, v. 18, p. 281–9, 2011.

ASHORI, A.; SHEYKHNAZARI, S.; TABARSA, T.; SHAKERI, A.; GOLALIPOUR, M. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 413–418, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733: **cimento Portland de alta resistência inicial, especificação**. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7581-01:2014 - **Telha ondulada de fibrocimento. Parte 1: Classificação e requisitos**. Rio de Janeiro, 2014.

CORREIA, V. da S.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H.; JOHNC, V. M. Utilization of vegetal fibers for production of reinforced cementitious materials. **RILEM Technical Letters**, v. 2, p. 145-154, 2017. DOI: 10.21809/rilemtechlett.2017.48

FARRAPO, C. L.; FONSECA, C. S.; PEREIRA, T. G. T.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO Jr., H.; MENDES, R. F. Cellulose associated with pet bottle waste in cement based composites. **Materials Research**, v. 20, n. 5, p. 1380-1387, 2017. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0183

FONSECA, C. S.; SILVA, T. F. da; SILVA, M. T.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. H. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de Eucalyptus em fibrocimento extrudados. **Cerne**, v. 22, n. 1, p. 59-68, 2016. DOI: 10.1590/01047760201622012084

GRAM, H. E. **Durability of natural fibers in concrete**. In: SWAMY, R. N., editor. Natural fiber reinforced cement and concrete. Glasgow: Blackie, p. 143–72, 1988.

KHAN, M. I.; ABBAS, Y. M.; FARES, G. Review of high and ultrahigh performance cementitious composites incorporating various combinations of fibers and ultrafines. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 29, p. 339–347, 2017.

LU, Z.; ZHANG, J.; SUN, G.; XU, B.; LI, Z.; GONG, C. Effects of the form-stable expanded perlite/paraffin composite on cement manufactured by extrusion technique. **Energy**, v. 82, p. 43-53, 2015.

MAIDA, P. Di; SCIANCALEPORE, C.; RADI, E.; BONDIOLI, F. Efeitos do tratamento com nano-sílica no comportamento de pós-fissuração à flexão de concreto reforçado

com fibras sintéticas de polipropileno. **Mechanics Research Communications**, v. 88, p. 12-18, 2018.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete - Microstructure, Properties and Materials**. McGraw-Hill, Third Edition, 2006. DOI: 10.1036/0071462899

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Aligned kraft pulp fiber sheets for reinforcing mortar. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 161–172, 2006a.

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber–cement composites. **Cement and Concrete Resource**, v. 36, p. 1240–51, 2006b.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 435–48, 2005.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fiber reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 96-108, 2016. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.02.014

PAKRAVAN, H. R.; LATIFI, M.; JAMSHIDI, M. Hybrid short fiber reinforcement system in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 142, p. 280–294, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.059

PICKERING, K.L.; ARUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fiber composites and their mechanical performance. **Composites: Part A**, v. 83, p. 98–112, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038

PINTO, R. J. B.; MARQUES, P. A. A. P.; BARROS-TIMMONS, A. M.; TRINDADE, T.; PASCOALNETO, C. Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1088–1093, 2008.

QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN, C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 3, p. 539-545, 2007.

RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINE, J. M.; TONOLI, G. H. D. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424-431, 2014.

RILEM TECHNICAL COMMITTEE 49 TFR. **Testing methods for fiber reinforced cement-based composites**. *Materials and Structures*, London, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

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

SAVASTANO JR., H. Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para construção de baixo custo. Tese de livre docência apresentada junto ao Departamento de Engenharia e Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Pirassununga, SP, 2000.

SAVASTANO JR., H.; WANDER, P. G.; COUTTS, R. S. P. Microstructure and mechanical properties of waste fiber-cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 583- 592, 2005.

SAVASTANO JR., H.; WANDER, P. G.; COUTTS, R. S. P. Potential of alternative fiber cements as building materials for developing areas. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 585–592, 2003.

SAVASTANO JR., H.; WARDEN, P. G. Special theme issue: natural fiber reinforced cement composites. **Cement & Concrete Composite**, v. 27, n. 5, p. 517–624, 2005.

SILVA, D. W.; MENDES, R. F.; FREIRE, C. S.; VILELA, B. L.; TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, R. S.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Cementitious composites reinforced with kraft pulping waste. **Key Engineering Materials**, v. 668, p. 390-398, 2016.

SOROUSHIAN, P.; MARIKUNTE, S. Long-Term Durability and Moisture Sensitivity of Cellulose Fiber Reinforced Cement Composites. In: **Proceedings of Fiber Reinforced Cement and Concrete**. Swamy, R.N., Ed.; RILEM, p. 1166–1184, 1992.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2nd ed. London: Thomas Telford; 1997.

TEIXEIRA, R. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H.; PROTÁSIO, T. P.; TORO, E. F. Different ageing conditions on cementations roofing tiles reinforced with alternative vegetable and synthetic fibers. **Materials and Structures**, v. 47, n. 3, p. 433-444, 2014.

TEIXEIRA, R.S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR., H; LAHR, F. A. R. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibers. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 450-457, 2012.

TESSARO, A. B.; GONÇALVES, M. R. F.; GATTO, D. A.; POLLNOW, E. N.; CARREÑO, N. L. V.; DELUCIS, R. de A. Compósitos cimentícios reforçados com fibras de *Eucalyptus* puras e tratadas com tetraetilortossilicato (Teos 98%). **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 15, n. 3, p. 47-55, 2015.

TOLEDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkalisensitive sisal and coconut fibers in cement mortar composites, **Cement & Concrete Composites**, v. 22, p. 127-143, 2000.

TONOLI, G. H. D.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; ROCCO LAHR, F. A.; SAVASTANO JR., H. Impact of bleaching pine fibers on the fibre/cement interface. **Journal Materials and Science**, v. 47, p. 4167–77, 2012.

TONOLI, G.H.D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO JR., H.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; ROCCO LAHR, F. A. Cellulose modified fibers in cement based composites. **Composites: Part A**, v. 40, p. 2046–2053, 2009.

TONOLI, G.H.D.; SANTOS, S.F.; JOAQUIM, A.P.; SAVASTANO JR., H. Effect of accelerated carbonation on cementations roofing tiles reinforced with Lignocellulosic fiber. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 193-201, 2010.

VO, L. T. T.; NAVARD, P. Treatments of plant biomass for cementitious building materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 161–176, 2016. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.125

ZHANG, M. H.; ISLAM, J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 573–580, 2012.

ZHOU Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fiber composites: An overview. **Composites Part B**, v. 101, p. 31-45, 2016.

ZHOU, X.; LI, Z. Light-weight wood–magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion. **Construction and Building Materials**, v. 27, p. 382-389, 2012.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. CONCLUSÕES GERAIS

O processo utilizado para modificação das fibras de polpa celulósica proporcionou a deposição de nano-sílicas na superfície das mesmas, de maneira que alterou sua morfologia superficial, resultando em uma redução do índice de cristalinidade, da densidade real, no comportamento das curvas de isotermas de adsorção e dessorção em função do aumento da área superficial específica, do volume e diâmetro de poros.

Quando fibras modificadas foram utilizadas como reforço em compósitos de fibrocimento, ocorreu uma ligeira alteração, nas primeiras horas (entre 2 e 6h) da hidratação inicial do cimento. Adicionalmente, as fibras modificadas foram capazes de alterar o comportamento das curvas de temperatura de hidratação da matriz cimentícia (composta por cimento, calcário e aditivos) nas primeiras 48h.

No segundo capítulo foi possível concluir que os compósitos reforçados com fibras modificadas eram menos densos e de maior resistência à compressão axial quando comparados aos seus homólogos reforçados com fibras não modificadas, entretanto tais propriedades foram diminuídas com o aumento gradativo de fibras na mistura. Além disso, foi possível detectar que essa relação decrescente entre as propriedades avaliadas e os conteúdos de fibras testados (1%, 3%, 5%, 7% e 9%), pode ser explicada mediante modelos de regressões lineares, com coeficientes de regressão (R^2) superiores a 0,7. Essa mesma relação foi observada para os teores de hidróxido de cálcio (CH), com menores teores registrados para compósitos reforçados com fibras modificadas, especialmente até 5% de fibras. Contudo, não detectou-se diferenças de composição mineralógica entre as diferentes formulações testadas.

Quando os compósitos foram produzidos por extrusão e suas propriedades foram avaliadas, no geral, concluiu-se que: as propriedades microestruturais, físicas e mecânicas são alteradas em função do conteúdo de fibras e que o tipo de fibra influencia em tais propriedades; após o envelhecimento natural os compósitos sofrem redução de suas propriedades mecânicas e as propriedades físicas melhoradas; após o envelhecimento natural os compósitos contendo fibras modificadas eram mais densos, menos porosos e com menor capacidade de absorção de água

(especialmente quando o conteúdo de reforço era superior a 1%) em relação a seus homólogos reforçados com fibras não modificadas; após o envelhecimento natural os compósitos contendo fibras não modificadas tinham resistência ligeiramente superior a seus homólogos com fibras modificadas, principalmente quando o conteúdo de fibras era superior a 3%, demonstrando que a modificação das fibras não provocou o efeito desejado. Apesar disso, a integridade estrutural e os desempenhos físicos e mecânicos se mantiveram aceitáveis, de acordo com as normas da área.

2. RECOMENDAÇÕES

Visando o aprofundamento das pesquisas com compósitos de fibrocimento reforçados com fibras modificadas com nano-sílica, recomenda-se avaliar adicionalmente os seguintes parâmetros:

- utilizar polpa celulósica refinada antes do processo de modificação para produção de compósitos de fibrocimento extrudados, na tentativa de melhorar a eficiência do reforço;
- produzir compósito híbridos, misturando diferentes proporções de fibras de polpa celulósica modificadas e não modificadas (ou outro tipo de fibra), na tentativa de melhorar a eficiência do reforço quanto aos desempenhos físicos, mecânicos e de durabilidade dos compósitos;
- produzir compósitos de fibrocimento utilizando outros métodos de processamento e produção dos compósitos de fibrocimento (como por exemplo, produção úmida que imita o processo *Hatschek*);
- produzir compósitos de fibrocimento com adições mineiras à matriz cimentícia ou substituição parcial do cimento, como por exemplo, microsílica;
- produzir compósitos de fibrocimento com diferentes incorporadores de ar.

ANEXOS

CAPÍTULO II

Dados experimentais correspondentes as propriedades mecânicas (ensaio compressão axial) e física (densidade saturada).

Tipo de fibra	Conteúdo de fibras (%)	Repetição	f_c (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	D_s (g.cm ⁻³)
Controle	0	1	20,865	3,826	9,788	1,737
Controle	0	2	25,533	4,290	18,225	1,753
Controle	0	3	23,242	4,231	12,938	1,779
Controle	0	4	23,327	4,577	10,802	1,782
UMF	1	1	18,418	2,904	14,618	1,715
UMF	1	2	16,888	3,635	8,983	1,719
UMF	1	3	16,968	3,184	8,629	1,727
UMF	1	4	21,782	2,928	14,892	1,771
MF	1	1	18,273	4,083	10,158	1,680
MF	1	2	18,304	3,296	11,865	1,696
MF	1	3	19,012	3,479	11,720	1,672
MF	1	4	19,946	3,132	10,641	1,710
UMF	3	1	16,565	3,384	8,935	1,643
UMF	3	2	15,809	3,162	11,108	1,673
UMF	3	3	15,961	3,105	10,336	1,647
UMF	3	4	15,519	2,768	10,126	1,654
MF	3	1	17,661	3,716	9,498	1,646
MF	3	2	15,455	3,085	7,856	1,604
MF	3	3	15,294	3,158	9,853	1,616
MF	3	4	18,545	3,370	13,137	1,661
UMF	5	1	10,496	2,557	6,584	1,611
UMF	5	2	11,140	3,175	6,617	1,579
UMF	5	3	12,267	2,181	8,194	1,615
UMF	5	4	10,899	2,424	6,955	1,594
MF	5	1	13,942	3,182	6,472	1,530
MF	5	2	16,164	2,670	12,380	1,587
MF	5	3	12,299	2,831	5,425	1,556
MF	5	4	12,927	2,686	7,164	1,559
UMF	7	1	9,885	1,477	6,118	1,587
UMF	7	2	9,209	2,076	4,653	1,568
UMF	7	3	7,969	1,360	5,458	1,529
UMF	7	4	8,967	1,550	5,924	1,577
MF	7	1	10,802	1,631	8,452	1,549

MF	7	2	11,575	2,241	6,745	1,535
MF	7	3	13,169	2,364	9,579	1,515
MF	7	4	11,736	2,252	7,019	1,552
UMF	9	1	8,130	1,351	4,331	1,560
UMF	9	2	7,502	1,958	4,620	1,556
UMF	9	3	8,194	1,659	4,137	1,564
UMF	9	4	6,794	1,502	3,365	1,524
MF	9	1	10,175	1,851	4,588	1,456
MF	9	2	8,870	1,722	6,552	1,448
MF	9	3	10,674	2,497	7,309	1,536
MF	9	4	9,965	1,766	5,844	1,466

CAPÍTULO III

Dados experimentais correspondentes as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos de fibrocimento tomados após 28_d.

Tipo de fibra	Conteúdo de fibras (%)	Rep.	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	D _{bd} (g.cm ⁻³)	D _{bw} (g.cm ⁻³)	AA (%)	PA (%)
Controle	0	1	9,407	5,710	6,806	1,830	2,063	12,759	23,343
Controle	0	2	9,568	7,654	6,442	1,832	2,059	12,417	22,748
Controle	0	3	9,463	6,509	6,231	1,815	2,048	12,841	23,302
Controle	0	4	9,846	6,808	6,405	1,816	2,049	12,824	23,289
Controle	0	5	8,297	5,985	6,151	1,824	2,057	12,752	23,264
Controle	0	6	9,447	6,912	7,000	1,821	2,051	12,625	22,997
Controle	0	7	7,563	5,368	6,352	1,833	2,057	12,244	22,441
UMF	1	1	8,692	6,883	7,125	1,753	2,007	14,461	25,357
UMF	1	2	8,373	5,110	6,501	1,750	2,001	14,315	25,058
UMF	1	3	8,249	7,093	7,238	1,761	2,013	14,294	25,178
UMF	1	4	8,454	8,540	7,088	1,759	2,008	14,148	24,892
UMF	1	5	8,412	5,769	6,890	1,770	2,017	13,982	24,744
UMF	1	6	7,502	2,968	5,846	1,768	2,015	13,985	24,722
UMF	1	7	8,280	6,060	6,781	1,756	2,005	14,176	24,893
MF	1	1	9,867	8,988	7,621	1,755	2,010	14,524	25,497
MF	1	2	10,995	6,766	7,269	1,750	2,001	14,373	25,147
MF	1	3	9,855	5,363	6,445	1,751	2,003	14,358	25,145
MF	1	4	10,785	7,212	7,397	1,757	2,009	14,350	25,209
MF	1	5	10,209	7,192	7,262	1,761	2,006	13,914	24,503
MF	1	6	10,835	6,781	7,641	1,744	1,991	14,159	24,692
MF	1	7	10,470	8,630	7,227	1,752	2,002	14,306	25,060
UMF	3	1	8,254	8,150	7,623	1,722	2,035	18,231	31,387
UMF	3	2	8,938	7,843	7,464	1,723	2,045	18,628	32,105
UMF	3	3	7,611	6,988	7,371	1,728	2,037	17,834	30,822
UMF	3	4	9,012	6,946	8,202	1,723	2,032	17,918	30,871

UMF	3	5	7,670	7,497	7,613	1,725	2,037	18,086	31,205
UMF	3	6	8,772	8,450	7,855	1,720	2,042	18,723	32,197
UMF	3	7	8,862	7,503	7,677	1,727	2,039	18,022	31,132
MF	3	1	9,709	8,137	7,713	1,706	2,019	18,377	31,350
MF	3	2	9,778	7,974	7,650	1,698	2,011	18,398	31,247
MF	3	3	8,819	6,411	7,097	1,711	2,025	18,318	31,350
MF	3	4	9,276	7,887	7,842	1,703	2,014	18,309	31,175
MF	3	5	8,543	7,495	7,253	1,714	2,028	18,348	31,443
MF	3	6	8,752	6,643	7,849	1,707	2,017	18,174	31,021
MF	3	7	8,974	7,820	7,894	1,704	2,015	18,255	31,102
UMF	5	1	7,698	5,970	6,486	1,759	2,146	22,017	38,718
UMF	5	2	8,158	6,471	7,176	1,762	2,145	21,725	38,284
UMF	5	3	8,315	6,590	7,293	1,762	2,145	21,756	38,324
UMF	5	4	8,322	5,699	7,037	1,772	2,144	20,962	37,154
UMF	5	5	7,991	5,635	6,886	1,724	2,099	21,790	37,559
UMF	5	6	8,048	9,180	6,846	1,772	2,153	21,497	38,098
UMF	5	7	6,864	7,564	6,724	1,765	2,136	21,037	37,126
MF	5	1	7,335	6,506	7,279	1,720	2,110	22,716	39,066
MF	5	2	7,436	6,381	7,364	1,714	2,109	22,989	39,413
MF	5	3	6,905	3,900	6,289	1,712	2,104	22,880	39,176
MF	5	4	7,189	6,483	6,789	1,715	2,110	23,093	39,595
MF	5	5	6,940	5,982	6,137	1,706	2,108	23,572	40,205
MF	5	6	7,244	5,559	7,118	1,723	2,111	22,504	38,781
MF	5	7	7,496	4,531	7,459	1,708	2,107	23,358	39,891

Dados experimentais correspondentes as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos de fibrocimento tomados após E_{nat} .

Tipo de fibra	Conteúdo de fibras (%)	Rep.	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	D_{bd} (g.cm ⁻³)	D_{bw} (g.cm ⁻³)	AA (%)	PA (%)
Controle	0	1	0,402	7,574	0,394	1,979	2,072	4,739	9,377
Controle	0	2	1,195	10,171	1,041	1,964	2,065	5,095	10,010
Controle	0	3	1,621	5,494	0,600	1,989	2,068	3,937	7,833
Controle	0	4	0,826	2,968	0,473	1,968	2,067	5,004	9,850
Controle	0	5	1,712	3,967	0,662	2,010	2,094	4,182	8,407
Controle	0	6	2,289	5,950	0,751	2,041	2,119	3,824	7,805
Controle	0	7	3,536	5,124	0,867	2,045	2,120	3,674	7,514
UMF	1	1	2,561	4,786	1,930	1,982	2,063	4,079	8,086
UMF	1	2	2,567	15,338	2,434	1,982	2,062	4,067	8,060
UMF	1	3	3,418	15,785	3,321	1,976	2,060	4,245	8,386
UMF	1	4	2,365	8,580	2,226	1,979	2,066	4,370	8,649
UMF	1	5	3,341	18,143	3,248	1,986	2,074	4,406	8,751
UMF	1	6	3,140	9,468	3,086	1,983	2,064	4,071	8,073
UMF	1	7	2,198	8,693	2,110	1,961	2,049	4,487	8,800

MF	1	1	3,437	13,864	3,343	1,998	2,080	4,070	8,133
MF	1	2	3,781	17,172	3,718	1,936	2,029	4,805	9,304
MF	1	3	2,775	14,269	3,379	1,941	2,039	5,054	9,811
MF	1	4	2,934	12,073	2,881	1,972	2,057	4,330	8,537
MF	1	5	2,779	17,833	2,735	1,961	2,049	4,499	8,822
MF	1	6	3,671	18,750	3,651	1,970	2,060	4,566	8,995
MF	1	7	3,229	15,660	3,284	1,963	2,052	4,554	8,937
UMF	3	1	6,380	15,873	6,208	2,034	2,137	5,053	10,278
UMF	3	2	6,326	22,356	6,326	2,039	2,138	4,852	9,892
UMF	3	3	4,867	21,723	4,799	2,050	2,146	4,669	9,573
UMF	3	4	6,314	21,508	6,126	2,029	2,133	5,114	10,377
UMF	3	5	6,657	9,720	4,495	2,039	2,135	4,719	9,622
UMF	3	6	5,238	17,219	5,179	2,040	2,147	5,214	10,638
UMF	3	7	6,536	21,635	6,495	2,024	2,123	4,859	9,836
MF	3	1	4,776	10,514	4,777	2,035	2,128	4,545	9,250
MF	3	2	5,140	16,778	5,028	2,055	2,146	4,399	9,041
MF	3	3	4,676	15,044	4,676	2,030	2,127	4,751	9,646
MF	3	4	4,397	15,645	4,327	2,076	2,172	4,623	9,596
MF	3	5	6,103	15,334	6,103	2,062	2,154	4,469	9,216
MF	3	6	5,923	20,758	5,923	2,056	2,147	4,459	9,165
MF	3	7	4,551	11,345	4,232	2,051	2,143	4,494	9,218
UMF	5	1	6,809	7,910	3,767	2,092	2,238	7,010	14,664
UMF	5	2	6,070	11,442	6,070	2,044	2,219	8,592	17,558
UMF	5	3	6,458	15,167	6,399	2,049	2,210	7,862	16,108
UMF	5	4	5,326	22,384	5,287	2,087	2,232	6,973	14,552
UMF	5	5	5,781	11,976	5,186	2,104	2,241	6,506	13,689
UMF	5	6	5,901	15,828	5,722	2,046	2,216	8,263	16,909
UMF	5	7	6,147	15,902	5,628	2,032	2,194	7,971	16,200
MF	5	1	3,757	12,492	3,752	2,108	2,256	7,054	14,867
MF	5	2	4,782	17,067	4,623	2,066	2,227	7,761	16,036
MF	5	3	4,424	17,128	4,356	2,098	2,245	7,024	14,734
MF	5	4	5,922	14,524	5,922	2,153	2,275	5,662	12,192
MF	5	5	4,495	15,453	4,495	2,127	2,266	6,546	13,920
MF	5	6	5,948	8,699	4,877	2,125	2,256	6,178	13,128
MF	5	7	4,188	13,982	4,131	2,098	2,248	7,138	14,979

Dados experimentais correspondentes as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos de fibrocimento tomados após E_{acel} .

Tipo de fibra	Conteúdo de fibras (%)	Rep.	MOR (MPa)	MOE (GPa)	LOP (MPa)	D_{bd} (g.cm ⁻³)	D_{bw} (g.cm ⁻³)	AA (%)	PA (%)
Controle	0	0	7,575	4,276	6,751	2,044	2,124	3,922	8,016
Controle	0	0	7,160	2,777	4,109	2,064	2,140	3,681	7,597
Controle	0	0	6,916	1,475	2,978	2,049	2,129	3,913	8,018

Controle	0	0	2,623	2,445	2,623	2,034	2,112	3,835	7,800
UMF	1	1	6,212	5,537	6,212	1,960	2,074	5,823	11,414
UMF	1	1	9,321	5,616	7,082	1,999	2,092	4,653	9,301
UMF	1	1	9,881	6,390	8,387	2,004	2,094	4,475	8,969
UMF	1	1	8,471	8,475	7,227	1,993	2,080	4,401	8,769
MF	1	1	8,925	5,247	7,517	1,985	2,087	5,142	10,207
MF	1	1	8,912	4,247	6,412	1,995	2,089	4,662	9,304
MF	1	1	6,462	9,093	6,462	1,975	2,025	2,490	4,918
MF	1	1	8,100	6,195	6,797	1,975	2,074	4,981	9,839
UMF	3	3	7,029	4,175	6,861	2,080	2,197	5,586	11,621
UMF	3	3	6,645	5,950	6,645	1,947	2,116	8,713	16,963
UMF	3	3	5,981	4,001	3,981	2,065	2,177	5,443	11,239
UMF	3	3	6,618	3,020	4,499	2,058	2,179	5,903	12,145
MF	3	3	10,090	5,785	7,953	2,049	2,164	5,610	11,493
MF	3	3	8,006	3,994	6,281	2,028	2,152	6,104	12,382
MF	3	3	8,646	6,640	7,962	2,103	2,196	4,421	9,299
MF	3	3	6,866	5,400	6,763	2,066	2,167	4,895	10,114
UMF	5	5	4,600	3,246	4,600	1,821	2,092	14,882	27,104
UMF	5	5	4,477	3,330	4,477	1,851	2,123	14,706	27,220
UMF	5	5	5,444	5,597	5,444	1,980	2,197	10,928	21,640
UMF	5	5	4,361	7,592	4,361	1,874	2,127	13,502	25,301
MF	5	5	4,779	2,603	4,051	1,858	2,130	14,690	27,288
MF	5	5	6,170	2,767	3,295	2,099	2,290	9,105	19,112
MF	5	5	8,504	4,410	6,631	2,141	2,305	7,675	16,431
MF	5	5	5,272	3,831	5,272	2,030	2,233	10,038	20,373