JULIAN EDUARDO MEJIA BALLESTEROS

**Compósitos cimentícios reforçados com polpa celulósica tratada por
hornificação para aplicação em construções rurais
(Versão corrigida)**

Dissertação apresentada à
Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Zootecnia.

Área de concentração: Qualidade e
Produtividade Animal.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Fiorelli

Pirassununga

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo

M516c Mejia Ballesteros, Julian Eduardo
Compósitos cimentícios reforçados com polpa
celulósica tratada por hornificação para aplicação em
construções rurais / Julian Eduardo Mejia Ballesteros.
-- Pirassununga, 2014.
160 f.
Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Biossistemas.
Área de Concentração: Qualidade e Produtividade
Animal.
Orientador: Prof. Dr. Juliano Fiorelli.

1. Construções zootécnicas 2. Durabilidade
3. Fibrocimento 4. Hornificação 5. Polpas celulósicas.
I. Título.

DEDICATÓRIA

A minha mãe, meus pais, irmãos e tias...A força da minha vida.

A minha avó...Sempre em meu coração.

A mulher da minha vida...A dona do meu amor e companheira do meu futuro.

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Nossa Senhora, guias e protetores do meu caminho.

À Universidade de São Paulo e especificamente à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, pela oportunidade.

À empresa SUSANO PAPEL E CELULOSE S.A. pela bolsa de estudo e apoio técnico concedido durante meu mestrado.

À empresa INFIBRA LTDA pela ajuda financeira e pelos conhecimentos adquiridos para o desenvolvimento do meu mestrado.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa de estudo concedida no início do mestrado.

À FDTE pela gestão e concessão da bolsa de estudos.

À empresa ARAUCO CHILE pelas matérias-primas disponibilizadas para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. Juliano Fiorelli pela orientação, confiança e apoio incondicional em cada etapa deste processo.

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Junior pela orientação, confiança e por abrir as portas de sua equipe de trabalho.

A Juliana Andreotti pela ajuda, disposição, gestão e compromisso com o meu projeto.

Ao Prof. Dr. Sergio dos Santos pela disposição infinita, ensinamentos e orientação.

Ao Prof. Dr. Gustavo Tonoli, pela orientação e disposição.

Ao Diogo Sartori, meu primeiro grande amigo brasileiro, pela amizade, momentos compartilhados e rizadas.

Aos amigos do Laboratório de Construção e Ambiência, pela ajuda na conquista deste logro: Bruna, Viviane, Gonzalo, Julio, Ronaldo, Matheus, Gloria, Valdemir, Michelle, Débora, Erika, Nubia, Ana Caroline, Luiz e Patrícia.

Ao meu bom amigo Zaqueu, pela ajuda incondicional, disposição a qualquer hora, ensinamento e amizade.

Aos técnicos do laboratório Diego e Mariana pela colaboração.

À equipe de funcionários da empresa SUZANO PAPEL E CELULOSE SA, especialmente a Marcelo Felipe Santiago, pela orientação, tempo, paciência e amizade.

Aos meus amigos colombianos no Brasil, que ajudam a matar um pouco a saudade.

Ao amigo Stephen Bonilla pelas rizadas e piadas sem sentido e que poucos entendem.

Aos meus amigos brasileiros, que abriram as portas do seu país.

E a todas as pessoas que de alguma forma ajudaram na realização deste projeto.

"As palavras têm o poder de ferir e de sarar. Quando elas são boas, têm o poder de mudar o mundo..."

-Buda-

"A ciência é uma única luz. Quando ela ilumina um lugar, ilumina todos os lugares..."

-Isaac Asimov-

RESUMO

MEJIA, J.E.B. **Compósitos cimentícios reforçados com polpa celulósica tratada por hornificação para aplicação em construções rurais.** 2014. 158 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

O aproveitamento de fibras de origem vegetal, como reforço de matrizes inorgânicas frágeis à base de cimento, é uma alternativa que tem despertado interesse ao redor do mundo pelas suas vantagens a nível econômico, social e ambiental. Porém, seu uso apresenta limitações em relação à baixa durabilidade apresentada por este material de reforço nos compósitos, refletida na perda de resistência das fibras celulósicas degradadas pelo ambiente alcalino da matriz e na instabilidade dimensional-volumétrica. Como alternativa para esse problema, pesquisas têm mostrado que é possível implementar mecanismos que modifiquem certas propriedades das fibras celulósicas antes de serem incorporadas como reforço na matriz cimentícia. Dentro desse contexto, este estudo aplicou e avaliou o efeito do tratamento de hornificação, que consta de quatro ciclos de secagem e umedecimento, sobre polpas celulósicas de eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas, como processo para otimizar as suas características e permitir uma maior durabilidade e desempenho dos compósitos de cimento reforçado. Foram determinadas e analisadas as características químicas, físico-mecânicas, morfológicas e microestruturais das polpas antes e após o processo de hornificação. Posteriormente, em uma segunda etapa do trabalho, foram produzidos compósitos cimentícios reforçados com polpas tratadas e não tratadas e realizada a avaliação de suas propriedades termo-físico-mecânicas, microestruturais e de durabilidade após cura térmica e 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Os resultados indicam que o tratamento de hornificação nas fibras provocou a redução dos teores de retenção de água, não gerou diminuição significativa na viscosidade ou índice de cristalinidade e foram observadas mudanças morfológicas em relação ao colapso da fibra e maior rugosidade da sua superfície. Em relação ao desempenho das propriedades físicas dos compósitos com cura térmica ou após envelhecimento acelerado

não foi identificada influência significativa das fibras de reforço tratadas, quando comparadas com não tratadas. Considerando as propriedades mecânicas, foram observadas melhorias na energia específica de compósitos submetidos à cura térmica com fibras tratadas, destacando-se as polpas de eucalipto não branqueado tratadas como a fibra de reforço, com os melhores valores de energia específica e módulo de ruptura. Após o ensaio de envelhecimento acelerado foi observado uma queda nas propriedades mecânicas de interesse dos compósitos para todos os tipos de fibras tratadas e não tratadas, indicando uma deterioração das polpas e perda da capacidade de reforço ao longo do tempo. Os resultados de condutividade térmica indicam que o fibrocimento com fibras hornificadas apresenta um desempenho térmico que favorece sua aplicação em coberturas de instalações zootécnicas.

Palavras-chave: construções zootécnicas, durabilidade, fibrocimento, hornificação, polpas celulósicas.

ABSTRACT

MEJIA, J.E.B. **Reinforced cementitious composites with cellulosic pulp treated with hornification for use in rural buildings**. 2014. 158 p. M. Sc. Dissertation - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

The use of vegetable fibers as reinforcement of cement based inorganic matrices, is an alternative that has attracted attention around the world for its economic, social and environmental benefits. However, their use has limitations with respect to low-term reinforcement capacity in composites, reflected in the strength loss of cellulosic fibers which are degraded by the alkaline environment of the matrix and the volumetric-dimensional instability. As an alternative to this problem, several researches have showed that it is possible to implement mechanisms that modify certain properties of cellulosic fibers before their incorporation as cement matrix reinforcement. In this context, this study applied and evaluated the effect of the treatment of hornification, which consists of four drying and wetting cycles on bleached and unbleached eucalyptus and pine pulps, as a process to optimize their characteristics and allow a greater durability and performance of the reinforced cement composites. Chemical, physical-mechanical, morphological and microstructural characteristics of the pulp were determined and analyzed before and after hornification process. Later, in a second stage, cement composites reinforced with treated and untreated pulp were produced and the evaluation of its thermo-physical and mechanical properties, microstructural and durability after thermal curing and 200 cycles of accelerate aging were assessed. The results indicate that the treatment of hornification on the fibers induced reduction of water retention values, did not cause significant decrease in viscosity or crystallinity index and morphological changes were observed regarding to the collapse of the fiber and its surface roughness increased. In relation to the physical properties of the composites with thermal curing or after accelerated aging not significant influence of treated reinforcing fibers was identified, when compared with untreated. Considering the mechanical properties improvements in specific energy was observed determined for composites subjected to thermal curing with treated fibers, highlighting the treated

unbleached eucalyptus as reinforcing fiber, with the best specific energy and modulus of rupture values. After the accelerated aging a decrease in the mechanical properties of the composites was observed for all types of treated and untreated fibers indicating a deterioration of pulp and a loss of its capacity of reinforcement over time. The results of thermal conductivity indicated that the fibercements with hornificated fibers have a thermal performance that would favor its application in livestock roofing facilities.

Keywords: Livestock buildings, durability, fiber-cement, hornification, cellulose pulps.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura celular das fibras vegetais (adaptado de PASON <i>et al.</i> , 2006).....	22
Figura 2. Representação esquemática da parede celular das plantas naturais (adaptado de KONTTURI, 2005).....	23
Figura 3. Estrutura da celobiose e da ligação β -glicosídica na celulose (adaptado de SANDGREN; STAHLBERG; MITCHINSON, 2005).....	25
Figura 4. Organização esquemática dos domínios cristalinos e amorfos em fibras de celulose (adaptado de MARIANO, 2013).....	26
Figura 5. Unidades básicas da hemicelulose (adaptado de PIERSON; BOBBINK; YAN, 2013).	27
Figura 6. Precursores da lignina (tomado de MARTINS, 2005).	28
Figura 7. Diagrama dos componentes para centrifugação no ensaio de WRV	39
Figura 8. Representação do mecanismo de reforço das fibras: (A) Processo de fissuração da matriz, (B) descolamento da fibra, (C) costura da fissura pela fibra, (D) arrancamento da fibra, (E) rompimento da fibra (adaptado de LAMEIRAS, 2007).	46
Figura 9. Hipóteses do processo de degradação da fibra na matriz cimentícia (adaptado de CLARAMUNT, 2011).	49
Figura 10. Faces de hornificação a partir de um corte transversal de uma polpa kraft (adaptado de ČABALOVÁ et al., 2011).	57
Figura 11. Fluxograma resumo das atividades propostas na fase I da pesquisa.	64
Figura 12. Fluxograma resumo das atividades propostas na fase II da pesquisa.	65
Figura 13. Distribuição aproximada do diâmetro de partículas do cimento Portland CPV-ARI (a) e calcário (b).	67
Figura 14. Folhas de celulose cortada segundo parâmetros para ensaio de resistência mecânica.	71
Figura 15. Etapas do processo de hornificação das polpas celulósicas.	75
Figura 16. Equipamento de avaliação de condutividade térmica (a) e exemplo de corpo de prova utilizado (b).	83
Figura 17. Difrátogramas de raios X (DRX) antes e após o processo de hornificação para (a) eucalipto não branqueado, (b) eucalipto branqueado, (c) pinus não branqueado e (d) pinus branqueado.	89
Figura 18. Comportamento dos valores médios de retenção de água para as polpas celulósicas ao longo dos quatro ciclos de hornificação.	92
Figura 19. Distribuição de comprimento (a) e largura (b) para os distintos tipos de polpas ao longo dos quatro ciclos de hornificação.	95
Figura 20. Micrografias das fibras de eucalipto: (a) eucalipto não branqueado sem tratamento; (b) eucalipto não branqueado hornificado; (c) eucalipto branqueado sem	

tratamento; (d) eucalipto branqueado hornificado. Setas indicam modificação da superfície.	98
Figura 21. Micrografias das fibras de pinus: (a) pinus não branqueado sem tratamento; (b) pinus não branqueado hornificado; (c) pinus branqueado sem tratamento; (d) pinus branqueado hornificado.....	99
Figura 22. Teores médios para propriedades físicas: (a) absorção de água; (b) densidade aparente e (c) porosidade aparente para compósitos reforçados com polpas de eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas.	102
Figura 23. Valores médios de propriedades mecânicas (a) módulo de ruptura; (b) limite de proporcionalidade; (c) módulo de elasticidade e (d) energia específica para compósitos reforçados com polpas de eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas.	107
Figura 24. Curvas típicas tensão – deformação específica para compósitos reforçados com polpas de (a) eucalipto branqueado; (b) eucalipto não branqueado; (c) pinus branqueado; e (d) pinus não branqueado tratadas, não tratadas, com cura térmica e envelhecimento acelerado.....	116
Figura 25. Comportamento da retração para compósitos reforçados com polpas de (a) eucalipto e (b) pinus branqueadas e não branqueadas e tratadas e não tratadas.....	118
Figura 26. Micrografias da distribuição de (a) polpa de eucalipto e (b) polpa de pinus como reforço de compósitos cimentícios.	120
Figura 27. Micrografias de amostras embutidas e polidas de compósitos com cura térmica reforçados com polpa de (a) EBT; (b) PnBT; (c) PB e (d) EnB.....	121
Figura 28. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com cura térmica reforçados com polpas não tratadas de (a) PB; (b) EB; e (c) EnB.....	122
Figura 29. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com cura térmica reforçados com polpas tratadas de (a) PB; (b) PnB; e (c) EnB.	123
Figura 30. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com 200 ciclos de envelhecimento acelerado reforçados com polpas não tratadas de (a) EnB; (b) EB; (c) PnB; e (d) PB.....	125
Figura 31. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com 200 ciclos de envelhecimento acelerado reforçados com polpas tratadas de (a-b) PnB; (c) EnB; e (d) PB.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores médios de condutividade térmica em diversos materiais (tomado de BAETA; SOUZA, 1997).....	61
Tabela 2. Resultados da composição química (% em massa de óxidos) do cimento CPV-ARI e calcário.....	66
Tabela 3. Distribuição detalhada das séries e número de corpos de prova avaliados.....	76
Tabela 4. Composição química das polpas celulósicas.....	85
Tabela 5. Variação da viscosidade antes e após hornificação das polpas celulósicas	86
Tabela 6. Índices de cristalinidade para os diversos tipos de polpas celulósicas	88
Tabela 7. Valores de retenção de água para os diversos tipos de polpas e porcentagem de hornificação	91
Tabela 8. Caracterização morfologia das polpas celulósicas	93
Tabela 9. Resultados da resistência à tração das polpas celulósicas	96
Tabela 10. Teores médios, desvios-padrão e resultados estatísticos para propriedades físicas: absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) para compósitos reforçados com polpas celulósicas tratadas e não tratadas após cura térmica ou envelhecimento acelerado.	103
Tabela 11. Valores médios da relação água-cimento dos compósitos reforçados.....	106
Tabela 12. Teores médios, desvios-padrão e resultados estatísticos para propriedades mecânicas: módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) para compósitos reforçados com polpas celulósicas tratadas e não tratadas após cura térmica ou envelhecimento acelerado.....	108
Tabela 13. Porcentagem de energia dissipada após fratura para compósitos reforçados com os diferentes tipos de polpas.....	111
Tabela 14. Teores médios, desvios-padrão e resultados estatísticos para o ensaio de retração de compósitos reforçados com polpas celulósicas tratadas e não tratadas após cura térmica	119
Tabela 15. Condutividade térmica de compósitos reforçados com polpas hornificadas. ..	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AR-glass	Fibras de vidro alcalino-resistentes
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
BKP	Bleached Softwood Kraft Pulp
CED	Cupriethylenediamine
CPV-ARI	Cimento Portland de alta resistência
DA	Densidade aparente
DIC	Delineamento inteiramente casualizado
DRX	Difração de Raios-X
EE	Energia específica
EM	European standard
EU	União Europeia
ICr	Índice de cristalinidade
K	Condutividade térmica
LOP	Limite de proporcionalidade
MEV	Microscopia ótica de varredura
MOE	Módulo de elasticidade
MOR	Módulo de ruptura
MSNM	Metros acima do nível do mar

NBR	Norma Brasileira Registrada
PA	Porosidade aparente
PAN	Fibras de poliacrilonitrila
PP	Polipropileno
PVA	Polivinil-álcool
RILEM	Reunion internationale des Laboratoires D'Essais et des Recheches sur lex Matériaux et les Constructions;
UKP	Unbleached Softwood Kraft Pulp
UR	Umidade relativa
WRV	Water retention value – valor de retenção de água

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da seção transversal do corpo-de-prova;
b	Largura do corpo-de-prova;
C	Constante de calibração do viscosímetro;
D	Densidade da solução de polpa (1,052g/cm ³).
d	Espessura do corpo-de-prova;
e	Espessura da amostra
°c	Grau celcius
FT	Força máxima de tração;
G	Força de centrifugação;
l	Largura inicial da folha de ensaio;
Linf	Distância entre apoios inferiores;
Lsup	Distância entre apoios superiores;
M_{ime}	Massa do compósito saturado imerso em água;
M_{sat}	Massa do compósito saturado em água e com superfície seca;
M_{sec}	Massa do compósito seco em estufa;
PLop	Carga máxima aplicada antes da curva carga x deformação desviar-se da linearidade;
P_{máx}	Carga máxima aplicada;
Q	Fluxo de calor
R_{Int}	Resistência total da interface entre a amostra e a superfície das placas
R_{Térmica}	Resistência térmica da amostra
S1	Parede secundária externa

S2	Parede secundária intermedia
S3	Parede secundária interna
T	Tempo de fluxo em segundos
Tm	Temperatura da placa inferior
Tu	Temperatura da placa superior
w	Gramatura
α	Coeficiente angular da região linear da curva carga x deformação.
λ	Condutividade térmica
ρ	Densidade da água (g/cm ³).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo geral	21
2.2 Objetivos específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 FIBRAS VEGETAIS	22
3.1.1 Celulose.....	24
3.1.2 Hemiceluloses.....	26
3.1.3 Lignina	27
3.1.4 Holocelulose	29
3.1.5 Extrativos	29
3.1.6 Processo Kraft	30
3.2 PINUS	31
3.3 EUCALIPTO.....	34
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS	38
3.4.1 Viscosidade	38
3.4.2 Valor de retenção de água.....	38
3.4.3 Cristalinidade - Difração de Raios-X (DRX).....	40
3.4.4 Resistência das polpas – Long test span	40
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
3.5 APROVEITAMENTO DE POLPAS CELULÓSICAS EM FIBROCIMENTOS.....	42
3.6 DURABILIDADE E DEGRADAÇÃO DE FIBRAS CELULÓSICAS	48
3.7 TRATAMENTOS DE POLPAS VEGETAIS	51
3.8 TRATAMENTO DE HORNIFICAÇÃO.....	54
3.9 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS CIMENTÍCIOS	58
3.9.1 Envelhecimento acelerado.....	58
3.9.2 Propriedades Mecânicas.....	59
3.9.3 Propriedades físicas	60
3.9.4 Condutividade térmica	60
3.10 CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	63
4. MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1 MATERIAIS	65
4.1.1 Polpas celulósicas	65
4.1.2 Matriz cimentícia	66
4.2 MÉTODOS.....	68
4.2.1 Polpas celulósicas	68
4.2.1.1 Desintegração das polpas celulósicas	68
4.2.1.2 Caracterização química	68
4.2.1.2.1 Composição química das polpas celulósicas	68
4.2.1.2.2 Viscosidade	69
4.2.1.3 Caracterização físico-mecânica	70
4.2.1.3.1 Valor de retenção de água (WRV)	70
4.2.1.3.2 Cristalinidade	70

4.2.1.3.3	Resistência mecânica – Longe Test Span.....	71
4.2.1.4	Caracterização microestrutural.....	72
4.2.1.5	Caracterização morfológica.....	73
4.2.1.6	Procedimento de hornificação das polpas celulósicas	74
4.2.2	Compósitos cimentícios	75
4.2.2.1	Produção de compósitos.....	75
4.2.2.2	Envelhecimento Acelerado	77
4.2.2.3	Caracterização Físico-Mecânica dos Compósitos	78
4.2.2.3.1	Caracterização Física.....	78
4.2.2.3.2	Caracterização mecânica	79
4.2.2.3.3	Retração e perda de massa	81
4.2.2.3.4	Análise da condutividade térmica do compósito cimentício	82
4.2.2.3.5	Análise estatística das propriedades físicas, mecânicas e térmicas.....	83
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
5.1	Caracterização das polpas celulósicas	85
5.1.1	Caracterização química das polpas celulósicas	85
5.1.2	Caracterização físico-mecânica, microestrutura e morfologia das polpas celulósicas	87
5.2	Caracterização dos compósitos cimentícios.....	100
5.2.1	Caracterização física dos compósitos cimentícios.....	100
5.2.2	Caracterização mecânica dos compósitos cimentícios	106
5.2.3	Análise da variação dimensional dos compósitos	117
5.2.4	Análise de micrografias dos compósitos.....	119
5.2.5	Análise do comportamento térmico dos compósitos	127
6.	CONCLUSÕES	129
6.1	Efeito do tratamento sobre fibras celulósicas.....	129
6.2	Compósitos cimentícios reforçados com polpas hornificadas	129
6.3	Comportamento térmico dos compósitos reforçados com polpas hornificadas	131
7.	BIBLIOGRAFIA	132

1. INTRODUÇÃO

Os produtos de fibrocimento com amianto cristolita apresentam uma ampla aplicação na área da construção civil (JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011), com especial ênfase de emprego nas construções rurais. Nos últimos anos, um esforço significativo a nível mundial vem sendo conduzido visando à diminuição do uso de amianto como reforço de matrizes cimentícias (TONOLI, 2009), tendo como suporte para este banimento afirmações em relação a problemas de saúde em trabalhadores da indústria da construção (JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011).

Considerando esta situação, é necessário o desenvolvimento de produtos livres de amianto que atendam as necessidades do mercado. Uma das alternativas para esta substituição são as fibras de origem vegetal, que surgem como uma opção real e viável ao uso do amianto. A utilização deste tipo de material celulósico traz uma série de benefícios entre os quais destacam-se sua alta disponibilidade, custo reduzido, baixa densidade, caráter biodegradável e renovável, que as torna ambientalmente mais amigáveis, menor consumo de energia para sua extração e produção quando comparadas com as fibras manufaturadas (minerais e sintéticas), desempenho mecânico adequado, entre outros (AGOPYAN *et al.*, 2005; ISHIZAKI *et al.*, 2006; TOLEDO *et al.*, 2009; CLARAMUNT *et al.*, 2011). Tudo isso, tem permitido identificar as fibras vegetais como um material de elevado potencial produtivo, econômico e ambiental, o qual tem sido percebido pela indústria do fibrocimento (ARDANUY *et al.*, 2011).

Os compósitos elaborados a partir de cimento distinguem-se por expor um comportamento mecânico frágil, mas quando são incluídos na matriz materiais de reforço como as fibras vegetais, são formados mecanismos de tenacificação que geram um desempenho mecânico dúctil, em outras palavras, a inclusão das fibras incrementa a resistência mecânica do compósito e sua capacidade de absorção de energia (SAVASTANO; SANTOS, 2008; TONOLI, 2009).

Contudo, apesar das vantagens mencionadas, a utilização deste tipo de material em matrizes de cimento vem acompanhado de problemas relacionados com a tendência à degradação do material celulósico das fibras no meio alcalino da matriz e posterior queda

da sua capacidade de reforço. Por outro lado, encontra-se a baixa adesão fibra-matriz ocasionada pela capacidade de absorção de água e inchamento das fibras, que permite uma variação dimensional, favorecendo o deslocamento da fibra das paredes da matriz (SAVASTANO *et al.*, 1999; CLARAMUNT; ARDANUY; GARCIA-HORTAL, 2010).

Diversos tratamentos físicos e/ou químicos têm sido estudados sobre as fibras vegetais com a finalidade de modificar suas características antes da sua introdução na matriz de cimento, com o objetivo de melhorar seu desempenho (BILBA; ARSENE, 2008).

Dentre os tratamentos explorados ao redor do mundo encontra-se o processo de hornificação, que consiste em submeter à fibra a vários ciclos de secagem e molhagem. Durante as fases deste processo, as fibras sofrem modificações na sua estrutura, evidenciadas pelo colapso da parede exterior da célula, seguido de um endurecimento, efeito que como consequência reduz o caráter hidrofílico da fibra e consequentemente, seu inchamento, sem modificar suas propriedades de resistência (KOHNE *et al.*, 2010; CLARAMUNT *et al.*, 2011).

Com os efeitos do tratamento de hornificação é possível obter uma fibra com maior estabilidade dimensional, que apresente melhor adesão com a matriz, e que proporcione uma redução na formação de incrustações de hidróxido de cálcio tanto na superfície como no interior da fibra, implicando uma redução na degradação do material celulósico dentro da matriz de cimento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consistiu em analisar o efeito do tratamento de hornificação em polpas celulósicas de Eucalipto e Pinus (branqueadas e não branqueadas) utilizadas em compósitos cimentícios para uso em construções rurais.

2.2 Objetivos específicos

- Tratar polpas celulósicas de eucalipto e pinus (branqueadas e não branqueadas) pelo processo de hornificação;
- Avaliar por meio de ensaios físicos, químicos, mecânicos e micro-estruturais as polpas celulósicas antes e após o tratamento por hornificação;
- Avaliar o comportamento termo-físico-mecânico, microestrutural e de durabilidade de compósitos cimentícios reforçados com fibras naturais de Eucalipto e Pinus (branqueada e não branqueada), tratadas e sem tratamento, visando sua aplicação em construções rurais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais, classificadas como materiais lignocelulósicos (MILANESE; CIOFFI; WOORWALD, 2011), são constituídas por três componentes principais: hemicelulose (20 a 40% em massa), celulose (40 a 60% em massa) e lignina (10 a 25% em massa) (SPINACE *et al.*, 2011). Também são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como alcalóides, saponinas, graxas, carboidratos simples, polifenólicos, terpenos, gomas, resinas (SILVA *et al.*, 2009), pectinas e gorduras (ALBINANTE; ACORDI; YUAN, 2013). No entanto, as proporções destes compostos variam consideravelmente, dependendo do tipo, espécie e até mesmo da fonte da biomassa (PASON; KYU; RATANAKHANOKCHAI, 2006).

Figura 1. Estrutura celular das fibras vegetais (adaptado de PASON *et al.*, 2006).

A parede celular das fibras é formada principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1). As microfibrilas de celulose encontram-se cobertas por hemicelulose e lignina, esta última molécula apresenta-se em uma forma aleatória, o que confere maior estabilidade á parede. Grupos de microfibrilas que individualmente são constituídas por até 40 cadeias de celulose, formam as fibrilas, as quais formam as fibras celulósicas. Além dos polissacarídeos, a parede das células vegetais contêm centenas de diferentes proteínas (FARINAS, 2011). A hemicelulose é constituída por polissacarídeos altamente ramificados, incluindo glicose, manose, galactose, xilose e outros (AKIL *et al.*, 2011).

A estrutura esquemática da parede celular vegetal é representada por um tubo oco, com quatro camadas diferentes (AKIL *et al.*, 2011; THAKUR; THAKUR, 2014); uma parede celular primária, três paredes celulares secundárias e um canal aberto no centro das microfibrilas conhecido como lúmen (Figura 2).

Figura 2. Representação esquemática da parede celular das plantas naturais (adaptado de KONTTURI, 2005).

Nos últimos anos a utilização de fibras vegetais como reforço em materiais compósitos tem sido extremamente explorada por serem abundantes, não poluentes, provenientes de fontes renováveis, com um conjunto de propriedades mecânicas e térmicas favoráveis ao uso como material de reforço (MARTINS; CAPPARELLI; CRUZ, 2009). Possibilitam também, a geração de produtos com menor impacto ambiental e com menor custo (ISHIZAKI *et al.*, 2006; CLARAMUNT; ARDANUY; GARCIA-HORTAL, 2010).

3.1.1 Celulose

A celulose é o polissacarídeo estrutural do reino vegetal, pode ser considerado o composto orgânico mais abundante na natureza (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003; BADUI DERGAL, 2006) sendo encontrado na madeira, algodão, linho e outros materiais (SIRO; PLACKETT, 2010), constituindo de 40 a 45% da matéria seca da maioria das madeiras, sendo formado exclusivamente por unidades de β -D-anidroglicopirranose (ROWELL, 2005), unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1-4) (AKIL *et al.*, 2011). Além de ser encontrada em vegetais, algas, fungos e amebas a celulose pode ser produzida por animais marinhos, como os tunicatos e bactérias como a *Acetobacter xylinum* (PAULA, 2009).

Estes polímeros podem ser representados por uma série de anéis piranosídicos rígidos conectados por um átomo de oxigênio que faz ponte entre dois átomos de carbono (ligações glicosídicas). A celulose pode alcançar graus de polimerização de até 10.000 unidades (segundo sua fonte) (SJÖSTRÖM, 1993). Possui uma extremidade que é conhecida como não redutora e outra extremidade da cadeia em que se encontra o resíduo de glicose cujo carbono anomérico não está livre, chamada de extremidade redutora (SANDGREN; STAHLBERG; MITCHINSON, 2005) (Figura 3).

Figura 3. Estrutura da celbiose e da ligação β -glicosídica na celulose (adaptado de SANDGREN; STAHLBERG; MITCHINSON, 2005).

A celulose apresenta uma molécula linear e altamente ordenada, formada por inúmeras unidades de celbiose que compõem cerca de 50% dos materiais ligninocelulósicos (LORDÊLO, 2009). As cadeias de celbiose podem estar unidas por ligações de hidrogênio formando as regiões cristalinas, o que torna a molécula bastante rígida e plana (KOBBLITZ, 2010). O acoplamento de cadeias adjacentes de celulose por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals resulta em um alinhamento paralelo e permitem a construção de uma estrutura cristalina ordenada 2-20 nm de largura e até alguns microns de comprimento. Estes domínios cristalinos são intercalados com regiões amorfas na estrutura da fibrila (Figura 4) (MARIANO, 2013).

Geralmente a maioria das fibras celulósicas naturais contêm 60-70% de celulose (THAKUR; THAKUR, 2014), que é formada por átomos de C, H e O (SILVA *et al.*, 2013). A produção de fibras de celulose e sua aplicação em materiais compósitos têm obtido sucesso devido à sua alta resistência e rigidez combinada com baixo peso, biodegradabilidade e renovabilidade (SIRO; PLACKETT, 2010).

Figura 4. Organização esquemática dos domínios cristalinos e amorfos em fibras de celulose (adaptado de MARIANO, 2013).

3.1.2 Hemiceluloses

A hemicelulose ou poliose é um polissacarídeo de cadeia linear altamente ramificado de açúcares curtos como D-xilose, D-glicose, D-galactose, D-manose e L-arabinose (SHALLOM; SHOHAM, 2003; CHANDEL *et al.*, 2007) que se ligam firmemente entre si e as superfícies das microfibrilas de celulose, cobrindo-as e mantendo ligações cruzadas, via ponte de hidrogênio, em uma rede complexa (CARVALHO *et al.*, 2005). Essa mistura de polissacarídeos amorfos possui um grau de polimerização de 10 a 100 vezes menor que o da celulose (SILVA; JERONIMO, 2013).

A complexidade estrutural das hemiceluloses, mesmo sendo parecida à da celulose, é responsável por propriedades como a ausência de cristalinidade, baixa massa molar e alta absorção de água (SANCHEZ *et al.*, 2010). Além disso, expõe solubilidade em soluções com pH alcalino e hidrólise em ácidos diluídos. Várias características e propriedades importantes presentes nas fibras como mobilidade interna, intumescimento, maior flexibilidade e maior área de ligação entre fibras, são influenciadas pela relação entre

hemicelulose e celulose, mesmo que não esteja comprovada ligação química entre elas (CORREIA, 2011). Algumas unidades de açúcares que compõem a hemicelulose podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5. Unidades básicas da hemicelulose (adaptado de PIERSON; BOBBINK; YAN, 2013).

3.1.3 Lignina

Palavra derivada do latim “*lignum*”, que significa madeira (SCHULZE, 1857), típica em plantas vasculares (ZUCCA *et al.*, 2014) é o terceiro polímero natural presente na natureza depois das celuloses e hemiceluloses (BURANOV; MAZZA, 2008). Estruturalmente é um complexo biopolímero aromático tridimensional, constituído por unidades de p-hidroxifenilpropanóides conectadas por ligações éter (C–O–C) (LORDÊLO, 2009) e carbono–carbono (C–C) (SILVÉRIO, 2013) que não são hidrolisáveis sob condições biológicas. O acoplamento dessas unidades não ocorre de maneira regular e repetitiva, ao contrário, a união ocorre de forma aleatória por meio de reações radiculares entre os seus três álcoois precursores (ROBERTSON *et al.*, 2008): álcool p-hidroxicinamil (cumaril) que dá origem às unidades p-hidroxifenil no polímero (KNAUF; MONIRUZZAMAN, 2004); 4-hidroxi-3- metoxicinamil (a partir de álcool coniferilico), o

qual compõe as unidades guaiacil; e 3-5-dimetoxi-4-hidroxicinamil (a partir de álcool sinaptil), que forma as unidades siringil (LAURICHESSE; AVEROUS, 2014) representados na Figura 6.

Figura 6. Precursores da lignina (tomado de MARTINS, 2005).

A lignina é sintetizada através de acoplamento oxidativo de 4-hidroxifenilpropanóide. Este processo de polimerização radical pode ser tanto pelo desenvolvimento programado ou a partir de fatores ambientais, tais como condições de estresse. A lignificação constitui a última etapa da divisão celular (DONALDSON, 2001) de expansão e de alongamento antes da morte celular. Monômeros de lignina são biossintetizados dentro da membrana da célula e, em seguida, levados para a parede da célula por meio de mecanismos que ainda não são completamente compreendidos (ZENG *et al.*, 2014).

Este biopolímero tem a função biológica de fornecer suporte estrutural à parede celular das plantas, pois a parede celular lignificada pode ser vista como um complexo com microfibrilas de celulose e hemicelulose, além de conferir resistência ao material lignocelulósico impedindo os ataques microbianos e às forças de compressão (LEE; MOON, 2003).

3.1.4 Holocelulose

A fração que inclui todos os polissacarídeos presentes nas fibras vegetais é chamada holocelulose (MARIANO, 2013) e representa a soma da celulose (um polímero glucano) e das hemiceluloses (misturas de polissacarídeos) na amostra (SANTOS, 2008), correspondendo de 65 a 70% da massa seca da madeira (ROWELL, 2005). Este termo é usado para indicar a fração total de carboidrato da planta deixada após a remoção de lignina da madeira (PATURAU, 1989). Três critérios importantes podem ser definidos para a holocelulose, mínima perda de polissacarídeos, baixo conteúdo de lignina residual e mínima degradação oxidativa e hidrolítica da celulose (KLOCK *et al.*, 2005).

3.1.5 Extrativos

Na madeira comumente são encontrados os extrativos que consistem de material orgânico oleofílico de baixo peso molecular (SARTO; SANSIGOLO, 2010), podem ser extraídos usando solventes polares e não polares (SANTOS, 2008). Estes compostos podem ser classificados, segundo sua composição química, em graxas, gorduras (compostos alifáticos), terpenos e terpenóides, e compostos fenólicos (KLOCK *et al.*, 2005). Por sua vez, esses compostos químicos se subdividem em inúmeros outros, que estão presentes em composição e quantidade diferentes na madeira de Gimnospermas e Angiospermas (BRAND; MUÑIZ, 2012).

Essas substâncias estão frequentemente associadas a algumas características da madeira, tais como: cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas (SAMISTRARO, 2008). Os teores extrativos podem variar entre diferentes espécies de madeira, condições de crescimento, nas diferentes partes da árvore, na idade etc. (ANTUNES, 2009). Os extrativos ocorrem na casca, folhas, flores e sementes, geralmente as quantidades nessas partes da árvore são proporcionalmente maiores que na madeira (KLOCK *et al.*, 2005; OLIVEIRA, 2011; PIZETTA, 2011).

3.1.6 Processo Kraft

O processo de produção de polpa celulósica utilizado com maior frequência é o processo químico Kraft, que envolve um ataque fortemente alcalino ao material lenhoso, com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas em torno de 160 °C (SILVA *et al.*, 2009). O principal objetivo desse processo é promover um desmembramento do complexo lignina-celulose-polioses por meio de técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001).

A hemicelulose é rapidamente dissolvida e removida, enquanto que a degradação da lignina não é completa e leva a fragmentação e solubilização parcial (GELLERSTEDT; MAJTNEROVA; ZHANG, 2004). Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio de reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina, os fragmentos menores obtidos tornam-se mais solúveis, como os grupos hidroxilos livres gerados, tornando-os mais hidrófilos (SILVA *et al.*, 2009; ZUCCA *et al.*, 2014). Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose (MORAIS; NASCIMENTO; PILÓ-VELOSO, 1994; BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; COSTA, 2011). Para produção de polpa celulósica, a qualidade da madeira é altamente dependente dos aspectos físicos, químicos e anatômicos da matéria prima, e também, das características da transformação da madeira em polpa celulósica (GOMIDE *et al.*, 2005).

Neste processo, a polpa Kraft é obtida em altas quantidades, superando o rendimento obtido nos demais. As principais vantagens estão listadas a seguir:

- Grande flexibilidade em relação às espécies e qualidade da madeira;
- Baixo tempo de cozimento;

- Processamento eficientemente econômico, incluindo a recuperação dos reagentes utilizados para o processo de polpação e geração de calor;
- Polpa de excelentes propriedades mecânicas (MARTINS, 2005).

3.2 PINUS

As florestas ao redor do mundo oferecem a maior reserva de matéria-prima de caráter renovável, a qual pode ser utilizada para diversas finalidades, sendo a madeira estrutural, papel, celulose, móveis e indústrias de biocombustíveis seus usos mais importantes (LI; WU; SOUTHERTON, 2011). A madeira é definida como o produto da árvore, que é originado pela atividade anual e conjunta do câmbio vascular e o meristema apical durante a vida da árvore (SPICER; GROOVER, 2010; LI; WU; SOUTHERTON, 2011).

O *Pinus radiata*, da família Pinaceae, gênero Pinus, e nome científico *Pinus radiata* D. Don, atinge alturas de 40-50m, com um diâmetro entre 90-100 cm (TASTIMBER, 2014). Com fenótipo variável, podendo ser encontradas espécies vigorosas com tronco reto, copa densa, arredondada e irregular, ou indivíduos com árvores bifurcadas, curvados, com madeira nodosa, entre outros (SIERRA; VÁZQUEZ-SOTO; RODRÍGUEZ, 1994). As populações registram um crescimento anual médio de 15-18 m³/ha/ano e apresentam melhor desenvolvimento em declives suaves ou moderados. Seus cones, estruturas importantes para sua reprodução, possuem um eixo terminal em torno do qual se apresentam folhas com função reprodutiva, geralmente com arranjo helicoidal. Podem ser femininos ou masculinos, os primeiros crescem em caules curtos, com coloração inicial verde, mas rapidamente se tornam marrons, com tamanho de 8-14 cm. Os cones masculinos apresentam uma estrutura mais discreta, mantendo-se pequenos e escondidos entre as agulhas de pinheiro. Sua casca tem coloração que varia do cinza ao marrom-avermelhado, grossa, áspera e profundamente fissurada, esta pode ter uma profundidade de 6 cm quanto o árvore alcança 40 anos (TASTIMBER, 2014).

Suas folhas de coloração verde escura, em forma de agulhas de 5-13 cm de comprimento (TASTIMBER, 2014), são aciculadas e caracterizam-se por sua estrutura

tridimensional, com facilidade para absorver a luz solar em diferentes ângulos, com grande distribuição de estômatos (STENBERG *et al.*, 1994), cutículas estruturadas a partir de cera epicular, espessa parede epidérmica e apresentam mesófilo fotossintético simétrico (ESAU, 1977). Tudo isto beneficiando aos processos fotossintéticos, troca de gases, regulação hídrica, diminuição do estresse nutricional e climático (LORENZATO, 2013). Apresenta um sistema radicular muito extenso que possibilita o aproveitamento do recurso hídrico que se encontra a maior profundidade. Segundo sua fenologia, apresenta folhas verdes o ano todo, e em seu ambiente natural apresenta flores entre os meses de abril e junho. Em relação aos seus frutos, a abertura dos cones acontece entre os meses de agosto e outubro, a dispersão de sementes entre outubro e novembro, sendo os cones serótinicos e persistentes, com maior produção de sementes nos árvores com 15-20 anos de idade (SIERRA; VÁZQUEZ-SOTO; RODRÍGUEZ, 1994).

A espécie *Pinus radiata* (D. Don) ou também conhecida como Monterey pine (ROGERS *et al.*, 2006), originalmente apresenta uma distribuição natural restrita. Esta espécie é nativa de um clima basicamente mediterrâneo, caracterizado por um verão seco e um inverno frio e úmido, condições típicas da costa californiana nos Estados Unidos (YAN *et al.*, 2006). Seus requerimentos ambientais em estado natural constam de altitudes entre 800-1700msnm, temperaturas entre 4°C-37°C, podendo chegar até -12°C e com precipitações entre 180-900 mm (SIERRA; VÁZQUEZ-SOTO; RODRÍGUEZ, 1994). Em condições naturais esta espécie é encontrada em cinco lugares separados assim: três ao longo da costa central da Califórnia e dois nas ilhas mexicanas de Cedros e Guadalupe ao longo da costa da Baja California (ROGERS *et al.*, 2006). Partindo desta limitada distribuição, nos últimos 150 anos, o *Pinus radiata* foi introduzido em diversas partes do mundo (LAVERY; MEAD, 1998), com grande sucesso em muitos países e regiões, especialmente no hemisfério sul, indicando assim que seu nicho e tolerância climática são bem mais amplos do que mostra a sua distribuição natural (YAN *et al.*, 2006). Sua popularidade também se deve a sua melhor resistência fitossanitária (BURDON, 1992), ao seu rápido crescimento, rusticidade, variedade na aplicação da madeira e fácil manejo das plantações, quando se garantem condições climáticas adequadas e solos apropriados (CORMA, 1971).

Na atualidade este tipo de pinus se caracteriza por ser a espécie de pinus exótico de maior presença em todo o mundo, com amplas plantações em países como Austrália, África do Sul, Chile, Espanha e Nova Zelândia (CLAPP, 2001; YAN *et al.*, 2006). Além disso, é categorizado a nível mundial como uma das espécies de pinus mais importantes para plantação (STONE; PENMAN; TURNER, 2012), com amplo domínio comercial (LI; WU; SOUTHERTON, 2011) pelas suas diversas propriedades (CLAPP, 2001). Na Nova Zelândia, o *Pinus radiata* (D. Don) representa ao redor de 90% das plantações florestais. (GARRETT *et al.*, 2012), tornando-se a espécie mais importante do país (XUE *et al.*, 2013). Mesma situação acontece na Austrália, lugar que possui essa espécie com maior presença dentro das 1.02 milhões de hectares de pinus plantadas (GAVRAN; PARSONS, 2010). No Chile tem se convertido na espécie florestal de maior importância econômica do setor florestal, refletindo nas grandes plantações existentes, principalmente na zona central e do sul da cordilheira, e sendo utilizada em processos industriais e comerciais (CATO *et al.*, 2006). No Brasil, no ano 2012, a área ocupada por plantios florestais de pinus representava 23,4% de 6,6 milhões de hectares (ABRAF, 2013), as quais estão localizadas principalmente nas regiões Sul e Sudeste do país (LORENZATO, 2013), especialmente em Paraná, Santa Catarina, São Paulo e Rio Grande do Sul (ABRAF, 2013). Essas regiões apresentam uma produtividade média de 25 m³/ha/ano, atingindo em lugares específicos 45 m³/ha/ano (KRONKA; BERTOLANI; HERRERA PONCE, 2005).

Entretanto, mesmo sendo árvores com muitas vantagens, apresentam problemas que limitam o seu aproveitamento (BURDON *et al.*, 2004). A densidade básica da sua madeira pode atingir, segundo a idade, valores entre 0,3-0,4 g/cm³ (baixa densidade), e em relação à polpa, esta apresenta um baixo rendimento quando é produzido papel branqueado, entre 40% - 45% (MONNERAT; DA SILVA JUNIOR; SACON, 2007).

Como comprovado por diversas pesquisas (WAGHORN; WATT; MASON, 2007; APIOLAZA, 2009) neste tipo de plantas, a variação nas propriedades e características da madeira é muito elevada, onde tem que se considerar o gênero, espécie, idade, procedência, condições e lugar de crescimento, entre outras. Esta variação é notada especialmente entre a medula e o córtex, esta situação gera que a madeira que se encontra nos anéis mais próximos da medula (madeira jovem) apresentem características inferiores que limitam o seu uso como estruturas e mesmo algumas utilizações não-estruturais (VÁSQUEZ;

ALCÁNTARA, 2009; SOTO; VALENZUELA; LASSERRE, 2012; APIOLAZA; ALZAMORA, 2013), pois exibem uma maior proporção de madeira interna, (XUE *et al.*, 2013), definida como os 10 primeiros anéis de crescimento da planta desde a medula (ZOBEL; SPRAGUE, 1998; CATO *et al.*, 2006) e apresenta geralmente baixa densidade, paredes das células finas, traqueídeos curtos com lúmens grandes, alto ângulo de grão e ângulo das microfibrilas (HARRIS; COWN, 1991; LASSERRE; MASON; WATT, 2008), gerando valores de resistência, rigidez e estabilidade dimensional inferiores quando comparados com madeira externa (MACDONALD; HUBERT, 2002; WATT *et al.*, 2009; XUE *et al.*, 2013).

Em geral, os rendimentos encontrados para madeira de *Pinus radiata* mostram-se adequados para aproveitamento de celulose e para produtos de painéis compostos (WAGHORN; MASON; WATT, 2007). As fibras de pinus, chamadas fibras longas, onde os traqueídes possuem um comprimento entre 3-6 mm, podem ser utilizadas para fabricar papel com melhores propriedades físico-mecânicas. A maior resistência da folha úmida e seca e a maior facilidade de drenagem possibilitam incrementar a velocidade da máquina formadora de papel e melhorar a eficiência de produção, diminuindo os custos (MONNERAT; DA SILVA JUNIOR; SACON, 2007). Segundo (BURDON *et al.*, 2004) a madeira localizada entre os anéis 6 e 12 possuem um volume mais significativo e abre a possibilidade do seu uso para polpação mecânica e certos tipos de polpa kraft. Outro exemplo de aproveitamento é o uso dos taninos da sua casca para produção de adesivos (TASTIMBER, 2014). Por tanto, esta espécie de pinus pode ser considerada versátil e utilizada em distintos fins de engenharia, construção, decoração entre outros, incluindo aplicações estruturais e não estruturais (CASTRO, 2012).

3.3 EUCALIPTO

O eucalipto, família Myrtaceae, gênero *Eucalyptus*, como espécie é originário principalmente da Austrália (ALMEIDA, 2012), seguido pela Indonésia (STANTURF *et al.*, 2013). Na Austrália é o gênero dominante ou co-dominante da maioria das selvas e

florestas, com exceção da floresta tropical, a zona árida central e as regiões montanhosas mais elevadas (GRATTAPAGLIA *et al.*, 2012). Nos lugares onde predomina o eucalipto, seu domínio é tal que não existe no mundo outro gênero que domine assim um ecossistema (FORRESTER; SMITH, 2012). A alta diversidade da espécie *Eucalyptus* representa a maior parte das florestas plantadas com fins comerciais e industriais do mundo, além de ser uma das principais fontes de biomassa cultivada (GRATTAPAGLIA; BERTOLUCCI; SEDEROFF, 1995; ELDREDGE *et al.*, 1996). O gênero *Eucalyptus* possui ao redor de 700 espécies (ALMEIDA, 2012), destacando-se nove, que nos dias atuais dominam as plantações mundiais: *E. camaldulensis*, *E. grandis*, *E. tereticornis*, *E. globulus*, *E. nitens*, *E. urophylla*, *E. saligna*, *E. dunnii*, e *E. pellita* (STANTURF *et al.*, 2013).

A espécie *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, é originária da Austrália, sendo encontrada também no norte do estado de New South Wales, ao sul e ao norte de Queensland. Sua área de ocorrência varia em altitudes desde o nível do mar até 1100 msnm, precipitações entre 1000-3500 mm nas áreas costeiras e 1000-1750 mm nas áreas centrais e temperaturas máximas de 29°C-32°C e mínimas 3°C-8°C. É uma espécie de floresta aberta alta, com árvores que atingem uma altura média entre 45-55m e diâmetro de 1,2 até 2m, em casos excepcionais pode alcançar 75 m de altura e 3m de diâmetro, com densidades básicas da madeira entre 0,70-0,80 g/cm³ (IPEF, 2014). Com preferência por terrenos planos ou encostas inferiores e de solos com boa profundidade, drenagem, úmidos e de origem aluvial ou vulcânico (MESKIMEN; FRANCIAS, 1990). Por outro lado, a espécie *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake, apresenta uma área de ocorrência natural localizada na Indonésia, especificamente nas ilhas de Timor, Adonara, Alor, Wetar, Pantar e Lombien, ilhas a leste do arquipélago indonésio. Encontra-se em altitudes entre 400-3000 msnm, com condições que abarcam precipitações entre 1000 a 1500 mm, temperatura média entre 8°C-12°C, é categorizada como uma das espécies de eucalipto mais adequadas para baixas latitudes de 8 a 10° (IPEF, 2014). As árvores desta espécie podem alcançar alturas médias de 25-45 m de altura e 1 m de diâmetro, atingindo em condições muito favoráveis alturas de 50 m e aproximadamente 2 m de diâmetro. Exibe tolerância a solos pobres e melhor desenvolvimento em solos argilosos e que continuam úmidos em épocas secas (TOMAZELLO, 2013).

Destaca-se por apresentar curtos períodos de rotação (SANTOS *et al.*, 2012), alta fecundidade, geralmente boa tolerância climática, tolerância às condições do solo (STANTURF *et al.*, 2013) e a secas (MERCHANT *et al.*, 2006), rápido crescimento, alta produtividade, boa capacidade de adaptação a diferentes tipos de ambiente, variada aplicabilidade (ALMEIDA, 2012) e alta diversidade de espécies (GRATTAPAGLIA *et al.*, 2012), e a capacidade dos seus surtos epicórmicos de voltar a brotar após o fogo (CRISP *et al.*, 2011). Todas estas características reunidas, além dos avanços tecnológicos nos campos da silvicultura (fertilização, espaçamento, controle de ervas daninhas e desbaste) e da escolha seletiva de populações, famílias e indivíduos superiores, possibilitam a obtenção de uma elevada produção de madeira de qualidade, com um rendimento de polpa celulósica em torno de 50% e uma densidade básica da madeira entre 0,50-0,52 g/cm³ (MONNERAT; DA SILVA JUNIOR; SACON, 2007).

Na atualidade existem ao redor de 20 milhões de hectares no mundo (SANTOS *et al.*, 2012), das quais aproximadamente 50% encontram-se localizados na Índia, Brasil e China (FERRAZ; SOARES; MOLA, 2014), destacando um notório sucesso da maioria das espécies deste gênero em climas tropicais, subtropicais e temperados, mas sendo fortemente limitados por regiões que apresentam geadas (STANTURF *et al.*, 2013). No Brasil, entre as espécies de maior aproveitamento comercial encontram-se o *Eucalyptus grandis* (SANTOS *et al.*, 2012) e o híbrido entre o *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* chamado *Eucalyptus urograndis*, o qual mistura as vantagens do rápido crescimento do *Eucalyptus grandis* e a alta densidade e melhores propriedades das polpas do *Eucalyptus urophylla* (QUILHO; MIRANDA; PEREIRA, 2006). Sendo este desempenho em relação ao seu rápido crescimento, uma das principais variáveis que explica a alta distribuição de cultivos, pois como reportado por Stape *et al.* (2010) podem alcançar valores de até 83 m³/ha/ano, na idade de seis anos. No Brasil, no ano 2012, a área ocupada por plantios florestais de eucalipto foi de 5,1 milhões de hectares (76,6%) dos 6,6 milhões de hectares presentes no país, onde os Estados com maior concentração de plantios foram Minas Gerais, São Paulo, Bahia e Mato Grosso do Sul (ABRAF, 2013).

Segundo ABRAF (2013), no ano 2000 o Brasil alcançou o 5º lugar dentro dos maiores produtores a nível mundial de celulose (larga e curta) e na atualidade é o 3º produtor mundial (predominantemente de *Eucalyptus*) só superado pelos Estados Unidos e Canadá,

evidenciando uma média de crescimento na indústria nacional de celulose de 5,7% anual desde 2002, produzindo ao redor de 14 milhões de toneladas de celulose anuais. Em relação à produção de papel, o Brasil ocupa a 9º posição internacional e o mercado de painéis de madeira industrializada se encontra em expansão com 7,3 milhões de toneladas anuais. O contínuo crescimento da indústria brasileira de *Eucalyptus*, em especial na produção de celulosa, implica melhorias na produtividade das florestas, maiores zonas para plantações e pesquisas (NOGUEIRA *et al.*, 2011). Para atingir esta problemática, várias alternativas estão sendo avaliadas, muitas pesquisas estão sendo enfocadas na modificação genética e na obtenção de híbridos e clones com melhores características (STANTURF *et al.*, 2013). Para Lima de Oliveira *et al.* (2012). O uso e aproveitamento de clones facilitará a produção de madeira de melhor qualidade e em grande escala, permitindo a seleção prévia de características garantindo assim um produto final de maior qualidade. Gomide *et al.* (2010) trabalho com clones de *Eucalyptus* e encontrou uma elevada produtividade dos mesmos, onde 20% dos clones mostraram uma produtividade de 50 m³/ha ano e 70% acima de 40 m³/ha ano.

As plantações de eucalipto distribuídas no mundo todo, são utilizadas com fins madeireiros (ELDREDGE *et al.*, 1996) com o principal objetivo de produzir madeira para a construção civil, carvão, lenha, mel, óleo essencial, ornamental (FERRAZ; SOARES; MOLA, 2014) e para produção de papel e celulose (PATINHA *et al.*, 2013). O eucalipto é a principal espécie utilizada para produção de celulosa de fibra curta do mundo (GRATTAPAGLIA *et al.*, 2012) com um comprimento entre 0,5 e 1,5 mm (MONNERAT; DA SILVA JUNIOR; SACON, 2007), pela sua favorável polpação e habilidade de branqueamento (SANTOS *et al.*, 2012). O uso deste tipo de polpa apresenta uma grande variedade de benefícios: melhor formação de folhas, boas propriedades mecânicas, superfície da folha mais lisa, melhor teor de lignina na madeira e hemicelulose; porém, também apresenta desvantagens como menor resistência da folha úmida e ao rasgo (FOELKEL, 1977).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS

3.4.1 Viscosidade

A viscosidade é tradicionalmente utilizada para monitorar a degradação da polpa de celulose ao longo do processo devido a sua relação com o grau de polimerização (CAUX *et al.*, 2010) e do correspondente decréscimo do peso molecular dos polímeros de celulose e hemicelulose, sendo essa medida utilizada para estimar indiretamente o grau de polimerização e o nível de degradação dos carboidratos durante as fases do processo de obtenção da polpa celulósica (ALMEIDA, 2003; CORREIA, 2011).

Durante o branqueamento, normalmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis do controle do branqueamento (PINHEIRO, 2005), evitando a redução da resistência da polpa (COSTA, 2011). É importante lembrar que isoladamente, a viscosidade de uma amostra de polpa não permite inferir sobre as propriedades de resistência da mesma, pois a correlação entre viscosidade e resistência também dependem da matéria-prima utilizada, dos processos de polpação e da sequência de branqueamento (ALMEIDA, 2003).

3.4.2 Valor de retenção de água

O valor de retenção de água (Water Retention Value - WRV), é uma referência útil quando se deseja avaliar o comportamento da umidade em fibras vegetais (CHENG *et al.*, 2010). O teste é catalogado como a medição da água ligada quimicamente à polpa, porém não é exatamente assim (BRANCATO, 2008), realmente é uma medição empírica da quantidade de água aprisionada na fibra, compreendendo a água livre (poros e lúmen) e a água ligada nas paredes das fibras e quimicamente (MENDES, 2006). Esse ensaio consiste na drenagem de uma amostra de polpa úmida após ser submetida a condições pré-estabelecidas de força centrífuga e tempo de ensaio, além de secagem em forno da mesma amostra centrifugada, indicando a habilidade da fibra para reter água e inchar-se. Assim,

esta propriedade é utilizada para mensurar os efeitos do tratamento da hornificação (FERREIRA *et al.*, 2014).

O ensaio consiste na formação de uma almofada de fibras celulósicas formada por drenagem de uma solução de polpas em uma tela de malha metálica (Figura 7). A almofada formada é centrifugada, pesada, seca e pesada novamente, calculando o valor de retenção de água pela relação entre a massa úmida (peso) da almofada centrifugada e a massa seca (peso). A aceleração da centrifuga que normalmente é de 900 G (pode alcançar valores superiores segundo a norma utilizada), remove a água da superfície exterior e dos lúmenes da fibra, enquanto a água restante é associada aos poros submicroscópicos dentro da parede da célula (TAPPI um 256).

Um grande número de materiais já foi estudado em relação ao seu valor de retenção de água, destacando-se especialmente as amostras de origem celulósica, como polpas, celulose microfibrilada, celulose microcristalina e agregados de fibrilas de celulose. Esta metodologia também tem utilidade para avaliar de forma indireta o grau de fibrilação das fibras para celulose microfibrilada e isolamentos de agregados de fibrilas de celulose (CHENG *et al.*, 2010).

Figura 7. Diagrama dos componentes para centrifugação no ensaio de WRV (TAPPI um 256).

3.4.3 Cristalinidade - Difração de Raios-X (DRX)

Para a compreensão do comportamento dos materiais celulósicos é importante a determinação do índice de cristalinidade (ICr), pois estes materiais possuem regiões cristalinas e amorfas (PEREIRA *et al.*, 2012). Este índice de cristalinidade vai depender da origem e do processo de obtenção da celulose (PITARELO, 2013). As regiões amorfas da celulose são mais acessíveis ao ataque de reagentes, enzimas ou até mesmo absorção de água, o que leva a muitas investigações da utilização de amostras amorfas, procurando compreender o comportamento térmico, químico e até mesmo mecânico da região cristalina (LENGOWSKI *et al.*, 2013).

A difração de raios-X é uma técnica padrão largamente empregada na identificação de substâncias inorgânicas e estruturas cristalinas (DA SILVA, 2007). Ao ser bombardeado com radiação eletromagnética (polarizadas, refratadas e refletidas) que possui um determinado comprimento de onda, os elétrons de um átomo localizados num certo plano absorvem a energia associada à essa radiação, e logo em seguida libera, agindo de maneira a difratar o feixe de radiação, com o mesmo ângulo que ele incidiu no plano cristalográfico. A intensidade dessa difração irá depender da densidade de elétrons no plano atingido (MORIYAMA, 2011). Basicamente a técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons que ao ser filtrado contém informações sobre a estrutura da amostra, tanto da região cristalina como na região amorfa (SMITH, 1981). A difração resultante de um cristal compreendendo posições e intensidades das linhas de difração é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação, como também, ao estudo de sua estrutura (GONÇALVES, 1997). Na caracterização da celulose essa técnica é usada para determinar as orientações dos planos e da estrutura cristalina, e também, para avaliar a variação da cristalinidade dos derivados sintetizados (MELO, 2007).

3.4.4 Resistência das polpas – Long test span

O resultado deste teste é um valor aproximado da resistência à tração, que é perfeitamente válido para determinar a resistência do papel ou polpa, mas não ajuda a obter

a resistência exata da fibra de forma individual, além disso, não permite gerar a curva tensão vs deformação (CLARAMUNT, 2011).

Durante o teste, um corpo de prova de dimensões estabelecidas é esticado até se romper com uma taxa constante de alongamento e ao mesmo tempo é registrada a força de tração e o alongamento gerado. Estes valores ao serem registrados continuamente permitem a determinação da deformação até ruptura, a absorção de energia a tração e o módulo de elasticidade. Além disso, conhecendo a gramatura da amostra, podem ser calculados os índices de tração e de absorção de energia à tração (ISO 1924-2).

Aplicando padrões da indústria papeleira, a área da amostra para realizar um teste individual é tipicamente de 100 mm ou 180 mm de comprimento e 15 mm de largura (VARANASI; CHIAM; BATCHELOR, 2012). Segundo Gatari (2004) as influências do contorno de fixação são desprezíveis e a amostra contrai um pouco a sua largura quando é esticada. Além disso, devido às características da amostra (estreita e cumprida) prevalece um campo de tensão uniaxial. A resistência média é calculada por meio de 10 repetições exitosas, sem contar aquelas que romperam nas garras do equipamento ou prematuramente devido ao desalinhamento (VARANASI; CHIAM; BATCHELOR, 2012).

Por outro lado, mesmo que o teste apresente aceitação no campo da pesquisa de papel como uma técnica para aferir a resistência da fibra na folha, a mecânica do teste, a relação entre a fibra, as propriedades da folha e o resultado final têm sido debatidos pela influência de muitos fatores não ideais (BATCHELOR *et al.*, 2006).

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica amplamente aplicada para o estudo da morfologia e ultra-estrutura das fibras, em diferentes estados como: inchamento, colapsadas e fraturadas (FARDIM; DURAN, 2005). A formação da imagem do MEV é um feixe altamente focado num pequeno diâmetro (5nm) que é sequencialmente escaneado sobre a superfície da amostra, num campo regular de exploração, sob o comando da bobina eletromagnética provida de um campo coluna (RAPHAEL, 2006).

Este ensaio é muito utilizado para avaliar a microestrutura da superfície e de regiões de fratura de compósitos cimentícios, pois, possibilita a obtenção de informações importantes sobre a qualidade do material, os micromecanismos de propagação de danos, o processo de fabricação, a origem das falhas nas amostras, entre outros (CANDIDO *et al.*, 2012).

3.5 APROVEITAMENTO DE POLPAS CELULÓSICAS EM FIBROCIMENTOS

O fibrocimento é definido por Savastano e Santos (2008) como um material à base de cimento ou algum outro ligante hidráulico, com uma composição livre de agregados e com fibras de reforço distribuídas de forma discreta pela matriz.

Ao final do século XIX, Ludwig Hatschek desenvolveu o processo original para fabricação de fibrocimentos, o qual recebeu o nome de seu inventor e foi elaborado com base no processo de produção de papel (IKAI *et al.*, 2010). Este processo relativamente simples e antigo é até hoje o mais empregado em muitos países pela alta qualidade e excelente homogeneidade dos produtos (placas planas e onduladas) produzidos (JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011), sendo que aproximadamente 85% dos produtos de fibrocimento vendidos no mundo são elaborados a partir do sistema Hatschek (IKAI *et al.*, 2010).

Uma das fibras de reforço de origem mineral mais utilizada é o amianto crisólita, mas seu uso é limitado pelos seus problemas em relação à saúde e segurança pública (JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011), pois como comprovado cientificamente, a inalação de fibras de amianto é responsável pelo surgimento de doenças como a asbestose, enfermidade que provoca câncer, a qual ataca as membranas do pulmão, coração e abdômen (XU *et al.*, 1996; JAMROZIK; DE KLERK; MUSK, 2011).

Nesse contexto, na atualidade o uso de fibras de amianto em fibrocimentos é proibido em um grande número de países (MOTTA; AGOPYAN; VANDERLEY, 2007), sendo a Austrália o primeiro país a adotar uma postura livre de amianto. A Europa foi pioneira na redução e subsequente proibição do uso deste material. Segundo Coutts (2005) a Alemanha em 1982 foi inovadora e estabeleceu por lei uma diminuição nos teores de amianto nos seus produtos de fibrocimento de 30%-50% em quatro anos, e para 1990 uma redução de 100%.

Outros países aderiram a essa iniciativa, como Suécia, Noruega, Dinamarca, Itália, Bélgica, Holanda, Áustria e Suíça, que desde a década de 1980 começaram a trabalhar em projetos de lei para limitar ou proibir o uso de amianto nos seus territórios. Nos dias atuais, todos os países membros da União Europeia apresentam políticas contra o uso de amianto. Na atualidade, os principais países produtores deste mineral são: Canadá, Zimbábue, China, Rússia, Peru e Brasil. Suas exportações têm como destino países em via de desenvolvimento, que não apresentam legislações de restrição nesta temática. O Brasil exporta 13% do amianto em comercialização pelo mercado mundial (SAMA, 2014), além de consumi-lo como telhas de cobertura e caixas d'água (LOPES; SALADINI, 2011).

Nos anos de 1970 e 1980 surgiu a necessidade de substituir o uso de amianto por materiais alternativos (PYE, 1979; IKAI *et al.*, 2010). Como é conhecido, a indústria da construção e dos materiais de construção é responsável pela geração de resíduos sólidos, consumo de grandes quantidades de recursos não renováveis na produção dos diversos materiais para construção, além de liberar consideráveis quantidades de gases de efeito estufa na atmosfera (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011; MOK; HAN; CHOI, 2014), sendo responsável por gerar aproximadamente 30% das emissões de CO₂ a nível mundial (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011). Como exemplo mais específico encontra-se a produção de cimento Portland, indústria que para produzir 1kg de cimento é consumido ao redor de 1,5 kWh de energia e é liberada uma quantidade aproximada de 1kg de CO₂ na atmosfera (ZHANG, 2013). Além disso, a indústria de produção de cimento libera quantidades de CO₂ que representam 7% da produção mundial (MALHOTRA, 2000; 2008).

Dada esta situação, algumas medidas têm sido tomadas. Recentemente, a União Europeia (EU) como uma forma de mitigar a situação e tornar mais sustentável as atividades deste importante setor de sua economia, fixou como obrigação para seus países membros reduzirem a geração de resíduos em 40% e o consumo de recursos do setor, em 30% (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011).

Assim, esta tendência de minimizar as problemáticas ambientais e de saúde pública estimulou o desenvolvimento de pesquisas visando à busca de novos materiais a partir de fontes de materiais primas alternativas, como por exemplo, as fibras vegetais (ISHIZAKI *et al.*, 2006; HEJAZI *et al.*, 2012) ou fibras sintéticas como material de reforço para matrizes

de cimento (JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011). Contudo, mesmo que as fibras apresentem boas propriedades e desempenho, elas dificilmente reúnem todas as vantagens das fibras de amianto (MOTTA; AGOPYAN; VANDERLEY, 2007).

Segundo Motta et al. (2007) no processo de substituição do amianto como reforço, as fibras mais utilizadas são as fibras sintéticas. Das quais as mais usuais são as fibras de polivinil-álcool (PVA) e polipropileno (PP), fibras de vidro alcalino-resistentes (AR-glass) e fibras de poliácrlonitrila (PAN) (IKAI *et al.*, 2010). Todas essas fibras conseguem atingir um bom desempenho e durabilidade dentro da matriz de cimento de forma individual, em combinação com outras fibras (incluindo as fibras de origem vegetal), com tratamentos na sua superfície ou em matrizes tratadas para diminuir sua alcalinidade (MOTTA; AGOPYAN; VANDERLEY, 2007). Porém, apesar dos resultados positivos, essas fibras sintéticas normalmente apresentam custos superiores, quando comparadas com as fibras vegetais (TONOLI; SAVASTANO, *et al.*, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2013).

Nos anos de 1970 foi iniciado o estudo ordenado das fibras vegetais com fins de reforço de matrizes inorgânicas frágeis (MOTTA; AGOPYAN; VANDERLEY, 2007). O uso deste tipo de fibras desperta grande interesse por oferecer um amplo número de vantagens, onde destacam-se seu baixo custo quando comparadas com fibras sintéticas, representam uma recurso renovável, alta disponibilidade, baixa densidade, podem constituir um reaproveitamento de resíduo sólido (ISHIZAKI *et al.*, 2006). Os compósitos produzidos com essas fibras têm apresentado bom desempenho como isolantes térmicos, elétricos e acústicos (MILANESE; CIOFFI; WOORWALD, 2011).

O uso de fibras longas (e.g. *Pinus*) como reforço é comum nos produtos de fibrocimento (TONOLI; FUENTE, *et al.*, 2009). Normalmente, fibras longas apresentam melhor desempenho, em comparação com as fibras curtas (e.g. *Eucalyptus*) (CHUNG, 2005; MORTON; COOKE; AKERS, 2010), uma vez que possuem maior comprimento de ancoragem. Além disso, são fibras mais grossas com paredes celulares espessas e por tanto, mais fortes, quando comparadas com fibras de paredes celulares finas (MORTON; COOKE; AKERS, 2010).

Em relação às fibras de *Eucalyptus*, seu uso também representa uma série de características positivas como reforço em produtos de pequena espessura (TONOLI, 2009), além de ser economicamente mais favoráveis (TONOLI; FUENTE, *et al.*, 2009).

Comprimentos menores de fibra permitem uma maior concentração de fibras por grama, que pode melhorar sua dispersão e distribuição dentro da matriz (JARABO *et al.*, 2012), favorecendo o desempenho do material. Isto devido, à tendência das fibras com maior comprimento aderir-se entre si (CHUNG, 2005). Um melhor grau de dispersão é especialmente importante quando a fração de volume de fibras é baixo, sendo esta a situação desejada em relação a custos, trabalhabilidade, diminuição de conteúdo de vazios de ar e resistência à compressão (CHUNG, 2005). Embora fibras longas apresentem menor concentração por grama, seu uso pode gerar melhoras nas propriedades mecânicas do produto final devido à qualidade da fibra e a processos como o refino, que produz fibrilação e melhora a capacidade da fibra ancorar na matriz (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2000; JARABO *et al.*, 2012).

Como revelado por Faruk *et al.* (2014), estudos recentes mostram que para o ano de 2010, o mercado mundial de embarques de fibrocimentos reforçados com fibras naturais superou os US\$ 289 milhões e é esperado que para 2016 este valor supere os US\$ 530 milhões, exibindo uma taxa de crescimento anual de 11%, pelos próximos 5 anos.

A finalidade principal do reforço da matriz de cimento frágil a partir de fibras vegetais consiste em obter um melhor desempenho mecânico para o compósito em aplicações práticas (AGOPYAN *et al.*, 2005; CANAL; GINEBRA, 2011). O material tem que apresentar características funcionais superiores quando comparadas com o material convencional, como por exemplo: incremento na resistência à tração e flexão atingindo um comportamento dúctil, maior capacidade absorção de energia antes da ruptura, prevenção e controle de trincas e possibilidade de uso no estado pós-fissurado (SWAMY, 2000; ANJOS; GHAVAMI; BARBOSA, 2003; SAVASTANO; SANTOS, 2008; JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011), resistência à fadiga e condutibilidade térmica (ANJOS, GHAVAMI; BARBOSA, 2003).

As trincas ou fissuras são comuns no concreto, estas exibem uma rápida propagação quando são submetidas a esforços de tração, situação que é originada pela reduzida resistência à tração do material (TONOLI, 2006) e que levam até sua fratura.

Mesmo que as fibras não consigam prevenir a formação de trincas (SWAMY, 2000), uma das habilidades mais importantes delas, como parte da formulação dos compósitos, esta em contribuir com a inibição do crescimento e propagação das fissuras, transformando

estas falhas caracterizadas em cimentos frágeis pela sua rápida propagação, em fraturas mais lentas e estáveis (XU *et al.*, 1996).

Os compósitos reforçados apresentam um comportamento diferente dos compósitos não reforçados quando é superado o seu valor máximo de resistência à tração na flexão. Estes últimos mostram uma ruptura abrupta, com deformação nula, sendo um comportamento típico de materiais frágeis. Assim, nos compósitos reforçados após superada a deformação correspondente à sua máxima resistência à tração, sua estrutura continua suportando cargas, retardando a fratura e mostrando um comportamento dúctil (TONOLI, 2006). As fibras de reforço formam pontes de transferência que absorvem parte dos esforços, originando uma fissuração mais distribuída e assim uma ruptura progressiva (Figura 8), onde é possível observar neste tipo de materiais, a formação de um maior número de fissuras que exibem aberturas menores, diminuindo assim, a área total de fissuração (CORREIA, 2011). Todo esse comportamento é explicado pelo fato das fibras de reforço contribuírem com mecanismos de tenacificação nos compósitos, permitindo que esses materiais atinjam um comportamento pseudoplástico e apresentem melhoras na resistência à tração na flexão (maior resistência à flexão na fase elástica).

Figura 8. Representação do mecanismo de reforço das fibras: (A) Processo de fissuração da matriz, (B) descolamento da fibra, (C) costura da fissura pela fibra, (D) arrancamento da fibra, (E) rompimento da fibra (adaptado de LAMEIRAS, 2007).

Como explicado por Tonoli e Savastano et al. (2010), nos fibrocimentos, as trincas aparecem e avançam com maior facilidade nas regiões do compósito que exibem menor presença de fibras de reforço ou aglomerados das mesmas. Assim, quando se incrementa o tamanho e o número destes setores com menor presença de fibras, são requeridas menores quantidades de energia para formar as fissuras.

Outro fator que influencia diretamente o desempenho e comportamento das propriedades mecânicas e de controle de fissuras do compósito reforçado é a distribuição e orientação das fibras dentro da matriz. Onde parâmetros como a colocação e compactação, além das características da fibra como seu volume e geometria da estrutura, determinarão o desempenho do produto (SWAMY, 2000). As propriedades dos compósitos reforçados também podem ser influenciadas pelas propriedades próprias da matriz, da formulação, do método de mistura, do método de cura, entre outros (LI; WANG; WANG, 2006).

O comportamento e o desempenho dos compósitos fabricados pode ser avaliado de forma positiva ou negativa por meio de diferentes variáveis, como são o tipo, a distribuição, a relação comprimento-diâmetro e a durabilidade da fibra dentro da matriz cimentícia, além do grau de aderência fibra-matriz (SAVASTANO; SANTOS, 2008).

Diversas pesquisas mostraram resultados positivos em relação ao desempenho de matrizes cimentícias reforçadas com fibras vegetais (e.g. CAMPBELL; COUTTS, 1980; SAVASTANO *et al.*, 2002; SAVASTANO *et al.*, 2006; ARDANUY *et al.*, 2012; RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2013). Segundo o estudo de Campbell e Coutts (1980) com fibras de pinus (fibras longas) foi identificado um bom desempenho dos compósitos reforçados com este tipo de polpa, mas para outras espécies como eucalipto, as informações disponíveis são escassas (TONOLI; SAVASTANO, *et al.*, 2010), tornando-se importante o desenvolvimento de novas pesquisas para explorar a potencialidade de outros tipos de fibras vegetais. De igual forma, também necessitam ser desenvolvidas pesquisas a partir das quais, sejam ajustados e estudados os processos, metodologias e forma para inclusão das fibras na matriz de cimento (COUTTS; WARDEN, 1992), pois erros específicos podem influenciar negativamente o desempenho das fibras. Por exemplo, altos teores de fibras podem gerar problemas de distribuição, ausência de homogeneidade e variação nas propriedades do material (SWAMY, 2000).

3.6 DURABILIDADE E DEGRADAÇÃO DE FIBRAS CELULÓSICAS

Como descrito nos parágrafos anteriores as fibras vegetais representam uma alternativa viável para material de reforço, também apresentam algumas desvantagens que dificultam um melhor aproveitamento em materiais cimentícios e uma maior consolidação no mercado. As fibras apresentam variação das suas propriedades entre fibras da mesma espécie (LI; WANG; WANG, 2006), baixo módulo de elasticidade, um caráter higroscópico, variação dimensional em relação à umidade e em meio alcalino, baixa durabilidade e rápida degradação (MOTTA; AGOPYAN; VANDERLEY, 2007). Em compósitos formados a partir de matrizes inorgânicas frágeis e fibras de origem vegetal, destacam-se dois fatores que são considerados como determinantes, sendo eles a degradação sofrida pela fibra dentro do ambiente alcalino da matriz e a incompatibilidade física entre as fibras e a matriz (SAVASTANO, 2000).

A matriz de cimento em coerência com seu caráter básico (pH superior a 13) apresenta altas concentrações de hidróxido de cálcio (portlandita), o qual tem sido relacionado com a degradação dos componentes da fibra celulósica (AGOPYAN *et al.*, 2005). A problemática em relação a esta baixa durabilidade dos produtos de fibrocimentos reforçados com fibras se torna uma grande preocupação para o desenvolvimento da área (TONOLI; SAVASTANO, *et al.*, 2010).

Tem sido demonstrado que, ao longo do tempo, o efeito de reforço das fibras vegetais desaparece e o material compósito passa novamente a apresentar um comportamento frágil, caracterizado por uma ruptura súbita acima de determinado valor de tensão (CLARAMUNT, 2011). A diminuição da tenacidade e resistência dos compósitos pode ser atribuída à diminuição da quantidade de fibras de arrancamento encarregadas do reforço, sendo esta diminuição explicada por vários fatores trabalhando em conjunto, como o enfraquecimento das fibras originado pelo ataque alcalino, a mineralização das fibras pela migração de produtos de hidratação do cimento e os vazios gerados pela sua variação dimensional (TOLEDO *et al.*, 2000).

Na degradação da fibra celulósica, a água alcalina presente nos poros da matriz de cimento Portland, entra em contato com a lignina e hemicelulose da lamela média das

fibras, dissolvendo estes componentes e enfraquecendo os enlaces entre as células individuais da fibra. Além disso, sucede a redução do grau de polimerização e da resistência à tração, pela degradação das cadeias moleculares, pelas hidrólises alcalina da molécula de celulose (TOLEDO *et al.*, 2000; ALMEIDA *et al.*, 2013). A intensidade do ataque alcalino e degradação das fibras celulósicas também são influenciadas por alguns fatores, como o tipo de fibra, a composição e porosidade da matriz cimentícia e o tipo de envelhecimento (TOLEDO *et al.*, 2000).

A migração dos compostos formados pela hidratação do cimento até as fibras celulósicas foi corroborado por Claramunt *et al.* (2011) que explica este fenômeno em 3 etapas: (a) durante um ciclo úmido, a água penetra pelos poros da matriz dissolve o hidróxido de cálcio do cimento chegando até a fibra, facilitando a absorção desta dissolução por parte da fibra e seu posterior inchamento (b); por ultimo na etapa (c), um novo ciclo seco provoca a evaporação da água e precipitação do hidróxido de cálcio na superfície, lamela média e lúmen das fibras, fenômeno denominado mineralização. Além disso, em consequência da perda de água, a secção transversal da fibra é reduzida, situação que gera uma perda de aderência fibra-matriz e consequentemente o surgimento de espaços vazios na interface fibra-matriz (Figura 9).

Figura 9. Hipóteses do processo de degradação da fibra na matriz cimentícia (adaptado de CLARAMUNT, 2011).

Os produtos de fibrocimento durante sua vida útil podem ser submetidos à influência de condições ambientais e climáticas (envelhecimento) caracterizadas por alta umidade,

durante períodos de chuvas e posteriores etapas de maiores temperaturas, durante dias quentes. Nesse contexto, como expressado por Mohr et al. (2005), torna-se importante conhecer os efeitos da variação nas condições ambientais representadas por ciclos de umedecimento e secagem, sobre os compósitos reforçados com fibras vegetais.

Os compósitos reforçados com fibras celulósicas submetidos a processos de envelhecimento sofrem deterioração e redução da resistência e rigidez após fissuração. Como comprovado por estudos prévios, por exemplo, Savastano et al. (1999) observaram uma perda do 50% da resistência à tração de fibras de sisal e coco quando imersas em uma solução saturada de hidróxido de cálcio (pH 12) por 28 dias. Roma et al. (2008) produziram telhas reforçadas com fibras vegetais de eucalipto e/ou sisal, as quais após três meses de exposição a envelhecimento natural apresentaram redução de suas propriedades mecânicas em 50-60%. Os autores explicam que esse comportamento é devido à degradação (decomposição dos componentes químicos hemicelulose e lignina) e mineralização das fibras em ambiente quente e úmido. Mohr et al. (2005) utilizou como reforço polpas kraft sem branqueamento e branqueadas. Os resultados obtidos indicam que os cimentos reforçados com fibras não branqueadas apresentavam uma degradação mais lenta durante os ciclos de secagem e molhagem, indicando que o grau de degradação do compósito tem estreita relação com o tipo de fibra, nesse caso diferenciado principalmente pela presença da lignina.

Na pesquisa desenvolvida por Mohr et al. (2006), com compósitos reforçados com polpas kraft submetidos a ciclos de molhagem e secagem (envelhecimento), foi determinada a influência básica do número de ciclos e seu efeito sobre as fibras, encontrando perda de aderência fibra-matriz após o segundo ciclo. Durante os primeiros 10 ciclos verificou-se a ocorrência de re-precipitação dos compostos da hidratação, nos espaços gerados na interface fibra-matriz, no décimo primeiro ciclo, mineralização total.

Por outro lado, nos compósitos, a zona de transição conhecida como a região em torno da fibra, que apresenta uma espessura entre 10-100µm (SAVASTANO *et al.*, 1999), tem uma grande importância no processo de degradação e desempenho das fibras, pois caracteriza-se por ser uma zona com elevada porosidade que favorece a acumulação de água e de portlandita, interferindo na adequada interface fibra-matriz e facilitando o ataque alcalino (SAVASTANO, 2000). A capacidade de absorção das fibras vegetais é um dos

maiores problemas (FARUK *et al.*, 2014), pois devido a este comportamento, as fibras dentro da matriz cimentícia tendem a absorver a água procedente de etapas úmidas (e.g. mistura do compósito), e consequentemente se expandem, para durante uma etapa de secagem (e.g. cura da matriz) perder esta água contraindo-se no processo e incrementando a relação água/cimento na zona de transição. Esta variação dimensional favorece a formação de uma zona de transição mais pronunciada e ao desprendimento da fibra com a matriz (SAVASTANO; AGOPYAN, 1999; ANJOS; GHAVAMI; BARBOSA, 2003), reduzindo a ductilidade e resistência pós-pico do material (TOLEDO *et al.*, 2009).

Como explicado por Ferreira (2012), no caso de uma apropriada interação fibra-matriz, a ação de arrancamento apresenta diferentes estágios, a saber: no início do carregamento a interação fibra-matriz apresenta comportamento elástico; antes da fissuração da matriz, o mecanismo predominante é a transferência de tensões elásticas, com deslocamentos da matriz e da fibra geometricamente compatíveis; nos estados de carregamento posteriores, observa-se redução da aderência na interface gerando um deslocamento relativo entre a matriz e a fibra, sendo o deslizamento friccional o processo dominante da transferência de tensões. Uma melhor adesão entre a fibra e a matriz pode incrementar a resistência à tração elástica e em ocasiões diminuir a ductilidade (SAVASTANO; AGOPYAN, 1999).

3.7 TRATAMENTOS DE POLPAS VEGETAIS

Devido à problemática da rápida degradação das fibras vegetais em matrizes cimentícias, ocasionada pelo efeito dos ciclos de secagem e umedecimento (envelhecimento), existem atualmente duas alternativas básicas para ampliar a vida útil deste material celulósico. A primeira alternativa é baseada no tratamento da fibra e a segunda se refere à modificação da matriz cimentícia (MOHR; BIERNACKI; KURTIS, 2007; BILBA; ARSENE, 2008; FERREIRA *et al.*, 2014), sendo mais eficiente o uso dos sistemas combinados.

Assim, nesta ordem de idéias, a modificação da matriz cimentícia tem a finalidade de reduzir a alcalinidade do cimento, para isto podem ser utilizadas diversas técnicas como, por exemplo, o emprego de matrizes de baixa alcalinidade, redução da alcalinidade por

carbonatação acelerada da matriz, impermeabilização da matriz, entre outras (JOHN; AGOPYAN, 1993).

Existem muitas pesquisas que estudaram a viabilidade destas técnicas, obtendo resultados positivos. Toledo et al. (2003) aplicou sílica ativa como adição pozolânica, com a finalidade de precipitar o hidróxido de cálcio como silicato de cálcio hidratado, obtendo resultados positivos em relação à diminuição da alcalinidade nos poros da matriz. Mohr et al. (2007), realizaram um estudo fundamentado na substituição parcial de cimento em compósitos reforçados com misturas de sílica ativa, escoria, cinzas, metacaulim e terra diatomácea/cinza vulcânica, como uma forma de minimizar a degradação de polpas kraft de pinus após envelhecimento (0, 1, 2, 5, 10, 15 e 25 ciclos de umedecimento-secagem), encontrando redução do conteúdo de hidróxido de cálcio prevenindo assim a degradação do material celulósico. Na pesquisa desenvolvida por Tonoli e Santos et al. (2010), para telhas reforçadas com polpas kraft de sisal e matriz carbonatada, foram obtidos resultados que demonstraram a melhora na resistência mecânica e preservação efetiva do módulo de ruptura dos corpos de prova após 480 dias, com resultados contrários para corpos de prova não carbonatados. Além disso, foi identificada redução na alcalinidade da matriz, na porosidade aparente das telhas e uma densificação da matriz. Almeida et al. (2013) obtiveram resultados similares aplicando carbonatação acelerada em compósitos reforçados com polpa de eucalipto submetidos a 200 e 400 ciclos de envelhecimento acelerado e um ano de envelhecimento natural, encontrando para todos os casos, uma melhora nas suas propriedades mecânicas e após os tratamentos de envelhecimento, indicando assim, uma melhoria na durabilidade, além de diminuição da alcalinidade da matriz, menor porosidade e menor diâmetro médio de poro.

Em relação ao tratamento das fibras de reforço de compósitos, o objetivo principal consistiu em aplicar tratamentos com a finalidade de modificar sua superfície antes da introdução na matriz, diminuindo seu caráter hidrofílico, melhorando a estabilidade dimensional e incrementando a adesão com a matriz (LI; MAI; YE, 2000; MOHR; NANKO; KURTIS, 2005; FERREIRA *et al.*, 2012).

Para alcançar este objetivo, vários enfoques têm sido estudados baseando-se em tratamentos físicos, mecânicos ou químicos. No entanto, os processos realizados a partir de

tratamentos químicos normalmente apresentam custos maiores, quando comparados com os tratamentos físicos e mecânicos (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011).

Muitas abordagens foram realizadas na impregnação das fibras com agentes hidro-repelentes (óleos, resinas, asfaltos etc) ou agentes de bloqueio (GHAVAMI, 1995; SAVASTANO, 2000), procurando reduzir o movimento desta umidade (água) dentro e ao redor das fibras, tentando assim, prevenir ou retardar o processo de mineralização (MOHR; NANKO; KURTIS, 2005).

Existem um grande número de tratamentos disponíveis, a saber: tratamentos físicos (corona, plasma, laser, vácuo ultravioleta, radiação- γ); tratamentos químicos (enxertia química por condensação direta, incluindo compatibilização da superfície com frações hidrofóbicas e de co-polimerização com a matriz) (BELGACEM; GANDINI, 2005). Segundo Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009) muitos dos tratamentos químicos utilizados para reduzir a hidrofilicidade trabalham em base no aproveitamento das funções dos hidroxilos reativos da superfície da fibra por meio de processos químicos como formação de uretano, esterificação, eterificação e outros mais.

Trabalhos ao redor do mundo avaliam as diferentes técnicas e procedimentos para modificação das fibras. Savastano et al. (2003) afirmam que o tratamento de polpação sobre as fibras gera melhoria na adesão entre fibra-matriz, além de obter maior resistência ao ataque alcalino. Bilba e Arsene (2008) utilizaram a técnica de pirólise e revestimento de silano sobre fibras vegetais de bagaço de cana e obtiveram como resultado uma diminuição dos conteúdos de hemicelulose e extrativos das fibras. As fibras pirolisadas mostraram um comportamento menos hidrofílico, além de gerar mudanças na morfologia da sua superfície, incrementando sua rugosidade superficial, gerando teoricamente melhor adesão entre fibra e matriz. Por outro lado, para fibras com e sem tratamento de pirólise e revestimento de silano sobre a superfície da fibra, encontraram formação de uma rede de moléculas de polissiloxano, modificação da morfologia das fibras e diminuição da absorção de água.

No trabalho desenvolvido por Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009) foi realizada modificação da superfície de fibras vegetais com aminopropiltri-etoxisilano (hidrofílica) e metacriloxipropiltri-metoxisilo (menos hidrofílica) antes do uso como reforço em compósitos cimentícios, encontrando ao final do processo de envelhecimento acelerado um

melhor desempenho para fibras modificadas pelo methacryloxypropyltri-methoxysile, as quais mostraram-se livres de produtos de hidratação do cimento, enquanto as fibras modificadas por aminopropyltri-ethoxysilane apresentaram mineralização no lúmen.

Para Coutts (2005), mesmo que os diferentes tratamentos para modificar a superfície das fibras mostraram alguns resultados favoráveis, o tratamento mecânico do refino das fibras se destacou por apresentar um bom desempenho em relação à união fibra-matriz e baixo custo. Porém não existe evidência suficiente para afirmar que o processo de refinamento melhore a durabilidade de compósitos reforçados (TONOLI; SAVASTANO, *et al.*, 2010).

Também têm sido estudados tratamentos de maior simplicidade, como submeter às fibras a ciclos de imersão e secagem em distintas soluções ou líquidos. Lopes *et al.* (2010) utilizou a imersão de fibras de sisal em solução de NaOH a 1%, por distintos períodos de tempo e secagem, em forno a 60°C por 24 horas (acetilação), obtendo resultados positivos de redução da hidrofiliabilidade e estabilização dimensional das fibras.

3.8 TRATAMENTO DE HORNIFICAÇÃO

Considerando que a capacidade de absorção de água das fibras celulósicas e a variação dimensional influencia direta e negativamente a durabilidade desse material como reforço de matrizes cimentícias (BARRA *et al.*, 2012), o processo de hornificação surge como uma estratégia potencial de pré-tratamento das fibras.

A hornificação é um termo técnico utilizado comumente pela indústria de papel e celulose, que descreve mudanças e alterações estruturais nas fibras celulósicas, originadas a partir da remoção de água ou reciclagem das polpas fibrosas (WEISE, 1998). No ano 1944, o pesquisador G. Jayme, foi a primeira pessoa a introduzir o conceito básico da hornificação, inicialmente foi expressa pela palavra "Verhornung" em alemão, sendo traduzida primeiramente no inglês como "cornification" e posteriormente alterado para "hornification" (MINOR, 1994).

A hornificação pode ser alcançada pela remoção total ou parcial da água das fibras celulósicas, por meio de processos como prensagem, secagem à temperatura ambiente, ou

por secagem forçada em estufa (KATO; CAMERON, 1999). Sendo que este processo refere-se à perda irreversível da capacidade de retenção de água das fibras e pode ser quantificada pela redução no valor de retenção de água, em inglês “water retention value” (WRV) (JAYME, 1944; LAIVINS; SCALLAN, 1993; ACKERMAN; GÖTTSCHING; PAKARINEN, 2000). Em polpas de madeira e papel, o efeito ocasionado pelo processo de hornificação pode ser identificado pelo comportamento de propriedades influenciadas pela absorção de água (hidratação) e inchamento, como são as propriedades de tração ou ruptura (DINIZ; GIL; CASTRO, 2004). O impacto do processo é influenciado por uma série de fatores, sendo os principais a severidade na redução do conteúdo de água após o processo de secagem, uso de maiores temperaturas de secagem, conteúdos baixos de lignina e hemicelulose na polpa e o número de ciclos de secagem e umedecimento (LAIVINS; SCALLAN, 1993; OSTLUND *et al.*, 2010). Considera-se que o maior impacto deste fenômeno é advertido após o primeiro ciclo de secagem, e observa-se uma tendência a se estabilizar logo após 3 ciclos (BRANCATO, 2008).

São características do fenômeno da hornificação alterações no material celulósico, relacionadas à rigidez da estrutura do polímero, diminuição do volume interno e redução da capacidade de absorção de água (DINIZ; GIL; CASTRO, 2004), baixa flexibilidade e incremento da fragilidade (KATO; CAMERON, 1999). Uma vez que a fibra celulósica atravessa um processo de secagem, ela perde a água que possuía entre as microfibrilas de celulose, diminuindo o seu volume, assim numa etapa posterior, quando a fibra é exposta à água, seu inchamento será menor quando comparado com o nível original (MINOR, 1994; KONTTURI; VUORINEN, 2009).

Durante o processo de hornificação, dentro das fibras, as fibrilas ficam em contato após secagem (JAYME; HUNGER, 1957) e as cadeias de polissacarídeos da celulose se agrupam de forma estreita (firme empacotamento) com a remoção de água (JAYME, 1943), provocando a junção das microfibrilas como fitas planas (ACKERMAN; GÖTTSCHING; PAKARINEN, 2000; DINIZ; GIL; CASTRO, 2004). Isso tudo, acarreta a contração da fibra natural (colapso) sem modificar drasticamente as suas propriedades de resistência (BAWDEN; KIBBLEWHITE, 1997; CLARAMUNT; ARDANUY; GARCIA-HORTAL, 2010). Assim, este processo pode considerar-se um fenômeno que ocorre em nível

molecular, pois altera arranjos internos das microfibrilas de celulose (KONTTURI; VUORINEN, 2009).

Um pré-requisito do processo de hornificação é a mudança na porosidade da fibra (OSTLUND *et al.*, 2010). A perda da capacidade de inchamento das fibras está relacionada à redução dos poros da parede da fibra (WANG; MALONEY; PAULAPURO, 2003) e a porosidade está relacionada às ligações entre as microfibrilas (LAIVINS; SCALLAN, 1993). Kohnke et al. (2010) explicam que quando a parede da fibra entra em colapso pelo efeito da secagem é gerado um aumento no grau de ligações cruzadas físicas entre as fibrilas de celulose, situação que possui um efeito enorme na porosidade da fibra, influenciando uma alteração na distribuição de tamanho de poro na parede da fibra. Destaca-se que a redução da capacidade de inchamento e mudanças na distribuição do tamanho de poro não são os únicos efeitos das ligações cruzadas na parede da fibra, pois foi comprovado que esta condição também reduz a superfície de fibrilação, incrementando o módulo de elasticidade da parede da fibra molhada (KOHNEKE *et al.*, 2010) e reduzindo a área de sua superfície específica (WANG; MALONEY; PAULAPURO, 2003).

Na Figura 10, é apresentado de maneira esquemática, o processo de hornificação dividido em quatro fases visto a partir da seção transversal de uma polpa Kraft: (a) observasse a polpa kraft num estado saturado; (b) início do processo de secagem e drenagem da água, aparecendo assim as primeiras modificações morfológicas na parede celular da fibra, as lamelas da parede da fibra começam a aproximar-se entre si, devido às forças capilares e o lúmen pode entrar em colapso. Em resposta a uma secagem adicional, os espaços entre as lamelas continuam contraindo-se; na fase (c) a maioria dos espaços vazios da estrutura lamelar da parede celular fecham-se; (d) ocorre a remoção da água da estrutura fina da parede da fibra. Durante esta etapa final de secagem, a polpa kraft contrai firme e uniformemente, considerando esta contração, nesta última fase, como irreversível (ČABALOVÁ *et al.*, 2011).

Figura 10. Faces de hornificação a partir de um corte transversal de uma polpa kraft (adaptado de ČABALOVÁ et al., 2011).

No campo de estudo das polpas e do papel são bem conhecidos os efeitos ocasionados pela hornificação, mas os mecanismos exatos que a originam ainda são tema de estudo e precisam de uma maior profundidade (BRANCATO, 2008).

Segundo Ostlund et al. (2010) um dos mecanismos mais conhecidos para explicar as mudanças nas propriedades da fibra em decorrência da hornificação é aquele sugerido por Laivins e Scallan (1993), que descreve o incremento do número de ligações de hidrogênio irreversíveis (LINDSTRÖM, 1986) ou parcialmente irreversíveis (LAIVINS; SCALLAN, 1993) entre as microfibrilas que formam a parede da fibra após secagem.

Como exposto por Brancato (2008) existe também outro grupo de hipóteses que tentam explicar a raiz deste fenômeno, como são: a formação de enlaces covalentes que supõem mudanças químicas no interior da fibra, em relação à esterificação de algumas cadeias de celulose formando o polímero lactona (DINIZ; GIL; CASTRO, 2004), sem evidências decisivas (NEWMAN, 2004); o incremento da cristalinidade da fibra vegetal, após secagem, dificultando a penetração de água (CAMPBELL, 1959), com pesquisas mostrando incremento de tamanho e número de regiões cristalinas em fibras submetidas ao processo de secagem e envelhecimento (CLARK, 1985) e outras com resultados contraditórios (MATSUDA; ISOGAI; ONABE, 1994); e a perda de hemicelulose como o componente de maior higroscopicidade da fibra, causando diminuição de retenção de água (HILLIS, 1984).

O processo de hornificação na indústria de produção de papel possui uma particular importância, pois quando as fibras são secas, expõem um comportamento relativamente

rígido, gerando assim, folhas de papel com propriedades de resistência inferiores (HUBBE; VENDITTI; ROJAS, 2007). Por outro lado, essa redução percentual nos valores de retenção de água das fibras celulósicas pode ter efeitos benéficos na matriz de cimento, pois em teoria, estas fibras apresentam maior estabilidade dimensional, proporcionando uma melhor adesão entre fibra-matriz, e redução na formação de incrustações de hidróxido de cálcio na superfície e lúmen das fibras, acarretando uma redução na degradação da celulose na matriz de cimento (CLARAMUNT *et al.*, 2011).

3.9 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

3.9.1 Envelhecimento acelerado

O teste de envelhecimento acelerado se fundamenta no fato de que a taxa de degradação dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de origem vegetal aumenta consideravelmente pela sua exposição a condições adversas como elevada temperatura e umidade relativa, entendidos como os fatores ambientais mais relacionados à deterioração (MARTINS-FILHO *et al.*, 2001; MARTINS *et al.*, 2002; PEREIRA *et al.*, 2012), estimulando o ataque da água alcalina dos poros nas fibras celulósicas (TONOLI, 2009). Estes ensaios apresentam a vantagem de fornecer resultados em menor intervalo de tempo (BEZERRA *et al.*, 2006), fornecendo dados prováveis do desempenho do material ao longo da sua vida útil (RODRIGUES, 2007). Por outro lado, opiniões opostas sugerem que a variabilidade de condições ambientais e suas interações com o material no envelhecimento natural geram um envelhecimento mais complexo quando comparado com o artificial, que apresenta parâmetros definidos (MATHEUS, 2002). Contudo, mesmo que muitas vezes a correlação dos resultados de envelhecimento artificial com natural seja difícil, seu maior uso é comparativo (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

3.9.2 Propriedades Mecânicas

O apropriado conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais submetidos a distintos tipos de forças ou cargas torna-se necessário para conseguir projetar o elemento estrutural a partir do qual eles são feitos, garantindo assim um desempenho adequado e resistente à fratura.

As propriedades mecânicas (resistência à tração e energia específica) em compostos cimentícios reforçados são geralmente avaliadas por meio do ensaio de tração na flexão. Este ensaio tem por objetivo determinar os valores de tensões e flecha na ruptura, além de permitir avaliar outras propriedades mecânicas. Utiliza corpos de prova circulares ou retangulares, os quais são avaliados até à fratura, utilizando uma técnica de carregamento de 3 ou 4 pontos, as amostras são solicitadas por esforços de compressão e tração e a tensão é calculada tendo em consideração os fatores espessura do corpo de prova, o momento de flexão e de inércia da seção reta (CALLISTER, 2012).

Os parâmetros determinados nestes ensaios são os valores correspondentes ao módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e energia específica (EE).

O MOR (ou a resistência à flexão) é definido como a tensão máxima ou tensão na fratura obtida por meio do teste de flexão. O MOE expressa a relação entre o esforço que esta sendo submetido um material e sua deformação unitária, representando a rigidez do material em relação a uma carga atuando sobre o mesmo. Basicamente o MOE representa a capacidade de deformação de um material, sendo que, quanto maior o MOE, menor a deformação elástica. O LOP pode ser entendido como a maior tensão alcançada na curva tensão-deformação na qual se verifica proporcionalidade em linha reta entre a tensão e a deformação, após este ponto, o material passa a apresentar um comportamento elástico. A EE ou também chamada de tenacidade é conhecida como uma medida da quantidade de energia que o material conseguiu absorver, antes da fratura (região plástica). Indica-se como a área total abaixo da curva tensão-deformação (CALLISTER, 2012).

3.9.3 Propriedades físicas

As mais importantes propriedades físicas a serem determinadas em compósitos cimentícios reforçados por fibras são: absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente. O cálculo dessas três propriedades serve para facilitar a avaliação da influência da adição das fibras, a integridade estrutural do compósito, indicativos da degradação do material e avaliar o desempenho do compósito. Um melhor desempenho dos materiais compósitos pode ser alcançado se a absorção de água é limitada (TAJVIDI; TAKEMURA, 2011).

3.9.4 Condutividade térmica

A condutividade térmica (k) é uma das propriedades físicas fundamentais para o conhecimento do comportamento térmico de um material (SACHT; ROSSIGNOLO; SANTOS, 2010), pois possibilita a determinação dos níveis de temperatura de trabalho de um material homogêneo e representa um importante parâmetro em problemas envolvendo transferência de calor no estado estacionário. Esta propriedade é calculada através do transiente de temperatura gerado por uma fonte de calor ideal, infinitamente longa e fina, em um meio de material finito (CAROLLO; GRAVENA; SILVA, 2012). Basicamente expressa à quantidade de calor transmitido através de um corpo homogêneo, por unidade de tempo, espessura, área e gradiente de temperatura. A condutividade térmica varia proporcionalmente com o conteúdo de água e a densidade absoluta que apresenta o material. Diferentes valores de condutividade térmica podem ser observados na Tabela 1.

Os fibrocimentos têm amplo emprego na construção civil, especialmente nas construções rurais. Uma das principais aplicações neste campo são os elementos de cobertura, os quais são considerados a principal proteção contra a radiação solar.

Tabela 1. Valores médios de condutividade térmica em diversos materiais (tomado de BAETA; SOUZA, 1997)

Material	K (W/m. °C)
Alumínio	230
Aço	47
Concreto	1,74
Tijolo Maciço	0,81
Fibrocimento	0,76

Nas construções, a cobertura recebe a maior intensidade da energia solar e esta é refletida, absorvida ou transmitida, em diferentes quantidades segundo as propriedades físicas dos materiais constituintes. A energia radiante absorvida é transformada em energia térmica ou calor, parte desta energia pode ser transmitida à superfície oposta, por meio da condução e, assim, o isolamento térmico, de acordo com Nããs (1989) constitui um dos meios mais eficientes e econômicos para obter melhoras nas condições ambientais de edificações em geral, enquanto a outra parte da energia absorvida pode ficar armazenada e transferida posteriormente para o meio, por processos de convecção e radiação (MORAES *et al.*, 1999). Aproximadamente 87% do calor transferido pela cobertura ao ambiente interno ocorrem por processos de radiação, deixando a porcentagem restante para os processos de condução e convecção (JARDIM, 2011).

As propriedades físicas que determinam o emprego dos materiais são aquelas diretamente relacionadas com mudanças de temperatura, e são críticas na hora da aplicação do material como isolante térmico (SANTOS *et al.*, 2004). O uso de materiais isolantes gera maior conforto térmico, diminui a transmissão térmica e aumenta a inércia térmica (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Um material ideal com finalidade de isolante térmico deve apresentar baixo coeficiente de absorção, baixa condutividade térmica, baixa difusividade térmica e maior retardo térmico (TONOLI *et al.*, 2011).

A zona de termoneutralidade relaciona-se com um ambiente térmico adequado e ideal, no qual, os animais podem encontrar condições ideais para expressar suas melhores características e aumentar sua produtividade (SARMENTO *et al.*, 2005). Quando o animal encontra-se em equilíbrio térmico com o meio, o calor produzido pelo metabolismo do animal é perdido normalmente para o meio ambiente, sem ocasionar prejuízos apreciáveis

da produção (BAÊTA; SOUZA, 2010). O conforto térmico de uma construção depende de um grupo de fatores, a saber: a) calor que penetra na construção por incidência solar; b) calor interno gerado pelos animais; c) calor trocado por condução por meio de coberturas e paredes; d) trocas térmicas de aquecimento ou resfriamento geradas pelo ar circundante (CASTRO, 2012).

Segundo Roma et al. (2008) fibras vegetais como reforço de telhas permite obter melhorias no isolamento térmico do material, em consequência de sua maior porosidade e à incorporação de ar no composto.

Diversos trabalhos relacionando o uso de fibras celulósicas como componentes de produtos para coberturas têm sido desenvolvidos. Conceição et al. (2008) estudaram o comportamento térmico de telhas de escória de alto forno e fibra vegetal em pórtico de galpões. As telhas usadas foram de cimento amianto pintadas com tintas reflexivas, telhas cerâmicas e telhas compostas de uma matriz à base de cimento, escoria de alto forno e sílica ativa, reforçadas com fibras de sisal. A telha composta de fibra vegetal apresentou-se com menor capacidade de retenção de calor na parte interna do protótipo e menor transmissão de calor da parte externa para a parte interna. Roma (2004) analisou coberturas de telhas de amianto, cerâmica e fibrocimento com diversos teores de fibras de eucalipto e sisal e avaliou sua influência na produção de bezerros. O desempenho térmico foi analisado e os resultados sugerem que a telha de cimento-celulose apresentou um comportamento térmico superior às convencionais, indicando a potencialidade de seu uso.

Tonoli et al. (2011) determinou parâmetros térmicos para telhas de fibrocimento não convencionais reforçadas com polpa kraft refinada de sisal com e sem fibras de polipropileno (PP) e telhas comerciais (cerâmica e amianto), encontrando para os produtos reforçados com fibras naturais com e sem fibras PP melhores resultados em termos de conforto térmico com menor condutividade térmica.

Assim, torna-se importante avaliar o comportamento térmico dos materiais de construção com vistas a instalações rurais e zootécnicas, para realizar a melhor escolha em termos produtivos e econômicos, e assim, garantir um microclima adequado na construção (CASTRO, 2012).

3.10 CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo desta revisão de literatura visou contribuir para o entendimento das temáticas abordadas neste trabalho, sendo elas: aproveitamento de fibras celulósicas e sua implementação como materiais de reforço em fibrocimentos, as vantagens e desvantagens do uso deste tipo de material, tendo especial ênfase na durabilidade e degradação do material celulósico dentro da matriz cimentícia; considerando para este caso de estudo a aplicação de fibras de pinus (fibras longas) e eucalipto (fibras curtas).

Foram apresentadas informações de distintos tratamentos que podem ser utilizados com a finalidade de melhorar o desempenho das fibras vegetais, viabilizando seu uso na indústria do fibrocimento, com vistas para aplicação em construções rurais. Nesse contexto, destacou-se o processo de hornificação como uma alternativa de tratamento simples e com potencial para obter resultados que mitiguem as dificuldades associadas ao uso de materiais de origem natural.

A descrição das metodologias de ensaios de morfologia, resistência mecânica, viscosidade, cristalinidade e retenção de água sobre as polpas tratadas e sem tratamento, além de testes para determinar as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos reforçados antes e após envelhecimento acelerado (200 ciclos), visou informar quais características e propriedades do material podem ser observadas.

A revisão de literatura permitiu identificar e fundamentar o estado da arte do comportamento das fibras, dos fibrocimentos e do tratamento de hornificação. Contudo, o presente trabalho aspirou contribuir com o estudo do campo de novas técnicas de tratamento aplicadas sobre as fibras de origem vegetal, com a finalidade de gerar modificações estruturais para obter melhorias em seu desempenho e durabilidade quando aproveitadas como material de reforço de compósitos cimentícios frágeis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este item apresenta informações do trabalho experimental desenvolvido, descreve detalhadamente os métodos de ensaio e de caracterização utilizados e os materiais empregados (polpas celulósicas e matriz cimentícia). Esta pesquisa foi desenvolvida em três fases, a saber: fase I- processamento das polpas celulósicas (desintegração, desagregação e aplicação do processo de hornificação) e caracterização físico-mecânica antes e após o tratamento de hornificação. Fase II- produção e caracterização físico-mecânica de compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas tratadas e não tratadas por hornificação antes e após ensaio de envelhecimento acelerado. Fase III- análise da condutividade térmica dos compósitos em estudo.

A Figura 11 e Figura 12 apresentam um fluxograma das atividades realizadas na primeira e segunda fase da pesquisa, respectivamente.

Figura 11. Fluxograma resumo das atividades propostas na fase I da pesquisa.

Figura 12. Fluxograma resumo das atividades propostas na fase II da pesquisa.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polpas celulósicas

Foram utilizadas polpas celulósicas obtidas pelo processo kraft branqueadas (ECF Bleached Softwood Kraft Pulp, marca: Arauco BKP) e não-branqueadas (Unbleached Softwood Kraft Pulp, marca: UKP Arauco Standard) de Pinus (*Pinus Radiata* D. Don) doadas pela empresa Arauco (Constitución, Chile), apresentadas em forma de folhas secas com aproximadamente 10%UR. As polpas kraft branqueada (Celulose Kraft Branqueada de Eucalipto – ECF) e não-branqueada de Eucalipto (*Eucalyptus Grandis* e *Eucalyptus Urophylla*) foram doadas pela empresa Suzano Papel e Celulose (Suzano/SP, Brasil), a polpa kraft branqueada apresentada em forma de folha seca com aproximadamente 10%UR e a polpa kraft não-branqueada entregue em forma de pasta (tomada do processo kraft polpa pré-O₂) com um conteúdo de umidade de 65%. Foi avaliado o comportamento mecânico, físico, químico e morfológico de todas as polpas segundo metodologias descritas detalhadamente em itens posteriores.

4.1.2 Matriz cimentícia

Como matriz cimentícia foi utilizado o cimento Portland de alta resistência CPV-ARI (NBR 5733) e calcário dolomítico moído Itau. O cimento CPV-ARI foi escolhido como aglomerante por ser o cimento comercial constituído em sua maior parte de clinker e não apresentar conteúdo de adições minerais (pozolana ou escória). Esta condição era desejada, pois se a matriz contem adições minerais, apresenta atividade pozolânica que gera um ambiente menos agressivo ao reduzir a quantidade de hidróxido de cálcio e o valor de pH, situação não favorável para estudar a degradação e mineralização de fibras celulósicas. Por outro lado, com vistas de reduzir os custos da produção do fibrocimento, e seguindo os procedimentos utilizados na indústria de fibrocimento, o cimento Portland CPV-ARI foi substituído por calcário, em uma porcentagem de 30% em volume.

Das matérias primas utilizadas foram determinadas as variáveis: composição química (% em massa de óxidos) e distribuições do diâmetro das partículas. Os resultados da composição química das matérias primas da matriz cimentícia são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da composição química (% em massa de óxidos) do cimento CPV-ARI e calcário.

Óxidos	Cimento CPV-ARI	Calcário
CaO	63.5	51.7
MgO	2.32	3.04
SiO ₂	19.1	1.70
Al ₂ O ₃	4.44	0.21
Fe ₂ O ₃	2.68	0.17
Na ₂ O	0.36	0.01
K ₂ O	1.10	0.09
SO ₃	2.63	---
MnO	<0.10	0.04
P ₂ O ₅	0.21	0.08
TiO ₂	0.24	0.03
Perda ao Fogo (1000°C)	3.52	43.1

A Figura 13 apresenta as distribuições do diâmetro de partículas para o cimento (a) e calcário (b). O estudo da distribuição do diâmetro de partículas permite observar que a maior parte das partículas (90%) para o cimento está abaixo de 15,3 μm e para o calcário está abaixo de 30,3 μm .

Figura 13. Distribuição aproximada do diâmetro de partículas do cimento Portland CPV-ARI (a) e calcário (b).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Polpas celulósicas

4.2.1.1 Desintegração das polpas celulósicas

As polpas celulósicas recebidas em forma de folhas foram desintegradas de acordo com os procedimentos detalhados a seguir: (1) rasgagem das folhas em pequenos pedaços, (2) pesagem de 420g de polpa e inserção do material em um misturador da marca Siemens modelo LA7083-4LB90-Z, com 20L de água e durante 1h com o objetivo de desagregar as amostras, (3) drenagem manual (auxílio de um pano) da mistura para retirar o excesso de água contida na polpa; (4) inserção das polpas em centrífuga da marca Consul, modelo C2A05BBANA, por 10min; (5) desagregar as polpas através de misturador planetário da marca Amadios Modelo 20LA, por 5min; (6) armazenagem das polpas em sacolas plásticas seladas e refrigeradas em freezer controlado (0°C-7°C), marca Metal frio modelo VB50R, para evitar sua de decomposição.

4.2.1.2 Caracterização química

4.2.1.2.1 Composição química das polpas celulósicas

A determinação da composição química das polpas celulósicas em estudo mostra-se adequada, pois essas propriedades apresentam estreita relação com o desempenho físico-mecânico. Devido a esta circunstância, é fundamental quantificar a composição química das polpas em relação a seus teores de celulose, hemicelulose e lignina. As análises para determinar a composição química das polpas foram realizadas no Laboratório de Nutrição da FZEA/USP, seguindo as recomendações da metodologia proposta por Van Soest (1994). Esse procedimento consiste na determinação dos componentes das plantas considerando a

divisão dos seus constituintes em conteúdo celular (lipídios, gorduras etc) e parede celular (proteína insolúvel, hemicelulose, celulose e lignina).

4.2.1.2.2 Viscosidade

A viscosidade das polpas foi determinada antes e após o tratamento de hornificação, de acordo com a norma Viscosity of pulp (Capillary viscometer method) - Tappi T 230 om (2004). Inicialmente foi determinado o absoluto seco da polpa para ensaio, seguindo para a pesagem e posterior diluição em frascos apropriados com água destilada utilizando mesa agitadora marca Ika-Lobortechnik, modelo AS501.4 em tempos diferentes para cada tipo de polpa e processo de obtenção (polpas de eucalipto branqueadas e não branqueadas 5min, para polpas de pinus branqueadas 10min e para polpas de pinus não branqueadas 30min). Após essa primeira diluição foi utilizado como solvente Cupriethylenediamine (CED) marca QEEL (Química Especializada Erich Ltda) seguindo de ambientação em banho termostático marca Quimis, modelo 3838R26 (25°C +/- 1°C). Foi utilizado um viscosímetro capilar de 150 ml marca Tec-labor, modelo Cannon-Fenske para polpas de eucalipto e pinus branqueadas e um viscosímetro capilar de 200 ml marca Tec-labor, modelo Cannon-Fenske para as polpas de eucalipto e pinus não branqueadas. A viscosidade de polpas químicas dissolvidas em solução CED é considerada como uma medida da degradação do material celulósico e uma indicação do seu potencial de força geral (Gurnagul, Page e Paice, 1992). Os índices de viscosidade foram obtidos aplicando a equação (1).

$$Viscosidade = C * T * D \quad (1)$$

Onde:

- C é a constante de calibração do viscosímetro;
- T é o tempo de fluxo em segundos;
- D é a densidade da solução de polpa (1,052g/cm³).

4.2.1.3 Caracterização físico-mecânica

4.2.1.3.1 Valor de retenção de água (WRV)

O valor de retenção de água (WRV) foi determinado para as fibras antes e após o tratamento de hornificação, seguindo as recomendações da norma Water Retention Value Tappi UM 256 (2011). Para individualizá-las, foi utilizada água destilada e um desagregador de polpa marca Mecatécnica modelo DM-30.000 (com programação 3000 rotações por minuto, durante 10 min), passando depois para uma centrífuga marca Fanem (com programação: aceleração de 900G, durante 30min). A centrífuga foi equipada com 4 suportes, possuindo cada um deles uma tela de 100 mesh, para filtração. Depois de centrifugadas, as amostras foram secas em estufa (105°C) por 4h. Os valores de WRV foram calculados de acordo com a equação (2).

$$WRV = \left(\frac{\text{Peso Umido da Amostra} - \text{Peso Seco da Amostra}}{\text{Peso Seco da Amostra}} \right) * 100 \quad (2)$$

4.2.1.3.2 Cristalinidade

Para medir o índice de cristalinidade da celulose nas polpas, antes e após o tratamento de hornificação, foi utilizado o método de difratometria de raios-X (DRX), o equipamento de RX utilizado foi o Difrátmetro AXS Analytical X-Ray Systems Siemens D5005, operado com 1600 W de potência: 40kVx40mA. Radiação Cu-K alfa, comprimento de onda λ : 1,54056Å, inerente ao tubo de cobre. Ensaio padrão: Theta/2theta de 5 a 45 graus, 2 graus por minuto e passo 0,033g/seg. Os resultados obtidos foram trabalhados no programa X'Pert HighScore Plus. O índice de cristalinidade das polpas de celulose foi determinado utilizando o procedimento empírico proposto por (SEGAL *et al.*, 1959). Este método consiste em calcular o índice de cristalinidade para a celulose (Cr.I.) de acordo com a seguinte equação (3):

$$Cr.I = \frac{l_{002} - l_{am}}{l_{002}} \times 100 \quad (3)$$

Onde l_{002} corresponde à intensidade máxima (cristalino) da difração de plano (002) e l_{am} corresponde à intensidade da dispersão de fundo (amorfo). Os valores de l_{002} e l_{am} foram obtidos diretamente dos difratogramas gerados para cada polpa em estudo.

4.2.1.3.3 Resistência mecânica – Longe Test Span

Como método para determinar e avaliar a resistência mecânica das fibras foram preparadas 10 folhas de celulose de gramatura de $60 \text{ g/m}^2 \pm 2 \text{ g/m}^2$ em formato de $165\text{mm} \times 165\text{mm}$, usando um formador de folhas L&W KCL FI 101 conforme standards da norma Preparation of laboratory sheets for physical testing - SCAN-CM 26:99(1999), para cada um dos tipos de polpas do estudo, sendo polpas tratadas (hornificação) e não tratadas. Antes do início do teste, as folhas foram deixadas em ambiente climatizado a $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ e $50\%\text{UR} \pm 2\%\text{UR}$, por um período mínimo de 4h, para atingir equilíbrio com as condições do ambiente. Posteriormente, as folhas foram cortadas utilizando uma guilhotina no formato de amostras de $15\text{mm} \times 165\text{mm}$ (Figura 14).

Figura 14. Folhas de celulose cortada segundo parâmetros para ensaio de resistência mecânica.

A metodologia aplicada para caracterizar mecanicamente as polpas seguiu as recomendações da norma Determination of tensile properties - Paper and board - ISO 1924

(2008), utilizando folhas ambientadas e um medidor de resistência à tração (Tensile Strength Tester, marca Lorentzen & Wettre) com os seguintes parâmetros definidos: carga de 500N, velocidade de ensaio de 20mm/min e distância entre pinças de 100mm. Foi determinada a resistência à tração em kN/m com base na equação (4) e o índice de tração das fibras em kN/kg segundo a equação (5).

$$RT = \frac{FT}{l} \quad (4)$$

$$IT = \frac{1000*RT}{w} \quad (5)$$

Onde:

- FT é a força máxima de tração (N);
- l é a largura inicial da folha de ensaio (mm) (normalmente 15mm);
- w é a gramatura (g/m²).

4.2.1.4 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das fibras celulósicas em estudo foi realizada por meio da técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise teve como objetivo identificar alterações na superfície das fibras antes e após do processo de hornificação. Foram também, geradas imagens das fibras dentro da matriz cimentícia antes e após os ciclos de envelhecimento acelerado. As amostras de fibras tratadas e não tratadas foram fixadas em suportes metálicos (“stub”), com uso de fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, as fibras foram inseridas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixo vácuo, modelo TM-3000 marca Hitachi, acoplado com sistema de microanálise de raios X por espectroscopia de energia dispersiva. Por operar com baixo vácuo, esse equipamento permite observar amostras sem fazer o recobrimento metálico. Foi utilizada tensão de aceleração de 15 kV e as imagens foram formadas por aquisição de elétrons

retroespalhados, obtendo assim imagens das polpas em estudo, em diferentes campos e aumentos (x100, x500, x1000 e x2000).

4.2.1.5 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica das fibras celulósicas em relação ao comprimento, largura, deformação, teor de finos e massa linear, foi realizada utilizando um analisador de fibras FS200 marca Metso, modelo FiberLab. Este é um método automatizado por meio do qual são obtidas as médias numéricas e ponderadas de comprimento de fibras e distribuição do comprimento de fibras, utilizando luz polarização na gama de 0,1-7,2mm e é baseado na capacidade da fibra alterar a direção de polarização da luz, onde fibras em suspensão são encaminhadas através de um canal orientador, o qual está localizado entre uma fonte de luz e uma matriz fotodetectora. Em seguida, são elaboradas imagens cheias de fibras, microfibras e pedaços de fibras. A partir destas imagens são aferidos os comprimentos individuais das fibras por meio de um software específico do equipamento. Esta metodologia segue os procedimentos indicado na norma Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light - TAPPI T 271 om (2007).

O procedimento utilizado consistiu em: (1) pesagem de 0,3-0,5g de polpa seca de eucalipto e 0,8-1,3 de polpa seca de pinus. Para as amostras em forma de folhas secas foram pesadas 0,09g; (2) hidratação das amostras por um período mínimo de 4h; (3) medidos 1000ml de água destilada em balão volumétrico e passadas +/- 150ml para desintegrador manual (próprio do equipamento) junto com a amostra em estudo desagregando totalmente a polpa; (4) transferir a solução em balde com 4000ml de água destilada, lavando o desagregador com a quantidade de água restante no balão até o balde atingir 5000ml +/- 4ml; (5) homogeneizar e pipetar (pipeta com abertura 0,2mm de diâmetro interno) 50ml, transferindo-se em backer (próprio do equipamento) e finalmente depositado no equipamento.

4.2.1.6 Procedimento de hornificação das polpas celulósicas

A hornificação das fibras foi obtida por meio de quatro ciclos da secagem e re-molhagem, esta metodologia é uma modificação da técnica proposta por Claramunt et al. (2011). O procedimento foi baseado em quatro fases principais (Figura 15), a saber: (1) secagem das polpas em forno marca Jung modelo 10019 com recirculação de ar a 60°C durante 7h; (2) re-umedecimento das polpas por imersão durante 15h utilizando água da torneira a temperatura ambiente; (3) desintegração da celulose úmida em desintegrador de polpa marca Marconi modelo MA758 (3000 rotações por 10min), segundo a norma Laboratory Wet Disintegration – part 1: Disintegration of chemical pulps - ISO 5263-1 (2004); (4) filtração da suspensão de polpa através de um funil de Buchner equipado com uma peneira com abertura de 150 mesh, esta fase foi acompanhada de um sistema de vácuo para facilitar a extração da grande quantidade de água presente na polpa celulósica (tendo cuidado de deixar a polpa um pouco úmida). Depois de finalizada a fase (4), o ciclo reiniciava na fase (1). No final do processo (após quatro ciclos), as fibras foram armazenadas em sacos plásticos selados.

Figura 15. Etapas do processo de hornificação das polpas celulósicas.

4.2.2 Compósitos cimentícios

4.2.2.1 Produção de compósitos

Para o desenvolvimento dessa etapa, foram elaboradas oito formulações compostas por 28 corpos de prova cada. A finalidade desta etapa consistiu em avaliar o comportamento físico-mecânico, de durabilidade e retração dos compósitos reforçados com fibras de

eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas hornificadas e sem tratamento. A composição dos corpos de prova foi fixada em porcentagens de massa, a saber: 68% cimento, 27% calcário e 5% polpa celulósica. O detalhamento dos tratamentos avaliados está apresentado na tabela 3.

Tabela 3. Distribuição detalhada das séries e número de corpos de prova avaliados.

Tipo Polpa	Abreviação	Hornificação	Número de CP	Envelhecimento Acelerado	CP
Eucalipto Branqueado	EB	Sim	28	Não	16
		Sim	28	Sim	12
		Não	28	Não	16
		Não	28	Sim	12
Eucalipto Não Branqueado	EnB	Sim	28	Não	16
		Sim	28	Sim	12
		Não	28	Não	16
		Não	28	Sim	12
Pinus Branqueado	PB	Sim	28	Não	16
		Sim	28	Sim	12
		Não	28	Não	16
		Não	28	Sim	12
Pinus Não Branqueado	PnB	Sim	28	Não	16
		Sim	28	Sim	12
		Não	28	Não	16
		Não	28	Sim	12

Nota: 8CP para teste das propriedades mecânicas, 4CP para teste das propriedades físicas e 4CP para teste de retração.

Para a produção e caracterização dos compósitos foram moldadas placas planas de fibrocimento com dimensões de 200 mm x 200 mm e 5 mm de espessura. A metodologia de produção foi baseada nas indicações de Eusebio et al. (1998) e Savastano, Warden e Coutts (2000). A sequência utilizada consistiu primeiramente na mistura das matérias primas, seguida da sucção do excesso de água através de vácuo e finalmente prensagem.

As polpas foram previamente dispersas em água utilizando um desintegrador de polpa marca Marconi modelo MA758 a 3000 rotações por minuto, durante 10min. Os outros insumos foram adicionados e homogeneizados por mais 10min utilizando um agitador mecânico de alta rotação (1700 rpm) marca Fisaton modelo 722, a suspensão formada foi transferida para câmara de moldagem, aplicada pressão negativa e adensamento de forma manual, por ultimo, cada placa foi submetida à pressão com parâmetros definidos de

3,2 MPa por 5min. As placas de cada formulação foram seladas individualmente em sacos plásticos, onde foram submetidas a ambiente saturado durante dois dias e posteriormente passadas para cura térmica. Esta cura consistiu em manter os corpos de prova no ambiente controlado do banho-térmico (marca Tecnoplastico Belfano) de 90%UR e água a 60°C (vapor de água a 55°C), durante cinco dias. Finalizada a cura, foram extraídos quatro corpos de prova de cada placa, com dimensões de 160 mm x 40 mm, utilizado um disco diamantado refrigerado com água.

Como mencionado anteriormente, para cada uma das formulações em estudo foram elaborados 28 corpos de prova, dois quais, 16 foram testados na condição saturada (imersos em água 24 h antes dos ensaios) para determinar suas propriedades mecânicas e físicas, divididos em oito e quatro corpos de prova respectivamente, os quatro corpos de prova remanentes foram destinados para o estudo de retração. Os 12 corpos de prova restantes, foram submetidos ao tratamento de envelhecimento acelerado e posterior teste de propriedades mecânicas e físicas em condição saturada.

4.2.2.2 Envelhecimento Acelerado

A avaliação da durabilidade de compósitos cimentícios produzidos com fibras celulósicas de pinus e eucalipto, tratadas e não tratadas por hornificação foi realizada por meio do procedimento de envelhecimento acelerado baseado na imersão-secagem (água e temperatura) dos corpos-de-prova. Os corpos de prova foram submetidos a esta metodologia para estudar a conduta das fibras celulósicas em relação ao seu envelhecimento ao longo do tempo, quando submetidas a parâmetros que pretendem aparentar condições naturais, compreendendo repetidas exposições à chuva e aos raios solares, estimulando o ataque de água alcalina dos poros nas fibras celulósicas, para uma posterior análise comparativa do desempenho físico-mecânico de corpos de prova envelhecidos e sem envelhecimento (TONOLI, 2009).

Esse ensaio seguiu a metodologia proposta por Tonoli (2009) adaptada da norma EN 494 (1994) e foi realizado em câmara automática de envelhecimento acelerado, marca Marconi, modelo MA 035, com ciclos de imersão completa em água por 170min, no qual

ocorria o preenchimento de água nos poros capilares e aquecimento até 70°C +/- 5°C pelo mesmo período de tempo, no qual ocorria a secagem dos poros capilares. Um ciclo completo é representado por um período completo de imersão e secagem. Os corpos de prova foram submetidos a 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Para evitar o impacto produzido pelo choque térmico entre as etapas de imersão e secagem se fixou um intervalo de 10min entre fases.

4.2.2.3 Caracterização Físico-Mecânica dos Compósitos

4.2.2.3.1 Caracterização Física

Para determinar as medidas das propriedades físicas: valor de absorção de água (AA), de porosidade aparente (PA) e de densidade aparente (DA) dos compósitos produzidos foi utilizada a técnica de imersão, baseada na norma Standard test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete - ASTM C-948 (1981), na qual os corpos-de-prova são submersos em água, por 24 h, à temperatura ambiente, pesando-se a massa imersa (com a amostra dentro da água) e a massa úmida (retirando a amostra da água e enxugando levemente sua superfície para retirada do excesso de água através de um pano limpo e seco). Finalmente, após a secagem das amostras por 24h, em estufa (marca Nova Etica, modelo 400/5ND) com circulação de ar, a 105°C ± 5, pesa-se a massa seca. Para determinação da absorção de água (%), densidade aparente (g/cm³) e porosidade aparente (%), foram utilizadas as equações (6), (7) e (8) respectivamente:

$$AA = \frac{M_{sat} - M_{sec}}{M_{sec}} * 100 \quad (6)$$

$$DA = \left(\frac{M_{sec}}{M_{sat} - M_{ime}} \right) * \rho \quad (7)$$

$$PA = \left(\frac{M_{sat} - M_{sec}}{M_{sat} - M_{ime}} \right) \times 100 \quad (8)$$

Onde

- M_{sat} é a massa do compósito saturado em água e com superfície seca;
- M_{sec} é a massa do compósito seco em estufa;
- M_{ime} é massa do compósito saturado imerso em água;
- ρ é a densidade da água (g/cm^3).

4.2.2.3.2 Caracterização mecânica

Os valores representativos das propriedades mecânicas foram obtidos por meio de ensaio de tração na flexão com quatro pontos, com uma distância entre apoios inferiores igual a 135 mm, distância entre apoios superiores igual a 45 mm e velocidade de deslocamento de 1,5 mm/min. Segundo as indicações da RILEM (Testing Methods for Fibre Reinforced Cement-Based Composites). Utilizando um computador equipado com o software Tesc, versão 1.3, interligado com uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, modelo DL 30.000 juntamente com os seus acessórios (célula de carga com capacidade de 1 KN e deflectômetro para medição de pequenas deformações até 30mm), foram determinadas a força aplicada e a deformação sofrida pelo material em estudo. A utilização deste programa permitiu a aquisição de informações para determinar os valores de módulo de elasticidade (medida da rigidez do material), limite de proporcionalidade (definido como a carga máxima aplicada antes de se apresentar um desvio da linearidade na curva carga vs deformação), módulo de ruptura à tração na flexão (carga máxima aplicada na curva tensão vs deformação) e energia específica (energia absorvida dividida pela área da seção transversal do corpos de prova na região de fratura). O ensaio foi programado para finalizar quando se constatar uma redução de 50% da carga máxima de ruptura, para cálculo da energia específica. Antes da realização do ensaio os corpos de prova foram saturados em água, para isso foram deixados imersos durante 24h e posteriormente foram enxugados levemente para retirar o excesso de água. Utilizando um paquímetro digital (marca Mitutoyo modelo CD-8" CX-B) foram feitas medições da largura e espessura dos

corpos-de-prova em 3 pontos diferentes para determinar valores médios. Seguidamente os corpos de prova foram colocados sobre os apoios inferiores no dispositivo de flexão da máquina universal de ensaios para o começo do ensaio (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2000).

Para determinar os valores representativos das propriedades módulo de elasticidade (MOE) em MPa, limite de proporcionalidade (LOP) em MPa, módulo de ruptura (MOR) em MPa e energia específica (EE) em KJ/m² foram aplicadas as equações (9), (10), (11) e (12) respetivamente.

$$MOR = \frac{3 \cdot P_{m\acute{a}x} \cdot (L_{inf} - L_{sup})}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (9)$$

$$LOP = \frac{3 \cdot P_{Lop} \cdot (L_{inf} - L_{sup})}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (10)$$

$$MOE = \frac{276 \cdot (L_{inf})^3}{1296 \cdot b \cdot d^3} \cdot \alpha \quad (11)$$

$$EE = \frac{Energia\ Absorvida}{A} \quad (12)$$

Onde:

- P_{máx}: carga máxima aplicada (Newton);
- P_{Lop}: carga máxima aplicada antes da curva carga x deformação desviar-se da linearidade (Newton);
- L_{inf}: distância entre apoios inferiores (mm);
- L_{sup}: distância entre apoios superiores (mm);
- b: largura do corpo-de-prova (mm);
- d: espessura do corpo-de-prova (mm);
- Energia absorvida: energia na área sob a curva do gráfico carga x deformação (Newton x mm);
- A: área da seção transversal do corpo-de-prova (mm²);
- α: coeficiente angular da região linear da curva carga x deformação.

Para determinar a variação do comportamento entre amostras tratadas e não tratadas referentes à aderência das fibras com a matriz cimentícia se estabelece o conceito de energia dissipada após a fratura. Assumindo que após a máxima tensão suportada pelo compósito (MOR) toda a deformação e absorção de energia que se apresenta são devidas principalmente à aderência entre fibra e matriz, se define a energia dissipada após a fratura segundo a equação (13) como:

$$ED: \frac{EE\ 50\% \text{ MOR} - EE\ Max}{EE\ Max} * 100 \quad (13)$$

Onde

- ED: Energia dissipada após da fratura (%);
- EE 50%MOR: Energia específica a 50% do MOR (kJ/m²);
- EE Max: Energia máxima até ruptura (kJ/m²).

4.2.2.3.3 Retração e perda de massa

Foram elaboradas placas planas segundo os procedimentos anteriormente mencionados para fabricação de compósitos. Após a etapa de moldagem, as placas foram imediatamente colocadas em câmara climática (marca Thermotron modelo SM-3.5S) para evitar que as amostras sofram alguma secagem até o momento do ensaio. Foram estabelecidos os seguintes parâmetros de cura: 90%UR e 60°C durante 1 dia. Após este período os parâmetros foram fixados em 90%UR e 23°C durante 9 dias. No nono dia do processo de cura foram extraídos corpos-de-prova das placas com dimensões de 160mm x 40mm, utilizando uma serra circular refrigerada com água. Em seguida foram colados pinos metálicos em cada lado do corpo-de-prova. Caso a superfície apresentasse um aspecto seco, devia-se borrifar água sobre a região central do corpo de prova com intuito de aumentar a umidade. Após a preparação dos pinos, os corpos-de-prova retornaram à câmara climática para finalizar a etapa de cura.

Antes de iniciar o ensaio de retração e perda de massa foi realizada a primeira leitura de comprimento e a massa dos CPs. Foram definidos os seguintes parâmetros do ensaio de

retração e perda de massa: 50%UR e 23°C durante 30 dias. Durante o ensaio foram retirados poucos CPs de uma só vez da câmara climática, para evitar a secagem antes de fazer a leitura. Foram feitas medições de comprimento e massa diariamente na primeira semana e em dias alternados desde a segunda semana até completar os 30 dias.

Foi definida uma hora na qual foram tomadas as medições assim: os CP foram tirados do equipamento em pequenos grupos (máximo 4) e pesados numa balança de precisão marca Adventurertm Ohaus® para obter valores e avaliar a variação do teor de perda de massa, imediatamente depois foi utilizado um relógio comparador marca Mitutoyo Absolute para determinar o valor da retração de cada CP. Para a realização do ensaio de retração e perda de massa, foi utilizada uma câmara climática marca Thermotron (environmental Test Equipment) composta por uma câmara capaz de gerar um ambiente com temperatura e umidade constantes, possui dois suportes para colocar os corpos de prova a testar, foram utilizados suportes à base de PVC cortados para colocar os corpos de prova. O uso do equipamento permitiu realizar uma coleta diária de dados de retração e perda de massa dos corpos de prova em avaliação, em condições ambientais constantes.

4.2.2.3.4 Análise da condutividade térmica do compósito cimentício

Para a avaliação da condutividade térmica dos compósitos cimentícios foram elaborados cinco corpos-de-prova com dimensões de 5 cm de diâmetro e 6mm de espessura (Figura 16). Com o objetivo de reduzir a resistência térmica entre a amostra e o equipamento os CPs foram cobertos na parte superior e inferior com pasta térmica. A medição da espessura dos CPs é parâmetro básico para realização do teste, por isso, os valores foram determinados por meio da utilização de um paquímetro digital (marca Mitutoyo modelo CD-8"CX-B). Para realização deste ensaio foi utilizado o equipamento DTC-300 Model 2022 (Figura 16). Para quantificar a resistência térmica foram aplicadas as equações (14) e (15):

$$R_{Termica} = \left[\frac{T_u - T_m}{Q} \right] - R_{Int} \quad (14)$$

$$R_{Termica} = \frac{e}{\lambda} \quad (15)$$

Onde $R_{Termica}$ é a resistência térmica da amostra (m^2K/W), T_u é temperatura da placa superior ($^{\circ}C$), T_m é temperatura da placa inferior ($^{\circ}C$), Q é Fluxo de calor (W), R_{Int} é resistência total da interface entre a amostra e a superfície das placas (m^2K/W), e é espessura da amostra (m) e λ é condutividade térmica (W/mK).

Figura 16. Equipamento de avaliação de condutividade térmica (a) e exemplo de corpo de prova utilizado (b).

4.2.2.3.5 Análise estatística das propriedades físicas, mecânicas e térmicas

Os valores das propriedades físicas, mecânicas e térmicas obtidos durante a fase experimental foram avaliados a partir de um tratamento de estatística descritiva com a finalidade de organizar e resumir os dados experimentais. A média aritmética foi adotada como medida de tendência central e o desvio padrão como medida de dispersão. Em seguida, foi executado um análise inferencial em que as unidades experimentais foram dispostas segundo o delineamento inteiramente casualizado (DIC) que considerou o efeito principal em cada variável resposta (MOR, LOP, MOE, EE, AA, DA, PA, retração e condutividade térmica) determinando assim, se entre as condições antes e após o tratamento

existe diferença estatística significativa. Para avaliar as variáveis físicas e mecânicas foi utilizado o seguinte modelo estatístico (16):

$$Y_{ij} = \mu + t_i + e_{ij} \quad (16)$$

Onde Y_{ij} é o valor observado para as variáveis respostas (propriedades físicas e mecânicas) obtidas para o i -ésimo tratamento (hornificado ou não hornificado) em sua j -ésima repetição; μ é a média de todos os valores possíveis da variável resposta; t_i é o efeito do tratamento i no valor observado Y_{ij} e e_{ij} é o erro experimental associado ao valor observado Y_{ij} . Para a condutividade térmica foi utilizado o mesmo modelo da equação 15. Onde Y_{ij} é o valor observado para as variáveis respostas (condutividade térmica) obtidas para o i -ésimo tratamento (hornificação) em sua j -ésima repetição; μ é a média de todos os valores possíveis da variável resposta; t_i é o efeito do tratamento i no valor observado Y_{ij} ; e e_{ij} é o erro experimental associado ao valor observado Y_{ij} . Para realizar os análises estatísticos foi utilizado o programa S.A.S (Statistical Analysis System), versão 9,3. Tendo em consideração que as variáveis físicas e mecânicas foram fatores qualitativos, eles foram analisados por meio de Teste F quando a ANOVA foi significativa, sendo ambos testados a $P < 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das polpas celulósicas

5.1.1 Caracterização química das polpas celulósicas

A determinação da composição química das diferentes polpas celulósicas em estudo foi realizada visando identificar seus constituintes básicos. Os valores médios do conteúdo total de celulose, hemicelulose e lignina, para as polpas em estudo, são resumidos na Tabela 4:

Tabela 4. Composição química das polpas celulósicas

Tipo de fibra	Composição química (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Outros
Eucalipto Não Branqueado	83,98	8,26	1,66	6,1
Eucalipto Branqueado	85,8	7,11	0,26	6,83
Pinus Não Branqueado	82,65	8,29	1,53	7,53
Pinus Branqueado	86,59	6,95	0,2	6,26

Observa-se uma diminuição nos teores de hemicelulose e lignina para as polpas de eucalipto e pinus branqueadas quando comparadas com as não branqueadas. Esta diferença é resultado do processo de branqueamento aplicado durante a produção das polpas. Os maiores valores da celulose para as polpas branqueadas obedecem ao balanço de massa, após a remoção dos outros componentes da polpa celulósica.

O resultado do teste de viscosidade, realizado como um parâmetro indireto para avaliar a resistência da fibra celulósica está ilustrado na Tabela 5. Este teste, comumente utilizado na indústria papelreira com vistas no controle de qualidade durante o processo de produção de polpa celulósica, está relacionado com o grau médio de polimerização e do

correspondente peso molecular dos polímeros de celulose e hemicelulose, assim, podem ser determinadas de forma indireta as reduções no grau de polimerização e o nível de degradação dos carboidratos, a partir dos teores de viscosidade de uma amostra de fibra, segundo ensaio standard (ALMEIDA, 2003). Os maiores valores de viscosidade são apresentados pelas polpas (eucalipto e pinus) não branqueadas e os menores valores são para as polpas (eucalipto e pinus) branqueadas. Esses resultados estão coerentes com a literatura, e podem ser explicados pela degradação sofrida pelas polpas branqueadas submetidas ao processo de polpação e branqueamento (XIE; HU; ZHANG, 2012; PEDRAZZI *et al.*, 2013; POUYET *et al.*, 2014).

Tabela 5. Variação da viscosidade antes e após hornificação das polpas celulósicas

Tipo de fibra	Viscosidade (cm ³ /g)	
	0ciclos	4ciclos
Eucalipto Não Branqueado	919	848
Eucalipto Branqueado	697	666
Pinus Não Branqueado	938	921
Pinus Branqueado	730	725

Após quatro ciclos de secagem e umedecimento, os resultados expõem um mesmo comportamento para os teores de viscosidade dos diversos tipos de polpas celulósicas em estudo. Em todos os casos observa-se reduções de aproximadamente 8% para eucalipto não branqueado, 5% para eucalipto branqueado, 2% para pinus não branqueado e 1% para pinus branqueado. A queda do grau de polimerização (viscosidade) é um fator relacionado ao processo de hornificação da parede celular das fibras, que pode originar a cisão hidrolítica das ligações covalentes que unem um monômero ao outro (HOWARD, 1990; CASTANHO; OLIVEIRA, 2000), e assim, esta degradação da cadeia permite o surgimento de moléculas com menor grau de polimerização, que comprometem propriedades como viscosidade e resistência mecânica, as quais dependem do comprimento da cadeia de

celulose. Castanho e Oliveira (2000) encontraram redução da viscosidade para polpa reciclada de 2,5 vezes, quando comparada com fibra não reciclada.

Estas variações na viscosidade podem indicar uma redução na resistência da polpa, mas esta diminuição pode ser considerada insignificante e não terá influência negativa para o desempenho das polpas. Os resultados e o comportamento avaliado são similares aos expostos por Claramunt et al. (2010). Nesse trabalho, polpas kraft de pinus não branqueadas avaliadas em diversas etapas do processo de branqueamento e hornificadas por meio de 4 ciclos de secagem e umedecimento, apresentaram um valor médio inicial de viscosidade de 969 cm³/g e 888 cm³/g, após processo de hornificação, representando uma diminuição de aproximadamente 8%. Quando analisada as polpas de pinus branqueada, a viscosidade inicial foi de 714 cm³/g e final de 670 cm³/g, representando uma diminuição de 6%. Segundo o autor, esta diminuição dos teores de viscosidade é muito leve e pode ser desprezada, pois só apenas valores abaixo de 300 cm³/g podem ser considerados como uma evidência de um nível de degradação que poderia afetar negativamente à resistência da polpa.

De forma geral, mesmo que a viscosidade de forma isolada influi na resistência da polpa não a determina, pois para isso relacionan-se um grupo de aspectos que trabalham em conjunto como é a orientação das microfibrilas da parede, entre outros (KLEMM *et al.*, 2005; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012).

5.1.2 Caracterização físico-mecânica, microestrutura e morfologia das polpas celulósicas

Os índices de cristalinidade estimados no teste de difratometria de raios-X como parâmetro utilizado para caracterizar fisicamente as polpas vegetais, antes e após do tratamento de hornificação, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Índices de cristalinidade para os diversos tipos de polpas celulósicas

Tipo de fibra	Índice de Cristalinidade (%)	
	0 ciclos	4 ciclos
Eucalipto Não Branqueado	81,76	73,35
Eucalipto Branqueado	81,06	72,63
Pinus Não Branqueado	79,55	73,45
Pinus Branqueado	80,67	76,99

A Figura 17 apresenta os difratogramas das polpas avaliadas, neles observam-se os picos que correspondem à intensidade máxima de difração de plano (002) a aproximadamente $2\theta:22,6$, indicando as estruturas cristalinas da celulose e os picos que correspondem à intensidade de dispersão de fundo a aproximadamente $2\theta:18^\circ$ e representam as estruturas amorfas da celulose.

Os picos determinados nos difratogramas indicam que a estrutura cristalina é formada a partir de celulose I (picos típicos de $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ fração amorfa e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ fração cristalina) (KUO; LEE, 2009; PEREIRA *et al.*, 2012). A celulose tipo I caracteriza-se por apresentar uma orientação paralela das cadeias, permitindo assim um melhor comportamento das propriedades mecânicas (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

Para as polpas não tratadas destaca-se que o maior índice de cristalinidade foi obtido para polpas de eucalipto, sendo 1% maior em relação à polpa de pinus não branqueada e pinus branqueada. Esperava-se que as polpas branqueadas apresentassem índices de cristalinidade maiores do que as não branqueadas, em decorrência da remoção das regiões amorfas da celulose durante tratamentos químicos (CORREIA, 2011), como é o processo kraft. Porém, a polpa de EnB não segue este comportamento, situação que poderia ser explicada devido a condição de coleta dessa polpa, adquirida de uma etapa intermediária do processo kraft (pré- O_2) e poderia estar em um estado de menor degradação inicial, quando comparada com a polpa de EB.

Figura 17. Difrátogramas de raios X (DRX) antes e após o processo de hornificação para (a) eucalipto não branqueado, (b) eucalipto branqueado, (c) pinus não branqueado e (d) pinus branqueado.

Considerando o comportamento da cristalinidade após os quatro ciclos de secagem e umedecimento, ressalta-se uma diminuição nos teores para todos os tipos de polpa com reduções ao redor de 10% para EnB e EB, 8% para PnB e 5% para PB.

Quando as polpas vegetais são expostas a tratamentos químicos que originam alta hidrólise, oxidação, reações de desidratação etc (SAHA *et al.*, 2012; PITARELO, 2013) ou também a tratamentos mecânicos como desfibrilação entre outros (VIANA, 2013), podem alterar em diversos níveis a estrutura cristalina da celulose, situação percebida na queda ou incremento do índice de cristalinidade e polimerização da celulose.

A partir dos resultados do índice de cristalinidade pode-se estabelecer que mesmo existindo algum grau de variação após o processo de hornificação, esta variação é pouca, indicando que o tratamento não altera em grande medida o índice de cristalinidade das polpas. Esta afirmação é constatada por diversos autores com resultados similares em relação à diminuição mínima ou nula nos teores de cristalinidade encontrados para diferentes tipos de polpas vegetais submetidas a ciclos de secagem e umedecimento (SCALLAN e TIGERSTROM, 1992; WISTARA; ZHANG; YOUNG, 1999; SOMWANG *et al.*, 2002; CLARAMUNT *et al.*, 2011).

Estas pequenas modificações poderiam ser referidas a efeitos próprios do tratamento de hornificação, como são as alterações na estrutura das regiões amorfas da celulose (SOMWANG *et al.*, 2002), à formação de ligações de hidrogênio intramolecular (CASTANHO; OLIVEIRA, 2000) ou a algum grau de hidrólise (VERMA; BHARDWAJ; SINGH, 2014). Assim, considerando que o grau de cristalinidade tem alguma influência nas propriedades físicas e mecânicas das fibras (rigidez, resistência à tração etc) (CHEN *et al.*, 2012) e especialmente no módulo de elasticidade (STURCOVA; DAVIES; EICHHORN, 2005), se fundamenta que estas propriedades da fibra se conservam após o tratamento.

A Tabela 7 apresenta os resultados do teste de valor de retenção de água (WRV) para os distintos tipos de polpas em estudo. São apresentados dados das amostras sem tratamento e para os quatro ciclos de secagem e umedecimento.

Tabela 7. Valores de retenção de água para os diversos tipos de polpas e porcentagem de hornificação

Tipo de fibra	Valor de Retenção de Água por Ciclo de Hornificação (%)					%Hornificação
	0 Ciclos	1 Ciclos	2 Ciclos	3 Ciclos	4 Ciclos	
EnB	221,17	206,06	183,56	174,42	167,87	24
EB	144,96	139,09	138,14	136,34	134,50	7
PnB	110,70	107,78	106,37	104,94	102,12	8
PB	122,64	117,95	114,89	112,90	110,64	10

A perda da capacidade de retenção de água por parte das fibras ocorre, em consequência, do colapso da sua superfície e da perda do volume de poro (CHEN *et al.*, 2012), que origina-se pela maior quantidade de ligações de hidrogênio após secagem, acarretando uma organização mais estreita das cadeias de polissacáridos da celulose e união das microfibrilas (DINIZ; GIL; CASTRO, 2004). Esta condição reflete na porcentagem de hornificação e representa o grau de perda de retenção de água geral entre a polpa sem tratamento e após dos quatro ciclos de hornificação. Os resultados indicam que após cada ciclo de secagem e umedecimento os teores médios de valor de retenção de água tenderam a diminuir para todos os tipos de polpas. Resultados similares após 10 ciclos de hornificação foram encontrados por Ferreira et al. (2012) com redução de aproximadamente 30% nos valores de WRV para fibras de sisal. Já, microfibras de polpas kraft de eucalipto branqueadas estudadas por Letkova et al. (2011), apresentaram após sete ciclos de reciclagem com modificações na temperatura de imersão, reduções nos valores de WRV ao redor de 20% e na pesquisa de Claramunt et al. (2010) com polpas de pinus não branqueadas, branqueadas e algodão, submetidos a quatro ciclos de hornificação, foram observados diminuições no WRV em torno de 28%, 40% e 14%, respectivamente. Como observado na Figura 18, após o primeiro ciclo de secagem e umedecimento, se percebe a maior queda na porcentagem de WRV, para todos os tipos de polpas e nos ciclos posteriores a variação da diminuição deste parâmetro tende a estabilizar, em concordância com o encontrado na revisão de literatura.

Por outro lado, após o processo de secagem e umedecimento, em relação às polpas de pinus, nota-se um maior valor de hornificação para polpa branqueada (10%) quando comparada com a polpa não branqueada (8%). Este resultado fundamenta-se no fato das polpas de PnB ainda apresentarem uma interface lignina-hemicelulose, a qual durante o

processo de secagem (típico do tratamento) evita a formação de ligações de hidrogênio entre microfibrilas, permitindo o acesso da água, e assim, o menor grau de hornificação. Caso contrário ocorre nas polpas de PB, onde a ausência desta interface favorece a formação de fortes ligações entre celulose-celulose, dificultando o acesso de água (CLARAMUNT; ARDANUY; GARCIA-HORTAL, 2010; SPENCE *et al.*, 2010). Resultado similar foi encontrado por Tonoli et al. (2012) que observaram um incremento no caráter hidrofílico de polpas branqueadas de pinus com valores de WRV de aproximadamente 112%, quando comparado com polpas de pinus não branqueadas com teores ao redor de 105%.

Figura 18. Comportamento dos valores médios de retenção de água para as polpas celulósicas ao longo dos quatro ciclos de hornificação.

O comportamento mencionado, não se observa nas polpas de eucalipto branqueadas e não branqueadas, pois a polpa de EnB é uma polpa “virgem” que nunca foi submetida a um processo de secagem, por tanto, era esperada uma maior queda nos valores de WRV e um maior grau de hornificação (24%), quando comparada com a polpa de EB (7%) e mesmo de PB e PnB.

Na Tabela 8, são apresentados dados da caracterização morfológica das polpas não tratadas, para cada ciclo de hornificação.

Tabela 8. Caracterização morfologia das polpas celulósicas

Tipo Polpa	Ciclos	Comprimento	Largura	Coarseness	Curl	Kink	Finos	Nº de fibras/g
		mm	µm	mg/100m	%	Kink/mm	%	x10 ⁶
EnB	0	0,86±0.01	17,6±0.07	6,60±0.0	18,9±0.3	1,5±0.02	2,4±0.3	20,2±0.09
	1	0,87±0.01	17,5±0.074	6,95±0.07	17,9±0.1	1,4±0.04	2,3±0.01	18,9±0.2
	2	0,86±0.01	17,2±0.2	6,55±0.07	20,5±0.0	1,8±0.01	2,5±0.2	20,6±0.04
	3	0,84±0.01	17,2±0.2	6,60±0.0	21,6±1.0	1,9±0.07	2,4±0.1	20,8±0.04
	4	0,83±0.00	17,1±0.07	6,65±0.07	22,7±0.4	1,5±0.01	2,4±0.1	20,8±0.02
EB	0	0,76±0.01	15,6±0.07	6,70±0.1	17,6±0.1	2,1±0.04	2,8±0.1	22,4±0.3
	1	0,73±0.0	14,5±0.0	7,00±0.0	25,0±0.03	2,2±0.01	2,5±0.2	22,3±0.05
	2	0,73±0.0	14,4±0.0	6,95±0.07	25,6±0.09	2,3±0.0	2,7±0.2	22,5±0.3
	3	0,73±0.0	14,3±0.1	6,85±0.07	25,1±0.1	2,3±0.03	2,5±0.08	22,7±0.1
	4	0,73±0.0	14,3±0.07	6,90±0.0	25,6±0.02	2,3±0.03	2,6±0.06	22,5±0.1
PnB	0	2,49±0.02	30,4±0.1	24,15±0.4	10,5±0.2	0,5±0.02	7,7±0.06	2,4±0.05
	1	2,42±0.03	29,6±0.1	24,00±0.1	15,1±0.4	0,9±0.04	8,1±0.4	2,5±0.04
	2	2,38±0.0	29,8±0.4	24,85±0.7	17,0±0.1	1,1±0.04	8,1±0.08	2,5±0.09
	3	2,41±0.01	29,6±0.2	24,30±0.5	16,2±0.1	1,0±0.02	8,1±0.2	2,5±0.03
	4	2,44±0.01	29,4±0.1	23,50±0.0	17,3±0.3	1,1±0.0	8,7±0.1	2,6±0.01
PB	0	2,11±0.0	27,2±0.07	21,40±0.2	18,6±0.3	1,3±0.03	7,1±0.1	3,2±0.03
	1	2,05±0.01	27,7±0.2	22,55±0.2	25,6±0.5	2,0±0.03	7,2±0.7	3,1±0.01
	2	2,08±0.01	27,4±0.0	22,25±0.4	25,4±0.1	2,1±0.02	6,9±0.7	3,1±0.03
	3	2,08±0.02	27,4±0.1	22,25±0.4	25,3±0.3	2,1±0.01	7,4±0.2	3,1±0.01
	4	2,10±0.01	27,1±0.0	21,85±0.07	25,2±0.3	2,0±0.05	7,3±0.1	3,1±0.03

Conforme esperado, os valores médios do número de fibras por grama indicam uma maior densidade das fibras de eucalipto do que pinus (tamanho de fibra 0,10 até 7,20 mm) e se destaca que o tratamento não afetou este parâmetro. Realizando uma comparação entre o mesmo tipo de espécie vegetal, as polpas branqueadas apresentaram, em ambos os casos, um maior número de fibras por grama em relação às polpas não branqueadas (aproximadamente 10% superior para EB e 20% para PB). O aproveitamento de fibras curtas pode permitir uma melhor dispersão na matriz cimentícia, gerando menor quantidade de espaços sem fibras (JARABO *et al.*, 2012) sem gerar problemas de drenagem da suspensão de fibrocimentos (TONOLI; FUENTE, *et al.*, 2009). Esta hipótese de uma melhor dispersão para fibras curtas foi comprovada no estudo de Tonoli (2009), que comparou eficiência na dispersão de fibras de eucalipto e pinus em suspensão de fibrocimento, obtendo maiores tamanhos nos aglomerados para fibras longas e por tanto,

um incremento das regiões sem presença de fibras, acarretando limitações no reforço do compósito.

A porcentagem de finos apresenta pouca variação ao longo dos ciclos de hornificação, indicando baixo grau de dano do tratamento sobre as polpas. Os teores de kink (curvatura torcida) tendem a permanecer constantes e a porcentagem de curl (encurvamento) das fibras apresentou uma leve tendência a incrementar-se durante o tratamento, sendo ao redor de 20%, 45%, 64% e 35% para EnB, EB, PnB e PB, respectivamente. Esperava-se um comportamento inverso em função do possível incremento na rigidez da fibra, assim, este resultado pode ser explicado pelo grau de hornificação alcançado (Tabela 7).

Observa-se que os valores de comprimento e largura são maiores tanto para fibras não branqueadas de eucalipto como de pinus, quando comparadas com as polpas branqueadas. Esta circunstância pode ter sua origem nos processos químicos sofridos pelas polpas branqueadas, que podem ser muito agressivos e acrescentam a probabilidade de deterioração e dano da fibra (JARABO *et al.*, 2012). Após quatro ciclos de secagem e umedecimento, o comprimento (Figura 19a) para polpa de eucalipto não branqueada e branqueada diminui ao redor de 3,5% e 4%, respectivamente. Para polpas de pinus não branqueada e branqueada 2% e 0,5%, respectivamente, indicando que o processo de hornificação não gerou mudanças ou danos significativos no comprimento das polpas, o qual, também pode ser comprovado pelo baixo incremento na porcentagem de finos, após cada ciclo de hornificação. A diminuição do comprimento também pode estar atribuída à porcentagem de encurvamento (curl) e curvatura torcida (kink), que podem influenciar os resultados, subestimando o comprimento quando trabalhados no equipamento de análise (BLOMSTEDT; KONTTURI; VUORINEN, 2007).

No caso da largura, para todos os tipos de fibra, é possível observar uma diminuição desta característica, que acontece no final do processo de secagem (MENDES, 2006), em ordem de 3% para EnB, 8% para EB, 3% para PnB e 0,3% para PB (Figura 19b), esta queda, pode ser interpretada como um indício do colapso da superfície da fibra provocado pelo efeito dos ciclos de hornificação. No trabalho desenvolvido por Claramunt *et al.* (2010) não foram apresentadas informações de alterações importantes no comprimento e na largura de polpas de pinus branqueadas e não branqueadas e fibras de algodão, após quatro ciclos de hornificação.

Figura 19. Distribuição de comprimento (a) e largura (b) para os distintos tipos de polpas ao longo dos quatro ciclos de hornificação.

Para o coarseness, que representa a quantidade de massa em miligramas de polpa por unidade de comprimento da fibra (PEDRAZZI *et al.*, 2013), os maiores valores foram obtidos para fibras longas, devido à relação diretamente proporcional do coarseness com o comprimento e espessura da parede da fibra (GULSOY; TUFEK, 2013). Os resultados indicam uma pequena tendência de incremento deste parâmetro, ao longo do tratamento, considerando que esta variação foi baixa em resposta ao grau de hornificação alcançado. Este acréscimo pode ser explicado com base na redução dos valores de WRV, que indicam uma perda da capacidade de inchamento da fibra, pela formação de ligações dentro da sua parede durante o tratamento, assim, o ganho de peso do coarseness e incremento dos seus teores estão em função do peso destas ligações (LUND *et al.*, 2011).

Para PnB, observa-se no último ciclo de hornificação, uma diminuição do coarseness e incremento dos finos, indicando um possível dano da fibra nessa etapa do tratamento.

De forma geral, correlacionando os resultados obtidos referentes ao incremento do coarseness, diminuição da largura das fibras e estabilidade da porcentagem de finos, é

possível indicar que a fibra não apresenta dano, degradação ou perda de massa significativa ao longo do tratamento, por tanto a redução da largura ocorre em relação à diminuição do lúmen da fibra, confirmado seu colapso. De tal modo, também se reforçam os resultados de WRV em torno a uma maior estabilidade dimensional das polpas. Na pesquisa de Brancato (2008) com eucalipto e pinus branqueados, encontrou para ambos os tipos de polpas e após vários ciclos e secagem e umedecimento, diminuição significativa nos comprimentos das fibras (para eucalipto em ordem de 0,15 mm aproximadamente), incremento na porcentagem de finos e ligeiro incremento do coarseness, indicando que o tratamento estava gerando menor inchamento da polpa, porém resultado acompanhado de danos sobre as mesmas e uma maior rigidez.

Tabela 9. Resultados da resistência à tração das polpas celulósicas

Tipo de Polpa	Índice de Tração (kNm/kg)				
	0 Ciclos	1 Ciclos	2 Ciclos	3 Ciclos	4 Ciclos
EnB	33,3±2,2	26,1±1,4	22,1±1,4	26,8±1,5	24,4±1,1
EB	12,4±1,1	10,7±0,5	10,3±0,5	14,5±0,6	14,4±0,4
PnB	15,1±1,1	12,6±0,6	12,3±1,1	14,5±0,8	16,6±1,3
PB	11,0±0,8	9,9±0,5	11,5±0,5	12,4±0,7	10,5±0,6

Os resultados das análises de resistência à tração das distintas polpas celulósicas encontram-se na Tabela 9. O resultado é considerado uma medida aproximada da resistência à tração das fibras, porém não permite o cálculo da resistência de forma individual, nem a construção do gráfico tensão vs deformação, além de poder apresentar algum tipo de influência das ligações formadas entre as fibras da folha, deformação das fibras (curl e kink) e à variabilidade típica de um material de origem natural. As polpas não branqueadas com “zero ciclos” de tratamento apresentam maiores teores de resistência quando comparados com as polpas branqueadas, em consequência da degradação pelos processos de polpação e branqueamento sofridos na sua produção (TORRES; MELO; COLODETTE, 2005). Por outro lado, segundo a literatura esperava-se que os resultados para o índice de tração de fibras longas foram ligeiramente superiores, quando comparados com as fibras curtas, isto em relação à importante influência do comprimento e a maior

força das fibras longas (BLOMSTEDT; KONTTURI; VUORINEN, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2013), porém esta situação não foi observada.

Em relação ao EnB, seus maiores valores correspondem a uma polpa com menor grau de degradação, comparada com as polpas de PnB e também PB e EB, isso justifica seus maiores teores de resistência. Comparando as polpas de EB e PB, as fibras curtas apresentam valores levemente superiores, isto pode ser explicado pelo menor conteúdo de lignina nas fibras de PB, que origina um menor grau de resistência mecânica (SPENCE *et al.*, 2010). Outra hipótese tem relação com a maior inclinação das microfibrilas dentro da parede celular, que influencia de forma negativa a resistência da fibra.

Após o primeiro ciclo de hornificação, observa-se uma tendência à diminuição do índice de tração, resultado esperado como consequência do processo de hornificação (e.g. BRANCATO, 2008; WAN; WANG; XIAO, 2010; HAN *et al.*, 2012) e que teria relação com os resultados de viscosidade encontrados na caracterização química das polpas. Para PnB e EB nota-se um leve incremento no final do tratamento, isto pode ter relação com a influência das variáveis mencionadas anteriormente, próprias do teste que não permite determinar a resistência da fibra de forma individual, mesmo assim, tornam-se necessários estudos complementários para explicar adequadamente este fenômeno. Por outro lado, o EnB e PB apresentam a tendência esperada de diminuição no índice de tração, consequentemente com os menores graus de incrementos de curl como observado na Tabela 8.

Os efeitos e mudanças na superfície das polpas celulósicas gerados pelo processo de hornificação podem ser observados na Figura 20 para as polpas de eucalipto e na Figura 21 para as polpas de pinus.

Figura 20. Micrografias das fibras de eucalipto: (a) eucalipto não branqueado sem tratamento; (b) eucalipto não branqueado hornificado; (c) eucalipto branqueado sem tratamento; (d) eucalipto branqueado hornificado. Setas indicam modificação da superfície.

Na Figura 20 (a) e (c) observam-se fibras de eucalipto não branqueadas (a) e branqueadas (c) sem tratamento e na Figura 20 (b) e (d) fibras de eucalipto não branqueadas (b) e branqueadas (d) tratadas pelo processo de hornificação. De forma geral, as fibras exibem uma forma similar a pequenos tubos achatados, mesmo assim, notam-se variações morfológicas quando comparadas as polpas tratadas e não tratadas. Nas micrografias de eucalipto não tratado (a) e (c) é possível observar o achatamento ou colapso anteriormente mencionado, além disso, juntamente se adverte a existência de uma distância apreciável entre as laterais da polpa, situação que indica que não existe um grande colapso do lúmen, pois quando isso ocorre, a parede frontal e posterior fazem contato no centro,

originando assim, uma menor distância entre os lados laterais da fibra e uma maior curvatura da mesma. Esta tendência pode ser avisada nas micrografias (b) e (d) das fibras tratadas, como consequência dos repetidos ciclos de secagem e umedecimento e que têm relação com a diminuição dos valores de retenção de água e maior estabilidade da fibra.

Figura 21. Micrografias das fibras de pinus: (a) pinus não branqueado sem tratamento; (b) pinus não branqueado hornificado; (c) pinus branqueado sem tratamento; (d) pinus branqueado hornificado.

Em relação às polpas de pinus não branqueadas (a) e branqueadas (c) sem tratamento e não branqueadas (b) e branqueadas (d) tratadas observadas na Figura 21, as mudanças superficiais visíveis apresentam o mesmo comportamento das polpas de eucalipto após a hornificação. Observa-se colapso da fibra representado pela menor distância entre os lados

laterais da fibra e maior curvatura. Porém, visualmente, os efeitos sobre as fibras curtas parecem mais pronunciados do que sobre as longas.

As micrografias para as polpas de EnB, permitem ressaltar uma maior intensidade nas mudanças entre as polpas sem tratamento e após o tratamento, quando comparadas com as fibras de EB. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que as fibras de EB foram obtidas em forma de folhas, já submetidas a um processo de secagem, contrario das fibras de EnB nunca antes secas e por tanto, sem as modificações próprias da formação da folha (um ciclo de secagem). Por outro lado, entre fibras branqueadas e não branqueadas de pinus, não parece existir uma diferença significativa nas mudanças superficiais antes e após do tratamento.

Nas polpas de eucalipto e pinus não tratadas observa-se uma superfície externa mais lisa em comparação com as hornificadas que apresentam uma maior rugosidade. O incremento da rugosidade pode gerar uma melhor aderência entre as fibras com a matriz de cimento. Este enrugamento que ocorre na superfície das células da fibra é um comportamento esperado e começa quando a maior quantidade de água livre é removida como consequência do tratamento (MENDES, 2006).

5.2 Caracterização dos compósitos cimentícios

Nesse item são apresentados resultados da caracterização física e mecânica dos compósitos cimentícios reforçados com os quatro tipos de polpa (EB, EnB, PB e PnB) tratadas e não tratadas, após cura térmica ou envelhecimento acelerado.

5.2.1 Caracterização física dos compósitos cimentícios

A Figura 22 apresenta os valores médios das propriedades físicas: (a) absorção de água, (b) densidade aparente e (c) porosidade aparente, para compósitos cimentícios reforçados com polpa de pinus e eucalipto branqueada ou não branqueada, hornificada ou sem

tratamento, submetidos à cura térmica ou envelhecimento acelerado por 200 ciclos. Em relação à nomenclatura, primeiramente observa-se a abreviatura para o tipo de polpa (Tabela 3), seguido pela letra “T”, que indica o tratamento de hornificação, se a polpa não recebeu tratamento essa letra é omitida. Por último, a letra “e” indica envelhecimento acelerado, sua ausência indica que o compósito recebeu apenas cura térmica.

Figura 22. Teores médios para propriedades físicas: (a) absorção de água; (b) densidade aparente e (c) porosidade aparente para compósitos reforçados com polpas de eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas.

A Tabela 10 exibe os resultados da análise estatística, valores médios e desvio padrão para as propriedades físicas: absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente de compósitos reforçados com polpa de eucalipto e pinus tratada ou não tratada pelo tratamento de hornificação, e submetidos ao processo de cura térmica ou envelhecimento acelerado.

Em relação aos compósitos não envelhecidos, para as polpas de eucalipto, os menores valores de AA e PA são para o EBT e EB quando comparados com o EnBT e EnB, respectivamente. Para polpas de pinus, o PnBT apresenta os menores valores de AA e PA do que o PBT. Já, as polpas não tratadas, o PB apresentou a menor AA e o PnB a menor PA.

Observa-se, de forma geral entre os compósitos reforçados com polpas tratadas e não tratadas de EB, EnB e PnB, pouca variação representada em ausência de diferença estatística significativa ($p > 0,05$) sobre as propriedades AA, PA e DA (Tabela 10), indicando pouca influência do tratamento. Caso contrário ocorre para compósitos reforçados com pinus branqueado, que mostram uma variação estatística significativa ($p < 0,05$) das propriedades entre fibras não tratadas e tratadas. O incremento da AA poderia estar relacionado com a influência de uma ineficiente dispersão e aglomeração das fibras da polpa, que favorece a formação de poros e que corrobora com maiores valores de porosidade (Figura 22b).

Tabela 10. Teores médios, desvios-padrão e resultados estatísticos para propriedades físicas: absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) para compósitos reforçados com polpas celulósicas tratadas e não tratadas após cura térmica ou envelhecimento acelerado.

Tipo de Polpa		Propriedades Físicas		
		AA (%)	PA (% v/v)	DA (g/cm ³)
EB	CT	19,76±0,4 A	32,57±0,3 A	1,65±0,03 AB
	200 Ciclos	16,55±0,2 B	27,89±0,7 B	1,69±0,03 A
EBT	CT	19,69±0,5 A	31,65±0,1 A	1,61±0,03 BC
	200 Ciclos	19,43±1,3 A	30,03±1,4 C	1,55±0,03 C
EnB	CT	20,95±0,7 A	32,86±0,6 A	1,57±0,03 A
	200 Ciclos	17,24±1,1 B	27,48±1,3 B	1,6±0,06 A
EnBT	CT	21,12±0,7 A	33,26±0,6 A	1,58±0,03 A
	200 Ciclos	17,49±0,4 B	27,75±0,2 B	1,59±0,03 A
PB	CT	18,43±1,1 B	31,66±1,1 B	1,72±0,05 A
	200 Ciclos	16,36±0,4 C	28,24±0,8 C	1,73±0,02 A
PBT	CT	20,51±0,3 A	33,63±0,2 A	1,64±0,01 B
	200 Ciclos	18,35±0,1 B	30,12±0,3 B	1,64±0,01 B
PnB	CT	19,48±0,3 A	31,07±0,3 AB	1,6±0,02 A
	200 Ciclos	16,56±0,8 B	27±1,5 C	1,63±0,02 A
PnBT	CT	19,34±0,7 A	31,66±0,8 A	1,64±0,02 A
	200 Ciclos	18,13±0,9 AB	29,14±0,7 BC	1,61±0,04 A

*As médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna e para um mesmo tipo de polpa (sendo tratada e não tratada pelo processo de hornificação) não apresentam diferença estatística significativa com 5% de confiança pelo Teste de Tukey.

*CT: Cura térmica

Na pesquisa desenvolvida por Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009), para compósitos reforçados com polpas de eucalipto (6% em massa) tratadas quimicamente para modificar sua superfície foram obtidos teores de entre 16,4 e 17,7% para AA, 29,0 e 30,8% para PA e 1,75 e 1,79 g/cm³ para DA, os autores também não encontraram diferenças significativas entre as propriedades em relação às fibras utilizadas. Resultado similar foi exibido no estudo de Jarabo et al. (2012) sobre matrizes reforçadas com fibras longas e curtas submetidas a distintos métodos de polpação, não sendo encontradas grandes diferenças em relação das propriedades físicas para os distintos tipos de fibras utilizadas, com teores aproximados entre 19 e 21% para AA, 1,5 e 1,8% para DA e 31 e 34 g/m³ para PA. Os resultados permitem estabelecer que os teores médios das três propriedades físicas estão próximos aos

encontrados na literatura. Por outro lado, ressalta-se que os valores de absorção de água para as distintas formulações estão abaixo de 37%, sendo esta porcentagem o limite estabelecido pela norma NBR 5640, assim pode-se considerar que os valores médios desta propriedade são aceitáveis.

Os compósitos com fibras de EnB e EB sem tratamento apresentam os maiores valores de AA e PA quando comparados com aqueles reforçados com fibras de pinus. Após do tratamento, se aprecia mais esta tendência nos compósitos com EnBT do que EBT (Figura 22a). Este comportamento dos compósitos com eucalipto, segundo Pehanich et al. (2004), pode ser explicado pelo maior número de fibras por grama (fibras curtas) quando comparadas com fibras longas, pois podem acarretar uma maior porosidade em relação à maior quantidade de lumens (maior quantidade de fibras). Mesmo que os compósitos com fibras de eucalipto tratadas apresentem uma maior porosidade, sua maior rugosidade superficial (Figura 20b) pode garantir melhor interface com a matriz de cimento.

Considerando a propriedade DA (Figura 22c) para matrizes com fibras sem tratamento, as maiores densidades são apresentadas pelo PB, seguido do PnB e EB. Após o tratamento, os compósitos com fibras de pinus continuam mostrando os maiores teores.

Comparando compósitos com a mesma espécie de polpa, esperavam-se os maiores valores de AA para aqueles com polpas não branqueadas, em consequência da maior presença de hemicelulose, pois este componente favorece a absorção de umidade (GOLBABAIE, 2006). Este comportamento foi observado para matrizes com polpas sem tratamento com os maiores teores de AA para EnB e PnB, quando comparados, respectivamente, com EB e PB. Após o tratamento observa-se o mesmo comportamento para os compósitos com eucalipto, mas não para pinus, resultado que pode ter sua origem na dispersão do PBT, como explicado anteriormente.

Após o processo de envelhecimento acelerado observa-se uma tendência à diminuição dos valores de absorção de água (Figura 22a) tanto para compósitos reforçados com fibras não tratadas como tratadas. Esta queda, apresenta diferenciação estatística ($p < 0,05$) para os compósitos com polpa não tratada e para aqueles com polpa tratada não apresenta diferença ($p < 0,05$) para o EBT e o PnBT. Em relação da porosidade aparente (Figura 22b) se observa uma diminuição tanto para compósitos reforçados com polpa tratada como não tratada, apresentando diferenciação estatística ($p < 0,05$) em todos os casos. De forma geral, como

observado na Tabela 10, não se aprecia variação estatística significativa ($p>0,05$) para os teores de densidade aparente após 200 ciclos de envelhecimento, para compósitos com polpas tratadas ou não tratadas.

Na pesquisa antes mencionada de Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009), para compósitos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado e reforçados com polpas de eucalipto tratadas quimicamente para modificar sua superfície, foram obtidos teores variando de 13,5 a 16,2% para AA, 24,6 a 27,9% para PA e 1,72 a 1,83 g/cm³ para DA, não foram encontradas diferenças significativas entre as propriedades físicas em relação às fibras utilizadas.

Como uma consequência dos ciclos de imersão e secagem (envelhecimento) observa-se uma queda nos valores de absorção de água e porosidade aparente dos compósitos, além da tendência ao incremento da densidade aparente, tudo isso em relação ao preenchimento dos vazios existentes na matriz cimentícia com produtos da hidratação do cimento e modificação da interface fibra-matriz (CORREIA *et al.*, 2014). Segundo Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009), os ciclos de envelhecimento acelerado favorecem à re-precipitação e dissolução dos produtos de hidratação do cimento ao redor das fibras ou dentro delas, originando a diminuição da porosidade mencionada.

Esperava-se que os compósitos com polpas hornificadas apresentassem menores teores de AA e PA, baseando-se em que as fibras tratadas absorveriam menor quantidade de água, mas os resultados foram contrários e os compósitos com polpas tratadas apresentaram, de forma geral, os maiores valores das propriedades mencionadas. Esta situação poderia ter sua explicação na morfologia das fibras hornificadas, pois o colapso e a maior rugosidade dessas fibras pode dificultar a drenagem da água durante a etapa de produção dos compósitos. Esta hipótese pode ser justificada considerando que a relação água-cimento após a prensagem foi superior nos compósitos com fibras tratadas, quando comparados com os produzidos com fibras não tratadas (Tabela 11).

Ao comparar compósitos com a mesma espécie de polpa, como se esperava em relação ao conteúdo de hemicelulose, se observa uma tendência dos compósitos com polpas não branqueadas tanto de eucalipto como pinus sem tratamento apresentar maiores valores de AA. Para compósitos com polpas tratadas esta tendência não é observada, talvez influenciado, como já mencionado, pela maior AA consequente da relação água-cimento,

que influi sobre a propriedade. Após o envelhecimento acelerado, todas as formulações continuam com valores de absorção de água inferiores ao limite de 37% estabelecidos pela da norma NBR 5640, ressaltando-se como resultados aceitáveis.

Tabela 11. Valores médios da relação água-cimento dos compósitos reforçados

Tipo de polpa	Relação água-cimento	
	Não Tratada	Tratada
EB	0,31	0,34
EnB	0,36	0,35
PB	0,32	0,35
PnB	0,33	0,35

5.2.2 Caracterização mecânica dos compósitos cimentícios

A Figura 23 apresenta os valores médios das propriedades mecânicas (a) módulo de ruptura, (b) limite de proporcionalidade, (c) módulo de elasticidade e (d) energia específica para compósitos cimentícios reforçados com polpa de pinus e eucalipto branqueada e não branqueada, hornificada e sem tratamento, submetidos à cura térmica ou envelhecimento acelerado por 200 ciclos. A nomenclatura utilizada é a mesma aplicada na caracterização físicas dos compósitos.

Figura 23. Valores médios de propriedades mecânicas (a) módulo de ruptura; (b) limite de proporcionalidade; (c) módulo de elasticidade e (d) energia específica para compósitos reforçados com polpas de eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas.

A Tabela 12 exibe os resultados da análise estatística para as propriedades mecânicas: módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, módulo de elasticidade e energia específica de compósitos reforçados com o mesmo tipo de polpa tratada ou não tratada pelo processo de hornificação, além de ser submetidos à cura térmica ou envelhecimento acelerado 200 ciclos de imersão e secagem.

Os compósitos submetidos à cura térmica e reforçados com polpas não tratadas de eucalipto branqueado apresentam os maiores valores de MOR, LOP e MOE (Figura 23a, b, c). Em relação à tenacidade, as polpas de pinus foram superiores quando comparadas com eucalipto (Figura 23d). Observa-se, de forma geral, quando comparados os compósitos reforçados com o mesmo tipo de polpa tratada e não tratada, que na maioria dos casos, não existe variação significativa ($p>0,05$) das propriedades mecânicas (Tabela 12).

Tabela 12. Teores médios, desvios-padrão e resultados estatísticos para propriedades mecânicas: módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) para compósitos reforçados com polpas celulósicas tratadas e não tratadas após cura térmica ou envelhecimento acelerado.

Tipos de Polpa		Propriedades Mecânicas				
		MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m ²)	MOR/LOP
EB	CT	12,58±0,9 A	6,36±0,4 A	12,81±1,3 A	2,47±0,2 A	2,0 A
	200Ciclos	7,1±1,0 B	6,7±0,8 A	12,91±0,8 A	0,21±0,1 C	1,1 B
EBT	CT	11,48±0,8 A	6,12±0,8 A	10,07±1,0 B	3,44±0,6 B	1,9 A
	200Ciclos	5,8±0,7 B	4,34±0,7 B	10,38±1,4 B	0,09±0,03 C	1,3 B
EnB	CT	8,87±1,0 A	5,05±0,5 A	9,94±1,2 A	2,4±0,6 A	1,8 B
	200Ciclos	5,74±0,6 C	5,28±1,0 A	10,37±0,9 A	0,15±0,1 C	1,1 C
EnBT	CT	10,59±0,9 B	4,58±0,5 A	9,15±1,0 A	4,5±1,0 B	2,3 A
	200Ciclos	5,98±1,1 C	4,51±1,0 A	9,23±1,5 A	0,16±0,03 C	1,3 C
PB	CT	8,75±0,5 A	4,66±0,7 A	10,57±1,2 A	4,29±1,1 A	1,9 A
	200Ciclos	5,55±1,0 B	4,79±1,4 A	11,94±2,8 AB	0,11±0,1 B	1,2 BC
PBT	CT	8,48±1,1 A	5,05±0,8 A	12,14±1,6 AB	4,43±1,0 A	1,7 AB
	200Ciclos	3,65±0,8 C	3,6±0,8 A	13,73±1,5 B	0,02±0,01 B	1,0 C
PnB	CT	9,2±0,8 A	4,12±0,4 A	10,87±1,7 A	6,47±1,6 A	2,2 A
	200Ciclos	5,26±1,1 B	5,04±1,2 A	11,88±1,1 A	0,21±0,1 B	1,0 B
PnBT	CT	8,96±0,6 A	4,34±0,7 A	11,02±1,8 A	5,84±1,1 A	2,1 A
	200Ciclos	5,09±1,1 B	4,64±1,0 A	13,4±1,7 A	0,04±0,02 B	1,1 B

*As médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna e para um mesmo tipo de polpa (sendo tratada e não tratada pelo processo de hornificação) não apresentam diferença estatística significativa com 5% de confiança pelo Teste de Tukey.

*CT: Cura térmica

Para o MOR (Figura 23a), observa-se pouca variação entre os valores médios dos compósitos reforçados com polpa tratadas e não tratadas de EB, PB e PnB, sem existência de diferença estatística significativa ($p>0,05$). A variação dos teores de MOR entre as formulações com polpas tratadas e não tratadas é de aproximadamente 8% para EB e 3% para polpas de pinus. Por outro lado, os compósitos reforçados com EnBT, apresentaram um incremento significativo ($p<0,05$) do MOR (Figura 24b) (19,4%). Em relação aos compósitos com polpas não tratadas, como observado na Figura 23a, nota-se uma maior capacidade de reforço desta fibra após o tratamento. Este resultado pode ter sido influenciado pelos teores de viscosidade (Tabela 5) da polpa de EnB tratada, além de uma melhor interface fibra-matriz, melhor distribuição, maior grau de hornificação alcançado (Tabela 7) e à circunstância de que esta é uma polpa menos degradada.

Na condição antes da fissura da matriz, a respeito do LOP (Figura 23b), não se percebe efeito significativo ($p>0,05$) do tratamento para nenhum dos casos desse estudo. Resultado similar foi encontrado por Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009), indicando que a modificação das fibras de reforço, pode não influenciar o comportamento do LOP, como também o volume das polpas (CORREIA *et al.*, 2014) ou o processo de branqueamento (TONOLI *et al.*, 2012). A relação MOR/LOP (Tabela 12) não apresenta variações significativas para EB, PB e PnB. Para EnB se apresenta um incremento significativo nos compósitos com fibras tratadas, indicando um melhor desempenho da fibra como reforço.

Em relação ao MOE (Figura 23c), não se percebe diferença estatística significativa ($p>0,05$) com o reforço de fibras tratadas ou sem tratamento de EnB, PB e PnB, com diferença de aproximadamente 8% para EnB e incremento de 14% e 1,4% para PB e PnB, respectivamente. Para compósitos reforçados com eucalipto branqueado, observa-se uma diminuição significativa ($p<0,05$) do MOE de 21,4%.

Como se esperava e considerando que o comprimento da fibra apresenta estreita relação com a energia específica, se observa uma tendência de maiores teores de tenacidade para os compósitos reforçados com pinus (branqueado e não branqueado). Deste modo, uma tensão que origina um descolamento da fibra na matriz produz uma grande fricção na interface das mesmas, assim, o trabalho requerido para fraturar um compósito reforçado é diretamente proporcional ao comprimento da fibra de reforço (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2003). A energia específica (Figura 23d), em relação ao reforço com a espécie pinus

apresenta uma tendência ao incremento para o compósito com PBT de aproximadamente 3,2%, este comportamento é oposto ao apresentado pelo PnBT, que apresenta uma tendência decrescente de aproximadamente 9%. Embora existam diferenças entre o comportamento da EE para os dois tipos de compósitos, ao aplicar o teste estatístico de Tukey, com nível de significância de 5%, foi determinado que não existe variação estatística significativa ($p > 0,05$) para os valores médios desta propriedade. Caso contrário ocorre para os compósitos reforçados com eucalipto branqueados e não branqueados, que após o tratamento expõem um incremento da EE de aproximadamente 39,2% para EB e 87,5% para EnB. Na pesquisa de Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009), sobre modificação química de polpas de reforço com silanos, não foram encontradas diferenças significativas entre os compósitos com polpas tratadas e não tratadas, com valores médios entre 0,82 e 0,83 kJ/m². Por outro lado, os resultados de Claramunt et al. (2011) sobre compósitos cimentícios reforçados com polpas de pinus e algodão modificadas por quatro ciclos de secagem e umedecimento indicaram um incremento na tenacidade de aproximadamente 20% para polpas de pinus e 5% para algodão, quando comparados com compósitos com fibras não tratadas. Os melhores resultados para polpas de eucalipto hornificadas pode estar em função da melhor distribuição na matriz e da superfície mais rugosa das mesmas, quando comparadas com as polpas de pinus, gerando assim, uma adequada ancoragem e desempenho após fissura do material.

Na Tabela 13 são apresentadas as porcentagens de energia dissipada após fratura como uma forma para comparar a aderência entre fibras tratadas e não tratadas com a matriz. Assumindo que após a tensão máxima suportada pelo compósito, toda a deformação e energia absorvida tem relação com a aderência entre fibra e matriz, nota-se para os compósitos com fibras hornificadas maiores porcentagens de energia dissipada e assim uma tendência que poderia indicar uma melhor adesão das fibras hornificadas. Isto se complementa com as imagens de micrografias da superfície da fibra após tratamento (Figura 20 e Figura 21) que indicam uma maior rugosidade, favorecendo uma melhor ancoragem.

Considerando o incremento significativo da EE e do MOR para os compósitos reforçados com EnBT com cura térmica, é possível afirmar que este tipo de polpa apresenta o melhor desempenho mecânico antes do envelhecimento. Assim, este comportamento

pode indicar a existência de uma interface favorável entre a fibra e a matriz cimentícia (TONOLI *et al.*, 2012).

Tabela 13. Porcentagem de energia dissipada após fratura para compósitos reforçados com os diferentes tipos de polpas.

Tipo de fibra	Energia dissipada após Fratura (%)	
	Não tratada	Tratada
EnB	37,0	35,0
EB	22,4	34,1
PnB	39,0	45,2
PB	46,6	58,3

Em relação ao maior conteúdo de lignina e extrativos apresentado pelas fibras sem branqueamento se estabelece que esta situação poderia influenciar a inibição da hidratação do material cimentício e consequentemente, limitando a obtenção de melhores resistências da matriz (SEMPLE; CUNNINGHAM; EVANS, 2002) e ocasionando uma redução da aderência fibra-matriz (TONOLI, 2009). Para este estudo, os compósitos reforçados com fibras de EB, EBT e PBT após cura térmica apresentaram os maiores teores de LOP e MOE, porém após envelhecimento acelerado não foi observada uma clara tendência. No estudo realizado por Tonoli (2009), sobre reforço de matrizes com eucaliptos branqueados e não branqueados, não foi encontrada diferenciação significativa para as propriedades MOE e MOR, para o LOP os eucaliptos não branqueados mostraram teores superiores para 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento os compósitos com fibras de EnB exibiram teores superiores de MOR, LOP e MOE e conservação da EE, identificando com estes resultados um menor grau de degradação da fibra e atribuído ao efeito de barreira da lignina contra os produtos de hidratação.

Segundo os resultados apresentados na Tabela 12, nota-se que os compósitos envelhecidos apresentam uma tendência geral de redução dos valores do MOR, como pode ser observado na Figura 23a, tanto para compósitos reforçados com fibras não tratadas como tratadas, apresentando diferenciação estatística ($p < 0,05$) para todos os casos. Destaca-se que as quedas para compósitos com polpas não tratadas estão em torno de 40% e com polpas tratadas em 48%, mas comparando as médias do MOR dos compósitos com o

mesmo tipo de polpa não existe diferença estatística significativa ($p>0,05$). A menor queda para compósitos envelhecidos reforçados com polpa não tratada é para o EnB (35,3%) e com polpa tratada para EnBT (43%) e PnBT (43%). A perda da capacidade de reforço das fibras e queda do MOR pode ser explicada em função da degradação do material celulósico, em consequência, da incidência da re-precipitação de produtos de hidratação ao redor e dentro da fibra.

Após o ensaio de envelhecimento acelerado, os compósitos com polpa não tratadas (Figura 23b) apresentaram um leve aumento no valor do LOP. Para compósitos com polpas tratadas foi observada uma leve redução, porém não se observa variação estatística significativa ($p>0,05$). Resultados similares foram apresentados por Tonoli, Rodrigues Filho et al. (2009) para compósitos envelhecidos (200 ciclos) e reforçados com polpas modificadas com silanos, onde não foi encontrada variação importante do LOP pela influência da modificação da fibra. Para o caso de estudo, a tendência ao aumento do LOP para os compósitos envelhecidos e reforçados com fibras sem tratamento poderia indicar uma boa aderência da fibra e poderia estar relacionado com a densificação do compósito (TONOLI, 2009), porém tanto para LOP como para a PA, não foram identificadas diferenças significativas ($p>0,05$). Para o EBT, se aparenta uma diminuição significativa do LOP, esta situação pode ter relação com uma tendência à perda de aderência entre fibra e matriz após envelhecimento, mineralização e fragilização da fibra (MOHR; NANKO; KURTIS, 2005; TONOLI *et al.*, 2013; MENDES, 2014).

A relação MOR/LOP (Tabela 12) não apresenta diferenças significativas ($p>0,05$) entre os compósitos com fibras tratadas e não tratadas para todos os casos, mesmo assim, após envelhecidos se apresenta uma diminuição nesta relação, indicando deterioração do reforço. Comparando a relação MOR/LOP entre compósitos envelhecidos com o mesmo tipo de polpa tratada e não tratada observa-se os maiores valores para aqueles reforçados com polpas tratadas, porém não se observa variação estatística significativa.

Os valores do MOE (Figura 23c) apresentam uma leve tendência ao incremento após o envelhecimento, sem apresentar diferenciação estatística ($p>0,05$). Esta tendência tem relação com os contínuos ciclos de envelhecimento que causam o adensamento do compósito, incremento da aderência fibra-matriz e continuidade do processo de hidratação

das fases cimentícias do compósito (TONOLI; RODRIGUES FILHO *et al.*, 2009; MENDES, 2014).

No caso da EE (Figura 23d), se observa uma forte queda dos valores desta propriedade, com reduções de mínimo 90% para todos os casos. Como exposto por Tonoli et al. (2012) a queda da tenacidade se apresenta em função da dissolução e re-precipitação dos produtos da hidratação que gera uma melhora na aderência fibra-matriz e a sua vez favorece a ruptura da fibra em lugar do seu arrancamento, assim, a superfície mais rugosa das fibras tratadas junto com a deterioração da qualidade da fibra contribuiu com a queda da tenacidade. Quando comparadas as médias dos compósitos reforçados com o mesmo tipo de fibras tratadas e não tratadas, se observa que não existe diferença estatística ($p > 0,05$).

No estudo anteriormente mencionado de Claramunt et al. (2011) sobre polpas hornificadas de pinus não branqueado e algodão, com graus de hornificação de 28,6% e 13,8% respectivamente, utilizadas como reforço da matriz cimentícia, os resultados para pinus mostraram diminuição de aproximadamente 23% do MOR, 71% da EE e incremento de 2% do MOE, para polpas não tratadas e diminuição de 20% do MOR, 8% do MOE e 48% da EE, para polpas tratadas. Para o algodão não tratado foram obtidas quedas de 17% para MOR e 23% para EE e incremento de 5% do MOE, para algodão tratado encontraram-se diminuições de 16% para MOR, 9% para MOE e 7% para EE. Estes resultados indicam melhor preservação das propriedades em compósitos reforçados com fibras tratadas, quando comparado com o presente estudo. Assim, esta situação pode ser explicada pela diferença nos processos de envelhecimento acelerado utilizados, pois no estudo citado, o envelhecimento consistiu em quatro ciclos de secagem (72h a 60°C) e imersão em água (95h), que resulta em menor degradação das fibras por ser um procedimento menos estressante e agressivo quando comparado com o utilizado nesta pesquisa (seção 4.2.2.2).

Mesmo sem diferença estatística significativa, as fibras de EnBT que apresentaram o melhor desempenho inicial e maior grau de hornificação (24%), exibiram o melhor comportamento após o ensaio de envelhecimento acelerado 200 ciclos em relação a teores médios de MOR e EE minimamente superiores as fibras não tratadas.

Citando a norma NBR 15498 (2007) para placas planas de fibrocimento sem amianto ensaiadas em estado saturado, se estabelece teores de MOR à flexão de 4 MPa como categoria 2 e a partir de 7 MPa para categoria 3. Assim, após o ensaio de envelhecimento

acelerado 200 ciclos, os compósitos produzidos com polpa tratada ou não tratada entraram na categoria 2. Considerando que antes do envelhecimento todos os compósitos entraram na categoria 3, se pode estabelecer que o tratamento não contribui na melhora da qualidade dos compósitos.

De maneira geral, após o ensaio de envelhecimento acelerado 200 ciclos, o reforço concedido por todos os tipos de fibra desaparece tanto para aquelas tratadas como não tratadas, isso indica que o tratamento não é efetivo até o ponto de conseguir preservar as características de interesse das fibras na matriz cimentícia. Mesmo que a hornificação consiga diminuir a retenção de água das fibras (Tabela 7), este fato não preserva as mesmas ao longo do tempo e eventualmente se degradam, indicando que o grau alcançado parece não ser suficiente.

Um fator que pode influenciar a degradação das fibras hornificadas como discutido na seção anterior (seção 5.2.1) é a maior absorção de água (AA) encontrada nos compósitos com este tipo de fibra, que pode favorecer a dissolução dos produtos de hidratação e sua chegada até as fibras.

Outra hipótese tem relação à modificação das propriedades iniciais das fibras, gerado como consequência do processo de hornificação e observado na seção de caracterização das fibras (seção 5.1), onde se encontrou uma deterioração mínima de suas características. Esta deterioração, mesmo sendo mínima, junto com o estresse próprio do ensaio de envelhecimento acelerado poderia estar afetando sua medida com maior intensidade às fibras hornificadas.

Na Figura 24 são apresentadas as curvas típicas de tensão vs deformação obtidas durante o ensaio de flexão dos compósitos reforçados com polpas de pinus e eucalipto tratadas e não tratadas, com cura térmica ou envelhecimento acelerado 200 ciclos.

Ressalta-se primeiramente o trabalho da matriz de cimento na região elástica até o ponto de ruptura e posteriormente o efeito de reforço da fibra vegetal, caracterizado pela transferência de forças desde a matriz para as fibras e que permite aparecer o comportamento dúctil no compósito, em lugar da ruptura abrupta típica das matrizes cimentícias frágeis, destacando-se assim, a importante contribuição das fibras como material de reforço. Em relação aos compósitos com fibras de EB (Figura 24a), nota-se que àquelas com fibras hornificadas, quando comparadas com as fibras não tratadas, mesmo

apresentando tensões máximas similares, expõem uma maior deformação, e em consequência, uma maior quantidade de energia absorvida por parte da fibra após do compósito alcançar sua carga máxima. Para compósitos com EnB (Figura 24b), se nota claramente um melhor desempenho para aqueles com fibras tratadas, refletindo em uma tensão máxima superior (10,6 MPa) em relação aos reforçados com fibras não tratadas (8,9 MPa). Igualmente a deformação e absorção de energia são superiores para compósitos com EnBT, especificamente a energia específica é aproximadamente 87% maior para EnBT (4,5 kJ/m²) do que EnB (2,4 kJ/m²).

No caso dos compósitos com pinus como reforço, o PB apresenta um comportamento similar ao PBT (Figura 24c), além disso, pode se observar similaridade entre os valores máximos de tensão e absorção de energia indicando que a hornificação não está deteriorando as fibras até o ponto de afetar as propriedades de resistência, mas também não está melhorando.

Comparando os compósitos com PnB tratado e sem tratamento (Figura 24d) observa-se a mesma situação anterior, onde não foi observado diferença em função do tratamento.

Após o ensaio de envelhecimento acelerado observa-se (Figura 24) a perda da capacidade de reforço das fibras, apresentando novamente o comportamento frágil da matriz cimentícia, isto representado pela queda da curva tensão–deformação imediatamente após alcançar o maior ponto de tensão.

Figura 24. Curvas típicas tensão – deformação específica para compósitos reforçados com polpas de (a) eucalipto branqueado; (b) eucalipto não branqueado; (c) pinus branqueado; e (d) pinus não branqueado tratadas, não tratadas, com cura térmica e envelhecimento acelerado.

5.2.3 Análise da variação dimensional dos compósitos

Foi avaliado o comportamento em relação à variação dimensional para compósitos reforçados com os diferentes tipos de polpas sendo elas tratadas e não tratadas.

Como observado na Figura 25, os resultados do teste de retração para compósitos reforçados com fibras de eucalipto (a) e pinus (b) branqueadas e não branqueadas com e sem tratamento de hornificação não apresentaram uma variação, quando comparadas cada fibra com a sua equivalente tratada. Considerando os altos resultados de absorção de água AA obtidos para compósitos com fibras tratadas e ressaltando que uma menor absorção favoreceria menores valores de retração, é possível compreender porque os compósitos reforçados com fibras hornificadas não estão apresentando menores teores de retração.

A pouca variação na retração tanto para fibras de eucalipto, como pinus se verifica com ausência de diferença estatística significativa ($p > 0,05$) quando aplicado o teste de Tukey com 5% de significância (Tabela 14). Destaca-se que os menores valores para a retração são apresentados pelas fibras de eucalipto quando comparadas com fibras de pinus.

Figura 25. Comportamento da retração para compósitos reforçados com polpas de (a) eucalipto e (b) pinus branqueadas e não branqueadas e tratadas e não tratadas.

Por outro lado, compósitos com fibras não branqueadas exibem uma leve tendência a serem superiores em relação aos reforçados com fibras branqueadas, situação que pode se explicada pela presença de hemicelulose em fibras não branqueadas e sua afinidade pela absorção de água.

Na pesquisa de Mendes (2014) sobre compósitos reforçados com fibras superficialmente modificadas com silanos, foram obtidas reduções nos valores de retração de aproximadamente 31% para fibras tratadas com isobutiltrimetoxisilano e aproximadamente 36% para fibras tratadas com n-octiltriethoxisilano.

Tabela 14. Teores médios, desvios-padrão e resultados estatísticos para o ensaio de retração de compósitos reforçados com polpas celulósicas tratadas e não tratadas após cura térmica

Tipos de Polpa		Retração mm/m
EB	Não Tratada	1,05±0,04 A
	Tratada	1,04±0,04 A
EnB	Não Tratada	1,06±0,03 A
	Tratada	1,07±0,05 A
PB	Não Tratada	1,1±0,04 A
	Tratada	1,1±0,04 A
PnB	Não Tratada	1,6±0,02 A
	Tratada	1,6±0,06 A

*Valores do teste negativos em relação a diminuição do comprimento

5.2.4 Análise de micrografias dos compósitos

Foi realizada análise de micrografias elaboradas a partir de MEV para amostras embutidas e polidas tomadas de compósitos cimentícios reforçados com fibras tratadas e não tratadas de eucalipto e pinus submetidos à cura térmica ou envelhecimento acelerado 200 ciclos.

As micrografias da Figura 26 mostram a distribuição de fibras de eucalipto (a) e fibras de pinus (b) dentro da matriz cimentícia. Estas imagens corroboram com os resultados discutidos anteriormente em relação à melhor distribuição das fibras curtas de eucalipto quando comparadas com as fibras longas de pinus, onde comprimentos menores favorecem uma maior concentração de fibras por grama e em consequência, uma dispersão mais favorável.

Na Figura 26a observa-se uma distribuição mais homogeneia das fibras de eucalipto ao longo da matriz, situação contrária pode ser identificada na Figura 26b para fibras de pinus, onde se notam grandes áreas sem presença de fibras (circulo preto) e áreas com aglomerações de fibras (circulo branco). Esta situação favorece o desempenho mecânico dos compósitos produzidos com fibras curtas, destacando-se os compósitos com EnBT antes do envelhecimento.

Figura 26. Micrografias da distribuição de (a) polpa de eucalipto e (b) polpa de pinus como reforço de compósitos cimentícios.

Na Figura 27 observam-se de MEV de amostras embutidas e polidas de compósitos cimentícios reforçados com fibras tratadas de eucalipto (a), pinus (b-c) e não tratadas de pinus submetidos à cura térmica (d). Setas brancas indicam boa adesão e setas pretas indicam pobre adesão.

Figura 27. Micrografias de amostras embutidas e polidas de compósitos com cura térmica reforçados com polpa de (a) EBT; (b) PnBT; (c) PB e (d) EnB.

Nas micrografias a, b e c pode ser observada uma aderência mais favorável entre fibra-matriz nos compósitos com reforço de fibras hornificadas quando comparada com a interfase dos compósitos com fibras não tratadas, na micrografia d, isto possivelmente como consequência da diminuição da capacidade de absorção de água e à maior rugosidade das fibras (Figura 20e Figura 21) originada pelo tratamento. Assim, uma fibra com melhor aderência com a matriz, reflete em melhor desempenho da tenacidade e resistência ao arrancamento, caso que foi observado e discutido nas seções anteriores para matrizes cimentícias reforçadas fibras hornificadas e cura térmica.

Foram realizadas também, micrografias elaboradas a partir de MEV-para amostras de superfícies fraturadas de compósitos cimentícios reforçados com fibras de eucalipto e pinus sem tratamento (Figura 28) e hornificadas (Figura 29) e submetidas à cura térmica.

Na Figura 28(a-b-c) pode ser observada uma maior ocorrência de descolamento das fibras de eucalipto e pinus sem tratamento da matriz cimentícia, possivelmente como consequência de variações higroscópicas das fibras. Este descolamento como indicado com as setas pretas, ao ocorrer, deixa espaços vazios, facilmente visíveis onde se encontravam as fibras. Além disso, também podem ser indicadas algumas fibras onde se percebe uma interface pobre com a matriz, como observado nas setas brancas.

Figura 28. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com cura térmica reforçados com polpas não tratadas de (a) PB; (b) EB; e (c) EnB.

Por outro lado, pela Figura 29(a-b-c) nota-se uma adequada adesão fibra-matriz e um predominante arrancamento das fibras tratadas após cura térmica, como indicado com as setas brancas. Esta circunstância pode ser explicada como uma consequência da menor variação dimensional das fibras tratadas pela diminuição da sua capacidade de absorção de água como comprovado no teste de WRV (Tabela 7). Ao ser encontrada uma maior presença de fibras sem tratamento descoladas na matriz cimentícia e uma maior quantidade de fibras tratadas arrancadas, se esperava um melhor desempenho mecânico destes compósitos, porém com exceção dos reforçados com fibras de EnBT, que apresentaram maior grau de hornificação quando comparada com as outras polpas estudadas.

Figura 29. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com cura térmica reforçados com polpas tratadas de (a) PB; (b) PnB; e (c) EnB.

Na análise das propriedades mecânicas, foi observada uma tendência ao incremento da energia específica para compósitos reforçados com fibras hornificadas, além de maiores porcentagens de energia dissipada após a fratura. Assim, estes resultados podem corroborar com a hipótese de uma adequada adesão fibra e matriz, favorecendo o arrancamento progressivo das fibras durante o ensaio de tração na flexão. Tonoli (2009) em seu trabalho sobre fibras de sisal com diferentes graus de refino encontrou que o tratamento favorecia grandemente a ancoragem das fibras na matriz de cimento, ocasionando assim uma predominância de fraturas daquelas fibras em lugar do arrancamento, obtendo assim, diminuição dos teores de energia específica para compósitos com 28 dias de cura.

Após dos 200 ciclos de envelhecimento acelerado foram elaboradas micrografias a partir de MEV de amostras de superfícies fraturas de compósitos cimentícios reforçados com fibras de eucalipto e pinus sem tratamento (Figura 30) e hornificadas (Figura 31). Os círculos indicam zonas de quebra ou rompimento das fibras e as setas indicam uma fraca adesão da fibra com a matriz.

Nas micrografias de compósitos envelhecidos reforçados com fibras não tratadas (Figura 30 a-b-c-d) observa-se uma maior quantidade de fibras fraturadas (a-b-c-d) e algum grau de perda de aderência fibra-matriz (c). Em relação aos compósitos com reforço de fibras tratadas (Figura 31 a-b-c-d) exibe-se, de forma geral, o mesmo comportamento de fratura das fibras e uma aparente menor perda da adesão, quando comparadas com as fibras não tratadas.

Esta situação pode ser explicada em função da maior adesão fibra-matriz que supera a força de ruptura da fibra, resultando assim, na sua fratura ou rompimento em lugar do arrancamento (TONOLI *et al.*, 2012; CORREIA *et al.*, 2014). Segundo Tonoli (2009) este incremento da adesão após envelhecimento ocorre devido à re-precipitação de produtos de hidratação ao redor da superfície das fibras. Tudo isso, gera uma queda na absorção de energia, pois a quantidade de energia absorvida durante o arrancamento é maior, quando comparada com aquela absorvida durante o rompimento.

As propriedades físicas poderiam indicar melhora na adesão fibra-matriz após 200 ciclos de envelhecimento. De acordo com os resultados obtidos durante o estudo destas propriedades nos compósitos (Tabela 10), foi observado que após o ensaio de

envelhecimento acelerado 200 ciclos, há uma diminuição nos teores de porosidade aparente e absorção de água, o qual pode ser atribuído ao preenchimento dos espaços dentro da matriz e alteração da interface da fibra-matriz. Assim, uma matriz com maior porosidade pode favorecer o arrancamento das fibras, quando comparada com uma matriz menos porosa que favorece o rompimento das fibras (BENTUR; AKERS, 1989). Sobressai que os compósitos com fibras hornificadas apresentaram os maiores valores de PA e AA, indicando um possível aumento na adesão fibra-matriz para os compósitos com fibras não tratadas.

Figura 30. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com 200 ciclos de envelhecimento acelerado reforçados com polpas não tratadas de (a) EnB; (b) EB; (c) PnB; e (d) PB.

Na Figura 31, de forma geral, não foi encontrado preenchimento dos lumens das fibras com produtos da hidratação do cimento, também não foi observado um grau severo de deterioração tanto das superfícies das fibras de eucalipto como de pinus. As diminuições alcançadas na capacidade de absorção de água das fibras tratadas podem favorecer uma menor degradação dentro da matriz alcalina, mesmo sem ser observadas diferenças de degradação superficiais entre fibras tratadas e não tratadas.

Figura 31. Micrografias de superfície de fratura de compósitos com 200 ciclos de envelhecimento acelerado reforçados com polpas tratadas de (a-b) PnB; (c) EnB; e (d) PB.

5.2.5 Análise do comportamento térmico dos compósitos

A Tabela 15 descreve os valores médios experimentais da condutividade térmica para compósitos reforçados com fibras celulósicas de EB, EnB, PB e PnB submetidas a quatro ciclos de secagem e umedecimento.

A condutividade térmica é uma característica física que permite definir a capacidade de um material de permitir ou dificultar a passagem de um fluxo de calor através dele. Assim, valores mais baixos desta propriedade favorecem ao conforto térmico dentro da instalação (CASTRO, 2012).

Das quatro formulações avaliadas, aquelas que apresentaram maiores teores de condutividade térmica foram os compósitos reforçados com fibras hornificadas de eucalipto e pinus branqueadas com valores de 0,55 W/mK e 0,54 W/mK respectivamente sem apresentar diferenças estatísticas significativas ($p > 0,05$) entre elas e diferenciando-se estatisticamente ($p < 0,05$) das formulações com fibras não branqueadas que exibiram os menores valores, sendo 0,445 W/mK para EnB e 0,447 W/mK. para PnB. Comparando os teores de condutividade térmica entre compósitos com EnB e PnB não se observou diferença estatística significativa ($p > 0,05$). De tal modo, os compósitos com reforço de fibras não branqueadas apresentaram o melhor desempenho térmico.

O comportamento da condutividade térmica dos materiais pode ser influenciado por diversas variáveis, destacando-se a porosidade e umidade. Segundo Rhee (1975) menores teores de condutividade térmica estão associados maiores graus de porosidade do material. Assim, considerando as fibras de eucalipto, os maiores teores de porosidade aparente encontrados para EnBT quando comparados com EBT, pode explicar este comportamento. Porém, esta tendência não se aplica para fibras de pinus, indicando uma possível influência de outros fatores interferindo nas medidas, como por exemplo, a umidade do compósito. Contudo, para todos os casos, os teores de condutividade térmica podem considerar-se baixos segundo a literatura, quando comparados com os valores de condutividade térmica do fibrocimento amianto (0,7 – 0,8 W/mK), indicando assim, um aceitável desempenho térmico.

Tabela 15. Condutividade térmica de compósitos reforçados com polpas hornificadas.

Tipo de fibra	Condutividade Térmica
	(W/mK)
Eucalipto Não Branqueado	0,445 A
Eucalipto Branqueado	0,55 B
Pinus Não Branqueado	0,447 A
Pinus Branqueado	0,543 B

Os valores de condutividade térmica encontrados foram menores que os apresentados no estudo de Tonoli et al. (2011) para as três formulações assim: fibrocimento-sisal (0.716 W/mK), fibrocimento-sisal mais fibras de polipropileno (0.816 W/mK) e fibrocimento com amianto (0.837 W/mK) utilizadas na elaboração de telhas onduladas. Os compósitos com fibrocimento-sisal apresentaram as mais favoráveis propriedades térmicas ao conforto térmico, com menor condutividade térmica e maior calor específico, o que favorece a menor difusividade térmica. A formulação com amianto apresentou valores menos apropriados comparando-se com as outras formulações. Kawabata, Castro e Savastano (2005) encontraram diferenças significativas para conforto térmico de bezerros, entre diferentes sistemas de cobertura, onde telhas à base de cimento amianto apresentaram os índices menos satisfatórios enquanto ao conforto térmico animal, já os abrigos cobertos com telhas com fibras celulósicas apresentaram um desempenho superior. Resultados similares foram reportados por Roma (2004), com telhas à base de fibrocimento reforçado com fibras de eucalipto e sisal, com 1°C de diferença na temperatura de pele de vacas holandesas em relação às instalações com telhas de amianto. Mais recentemente, (ROMA; MARTELLO; SAVASTANO, 2008) avaliaram o desempenho térmico de telhas reforçadas a partir de fibras de sisal e eucalipto, determinando um melhor desempenho térmico para estas quando comparadas com telhas de cimento-amianto.

Portanto, a escolha dos materiais que são utilizados nas instalações rurais em geral é importante para garantir um adequado conforto térmico. Estes materiais devem possuir baixa condutividade térmica, entre outras características térmicas como maior retardo térmico, baixo coeficiente de absorção e baixa difusividade térmica (TONOLI *et al.*, 2011), o qual vai favorecer uma série de situações como são a eficiência alimentar, o controle de enfermidades e parasitas, a produtividade, e principalmente, o desenvolvimento dos animais (PEREIRA, 2007).

6. CONCLUSÕES

6.1 Efeito do tratamento sobre fibras celulósicas

Ao avaliar o efeito do tratamento de hornificação que consta de quatro ciclos de secagem e umedecimento sobre polpas celulósicas de eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas observando as características de viscosidade e índice de cristalinidade, nota-se que o tratamento não gera mudanças significativas para nenhuma das fibras do estudo.

Após cada ciclo de hornificação observa-se redução nos valores de retenção de água, sendo este efeito mais significativo nas polpas de eucalipto não branqueadas (24%) quando comparadas com eucalipto branqueado (7%) e pinus branqueado (10%) e não branqueado (8%). Este resultado indica uma perda da capacidade de inchamento da fibra e assim uma maior estabilidade dimensional dentro do compósito e melhor aderência fibra-matriz.

Para o índice de tração, foi observada uma diminuição ao longo dos ciclos de hornificação, situação que não se observou claramente, como consequência das limitantes próprias do teste. Foram observadas mudanças morfológicas após o tratamento, refletidas no colapso da fibra e uma maior rugosidade que favorece a melhor aderência entre as fibras com a matriz.

6.2 Compósitos cimentícios reforçados com polpas hornificadas

Os compósitos reforçados com fibras hornificadas de eucalipto e pinus branqueadas e não branqueadas após cura térmica, não apresentaram propriedades físicas (absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente) significativamente diferentes, quando comparados com os reforçados com fibras não tratadas.

Nos compósitos, após ensaio de envelhecimento acelerado (200 ciclos) não foi observada influência das fibras tratadas, em relação às fibras não tratadas, sobre as propriedades físicas, mostrando, para todos os casos, diminuição da absorção de água e

porosidade aparente, o que pode ser explicado pelo preenchimento dos vazios na matriz e da interface entre fibra e matriz com produtos de hidratação.

De forma geral, para as propriedades mecânicas (módulo de ruptura, limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade), não foi observada uma tendência favorável do uso de fibras de eucalipto branqueado e pinus branqueado e não branqueado tratadas ou não tratadas como reforço nos compósitos submetidos à cura térmica. Por outro lado, para a propriedade energia específica, foi observado um incremento para todas as formulações com reforço de fibras tratadas, além de apresentar maiores porcentagens de energia dissipada após da fratura. O eucalipto não branqueado tratado destacou-se como a fibra de reforço que gerou o melhor desempenho mecânico dos compósitos, indicando melhoras significativas nas propriedades de MOR e EE. Este resultado pode ser atribuído aos maiores graus de hornificação obtidos por esta fibra, além de ser a única fibra virgem do estudo.

Posteriormente ao envelhecimento acelerado, todas as formulações exibiram uma queda das propriedades MOR e EE e incremento do MOE, indicando adensamento da matriz que beneficia a redução da tenacidade do material, em consequência da predominância do rompimento das fibras em lugar do seu arrancamento progressivo da matriz. O fato de não ser encontradas diferenças no MOR de compósitos com fibras tratadas e não tratadas depois de envelhecidas (200 ciclos) indica que a degradação das fibras esta ocorrendo sem importar o tratamento utilizado.

Considerando os resultados das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos reforçados com os quatro tipos de fibras tratadas é possível concluir que as fibras de eucalipto não branqueadas, sendo fibras virgens, nunca antes secas, apresentam um melhor potencial de reforço, refletindo em melhor comportamento do fibrocimento após cura térmica. Tornam-se necessários estudos complementários para avaliar o comportamento das fibras hornificadas de melhor desempenho neste estudo, para seu aproveitamento como reforço em matrizes cimentícias tratadas (e.g. tratamento de carbonatação acelerada).

6.3 Comportamento térmico dos compósitos reforçados com polpas hornificadas

A avaliação da condutividade térmica como mecanismo para determinar um melhor desempenho térmico do material indicou resultados positivos para todos os compósitos reforçados com fibras hornificadas indicando potencial para um adequado conforto térmico e possibilitando seu uso como material para construções zootécnicas. As fibras de eucalipto não branqueado e pinus não branqueado descaram-se por apresentar os valores mais baixos de condutividade térmica.

7. BIBLIOGRAFIA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário estatístico da ABRAF 2013**: Ano base 2012. p.149. 2013

ACKERMAN, C.; GÖTTSCHING, L.; PAKARINEN, H. Papermaking potential of recycled fiber. In: GÖTTSCHING, L. A. P., H (Ed.). **Recycled fiber and deinking**. Finland: Papermaking Science and Technology, 2000. cap. 10. p. 358-438.

AGOPYAN, V. et al. Developments on vegetable fibre-cement based materials in Sao Paulo, Brazil: an overview. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 27, n. 5, p. 527-536, May. 2005.

AKIL, H. M. et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review. **Materials & Design**, London, v. 32, n. 8-9, p. 4107-4121, Sept. 2011.

ALBINANTE, S. R.; ACORDI, V. P. E. B.; YUAN, V. L. L. A review on chemical treatment of natural fiber for mixing with polyolefins. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ALMEIDA, A. et al. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 42, p. 49-58, Sept. 2013.

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. 131 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALMEIDA, L. V. D. **Técnicas para otimização da multiplicação *in vitro* de brotações de *Eucalyptus citriodora* (Hook) K.D.Hill & L.A.S.Johnson**. 2012. 106f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 948-81**: test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, PA, USA, 1981.

ANJOS, M. A. S. D.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. Compósitos à base de cimento reforçado com polpa celulósica de bambu. Parte II: uso de resíduos cerâmicos na matriz. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 346-349, 2003.

ANTUNES, S. F. **Avaliação da qualidade de madeira das espécies *Acacia crassicarpa*, *Acacia maniguim*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus* e *Populus tremoloides***. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

APIOLAZA, L. A. Very early selection for solid wood quality: screening for early winners. **Annals of Forest Science**, Paris, v. 66, n. 6, p. 10, Sept. 2009.

APIOLAZA, L. A.; ALZAMORA, R. M. Building deployment portfolios for genotypes under performance instability. **Silva Fennica**, Finland, v. 47, n. 1, 2013.

ARDANUY, M. et al. Nanofibrillated cellulose (nfc) as a potential reinforcement for high performance cement mortar composites. **BioResources**, Raleigh, v. 7, n. 3, p. 3883-3894, 2012.

_____. Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 2, p. 281-289, Apr. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5733** - Cimento portland de alta resistência inicial, especificação. Rio de Janeiro, 1983. 5 p.

_____. **NBR 15498**: Placa plana cimentícia sem amianto— Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2007. 26p.

_____. **NBR 5640**: Telha estrutural de fibrocimento. Rio de Janeiro, 1995.

BADUI DERGAL, S. **Química de los alimentos**. México: Editorial Alhambra Mexicana, SA, 2006.

BARRA, B. et al. Effects of methane cold plasma in sisal fibers. **Key Engineering Materials**, Pfaffikon, v. 517, p. 458-468, 2012.

BATCHELOR, W. J. et al. Effect of test conditions on measured loads and displacements in zero-span testing. **Tappi Journal**, Gainesville, v. 5, n. 10, p. 3-8, Oct. 2006.

BAWDEN, A. D.; KIBBLEWHITE, R. P. Effects of multiple drying treatments on kraft fibre walls. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 23, n. 7, p. J340-J346, Jul. 1997.

BAÊTA, F. C. D.; SOUZA, C. F. D. **Ambiência em edificações rurais: conforto animal**. Viçosa: Ed. UFV, 2010.

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

BENTUR, A.; AKERS, S. A. S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced cement composites cured in a normal environment. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, Kidlington, v. 11, n. 2, p. 99-109, 1989.

BEZERRA, E. M. et al. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 28, n. 6, p. 555-563, Jul. 2006.

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

BLOMSTEDT, M.; KONTTURI, E.; VUORINEN, T. Surface modification of eucalyptus pulp by carboxymethylcellulose: Effects on fiber properties and sheet strength. **O Papel**, São Paulo, v. 68, n. 6, p. 51-63, 2007.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 54, p. 519-546, 2003.

BRANCATO, A. A. **Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties**. 2008. 117f. Tese (Doctor Science) - School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Georgia, 2008.

BRAND, M. A.; MUÑIZ, G. I. B. Influência da época de colheita e da estocagem na composição química da biomassa florestal. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p. 66-78, 2012.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 28, n. 3, p. 237-259, Nov 2008.

BURDON, R. D. **Introduced forest trees in New Zealand: 12 Radiata Pine** (Pinus radiata D. Don). Rotorua: Forest Research Institute, 1992

BURDON, R. D. et al. Juvenile versus mature wood: A new concept, orthogonal to corewood versus outerwood, with special reference to Pinus radiata and P. taeda. **Forest Science**, Bethesda, v. 50, n. 4, p. 399-415, Aug. 2004.

ČABALOVÁ, I. et al. The effects of paper recycling and its environmental impact. In: BRONIEWICZ, E. (Ed.). Environmental management in practice: intech. 2011. cap. 17, p. 329-350.

CALLISTER, D. W. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. New York: LTC Editora S.A, 2012.

CAMPBELL, M. D.; COUTTS, R. S. P. Wood fiber-reinforced cement composites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 15, n. 8, p. 1962-1970, 1980.

CAMPBELL, W. B. The mechanism of bonding. **TAPPI**, Gainesville, v. 42, n. 12, p. 999-1001, 1959.

CANAL, C.; GINEBRA, M. P. Fibre-reinforced calcium phosphate cements: a review. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdam, v. 4, n. 8, p. 1658-1671, Nov. 2011.

CANDIDO, G. M. et al. Fractography of aeronautical composite structures submitted to mode I interlaminar fracture toughness characterization. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 41-53, Jan-Mar. 2012.

CAROLLO, L. F. D. S.; GRAVENA, D. A.; SILVA, S. M. M. D. L. E. Sonda metálica reduzida para a caracterização térmica de polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 3, p. 278-281, 2012.

CARVALHO, G. B. M. et al. Estudo do hidrolisado de eucalipto em diferentes concentrações utilizando evaporação a vácuo para fins fermentativos. **Revista Analytica**, Yeoville, v. 14, p. 54-57, 2005.

CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de Eucalipto na produção de papéis reciclados. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo, Brasil. **Anais...**, 2000.

CASTRO, A. C. D. **Avaliação da eficiência térmica de materiais utilizados como sistemas de cobertura em instalações avícolas**. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

CATO, S. et al. Wood formation from the base to the crown in *Pinus radiata*: gradients of tracheid wall thickness, wood density, radial growth rate and gene expression. **Plant Molecular Biology**, Dordrecht, v. 60, n. 4, p. 565-581, Mar. 2006.

CAUX, S. L. et al. Limitations of bleached eucalyptus pulp viscosity as determinant for its quality **O Papel**, São Paulo, v. 71, p. 13, 2010.

CHANDEL, A. K. et al. Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. **Biotechnology and Molecular Biology Review**, Victoria Island, v. 2, n. 1, p. 14-32, 2007.

CHEN, Y. et al. Effect of beating on recycled properties of unbleached eucalyptus cellulose fiber. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 87, n. 1, p. 730-736, Jan. 2012.

CHENG, Q. et al. Water retention value measurements of cellulosic materials using a centrifuge technique. **BioResources**, Raleigh, v. 5, n. 3, p. 1945-1954, 2010.

CHUNG, D. D. L. Dispersion of short fibers in cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Reston, v. 17, n. 4, p. 379-383, Jul-Aug. 2005.

CLAPP, R. A. Tree farming and forest conservation in Chile: Do replacement forests leave any originals behind? **Society & Natural Resources**, Philadelphia, v. 14, n. 4, p. 341-356, Apr. 2001.

CLARAMUNT, B. J. **Utilització de fibres vegetals per a l'elaboració de morters de ciment d'altres prestacions (SHCC)**. 2011. 179 f. Tesi (Doctorado) - Departament d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, catalunya, 2011.

CLARAMUNT, J.; ARDANUY, M.; GARCIA-HORTAL, J. A. Effect of drying and rewetting cycles on the structure and physicochemical characteristics of softwood fibres for reinforcement of cementitious composites. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 79, n. 1, p. 200-205, Jan 5 2010.

CLARAMUNT, J. et al. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 33, n. 5, p. 586-595, May 2011.

CLARK, J. D. A. **Pulp technology and treatment for paper**. 2nd Ed. San Francisco, California: Miller Freeman Publications, Inc., 1985.

CONCEIÇÃO, M. N. D. et al. Desempenho de telhas de escória de alto forno e fibras vegetais em protótipos de galpões. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande**, v. 12, n. 5, p. 536-539, 2008.

CORMA. **El cultivo del Pino Insigne**. Santiago de Chile: Corporación chilena de la madera. 1971

CORREIA, V. C. **Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias**. 2011. 119 f. Tese (Mestrado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

CORREIA, V. C. et al. Potential of bamboo organosolv pulp as a reinforcing element in fiber–cement materials. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 72, p. 65-71, 2014.

COSTA, A. J. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus Urograndis*, plantado no distrito federal, para produção de celulose kraft**. 2011 86f. Dissertação (Mestrado)-Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 27, n. 5, p. 518-526, May 2005.

COUTTS, R. S. P.; WARDEN, P. G. Sisal pulp reinforced cement mortar. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 14, p. 5, 1992.

CRISP, M. D. et al. Flammable biomes dominated by eucalypts originated at the Cretaceous-Palaeogene boundary. **Nature Communications**, London, v. 2, Feb. 2011.

DA SILVA, F. A. N. G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região borborema-seridó (rn)**. 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

DINIZ, J.; GIL, M. H.; CASTRO, J. Hornification - its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science and Technology**, Heidelberg, v. 37, n. 6, p. 489-494, Apr. 2004.

DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry - an ultrastructural view. **Phytochemistry**, Kidlington, v. 57, n. 6, p. 859-873, Jul. 2001.

ELDREDGE, K. et al. Eucalypt domestication and breeding. **Brittonia**, New York, v. 48, n. 4, p. 494-494, Oct-Dec. 1996.

ESAU, K. Anatomy of seed plants. In: John Wiley. (Ed.). Anatomy of seed plants. 2nd ed. New York. John Wiley, 1977. 576 p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 494**. Fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing—Products specification and test methods. 1994. BSI—British Standards Institution, London, UK., 1994.

EUSEBIO, D. et al. The manufacture of wood fibre reinforced cement composites from Eucalyptus pellita and Acacia mangium chemi-thermomechanical pulp. In: PACIFIC RIM BIO-BASED COMPOSITES SYMPOSIUM, 4., 1998, Bogor. **Proceedings...** Bogor: Bogor Agricultural University, 1998. p. 428-36.

FARDIM, P.; DURAN, N. Effects of kraft pulping on the interfacial properties of eucalyptus pulp fibres. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 16, n. 5, p. 915-921, Sep-Oct. 2005.

FARINAS, S. C. **A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação**. 2011. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

FARUK, O. et al. Progress report on natural fiber reinforced composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 299, n. 1, p. 9-26, Jan. 2014.

FERRAZ, F. A. C.; SOARES, S. J. R.; MOLA, Y. B. The coppice-with-standards silvicultural system as applied to Eucalyptus plantations - a review. **Journal of Forestry Research**, Harbin, v. 25, n. 2, p. 237-248, Jun. 2014.

FERREIRA, R. S. **Influencia da hornificacao na aderencia fibra-matriz e no comportamento mecanico de compositos cimenticeos reforcados com fibras curtas de sisal**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2012.

FERREIRA, S. R. et al. Effect of sisal fiber hornification on the adhesion with portland cement matrices. **Materia**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 2, p. 1024-1034, 2012.

_____. Effect of sisal fiber hornification on the fiber-matrix bonding characteristics and bending behavior of cement based composites. **Key Engineering Materials**, Pfaffikon, v. 600, p. 421-432, 2014.

FOELKEL, C. E. B. Estrutura da madeira. Belo Oriente: Cenibra, 1977. 84 p.

FORRESTER, D. I.; SMITH, R. G. B. Faster growth of Eucalyptus grandis and Eucalyptus pilularis in mixed-species stands than monocultures. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 286, p. 81-86, Dec. 2012.

GARRETT, L. G. et al. Decomposition of coarse woody roots and branches in managed Pinus radiata plantations in New Zealand - A time series approach. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 269, p. 116-123, Apr. 2012.

GATARI, J. W. **An experimental analysis of the zero and short span tensile tests**. 2004. 36 f. Thesis (Magister) - Department of mathematics, Chalmers University of Technology, 2004.

GAVRAN, M.; PARSONS, M. **Australia's plantations 2010 inventory update**. 2010

GELLERSTEDT, G.; MAJTNEROVA, A.; ZHANG, L. Towards a new concept of lignin condensation in kraft pulping. Initial results. **Comptes Rendus Biologies**, v. 327, n. 9-10, p. 817-826, Sep-Oct. 2004.

GHAVAMI, K. Ultimate load behavior of bamboo-reinforced lightweight concrete beams. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 17, n. 4, p. 281-288, 1995.

GOLBABAIE, M. **Applications of biocomposites in building industry**. Guelph: Department of Plant Agriculture, University of Guelph, 2006.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Analysis of wood quality criteria of eucalyptus wood for kraft pulp production. **Revista Arvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 339-344, Mar-Apr. 2010.

GONÇALVES, C. **Aplicação do método de ativação neutrônica à determinação de mercúrio total e outros elementos de interesse em amostras de solo e sedimento da Serra do Navio e Bacia do Rio Vila Nova, Amapá**. 1997. 384 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997 .

GRATTAPAGLIA, D.; BERTOLUCCI, F. L.; SEDEROFF, R. R. Genetic-mapping of qtls controlling vegetative propagation in eucalyptus-grandis and e-urophylla using a pseudo-testcross strategy and rapd markers. **Theoretical and Applied Genetics**, Heidelberg, v. 90, n. 7-8, p. 933-947, Jun. 1995.

GRATTAPAGLIA, D. et al. Progress in Myrtaceae genetics and genomics: Eucalyptus as the pivotal genus. **Tree Genetics & Genomes**, Heidelberg, v. 8, n. 3, p. 463-508, Jun. 2012.

GULSOY, S. K.; TUFEK, S. Effect of Chip Mixing Ratio of Pinus pinaster and Populus tremula on Kraft Pulp and Paper Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 52, n. 6, p. 2304-2308, Feb. 2013.

GURNAGUL, N.; PAGE, D. H.; PAICE, M. G. The effect of cellulose degradation on the strength of wood pulp fibres. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Sundsvall, n. 3, p. 152-154, 1992.

HAN, W. et al. Study on the modification of bleached eucalyptus kraft pulp using birch xylan. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 88, n. 2, p. 719-725, Apr 2 2012.

HARRIS, P.; COWN, D. **Basic wood properties**. In: Properties and uses of New Zealand Radiata Pine, Volume one-wood properties, Ed. Kinninmonth and Whitehouse. Forest Research Institute, Rotorua, 1991.

HEJAZI, S. M. et al. A simple review of soil reinforcement by using natural and synthetic fibers. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 30, p. 100-116, May. 2012.

HILLIS, W. E. High-temperature and chemical effects on wood stability .1. General-considerations. **Wood Science and Technology**, Heidelberg, v. 18, n. 4, p. 281-293, 1984.

HOWARD, R. C. The effects of recycling on paper quality. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 16, n. 5, p. J143-J149, 1990.

HUBBE, M. A.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. **BioResources**, Raleigh, v. 2, n. 4, p. 739-788, Nov. 2007.

IKAI, S. et al. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 2, p. 171-180, Feb 2010.

INFOR. **INFOR lanza libro sobre mejoramiento genetico de Eucaliptos**. Disponível em:<<http://www.infor.cl/index.php/quienes-somos/noticias/548-infor-lanza-libro-sobre-mejoramiento-genetico-de-eucaliptos>>. Acesso em: 16 ago. 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION. **ISO 5263-1**. Pulps – Laboratory Wet Disintegration – part 1: Disintegration of chemical pulps, 2004.

_____. **ISO 1924** – Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method (200 mm/min), 2008.

IPEF. **Identificação de espécies florestais**. Disponível em: < <http://www.ipef.br/identificacao/cief/lista.asp>>. Acesso em: 06 ago. 2014.

ISHIZAKI, M. H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.

JAMROZIK, E.; DE KLERK, N.; MUSK, A. W. Asbestos-related disease. **Internal Medicine Journal**, Richmond, v. 41, n. 5, p. 372-380, May. 2011.

JAMSHIDI, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Laboratory and industrial investigations on hybrid of acrylic and glass short fibers as an alternative for substituting asbestos in Hatschek process. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 25, n. 1, p. 298-302, Jan. 2011.

JARABO, R. et al. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 39, p. 89-96, Sep. 2012.

JARDIM, P. R. S. A. **Desempenho térmico de coberturas: Um estudo comparativo entre as telhas de material reciclado, de fibra e betume, fibrocimento e cerâmica**. 2011. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Arquitetura e Urbanismo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

JAYME, G. Über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen. **Cellulosechemie**, v. 21, p. 73-86, 1943.

_____. Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. **Wochenbl Papierfabr**, v. 6, p. 187-194, 1944.

JAYME, G.; HUNGER, G. The rearrangement of microfibrils in dried cellulose and the implication of this structure alteration on pulp properties. In: (Ed.). In: BOLAM, F. (Ed.). **Fundamentals of papermaking fibres**. Cambridge: BPBMA, 1957. p. 263-270.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras vegetais**. In: Simp. Int. sobre Materiais Reforçados com Fibras para Construção Civil, 1993, São Paulo. **Materiais Reforçados com Fibras para Construção Civil**. São Paulo : EPUSP, 1993. v. 1. p. 29-38.

KATO, K. L.; CAMERON, R. E. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. **Cellulose**, Dordrecht, v. 6, n. 1, p. 23-40, Mar 1999.

KAWABATA, C. Y.; CASTRO, R. C.; SAVASTANO, H. Índices de conforto térmico e respostas fisiológicas de bezerros da raça holandesa em bezerreiros individuais com diferentes coberturas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 25, n. 3, p. 598-607, 2005.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 87, n. 2, p. 963-979, Jan 15 2012.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, Weinheim, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 86 p.

KNAUF, M.; MONIRUZZAMAN, M. Lignocellulosic biomass processing: a perspective. **International Sugar Journal**, London, v. 106, n. 1263, p. 147-150, Mar. 2004.

KOBLITZ, M. G. B. **Bioquímica de alimentos: teoria e aplicações práticas**. Rio de Janeiro: Gen-Guanabara Koogan, 2010

KOHNKE, T. et al. Kraft pulp hornification: A closer look at the preventive effect gained by glucuronoxylan adsorption. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 81, n. 2, p. 226-233, Jun. 2010.

KONTTURI, E.; VUORINEN, T. Indirect evidence of supramolecular changes within cellulose microfibrils of chemical pulp fibers upon drying. **Cellulose**, Dordrecht, v. 16, n. 1, p. 65-74, Feb. 2009.

KONTTURI, J. E. **Surface chemistry of cellulose : from natural fibres to model surfaces**. 2005. 145. Eindhoven University of Technology

KRONKA, F. J. N.; BERTOLANI, F.; HERRERA PONCE, R. **A cultura do Pinus no Brasil**. São Paulo: SBS, 2005. 160 p.

KUO, C.-H.; LEE, C.-K. Enhancement of enzymatic saccharification of cellulose by cellulose dissolution pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 77, n. 1, p. 41-46, May. 2009.

LAIVINS, G. V.; SCALLAN, A. M. The mechanism of hornification of wood pulps. In: BAKER, C. F. (Ed.). **Products of papermaking**. Oxford: Pulp and Paper Fundamental Research Society, 1993. p.1235-1260.

LAMEIRAS, M. R. **Contribuição ao estudo das propriedades dos materiais cimentícios reforçados com fibras de vidro (glass fibre reinforced cement – grc)**. 2007. 175 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LASSERRE, J.-P.; MASON, E. G.; WATT, M. S. Influence of the main and interactive effects of site, stand stocking and clone on *Pinus radiata* D. Don corewood modulus of elasticity. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 255, n. 8-9, p. 3455-3459, May. 2008.

LAURICHESSE, S.; AVEROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, London, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, Jul. 2014.

LAVERY, P. B.; MEAD, D. J. ***Pinus radiata*—a narrow endemic of North America takes on the world**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998.

LEE, K.; MOON, S. H. Electroenzymatic oxidation of veratryl alcohol by lignin peroxidase. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 102, n. 3, p. 261-268, May. 2003.

LENGOWSKI, E. C. et al. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 185-194, Jun. 2013.

LETKOVA, E.; LETKO, M.; VRSKA, M. Influence of recycling and temperature on the swelling ability of paper. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 65, n. 6, p. 822-828, Dec. 2011.

LI, X.; WU, H. X.; SOUTHERTON, S. G. Transcriptome profiling of wood maturation in *Pinus radiata* identifies differentially expressed genes with implications in juvenile and mature wood variation. **Gene**, Amsterdam, v. 487, n. 1, p. 62-71, Nov. 1 2011.

LI, Y.; MAI, Y. W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, Kidlington, v. 60, n. 11, p. 2037-2055, Aug-Sep. 2000.

LI, Z. J.; WANG, X. G.; WANG, L. J. Properties of hemp fibre reinforced concrete composites. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 37, n. 3, p. 497-505, 2006.

LIMA DE OLIVEIRA, J. G. et al. Anatomical structure measurements in eucalypt wood that grown in different places. **Revista Arvore**, Viçosa, v. 36, n. 3, p. 559-567, May-Jun. 2012.

LINDSTRÖM, T. The porous lamellar structure of the cell wall. In: BRISTOW, J. A.; KOLSETH, P. (Eds.). **Paper, structure and properties**. New York: Marcel Dekker, 1986. p. 99-109.

LOPES, A. C. S.; SALADINI, A. P. S. A saúde do trabalhador ea questão do amianto no Brasil. **Revista Jurídica da UniFil**, Londrina, Paraná, v. 1, n. 1, p. 15, 2011.

LOPES, F. F. M. et al. Study of the effects of acetylation treatments on sisal fiber. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 7, p. 783-788, Jul. 2010.

LORDÊLO, C. M. **Estudo da produção *in vitro* de enzimas ligninocelulolíticas por fungo basidiomiceto cultivado sob fermentação sólida de resíduos vegetais**. 2009. 86 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2009.

LORENZATO, C. R. **Caracterização da capacidade fotossintética e da condutância estomática em árvores de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e de *Pinus taeda* em Itatinga, São Paulo**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

LUND, K. et al. Diepoxide treatment of softwood kraft pulp: influence on absorption properties of fibre networks. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 5, p. 1365-1375, Oct 2011.

MACDONALD, E.; HUBERT, J. A review of the effects of silviculture on timber quality of Sitka spruce. **Forestry**, Oxford, v. 75, n. 2, p. 107-138, 2002.

MALHOTRA, V. M. Role of supplementary cementing materials in reducing greenhouse gas emissions. In: CONCRETE TECHNOLOGY FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 21., 2000, London, **Proceedings...** London, 2000. p. 226-235.

_____. Global warming, and role of supplementary cementing materials and superplasticizers in reducing greenhouse gas emissions from the manufacturing of portland cement. In: **ADVANCES IN CONCRETE STRUCTURAL DURABILITY**, 2008. **Proceedings...** 2008. v.1-2, p. 24-35.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, Aug. 30 2011.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MARTINS, C. C. et al. Comparação entre métodos para a avaliação do vigor de lotes de sementes de couve-brócolos (*Brassica oleracea* L. var. *italica* PLENK). **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v. 24, n. 2, p. 96-101, 2002.

MARTINS, F. D. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. 2005. 152 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

MARTINS, M. A.; CAPPARELLI, M. L. H.; CRUZ, P. J. D. Thermogravimetric evaluation of acai fruit (*Euterpe oleracea* Mart.) Agro industry waste. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 4, p. 1150-1157, Dec. 2009.

MARTINS-FILHO, S. et al. Avaliação da qualidade fisiológica de sementes de soja armazenadas em condições de ambiente natural em alegre-es1. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v. 23, n. 2, p. 201-208, 2001.

MATHEUS, E. **Efeitos do envelhecimento acelerado e do dano mecânico induzido no desempenho e durabilidade de alguns geossintéticos**. 2002. 323 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

MATSUDA, Y.; ISOGAI, A.; ONABE, f. Effects of thermal and hydrothermal treatments on the reswelling capabilities of pulps and papersheets. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 20, n. 11, p. J323-J327, Nov. 1994.

MELO, J. C. P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos—adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MENDES, A. H. T. **Higroexpansibilidade de papel reprográfico produzido com fibras de eucalipto em máquina industrial**. 2006. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos**. 2014. 180 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

MERCHANT, A. et al. Targeted metabolite profiling provides a functional link among eucalypt taxonomy, physiology and evolution. **Phytochemistry**, Kidlington, v. 67, n. 4, p. 402, Feb. 2006.

MESKIMEN, G.; FRANCIAS, K. J. Eucalyptus grandis Hill ex Maiden. Rose gum eucalyptus. In: BURNS, R. M.; HONKALA, B. H. (Eds). **Silvics of North America: 2 Hardwoods**. Agric. Handb. 654. Washington, DC: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, 1990. p. 305-312.

MILANESE, C. A.; CIOFFI, H. O. M.; WOORWALD, C. J. H. Mechanical behavior of natural fiber composites. **11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (Icm11)**, v. 10, 2011.

MINOR, J. L. Hornification: its origin and meaning. **Program Paper Recycling**, Oksanen, v. 3, p. 93-95, 1994.

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 Research**, Kidlington, v. 36, n. 7, p. 1240-1251, Jul. 2006.

_____. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 37, n. 11, p. 1531-1543, Nov. 2007.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 27, n. 4, p. 435-448, Apr. 2005.

MOK, K. L.; HAN, S. H.; CHOI, S. The implementation of clean development mechanism (CDM) in the construction and built environment industry. **Energy Policy**, London, v. 65, p. 512-523, Feb. 2014.

MONNERAT, C. B. A. G.; DA SILVA JUNIOR, F. G.; SACON, V. M. Mixtures of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Pinus taeda* wood chips for kraft pulp production by Lo-Solids (R) process. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 35, n. 75, p. 19-29, Sep. 2007.

MORAES, S. et al. Conforto térmico em galpões avícolas, sob coberturas de cimento-amianto e suas diferentes associações. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Jaboticabal, v. 3, n. 1, p. 82-89, 1999.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; PILÓ-VELOSO, D. Determinação do grau de condensação e do número de grupos metoxila por unidade monomérica de ligninas do *Eucalyptus grandis* por espectroscopia FTIR. **Química Nova**, São Paulo, v. 17, p. 5-8, 1994.

MORIYAMA, A. L. L. **Síntese e caracterização de tungstatos de cério e estrôncio para fins catalíticos**. 2011. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do rio Grande do Norte, Natal, 2011.

MORTON, J. H.; COOKE, T.; AKERS, S. A. S. Performance of slash pine fibers in fiber cement products. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 2, p. 165-170, Feb. 2010.

MOTTA, A. L.; AGOPYAN, V.; VANDERLEY, M. J. **Caracterização de fibras curtas empregadas na construção civil**. São Paulo: EPUSP, 2007. 23 p.

NEWMAN, R. H. Carbon-13 NMR evidence for cocrystallization of cellulose as a mechanism for hornification of bleached kraft pulp. **Cellulose**, Dordrecht, v. 11, n. 1, p. 45-52, Mar. 2004.

NOGUEIRA, A., ISABEL CRISTINA et al. Technological characterization of eucalyptus benthamii wood for kraft pulp production. **Ciencia Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167-174, Jan-Mar. 2011.

NÄÄS, I. A. **Princípios de conforto térmico na produção animal**. São Paulo: Ícone, 1989. 183 p.

OLIVEIRA, D. F. et al. Durabilidade de compósitos de concreto de cimento portland produzidos com agregados reciclados da construção civil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, n. 2, p. 30-36, 2006.

OLIVEIRA, J. E. D. et al. Efeito do isolamento térmico de telhado sobre o desempenho de frangos de corte alojados em diferentes densidades. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 29, n. 5, Sept./Oct. 2000.

OLIVEIRA, S. L. **Estudo químico e biológico da madeira de lei *Hymenolobium petraeum* (Angelim pedra)**. 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2011.

OSTLUND, A. et al. NMR cryoporometry to study the fiber wall structure and the effect of drying. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 2, p. 321-328, Apr. 2010.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: a review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 25, n. 2, p. 575-581, Feb. 2011.

PASON, P.; KYU, K. L.; RATANAKHANOKCHAI, K. Paenibacillus curdlanolyticus strain B-6 xylanolytic-cellulolytic enzyme system that degrades insoluble polysaccharides. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 72, n. 4, p. 2483-2490, Apr. 2006.

PATINHA, D. J. S. et al. Lipophilic extractives from the bark of Eucalyptus grandis x globulus, a rich source of methyl morolate: Selective extraction with supercritical CO₂. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 43, p. 340-348, May. 2013.

PATURAU, J. M. **By-products of the cane sugar industry: an introduction to their industrial utilization**. New York: Elsevier Science Publishers BV, 1989.

PAULA, M. P. **Hidrólise ácida de polpa de sisal**: características do processo heterogêneo e estudo das reações correlatas. 2009. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PEDRAZZI, C. et al. Morphologic evaluation of Eucalyptus Kraft pulp fibers with different xylans contents. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 100, p. 515-522, Dec. 2013.

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**, Kidlington, v. 34, n. 1, p. 59-65, Jan. 2004.

PEREIRA, C. L. **Avaliação do conforto térmico e do desempenho de frangos de corte confinados em galpão avícola com diferentes tipos de coberturas**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2007.

PEREIRA, P. H. F. et al. Preparation and characterization of a cellulose/NbOPO₄ center dot nH₂O hybrid from bleached sugarcane bagasse. **Polimeros**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 88-95, Jan-Mar. 2012.

PIERSON, Y.; BOBBINK, F.; YAN, N. Alcohol mediated liquefaction of lignocellulosic materials: a mini review. **Chemical Engineering & Process Techniques**, Nevada, v. 1, n. 2, art. 1014, 2013.

PINHEIRO, P. F. **Influência da composição química da polpa kraft branqueada pelas seqüências ODHT (PO) DE ODHT (PO) DP no processo de reversão de alvura**. 2005. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

PITARELO, P. A. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. 2013. 162 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2013.

PIZETTA, P. R. **Determinação da melhor metodologia de utilização de um aparelho resistivo medidor de umidade**. 2011. 43 f. Monografia - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2011.

POUYET, F. et al. Formation of carbonyl groups on cellulose during ozone treatment of pulp: Consequences for pulp bleaching. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 109, p. 85-91, Aug. 2014.

PYE, A. M. review of asbestos substitute materials in industrial applications. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 3, n. 2, p. 125-147, 1979.

QUILHO, T.; MIRANDA, I.; PEREIRA, H. Within-tree variation in wood fibre biometry and basic density of the urograndis eucalypt hybrid (Eucalyptus grandis x E-urophylla). **Iawa Journal**, Leiden, v. 27, n. 3, p. 243-254, 2006.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B-Engineering**, Kidlington, v. 48, p. 1-9, May. 2013.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado-acetilado**. 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Reunion internationale des laboratoires d'essais et des recherches sur les matériaux et les constructions (rilem). rilem 49tfr: testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Matériaux et Constructions**, Paris, v. 17, n. 102, p. 441-456. 1984.

RHEE, S. K. Porosity-thermal conductivity correlations for ceramic materials. **Materials Science and Engineering**, Amsterdam, v. 20, n. 1, p. 89-93, 1975.

ROBERTSON, S. A. et al. A comparison of lignin oxidation, enzymatic activity and fungal growth during white-rot decay of wheat straw. **Organic Geochemistry**, Kidlington, v. 39, n. 8, p. 945-951, Aug. 2008.

RODRIGUES, L. P. S. **Efeitos do Envelhecimento Ambiental Acelerado em Compósitos Poliméricos**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

ROGERS, D. L. et al. Genetic conservation of insular populations of monterey pine (*Pinus radiata* d. Don). **Biodiversity and Conservation**, Dordrecht, v. 15, n. 2, p. 779-798, Feb. 2006.

ROMA, J. L. C. **Cobertura de fibrocimento e sistemas de climatização: influência no desempenho de vitelos mestiços e da raça holandesa**. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2004.

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

ROWELL, R. M. **Chemical modification of wood**. In: R. M. Rowell, ed., Handbook of wood chemistry and wood composites. Taylor and Francis, Boca aton, FL. v. 14, 381-420, 2005.

SACHT, H. M.; ROSSIGNOLO, J. A.; SANTOS, W. N. Evaluation of thermal conductivity of lightweight concrete with expanded clay. **Materia**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 31-39, 2010.

SAHA, P. et al. Durability of lignocellulosic fibers treated with vegetable oil-phenolic resin. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 87, n. 2, p. 1628-1636, Jan. 2012.

SAMA. **Sobre A SAMA**. Disponível em: < <http://www.sama.com.br/pt/sobre/index.html> >. Acesso em: 15 aug. 2014.

SAMISTRARO, G. **Propriedades químicas e físicas da polpa e papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2008.

SANCHEZ, E. M. S. et al. Unsaturated polyester resin composite with sugar cane bagasse: influence of treatment on the fibers properties. **Polimeros**, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 194-200, Jul-Sep. 2010.

SANDGREN, M.; STAHLBERG, J.; MITCHINSON, C. Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes. **Progress in Biophysics & Molecular Biology**, Kidlington, v. 89, n. 3, p. 246-291, Nov. 2005.

SANTOS, D. I. **Influencia dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. 57 f. Tese (Mestrado) - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SANTOS, S. A. O. et al. Phenolic composition and antioxidant activity of *Eucalyptus grandis*, *E. urograndis* (*E. grandis* x *E. urophylla*) and *E. maidenii* bark extracts. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 39, p. 120-127, Sep. 2012.

SANTOS, W. N. D. et al. Método de fio quente na determinação das propriedades térmicas de polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v. 14, n. 5, p. 354-359, 2004.

SARMENTO, L. G. V. et al. Efeito da pintura externa do telhado sobre o ambiente climático eo desempenho de frangos de corte. **Agropecuária Técnica**, Paraíba, v. 26, n. 2, p. 117-122, 2005.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft-doi: 10.4025/actascitechnol. v32i3. 4237. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 227-235, 2010.

SAVASTANO, H. **Materiais a Base de Cimento Reforçados com Fibra Vegetal: Reciclagem de Resíduos para a Construção de Baixo Custo**. 2000. 152 f. Tese (Livre-Docência) - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SAVASTANO, H.; AGOPYAN, V. Transition zone studies of vegetable fibre-cement paste composites. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 21, n. 1, p. 49-57, Feb. 1999.

SAVASTANO, H. et al. Plant fibre reinforced cement components for roofing. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 13, n. 8, p. 433-438, Dec. 1999.

_____. Weathering of vegetable fibre-clinker free cement composites. **Materials and Structures**, Dordrecht, v. 35, n. 245, p. 64-68, Jan-Feb. 2002.

SAVASTANO, H.; SANTOS, S. D. Uso de resíduos de fibra vegetal em construção. **Revista Eletrônica de Jornalismo Científico**. Disponível em: < <http://comciencia.br/comciencia/?section=8&edicao=32&id=382> >. Acesso em: 05 sep. 2014.

SAVASTANO, H. et al. Mechanical behavior of cement-based materials reinforced with sisal fibers. **Journal of Materials Science**, New York, v. 41, n. 21, p. 6938-6948, Nov. 2006.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 22, n. 5, p. 379-384, Oct 2000.

_____. Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 25, n. 3, p. 311-319, Apr. 2003.

SCALLAN, A. M.; TIGERSTROM, A. C. Swelling and elasticity of the cell-walls of pulp fibers. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 18, n. 5, p. J188-J193, Sep. 1992.

SCANDINAVIAN PULP TEST STANDARDS. **SCAN-CM 26:99**. Preparation of laboratory sheets for physical testing. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden. 1999.

SCHULZE, F. Beitrage zur Kenntniss des lignins. **Chem Zentr**, Local, v. 21, p. 321-325, 1857.

SEGAL, L. G. J. M. A. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, London, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SEMPLE, K. E.; CUNNINGHAM, R. B.; EVANS, P. D. The suitability of five Western Australian mallee eucalypt species for wood-cement composites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 16, n. 2, p. 89-100, Sep. 2002.

SHALLOM, D.; SHOHAM, Y. Microbial hemicellulases. **Current Opinion in Microbiology**, Kidlington, v. 6, n. 3, p. 219-228, Jun. 2003.

SIERRA, A.; VÁZQUEZ-SOTO, J.; RODRÍGUEZ, D. **La Autoecología de Pinus radiata en la Cuenca de México**. México: Universidad Autónoma de Chapingo, 1994.

SILVA, G. O.; JERONIMO, C. E. Estudo de alternativas para o aproveitamento de resíduos sólidos da industrialização do coco. **Revista Monografias Ambientais**, Santa Maria, v. 10, n. 10, p. 2193-2208, 2013.

SILVA, R. et al. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, V. E. et al. Lignocellulosic and isotopic composition of vegetation and soil organic matter of a tropical peat. I floristic composition, biomass and carbon stock. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 1, p. 121-133, Jan-Feb. 2013.

SILVÉRIO, H. A. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando poli (álcool vinílico) como matriz**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 3, p. 459-494, Jun. 2010.

SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry: fundamentals and applications. 2. ed. Academic press, San Diego, Califórnia: Gulf Professional Publishing, 1993.

SMITH, K. D. Metals Handbook: diffraction methods. In: WILLEY, J. (Ed.), 1981. v.10, p. 326-355.

SOMWANG, K. et al. Changes in crystallinity and re-swelling capability of pulp fibers by recycling treatment. **Japan Tappi Journal**, Japan, v. 56, n. 6, p. 103-109, 2002.

SOTO, L.; VALENZUELA, L.; LASSERRE, J. R. Effect of initial planting density in dynamic modulus of elasticity in standing trees and logs of 28 years old radiata pine plantation in sandy soil, chile. **Maderas: ciencia y tecnologia**, Concepcion, v. 14, n. 2, p. 209-224, 2012.

SPENCE, K. L. et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, n. 15, p. 5961-5968, Aug. 2010.

SPICER, R.; GROOVER, A. Evolution of development of vascular cambia and secondary growth. **New Phytologist**, Oxford, v. 186, n. 3, p. 577-592, 2010.

SPINACE, M. A. S. et al. Polyolefins reinforced with short vegetal fibers: sisal vs. curaua. **Polimeros**, São Carlos, v. 21, n. 3, p. 168-174, Jul-Sep. 2011.

STANTURF, A. J. et al. Eucalyptus beyond its native range: environmental issues in exotic bioenergy plantations. In: **International Journal of Forestry Research**. Hindawi: Publishing Corporation, 2013. 5 p.

STAPE, J. L. et al. The Brazil Eucalyptus Potential Productivity Project: Influence of water, nutrients and stand uniformity on wood production. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 259, n. 9, p. 1684-1694, Apr. 2010.

STENBERG, P. et al. Photosynthesis light capture and processing from cell to canopy. In: SMITH, W. K.; HINCKLEY, T. M. (Eds.). **Resource physiology of conifers**: acquisition, allocation, and utilization. London: Academic Press, 1994. cap. 1, p. 3-38.

STONE, C.; PENMAN, T.; TURNER, R. Managing drought-induced mortality in Pinus radiata plantations under climate change conditions: A local approach using digital camera data. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 265, p. 94-101, Feb. 2012.

STURCOVA, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 2, p. 1055-1061, Mar-Apr. 2005.

SWAMY, R. N. FRC for sustainable infrastructure regeneration and rehabilitation. In: RILEM SYMPOSIUM ON FIBRE-REINFORCED CONCRETES (FRC), 5., 2000, Lyon, France. **Proceedings...** Lyon: France, 2000. p. 3-18.

TAJVIDI, M.; TAKEMURA, A. Effects of Reprocessing on the Hygroscopic Behavior of Natural Fiber High-Density Polyethylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 122, n. 2, p. 1258-1267, Oct. 2011.

TASTIMBER. **Tasmanian timber species**. Disponível em: < <http://www.tastimber.tas.gov.au/> >. Acesso em: 02 ago. 2014.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. **Tappi Useful Method T 230 om-04**. Viscosity of pulp (Capillary viscometer method), 2004.

_____. **Tappi Useful Method UM 256**. Water retention value (WRV), 2011.

_____. **Tappi Useful Method T 271 om-07** Fiber Length of Pulp and Paper by Automated Optical Analyzer Using Polarized Light, 2007.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 109, p. 102-117, Aug. 2014.

TOLEDO, R. D. et al. Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 25, n. 2, p. 185-196, Feb. 2003.

_____. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 22, n. 2, p. 127-143, Apr. 2000.

_____. Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 23, n. 6, p. 2409-2420, Jun 2009.

TOMAZELLO, F. M. **Avaliação do crescimento e da qualidade do lenho de árvores de *Eucalyptus urophylla* de 8 anos, de teste de progênies, visando a produção de carvão vegetal.** . 2013. 161 f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

TONOLI, G. H. D. **Aspectos produtivos e análise do desempenho do fibrocimento sem amianto no desenvolvimento de tecnologia para telhas onduladas.** 2006. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Zootecnia., Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2006.

_____. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento.** 2009. 150f . Tese (Doutorado) – Programa Interunidades em ciência e Engenharia de Materiais IQSC/EESC/IFSC - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

TONOLI, G. H. D. et al. Impact of bleaching pine fibre on the fibre/cement interface. **Journal of Materials Science**, New York, v. 47, n. 9, p. 4167-4177, May. 2012.

_____. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre-cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 39, n. 11, p. 1017-1022, Nov. 2009.

_____. Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. **Holzforschung**, Berlin, v. 67, n. 8, p. 853-861, Dec. 2013.

_____. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, Dec. 2009.

_____. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 2, p. 193-201, Feb. 2010.

_____. Thermal performance of sisal fiber-cement roofing tiles for rural constructions. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 68, n. 1, p. 1-7, 2011.

_____. Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 225-232, Mar. 2010.

TORRES, L. F.; MELO, R.; COLODETTE, J. L. Bleached kraft pulp production from *Pinus tecunumanii* (Eguiluz e Perry). **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 489-494, 2005.

VAN SOEST, P. J. **Nutritional ecology of the ruminant**. 2. ed. New York: Cornell University Press, 1994.

VARANASI, S.; CHIAM, H. H.; BATCHELOR, W. Application and interpretation of zero and short-span testing on nanofibre sheet materials. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Sundsvall, v. 27, n. 2, p. 343-351, 2012.

VERMA, P. K.; BHARDWAJ, N. K.; SINGH, S. P. Selective hydrolysis of amorphous cellulosic fines for improvement in drainage of recycled pulp based on ratios of cellulase components. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, 2014.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de Pinus sp.** 2013. 129 f. Tese (Doutorado) - Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2013.

VÁSQUEZ, C. A. M.; ALCÁNTARA, V. E. Density and wood anatomy of romeron pine [*Retrophyllum rospigliosii* (Pilger)C.N. Page] trees eight years old. **Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín**, Medellín, v. 62, p. 1, 2009.

WAGHORN, M. J.; MASON, E. G.; WATT, M. S. Influence of initial stand density and genotype on longitudinal variation in modulus of elasticity for 17-year-old *Pinus radiata*. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 252, n. 1-3, p. 67-72, Nov. 2007.

WAGHORN, M. J.; WATT, M. S.; MASON, E. G. Influence of tree morphology, genetics, and initial stand density on outerwood modulus of elasticity of 17-year-old *Pinus radiata*. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 244, n. 1-3, p. 86-92, Jun. 2007.

WAN, J. Q.; WANG, Y.; XIAO, Q. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, n. 12, p. 4577-4583, Jun. 2010.

WANG, X. S.; MALONEY, T. C.; PAULAPURO, H. Internal fibrillation in never-dried and once-dried chemical pulps. **Appita Journal**, Bundoora, v. 56, n. 6, p. 455-459, Nov. 2003.

WATT, M. S. et al. Modelling the influence of site and weed competition on juvenile modulus of elasticity in *Pinus radiata* across broad environmental gradients. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 258, n. 7, p. 1479-1488, Sep. 2009.

WEISE, U. Hornification - mechanisms and terminology. **Paperi Ja Puu-Paper and Timber**, v. 80, n. 2, p. 110-115, 1998.

WISTARA, N.; ZHANG, X. J.; YOUNG, R. A. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part II. Surface properties and crystallinity of fibers and fines. **Cellulose**, Dordrecht, v. 6, n. 4, p. 325-348, Dec. 1999.

XIE, K.; HU, C.; ZHANG, X. Low temperature bleaching and dyeing properties of modified cellulose fabrics with triazine derivative. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 87, n. 2, p. 1756-1762, Jan. 2012.

XU, G. et al. Hybrid polypropylene-glass/cement corrugated sheets. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 27, n. 6, p. 459-466, 1996.

XUE, J. et al. Magnesium fertilizer, weed control and clonal effects on wood stiffness of juvenile *Pinus radiata* at two contrasting sites. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 306, p. 128-134, Oct. 2013.

YAN, H. et al. Assessing climatic suitability of *Pinus radiata* (D. Don) for summer rainfall environment of southwest China. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 234, n. 1-3, p. 199-208, Oct. 2006.

ZENG, Y. et al. Lignin plays a negative role in the biochemical process for producing lignocellulosic biofuels. **Current Opinion in Biotechnology**, Kidlington, v. 27, p. 38-45, Jun. 2014.

ZHANG, L. Production of bricks from waste materials - A review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 47, p. 643-655, Oct. 2013.

ZOBEL, B. J.; SPRAGUE, J. R. **Juvenile wood in forest trees**. Berlin: Springer-Verlag, 300p, 1998.

ZUCCA, P. et al. Biomimetic metalloporphines and metalloporphyrins as potential tools for delignification: Molecular mechanisms and application perspectives. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, Amsterdam, v. 388, p. 2-34, Jul. 2014.