UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

VIVIANE DA COSTA CORREIA

**Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de
bambu para nanoreforço de compósitos cimentícios**

VIVIANE DA COSTA CORREIA

**Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de
bambu para nanoreforço de compósitos cimentícios**

(Versão corrigida)

Tese apresentada à Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para a obtenção do Título
de Doutora em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais
Voltados à Agroindústria

Orientador: Holmer Savastano Junior

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

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

C824p Correia, Viviane da Costa
Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu para nanoreforço de compósitos cimentícios / Viviane da Costa Correia. -- Pirassununga, 2015.
166 f.
Tese (Doutorado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Biossistemas.
Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.
Orientador: Prof. Dr. Holmer Savastano Junior.

1. Celulose nanofibrilada 2. Nanoreforço 3. Reforço híbrido 4. Material cimentício 5. Durabilidade.
I. Título.

Dedico à minha família, meu refúgio e minha força. À minha mãe Maria, minha inspiração e meu exemplo. À minha irmã Fabiane. Ao meu pai Antonio (*in memoriam*), que levou uma parte de mim quando se foi.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo amor, apoio, incentivo, confiança e pelas acolhidas sempre muito amorosas nos retornos ao “Lar Doce Lar”.

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Junior pela amizade, orientação, confiança e paciência. Sou muito grata e honrada por ter tido a oportunidade de sair de Goiás, há exatos 6 anos, para vir trabalhar e aprender com os amigos e colegas da família Constrambi (Laboratório de Construções e Ambiência).

À FAPESP e ao CNPQ pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Prof. Dr. Mohini Sain do Centre for Biocomposites and Biomaterials Processing da Faculty of Forestry da University of Toronto (UofT), Canadá e ao Prof. Dr. Alcides Lopes Leão da Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP pela oportunidade de realização do Doutorado Sanduíche na UofT.

Ao Prof. Dr. José Dafico Alves pela oportunidade oferecida, ainda durante a graduação em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual de Goiás, em trabalhar com bambu e Materiais Não-Convencionais de Construção.

Ao amigo Prof. Dr. Sergio Francisco dos Santos, do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá pela amizade e pelos 5 anos de convivência no Constrambi. Sou muito grata pela “co-orientação não oficial” e pelas inúmeras e incontáveis vezes que atendeu aos meus “gritos desesperados por socorro”.

Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo e aos colegas do Grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos/USP pelo acolhimento e auxílio durante a realização das etapas experimentais realizadas no Grupo.

Ao Prof. Dr. Francides Gomes da Silva Junior do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP pela colaboração para a execução de análises experimentais.

À Embrapa Instrumentação pela realização da análise de FTIR.

Ao Prof. Dr. Francisco Antonio Rocco Lahr da Escola de Engenharia de São Carlos/ USP, pela amizade, pelo conhecimento transferido e pelos momentos agradáveis que nos proporcionou durante o

curso da disciplina “Propriedades físico-mecânicas da madeira e de produtos engenheirados à base de madeira”.

Ao amigo Zaqueu Dias, profissional de valor inquestionável no Constrambi, por sempre contribuir de maneira valiosa com todos os trabalhos e com todos os membros do Constrambi. Pela amizade e por todos os momentos de muitas e boas risadas.

Ao Dr. Valdemir dos Santos pela contribuição na discussão dos resultados, e aos demais colegas do Constrambi.

Ao amigo professor Luiz Margutti Neto pela amizade eterna, pelos conselhos, pelos ótimos momentos em confraternizações, jantares, almoços, “quarquês”, e pelas inúmeras conversas, às vezes com muitas risadas e outras em momentos de sensibilidade.

À querida Débora, primeira amiga que me acolheu em Pirassununga. Às amigas da “República LiMiVi”, Liliane e Michelle. Às amigas Bruna, Erika, Nubia, Vanessa “teacher” e ao amigo Serginho. Obrigada por tornarem a vida em Pirassununga mais fácil e agradável.

Aos grandes e eternos amigos do Doutorado Sanduíche na UofT, Djanira, Janaína e João.

Aos amigos-irmãos Tiago, Diogo, Glediston e Roberto pela amizade eterna.

O que é viver

*“Eu não tenho medo dos anos e não penso em velhice.
E digo pra você, não pense.
Nunca diga estou envelhecendo, estou ficando velha.
Eu não digo.
Eu não digo estou velha, e não digo que estou ouvindo pouco.
É claro que quando preciso de ajuda, eu digo que preciso.
Procuro sempre ler e estar atualizada com os fatos e isso me ajuda a vencer as dificuldades da vida.
O melhor roteiro é ler e praticar o que lê.
O bom é produzir sempre e não dormir de dia.
Também não diga pra você que está ficando esquecida, porque assim você fica mais.
Nunca digo que estou doente, digo sempre: estou ótima.
Eu não digo nunca que estou cansada.
Nada de palavra negativa.
Quanto mais você diz estar ficando cansada e esquecida, mais esquecida fica.
Você vai se convencendo daquilo e convence os outros. Então silêncio!
Sei que tenho muitos anos.
Sei que venho do século passado, e que trago comigo todas as idades, mas não sei se sou velha não.
Você acha que eu sou?
Posso dizer que eu sou a terra e nada mais quero ser.
Filha dessa abençoada terra de Goiás.
Convoco os velhos como eu, ou mais velhos que eu, para exercerem seus direitos.
Sei que alguém vai ter que me enterrar, mas eu não vou fazer isso comigo.
Tenho consciência de ser autêntica e procuro superar todos os dias minha própria personalidade,
despedaçando dentro de mim tudo que é velho e morto, pois lutar é a palavra vibrante que levanta os
fracos e determina os fortes.
O importante é semear, produzir milhões de sorrisos de solidariedade e amizade.
Procuro semear otimismo e plantar sementes de paz e justiça.
Digo o que penso, com esperança.
Penso no que faço, com fé.
Faço o que devo fazer, com amor.
Eu me esforço para ser cada dia melhor, pois bondade também se aprende.
Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar,
ir ou ficar, desistir ou lutar, porque descobri no caminho incerto da vida,
que o mais importante é o decidir.”*

(Cora Coralina)

RESUMO

CORREIA, V. C. **Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu para nanoreforço de compósitos cimentícios**. 2015. 166f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

Fibras vegetais de baixo módulo de elasticidade são conhecidas pela sua capacidade de aumentar a energia absorvida durante o carregamento dos materiais cimentícios, especialmente no estágio pós-fissurado. A utilização de nanofibras celulósicas pode contribuir para a tenacificação de matrizes frágeis, tanto por melhorar o empacotamento das partículas, com o refinamento de poros, quanto pela interceptação de fissuras na escala nanométrica, com a respectiva absorção de energia. A celulose nanofibrilada provém de um recurso natural, abundante e renovável, possui bom desempenho mecânico e superfície específica elevada, o que contribui para melhorar a adesão entre as partículas de cimento. Estes fatores justificam o uso da celulose nanofibrilada e a tornam uma boa alternativa como nanoreforço de materiais cimentícios. Com isso, o objetivo deste trabalho foi a produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu, definindo a melhor condição para sua produção e posterior utilização como reforço em compósitos híbridos (reforçados na nano e micro escalas) em comparação a compósitos reforçados somente com microfibras (polpa) pelos processos de produção por sucção e prensagem, e extrusão. A celulose nanofibrilada foi produzida utilizando-se polpa não-branqueada e branqueada, por meio de 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação pelo processo *grinding*. Foram realizados testes químicos, físicos e mecânicos para definição da condição ótima de nanofibrilação. A celulose nanofibrilada não-branqueada produzida mediante 10 ciclos foi definida como a melhor opção para utilização nos compósitos híbridos, por possuírem maior módulo de elasticidade e, em razão da sua maior estabilidade estrutural, apresentam maior resistência à degradação em meio alcalino. Os

compósitos foram submetidos à cura por carbonatação acelerada para mitigação da degradação da fibra pela diminuição do pH da matriz e também para refinamento dos poros. Os compósitos foram submetidos ao teste de envelhecimento acelerado por meio de 200 ciclos de imersão e secagem para análise da sua degradação. Os compósitos híbridos e reforçados somente com polpa aos 28 dias de cura e após o envelhecimento acelerado foram submetidos aos ensaios físicos, mecânicos e microestruturais para acompanhamento do efeito da celulose nanofibrilada nas suas propriedades. Nos compósitos produzidos pelos dois processos aos 28 dias não houve diferença estatística para as propriedades físicas testadas, comparando-se os compósitos híbridos e os reforçados somente com polpa. No processo de sucção e prensagem, embora útil para ajustes na formulação e na cura do compósito híbrido, não se percebeu contribuição estatisticamente significativa da celulose nanofibrilada na formação de pontes de transferência de tensões, e, portanto sem o correspondente aumento na resistência mecânica dos compósitos. Nos compósitos extrudados, a celulose nanofibrilada atuou de modo a melhorar o comportamento mecânico do compósito híbrido em comparação ao compósito sem nanofibras. Esta melhoria pode estar associada à maior adesão entre as nanofibrilas e a matriz cimentícia, o que foi atestado pela análise microestrutural (MEV) dos compósitos. Após o envelhecimento acelerado os compósitos com e sem nanofibras produzidos pelos dois processos não apresentaram redução do desempenho mecânico, o que se atribui à menor alcalinidade provida pela carbonatação acelerada.

Palavras-chave: celulose nanofibrilada; nanoreforço; reforço híbrido; material cimentício; durabilidade.

ABSTRACT

CORREIA, V. C. **Nanofibrillated cellulose production from the bamboo organosolv pulp to nanoreinforcement of the cement based composites.** 2015. 166f. Thesis (Doctorate) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

Low elastic modulus vegetable fibers are known for their ability to increase the energy absorbed by cement based materials while they are loaded, especially during the post-crack stage. The use of cellulose nanofibers may contribute for toughening of brittle matrices and improving particle packing by both pore refining and crack intercepting at nanoscale, with the corresponding energy absorption. Nanofibrillated cellulose comes from a natural, abundant and renewable resources, it has good mechanical performance and high specific surface, which contributes to improve the adhesion between the cement particles. These factors justify the use of nanofibrillated cellulose and give rise to an alternative nanoreinforcement for cement based materials. Thus, the aim of this work was the production of the nanofibrillated cellulose from bamboo organosolv pulp, establishing the best condition for its production and subsequent use as reinforcement in hybrid composites (both nano and micro-scale reinforcement) compared to composites reinforced with only microfibers (pulp), produced by the slurry vacuum dewatering followed by pressing and extrusion methods. The nanofibrillated cellulose was produced submitting unbleached and bleached pulps to 5, 10, 15 and 20 nanofibrillated cycles by the *grinding* method. Chemical, physical and mechanical tests were carried out to define the optimal condition to nanofibrillation. The unbleached nanofibrillated cellulose produced by 10 cycles was defined as the best option to be used in hybrid composites, since their greater modulus of elasticity and, because of their greater structural chemical stability, higher resistance to degradation in alkaline environments. The composites were subjected to accelerated carbonation curing process to mitigate the

degradation of fiber by reducing the matrix pH and also to refine the pores. The composites were subjected to accelerated aging process by means of 200 wet and dry cycles to assess their degradation. The hybrid composites and the composites reinforced only with pulp at 28 days and after accelerated aging were subjected to physico-mechanical and microstructural tests to study the effect of the nanofibrillated cellulose on their properties. There was no difference in the physical properties of the hybrid composites and composites reinforced with only pulp, produced by the two processes at 28 days. For the slurry vacuum dewatering followed by pressing process, although useful for adjustments in the formulation and cure hybrid composite, there was no statistically significant contribution of the nanofibrillated cellulose in the formation of stress transfer bridges, and therefore without a corresponding increase in the mechanical strength of the composites. For the extruded composites, the nanofibrillated cellulose improved the mechanical behavior of the hybrid composite compared to the composite without nanofiber. This improvement may be associated with greater adherence between the nanofibrils and the cement matrix, which was confirmed by microstructural analysis (SEM) of the composites. After accelerated aging, the composites with and without nanofibers produced by the two processes showed no reduction in mechanical performance, which is attributed to the lower alkalinity provided by the accelerated carbonation.

Keywords: nanofibrillated cellulose; nanoreinforcement; hybrid reinforcement; cement based materials; durability.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura simplificada de uma parede celular, mostrando a lamela média, a parede primária (P), as camadas da parede secundária (S_1 , S_2 e S_3) e o lúmen. As setas indicam a orientação das microfibrilas nas camadas individuais da parede celular secundária (adaptado de DANIEL, 2009).	30
FIGURA 2. Estrutura de uma fibra celulósica com ênfase nas microfibrilas e cadeia celulósica (LAVOINE et al., 2012).	31
FIGURA 3. Esquema de produção de nanofibras celulósicas por processos de hidrólise ácida, enzimática e processo mecânico (adaptado de PÄÄKO et al., 2007).	37
FIGURA 4. Equipamentos utilizados para a produção de celulose nanofibrilada (adaptado de Lavoine et al., 2012).	39
FIGURA 5. (a) <i>Grinder</i> (Supermasscolloider Mini MKCA 6-2, Masuko Sangyo Co.) com detalhe da alimentação de polpa e (b) posicionamento do disco inferior (em rotação) de moagem (MKGA 6-80 #).	44
FIGURA 6. Celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada.	44
FIGURA 7. Curva força-separação para cálculo do módulo de elasticidade e capacidade de adesão da celulose nanofibrilada (adaptado de PAKZAD et al., 2012).	48
FIGURA 8. Índices de cristalinidade da polpa e da celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada após os ciclos de nanofibrilação.	53
FIGURA 9. Difrátogramas da polpa e da celulose nanofibrilada não-branqueada (A) e branqueada (B) após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação.	55
FIGURA 10. Polpa não-branqueada (A) e celulose nanofibrilada correspondente após 5 (B), 10 (C), 15 (D) e 20 (E) ciclos de nanofibrilação.	56
FIGURA 11. Polpa branqueada (A) e celulose nanofibrilada correspondente após 5 (B), 10 (C), 15 (D) e 20 (E) ciclos de nanofibrilação.	57
FIGURA 12. Distribuição de diâmetro da celulose nanofibrilada não-branqueada (A) e branqueada (B) após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação.	59
FIGURA 13. Microscopia de Força Atômica da celulose nanofibrilada não-branqueada após 10 ciclos de nanofibrilação, com área de nanofibras de $2,89 \mu\text{m}^2$ (A). Distribuição do módulo de elasticidade (B) e da adesão (C) ao longo de uma área de $0,05 \mu\text{m}^2$ de nanofibras.	62
FIGURA 14. Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e densidade aparente (C) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com 8% de polpa e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada de polpa não-branqueada.	85

FIGURA 15. Curvas tensão x deformação específica representativas dos compósitos reforçados com os teores 8% de polpa, 5% de polpa e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada de polpa não-branqueada..... 87

FIGURA 16. Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C), energia específica (D) e razão módulo de ruptura/ limite de proporcionalidade (MOR/LOP) (E) de compósitos reforçados com 8% de polpa, 5% de polpa e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada de polpa não-branqueada. 88

FIGURA 17. (A) Visão geral do equipamento de aplicação do fluido supercrítico. (B) A visão do detalhe do cilindro a ser imerso em água para o processo de carbonatação..... 91

FIGURA 18. Resultados de absorção de água (AA) (A), porosidade aparente (PA) (B) e densidade aparente (DA) (C) de compósitos comparando-se o efeito da prensagem. Compósitos com 8% de polpa organossolve de bambu (3,2 MPa durante 5 min) e 8% de polpa de eucalipto (5,0 MPa durante 10 min). 94

FIGURA 19. Comparação do efeito da carbonatação na absorção de água (AA) (A), porosidade aparente (PA) (B) e densidade aparente (DA) (C) de compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada de eucalipto e compósitos com 9% de polpa de eucalipto. 95

FIGURA 20. Resultados de absorção de água (AA) (A), porosidade aparente (PA) (B) e densidade aparente (DA) (C) dos compósitos reforçados com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada (menor prensagem e sem carbonatação) e 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada (maior prensagem e com carbonatação), mostrando o efeito combinado da formulação, intensidade de prensagem e da carbonatação. 96

FIGURA 21. Resultados de módulo de ruptura (MOR) (A), limite de proporcionalidade (LOP) (B), módulo de elasticidade (MOE) (C) e energia específica (EE) (D) de compósitos comparando-se o efeito da prensagem. Compósitos com 8% de polpa organossolve de bambu (3,2 MPa durante 5 min) e 8% de polpa de eucalipto (5,0 MPa durante 10 min). 98

FIGURA 22. Comparação do efeito da carbonatação no módulo de ruptura (MOR) (A), limite de proporcionalidade (LOP) (B), módulo de elasticidade (MOE) (C) e energia específica (EE) (D) em compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada de eucalipto e compósitos com 9% de polpa de eucalipto. 99

FIGURA 23. Resultados de módulo de ruptura (MOR) (A), limite de proporcionalidade (LOP) (B), módulo de elasticidade (MOE) (C) e energia específica (EE) (D) dos compósitos reforçados com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada (menor prensagem e sem carbonatação) e 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada (maior prensagem e com carbonatação), mostrando o efeito combinado da formulação, intensidade de prensagem e da carbonatação. 100

FIGURA 24. Distribuição dos diâmetros equivalentes das partículas de cimento e calcário. 104

FIGURA 25. Corpo-de-prova posicionado na máquina universal de ensaios mecânicos para ensaio de flexão a três pontos. 107

FIGURA 26. Curva típica força vs deslocamento dividida em duas regiões: trabalho inicial e trabalho de propagação da fissura (SANTOS et al., 2015).	110
FIGURA 27. Equipamento (Sonelastic®) para medição do módulo de elasticidade através do método de excitação por impulso (COSSOLINO; PEREIRA, 2010).	111
FIGURA 28. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada aos 8 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.	116
FIGURA 29. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) dos compósitos reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.	118
FIGURA 30. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade dinâmico (C) e energia de fratura (D) dos compósitos aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada.	123
FIGURA 31. Micrografias de superfície polida dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) aos 28 dias.	123
FIGURA 32. Micrografias de superfície polida dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) aos 28 dias.	124
FIGURA 33. Micrografia da superfície polida do compósito híbrido aos 28 dias indicando regiões com presença da celulose nanofibrilada com interface fibra-matriz mais porosa (A) e mais densificada (B).	124
FIGURA 34. Micrografias da superfície fraturada dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) indicando as fibras bem aderidas à matriz. .	124
FIGURA 35. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade dinâmico (C) e energia de fratura (D) dos compósitos reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.	126
FIGURA 36. Curvas tensão x deformação específica representativas dos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa antes e após o envelhecimento acelerado.	127
FIGURA 37. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado dos compósitos extrudados.	146
FIGURA 38. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos aos 28 dias, indicando a celulose nanofibrilada na matriz e o detalhe das ligações da celulose nanofibrilada com a matriz (D).	147

FIGURA 39. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) dos compósitos reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado dos compósitos extrudados.	148
FIGURA 40. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade (C) e energia de fratura (D) dos compósitos extrudados aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada.	149
FIGURA 41. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, indicando a celulose nanofibrilada (C) e as ligações com a matriz detalhadas em (A) e (B).	150
FIGURA 42. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos aos 28 dias (A) e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (B).	151
FIGURA 43. Microtomografias de raios X dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) mostrando qualitativamente os defeitos na escala micrométrica.	153
FIGURA 44. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade (C) e energia de fratura (D) dos compósitos extrudados reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.	154
FIGURA 45. Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos híbridos aos 28 dias (A), após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (B) dos compósitos reforçados somente com polpa aos 28 dias (C) e após o envelhecimento acelerado (D).	155
FIGURA 46. Curvas tensão x deformação específica representativas dos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa antes e após o envelhecimento acelerado.	156
FIGURA 47. Comparativo dos resultados físicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão aos 28 dias.	159
FIGURA 48. Comparativo dos resultados mecânicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão aos 28 dias.	159
FIGURA 49. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos aos 28 dias produzidos pelos processos de sucção e prensagem (A) e de extrusão (B).	160
FIGURA 50. Comparativo dos resultados físicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.	162
FIGURA 51. Comparativo dos resultados mecânicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.	162

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Módulo de elasticidade e densidade de fibras de reforço tradicionais em comparação à celulose (BLEDZKI; GASSAN, 1999; EICHHORN et al., 2010).....	22
TABELA 2. Parâmetros e condições usadas na polpação organossolve.....	41
TABELA 3. Caracterização química do bambu e das polpas organossolve não-branqueada e branqueada (% em massa).	51
TABELA 4. Consumo de energia durante a nanofibrilação de polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada	52
TABELA 5. Espessura média e os respectivos desvios padrão da celulose não-branqueada e branqueada após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação.	58
TABELA 6. Médias e os respectivos desvios padrão do módulo de elasticidade DMT e adesão da celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada após os ciclos de nanofibrilação.	60
TABELA 7. Tensão e módulo de elasticidade de filmes de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu branqueada e não-branqueada.....	64
TABELA 8. Distribuição do tamanho das partículas de cimento e calcário	104
TABELA 9. Composição química (% em massa de óxidos) do cimento CPV – ARI e do calcário.....	104

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução geral	20
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	20
1.1 MOTIVAÇÃO PARA USO DA CELULOSE COMO NANOREFORÇO	21
1.2 OBJETIVO GERAL	23
1.2.1 Objetivos específicos	23
1.3 HIPÓTESE DO TRABALHO	23
1.4 ORIGINALIDADE DO TRABALHO	24
2 ESTRUTURA DO TRABALHO	24
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
Capítulo 2. Polpa organossolve de bambu para produção de celulose nanofibrilada.....	28
1 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO	28
2 REVISÃO DE LITERATURA	28
2.1 FIBRAS VEGETAIS.....	28
2.1.1 Constituintes das fibras vegetais.....	29
2.1.2 Fibrilas de celulose	30
2.2 BAMBU 32	
2.3 POLPA CELULÓSICA	33
2.3.1 Polpação organossolve	34
2.4 NANOFIBRAS.....	36
2.5 CELULOSE NANOFIBRILADA.....	37
2.6 <i>Grinding</i>	39
3 OBJETIVO	40
4 METODOLOGIA.....	40
4.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA POLPA ORGANOSSOLVE DE BAMBU NÃO-BRANQUEADA E BRANQUEADA	40
4.1.1 Obtenção e caracterização dos cavacos de bambu	40
4.1.2 Produção e branqueamento da polpa organossolve de bambu	41
4.1.3 Determinação da composição química das polpas	42
4.2 OBTENÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA	43
4.2.1 Consumo de energia durante a nanofibrilação	45
4.2.2 Caracterização da celulose nanofibrilada	45
4.2.2.1 Índice de Cristalinidade por Difração de Raios X (DRX)	45

4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT)	46
4.2.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	47
4.2.3 Produção e caracterização mecânica dos filmes de celulose nanofibrilada	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BAMBU E DAS POLPAS ORGANOSSOLVE	50
5.2 CONSUMO DE ENERGIA DURANTE A NANOFIBRILAÇÃO	51
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA	52
5.3.1 Índice de cristalinidade por DRX	52
5.3.2 Morfologia das polpas e da celulose nanofibrilada	55
5.3.3 Módulo de elasticidade e adesão da celulose nanofibrilada por AFM	59
5.3.4 Caracterização mecânica dos filmes de celulose nanofibrilada	63
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

Capítulo 3. Otimização da produção e caracterização de compósitos com reforço de celulose nanofibrilada	74
1 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO	74
2 REVISÃO DE LITERATURA	75
2.2 CELULOSE NANOFIBRILADA PARA REFORÇO EM FIBROCIMENTO	77
2.3 CARBONATAÇÃO ACELERADA	79
3 OBJETIVO	81
4 TESTES PRELIMINARES	81
4.1 TESTES DE FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS	82
4.1.1 Metodologia	82
4.1.1.1 Produção dos compósitos	82
4.1.1.2 Caracterização física e mecânica dos compósitos-teste	83
4.1.2 Resultados e discussão do teste de formulação	85
4.1.2.1 Caracterização física	85
4.1.2.2 Caracterização Mecânica	86
4.2 REVISÃO DO PROCESSO PRODUTIVO	90
4.2.1 Metodologia	90
4.2.2.1 Caracterização Física	93
4.2.2.1.1 Influência do aumento da pressão e do tempo de prensagem	93
4.2.2.1.3 Teste da formulação	96
4.2.2.2 Caracterização Mecânica	97
4.2.2.2.1 Influência do aumento da pressão e do tempo de prensagem	97
4.2.2.2.2 Influência da carbonatação acelerada	99

4.2.2.2.3 Teste da formulação.....	100
5 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS APÓS OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO	102
5.1 METODOLOGIA	102
5.1.1 Produção dos compósitos	102
5.1.2 Cura dos compósitos.....	105
5.1.3 Envelhecimento acelerado	105
5.1.4 Caracterização física.....	106
5.1.5 Caracterização mecânica	106
5.1.5.1 Módulo de ruptura	107
5.1.5.2 Tenacidade à fratura	108
5.1.5.3 Energia de Fratura	109
5.1.5.4 Módulo de elasticidade dinâmico	111
5.1.6 Análise da microestrutura do fibrocimento por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	112
5.1.7 Análise Estatística	114
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
5.2.1 Resultados físicos	114
5.2.2 Resultados mecânicos.....	119
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

Capítulo 4. Compósitos cimentícios extrudados com reforço de polpa e celulose nanofibrilada de bambu	135
1 REVISÃO DE LITERATURA	135
1.1 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO FIBROCIMENTO	135
1.2 EXTRUSÃO	136
2 OBJETIVO	138
3 METODOLOGIA.....	138
3.1 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS POR EXTRUSÃO.....	138
3.3 ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	141
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXTRUDADOS.....	142
3.4.1 Caracterização física.....	142
3.4.2 Caracterização mecânica	142
3.4.3 Estudo da microestrutura do fibrocimento extrudado através de Microscopia por Tomografia de Raios X (MRX).....	143
3.4.4 Estudo da microestrutura do fibrocimento extrudado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	143

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	144
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
4.1 RESULTADOS FÍSICOS	145
4.2 Resultados mecânicos.....	148
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	156
COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO FIBROCIMENTO	157
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
 Capítulo 5. Conclusão Final e Sugestões para trabalhos futuros.....	165
CONCLUSÃO FINAL.....	165
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	166

Capítulo 1. Introdução geral

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O termo nanotecnologia vem revolucionando o mundo da ciência, que tem como principal característica sua diversificação. A nanotecnologia é definida como a manipulação de materiais medindo 100 nm ou menos em pelo menos uma dimensão. O objetivo da nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas (BORSCHIVER et al., 2005; KAMEL, 2007; HANUS; HARRIS, 2013). Os materiais em escala nanométrica podem apresentar novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam na escala macroscópica (KALAITZIDOU et al., 2007).

As áreas de aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços. A multiplicidade de aplicações da nanotecnologia é imensa e demanda conhecimentos multidisciplinares, baseados em física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais e, computação, entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo (BORSCHIVER et al., 2005).

As propriedades dos materiais nanocompósitos dependem das características morfológicas e de interface matriz/reforço, tais como, fatores geométricos como formato; dimensões e razão de aspecto; características mecânicas intrínsecas como módulo de elasticidade ou de flexibilidade; propriedades de superfície como área de superfície específica e do tratamento químico e/ou físico da superfície dos nanoreforços (CHAZEAU et al., 2003).

Compósitos cimentícios que possuem as nanoestruturas complexas do cimento e seus hidratos, são excelentes candidatos para a manipulação e o controle de suas propriedades

através da nanotecnologia, permitindo o melhor controle da micro e da nanoestrutura (MAKAR et al., 2005; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; LEBENTAL et al., 2011).

A fissuração pode ser altamente prejudicial à durabilidade, porque facilita o ingresso de agentes agressivos do ambiente e diminui o desempenho potencial do elemento. Sabe-se que as forças que conduzem a tal fissuração são as forças capilares geradas nos poros que, geralmente, são parcialmente preenchidos com água. As forças capilares tornam-se significativas quando o tamanho dos poros parcialmente preenchidos é menor que aproximadamente 50 nm (METAXA et al., 2013; KONSTA-GDOUTOS et al., 2010 (a)).

A incorporação de pequenas quantidades de nanofibras em compósitos, compartilhando com a matriz as tensões geradas no volume do material, na interface entre as mesmas e a matriz, pode ser uma solução para diminuir a ocorrência de fissuração nas primeiras idades e para melhorar o desempenho destes materiais (TOLEDO FILHO et al., 2005; GLASSER et al., 2008; BENTUR; MITCHELL, 2008; KONSTA-GDOUTOS et al., 2010(a)).

Um exemplo de nanoreforços utilizados em matrizes cimentícias são os nanotubos de carbono, que podem agir como pontes sobre as fissuras, de modo a formar mecanismos de reforço e retardar a fissuração em compósitos cimentícios. Com isso, ocorrem melhorias na resistência à flexão e na resistência à compressão desses materiais (LI et al., 2005; LI et al., 2007; RAKI et al., 2010; HANUS; HARRIS, 2013).

1.1 MOTIVAÇÃO PARA USO DA CELULOSE COMO NANOREFORÇO

A combinação da alta resistência mecânica e rigidez, baixa densidade, biodegradabilidade, abundância de recursos e renovabilidade, faz da celulose um material com grande potencial para substituição parcial das fibras sintéticas na produção de nanofibras e também para a

produção de novos materiais compósitos (SIRÓ; PLACKETT, 2010; LEE et al., 2011; ABDUL KHALIL et al., 2012).

A celulose natural (celulose I) possui módulo de elasticidade que varia de 128 a 155 GPa para as regiões cristalinas (REILING; BRICKMANN, 1995; EICHHORN et al., 2010). A baixa densidade da celulose ($1,5 \text{ g.cm}^{-3}$) também a torna atrativa para utilização como reforço em comparação com outras fibras tradicionalmente utilizadas para tal finalidade. A Tabela 1 apresenta um comparativo do módulo de elasticidade e densidade da celulose e outras fibras, mostrando uma vantagem ao relacionar o alto módulo de elasticidade com a baixa densidade da celulose.

TABELA 1. Módulo de elasticidade e densidade de fibras de reforço tradicionais em comparação à celulose (BLEDZKI; GASSAN, 1999; EICHHORN et al., 2010).

Fibra	Módulo de elasticidade (GPa)	Densidade (g.cm^{-3})	Módulo específico ($\text{GPa.g}^{-1}.\text{cm}^3$)
Alumínio	69	2,7	26
Aço	200	7,8	26
Vidro	69	2,5	28
Celulose cristalina	138	1,5	92

Outras propriedades que tornam a celulose uma opção atrativa para utilização como nanoreforço são a elevada área específica, capacidade de formar pontes de hidrogênio e a alta razão de aspecto (MISSOUM et al., 2013), que favorecem o empacotamento e a transferência de tensões das fibras para a matriz.

1.2 OBJETIVO GERAL

A presente tese teve por objetivo a produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu em diferentes condições e definição daquela mais adequada para utilização como nanoreforço de compósitos cimentícios híbridos, reforçados nas escalas micro e nano.

1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos da tese foram a produção e caracterização da celulose nanofibrilada; produção e cura de compósitos cimentícios híbridos pelos processos de sucção e prensagem, e extrusão com a incorporação dessa celulose nanofibrilada; estudo da degradação desses compósitos por meio de ensaios de envelhecimento acelerado.

1.3 HIPÓTESE DO TRABALHO

A hipótese deste trabalho é que a celulose nanofibrilada atue como pontes de transferência de tensões para a nanoestrutura do material cimentício. Outra hipótese é a minimização do problema da degradação do compósito à base de cimento usando celulose nanofibrilada, para o combate das fissuras na escala nanométrica.

1.4 ORIGINALIDADE DO TRABALHO

A originalidade do trabalho pode ser considerada sob dois aspectos principais. O primeiro deles se refere à utilização de polpa organossolve de bambu, como matéria-prima para obtenção da celulose nanofibrilada. O segundo ponto é em relação à utilização das fibras vegetais em escala nanométrica em materiais cimentícios, visto que na literatura especializada essa utilização de nanofibras como reforço de matrizes cimentícias ainda é insipiente e muito inicial (ONUAGULUCHI et al., 2014), sendo mais comum o uso de nanoreforço celulósico em matrizes poliméricas. Por fim, as placas de fibrocimento reforçadas com nanofibras celulósicas foram produzidas comparando-se os processos de sucção e prensagem e de extrusão, que constituem duas rotas distintas de fabricação possíveis de serem facilmente transferidas para a construção civil. Espera-se que a distribuição e o tipo de poros nos dois tipos de compósitos (extrudados x sucção + prensagem) sejam diferentes nesses dois casos, o que interfere na efetividade da nanofibra como fase de reforço da matriz frágil.

2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos. O primeiro Capítulo teve como foco uma introdução geral ao tema abordado na tese. O segundo Capítulo abrange a produção de polpa de bambu pelo processo organossolve de polpação, e a produção de celulose nanofibrilada, pelo processo *grinding* a partir da polpa organossolve, bem como a caracterização química, física e morfológica da polpa e da celulose nanofibrilada.

O terceiro Capítulo contém a etapa de obtenção de compósitos cimentícios produzidos pelo processo de sucção e prensagem comparando-se duas formulações, uma com incorporação de micro e nanofibras e outra somente com micro fibras (polpa celulósica), referente às

características físicas e o comportamento mecânico, em busca de uma efetiva sinergia entre diversas escalas de reforço. O quarto Capítulo apresenta o mesmo comparativo das formulações contidas no capítulo 3, porém os compósitos foram produzidos pelo processo de extrusão. E por fim o quinto Capítulo apresenta as conclusões gerais do trabalho, que envolvem os resultados dos Capítulos 2, 3 e 4, bem como a sua conjunção para o alcance dos objetivos e hipóteses previamente traçadas neste Capítulo 1, apresenta também as sugestões para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.
- BENTUR, A.; MITCHELL, D. Material performance lessons. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 259-272, 2008.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.
- BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; SANTOS, T.N.; SILVA, F.C.; BRUM, P.R.C. Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.4, p. 245-248, 2005.
- CHAZEAU, L.; GAUTHIER, C.; VIGIER, G.; CAVAILLÉ, J-Y. Relationships between microstructural aspects and mechanical properties of polymer-based nanocomposites. In: Nalwa, H. S., (ed). **Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites**. Los Angeles: American Scientific Publishers, 2003, p. 63-109.
- EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. et al.,. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1–33, 2010.
- GLASSER, F.; MARCHAND, J.; SAMSON, E. Durability of concrete. Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 226-246, 2008.
- HANUS, M. J.; HARRIS, A. T. Nanotechnology innovations for the construction industry. **Progress in Materials Science**, v. 58, p. 1056-1102, 2013.
- KALAITZIDOU, K.; FUKUSHIMA, H.; DRZAL, L.T. A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold. **Composites Science and Technology**. v. 67, p. 2045 – 2051, 2007.
- KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546-575, 2007.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, p. 110-115, 2010.
- LEBENTAL, B.; CHAINAIS, P.; CHENEVIER, N.; DELEVOYE, E.; FABBRI, J-M.; NICOLETTI, S.; RENAUX, P.; GHIS, A. Aligned carbon nanotube based ultrasonic microtransducers for durability monitoring in civil engineering. **Nanotechnology**, v. 22, p. 395-501, 2011.

LEE, K-Y.; DELILLE, A.; BISMARCK, A. Greener surfasse treatments of natural fibers for the production of renewable composite materials. In: Kalia, S.; Kaith, B. S; Kaur, I. (eds). **Cellulose fibers: Bio- and nano – Polymer Composites (Green Chemistry and Technology)**. New York: Springer, 2011, p. 176-199.

LI, G. Y.; WANG, P.M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239-1245, 2005.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, p. 377-382, 2007.

MAKAR, J. M.; MARGESON, J. C.; LUH, J. Carbon nanotube/cement composite—early results and potential applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONSTRUCTION MATERIALS: Performance, Innovation and Structural Implications, 3, 2005. Ottawa. *Anais...* Ottawa: Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, 2005. p. 1–10.

METAXA, Z. S.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; SHAH, S. P. Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. **Cement & Concrete Composites**, v. 36, p. 25-32, 2013.

MISSOUM, K.; MARTOIA, F.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. **Industrial Crops and Products**, v. 48, p. 98-105, 2013.

ONUAGULUCHI, O.; PANESAR, D. K.; SAIN, M. Properties of nanofibre reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 63, p. 119-124, 2014.

REILING, S.; BRICKMANN, J. Theoretical investigations on the structure and physical properties of cellulose. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 4, p. 725-743, 1995.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060-2071, 2010.

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

TOLEDO FILHO, R.; GHAVAMI, K.; SANJUÁN, M.; ENGLAND, G. Free restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 537-546, 2005.

Capítulo 2. Polpa organossolve de bambu para produção de celulose nanofibrilada

1 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

Este capítulo foi destinado ao estudo das condições de nanofibrilação pelo método *grinding* da polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada. A avaliação das características da celulose nanofibrilada teve como foco a definição da melhor condição da nanofibrilação e do tipo de celulose, se não-branqueada ou branqueada, para aplicação em compósitos cimentícios. A polpa e a celulose nanofibrilada foram utilizadas posteriormente (capítulos 3 e 4) como micro e nanoreforços, respectivamente, para a produção de compósitos híbridos, em comparação aos compósitos reforçados somente com polpa.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FIBRAS VEGETAIS

Há alguns anos existe um crescimento mundial rápido pela busca de novos materiais mais ecológicos, sustentáveis e com importante valor agregado, como alternativa aos tradicionalmente usados. Neste contexto, a utilização das fibras vegetais como reforço tem sido considerada em substituição às fibras sintéticas.

Segundo o Anuário Estatístico do ano de 2013 da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) (FAO STATISTICAL YEARBOOK, 2013), a produção mundial de fibras vegetais, tais como juta, cânhamo, abaca, ramie, semente de algodão e sisal, no ano de 2010 foi de 28,14 milhões de toneladas, sendo que no Brasil essa produção foi de

1,3 milhões de toneladas. A área de florestas do mundo em 2010 era 4,03 bilhões de ha, sendo 519,5 milhões de ha no Brasil.

A grande disponibilidade deste recurso em nível mundial, a possibilidade de processamento dos resíduos fibrosos da agroindústria, as características como baixa densidade e excelentes propriedades mecânicas, como mostrado na Tabela 1, fazem das fibras celulósicas uma alternativa às fibras sintéticas para utilização em vários setores industriais como de embalagens, têxtil, automotivo, aeroespacial, naval, biomedicina e construção civil (TINGAUT et al., 2010; THOMAS et al., 2011; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011).

2.1.1 Constituintes das fibras vegetais

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Embora a morfologia estrutural das fibras de madeira e de outras plantas dependa de sua origem, as principais partes das fibras são similares (KLEMM et al., 2005). A celulose é um dos mais abundantes, renováveis e biodegradáveis polímeros naturais existentes no planeta e é a principal fase de reforço fibroso de madeiras, plantas não-madeira, alguns seres marinhos (tunicatos), algas, e algumas bactérias (MOON et al., 2011).

Nas plantas a fibra pode ser extraída de diversas partes, tais como: folha (sisal, curauá, henequen, abaca e abacaxi); semente (algodão, paina); fruto (coco, açaí); caule (juta, hemp, rami, kenaf, linho, piaçava); tronco (madeira) e colmo (bambu, cana-de-açúcar) (HABIBI et al., 2010; ABDUL KHALIL et al., 2012).

A Figura 1 mostra a estrutura da parede celular de uma fibra compreendendo quatro partes: lamela média, parede primária, parede secundária e lúmen. A lamela média é composta principalmente de lignina, ligando as células adjacentes. Nas paredes primária (P) e

secundária, existem feixes de microfibrilas formadas por moléculas de celulose, e sua orientação desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas das fibras.

A parede primária é originada durante o crescimento celular, cercado uma parede secundária, e as microfibrilas da parede primária estão dispostas aleatoriamente. A parede secundária é composta de três camadas: camada externa (S_1), camada intermediária (S_2) e camada interna (S_3). A camada S_2 é considerada como a principal, por conta do maior conteúdo de celulose e por essa razão as propriedades mecânicas das fibras são dominadas pela morfologia estrutural dessa camada. A camada S_2 é constituída por microfibrilas celulares, enroladas de forma helicoidal e formadas a partir de moléculas de celulose. As microfibrilas possuem um diâmetro de cerca de 10 - 30 nm e são compostas de 30 – 100 moléculas de celulose de cadeia alongada (JOHN; ANANDJIWALA, 2008; ZIMNIEWSKA et al., 2011; DANIEL, 2009).

FIGURA 1. Estrutura simplificada de uma parede celular, mostrando a lamela média, a parede primária (P), as camadas da parede secundária (S_1 , S_2 e S_3) e o lúmen. As setas indicam a orientação das microfibrilas nas camadas individuais da parede celular secundária (adaptado de DANIEL, 2009).

2.1.2 Fibrilas de celulose

A parede celular das fibras é formada por micro/nano fibrilas de celulose agregadas (STAMM, 1964). As fibras celulósicas estão organizadas em uma estrutura hierárquica, onde

as fibrilas elementares (microfibrilas), em escala nanométrica e formadas por cadeias de celulose, são envoltas por unidades maiores denominadas microfibrilas, como mostrado na Figura 2 (KLEMM et al., 2005; LAVOINE et al., 2012).

FIGURA 2. Estrutura de uma fibra celulósica com ênfase nas microfibrilas e cadeia celulósica (LAVOINE et al., 2012).

Dentro das microfibrilas existem regiões onde as cadeias de celulose são dispostas em uma estrutura altamente ordenada (cristalitos) intercaladas com regiões que são desordenadas (amorfas). Nas regiões cristalinas as redes de interações inter- e intra- moleculares e as orientações moleculares podem variar, dando origem a polimorfos ou alomorfos de celulose (MOON et al., 2011; HABIBI et al., 2010).

Existem quatro diferentes polimorfos de celulose: celulose I, II, III e IV. A celulose I é a celulose nativa, a forma encontrada na natureza e existe em dois alomorfos I_{α} e I_{β} . A celulose II ou celulose regenerada emerge após a recristalização ou mercerização com hidróxido de sódio aquoso. Esta é a forma cristalina mais estável (AULIN, 2009; SIQUEIRA et al., 2010). A maior diferença entre estas duas formas de celulose está na disposição de seus átomos: a celulose II tem empacotamento antiparalelo, enquanto as cadeias da celulose I ocorrem na direção paralela (AULIN, 2009). As celulosas III_I e III_{II} são obtidas através do tratamento com amônia das celulosas I e II, respectivamente e a celulose IV é produzida com a modificação da celulose III (LAVOINE et al., 2012).

2.2 BAMBU

É crescente o interesse na utilização de matéria-prima fibrosa derivada de materiais lignocelulósicos, tais como plantas anuais e resíduos agroindustriais, para produção de polpa celulósica. A preocupação ambiental, a disponibilidade incerta de madeira e a abundância de outras fontes de fibras vegetais no mundo justificam pesquisas por fontes alternativas de fibras. As fontes lignocelulósicos de não madeira mais utilizadas para produção de celulose estão assim distribuídas: 44% palha, 18% bagaço de cana-de-açúcar, 14% junco, 13% bambu e 11% outros (SRIDACH, 2010).

O bambu é o maior produto florestal de origem não madeira com potencial para substituição da madeira. Esse recurso é encontrado em todas as regiões do mundo e é utilizado como matéria-prima em habitação, artesanato, produção de celulose e papel, painéis, pisos, forros, tecidos, petróleo, gás e carvão. Um estudo sobre bambu foi desenvolvido em 2007 pela FAO e pela Rede Internacional para Bambu e Ratan (INBAR) com o objetivo de proporcionar um primeiro acesso de avaliação abrangente dos recursos de bambu no mundo. Este estudo indicou que 16 países da Ásia relataram o total de 24 milhões de ha de bambu. Cinco países africanos relataram 2,8 milhões de ha e foi estimado que em 10 países da América Latina haja mais de 10 milhões de ha de recursos de bambu, totalizando cerca de 37 milhões de ha de bambu no mundo ou 1% da área florestal global (LOBOVIKOV et al., 2007).

Segundo Correia et al. (2015), o bambu tem potencial para utilização como matéria-prima para produção de polpa celulósica, já que possui rendimento de 51% e características físicas e mecânicas similares a outras fibras utilizadas como reforço. Alguns estudos relatam o uso do bambu para produção de polpa celulósica e posterior utilização como reforço de polímeros e

materiais cimentícios (COUTTS; NI, 1995; LIMA et al., 2008; OKUBO et al., 2009; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011; PHONG et al., 2013; CORREIA et al., 2014).

2.3 POLPA CELULÓSICA

Polpa celulósica é a matéria-prima mais importante para o processamento da celulose. É utilizada industrialmente para produção de papel, e considerada como material promissor para utilização também como reforço de materiais poliméricos, cerâmicos e cimentícios (ALEMDAR; SAIN, 2008; SUNDAR et al., 2010).

Polpação consiste na individualização das fibras celulósicas, normalmente produzidas a partir de madeira, mas pode também ser obtida utilizando-se outras matérias-primas lignocelulósicas. A polpação é a técnica mais importante para a conversão dos materiais lignocelulósicos e tem como objetivo principal a obtenção da celulose. Para a utilização eficiente dos materiais lignocelulósicos é necessária a separação de seus componentes macromoleculares. Os processos de separação dos componentes de materiais lignocelulósicos podem ser físicos, químicos, biotecnológicos ou uma combinação de todos eles, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto (CLARK et al., 1989; CÁPEK-MÉNARD et al., 1992; KOKTA; AHMED, 1992; ABDUL KHALIL et al., 2012).

A polpa celulósica pode ser obtida por meio de dois processos, o mecânico e o químico. No processo mecânico as fibras são passadas entre rolos ou cilindros na presença de água para desfibrilação. No processo químico ocorre o cozimento da matéria-prima com reagentes químicos apropriados em solução aquosa a elevada temperatura e pressão. O objetivo é a degradação e a dissolução das moléculas de lignina por reagentes químicos, resultando em fibras individuais constituídas de celulose e hemicelulose. De toda a polpa produzida no mundo cerca de 3/4 é pelo processo químico (HENRIKSSON; TEERI, 2009).

Em compósitos cimentícios as polpas celulósicas são utilizadas como reforço na escala micrométrica e também para favorecer o empacotamento com as partículas constituintes da matriz. Na produção industrial do fibrocimento pelo processo Hatscheck a polpa é utilizada para formação de uma espécie de rede para reter as partículas de cimento durante a etapa de drenagem da água durante o processamento do fibrocimento.

A vantagem da utilização de polpa celulósica como reforço de matrizes poliméricas, é que a remoção parcial da lignina da parede celular das fibras contribui para o rompimento das ligações de hidrogênio, aumentando a rugosidade da superfície da fibra e, por consequência, a capacidade de adesão fibra/matriz (FARUK et al., 2012).

2.3.1 Polpação organossolve

O processo organossolve é um método de polpação não convencional e alternativo à polpação Kraft e ao processo sulfito, que são os métodos industriais de produção de polpa celulósica.

No processo organossolve são utilizados reagentes orgânicos (etanol, metanol, ácido acético, por exemplo), geralmente associados à água, na proporção de 10 a 50% (em volume) e submetidos a altas temperaturas (185 – 210°C) que solubilizam a lignina. Neste processo não há necessidade da adição de ácido como catalisador, já que os ácidos orgânicos liberados da biomassa agem como catalisadores para ruptura das ligações lignina-carboidratos complexos (DUFF; MURRAY, 1996).

O processo organossolve é considerado uma boa alternativa para produção de polpas com alto rendimento e boas propriedades mecânicas a partir de fibras de madeira, de fibras não-madeira e resíduos agroindustriais, tais como eucalipto, bambu, palha de trigo e de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e juta (XU et al., 2007). Em trabalho desenvolvido por González et

al. (2008), os autores compararam os processos soda e organossolve para produção de polpa de palha de arroz e os resultados comprovaram o maior rendimento, menor quantidade de metais e melhor potencial da polpa organossolve para posterior refino.

O processo organossolve possui vantagens econômicas específicas e ambientais em relação aos processos industriais convencionais, uma vez que a utilização de solventes orgânicos (etanol, por exemplo) permite a operação de plantas menores e mais compactas, proporciona a recuperação dos solventes por destilação. Outra vantagem é que no processo organossolve não há emissão de gás enxofre à atmosfera, o que ocorre na operação das plantas industriais. Além disso, mediante a utilização do processo organossolve é possível produzir polpas com alto rendimento para o mesmo número kappa em relação às polpas convencionais e a lignina removida pode ser recuperada (SRIDACH, 2010; RUIZ et al., 2011; LI et al., 2012). A lignina recuperada pode ser queimada para geração de energia ou industrializada como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, etc (GONÇALVES; BENAR, 2001).

Dentre os solventes orgânicos utilizados na polpação organossolve o etanol é considerado o mais adequado, devido a sua alta efetividade na deslignificação, baixo custo e baixo ponto de ebulição, o que facilita sua recuperação por destilação simples (KLEINERT, 1974). A dissolução da lignina pelo processo organossolve ocorre mediante a hidrólise de ligações do tipo éter da macromolécula de lignina. Além disso, pode haver quebra de ligações éter entre os carboidratos e átomos de carbono α das cadeias laterais de lignina (McDONOUGH, 1993). A ruptura do complexo lignina-carboidrato ocorre devido a presença de catalisadores ácidos liberados na reação (DUFF; MURRAY, 1996).

2.4 NANOFIBRAS

As nanofibras celulósicas estão inseridas em uma rede estruturada em multicamadas de hemicelulose e lignina, e, para a obtenção das nanofibras inseridas nessas ligações, são necessários tratamentos químicos ou mecânicos.

Dentre os métodos citados na literatura, estão o tratamento químico por hidrólise ácida para obtenção de celulose cristalina e os tratamentos mecânicos, tais como homogeneização sob alta pressão, microfluidizador, *grinding*, ultrasonificação e moagem úmida (EICHHORN et al., 2010; CHAKRABORTY et al., 2005; TANIGUCHI; OKAMURA, 1998; ALEMDAR; SAIN, 2008; SREEKUMAR; SAIN, 2006; ZHAO et al., 2007; LIIMATAINENA et al., 2011).

Utilizando-se o processo de hidrólise ácida, em condições controladas, ocorre a remoção da parte amorfa, situada ao redor das microfibrilas de celulose, mantendo os cristalitos intactos. Na hidrólise ácida, ocorre a individualização das fibrilas celulósicas resultando em uma suspensão coloidal de nanocristais de celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008).

A Figura 3 esquematiza três métodos distintos de desintegração de fibras celulósicas da escala macro para a nanoescala. O método 1 consiste na hidrólise, com ácidos fortes produzindo uma suspensão coloidal de agregados de alta cristalinidade e baixa razão de aspecto dos agregados fibrilares. O método 2 mostra a celulose nanofibrilada, em que ocorre a desintegração por aplicação de altas forças de cisalhamento. O método 3 utiliza hidrólise enzimática com predominância de fibrilas de celulose tipo I (cerca de 5 nm de espessura) e agregados fibrilares (cerca de 10 - 20 nm de espessura).

FIGURA 3. Esquema de produção de nanofibras celulósicas por processos de hidrólise ácida, enzimática e processo mecânico (adaptado de PÄÄKO et al., 2007).

2.5 CELULOSE NANOFIBRILADA

A produção de celulose nanofibrilada para obtenção de fibras na nanoescala requer intensivo tratamento mecânico de fibrilação, em que grande parte da fase amorfa é mantida. Dependendo da espécie da planta, o diâmetro da celulose nanofibrilada varia de 10 – 100 nm e o comprimento sem manter em escala micrométrica. Dependendo da matéria-prima e da técnica de fibrilação, o grau de polimerização, a morfologia e a razão de aspecto das nanofibras variam bastante (SVAGAN et al., 2008; ALILA et al., 2013).

Este tratamento mecânico provoca alterações irreversíveis nas fibras, aumentando o seu potencial de ligação por modificação da morfologia e do tamanho das fibras. A celulose nanofibrilada pode ser produzida sem a utilização de etapas de degradação química (KAMEL, 2007; GARDNER et al., 2008).

A celulose nanofibrilada é um nanomaterial natural produzido a partir do isolamento da parede celular de materiais lignocelulósicos utilizando-se força de cisalhamento sem a necessidade de químicos, como na hidrólise ácida. Como consequência da escala nano, da alta área de superfície e da alta razão de aspecto, a celulose nanofibrilada é um potencial material de reforço, com a vantagem adicional de ser derivada de recurso renovável, biodegradável e biocompatível (HASSAN et al., 2012).

Os métodos de produção de celulose nanofibrilada foram anteriormente relatados por Herrick et al. (1983) e por Turbak et al. (1983). Segundo esses autores, o princípio desses métodos consistia na passagem de uma suspensão diluída de polpa celulósica de madeira ao longo de um homogeneizador mecânico, onde uma queda de pressão facilitava a nanofibrilação. A celulose nanofibrilada já é um produto comercial disponibilizado por algumas empresas e outras organizações, por exemplo, a Daicel Polymer Ltd., no Japão, a J. Rettenmaier & Söhne GMBH + CO.KG, na Alemanha e a Innventia AB na Suécia (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Para a produção de celulose nanofibrilada comercial, normalmente é utilizado o método mecânico, que consiste no refino e em etapas de homogeneização de alta pressão (NAKAGAITO; YANO, 2004; PÄÄKKO et al., 2007; STENSTAD et al., 2008). Usando um refinador de disco, a suspensão diluída de fibras é forçada através de um espaço entre os discos do rotor e do estator.

O princípio do método *homogenizer* é a passagem de uma suspensão de polpa celulósica em água através de um homogeneizador mecânico, onde uma alta queda de pressão promove a nanofibrilação. Durante a homogeneização a suspensão é bombeada a alta pressão e a alimentação é feita por meio de um conjunto de válvula com mola. Como esta válvula abre e fecha em alta velocidade, as fibras ficam sujeitas a uma grande queda de pressão e forças de cisalhamento são aplicadas. Esta combinação de forças promove um elevado grau de

nanofibrilação, o que resulta na produção da celulose nanofibrilada (SIRÓ; PLACKETT, 2010). Já no método *microfluidizer* a polpa é forçada através de câmaras finas em forma de Z sob elevada pressão (206 MPa). Como consequência, a celulose nanofibrilada produzida é mais uniforme e com menores diâmetros em relação ao método *homogeneizer* (SIQUEIRA et al., 2010).

Segundo Spence (2011), a celulose nanofibrilada produzida por *microfluidizer* resulta em filmes significativamente mais resistentes do que a produzida pelos processos *grinding* e *homogeneizer* requerem menos energia para obtenção dessas propriedades. No entanto, o processo por *grinding* tem a vantagem da não necessidade de pré-tratamento químico das fibras curtas antes da fibrilação, o que é necessário nos outros processos.

A Figura 4 apresenta os equipamentos *homogenizer*, *microfluidizer* e *grinder* utilizado para a produção da celulose nanofibrilada, pelos três diferentes métodos mencionados anteriormente.

FIGURA 4. Equipamentos utilizados para a produção de celulose nanofibrilada (adaptado de Lavoine et al., 2012).

2.6 GRINDING

O *grinding* é o processo de fibrilação que utiliza o equipamento *ultrafine grinder*. O *grinder* opera com dois discos, sendo um em modo de rotação e o outro em modo estático, com uma

abertura ajustável entre estes discos. É nesta abertura que ocorre a fibrilação do material, entre os discos estático e rotacionado (ABE et al., 2007).

O mecanismo de fibrilação pelo método *grinding* ocorre na estrutura da parede celular, que é formada por nanofibras estruturadas em multicamadas e ligações de hidrogênio, que são decompostas pela aplicação de força de cisalhamento geradas pelos discos de moagem do *grinder* em repetidos ciclos, produzindo fibras em escala nanométrica, a partir da polpa celulósica (IWAMOTO et al., 2007).

A principal vantagem da nanofibrilação pelo *grinder* é que o pré-tratamento mecânico, para encurtamento das fibras, requerido na utilização de outras técnicas de nanofibrilação não é requerido pelo *grinding* (SPENCE et al., 2011). Outra vantagem é que a nanofibrilação por *grinding* tem potencial para utilização em escala comercial (WANG et al., 2012).

3 OBJETIVO

O objetivo deste capítulo foi produzir e comparar a polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada para obtenção de celulose nanofibrilada pelo método *grinding*. A seguir, avaliar o efeito do branqueamento da polpa e dos ciclos de nanofibrilação na capacidade de reforço para aplicação em compósitos cimentícios.

4 METODOLOGIA

4.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA POLPA ORGANOSSOLVE DE BAMBU NÃO-BRANQUEADA E BRANQUEADA

4.1.1 Obtenção e caracterização dos cavacos de bambu

Foram cortados colmos de bambu, espécie *Bambusa tuldooides*, obtidos no Campus Administrativo de Pirassununga, da Universidade de São Paulo. Os colmos tinham idade estimada de um ano, a estimativa foi possível utilizando-se o método visual citado por López (2003), que consiste em observar a quantidade de ramificações presentes no colmo, bem como a coloração verde escuro. A densidade básica média dos colmos era de $0,52 \text{ g.cm}^{-3}$, de acordo com Correia et al. (2015).

Os colmos foram secos em estufa a 60°C por 48 h e fragmentados em picador de madeira modelo MA 680 da marca Marconi. Os cavacos picados tinham dimensões médias de 26 mm de comprimento e 2 mm de espessura, determinadas segundo metodologia utilizada por Correia et al. (2015).

Os cavacos picados (fibras) foram submetidos à caracterização química, onde foram determinados os teores de extrativos (TAPPI T 204 cm, 1997), lignina Klason (TAPPI T 222 om, 1998), holocelulose (TAPPI T 19 m, 1954), celulose e hemicelulose presentes nas fibras de bambu, segundo metodologia adotada por Moraes et al., (2010).

4.1.2 Produção e branqueamento da polpa organossolve de bambu

A polpa foi produzida pelo processo de polpação organossolve, no Laboratório de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos – USP. As condições de polpação foram baseadas em Joaquim et al. (2009) e Correia et al. (2015), e encontram-se listadas na Tabela 2.

TABELA 2. Parâmetros e condições usadas na polpação organossolve

Parâmetros	Condições
Quantidade de cavacos (g)	12
Relação cavacos/solvente (massa:volume)	1:10
Relação etanol/água (volume:volume)	1:1
Temperaturas de reação ($^{\circ}\text{C}$)	190
Tempo de reação (h)	2

A polpação foi feita em reator da marca PARR, com capacidade de 7 L. Por batelada, foram colocados 500 g de cavacos secos e 5 L de solução (etanol/água). Para a temperatura de 190 °C, a pressão máxima chegou a 2068 kPa. Após o período de 2 h, o reator foi resfriado em banho de gelo e as fibras foram desfibradas em desfibrador em solução de NaOH a 1% de concentração. Após serem desfibriladas a polpa foi lavada com água destilada até pH neutro.

A polpa organossolve foi submetida ao processo de branqueamento químico para remoção adicional dos constituintes não celulósicos (lignina e hemicelulose, principalmente) remanescentes na polpa após o processo de polpação. Foi feito o branqueamento da polpa organossolve de bambu com clorito de sódio. O processo foi baseado em trabalho desenvolvido por Ruzene et al. (2007) e Siqueira et al. (2013), nos quais os autores usaram fibras de bagaço de cana-de-açúcar. Para cada 10 g de polpa seca foram utilizados 333 mL de água destilada e a mistura aquecida até 70 ± 5 °C. Após o equilíbrio térmico foram adicionados 3,4 mL de ácido acético glacial e 8,4 g de clorito de sódio, a mistura foi mantida sob agitação por 60 min. Em seguida, a mistura foi resfriada em banho de gelo até 10 °C. A polpa branqueada foi filtrada, lavada com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro (cerca de 1 L de água).

4.1.3 Determinação da composição química das polpas

Foram determinados os teores de extrativos (TAPPI T 204 cm, 1997), lignina Klason (TAPPI T 222 om, 1998), holocelulose (TAPPI T 19 m, 1954), celulose e hemicelulose presentes nas fibras de bambu, segundo metodologia adotada por Morais et al., (2010).

4.2 OBTENÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA

A nanofibrilação foi feita a partir da polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada com a finalidade de estudo da influência do processo *grinding* nas polpas para as duas condições mencionadas e posterior utilização como nanoreforço de materiais cimentícios.

As condições de nanofibrilação pelo processo *grinding* foram previamente estudadas e ajustadas durante estágio realizado no “Centre for Biocomposites and Biomaterials Processing” da Faculty of Forestry - University of Toronto, no Canadá, sob a supervisão do Prof. Dr. Mohini Sain.

As polpas organossolve não-branqueada e branqueada, nunca secas, foram nanofibriladas a partir de uma suspensão água deionizada + polpa, com consistência de 2%, utilizando-se o Supermasscolloider Mini, modelo MKCA 6-2, contendo discos de óxido de alumínio (Al_2O_3) modelo MKGA 6-80#, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japão, com motor a 1700 rpm, no Laboratório de Construções e Ambiência do Departamento de Engenharia de Biossistemas da FZEA-USP. Os dois discos de moagem foram posicionados um sobre o outro, visto que o disco inferior estava em rotação e o superior estático.

A alimentação de polpa nos discos de moagem é de forma gravitacional. Após a alimentação de polpa no *grinder*, fez-se o ajuste da distância entre os dois discos para posição negativa de -100 μm a partir da posição zero. A posição de movimentação zero foi determinada como a correta posição de contato entre os dois discos de moagem antes do carregamento da polpa no *grinder*. Devido à presença de polpa não existiu contato direto entre os dois discos, mesmo com a configuração para posição negativa dos discos (WANG et al., 2012). A Figura 5 ilustra

o *grinder* com detalhes da alimentação de polpa (a) e do posicionamento do disco inferior (em rotação) de moagem (b).

FIGURA 5. (a) *Grinder* (Supermasscolloider Mini MKCA 6-2, Masuko Sangyo Co.) com detalhe da alimentação de polpa e (b) posicionamento do disco inferior (em rotação) de moagem (MKGA 6-80 #).

As suspensões de polpa não-branqueada + água e de polpa branqueada + água foram passadas no *grinder* 5, 10, 15 e 20 vezes (Figura 6), uma vez que com o aumento dos ciclos (passagens) da suspensão pelo *grinder*, ocorre a redução das dimensões da celulose nanofibrilada (IWAMOTO et al., 2007). A cada conjunto de ciclos foram retiradas amostras da celulose nanofibrilada para caracterização.

FIGURA 6. Celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada.

4.2.1 Consumo de energia durante a nanofibrilação

A energia requerida durante a nanofibrilação por *grinding* foi determinada considerando-se a amperagem máxima utilizada, a tensão do equipamento e o tempo de nanofibrilação por kg de material nanofibrilado com 2% de consistência. O consumo de energia foi calculado a partir da eq. 1.

$$\text{Energia} = \text{Tensão (V)} * \text{Corrente (A)} * \text{Tempo de nanofibrilação (h)} \quad (1)$$

4.2.2 Caracterização da celulose nanofibrilada

4.2.2.1 Índice de Cristalinidade por Difração de Raios X (DRX)

A técnica por DRX foi utilizada para observação da influência do branqueamento e do aumento dos ciclos de nanofibrilação da celulose nanofibrilada, uma vez a cristalinidade interfere nas ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose (IWAMOTO et al., 2007; SIXTA, 2008; GHAREHKHANI et al., 2015).

Os índices de cristalinidade das polpas não-branqueada e branqueada e da celulose nanofibrilada após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação foram determinados por meio da técnica de Difração de Raios X, utilizando-se o difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex 600, com radiação Cu-K α . A potência gerada foi de 40 kV com corrente de 15 mA. O intervalo de varredura foi de 10° – 40° (2 Θ) com velocidade de varredura de 2°/min.

O índice de cristalinidade (CrI) foi determinado pelo método empírico descrito por Segal et al. (1947) de acordo com a eq. (2).

$$CrI = 100 \times \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \quad (2)$$

Onde, I_{002} é o valor da intensidade no plano (002) correspondendo às reflexões $22^\circ - 23^\circ$ (2θ), e I_{am} , intensidade de difração correspondente a $18^\circ - 19^\circ$ (2θ). Os valores foram obtidos diretamente do difratograma DRX (BROWNING, 1967; ZERONIAN; BUSCHLE-DILLER, 1992).

4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (MEVT)

Para caracterização morfológica da celulose nanofibrilada, tais como largura e estado de agregação das fibras, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão segundo metodologia adotada por Iwamoto et al. (2009). Uma gota de uma suspensão de nanofibras com concentração de 0,002% foi depositada em suportes recobertos com filme de carbono, 400 mesh e espessura aproximada de 3 nm, da marca Ted Pella. O excesso de líquido foi absorvido utilizando-se filtro de papel. As nanofibras depositadas nos suportes foram observadas com o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Magellan 400L, operado no modo Transmissão a 15 kV, no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus de São Carlos.

A média dos diâmetros de 150 fibras por amostra de celulose nanofibrilada foi determinada a partir das imagens, utilizando-se o software livre Image J. A escala do software foi calibrada usando a barra de escala das micrografias.

4.2.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As determinações do módulo de elasticidade, da adesão e da deformação da celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofbrilação foram realizadas por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) em um microscópio Dimension Icon[®], do Instituto de Física de São Carlos/USP, operado na categoria Mechanical Properties e no modo PeakForce QNM (Quantitative Nanomechanical Property Mapping) em ar. Este modo permite o mapeamento nanomecânico quantitativo das propriedades dos materiais, incluindo módulo de elasticidade e adesão da amostra.

Uma gota de 5 µL de uma suspensão de celulose nanofibrilada em água deionizada, com concentração de 0,002%, foi depositada em substrato de mica, que é comumente utilizado pelo seu caráter hidrofílico e também por ser atômicamente plano, além de propiciar redução de custos e de tempo no preparo de amostras para análise de AFM (FERREIRA; YAMANAKA, 2006). Os substratos de mica com as amostras foram acondicionados no AFM, um por vez, e a análise da celulose nanofibrilada foi feita pela varredura de diversos pontos com o cantilever e a ponteira, à temperatura de 22 °C e umidade relativa de 55%.

A análise foi realizada com uma ponteira de silício montada em um cantilever também de silício com constante de mola de 40 N/m, amplitude de vibração igual a 22,4 nm, taxa de escaneamento de 1 Hz. O formato da ponteira utilizada era de base triangular, geometria simétrica de rotação, raio nominal de 5 nm e raio máximo de 12 nm.

A deflexão do cantilever à força máxima levou ao mapeamento da topografia. O módulo de elasticidade foi extraído a partir do declive da curva de retração perto da separação em zero, e a força de adesão foi obtida através da força mínima na curva de retração, influenciada pela interação entre a ponteira e a amostra como mostrado na Figura 7 (CRANSTON et al., 2011).

FIGURA 7. Curva força-separação para cálculo do módulo de elasticidade e capacidade de adesão da celulose nanofibrilada (adaptado de PAKZAD et al., 2012).

O gráfico mostra que em (A) existe pouca ou nenhuma força na ponteira. À medida que o afastamento diminui a ponteira é puxada para baixo (B) por forças atrativas, tais como van der Waals, capilares ou eletrostáticas até tocar na superfície da amostra (afastamento = 0). Em (C) a ponteira é empurrada para o interior da amostra até a força máxima ser atingida. Em (D) a ponteira é puxada para cima mantendo a força decrescente até um valor mínimo, onde a ponteira retorna à superfície da amostra. Após este ponto a ponteira retorna à posição inicial (E) (PAKZAD et al., 2012).

Na parte esquerda da curva apresentada na Figura 6, o traço azul representa o carregamento da força e o traço vermelho representa o descarregamento da força. A linha tracejada no descarregamento é usada para calcular o módulo de elasticidade Derjaguin-Muller-Toropov (DMT modulus). O lado direito da curva apresenta as interações entre a ponteira e a amostra durante cada contato (PAKZAD et al., 2012).

As imagens foram analisadas utilizando-se o software NanoScope Analysis (Bruker), versão 1,40. Para cada amostra de celulose nanofibrilada foram selecionadas 30 imagens com áreas

diferentes, a saber: 10 áreas de $0,06 \mu\text{m}^2$, com 576 pontos analisados por imagem; 10 áreas de $0,05 \mu\text{m}^2$, com 5184 pontos; e 10 áreas de 625 nm^2 , com 1936 pontos analisados. Assim, no total, 76960 pontos foram ensaiados para o cálculo da média da adesão e do módulo de elasticidade de cada amostra de celulose nanofibrilada.

Os valores do módulo de elasticidade e da adesão da celulose nanofibrilada foram obtidos a partir do modelo Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) de acordo com a (eq. 3) (DERJAGUIN, et al., 1975; DOKUKIN; SOKOLOV, 2012).

$$F - F_{adh} = \frac{4}{3} \times E^* \sqrt{R \times (d - d_0)^3} \quad (3)$$

em que,

$F - F_{adh}$ é a força sobre o cantilever em relação à força de adesão, R é o raio da extremidade da ponteira, e $d - d_0$ é a deformação da amostra e E é o módulo de elasticidade.

4.2.3 Produção e caracterização mecânica dos filmes de celulose nanofibrilada

Foram produzidos filmes das amostras retiradas após as 5, 10, 15 e 20 passadas no *grinder* a partir da polpa não-branqueada e da polpa branqueada para verificação da capacidade de ligação entre as fibras e a influência dos ciclos de nanofibrilação e do branqueamento na capacidade de reforço da celulose nanofibrilada (GONZÁLEZ et al., 2012).

Os filmes foram produzidos de acordo com a metodologia adotada por Panthapulakkal e Sain (2012). Filmes com 0,05 mm de espessura foram produzidos por filtragem a vácuo da suspensão de celulose nanofibrilada com 0,2% de consistência (em massa). A suspensão foi agitada em misturador durante 1 min e filtrada utilizando-se uma membrana de polietersulfona hidrofílica com 90 mm de diâmetro e poros de $0,1 \mu\text{m}$, da PALL Life Science.

Após a filtragem, os filmes foram submetidos a 0,34 MPa de pressão durante 15 min para remoção do excesso de água e posteriormente foram secos em estufa a 60°C durante 24 h.

A partir dos filmes de celulose nanofibrilada foram produzidos corpos-de-prova de acordo com a norma ASTM D-638-5-IMP, para ensaio mecânico de tração. Para cada condição de nanofibrilação a partir da celulose nanofibrilada branqueada e não-branqueada produziram-se oito corpos-de-prova.

O ensaio de tração foi realizado em um texturômetro (Texture Analyser, marca Icon, modelo TA.XT2i) com célula de carga de 30 N com erro de 0,00033%. A velocidade de carregamento foi de 2,5 mm.min⁻¹ e distância entre as garras de 2,5 cm conforme trabalho desenvolvido por Panthapulakkal e Sain (2012). Para o cálculo do módulo de elasticidade considerou-se a deformação específica, através do deslocamento do atuador e do comprimento útil do corpo-de-prova. O cálculo do módulo de elasticidade foi feito a partir da parte inicial da inclinação das curvas tensão-deformação de cada corpo-de-prova ensaiado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados da caracterização química e física da polpa não-branqueada e branqueada. Apresenta também o efeito físico, mecânico e morfológico da nanofibrilação na celulose não-branqueada e branqueada e definição da melhor condição de nanofibrilação para utilização como reforço de materiais cimentícios.

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BAMBU E DAS POLPAS ORGANOSSOLVE

A Tabela 3 lista a composição química das fibras de bambu, e das polpas organossolve não-branqueada e branqueada.

TABELA 3. Caracterização química do bambu e das polpas organossolve não-branqueada e branqueada (% em massa).

Componentes	Bambu	Polpa não-branqueada	Polpa branqueada
Extrativos	9,2	1,5	0,5
Lignina	25,0	14,4	1,6
Hemicelulose	13,2	8,8	4,3
Holocelulose	72,2	84,8	94,5
Celulose	59,0	76,0	90,2

Como mostrado na Tabela 3, houve diminuição significativa dos teores de lignina do bambu após a polpação e o branqueamento, 42% na polpa não-branqueada e 94% na polpa branqueada em relação ao bambu e redução de 89% de lignina da polpa branqueada em relação à polpa não-branqueada. Houve também redução dos teores de hemicelulose, que foi de 33% para polpa não-branqueada e 67% para polpa branqueada em relação às fibras de bambu. A redução dos extrativos foi 84% para polpa não-branqueada e 95% para polpa branqueada em relação ao bambu e redução de 67% da polpa branqueada em relação à polpa não-branqueada, em razão da solubilização e da remoção desses componentes das fibras após a polpação organossolve e o branqueamento. O aumento dos teores de celulose, 22% para polpa não-branqueada e 35% para polpa branqueada, confirmam que houve a remoção dos componentes amorfos das fibras. E, em consequência disso, os teores dos componentes cristalinos são maiores nas polpas branqueada e não-branqueada em relação às fibras de bambu, o que demonstra a efetividade do método de polpação utilizado.

5.2 CONSUMO DE ENERGIA DURANTE A NANOFIBRILAÇÃO

A Tabela 4 apresenta o consumo de energia durante a nanofibrilação das polpas organossolve de bambu não-branqueada e branqueada. Os resultados mostram que houve maior consumo de energia para a nanofibrilação da polpa branqueada em comparação à polpa não-branqueada.

TABELA 4. Consumo de energia durante a nanofibrilação de polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada

Nº de ciclos	Celulose nanofibrilada não-branqueada		Celulose nanofibrilada branqueada	
	Potencia (kW.h/kg)	Energia (kJ/kg)	Potencia (kW.h/kg)	Energia (kJ/kg)
5	0,11	424,73	0,19	499,17
10	0,20	736,09	0,34	1215,49
15	0,26	937,98	0,47	1681,37
20	0,29	1046,68	0,53	1900,33

Segundo Iwamoto et al. (2008), maiores teores de hemicelulose facilitam o desprendimento das nanofibras durante a nanofibrilação da polpa, considerando-se que a hemicelulose inibe a coalescência das microfibrilas de celulose. O menor consumo de energia para nanofibrilação da polpa não-branqueada está, portanto, de acordo com o reportado pelo autores, uma vez que a polpa não-branqueada possui maior teor de hemicelulose em comparação à branqueada, conforme mostrado na Tabela 3.

O menor consumo de energia para nanofibrilação da polpa não-branqueada em comparação à branqueada é interessante, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, uma vez que se reduz o gasto com energia e o consumo de produtos químicos para o branqueamento.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE NANOFIBRILADA

5.3.1 Índice de cristalinidade por DRX

A Figura 8 apresenta os índices de cristalinidade das polpas não-branqueada e branqueada, bem como das celulosas nanofibriladas correspondentes, após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação.

FIGURA 8. Índices de cristalinidade da polpa e da celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada após os ciclos de nanofibrilação.

Os resultados confirmam que a celulose nanofibrilada apresenta as formas cristalinas e amorfas, sendo que o maior índice de cristalinidade foi da polpa branqueada (75,6%). Tais resultados são coerentes com a composição química mostrada na Tabela 3 (Seção 5.1), uma vez que o branqueamento ajuda remover a parte dos componentes amorfos da polpa, tais como lignina e hemicelulose.

A polpa branqueada, assim como a celulose nanofibrilada branqueada tem mais celulose, que é provavelmente cristalina, visto que parte do material amorfo foi extraída em relação à polpa e celulose nanofibrilada não-branqueada. As regiões cristalinas resistem ao ataque do ácido diluído utilizado no branqueamento, mas a parte amorfa é removida (FENGEL; WEGENER, 1984). Para todos os ciclos de nanofibrilação, o índice de cristalinidade da celulose branqueada foi maior do que da celulose não-branqueada, por conta da remoção parcial da lignina e da hemicelulose durante o branqueamento.

O índice de cristalinidade diminuiu após os ciclos de nanofibrilação da celulose não-branqueada e branqueada devido às forças de cisalhamento e de impacto dos discos de refino aplicadas nas fibras celulósicas durante a nanofibrilação, que causa a redução da cristalinidade

da celulose pela destruição da região cristalina (KARANDE et al., 2011; TONOLI et al., 2012).

Segundo Sixta (2008), a presença de cadeias longas e a grande quantidade de ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias, em razão da presença de grupos hidroxila, aumenta a tendência de a celulose apresentar uma estrutura cristalina. A redução do índice de cristalinidade representa a diminuição no número de ligações de hidrogênio entre as moléculas e as cadeias da celulose (IWAMOTO et al., 2007).

A redução da cristalinidade foi mais evidente a partir de 5 ciclos de nanofibrilação e após 10, 15 e 20 ciclos o índice de cristalinidade tornou-se praticamente constante. Em trabalho realizado por Iwamoto et al. (2007), não foram observadas mudanças significativas nas fibras após longos ciclos de nanofibrilação, uma vez que a cristalinidade das fibras celulósicas foi degradada no início do processo. Para 5 ciclos de nanofibrilação, o índice de cristalinidade da celulose não-branqueada reduziu 6,3% e o da celulose branqueada reduziu 10,6%, mas acima de 5 ciclos não foram registradas diferenças significativas.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 9 (A) e 9 (B) mostram que a celulose nanofibrilada exibe partes amorfas e cristalinas, e também a presença dos principais picos característicos da celulose nativa para a celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada após todos os ciclos de nanofibrilação. Os picos dos ângulos de Bragg (2θ), de $22,30^\circ$, $15,92^\circ$, $34,58^\circ$ da celulose não-branqueada, e $22,28^\circ$, $15,82^\circ$, $35,08^\circ$ da celulose branqueada indicam que a celulose manteve-se com estrutura nativa (celulose I) após o processo de nanofibrilação.

FIGURA 9. Difratomogramas da polpa e da celulose nanofibrilada não-branqueada (A) e branqueada (B) após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação.

5.3.2 Morfologia das polpas e da celulose nanofibrilada

As imagens obtidas por MEVT da polpa e da celulose nanofibrilada estão apresentadas nas Figuras 10 e 11, para celulose não-branqueada e branqueada respectivamente. As imagens mostram a modificação na superfície das fibras após a nanofibrilação. A maior diferença é observada comparando-se as imagens da polpa e da celulose nanofibrilada após 5 ciclos, mostrando que, de fato, houve a nanofibrilação, como mostrado nas Figuras 10 (A) e 10 (B) para a celulose não-branqueada e nas Figuras 11 (A) e 11 (B) para a celulose branqueada. Após 10 ciclos de nanofibrilação, não foram observadas grandes diferenças na superfície das

fibras com o aumento dos ciclos de nanofibrilação. Essa constatação está de acordo com o reportado por Lavoine et al. (2012), de que, com maiores números de ciclos não são observadas mudanças significativas na morfologia das fibras, ou seja, com 5 ciclos de nanofibrilação no *grinder*, a fibrilação da polpa foi completa.

FIGURA 10. Polpa não-branqueada (A) e celulose nanofibrilada correspondente após 5 (B), 10 (C), 15 (D) e 20 (E) ciclos de nanofibrilação.

FIGURA 11. Polpa branqueada (A) e celulose nanofibrilada correspondente após 5 (B), 10 (C), 15 (D) e 20 (E) ciclos de nanofibrilação.

A partir das micrografias, observou-se que a celulose nanofibrilada não é homogênea, haja visto os feixes de nanofibras e fibras que não foram fibriladas. Isso ocorre em decorrência da existência dos grupos hidroxila na superfície das fibras, que reagem e causam aglomeração das fibras (ZIMMERMANN et al., 2004; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Com base nas micrografias obtidas por meio do MEVT e nos resultados apresentados na Tabela 5, conclui-se que a celulose branqueada foi fibrilada na mesma extensão do que a não-branqueada durante os ciclos de nanofibrilação, e não houve diferença entre a espessura das nanofibras não-branqueadas e branqueadas, comparando-se em todos os ciclos de nanofibrilação.

TABELA 5. Espessura média e os respectivos desvios padrão da celulose não-branqueada e branqueada após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação.

Ciclos de nanofibrilação	5	10	15	20
Espessura média (nm)	Não-branqueada			
	18,2 (4,1)	16,2 (5,4)	14,0 (4,4)	11,8 (3,1)
	Branqueada			
	18,3 (4,9)	16,7 (4,7)	14,1 (4,4)	13,6 (3,8)

A distribuição de diâmetros da celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação está apresentada na Figura 12. Nesta distribuição de diâmetros observa-se que a maior frequência da celulose nanofibrilada está na faixa de 10-20 nm, o que é coerente observando-se os valores médios de espessura apresentados na Tabela 5.

FIGURA 12. Distribuição de diâmetro da celulose nanofibrilada não-branqueada (A) e branqueada (B) após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação.

5.3.3 Módulo de elasticidade e adesão da celulose nanofibrilada por AFM

A Tabela 6 apresenta os resultados médios do módulo de elasticidade e da capacidade de adesão da celulose nanofibrilada após 5, 10, 15 e 20 ciclos de nanofibrilação a partir da polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada. Os resultados médios foram obtidos a partir de 30 áreas de celulose nanofibrilada que foram selecionadas como mostrado na Figura 13 (A) e posteriormente analisadas para determinação do módulo de elasticidade e da adesão.

Os resultados contidos na Tabela 6 mostram, em especial, aos 5 ciclos de nanofibrilação a influência do grau de cristalinidade e o grau de rigidez mostrados nos resultados do módulo de elasticidade. Aos 5 ciclos a celulose branqueada possui maior valor de módulo de

elasticidade e maior cristalinidade em comparação à não-branqueada, o que indica a maior rigidez estrutural.

Acredita-se que ao longo dos ciclos de nanofibrilação ocorreu a remoção dos componentes amorfos residuais das fibras, tais como extrativos, hemicelulose e lignina. Tal constatação foi devido ao ápice da remoção ter sido aos 10 ciclos, e foi observada a inversão dos resultados onde o módulo de elasticidade da celulose não-branqueada aumentou em relação à celulose branqueada para os mesmos ciclos de nanofibrilação.

A partir dos 10 ciclos de nanofibrilação, houve uma redução de 30% no diâmetro da celulose nanofibrilada, como mostrado na Tabela 5, o que indica que o processo físico de nanofibrilação desagregou a celulose. Desta forma, destaca-se o ponto máximo do módulo de elasticidade da celulose nanofibrilada não-branqueada aos 10 ciclos de nanofibrilação.

TABELA 6. Médias e os respectivos desvios padrão do módulo de elasticidade DMT e adesão da celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada após os ciclos de nanofibrilação.

Ciclos de nanofibrilação	5	10	15	20
Módulo DMT (GPa)	Celulose não-branqueada			
	49,60 (7,99)	82,30 (15,33)	66,18 (12,61)	50,72 (7,74)
	Celulose branqueada			
	57,24 (9,36)	68,33 (11,87)	48,47 (9,31)	50,34 (10,69)
Adesão (nN)	Celulose não-branqueada			
	4,55 (1,43)	11,73 (1,80)	13,40 (2,11)	9,14 (1,82)
	Celulose branqueada			
	11,84 (2,07)	13,71 (2,42)	8,57 (1,63)	11,29 (2,33)

A capacidade de adesão mensurada por AFM reflete o movimento da ponteira, que é atraída pela superfície da amostra. Este fenômeno ocorre devido às forças secundárias atrativas existentes na região, tais como forças de van der Waals, forças de London e pontes de hidrogênio (BUTT et al., 2005).

A celulose branqueada possui maior polaridade se comparada à celulose não-branqueada, tal característica é devido o fato de a celulose branqueada possuir menor quantidade de lignina que é fortemente apolar. Com isso, aos 10 ciclos de nanofibrilação a celulose branqueada

apresenta uma maior capacidade de adesão, uma vez que suas ligações são mais fortes, como mostrado na Tabela 6.

Com o aumento da nanofibrilação de 5 para 10 ciclos acredita-se que parte dos compostos amorfos foi mecanicamente removidos. Esses compostos, lignina, hemicelulose e extrativos, possuem baixa polaridade, e isto contribuiu para o aumento da adesão, em especial para a celulose não-branqueada. Com a remoção parcial da lignina e hemicelulose durante a nanofibrilação, parte dos grupos hidroxila e carbonila, que estavam limitados pela presença desses componentes amorfos, a adesão foi melhorada devido ao aumento da polaridade do meio. Houve também um aumento para a celulose branqueada, contudo, menos intensa devido a sua polaridade.

Com 10 ciclos de nanofibrilação o módulo de elasticidade na celulose não-branqueada atingiu o ponto de máximo e observou-se uma tendência de redução com o aumento da nanofibrilação, justificada pela degradação mecânica das fibras, prejudicando a capacidade de reforço, com 15 ciclos, como já indicado, a estrutura da celulose não-branqueada foi desagregada e, em decorrência do meio aquoso, ocorreu a hidratação parcial da celulose não-branqueada, que foi responsável pelo aumento da polaridade e da capacidade de adesão, como mostrado na Tabela 6.

FIGURA 13. Microscopia de Força Atômica da celulose nanofibrilada não-branqueada após 10 ciclos de nanofibrilação, com área de nanofibras de $2,89 \mu\text{m}^2$ (A). Distribuição do módulo de elasticidade (B) e da adesão (C) ao longo de uma área de $0,05 \mu\text{m}^2$ de nanofibras.

As Figuras 13 (B) e 13 (C) mostram curvas típicas da celulose nanofibrilada por 10 ciclos produzida a partir da polpa não-branqueada. As curvas são representativas de 30 leituras do módulo de elasticidade e da capacidade de adesão e apresentam a variabilidade do módulo de elasticidade e da adesão da celulose nanofibrilada ao longo da área analisada. Nas imagens as áreas mais brilhantes correspondem a maiores forças de adesão entre a ponteira e as fibras e também regiões onde o módulo de elasticidade é maior, e as áreas mais escuras correspondem a forças mais fracas de adesão e de menor módulo de elasticidade, como constatado por Liang et al., (2014).

As áreas escuras correspondem às regiões amorfas, e as áreas brilhantes estão associadas às regiões cristalinas presentes na celulose nanofibrilada, que são comprovadas pela micrografia mostrada na Figura 13 (B), e pelo módulo de elasticidade ao longo da área analisada. As áreas mais brilhantes na micrografia são correspondentes às regiões na curva que apresentam maior módulo de elasticidade. Esta análise confirma, juntamente com a análise química apresentada na Tabela 3 (Seção 5.1) e com os resultados do índice de cristalinidade mostrados na Figura 8 (Seção 5.4.1), que a celulose nanofibrilada apresenta regiões amorfas e cristalinas.

5.3.4 Caracterização mecânica dos filmes de celulose nanofibrilada

A Tabela 7 apresenta os resultados do ensaio mecânico dos filmes de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu não-branqueada e branqueada. Os resultados mostram que os filmes produzidos a partir de polpa branqueada apresentaram maior resistência à tração e maior módulo de elasticidade. Este comportamento pode ser explicado considerando-se a composição química (Tabela 3, Seção 5.1), a cristalinidade (Figura 8, Seção 5.3.1) e a capacidade de adesão da celulose nanofibrilada branqueada comentada anteriormente na Seção 5.3.3.

A maior capacidade de adesão da celulose nanofibrilada branqueada favoreceu a formação de uma rede de fibras interconectadas e com ligações mais fortes, produzindo assim filmes com melhores propriedades mecânicas.

TABELA 7. Tensão e módulo de elasticidade de filmes de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu branqueada e não-branqueada.

Nº de ciclos	Celulose nanofibrilada não-branqueada		Celulose nanofibrilada branqueada	
	Tensão Média (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão Média (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
5	59,12 (7,06)	1,69 (0,19)	73,42 (6,76)	2,21 (0,14)
10	70,43 (8,25)	1,98 (0,16)	77,81 (12,82)	2,19 (0,12)
15	46,17 (21,79)	1,63 (0,24)	92,44 (8,17)	2,48 (0,10)
20	55,17 (21,43)	1,47 (0,59)	82,23 (6,53)	2,65 (0,17)

Há uma relação direta entre o aumento dos valores de propriedades mecânicas dos filmes de celulose nanofibrilada e o aumento limite dos ciclos de nanofibrilação, considerando que as altas forças interativas são desenvolvidas entre as fibras, devido ao aumento da área de possíveis pontos de contato por fibra, ocasionando a formação de mais pontes de hidrogênio e aumento das forças de van der Waals (YANO; NAKAHARA, 2004). Entre a celulose não-branqueada, como mostrado nos resultados mecânicos (módulo DMT) da celulose nanofibrilada por AFM, o melhor comportamento mecânico ocorreu com os 10 ciclos de nanofibrilação, o que é confirmado ao se utilizar esta celulose para produção de filmes.

Até os 10 e 15 ciclos de nanofibrilação da celulose não-branqueada e da branqueada, respectivamente, houve um aumento da resistência à tração dos filmes. Com maiores aumentos nos ciclos de nanofibrilação a resistência à tração diminuiu devido a perda da capacidade de ligação destas fibras, influenciada pela maior nanofibrilação e um possível dano e redução da capacidade de reforço das fibras.

Em trabalho desenvolvido por Iwamoto et al., (2007) os filmes de celulose nanofibrilada produzidos por um número considerado alto de ciclos de nanofibrilação (entre 15 e 30) tiveram suas propriedades mecânicas reduzidas. Segundo os autores as ligações de hidrogênio

formadas entre as fibras durante a nanofibrilação favorecem o aumento das propriedades mecânicas dos filmes de tração e módulo de elasticidade, no entanto, quando o número de ciclos de nanofibrilação é alto, ocorre a degradação mecânica das fibras devido a severidade do tratamento mecânico excessivo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresentou os resultados do efeito do branqueamento na polpa organossolve de bambu e do aumento dos ciclos de nanofibrilação nas propriedades físicas e mecânicas da celulose nanofibrilada não-branqueada e branqueada para posterior avaliação da utilização como reforço de materiais cimentícios.

O processo de branqueamento remove quase totalmente os componentes amorfos ainda presentes na polpa tornando-a mais cristalina em relação à polpa não-branqueada. A estrutura cristalina confere à celulose uma estrutura mais organizada, e maior polaridade na superfície, o que aumenta a capacidade de adesão das fibras. No entanto, a celulose não-branqueada possui, em geral, maior módulo de elasticidade e a polpa não-branqueada necessita de menor quantidade de energia para a nanofibrilação e quando utilizada sem o branqueamento ocorre também a economia de energia e de custo com o processo de produção da celulose nanofibrilada. Estes fatores tornam a celulose não-branqueada mais adequada para produção de celulose nanofibrilada e posteriormente utilização como reforço de compósitos cimentícios.

A partir da verificação da influência do aumento dos ciclos de nanofibrilação nas propriedades físicas e mecânicas da celulose nanofibrilada constatou-se que a nanofibrilação da celulose é completada com 5 ciclos, sendo suficientes para liberar as fibras, em escala nanométrica. Com ciclos de nanofibrilação (15 e 20) ocorre a degradação da estrutura da

celulose, acarretando a perda de propriedades mecânicas e da capacidade de ligação destas nanofibras, o que compromete a capacidade de reforço. Com 10 ciclos é possível produzir celulose nanofibrilada a partir da polpa não-branqueada com maior valor de módulo de elasticidade e de adesão para reforço de compósitos cimentícios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.
- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. **Biomacromolecules**, v. 8, n.10, p.3276–3278, 2007.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1664–1671, 2008.
- ALILA, S.; BESBES, I.; VILAR, M. R.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 250-259, 2013.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASMT D 638-5 IMP**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Annual Book of ASTM Satandards. ASTM Internacional, West Conshohocken, PA. 2003.
- AULIN, C. Novel oil resistant cellulosic materials. 2009. 55f. Tese de doutorado – Royal Institute of Technology. Estocolmo, 2009.
- BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. 439p.
- BUTT, H.J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, p. 1–152, 2005.
- CÁPEK-MÉNARD, E.; JOLLEZ, P.; CHONET, E.; WAYMAN, M.; DOAN, K. Pretreatment of waste paper for increased ethanol yields. **Biotechnology Letters**, v. 14,p. 985-988, 1992.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry**. Part A: Structure and Mechanisms. 5th edition. New York: Springer Science, 2007. 1203p.
- CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 102–107, 2005.
- CLARK, T.; MCDONALD, A.; SENIOR, D.; MAYERS, P. Mannase and xyl'anase treatment of softwood chemical pulps: Effects on pulp properties and bleachability. In: Kirk, T. K.; Chang, H-M., (eds). **Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture**. Stoneham: Buttenthorth-Heinemann, 1989, p. 153-168.
- CORREIA, V. C.; CURVELO, A. A. C.; MARABEZI, K.; ALMEIDA, A. E. F. S.; SAVASTANO Jr., H. Bamboo cellulosic pulp produced by etanol/water process for reinforcement applications. **Ciência Florestal**, v. 25, p. 127-135, 2015.

- CORREIA, V. C.; SANTOS, S. F.; MÁRMOL, G.; CURVELO, A. A. S.; SAVASTANO Jr., H. Potential of bamboo organosolv pulp as reinforcement element in fiber-cement. **Construction and Building Materials**, v.72, p. 65-71, 2014.
- COUTTS, R. S. P.; NI, Y. Autoclaved Bamboo Pulp Fibre Reinforced Cement. **Cement & Concrete Composites**, v. 17, p. 99-106, 1995.
- CRANSTON, E. D.; EITA, M.; JOHANSSON, E.; NETRVAL, J.; SALAJKOVÁ, M.; ARWIN, H.; WAGBERG, L. Determination of Young's modulus for nanofibrillated cellulose multilayer thin films using buckling mechanics. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 961-969, 2011.
- DANIEL, G. Wood and fibre morphology. In: Ek, M.; Gekkerstedt, G.; Henriksson, G. (eds). **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009, p. 55-70.
- DERJAGUIN, B. V.; MULLER, V. M.; TOPOROV, Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. **Journal of Colloid Interface Science**, v.53, p. 314-326, 1975.
- DOKUKIN, M.; SOKOLOV, I. On quantitative mapping of elastic modulus of soft materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM modes. **Langmuir**, v. 28, p. 16060-16071, 2012.
- DUFF, S. J. B.; MURRAY, W.D. Bioconversion of forest products industry waste cellulosic to fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, v.55, p. 1-33, 1996.
- EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. et al.,. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- FAO STATISTICAL YEARBOOK 2013. World food and agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma, 2013, 289p.
- FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552-1596, 2012.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter Publisher. New York, 1989. 613 p.
- FERREIRA, A. A. P.; YAHANAKA, H. Microscopia de Força Atômica aplicada em imunoensaios. **Química Nova**, v. 29, n. 01, p. 137-142, 2006.
- GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R.; SAMIR, M. A. S. A. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, p.545-567, 2008.
- GHAREHKHANI, S.; SADEGHINEJHAD, E.; KAZI, S.N.; YARMAND, H.; BADARUDIN, A.; SAFAEI, M. R.; ZUBIR, M. N. M. Basic effects of pulp refining on fibre properties – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 785-803, 2015.
- GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, v.79, p.103-111, 2001.

GONZÁLEZ, I.; BOUFI, S.; PÈLACH, M. A.; ALCALÀ, M.; VILASECA, F.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. **BioResources**, v. 7, p. 5167-5180, 2012.

GONZÁLEZ, M.; CANTÓN, L.; RODRÍGUEZ, A.; LABIDI, J. Effect of organosolv and soda pulping processes on the metals content of non-woody pulps. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6621-6625, 2008.

HAAFIZ, M. K. M.; EICHHORN, S. J.; HASSAN, A.; JAWAID, M. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 628-634, 2013.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry selfassembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HASSAN, M. L.; MATHEW, A. P.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N.; OKSMAN, K. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Science Technology**, v. 46, p. 193-205, 2012.

HENRIKSSON, G.; TEERI, T. Biotechnology in the forest industry. In: Ek, M.; Gekkerstedt, G.; Henriksson, G. (eds). **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009, p. 273-300.

HERRICK, F.W.; CASEBIER, R.L.; HAMILTON, J.K.; SANDBERG, K.R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia**, v. 37, p.797-813, 1983.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicellulose on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022-1026, 2008.

IWAMOTO, S.; KAI, W. H.; ISOGAI, A.; IWATA, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2571-2576, 2009.

JOAQUIM, A. P.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO Jr., H. Sisal organosolv pulp as reinforcement for cement based composites. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 305-314, 2009.

JOHN, M. J., ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, p. 187-207, 2008.

JONOOBI, M.; HARUN, J.; SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAN, K. Chemical composition, crystallinity and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, p. 626-639, 2009.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546-575, 2007.

KARANDE, V.; BHARIMALLA, A.; HADGE, G.; MHASKE, S.; VIGNESHWARAN, N. Nanofibrillation of cotton fibers by disc refiner and its characterization. **Fibers and Polymers**, v. 12, p. 399-404, 2011.

KLEINERT, T. N. Organosolv pulping with aqueous alcohol. **Tappi Journal**, v.57, p. 99-102, 1974.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOKTA, B. V.; AHMED, A. Feasibility of explosion pulping of bagasse. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 26, p. 107-123, 1992.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 94–99, 2009.

LI, M.; SUN, S.; XU, F.; SUN, R. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachys acuta*): comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 80–89, 2012.

LIANG, K.; SHI, S. Q.; WANG, G. Effect of Impregnated Inorganic Nanoparticles on the Properties of the Kenaf Bast Fibers. **Fibers**, v. 2, p. 242-254, 2014.

LIMA, H.; WILLRICH, F.; BARBOSA, N.; ROSA, M.; CUNHA, B. Durability analysis of bamboo as concrete reinforcement. **Materials and Structures**, v. 41, p. 981-989, 2008.

LIIMATAINENA, H.; SIRVIÖ, J.; HAAPALAA, A.; HORMIB, O.; NIINIMÄKIA, J. Characterization of highly accessible cellulose microfibrils generated by wet stirred media milling. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 2005–2010, 2011.

LIU, C-F.; SUN, R-C. Cellulose. In: SUN, R-C. (Eds). **Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extratives, Lignins, Hemicellulose and Cellulose**. Oxford: Elsevier, 2010, 300p.

LOBOVIKOV, M.; PAUDEL, S.; PIAZZA, M.; REN, H.; WU, J. **Non-wood forest products 18. World bamboo resources: A thematic study prepared in the framework of the Global Forest Resources Assessment**. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, 2007.

LÓPEZ, O. H. **Bamboo the gift of the gods**. Bogotá: Oscar Hidalgo López. 2003. 553p.

- McDONOUGH, T. J. The Chemistry of Organosolv delignification. **Tappi Journal**, v. 76, p. 186-193, 1993.
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941 – 3994, 2011.
- MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 435-448, 2005.
- MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. Documentos, Embrapa. v. 236, p.58, 2010.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 78, p. 547-552, 2004.
- OKUBO, K.; FUJII, T.; THOSTENSON, E. T. Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. **Composites: Part A**, v. 40, p. 469-475, 2009.
- PÄÄKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1934-1941, 2007.
- PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. **Construction Building Materials**, v. 25, p. 575-581, 2011.
- PAKZAD, A.; SIMONSEN, J.; YASSAR, R. S. Gradient of nanomaterial properties in the interphase of cellulose nanocrystal. **Composite Science Technology**, v. 72, p. 314-319, 2012.
- PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and characterization of cellulose nanofibril films from wood fibre and their thermoplastic polycarbonate composites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, p. 6 pages, 2012.
- PHONG, N. T.; GABR, M. H.; OKUBO, K.; CHUONG, B.; FUJII, T. Enhancement of mechanical properties of carbon fabric/epoxy composites using micro/nano-sized bamboo fibrils. **Materials and Design**, v. 47, p. 624-632, 2013.
- RUIZ, H. A.; RUZENE, D. S.; SILVA, D. P.; SILVA, F. F. M.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Development and characterization of an environmentally friendly process sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for wheat straw delignification. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.164, p. 629–641, 2011.
- RUZENE, D. S.; GONÇALVES, A. R.; TEIXEIRA, J. A.; AMORIM, M. T. P. Carboxymethylcellulose obtained by ethanol/water organosolv process under acid conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v, 136-140, p. 543-582, 2007.

SILVERSTEIN, R. M. KIEMLE, D. J. BRYCE, D. L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2005. 512p.

SIQUEIRA, G.; VÁRNAI, A.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. **Applied Energy**, v. 102, p. 399-402, 2013.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymer**, v. 2, p. 728–765, 2010.

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

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2008. 1352p.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C.B. **Organic Chemistry**. 7th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000. 1344p.

SPENCE, K. L. **Processing and properties of microfibrillated cellulose**. 2011. 269 f. Tese (PhD in Philosophy) – Department of Forest Biomaterials, North Carolina State University, Raleigh. North Carolina. 2011.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v. 18, p. 1097-1111, 2011.

SREEKUMAR, J.; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils an enzymatic approach. **BioResources**, v. 1, n. 1, p. 1–5, 2006.

SRIDACH W. The environmentally benign pulping process of non-wood fibers. **Journal of Science and Technology**, v. 17, p. 105–123, 2010.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science**. Ronald Press. New York, 549pp, 1964.

STENSTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 15, p. 35-45, 2008.

SUNDAR, S. T.; SAIN, M. M.; OKSMAN, K. Characterization of microcrystalline cellulose and cellulose long fiber modified by iron salt. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 35-43, 2010.

SVAGAN, A.J.; SAMIR, M.A.S.A.; BERGLUND, L.A. Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. **Advanced Materials**, v. 20, p.1263–1269, 2008.

TANIGUCHI, T.; OKAMURA, K. New films produced from microfibrillated natural fibres. **Polymer International**, v. 47, n. 3, p. 291–294, 1998.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. **Tappi Test Methods, T 222 om-98**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Tappi Press: Atlanta (1998).

_____. **Tappi Useful method T 19 m-54**: Holocellulose in Wood. Atlanta, GA, USA, 1954.

_____. **Tappi Useful method T 204 cm-97**: Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta, GA, USA, 1997.

TINGAUT, P.; ZIMMERMANN, T.; LOPEZ-SUEVOS, F. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 454-464, 2010.

THOMAS, S.; PAUL, S. A.; POTHAN, L. A.; DEEPA, B. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. In: Kalia, S.; Kaith, B. S.; Kaur, I. (eds). **Cellulose fibers: Bio- and nano – Polymer Composites (Green Chemistry and Technology)**. New York: Springer. New York, 2011, p. 24-63.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibers from Eucalyptus Kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80-88, 2012.

TURBAK, A.F.; SNYDER, F.W.; SANDBERG, K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. **Journal Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia**, v.37, p.815–827, 1983.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; KUSTER, T. A.; BAXA, U.; MCNEIL, S. E. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 19, p. 1631-1643, 2012.

XU, Y.; LI, K.; ZHANG, M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 301, p.255-263, 2007.

YANO, H.; NAKAHARA, S. Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 1635-1638, 2004.

ZERONIAN, S. H.; BUSCHLE-DILLER, G. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, n. 6, p. 967-979, 1992.

ZHAO, H. P.; FENG, X. Q.; GAO, H. Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials. **Applied Physics Letters**, v. 90, 2 pages, 2007.

ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p.754–761, 2004.

ZIMNIEWSKA, M.; WLADYKA-PRZYBYŁAK, M.; MANKOWSKI, J. Cellulosic bast fibers, their structure and properties suitable for composite applications. In: Kalia, S.; Kaith, B. S.; Kaur, I. (eds). **Cellulose fibers: Bio- and nano – Polymer Composites (Green Chemistry and Technology)**. New York: Springer, 2011, p. 118-141.

Capítulo 3. Otimização da produção e caracterização de compósitos com reforço de celulose nanofibrilada

1 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

Considerando a alta capacidade de absorção de água da celulose nanofibrilada devido a elevada área superficial foram necessários ajustes na metodologia para produção dos compósitos com celulose nanofibrilada pelo processo de sucção e prensagem, de modo a remover ao máximo a água adicionada durante a produção dos compósitos. Com base na literatura, foram testados maiores e menores teores de celulose nanofibrilada que associada à polpa foram produzidos compósitos híbridos, com os reforços nano e micrométricos. A influência da cura nos compósitos híbridos também foi verificada e a cura por carbonatação acelerada foi incluída para maior densificação da matriz e refinamento dos poros, para a redução da quantidade de defeitos e para o favorecimento da adesão das nanofibras à matriz e consequente tenacificação do compósito.

Utilizando-se o processo de sucção e prensagem modificado avaliou-se a influência da celulose nanofibrilada como reforço nanométrico nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos e também o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades dos compósitos. Foram produzidos compósitos híbridos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu + 1% de celulose nanofibrilada, em comparação aos compósitos reforçados com 9% de polpa. A melhor condição de nanofibrilação que foi definida no capítulo 2 foi utilizada para a produção da celulose nanofibrilada a ser utilizada nos compósitos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS

Os materiais cimentícios, que originalmente apresentam comportamento frágil ao serem submetidos a uma carga. Com isso, eles são reforçados por fibras para terem um melhor desempenho mecânico. O material cimentício reforçado por fibras é denominado fibrocimento e possui maior tenacidade, ductilidade, resistência à flexão, à fissuração e à propagação de fissuras, em comparação ao material cimentício sem reforço. A principal vantagem da utilização das fibras como reforço é no comportamento pós-fissura do compósito, em que as fibras atuam como pontes de transferência de tensões (SWAMY, 1988; BENTUR; MINDESS, 2007; BRANDT, 2009).

Vários tipos de fibras, sintéticas e naturais foram tradicionalmente utilizados como reforço do fibrocimento e concretos em geral. Fibras de vidro são utilizadas principalmente em painéis pré-moldados, não estruturais. As fibras de aço em pavimentos, concreto projetado e barragens. As fibras de polipropileno são usadas para controle da fissuração durante a retração plástica em telhas planas e onduladas (BENTUR; MINDESS, 2007).

No entanto, o uso de fibras vegetais como reforço de materiais cimentícios é uma alternativa às fibras sintéticas uma vez que possuem baixa densidade e custo e ser um recurso renovável, abundante e biodegradável (CLARAMUNT et al., 2011; KHORAMI; GANJIAN, 2011).

Fibras vegetais de diferentes origens têm sido estudadas como reforço do fibrocimento na forma de macro fibras e de polpa, tais como, banana (SAVASTANO Jr. et al., 2005), sisal (SILVA et al., 2009; TONOLI et al., 2010), cânhamo (JARABO et al., 2012), coco verde (PEREIRA et al., 2013), bagaço de cana-de-açúcar (KHORAMI; GANJIAN, 2011), curauá

(D'ALMEIDA et al., 2010), bambu (CORREIA et al., 2014), pinus e eucalipto (TONOLI et al., 2009).

No entanto, as fibras vegetais possuem baixa durabilidade em ambiente altamente alcalino, como no caso do cimento. Nesse ambiente ocorre a dissolução da lignina e da hemicelulose, da lamela intermediária da fibra pela ação da água alcalina do poro da matriz cimentícia, que é a principal razão para a degradação e a baixa durabilidade da fibra vegetal na matriz cimentícia. Outro efeito do cimento na durabilidade da fibra vegetal é a cristalização do hidróxido de cálcio no lúmen e na lamela média das fibras, o que leva a redução da resistência e flexibilidade da fibra (GRAM, 1983; SINGH, 1985; COUTTS, 1987; TOLEDO FILHO et al., 2000; MOHR et al., 2005; WEI; MEYER, 2014).

O uso de polpa celulósica, que são fibras em escala micrométrica, para produção do fibrocimento pelo método de sucção e posterior prensagem, contribui para melhor ligação entre fibra-matriz e, conseqüentemente, maior eficiência para utilização como reforço, em comparação às macro fibras. O uso de micro fibras também resulta em melhor empacotamento na matriz, sendo possível a utilização de maiores teores de fibras, em torno de 10% em massa, com boa ancoragem da fibra na matriz e maior número de filamentos para um determinado volume de reforço, o que resulta em melhorias nas propriedades mecânicas (COUTTS, 1987; SAVASTANO Jr. et al., 2003).

O uso das fibras vegetais sob a forma de polpa está presente no mercado sob a forma de componentes construtivos industrializados desde a década de 1980 (COUTTS, 1987) e esses materiais são suficientemente resistentes para serem aplicados como painéis estruturais e elementos de cobertura, tais como, forros e telhas (HAGGER et al., 2006; ROMA et al., 2008).

2.2 CELULOSE NANOFIBRILADA PARA REFORÇO EM FIBROCIMENTO

Os materiais cimentícios, mencionados anteriormente como frágeis quando submetidos a uma carga, possuem baixa resistência mecânica à tração, por conta da fissuração que se inicia na escala nanométrica. Essas fissuras influenciam altamente a durabilidade da matriz, uma vez que facilita o ingresso de agentes agressivos do ambiente e reduz o desempenho mecânico do material (METAXA et al., 2013).

A incorporação de nanofibras na matriz é uma solução parcial, já que elas atuam como pontes de transferência de tensão nas nanofissuras. Muitos trabalhos têm sido realizados com a utilização de nanofibras e nanotubos de carbono como reforço de materiais cimentícios na escala nanométrica (MAKAR et al., 2005; LI et al., 2005; YAKOVLEV et al., 2006; KONSTA-GDOUTOS et al., 2010a; GALAO et al., 2014).

No entanto, alguns trabalhos têm sido reportados com o uso de nanofibras de celulose como reforço de materiais cimentícios. Ardunay et al. (2012) utilizaram 3,3% (em massa) de celulose nanofibrilada de sisal como reforço de argamassa, comparando-se os resultados com argamassa reforçada com o mesmo teor de polpa celulósica. A argamassa reforçada com celulose nanofibrilada teve aumento de 26,4% na resistência à flexão e 41,5% no módulo de elasticidade, em comparação à argamassa reforçada com polpa.

Segundo os autores o melhor comportamento mecânico das argamassas reforçadas com celulose nanofibrilada em comparação às argamassas reforçadas com polpa ocorreu em razão de a celulose nanofibrilada possuir maior rigidez e maior resistência intrínseca em comparação com a polpa celulósica. Ainda segundo Ardunay et al. (2012) a alta área superficial específica da celulose nanofibrilada favorece uma melhor interação fibra-matriz,

bem como o aumento dos grupos hidroxila disponíveis na celulose para formar ligações de hidrogênio com a matriz cimentícia.

Thomson et al. (2010) produziram compósitos híbridos, pelo processo de sucção e prensagem, reforçados com 8% de polpa celulósica e utilizaram os teores de 0,5, 1,0 e 2,0% de celulose nanocristalina para definição do melhor teor de nanoreforço. Os resultados mecânicos mostraram aumento do módulo de ruptura com até 0,5% de nanofibras e o módulo de elasticidade aumentou na medida em que aumentou-se o teor de nanofibras até 2,0%.

Onuaguluchi et al. (2014) produziram pastas de cimento mediante a incorporação de celulose nanofibrilada a partir de polpa branqueada de *pinus*, no teores de 0,05%, 0,1%, 0,2% e 0,4%. Os resultados mostraram que as pastas reforçadas com 0,1% de nanofibras tiveram aumento de 106% na resistência à flexão e 184% na absorção de energia, em relação às pastas sem nanofibras. Segundo os autores a melhoria dessas propriedades é atribuída às características das nanofibras de alta área superficial, que aumenta a ligação da interface entre fibra e matriz, e da alta hidrofilicidade da celulose, que promove a melhor adesão com o cimento. Ainda segundo os autores, as pastas com teores acima de 0,1% não tiveram um bom comportamento mecânico em razão da heterogeneidade da dispersão das nanofibras quando incorporadas em maior quantidade.

Os resultados desses trabalhos comprovam que a utilização de fibras em escala nanométrica é efetiva para o aumento das propriedades mecânicas de materiais cimentícios. No entanto, em compósitos híbridos, dois ou mais tipos diferentes de fibras são combinados para produzir um material que deriva benefícios de cada uma das fibras individuais e exibe uma resposta sinérgica. No caso dos compósitos híbridos com fibras de diferentes dimensões, estas atuam combinadas, de modo a proporcionar um empacotamento denso e estabilidade dimensional

(BANTHIA; NANDAKUMAR, 2003). E, a partir da utilização de fibras micro e nanométricas, estas atuarão como reforços nas escalas correspondentes às suas dimensões.

2.3 CARBONATAÇÃO ACELERADA

A carbonatação natural é um processo lento que ocorre ao longo de vários anos devido a baixa concentração de dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera. A carbonatação pode ser acelerada pela exposição do material à condições com elevada concentração de CO_2 (LIU et al., 2001; VAN GINNEKEN et al., 2004).

A cura por carbonatação acelerada de materiais cimentícios contribui para o aumento da durabilidade de compósitos reforçados com fibras vegetais, uma vez que com esta cura ocorre a redução da alcalinidade da matriz cimentícia e também a densificação para o refinamento dos poros. A queda do pH da matriz torna o ambiente menos agressivo às fibras vegetais (MACVICAR et al., 1999; SAVASTANO Jr. et al., 2003; TOLEDO FILHO et al., 2003).

Durante a carbonatação ocorre a difusão do CO_2 através dos poros insaturados de matrizes cimentícias. O CO_2 sofre dissolução na fase aquosa presente nos poros transformando-se em ácido carbônico (H_2CO_3), o qual sofre dissociação em íons HCO_3^- e CO_3^{2-} , juntamente com a dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que libera íons Ca^{2+} e OH^- , os quais precipitam e formam o carbonato de cálcio (CaCO_3). A relação entre as alterações do pH da fase líquida existente nos poros da matriz cimentícia e a instabilidade dos produtos de hidratação conforme o grau de dissolubilidade tem sido estudada por diversos autores, sendo que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é o composto com maior grau de dissolubilidade e, portanto, o que reage mais rapidamente com CO_2 para a formação do CaCO_3 (FERNANDÉZ et al., 2004; PETER et al., 2008; ALMEIDA et al., 2013).

A efetividade da reação de carbonatação é controlada pela reatividade do material e pela habilidade do CO_2 difundir dentro do material sólido. A composição química do material, a quantidade de aglomerante reativo adicionado à matriz e a hidratação do cimento interferem na efetividade da carbonatação. A quantidade de CO_2 incorporado é controlada pela estrutura dos poros, a qual é influenciada pelo tamanho e distribuição das partículas dos constituintes da matriz. A carbonatação acelerada altera as propriedades físicas, químicas, microestruturais e mecânicas do material cimentício, uma vez que a reação promove a cura acelerada melhorando as suas propriedades mecânicas (FERNANDÉZ et al., 2004).

Com a carbonatação a porosidade do material cimentício é reduzida em razão da formação de carbonato de cálcio (CaCO_3) no interior dos poros. O volume ocupado pelo CaCO_3 é 17% maior do que o volume ocupado pelo hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Com isso, a porosidade é reduzida em 5 - 15%, a permeabilidade de 3 a 5 vezes, e em consequência ocorre o aumento da densidade e da resistência mecânica do material carbonatado (SANJUAN; DEL OLMO, 2001; AGUILERA et al., 2003; VAN GERVEN et al. 2005). Contudo, se o material não for suficientemente deformável para acomodar as expansões devido a formação do carbonato de cálcio, o material pode sofrer microfissurações (LANGE et al. 1996; JOHANNESSON; UTGENANT, 2001).

A precipitação do CaCO_3 altera a microestrutura do compósito. A estrutura carbonatada é menos porosa do que a matriz somente hidratada, uma vez que os cristais de CaCO_3 tem capacidade de se juntar e formar ligações densas entre eles (ARANDIGOYEN et al., 2006).

Como mencionado, com a cura por carbonatação acelerada em fibrocimentos ocorre o refinamento da estrutura porosa da matriz cimentícia e com isso, o aumento das superfícies de contato entre as partículas e as fibras, e nanofibras, em particular. Em consequência do refino

da porosidade há o favorecimento para a atuação de nanoreforços, e também a densificação da matriz, de modo a melhorar o comportamento mecânico dos compósitos cimentícios.

3 OBJETIVO

O objetivo deste capítulo foi realizar um estudo prévio em diversas etapas para o aperfeiçoamento do compósito híbrido reforçado com celulose nanofibrilada e polpa, de modo a adequar o processo produtivo por sucção e prensagem, ajustar as formulações e verificar o efeito do reforço nanométrico nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

4 TESTES PRELIMINARES

A utilização de nanoreforços em materiais cimentícios ainda não está consagrada e na literatura existem divergências a cerca do teor ideal de nanoreforços para que as propriedades mecânicas dos materiais cimentícios sejam melhoradas. Os fatores como método de produção, relação água/cimento, tipo e teor de reforço e processo de cura influenciam muito nas propriedades finais dos materiais cimentícios. Por isso, foram realizados testes preliminares para adequação do método de produção do fibrocimento a esses fatores, tais como:

- Teste da formulação mediante utilização de dois teores de celulose nanofibrilada (um mais alto e outro mais baixo), com base na literatura para estudo do teor mais adequado;
- Modificação do processo produtivo para redução da relação água/cimento dos compósitos;
- Teste da cura por carbonatação acelerada para refinamento dos poros e redução de defeitos na matriz.

4.1 TESTES DE FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.1.1 Metodologia

4.1.1.1 Produção dos compósitos

Para teste inicial da formulação do compósito híbrido com polpa organossolve de bambu não-branqueada e celulose nanofibrilada, foram produzidas placas com dimensões nominais de 20 cm x 20 cm x 5 mm, segundo Savastano Jr. et al. (2000), utilizando-se o método de sucção com pressão negativa (~ 600 mmHg), em escala laboratorial, e posterior prensagem. A sequência de preparo dos compósitos foi a seguinte.

- Dispersão da polpa celulósica e celulose nanofibrilada em água sob agitação mecânica antes da adição do cimento;
- Adição da polpa e da celulose nanofibrilada, dispersas na mistura de cimento Portland e metacaulim;
- Drenagem da água da suspensão polpa, celulose nanofibrilada, cimento Portland e metacaulim após ser transferida para caixa de moldagem e aplicação de pressão negativa;
- Adensamento manual e prensagem (3,2 MPa) durante 5 min para retirada do excesso de água.

As formulações foram baseadas em estudos preliminares conduzidos por Correia et al., (2014) com total de 8% em massa de reforço e a matriz contendo 75% em massa de cimento da marca Itaú CP V-ARI e 25% de metacaulim rosa 40 HP da empresa Metacaulim do Brasil. Foram produzidos corpos-de-prova a partir de três formulações diferentes: 5% de polpa, em massa (9,1%, em volume) + 3%, em massa (4,9% em volume) de celulose nanofibrilada a partir da polpa organossolve de bambu não-branqueada; 8%, em massa (14,2% em volume)

de polpa e 5% de polpa, em massa (9,1% em volume). As placas foram mantidas em embalagens plásticas hermeticamente fechadas durante 2 dias em bancada e após esse período submetidos à cura térmica durante 5 dias à 45 °C. A cura térmica foi realizada em um banho térmico, onde os corpos-de-prova ainda dentro das embalagens, foram acondicionados sobre uma plataforma, acima do nível da água que foi mantida em temperatura do ambiente de 45°C.

4.1.1.2 Caracterização física e mecânica dos compósitos-teste

As caracterizações, física e mecânica, apresentadas nas próximas seções foram baseadas em trabalhos prévios desenvolvidos no Grupo de Construções e Ambiência da FZEA/USP, e estão presentes em Correia et al., (2014), Almeida et al., (2013), Tonoli et al., (2009) e Tonoli et al., (2007).

Foram realizados ensaios físicos com base no princípio de Arquimedes (empuxo) para determinação de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) segundo a American Society for Testing and Materials - ASTM C-948 (1982).

A eq. (4) foi utilizada para cálculo da absorção de água (AA) dos compósitos.

$$AA = \left(\frac{M_{ss} - M_{seca}}{M_{seca}} \right) * 100 \quad (4)$$

Onde, M_{ss} é a massa do compósito saturado em água e com superfície seca e M_{seca} é a massa do compósito seco em estufa de circulação de ar à 105° C durante 24 h.

As equações (5) e (6) foram utilizadas para cálculo da porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA), respectivamente.

$$PA = \left(\frac{M_{ss} - M_{SECA}}{M_{ss} - M_i} \right) * 100 \quad (5)$$

Onde, M_i é a massa do compósito imerso saturado

$$DA = \left(\frac{M_{SECA}}{M_{SS} - M_i} \right) * \rho \quad (6)$$

Onde, ρ é a densidade do líquido (água).

Os ensaios mecânicos foram de tração na flexão com quatro pontos, com vão inferior igual a 135 mm e distância entre os cutelos de aplicação de carga foi igual a 45 mm, em máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 30000. A célula de carga utilizada foi de 1 kN e velocidade de carregamento igual a 1,5 mm.min⁻¹. Os resultados mecânicos obtidos foram o módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica ou tenacidade (EE) a partir de corpos-de-prova ensaiados na condição saturada. O cálculo das propriedades mecânicas foi feito a partir das eq. (7), (8), (9) e (10) para MOR, LOP, MOE e EE, respectivamente.

$$MOR = \left(\frac{P_{max} * L_v}{b * h^2} \right) \quad (7)$$

$$LOP = \left(\frac{P_{lop} * L_v}{b * h^2} \right) \quad (8)$$

$$MOE = \left(\frac{276 * L_v^3}{1296 * b * h^3} \right) * m \quad (9)$$

$$EE = \left(\frac{EA}{b * h} \right) \quad (10)$$

Onde,

P_{max} é a força máxima;

L_v é a medida do maior vão inferior (de ensaio);

b e h são a largura e espessura dos compósitos, respectivamente;

P_{lop} é a força no ponto mais elevado da parte linear da curva força x deflexão;

m é a tangente do ângulo de inclinação da curva força x deflexão durante a deformação elástica;

EA é a área sob a curva força x deflexão e representa a energia absorvida pelo corpo-de-prova durante o teste de flexão.

4.1.2 Resultados e discussão do teste de formulação

4.1.2.1 Caracterização física

As Figuras 14 (A), 14 (B) e 14 (C) apresentam, respectivamente, os valores médios das características físicas de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente de compósitos reforçados com 8% de polpa e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada não-branqueada, submetidos a cura térmica com oito dias de idade.

FIGURA 14. Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e densidade aparente (C) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com 8% de polpa e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada de polpa não-branqueada.

Os resultados da caracterização física mostram o aumento da absorção de água e em consequência, aumento da porosidade aparente nos compósitos reforçados com 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada. Esse resultado era esperado considerando o maior tempo para sucção da água durante a produção das placas com celulose nanofibrilada e a maior relação média água/cimento dos compósitos com celulose nanofibrilada, que foi calculado considerando a massa das placas logo após a moldagem e a prensagem.

A relação média água/cimento dos compósitos reforçados com 8% de polpa foi 0,46 e dos compósitos com 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada foi 0,54. Esses valores justificam a maior retenção de água e porosidade nos compósitos reforçados com celulose nanofibrilada. A alta relação água/cimento contribuiu também para a queda no desempenho mecânico dos compósitos, em consequência do aumento da retenção de água consequentemente da porosidade do compósito.

Acredita-se que a maior absorção de água dos compósitos reforçados com 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada, indica alta retenção de água da celulose nanofibrilada e que possivelmente seja em razão da maior área superficial da celulose nanofibrilada em comparação com a polpa.

4.1.2.2 Caracterização Mecânica

A Figura 15 apresenta as curvas tensão x deformação específica representativas dos compósitos reforçados com polpa organossolve de bambu e celulose nanofibrilada submetidos ao ensaio de flexão a quatro pontos.

FIGURA 15. Curvas tensão x deformação específica representativas dos compósitos reforçados com os teores 8% de polpa, 5% de polpa e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada de polpa não-branqueada.

As curvas mostram que 3% em massa de celulose nanofibrilada não contribuiu significativamente para o desempenho mecânico após a fissuração da matriz. O compósito com 8% em massa de polpa apresentou maior capacidade de absorver energia durante o processo de fratura. Essa diferença de comportamento mecânico dos compósitos pode estar relacionada com os parâmetros micromecânicos, tais como volume e comprimento críticos das fibras, razão de aspecto, ancoragem mecânica e tensão de cisalhamento superficial entre fibras e matriz cimentícia (BENTUR; MINDESS, 2007).

As Figuras 16 (A), 16 (B), 16 (C), 16 (D) e 16 (E) apresentam, respectivamente, os valores médios das propriedades mecânicas: módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE), energia específica (EE) e razão módulo de ruptura - limite de proporcionalidade (MOR/LOP) de compósitos reforçados com 8% e 5% de polpa organossolve de bambu não-branqueada e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada.

FIGURA 16. Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C), energia específica (D) e razão módulo de ruptura/limite de proporcionalidade (MOR/LOP) (E) de compósitos reforçados com 8% de polpa, 5% de polpa e 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada de polpa não-branqueada.

Os compósitos com 8% em massa de polpa apresentaram melhor comportamento mecânico na condição pós-fissura, com maior módulo de ruptura e energia específica, em comparação ao compósito com 5% em massa de polpa e aquele com celulose nanofibrilada.

Apesar da maior relação água/cimento do compósito com celulose nanofibrilada (0,54) em relação aos compósitos com 8% (0,46) e 5% (0,45) de polpa, que, por sua vez, ocasionou maior porosidade aparente, esses parâmetros não influenciaram as propriedades mecânicas que estão principalmente ligadas ao comportamento da matriz. Esta constatação pode ser

confirmada ao observar os valores médios do módulo de elasticidade e do limite de proporcionalidade, que não diferiram significativamente entre os compósitos.

A Figura 16 (E) ilustra a relação módulo de ruptura/limite de proporcionalidade, o que infere na atuação e no comportamento da fibra na matriz. Os resultados mostram que no compósito com 8% de polpa as fibras atuaram mais na matriz após as fissuras em comparação com as outras formulações. O resultado para o compósito com 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada mostra que houve atuação da celulose nanofibrilada na matriz após as fissuras, apesar da menor resistência mecânica e absorção de energia, comparando-se com o resultado da formulação com 5% de polpa.

Existem poucos trabalhos publicados na literatura especializada em nanotecnologia aplicada ao reforço de materiais cimentícios. Os materiais em escala nanométrica mais empregados como nanoreforço são os nanotubos e as nanofibras de carbono (KONSTA-GDOUTOS et al., 2010 (a); KONSTA-GDOUTOS et al., 2010 (b); LI et al., 2007).

Dentre as poucas publicações utilizando celulose em escala nanométrica como nanoreforço em cimento, Ardanuy et al. (2012) produziram concreto com 3,3% em massa de celulose nanofibrilada de sisal, comparado com polpas celulósicas de sisal. Neste trabalho o concreto reforçado com celulose nanofibrilada apresentou um maior valor de módulo de elasticidade e de resistência à flexão, mas a energia de fratura reduziu em 50%, demonstrando um comportamento mecânico frágil. Segundo os pesquisadores, as nanofibras contribuem muito pouco para o mecanismo de ponte como resultado do curto comprimento. Todavia, esses pesquisadores concluíram que a alta área específica das nanofibras aumenta a interação com a matriz cimentícia, a qual contribui para aumentar a transferência de tensão da matriz para as nanofibras.

O trabalho acima mencionado (ARDUNAY et al., 2012) indica que o teor de 3% em massa de nanofibras também utilizado nesse trabalho, de fato, pode apresentar diversos resultados que dependem do processo de fabricação, do tipo de cura, da matriz cimentícia e do tipo de nanofibras. Em patente publicada por Thomson et al., (2010) certificou-se que menores teores de nanofibras de celulose, entre 0,05 a 2% em massa, como nanoreforço de materiais cimentícios produzidos pelo processo de sucção e prensagem e autoclavados são mais eficientes, em relação a maiores teores de nanoreforços (3%).

Os autores (Thomson et al., 2010) produziram compósitos híbridos com polpa celulósica e celulose nanocristalina e variaram os teores em massa de polpa celulósica de 5 a 10% e de nanofibras de 0 a 2%. O compósito com 1% em massa de nanofibras apresentou um melhor desempenho mecânico com maior valor médio de módulo de ruptura de 15,9 MPa e 6,5 GPa de módulo de elasticidade.

Os resultados mostraram que o teor de 3% de celulose nanofibrilada prejudicou as propriedades mecânicas dos compósitos, em razão da alta capacidade de absorção de água dessas fibras e em consequência, alta porosidade. No entanto, o teor total de 8% de reforço contribuiu para o aumento da resistência mecânica e capacidade de absorção de energia dos compósitos. Logo, será testado um teor menor de celulose nanofibrilada associada à polpa, produzindo ao final um compósito híbrido, mediante modificação do processo produtivo para estudo do efeito da celulose nanofibrilada nas propriedades mecânicas dos compósitos.

4.2 REVISÃO DO PROCESSO PRODUTIVO

4.2.1 Metodologia

Considerando-se os resultados obtidos a partir dos testes preliminares com polpa organossolve e celulose nanofibrilada de bambu, foi necessária a modificação do processo produtivo dos compósitos pelo processo de sucção e prensagem adotado por Savastano Jr. et al. (2000) e mencionado no Seção 4.1.1.1. Para maior retirada da água do compósito durante a produção e redução da relação água/cimento aumentou-se a pressão de 3,2 MPa para 5,0 MPa e o tempo de prensagem de 5 min para 10 min. Isso foi necessário pela maior capacidade de retenção de água livre pela celulose nanofibrilada no compósito produzido.

O processo de cura também foi modificado. Para densificação da matriz e refinamento dos poros utilizou-se a carbonatação acelerada, a fim de se buscar a redução da quantidade de defeitos e para favorecimento da adesão das nanofibras à matriz e consequente tenacificação do compósito. Foi feita a carbonatação em estado supercrítico no Laboratório de Tecnologia de Alta Pressão e Produtos Naturais, da FZEA da Universidade de São Paulo, sob a supervisão da Prof. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira.

As condições de carbonatação supercrítica foram baseadas no trabalho desenvolvido por Santos et al. (2015), segundo o qual os corpos-de-prova foram acondicionados em cilindro saturado com CO₂ à pressão de 20 MPa, em banho térmico à temperatura de 45 °C durante 2 h (1 h até estabilização da pressão e mais 1 h com a pressão estabilizada), no equipamento apresentado nas Figuras 17 (A) e 17 (B).

FIGURA 17. (A) Visão geral do equipamento de aplicação do fluido supercrítico. (B) A visão do detalhe do cilindro a ser imerso em água para o processo de carbonatação.

Considerando-se a quantidade limitada de polpa organossolve de bambu para produção de celulose nanofibrilada e utilização da polpa como reforço, utilizou-se polpa kraft branqueada de eucalipto, fornecida pela Fibria Celulose e Papel, para nanofibrilação e como reforço nos testes para revisão do processo produtivo do fibrocimento e da cura com carbonatação. A polpa e celulose nanofibrilada de eucalipto foram utilizadas para avaliar as modificações no processo produtivo e o efeito da carbonatação acelerada.

A caracterização morfológica da polpa de eucalipto está presente nos trabalhos desenvolvidos por Tonoli et al. (2009) e Tonoli et al. (2010), os quais menciona o comprimento médio das fibras de 0,83 mm e o diâmetro médio de 19 μm .

A formulação da matriz baseada em Correia et al. (2014) foi mantida com a matriz contendo 75% em massa de cimento CP V-ARI e 25% massa de metacaulim rosa 40 HP. Como reforço utilizou-se 8% em massa de polpa de eucalipto + 1% em massa de celulose nanofibrilada de eucalipto, (baseado no teor de celulose nanofibrilada utilizado por Thomson et al., 2010), outra formulação com 8% em massa de polpa de eucalipto e a última formulação com 9% em massa de polpa de eucalipto, sem nanofibras.

Parte dos compósitos foi submetida somente à cura térmica e outra parte à carbonatação acelerada supercrítica e posteriormente à cura térmica. Os compósitos carbonatados foram submetidos à cura, sendo 2 dias em bancada em um ambiente saturado, 2 h em carbonatação e 5 dias em banho térmico a 45 °C em média. Os compósitos sem carbonatação foram submetidos à cura em bancada durante 2 dias em ambiente saturado e 5 dias em banho térmico a 45 °C. Após a cura foram realizados ensaios físicos e mecânicos dos corpos-de-prova na condição saturada, segundo as metodologias apresentadas na seção 4.1.1.2.

4.2.2 Resultados e discussão

Esta Seção apresenta os resultados físicos e mecânicos dos compósitos produzidos após as mudanças nos parâmetros de processamento pelo método de sucção e prensagem e de cura do fibrocimento por carbonatação acelerada com polpa de bambu foram produzidos pelo método convencional de sucção e prensagem, segundo Savastano Jr. et al. (2000), com 3,2 MPa de prensagem durante 5 min e cura térmica. Os compósitos com polpa de eucalipto foram produzidos pelo método de sucção e prensagem revisado, com 5,0 MPa de prensagem durante 10 min e submetidos à cura térmica.

4.2.2.1 Caracterização Física

4.2.2.1.1 Influência do aumento da pressão e do tempo de prensagem

As Figuras 18 (A), 18 (B) e 18 (C) apresentam respectivamente, os valores médios e das propriedades físicas de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) de compósitos reforçados com 8% de polpa de bambu (método convencional) e com 8% de polpa de eucalipto (método modificado), submetidos à cura térmica.

FIGURA 18. Resultados de absorção de água (AA) (A), porosidade aparente (PA) (B) e densidade aparente (DA) (C) de compósitos comparando-se o efeito da prensagem. Compósitos com 8% de polpa organossolve de bambu (3,2 MPa durante 5 min) e 8% de polpa de eucalipto (5,0 MPa durante 10 min).

Os resultados mostram que com o aumento da prensagem houve redução na absorção de água e em consequência, reduziu-se a porosidade aparente, e a maior densificação dos compósitos com 8% de polpa de eucalipto. Estes resultados estão de acordo com as relações água/cimento após a prensagem dos compósitos. A relação água/cimento média dos compósitos com 8% de polpa de bambu foi de 0,47 e dos compósitos com 8% de polpa de eucalipto foi de 0,30, o que indica a maior remoção de água durante a prensagem com 5,0 MPa por 10 min.

4.2.2.1.2 Influência da carbonatação acelerada

As Figuras 19 (A), 19 (B) e 19 (C) apresentam, respectivamente, os valores médios das propriedades físicas de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) de compósitos reforçados com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose

nanofibrilada de eucalipto, carbonatados pelo processo supercrítico e não-carbonatados e compósitos com 9% de polpa de eucalipto, carbonatados e não-carbonatados.

FIGURA 19. Comparação do efeito da carbonatação na absorção de água (AA) (A), porosidade aparente (PA) (B) e densidade aparente (DA) (C) de compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada de eucalipto e compósitos com 9% de polpa de eucalipto.

Os resultados mostram que com a carbonatação acelerada houve redução não significativa na absorção de água e maior densificação da matriz dos compósitos com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada e dos compósitos com 9% de polpa. Segundo Almeida et al., (2013) as reações de carbonatação favorecem o preenchimento dos poros na matriz com os produtos da carbonatação, principalmente o carbonato de cálcio, diminuindo a absorção de água, porosidade aparente e aumentando a densidade aparente, uma vez que o carbonato de cálcio (CaCO_3), produzido a partir da carbonatação é mais denso do que o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) liberado nas reações de hidratação do cimento.

4.2.2.1.3 Teste da formulação

As Figuras 20 (A), 20 (B) e 20 (C) apresentam, respectivamente, os valores médios das propriedades físicas de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) de compósitos reforçados com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada de bambu, produzidos pelo processo de produção convencional (3,2 MPa durante 5,0 min) e cura térmica em comparação aos compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada de eucalipto produzidos pelo processo modificado (5,0 MPa durante 10 min) e submetidos à cura por carbonatação acelerada supercrítica.

FIGURA 20. Resultados de absorção de água (AA) (A), porosidade aparente (PA) (B) e densidade aparente (DA) (C) dos compósitos reforçados com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada (menor prensagem e sem carbonatação) e 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada (maior prensagem e com carbonatação), mostrando o efeito combinado da formulação, intensidade de prensagem e da carbonatação.

Os resultados da caracterização física mostram maior absorção de água e em consequência, do aumento na porosidade aparente para os compósitos reforçados com 5% de polpa + 3% de celulose nanofibrilada em comparação aos compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de

celulose nanofibrilada. Esse comportamento foi em razão do aumento da pressão e do tempo de prensagem para a produção dos compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada e também devido às reações durante a carbonatação destes compósitos.

Este resultado era esperado considerando-se o maior tempo para sucção completa da água durante a produção das placas com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada que foi de aproximadamente 7 min, em comparação às placas com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada, que foi 1 min e 19 s. Outro fator que também contribuiu para a maior absorção de água e porosidade aparente dos compósitos com 3% de celulose nanofibrilada foi a maior relação água/cimento de 0,54, em comparação a 0,31, referente aos compósitos com 1% de celulose nanofibrilada. A relação água/cimento foi calculada considerando a massa das placas logo após a moldagem e a prensagem.

Estes resultados indicam que a mudança no processo produtivo e a carbonatação acelerada propiciam melhorias consideráveis no comportamento físico do fibrocimento com celulose nanofibrilada.

4.2.2.2 Caracterização Mecânica

4.2.2.2.1 Influência do aumento da pressão e do tempo de prensagem

As Figuras 21 (A), 21 (B), 21 (C) e 21 (D) apresentam, respectivamente, os valores médios das propriedades mecânicas: módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) de compósitos reforçados com 8% de polpa de bambu e com 8% de polpa de eucalipto.

Como já mencionado na seção 4.1.1.1, os compósitos com polpa de bambu foram produzidos pelo método convencional de sucção e prensagem, segundo Savastano Jr. et al., (2000), com

3,2 MPa de prensagem durante 5 min e cura térmica. Os compósitos com polpa de eucalipto foram produzidos pelo método de sucção e prensagem modificado, com 5,0 MPa de prensagem durante 10 min e submetidos à cura térmica.

FIGURA 21. Resultados de módulo de ruptura (MOR) (A), limite de proporcionalidade (LOP) (B), módulo de elasticidade (MOE) (C) e energia específica (EE) (D) de compósitos comparando-se o efeito da prensagem. Compósitos com 8% de polpa organossolve de bambu (3,2 MPa durante 5 min) e 8% de polpa de eucalipto (5,0 MPa durante 10 min).

Os resultados mostram que o aumento da prensagem favoreceu o comportamento mecânico dos compósitos com 8% de polpa de eucalipto na condição pós-fissurado, observando-se o maior módulo de ruptura e energia específica em comparação ao compósito com polpa de bambu. Houve também melhorias na matriz dos compósitos com polpa de eucalipto, considerando o maior limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade. Essas melhorias ocorreram em função da redução da porosidade aparente, e da maior densificação da matriz.

4.2.2.2.2 Influência da carbonatação acelerada

As Figuras 22 (A), 22 (B), 22 (C) e 22 (D) apresentam, respectivamente, os valores médios das propriedades mecânicas: módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) de compósitos reforçados com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada de eucalipto, carbonatados e não-carbonatados e compósitos com 9% de polpa de eucalipto, carbonatados e não-carbonatados.

FIGURA 22. Comparação do efeito da carbonatação no módulo de ruptura (MOR) (A), limite de proporcionalidade (LOP) (B), módulo de elasticidade (MOE) (C) e energia específica (EE) (D) em compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada de eucalipto e compósitos com 9% de polpa de eucalipto.

Os resultados mostram que a carbonatação acelerada contribuiu para a melhoria no desempenho mecânico dos compósitos com e sem nanofibras. A carbonatação acelerada favoreceu o melhor comportamento da matriz e do compósito na condição pós-fissurada. Esse comportamento é atribuído às reações que ocorrem durante a carbonatação, onde há a precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) para os poros da matriz. Como o carbonato de

cálcio é mais denso que o hidróxido de cálcio, há uma maior densificação da matriz, reduzindo os poros e melhorando as ligações fibra-matriz, e em consequência, o comportamento mecânico do compósito (ALMEIDA et al., 2013; TONOLI et al., 2010; FERNANDÉZ et al., 2004).

4.2.2.2.3 Teste da formulação

As Figuras 23 (A), 23 (B), 23 (C) e 23 (D) apresentam, respectivamente, os valores médios das propriedades mecânicas: módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) de compósitos reforçados com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada de bambu e com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada de eucalipto, estes últimos submetidos ao processo de produção revisado com maior pressão e tempo de prensagem e carbonatados.

FIGURA 23. Resultados de módulo de ruptura (MOR) (A), limite de proporcionalidade (LOP) (B), módulo de elasticidade (MOE) (C) e energia específica (EE) (D) dos compósitos reforçados com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada (menor prensagem e sem carbonatação) e 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada (maior prensagem e com carbonatação), mostrando o efeito combinado da formulação, intensidade de prensagem e da carbonatação.

Os resultados do compósito com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada estão próximos aos obtidos por Thomson et al. (2010) , que produziram compósitos pelo método de sucção e prensagem com 1% de massa de nanofibras, e obtiveram módulo de ruptura de 15,9 MPa e 6,5 GPa de módulo de elasticidade.

Os resultados mostram uma diferença considerável dos resultados mecânicos dos compósitos com 3% e daqueles com 1% de celulose nanofibrilada. O módulo de ruptura e a energia específica dos compósitos com 8% de polpa de eucalipto + 1% de celulose nanofibrilada foi, respectivamente, 57,2% e 78,3% maior do que os compósitos com 5% de polpa de bambu + 3% de celulose nanofibrilada. Houve também melhorias na matriz dos compósitos com 1% de celulose nanofibrilada, o que pode ser observado nos resultados de módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade. Estes resultados podem ser atribuídos à mudança no processo produtivo com maior prensagem e também à carbonatação acelerada.

No entanto, sabe-se que a celulose nanofibrilada por ter uma área superficial elevada tem a maior capacidade de retenção de água, e quando no compósito, proporciona a maior absorção de água do compósito. Quando a celulose nanofibrilada foi incorporada em maior quantidade, como no caso dos compósitos com 3% de celulose nanofibrilada, esperava-se que houvesse um aumento de absorção de água e em consequência, maior porosidade. Este comportamento torna o compósito mais frágil e com pior desempenho mecânico.

Os resultados mecânicos indicaram que a mudança no processo produtivo com o aumento da prensagem e a carbonatação acelerada ocorrem melhorias consideráveis no comportamento do fibrocimento com menores teores de celulose nanofibrilada.

5 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS APÓS OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

5.1 METODOLOGIA

5.1.1 Produção dos compósitos

Como mencionado na Seção 4.2.1, a produção dos compósitos pelo método de sucção e prensagem foi reavaliada aumentando-se a pressão e o tempo de prensagem de 3,2 MPa durante 5 min para 5,0 MPa durante 10 min. A cura com carbonatação acelerada também foi incluída no processo para maior densificação e refinamento dos poros da matriz.

Os resultados apresentados na Seção 4.2.2 comprovam que essas mudanças no processo produtivo melhoram o desempenho físico e mecânico dos compósitos com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada.

A matriz foi composta de 75% em massa de cimento Portland CPV-ARI e 25% em massa de calcário Itaú. O calcário foi utilizado baseando-se na produção industrial do fibrocimento, que é usado para redução de custos da matriz cimentícia e também para melhorar o empacotamento entre as partículas de cimento e calcário contribuindo para a redução da porosidade.

A substituição do calcário pelo metacaulim utilizado nos testes iniciais foi devido à característica de o calcário ser inerte e não reagir com o cimento, como acontece com o metacaulim que é um material pozolânico que reduz a alcalinidade da matriz. Considerando-se que a cura por carbonatação acelerada reduz a alcalinidade da matriz, optou-se pela substituição parcial do cimento por um material inerte, que é o caso do calcário.

Para reforço da matriz utilizou-se duas formulações uma com 9% de polpa organossolve de bambu não-branqueada em comparação à formulação com 8% de polpa organossolve de bambu não-branqueada + 1% de celulose nanofibrilada produzida a partir da polpa organossolve de bambu não-branqueada. Foram produzidas placas mais espessas, com 15 mm de espessura, a fim de possibilitar a confecção dos corpos-de-prova para a caracterização mecânica baseada nos conceitos de mecânica da fratura.

Os compósitos reforçados com 9% de polpa de bambu tiveram, em média, uma relação água/cimento de 0,59 e os compósitos com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada, tiveram a relação de 0,61. Como mostrado no Capítulo 2, a melhor condição de nanofibrilação para reforço de compósitos cimentícios foi após 10 ciclos de nanofibrilação uma vez que a celulose nanofibrilada a partir da polpa não-branqueada produzida mediante 10 ciclos de nanofibrilação possui maior módulo de elasticidade. Além da menor quantidade de energia para sua produção, em comparação à celulose nanofibrilada branqueada. Quando uma maior quantidade de ciclos é utilizada para a nanofibriação as nanofibras sofrem degradação mecânica e perdem a capacidade de reforço.

A Figura 24 e a Tabela 8 mostram a distribuição dos diâmetros equivalentes das partículas de cimento e calcário determinada pelo princípio de difração a laser. A Tabela 9 contém a composição química (% de óxidos) do cimento e do calcário que foi determinada pelo método de fluorescência de raios X, utilizando-se o equipamento PANalytical Axios Advanced. Os valores de densidade real foram determinados utilizando-se um multipicnômetro pela técnica de deslocamento do gás Hélio são $3,07 \text{ g/cm}^3$ para o cimento Portland e $2,76 \text{ g/cm}^3$ para o calcário. O estudo da granulometria das partículas é feito para análise do seu empacotamento na matriz cimentícia.

FIGURA 24. Distribuição dos diâmetros equivalentes das partículas de cimento e calcário.

TABELA 8. Distribuição do tamanho das partículas de cimento e calcário

Material	D ₁₀ (μm)*	D ₅₀ (μm)**	D ₉₀ (μm)***
Cimento	3,95	7,27	11,16
Calcário	6,16	44,92	215,60

* D₁₀ significa que 10% das partículas tem um diâmetro equivalente abaixo do valor mencionado na tabela
** D₅₀ significa que 50% das partículas tem um diâmetro equivalente abaixo do valor mencionado na tabela
*** D₉₀ significa que 90% das partículas tem um diâmetro equivalente abaixo do valor mencionado na tabela

TABELA 9. Composição química (% em massa de óxidos) do cimento CPV – ARI e do calcário.

Óxidos	Cimento Portland CPV-ARI	Calcário
SiO ₂	19,1	1,70
Al ₂ O ₃	4,44	0,21
Fe ₂ O ₃	2,68	0,17
MnO	< 0,10	0,04
MgO	2,32	3,04
CaO	63,50	51,7
Na ₂ O	0,36	0,01
K ₂ O	1,10	0,09
TiO ₂	0,24	0,03
P ₂ O ₅	0,21	0,08
SO ₃	2,63	----
SrO	0,14	0,14
Perda ao fogo (1050 °C)	3,52	43,1

5.1.2 Cura dos compósitos

Os compósitos das duas formulações foram curados em um tempo total de 28 dias, sendo que por 2 dias os compósitos foram mantidos em ambiente saturado dentro de embalagens hermeticamente fechadas a temperatura ambiente. Passados os 2 dias de cura inicial os compósitos foram submetidos à carbonatação acelerada, com 15% de concentração de CO₂, em câmara climática à temperatura de 45 °C e 70% de umidade relativa durante 26 dias, com base na adaptação da metodologia adotada por Almeida et al. (2013).

5.1.3 Envelhecimento acelerado

Após a cura parte dos compósitos foi caracterizada aos 28 dias de idade em condição seca e outra parte foi submetida ao teste de envelhecimento acelerado, como base para avaliar os processos de degradação dos compósitos. Foram aplicados 200 ciclos de envelhecimento acelerado (TONOLI et al., 2009), baseados na norma EN 494 (1994), de modo a automatizar os ciclos e aumentar (quadruplicar) o seu número, para com isso melhor diferenciar o comportamento dos compósitos submetidos à fadiga por umedecimento e secagem. Cada ciclo consiste na imersão completa dos compósitos em água durante 170 min. Após esse período ocorre o aquecimento até 60 ± 2 °C por igual período de 170 min para secagem dos sistemas de poros capilares. Entre cada período de secagem e imersão existe um intervalo de 10 min, para evitar choque térmico na superfície dos corpos-de-prova. A alternância dos ciclos de imersão e secagem foi realizada em câmara climática automática.

5.1.4 Caracterização física

Foram realizados ensaios físicos nos compósitos com idade de 28 dias e naqueles submetidos ao teste de envelhecimento acelerado. Os ensaios físicos realizados foram de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente segundo a American Society for Testing and Materials - ASTM C-948 (1982). Tanto aos 28 dias como após o envelhecimento acelerado foram analisados 6 corpos-de-prova dos compósitos híbridos e 8 dos compósitos reforçados com polpa.

As equações 4, 5 e 6, descritas na seção 4.1.1.2, foram utilizadas, respectivamente, para o cálculo da absorção de água, porosidade e densidade aparente dos compósitos.

5.1.5 Caracterização mecânica

Foram realizados ensaios mecânicos nos compósitos com idade de 28 dias após o teste de envelhecimento acelerado. Os corpos-de-prova secos foram submetidos aos ensaios mecânicos de flexão a três pontos, com a distância entre os apoios inferiores de 64 mm, baseados nos conceitos da mecânica da fratura, utilizando-se uma célula de carga de 2,5 kN. A Figura 25 apresenta o posicionamento do corpo-de-prova na máquina de ensaio com a configuração acima mencionada. Foram avaliados o módulo de ruptura, a tenacidade à fratura e energia de fratura. Para tanto, foi utilizada máquina universal servo-hidráulica de ensaios mecânicos, da marca MTS e modelo 370.02, do Laboratório de Construções e Ambiente – Departamento de Engenharia de Biossistemas, FZEA/USP Pirassununga. O módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos foi determinado pelo método de ressonância de barras por meio do equipamento Sonelastic da ATPC, também no Laboratório de Construções e Ambiente – FZEA-USP.

FIGURA 25. Corpo-de-prova posicionado na máquina universal de ensaios mecânicos para ensaio de flexão a três pontos.

5.1.5.1 Módulo de ruptura

O módulo de ruptura (MOR) foi determinado utilizando-se corpos-de-prova prismáticos com dimensões de aproximadamente de 80 mm x 20 mm x 15 mm. Os corpos-de-prova foram ensaiados segundo configuração anteriormente citada à velocidade de carregamento de 5 mm/min. O cálculo do MOR foi realizado por meio da eq. (11). Para os compósitos com 28 dias foram ensaiados 7 corpos-de-prova híbridos e 8 corpos-de-prova reforçados com polpa. Para ensaio dos corpos-de-prova envelhecidos foram utilizados 7 híbridos e 10 reforçados com polpa.

$$\text{MOR} = \left(\frac{3 \cdot P_{\max} \cdot L_v}{2 \cdot b \cdot h^2} \right) \quad (11)$$

Onde,

$P_{\max}$ é a força máxima atingida;

L_v é a medida da distância entre os apoios inferiores;

b e h são a largura e espessura dos corpos-de-prova, respectivamente.

5.1.5.2 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é uma grandeza mecânica que representa a resistência ao início da propagação da trinca de um material que contém uma distribuição de falhas (poros e defeitos advindos do processo de fabricação). No ensaio de tenacidade à fratura, K_{Ic} , os corpos-de-prova foram entalhados para se estabelecer o tamanho do defeito crítico e favorecer a propagação catastrófica da trinca, configuração SENB (*Single-Edge Notched Bending*).

Foram utilizados corpos-de-prova secos, com dimensões nominais de 80 mm x 20 mm x 15 mm. Nos corpos-de-prova foram feitos entalhes planos com espessura de 0,6 mm e 10% de profundidade em relação à altura do corpo-de-prova, feito com um disco de corte diamantado. Desse modo, a medida de resistência ao início de propagação de trinca das matrizes e compósitos estabeleceu o mesmo tamanho de defeito crítico (entalhe) para todas as matrizes e compósitos.

Para a medida da tenacidade à fratura (K_{Ic}), utilizou-se a metodologia adotada por Santos et al. (2014) e Santos et al. (2015). O controle dinâmico da máquina servo-hidráulica garante maior precisão na aquisição de tempo, de força e de deslocamento do atuador em ensaios realizados em altas velocidades. Para esta propriedade mecânica, a velocidade de deslocamento do atuador foi de 15 mm/min.

A partir das curvas carga P vs deflexão, obtidas no ensaio, extraiu-se o valor da força máxima, P_{max} , para cálculo do valor de K_{Ic} , com a eq. (12).

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{b \cdot w^{1/2}} \cdot y(\alpha) \quad (12)$$

onde $y(\alpha)$ é um fator geométrico. Para o ensaio de flexão a três pontos, com entalhe plano e α entre 0 e 1, $y(\alpha)$ é escrito como:

$$y(\alpha) = \frac{S}{w} \cdot \left[\frac{3\alpha^{1/2}}{2(1-\alpha)^{3/2}} \right] \cdot \left[1,99 - 1,33\alpha - (3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \cdot \frac{\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \right] \quad (13)$$

onde,

S é a distância entre os apoios inferiores e α é o comprimento relativo do entalhe, que, por sua vez, é a razão entre a altura efetiva do entalhe, a_0 , e a altura do corpo-de-prova e a largura do corpo-de-prova, são b e w , respectivamente.

Para os compósitos com 28 dias e para os envelhecidos foram ensaiados 6 corpos-de-prova híbridos e 8 corpos-de-prova reforçados com polpa.

5.1.5.3 Energia de Fratura

Dentre as propriedades mecânicas para inferir a tenacidade e a interação entre fibras e matriz, destaca-se a energia de fratura. Conceitualmente, a energia de fratura, γ_{Wof} , pode ser definida pela eq. (14).

$$\gamma_{Wof} = \gamma_0 + \gamma_p + \gamma_R \quad (14)$$

onde,

γ_0 é a energia de superfície intrínseca (resultante da quebra de ligações químicas), γ_p é a energia proveniente de micro deformações plásticas na ponta da trinca e γ_R é a energia média resultante da interação da trinca com a microestrutura do material, principalmente no rastro da trinca, principalmente em materiais com matriz frágil. No caso de compósitos, γ_R representa processos particulares que consomem energia, tais como atuações de pontes e arrancamentos (*pull-out*) de fibras e outros processos irreversíveis.

Para medida da energia de fratura foi utilizada a configuração SENB (*Single-Edge Notched Bending*). A velocidade de deslocamento do atuador foi de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, as dimensões

nominais dos corpos-de-prova foram 80 mm x 20 mm x 15 mm, com entalhe plano com 0,6 mm de espessura e profundidade de 30% da altura do corpo-de-prova, confeccionado com disco diamantado. Para os compósitos com 28 dias e para os envelhecidos foram ensaiados 6 corpos-de-prova híbridos e 8 corpos-de-prova reforçados com polpa.

Para o cálculo da energia de fratura, o trabalho realizado pela máquina para romper completamente o corpo-de-prova foi dividido pela área projetada da superfície de fratura, multiplicada por dois, obtendo-se uma grandeza de energia por área (J/m^2). A integração da curva carga versus deslocamento do atuador, com auxílio do software Origin[®], foi feita até o ponto em que a carga P diminuiu para 10% da carga máxima atingida no teste.

A metodologia utilizada neste ensaio foi baseada nos trabalhos desenvolvidos por Santos et al. (2014) e Santos et al. (2015), em que o trabalho de propagação da fissura foi dividido pelo trabalho inicial (Figura 26). O trabalho inicial é obtido a partir de uma carga nula até o ponto de carga máxima. Esta razão considera todo o trabalho realizado para a propagação da fissura relacionada com a energia elástica armazenada no sistema. Portanto, um valor mais elevado deste trabalho relativo indica que o material é mais resistente à propagação de uma fissura (SANTOS et al., 2014; RIBEIRO; RODRIGUES, 2010).

FIGURA 26. Curva típica força vs deslocamento dividida em duas regiões: trabalho inicial e trabalho de propagação da fissura (SANTOS et al., 2015).

5.1.5.4 Módulo de elasticidade dinâmico

Para medir o módulo de elasticidade foi utilizado um método dinâmico flexional de ressonância de barras por meio do equipamento Sonelastic da ATPC, no Laboratório de Construções e Ambiência – Departamento de Engenharia de Biossistemas, FZEA-USP. A principal vantagem da utilização do teste dinâmico para determinação do módulo de elasticidade é que o corpo-de-prova não fica inutilizado após o ensaio e pode ser empregado em sua função normalmente ou ensaiado muitas outras vezes. Os métodos dinâmicos são normatizados e utilizados, principalmente para materiais compósitos frágeis.

Para esse ensaio foram utilizados corpos-de-prova prismáticos com dimensões nominais de 160 mm x 20 mm x 15 mm. Para os compósitos com 28 dias e para os envelhecidos foram ensaiados 6 corpos-de-prova híbridos e 8 corpos-de-prova reforçados com polpa.

O equipamento mostrado na Figura 27 consiste nos seguintes dispositivos: pulsador, transdutor excitador que converte sinal elétrico em vibração mecânica, suporte para barra, transdutor de recepção que converte vibração mecânica em sinal elétrico, frequencímetro, osciloscópio, computador e software Sonelastic. Para tanto, o corpo-de-prova sofre uma excitação por impulso de curta duração e responde com vibrações em suas frequências naturais de vibração de acordo com as condições de contorno impostas.

FIGURA 27. Equipamento (Sonelastic[®]) para medição do módulo de elasticidade através do método de excitação por impulso (COSSOLINO; PEREIRA, 2010).

O pulsador é o dispositivo que aplica a excitação por impulso no corpo-de-prova para gerar as vibrações mecânicas, sem danificá-lo; e os transdutores captam a resposta acústica e a transforma em sinal elétrico, ou vice versa, de maneira a possibilitar a leitura das frequências de ressonância.

O cálculo do módulo elástico dinâmico no modo de vibração flexional foi realizado como mostrado pela eq. (15) e segundo a norma ASTM E1876 (2007).

$$E = 0,9465 \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b} \right) * \left(\frac{L^3}{t^3} \right) * T_1 \quad (15)$$

onde,

E é o módulo elástico

m é a massa do corpo-de-prova (g)

L é o comprimento (mm), b é a largura (mm) e t é a altura do corpo-de-prova (mm)

f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional (Hz)

T_1 é um fator de correção para o modo fundamental flexional, que depende da razão de Poisson μ e da razão de aspecto do corpo-de-prova dado pela eq. (16).

$$T_1 = 1 + 6,585 * (1 + 0,0752 * \mu + 0,8109 * \mu^2) * \left(\frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 * \left(\frac{t}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,34 * (1 + 0,2023 * \mu + 2,173 * \mu^2) * \left(\frac{t}{L} \right)^4}{1 + 6,338 * (1 + 0,1408 * \mu + 1,536 * \mu^2 * \left(\frac{t}{L} \right)^2)} \right] \quad (16)$$

5.1.6 Análise da microestrutura do fibrocimento por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos compósitos híbridos e dos reforçados somente com polpa aos 28 dias foi analisada utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Inspect S 50 do

Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE-DEMA/UFSCar).

As amostras foram analisadas a partir de superfícies fraturadas e polidas. Nas superfícies fraturadas foi observada a capacidade de aderência das fibras com a matriz, para avaliar se estas foram rompidas ou arrancadas no processo de fratura. Nas amostras com superfícies polidas verificou-se a distribuição e dispersão das fibras e celulose nanofibrilada ao longo da matriz. Avaliou-se também a interface fibra-matriz observando-se o entorno das fibras para estudo da aderência destas com a matriz.

Para a análise da superfície polida as amostras foram preparadas com base na metodologia adotada por Correia et al., (2014), em que as amostras foram impregnadas com uma mistura de resina epóxi e catalisador na proporção 1:0,13, respectivamente, e mantidas em ambiente à temperatura de aproximadamente 25 °C durante 24 h para cura da resina. As amostras embutidas foram lixadas utilizando-se lixas de gramaturas de número 220 e 1000, e álcool isopropílico como lubrificante, e aplicando-se uma força de 10 N durante 6 min para cada lixa.

Após as amostras terem sido lixadas foram submetidas em banho ultrassônico com álcool isopropílico durante 6 min para retirar os eventuais resíduos da superfície da amostra. Após o banho as amostras foram polidas utilizando-se suspensões de diamante com tamanhos de partículas de 6 µm, 3 µm, e 1 µm. O polimento seguiu-se aplicando uma com redução progressiva de tamanho de partícula de diamante. Para cada tipo de polimento aplicou-se uma força de 10 N durante 6 min.

As amostras com superfícies fraturadas e polidas foram recobertas com partículas de ouro pelo processo de *sputtering* (deposição por pulverização catódica) para tornar o material condutor de elétrons durante a análise.

5.1.7 Análise Estatística

A análise estatística foi realizada utilizando o software SAS (versão 9.2, SAS Institute). Após as análises de pressuposição da ANOVA, foi definida uma avaliação através do delineamento inteiramente casualizado (DIC) e feita uma comparação entre as médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Foi realizada uma análise estatística dos dados desbalanceados para comparação dos compósitos híbridos e reforçados com polpa (fator formulação) e do efeito do envelhecimento acelerado (fator idade) nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados físicos e mecânicos, bem como a análise estatística comparativa dos compósitos reforçados com 9% de polpa e dos híbridos reforçados com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada na mesma idade aos 28 dias ou após 200 ciclos de envelhecimento acelerado de imersão e secagem, assim como a comparação da mesma formulação em idades diferentes.

5.2.1 Resultados físicos

A Figura 28 apresenta os resultados físicos de absorção de água, densidade e porosidade aparente dos compósitos reforçados com 9% de polpa organossolve não-branqueada de bambu e dos compósitos híbridos com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

Apesar de os compósitos híbridos terem apresentado maior relação água/cimento, de 0,61, em comparação aos compósitos reforçados com 9% de polpa, que tiveram uma relação

água/cimento média de 0,59, não houve diferença estatística significativa entre as propriedades físicas das duas formulações aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

A maior relação água/cimento dos compósitos híbridos é justificada pelo maior tempo consumido para a drenagem do excesso de água durante o processo produtivo. Os compósitos reforçados com polpa + celulose nanofibrilada demandaram, em média, o tempo de aproximadamente 300 s para a drenagem da água e na produção dos compósitos reforçados somente com polpa o tempo médio aproximado foi de 200 s. Além de a celulose possuir um caráter hidrofílico, o maior tempo em que as fibras permaneceram em contato com a água, durante a produção dos compósitos híbridos, induziu a uma maior retenção de água no compósito.

Em patente registrada por Thonmson et al. (2010) foram produzidos compósitos híbridos pelo processo de sucção e prensagem, similar ao utilizado neste trabalho mas com pressão de 10 MPa durante 3 min. Os compósitos foram reforçados com 8% de polpa kraft refinada, e com variação dos teores de nanofibras de celulose cristalina (0%, 0,5%, 1% e 2%). Os referidos autores também registraram o tempo de drenagem da água durante o processo de produção dos compósitos. O tempo de drenagem aumentou com o aumento dos teores de nanofibras. Os tempos de drenagem foram, respectivamente, 39, 60, 78 e 122 s para o teores de nanofibras de 0, 0,5, 1 e 2%.

FIGURA 28. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada aos 8 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

Esperava-se que os compósitos híbridos apresentassem menor absorção de água e porosidade aparente, tanto aos 28 dias como após o envelhecimento acelerado, em comparação aos compósitos reforçados somente com polpa. Isso porque quando as fibras são submetidas ao processo de refino para utilização como reforço de materiais cimentícios, estas promovem uma melhor adesão e melhor empacotamento com as partículas de cimento na matriz (TONOLI et al., 2007).

A maior capacidade de adesão é em razão da maior área superficial da celulose nanofibrilada, que é pelo menos dez vezes maior do que a das fibras, devido ao caráter hidrofílico da celulose, o que a torna compatível com o cimento, e também a habilidade da celulose em formar ligações de hidrogênio (LAVOINE et al., 2012; HOYOS et al., 2013).

Em contrapartida, a maior relação água/cimento no estado fresco dos compósitos reforçados com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada indicou que tais materiais apresentariam

maior porosidade e absorção de água, em comparação aos compósitos reforçados com 9% de polpa, embora os resultados não tenham indicado diferença estatística entre as formulações.

Acredita-se que durante o processo de nanofibrilação da celulose ocorre a formação de finos, preenchendo os poros da matriz e consequentemente, reduzindo a absorção de água e porosidade aparente do compósito. Segundo Nilsson e Sargenius (2011) a adição de celulose microfibrilada em argamassas tem um efeito positivo na absorção de água e a resistência à absorção é fortemente aumentada porque a celulose micro/nanofibrilada modifica a estrutura dos poros das argamassas de cimento.

No trabalho de Thomson et al., (2010), os resultados físicos mostraram que houve redução da absorção de água e aumento da densidade dos compósitos com nanofibras. No entanto, neste trabalho, foi observado que o valor médio da absorção de água dos compósitos sem nanofibras foi de 38,5% e com 1% de nanofibras foi 36,6% e a densidade foi 1,59 e 1,61 g/cm³, respectivamente.

A influência da idade do compósito para cada formulação pode ser observada a partir da Figura 29. Os resultados mostram que houve diferença significativa de absorção de água e porosidade aparente após o envelhecimento acelerado de imersão e secagem de 200 ciclos comparando-se com os compósitos de 28 dias para as duas formulações.

FIGURA 29. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) dos compósitos reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

A menor absorção de água e porosidade aparente dos compósitos envelhecidos é atribuído ao preenchimento dos poros da matriz pelo carbonato de cálcio (CaCO_3) produzido durante a carbonatação e pela continuidade do processo de hidratação durante o envelhecimento acelerado. O CaCO_3 é formado a partir da reação do CO_2 com os produtos de hidratação do cimento, principalmente o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (ALMEIDA et al., 2013). Durante o envelhecimento acelerado as reações de hidratação do cimento continuam em menor escala e aumentam o conteúdo de carbonatos devido à carbonatação natural que ocorre durante a exposição ao ar atmosférico no estágio de secagem durante os ciclos de envelhecimento acelerado (PIZZOL et al., 2014).

A formação de carbonatos após o envelhecimento acelerado contribuiu para o maior preenchimento dos poros, reduzindo a absorção de água e porosidade aparente, em comparação aos compósitos com 28 dias. Este comportamento foi observado nos compósitos

produzidos a partir das duas formulações, visto que as condições de cura, carbonatação e envelhecimento acelerado foram as mesmas para ambas.

5.2.2 Resultados mecânicos

A Figura 30 apresenta os resultados mecânicos de módulo de ruptura (MOR), tenacidade à fratura (K_{Ic}), módulo de elasticidade dinâmico flexional e energia de fratura (γ_{WOF}) dos compósitos reforçados com 9% de polpa organossolve não-branqueada de bambu e dos compósitos híbridos com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Como ocorreu com as propriedades físicas, também não houve diferença estatística significativa nas propriedades mecânicas entre os dois compósitos aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Considerando-se que estatisticamente não há diferença no valor de absorção de água e de porosidade aparente dos compósitos híbridos, reforçados com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada, e dos compósitos reforçados somente com polpa, já era esperado que houvesse uma similaridade no comportamento mecânico dos dois compósitos.

O módulo de ruptura (MOR) indica a interação (grau de adesividade) e a eficiência da distribuição de tensões entre fibra-matriz. Desse modo, os valores de MOR aos 28 dias e após o envelhecimento acelerado indicam que os reforços somente com polpa e aqueles reforçados com polpa e com nanofibras (compósito híbrido) são equivalentes estatisticamente.

A contribuição das fibras na melhoria do desempenho mecânico dos compósitos com matrizes frágeis depende de vários fatores que envolvem a interação entre a fibra e a matriz. Segundo

Bentur e Mindess (2007) existem três tipos de interação que são particularmente importantes: (i) adesão física e química; (ii) atrito; (iii) ancoramento mecânico induzido pela deformação sobre a superfície ou pela complexa geometria das fibras. A adesão e o atrito entre fibras e a matriz cimentícia são relativamente fracas. No entanto, no caso de fibras com alta área superficial específica estes fatores se tornam relevantes para o comportamento mecânico do compósito. Com isso, esperava-se que as nanofibras tivessem oferecido uma maior contribuição como reforço e como tenacificador no compósito.

Por outro lado, comprimento, volume críticos e dispersão das fibras são fatores que determinam a efetiva participação delas como reforço ou na contribuição dos mecanismos de tenacificação, tais como, escorregamento por atrito (*pullout*) e pontes (*bridging*), nos compósitos. A Figura 31 mostra similaridade na dispersão das fibras na matriz dos dois compósitos (com e sem nanofibras). O volume de fibras foi o mesmo para os dois compósitos (9%) e no fator dispersão não foram observadas diferenças entre as formulações. Como não houve diferença estatística nos resultados mecânicos entre as formulações, considera-se que o fator comprimento da fibra não afetou significativamente, melhorando a capacidade de reforço das fibras para a produção de compósitos pelo método de sucção e prensagem.

Além disso, existem outros fatores extrínsecos que interferem no comportamento mecânico dos compósitos cimentícios. Três fatores são os mais evidentes, a saber. Existe a contribuição do método de produção, do processo de cura e a alteração da interação entre fibras e matriz com a idade e o envelhecimento do compósito.

Com relação ao processo de produção, sabe-se que o compósito é um material à base de cimento, com adições minerais (pozolânicas e/ou calcílicas), sem agregados e com fibras de reforço distribuídas discretamente pela matriz. Com efeito, o processo de fabricação interfere fortemente na razão a/c (água e cimento) e no empacotamento dessas matérias-primas na

matriz e, conseqüentemente, na geração de mais ou menos poros. Desse modo, a distribuição de tamanho de poros presente na matriz pode ter interferido no comportamento mecânico do compósito das duas formulações.

A Figura 30 (B) mostra o gráfico com os valores da tenacidade à fratura aos 28 dias que, por sua vez, representa a resistência ao início da propagação da trinca. A ausência de diferença significativa nos resultados sugere novamente uma similaridade de comportamento mecânico entre os compósitos, sem e com nanofibras, em todas as condições (28 dias e após o envelhecimento acelerado de 200 ciclos de imersão e secagem).

Os resultados de tenacidade à fratura tanto dos compósitos híbridos como dos compósitos reforçados somente com polpa estão acima dos resultados obtidos por Santos et al. (2014). Os autores produziram compósitos reforçados com 1,6% de polpa de eucalipto, produzidos pelo método de sucção e prensagem e submetidos à cura imersa em água saturada com cimento durante 28 dias, e obtiveram resultados médios de energia de fratura igual a $0,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Em compósitos com matriz frágil as fibras e/ou nanofibras têm pouca participação na composição do valor da tenacidade à fratura, pois este é obtido de um ensaio que promove um processo de fratura catastrófica, devido ao uso de alta velocidade de deslocamento do atuador, na ordem de 15 mm/min. Ou seja, o ensaio de tenacidade à fratura registra mais a resistência da matriz no início do processo de fratura do que as interferências das fibras durante a propagação da trinca principal.

O comportamento mecânico da matriz também pode ser analisado pelo módulo de elasticidade dinâmico. Os valores de módulo de elasticidade dinâmico, indicados no gráfico da Figura 30 (C) mostram que a rigidez entre os compósitos são também similares em todas as condições. A Figura 32 mostra as micrografias dos compósitos híbridos (A) e dos reforçados somente com polpa (B) aos 28 dias, na qual é possível atestar a similaridade da

porosidade e desificação das duas matrizes, o que justifica também a similaridade dos resultados do módulo de elasticidade comparando-se as duas formulações. Observa-se que naturalmente os valores de módulo de elasticidade dinâmico aumentam após o envelhecimento devido ao processo de carbonatação e do contínuo processo de hidratação (Figura 35 (C)).

Os valores de energia de fratura são mostrados no gráfico da Figura 30 (D). Vale ressaltar que a energia de fratura representa a energia por unidade de área necessária para fraturar completamente o compósito em um processo de propagação de trinca quase estável. Ou seja, o ensaio de energia de fratura é realizado com uma velocidade de deslocamento do atuador na ordem de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ com o intuito de registrar a contribuição dos mecanismos de tenacificação promovidos principalmente pelas fibras e nanofibras nas curvas força versus deslocamento. Com efeito, observa-se que existe também uma similaridade na capacidade de absorver energia entre os compósitos em qualquer condição.

A Figura 32 mostra também uma similaridade na interface fibra-matriz nos dois compósitos aos 28 dias. Observa-se nas micrografias que tanto nos compósitos híbridos quanto nos compósitos reforçados somente com polpa há regiões onde as fibras estão bem aderidas à matriz e outras regiões com a interface mais porosa. A Figura 33 mostra duas regiões com presença e atuação da celulose nanofibrilada, uma região mostra uma interface mais porosa (33(A)) e outra região com a interface mais densa (33(B)). O efeito tenacificador da fibra tem relação direta com o comportamento na interface fibra-matriz.

A Figura 34 confirma os resultados da energia de fratura comparativo dos compósitos híbridos (Figura 34(A)) e dos compósitos reforçados somente com polpa (Figura 34(B)), mostrando que de fato houve uma similaridade no comportamento das fibras após a fratura.

As duas micrografias mostram regiões com fibras arrancadas e fraturadas, com predominância de fibras com melhor aderência nas duas matrizes.

FIGURA 30. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade dinâmico (C) e energia de fratura (D) dos compósitos aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada.

FIGURA 31. Micrografias de superfície polida dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) aos 28 dias.

FIGURA 32. Micrografias de superfície polida dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) aos 28 dias.

FIGURA 33. Micrografia da superfície polida do compósito híbrido aos 28 dias indicando regiões com presença da celulose nanofibrilada com interface fibra-matriz mais porosa (A) e mais densificada (B).

FIGURA 34. Micrografias da superfície fraturada dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) indicando as fibras bem aderidas à matriz.

Os resultados do comportamento mecânico dos compósitos ao envelhecimento acelerado estão apresentados na Figura 35. O aumento dos valores do módulo de elasticidade dinâmico após o envelhecimento acelerado está relacionado com os resultados físicos apresentados na Figura 29, que mostram o refinamento dos poros pela formação de carbonato de cálcio durante a carbonatação natural.

Destaca-se também a perda de energia de fratura de 29% do compósito híbrido e 37% do compósito reforçado com polpa após o envelhecimento acelerado (Figura 35 (D)), indicando a fragilização.

O aumento do módulo de elasticidade dinâmico e a redução da energia de fratura indicam que a aderência das fibras com a matriz aumentou após o envelhecimento, ocasionando a ruptura das fibras, em vez de ocorrer o arranchamento das mesmas.

O comportamento mecânico dos compósitos cimentícios envelhecidos, nos quais ocorre a redução da tenacidade e em alguns casos o aumento da resistência mecânica e do módulo de elasticidade dinâmico é atribuído à petrificação ou mineralização das fibras e também à maior ligação fibra-matriz (BENTUR; AKERS, 1989). Segundo estes autores essa petrificação ocorre quando os produtos da hidratação do cimento e da carbonatação migram para as regiões mais porosas das fibras, neste caso o interior das fibras celulósicas.

FIGURA 35. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade dinâmico (C) e energia de fratura (D) dos compósitos reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

As curvas tensão x deformação mostradas na Figura 36 são representativas dos compósitos híbridos e dos compósitos reforçados somente com polpa antes e após o envelhecimento acelerado. O comportamento dos compósitos observado nas curvas é condizente com os resultados mecânicos apresentados nas Figuras 30 e 35.

Comparando-se as curvas do compósito com e sem, tanto antes quanto após o envelhecimento acelerado observa-se a similaridade nos pontos máximos, referentes ao MOR dos compósitos, e também na área sob a curva, que indica a similaridade na capacidade de absorção de energia dos compósitos. Ao observar as curvas referentes a cada formulação isolada antes e após o envelhecimento acelerado, nota-se uma ligeira redução no MOR, que não foi estatisticamente significativa, e a redução na capacidade de absorção de energia dos compósitos com e sem nanofibras após o envelhecimento acelerado.

FIGURA 36. Curvas tensão x deformação específica representativas dos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa antes e após o envelhecimento acelerado.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresentou os resultados físicos e mecânicos comparando-se os compósitos híbridos e os reforçados somente com polpa produzidos pelo processo de sucção e prensagem. Foi mostrado também o efeito do envelhecimento acelerado nos dois compósitos.

Quanto ao efeito da formulação, os resultados físicos mostraram que não houve diferença nas propriedades de absorção de água, densidade e porosidade aparente. Apesar de a celulose nanofibrilada ter grande capacidade de absorção e de retenção de água, sua área superficial favoreceu um maior empacotamento com as partículas de cimento e calcário de forma a evitar que os compósitos híbridos tivessem alta absorção de água e porosidade aparente aos 28 dias. Como consequência destas características físicas, as propriedades mecânicas dos compósitos híbridos foram influenciadas.

O teor de 1% de celulose nanofibrilada não contribuiu significativamente para a formação de pontes de transferência de tensões e com isso não houve um aumento significativo na resistência mecânica dos compósitos produzidos pelo processo de sucção e prensagem. Acredita-se que o teor de nanoreforço, bem como a modificação do processo produtivo dos compósitos híbridos devem ser investigados de forma a otimizar a atuação das nanofibras como reforço na escala nanométrica para a elaboração de materiais cimentícios com propriedades físicas e mecânicas melhoradas.

Após o envelhecimento acelerado os compósitos híbridos e os reforçados somente com polpa tiveram comportamento físico e mecânico similares. Houve mudança na matriz e na ligação entre fibra-matriz. A matriz foi densificada pelo processo de hidratação e carbonatação natural durante o envelhecimento acelerado, o que pode ser observado pela redução da absorção de água e da porosidade aparente e também pelo aumento do módulo de elasticidade dinâmico. A maior ligação fibra-matriz foi constatada pela redução da energia de fratura. No entanto, não foi observada a degradação das fibras ou dos compósitos após o envelhecimento acelerado, uma vez que o módulo de ruptura não foi prejudicado.

Apesar da modificação prévia do processo produtivo dos compósitos pelo método de sucção e prensagem com o aumento da pressão e do tempo de prensagem para a maior remoção da água e também a utilização da cura por carbonatação acelerada, existem ainda algumas variáveis que devem ser mais estudadas para otimizar a aplicação da celulose nanofibrilada como nanoreforço de materiais cimentícios produzidos pelo método de sucção e prensagem. A modificação do processo ainda não foi suficiente, pois a relação água/cimento ainda está muito alta, o que deve ter um efeito deletério importante na nano e micro estrutura do material. Acredita-se que a formulação é uma variável que deve ser mais explorada a fim de alcançar o teor ótimo de polpa e de celulose nanofibrilada de modo a haver um equilíbrio entre o micro e o nanoreforço.

Apesar de a celulose nanofibrilada não ter contribuído de forma a melhorar significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos híbridos, foi constatado que estas fibras possuem características físicas e mecânicas que as tornam atrativas para tal utilização, como alta área superficial e resistência à degradação em compósitos envelhecidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKERS, S. A. S.; STUDINKA, J. B. Ageing behavior of cellulose fiber cement composites in natural weathering and accelerated tests. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 2, p. 93-97, 1989.
- AGUILERA, J.; MARTINEZ-RAMIREZ, S.; PAJARES-COLOMO, I.; BLANCO-VARELA, M. T. Formation of thaumasite in carbonated mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 991-996, 2003.
- ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO Jr., H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement & Concrete Composites**, v. 42, p. 49-58, 2013.
- ARANDIGOYEN, M.; BICER-SIMSIR, B.; ALVAREZ, J. I.; LANGE, D. A. Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 7562-7571, 2006.
- ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; ARÉVALO, R.; PARÉS, F. Nanofibrillated cellulose (NFC) as a potential reinforcement for high performance cement mortar composites. **BioResources**, v. 73, n. 3, p. 3883-3894, 2012.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM C 948-82**: Test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fibre reinforced concrete. West Conshohocken, PA, USA. 1982.
- _____. **ASTM E 1876-07**: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. West Conshohocken, PA, USA. 2007.
- ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recente research. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 115-128, 2015.
- BANTHIA, N.; NANDAKUMAR, N. Crack growth resistance of hybrid fiber reinforced cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 3-9, 2003.
- BENTUR, A.; AKERS, S. A. S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced cement composites cured in a normal environment. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, p. 99-109, 1989.
- BENTUR, A.; MINDESS, S. Introdução. In: Bentur, A.; Mindess, S. Eds. **Fibre Reinforced Cementitious Composites 2nd**. New York: Taylor & Francis, 2007. p. 1-10.
- BRANDT, A. M. Reinforcement of cement-based composites. In: Brandt, A. M. **Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance 2nd**. New York: Taylor & Francis, 2009. p. 110 – 136.

CLARAMUNT, J.; ARDANUY, M.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TOLEDO FILHO, R. D. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 33, p. 586-595, 2011.

CORREIA, V. C.; SANTOS, S. F.; MÁRMOL, G.; CURVELO, A. A. S.; SAVASTANO Jr., H. Potential of bamboo organosolv pulp as reinforcement element in fiber-cement. **Construction and Building Materials**, v.72, p. 65-71, 2014.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização. Informativo Técnico-Científico ITC-ME. ATCP Engenharia Física. Ribeirão Preto. 2010.

COUTTS, R. S. P. Fibre–matrix interface in air-cured wood-pulp fibre– cement composites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, p. 140-142, 1987.

D'ALMEIDA, A.; TOLEDO FILHO, R.; MELO FILHO, J. Cement composites reinforced by short curaua fibers. **Revista Matéria**, v. 15, p. 151-156, 2010.

European Standard, **EN 494**. Fibre–Cement Profiled Sheets and Fittings for Roofing—Products Specification and Test Methods, 1994.

FERNANDÉZ, B. M.; MUNTEAN, A.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 193-205, 2004.

GALAO, O.; BAEZA, F. J.; ZORNOZA, E.; GARCÉS, P. Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF admixture. **Cement & Concrete Composites**, v. 46, p. 90-98, 2014.

GRAM, H. E. Durability of Natural Fibers in Concrete. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1983. 255p.

HAGGER, J.; WILL, N.; ALDEA, C.; BRAMESHUBER, W.; BROCKMANN, T.; CURBACH, M.; JESSE, J. **Applications of textile reinforced concrete**. In: Brameshuber W, ed. State-of-the-art report of Rilem Technical Committee 201-TRC: textile reinforced concrete, p. 237–66, 2006.

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

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

JOHANNESSON, B.; UTGENANNT, P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 925-931, 2001.

KHORAMI, M.; GANJIAN, E. Comparing flexural behavior of fibre-cement composites reinforced bagasse: Wheat and eucalyptus. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3661-3667, 2011.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, p. 110-115, 2010 (a).

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1052-1059, 2010 (b).

LANGE, L. C.; HILLS, C. D.; POOLE, A. B. The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. **Waste Management**, v. 16, p. 757-763, 1996.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.

LESTI, M.; TIEMEYER, C.; PLANK, J. CO₂ stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture & storage (CCS) wells. **Cement and Concrete Research**, v. 45, p. 45-54, 2013.

LI, G. Y.; WANG, P.M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239-1245, 2005.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, p. 377-382, 2007.

LIU, L.; HA, J.; HASHIDA, T.; TERAMURA, S. Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste. **Journal of Material Science Letters**, v. 26, p. 1791-1794, 2001.

MACVICAR, R.; MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J. Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v.21, p.189–96, 1999.

MAKAR, J. M.; MARGESON, J. C.; LUH, J. Carbon nanotube/cement composite—early results and potential applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONSTRUCTION MATERIALS: Performance, Innovation and Structural Implications, 3, 2005. Ottawa. *Annals...* Ottawa: Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, 2005. p. 1–10.

METAXA, Z. S.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; SHAH, S. P. Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. **Cement & Concrete Composites**, v. 36, p. 25-32, 2013.

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

NILSSON, J.; SARGENIUS, P. Effect of microfibrillar cellulose on concrete equivalent mortar fresh and hardened properties. 2011. 89 f. Tese - Swedish Cement and Concrete Institute. Estocolmo, 2011.

PEREIRA, C. L.; SAVASTANO Jr., H.; PAYÁ, J.; SANTOS, S. F.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; SORIANO, L. Use of highly reactive rice husk ash in the production of cement matrix reinforced with green coconut fiber. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 88-96, 2013.

PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; BÖHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1385-1393, 2008.

PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; SAVASTANO Jr., H.; FRÍAS, M.; DAVILA, F. J.; CINCOTTO, M. A.; JOHN, V. M.; TONOLI, G. H. D. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 750-756, 2014.

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

RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A. The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables. **Ceramics International**, v. 36, p. 263-274, 2010.
SANJUAN, M. A.; DEL OLMO, C. Carbonation resistance of a fine industrial mortar used as a concrete coating. **Building and Environment**, v. 36, p. 949-953, 2001.

SANTOS, S. F.; RODRIGUES, J. A.; TONOLI, G. H. D.; ALMEIDA, A. E. F. S.; SAVASTANO Jr., H. Effect of colloidal sílica on the mechanical properties of fiber-cement reinforced with cellulosic fibers. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 7497-7506, 2014.

SANTOS, S. F.; SCHMIDT, R.; ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO Jr., H. Supercritical carbonation treatment on extruded fibre-cement reinforced with vegetable fibres. **Cement & Concrete Composites**, v. 56, p. 84-94, 2015.

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

SAVASTANO Jr., H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Mechanically pulped sisal as reinforced in cementitious matrices. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 311-319, 2003.

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

SILVA, F. A.; MOBASHER, B.; TOLEDO FILHO, R. D. Cracking mechanisms in durable sisal fiber reinforced cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, p. 721-730, 2009.

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

SWAMY, R. N. **Natural Fibre-Reinforced Cement and Concrete**. Concrete Technology and Design, vol. 5, Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1988, 288 p.

THOMSON, S. L.; O'CALLAGHAN, D. J.; WESTLAND, J. A.; SU, B.; **Method of making a fiber cement board with improved properties of the product**. Patent US 2010/0162926 AL, 01 jul. 2010.

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

TOLEDO FILHO, R. D.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K.; SCRIVENER, K. Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 185-196, 2003.

TONOLI, G. H.D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M-A.; BILBA, K.; SAVASTANO Jr., H. Performance and Durability of Cement Based Composites Reinforced with Refined Sisal Pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22,p 149-156, 2007.

TONOLI, G. H. D.; FUENTE, E.; MONTE, C.; SAVASTANO Jr., H.; ROCCO LAHR, F. A.; BLANCO, A. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre-cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 1017-1022, 2009.

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

VAN GERVEN, T.; VAN BAELEN, D.; DUTRE, V.; VANDECASTEELE, C. Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 149-156, 2004.

VAN GINNEKEN, L.; DUTRÉ, V.; ADRIANSENS, W.; WEYTEN, H. Effect of liquid and supercritical carbon dioxide treatments on the leaching performance of a cement-stabilised waste form. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, p. 175-188, 2004.

WEI, J.; MEYER, C. Sisal fiber-reinforced cement composite with Portland cement substitution by a combination of metakaolin and nanoclay. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 7604-7619, 2014.

YAKOVLEV, G.; KERIENÉ, J.; GAILIUS, A.; GIRNIENE, I. Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes. **Materials Science**, v. 12, n. 2, p. 147-151, 2006.

Capítulo 4. Compósitos cimentícios extrudados com reforço de polpa e celulose nanofibrilada de bambu

Este capítulo contém o estudo do comportamento físico e mecânico dos compósitos híbridos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu + 1% de celulose nanofibrilada, em comparação aos compósitos reforçados com 9% de polpa, produzidos pelo processo de extrusão aos 28 dias e após o teste de envelhecimento acelerado. Este capítulo se apoia nas polpas e celulose nanofibrilada apresentadas anteriormente, no Capítulo 2 e também nas formulações desenvolvidas no Capítulo 3. Procura-se neste capítulo uma nova metodologia de produção dos compósitos, por extrusão, em busca do seu melhor desempenho físico e mecânico.

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO FIBROCIMENTO

O processo original de produção do fibrocimento foi desenvolvido por Ludwing Hatschek no fim do século 19 e foi baseado na indústria de papel. Desde então, o processo Hatschek tem sido submetido a constantes melhorias para alcançar uma alta produtividade e melhor desempenho do material sem que o princípio base de produção seja afetado. Este processo é responsável pela produção de cerca de 85% do fibrocimento comercializado no mundo, e testes tem isso realizados, modificando-se a formulação para que o produto final seja melhorado. Estas mudanças são constituídas da incorporação de minerais, fibras sintéticas e vegetais, aditivos químicos e cimentos com novas características (IKAI et al., 2010).

Os estágios resumidos da produção do fibrocimento pelo processo Hatschek consistem na mistura dos materiais sólidos que irão compor a matriz com água e fibras, em seguida a suspensão é transportada para tanques com cilindros rotativos onde o material é retido. Na sequência uma esteira de feltro remove o material do cilindro e aplica-se vácuo para a remoção do excesso de água para posterior prensagem (DIAS et al., 2010).

Originalmente, as fibras utilizadas no processo Hatschek são as fibras de amianto, no entanto, estas foram substituídas no processo industrial por fibras sintéticas, tais como fibras de polipropileno (PP) e de polivinil álcool (PVA). As fibras vegetais, na forma de polpa celulósica, foram incluídas no processo industrial de produção do fibrocimento. A celulose tem o papel de reter os sólidos da suspensão durante a filtragem, além da atuação como reforço da matriz aumentando a resistência e a tenacidade.

Além do Hatschek existem outros processos de produção do fibrocimento que também produzem produtos com alta resistência e durabilidade. Através do processo de extrusão são produzidos compósitos com boas propriedades mecânicas, uma vez que durante a produção é necessário baixa relação água/cimento, em comparação ao Hatschek, por exemplo, e em consequência disso o produto final é menos poroso (SHEN et al., 2008). Logo, o processo de extrusão é promissor para superar as limitações dos outros processos convencionais, tais como o próprio processo Hatschek e formação por *casting* (SHAO et al., 2001; SOROUSHAN et al., 2006; MUCIACCIA; BIOLZI, 2012).

1.2 EXTRUSÃO

Extrusão é um processo de conformação de materiais poliméricos, cerâmicos e cimentícios. Produtos de fibrocimento extrudados são formados forçando-se uma mistura, de alta viscosidade, de cimento e fibras através de uma boquilha com uma seção transversal pré-

definida para formatar o produto final com uma geometria desejada. Os compósitos extrudados são formados ao serem submetidos a forças de cisalhamento e elevadas forças de compressão, produzindo-se uma matriz compacta, com alta durabilidade, boa ligação fibra-matriz e alinhamento das fibras na direção da extrusão (SHAO; SHAH, 1996; MU et al., 2002).

As forças de cisalhamento e de compressão envolvidas no processo de extrusão tornam o compósito mais homogêneo e com melhor distribuição das fibras de reforço na direção mais favorável a fim de proporcionar melhor atuação destas na matriz quando submetidas a uma carga (MU, 1999). As etapas do processo de extrusão são a pré-mistura dos materiais, a extrusão e a cura do material (ALDEA et al., 1998).

Pesquisadores do “Center for Advanced Cement Based Materials” da Universidade Northwestern (SHAO et al., 1995) iniciaram as pesquisas utilizando o processo de extrusão para produção do fibrocimento com fibras de polivinil álcool (PVA) e Hayakawa et al., (1991) foram os pioneiros na produção de fibrocimento com polpa celulósica por extrusão. Foram produzidas placas e tubos com baixa porosidade e boas ligações entre fibra e matriz.

Uma das vantagens da extrusão é a capacidade de produção em massa de placas planas e elementos estruturais com geometrias complexas, o que torna o processo mais econômico. No entanto, existe uma limitação do processo, que é a necessidade do controle da reologia do cimento Portland no estado fresco, uma vez que a extrudabilidade é fortemente dependente do comportamento reológico. Para tal controle utilizam-se técnicas de mistura e aditivos orgânicos e inorgânicos para modificação da reologia (ALDEA et al., 1998). A necessidade de utilização desses aditivos é uma barreira à produção industrial de produtos extrudados, por causa do alto custo destes agentes químicos (KUDER; SHAH, 2010).

Outra vantagem da extrusão é que as placas apresentam maior ductilidade, tenacidade e resistência mecânica em relação a outros processos produtivos do fibrocimento. Este comportamento é justificado pela maior densidade, influenciada pelo processo de compactação da massa de sólidos durante a extrusão, o que reduz a permeabilidade do compósito, contribuindo também para aumento da durabilidade do material (MUCIACCIA; BIOLZI, 2012).

2 OBJETIVO

O objetivo deste capítulo foi avaliar os compósitos cimentícios híbridos elaborados pelo processo de extrusão, reforçados com polpa organossolve de bambu e celulose nanofibrilada em comparação aos compósitos reforçados somente com polpa e estudar o efeito do reforço nanométrico nas propriedades físicas e mecânicas destes compósitos extrudados.

3 METODOLOGIA

3.1 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS POR EXTRUSÃO

Os compósitos híbridos e reforçados com polpa foram produzidos no Laboratório de Construções e Ambiência – Departamento de Engenharia de Biosistemas da FZEA-USP, Pirassununga, SP, utilizando-se um misturador intensivo de alta energia, modelo R02E, da marca Eirich, com cuba com 10 L de capacidade, inclinada para facilitar a mistura pela ação da gravidade e que gira no sentido anti-horário, rotor excêntrico e ferramenta estacionária na parede da cuba como defletor do material que promove melhor sua mistura. A máquina extrusora utilizada foi da marca Gelenski, modelo MVIG-05 com rosca helicoidal (tipo

Auger) e regulador de velocidade, com comprimento de 500 mm e 75 mm de diâmetro. A velocidade média de deslocamento da massa na boquilha utilizada foi de 4 mm/s. A boquilha utilizada apresenta as dimensões internas de 100 mm de comprimento e 15 mm de espessura.

As formulações dos compósitos extrudados foram baseadas naquelas utilizadas para o processo de sucção e prensagem e apresentadas no Capítulo 3 (Seção 5). A matriz foi composta de 75% de cimento Portland CPV-ARI e 25% de calcário Itaú. Esta formulação é próxima à empregada na produção de fibrocimento no Brasil. Para reforço da matriz foram produzidas duas formulações, uma com 9% de polpa organossolve de bambu não-branqueada em comparação à formulação com 8% de polpa organossolve de bambu não-branqueada + 1% de celulose nanofibrilada produzida a partir da polpa organossolve de bambu não-branqueada. Na produção dos compósitos reforçados com 9% de polpa de bambu, a relação água/cimento foi 0,51 e nos compósitos com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada, a relação foi 0,57.

Como foi justificada no capítulo 2, a melhor condição de nanofibrilação para reforço de compósitos cimentícios foi após 10 ciclos de nanofibrilação uma vez que a celulose nanofibrilada a partir da polpa não-branqueada produzida mediante 10 ciclos de nanofibrilação possui maior módulo de elasticidade. Além da menor quantidade de energia para sua produção, em comparação à celulose nanofibrilada branqueada. Como discutido anteriormente, as avaliações indicaram que 10 ciclos de nanofibrilação, existem uma degradação mecânica e perda da capacidade de reforço das nanofibras.

A Figura 24 e a Tabela 8 do Capítulo 3 (Seção 5), mostram a distribuição dos diâmetros equivalentes das partículas de cimento e calcário determinada pelo princípio de difração à laser. A Tabela 9 do Capítulo 3 (Seção 5) contém a composição química (% em massa de óxidos) do cimento Portland CP V ARI e do calcário que foi determinada pelo método de

fluorescência de raios X, utilizando-se o equipamento PANalytical Axios Advanced. Os valores de densidade real foram determinados utilizando-se um multipicnômetro pela técnica de deslocamento do gás Hélio são $3,07 \text{ g/cm}^3$ para o cimento e $2,76 \text{ g/cm}^3$ para o calcário.

Utilizou-se um modificador reológico à base de celulose (hidroxipropilmetilcelulose, HPMC) da linha Celotex, da empresa Aditex e um redutor de água, surfactante, (ADVA 170), da empresa Grace, para garantir a extrudabilidade das formulações e impedir a separação das fases durante o processo de fabricação. Foi utilizado 1% em massa de modificadores reológicos em relação à massa seca dos materiais particulados (cimento e calcário).

Seguem as etapas da produção dos compósitos abrangendo mistura e extrusão:

- mistura do cimento, calcário e HPMC (material sólido) com velocidade baixa (2 min);
- adição fracionada dos componentes de reforço (polpa e celulose nanofibrilada) de acordo com a formulação com velocidade baixa (1 min);
- adição de água e ADVA fracionada, com velocidade baixa (2 min);
- mistura total das matérias-primas com velocidade alta (5 min);
- transferência da mistura para a extrusora. A mistura foi passada 2 vezes pela extrusora antes da obtenção das placas.

As etapas e duração de cada etapa foram baseadas em trabalho prévio desenvolvido no Laboratório de Construções e Ambiente da FZEA-USP (TEIXEIRA et al., 2012; SANTOS et al., 2015).

Na saída da boquilha foram obtidas placas com as dimensões de 200 mm x 50 mm x 15 mm.

3.2 CURA DOS COMPÓSITOS

Os compósitos das duas formulações foram curados em um tempo total de 28 dias, sendo que 2 dias os compósitos foram mantidos em ambiente saturado dentro de embalagens hermeticamente fechadas à temperatura ambiente. Passados os 2 dias de cura inicial os compósitos foram submetidos à carbonatação acelerada em câmara climática à temperatura de 45 °C e 70% de umidade relativa, com 15% de concentração de CO₂ durante 26 dias.

Após a cura, as placas foram submetidas ao processo de usinagem para preparar corpos-de-prova com as dimensões específicas para os ensaios mecânicos de módulo de ruptura, tenacidade à fratura, energia de fratura e módulo de elasticidade dinâmico.

Parte dos corpos-de-prova foi submetida aos ensaios físicos e mecânicos (condição seca) aos 28 dias e a outra parte foi submetida ao teste de envelhecimento acelerado, seguido de ensaios físicos e mecânicos (condição seca).

3.3 ENVELHECIMENTO ACELERADO

No teste de envelhecimento acelerado, como base para avaliar os processos de degradação, foram aplicados 200 ciclos de envelhecimento acelerado modificado (TONOLI et al., 2009), baseados na norma EN 494 (1994). Cada ciclo consiste na imersão completa dos compósitos em água durante 170 min. Após esse período ocorre o aquecimento até 60 ± 2 °C por igual período de 170 min para secagem dos sistemas de poros capilares. Entre cada período de secagem e imersão foi necessário o intervalo de 10 min, para evitar choque térmico na superfície dos corpos-de-prova. Para a alternância dos ciclos de imersão e secagem foi utilizada uma câmara climática automática.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXTRUDADOS

3.4.1 Caracterização física

Os compósitos com 28 dias de idade e após o envelhecimento acelerado foram submetidos aos testes físicos de absorção de água, porosidade e densidade aparente segundo a American Society for Testing and Materials - ASTM C-948 (1982).

Para os compósitos com 28 dias foram ensaiados 8 corpos-de-prova híbridos e 7 corpos-de-prova reforçados com polpa. Para ensaio dos corpos-de-prova envelhecidos foram utilizados 6 híbridos e 6 reforçados com polpa.

As equações 4, 5 e 6 descritas na Seção 4.1.1.2 do Capítulo 3 foram utilizadas, respectivamente, para o cálculo da absorção de água, porosidade e densidade aparente dos compósitos.

3.4.2 Caracterização mecânica

Os corpos-de-prova com 28 dias de idade e os envelhecidos foram submetidos a ensaios mecânicos de flexão a três pontos na condição seca, com a distância entre os apoios inferiores de 64 mm, baseados nos conceitos da mecânica da fratura, utilizando uma célula de carga de 2,5 kN. Foram realizados testes para determinação do módulo de ruptura, tenacidade à fratura, energia de fratura utilizando-se a máquina universal servo-hidráulica de ensaios mecânicos, da marca MTS e modelo 370.02, do Laboratório de Construções e Ambiente – FZEA/USP.

Para os ensaios do módulo de ruptura foram utilizados 10 corpos-de-prova por formulação aos 28 dias e após o envelhecimento acelerado. Para os testes de tenacidade à fratura e energia de fratura foram utilizados 8 corpos-de-prova para cada condição.

O módulo de elasticidade dos compósitos foi determinado pelo método dinâmico de ressonância de barras por meio do equipamento Sonelastic da ATPC, também no Laboratório de Construções e Ambiente – FZEA-USP. Para os compósitos com 28 dias foram ensaiados 7 corpos-de-prova híbridos e 7 corpos-de-prova reforçados com polpa e 6 corpos-de-prova envelhecidos por formulação.

As dimensões nominais dos corpos-de-prova e as condições utilizadas em cada ensaio foram baseadas na metodologia já descrita na seção 5.1.5 do Capítulo 3.

3.4.3 Estudo da microestrutura do fibrocimento extrudado através de Microscopia por Tomografia de Raios X (MRX)

A técnica de microscopia por tomografia de raios X de alta resolução foi utilizada a fim de analisar a presença e distribuição dos poros nos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa. A análise por MRX possibilitou a digitalização em 3D da distribuição das fibras no interior da matriz.

A análise foi realizada utilizando-se o tomógrafo Xradia 510 Versa, da marca Zeiss, do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT/POLI-USP).

3.4.4 Estudo da microestrutura do fibrocimento extrudado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos compósitos extrudados híbridos e reforçados somente com polpa aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado foi analisada utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Inspect S 50 do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE-DEMA/UFSCar).

As amostras foram analisadas a partir de superfícies fraturadas e polidas. Nas superfícies fraturadas foi observada a capacidade de ancoragem da fibra com a matriz avaliando se estas foram rompidas ou arrancadas da matriz. Nas amostras com superfícies polidas estudou-se a interface fibra-matriz e a capacidade de ligação da celulose nanofibrilada com a matriz e com a polpa. Observou-se também a densificação da matriz antes e após o envelhecimento acelerado. As amostras foram preparadas como apresentado na Seção 5.1.6 do Capítulo 3.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada utilizando o software SAS (versão 9.2, SAS Institute). Após as análises de pressuposição da ANOVA, foi definida uma avaliação através do delineamento inteiramente casualizado (DIC) e feita a comparação entre as médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Foi feita a análise estatística dos dados desbalanceados para comparação dos compósitos híbridos e reforçados com polpa (fator formulação) e do efeito do envelhecimento acelerado (fator idade) nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos extrudados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta Seção apresenta os resultados físicos e mecânicos, bem como a análise estatística comparativa dos compósitos extrudados reforçados com 9% de polpa e dos compósitos híbridos reforçados com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

4.1 RESULTADOS FÍSICOS

O comportamento físico de absorção de água, densidade e porosidade aparente dos compósitos extrudados reforçados com 9% de polpa organossolve não-branqueada de bambu e dos compósitos híbridos com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado estão apresentados na Figura 37. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Os resultados de absorção de água e porosidade aparente mostram que aos 28 dias não houve diferença estatística entre as formulações apesar da maior relação água/cimento dos compósitos híbridos que foi 0,57, em relação ao valor dos compósitos reforçados somente com polpa, que foi 0,51.

Este comportamento foi similar aos compósitos produzidos pelo processo de sucção e prensagem (Capítulo 3, Seção 5) e pode também ser justificado pelas características da celulose nanofibrilada que possui maior área superficial em decorrência da nanofibrilação. Nos compósitos híbridos aos 28 dias a celulose nanofibrilada pode ter promovido um melhor empacotamento com as partículas de cimento, e juntamente com a carbonatação acelerada ter refinado mais os poros da matriz.

As Figuras 38 (A), 38 (B) e 38 (C) mostram a alta área superficial da celulose nanofibrilada e a capacidade que estas possuem de ligação com a matriz a fim de melhorar o empacotamento com as partículas. Esta constatação pode também ser discutida indiretamente por meio dos resultados mecânicos mostrados na Figura 40.

Para os compósitos híbridos esperava-se uma matriz mais porosa e com maior capacidade de absorção de água devido à adição da maior quantidade de água durante a extrusão, em

comparação aos compósitos reforçados somente com polpa. A maior quantidade de água presente nos compósitos híbridos pode ter favorecido mais a hidratação do cimento e a maior produção dos produtos hidratados e do CaCO_3 pela carbonatação acelerada. Este fator pode ter contribuído para que os poros permeáveis dos compósitos híbridos fossem preenchidos pelos produtos da hidratação e pelo CaCO_3 . No entanto, o compósito híbrido aos 28 dias foi estatisticamente menos denso do que os reforçados somente com polpa.

Com o envelhecimento acelerado houve a tendência de queda da absorção de água e consequentemente, da porosidade aparente dos compósitos devido a contínua hidratação da matriz e, eventualmente, a carbonatação. Nos compósitos híbridos, a fadiga por imersão e secagem produziu mais defeitos (microfissuras) do que nos compósitos reforçados somente com polpa.

FIGURA 37. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado dos compósitos extrudados.

FIGURA 38. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos aos 28 dias, indicando a celulose nanofibrilada na matriz e o detalhe das ligações da celulose nanofibrilada com a matriz (D).

Como era esperado, após o envelhecimento acelerado houve a redução da absorção de água e da porosidade aparente dos dois compósitos (híbridos e somente com polpa). Os resultados apresentados na Figura 39 mostram que houve diferença estatística para estas propriedades e a densidade aparente dos compósitos híbridos aumentou após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Já nos compósitos reforçados somente com polpa não houve diferença estatística da densidade aparente antes e após o envelhecimento acelerado.

Após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado o comportamento físico dos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa produzidos pelo processo de extrusão foi

semelhante ao dos compósitos produzidos pelo processo de sucção e prensagem (Capítulo 3, Seção 5). A menor absorção de água e porosidade aparente dos compósitos envelhecidos é atribuída ao preenchimento dos poros da matriz pelo carbonato de cálcio e pelos produtos da hidratação do cimento produzidos durante a carbonatação acelerada e pela continuidade do processo de hidratação e carbonatação natural durante o envelhecimento acelerado.

FIGURA 39. Resultados da caracterização física de absorção de água (A), densidade aparente (B) e porosidade aparente (C) dos compósitos reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado dos compósitos extrudados.

4.2 Resultados mecânicos

A Figura 40 mostra o comportamento mecânico dos compósitos reforçados sem e com celulose nanofibrilada por meio dos gráficos com as propriedades mecânicas: módulo de ruptura (Figura 40 (A)), tenacidade à fratura (Figura 40 (B)), módulo de elasticidade dinâmico (Figura 40 (C)) e energia de fratura (Figura 40 (D)).

O valor do módulo de ruptura do compósito híbrido extrudado é estatisticamente maior em comparação ao compósito sem nanonofibras, antes e após o envelhecimento acelerado. Como discutido no Capítulo 3 (Seção 5), o módulo de ruptura está relacionado diretamente com o papel das fibras como reforço, ou seja, a capacidade delas de participarem na melhor distribuição e na diminuição das intensidades de tensões ao longo do volume do corpo-de-prova à medida que é aplicado uma carga sobre ele.

Desse modo, as nanofibras contribuíram para aumentar a resistência à tração na flexão dos compósitos extrudados à base de cimento. Essa contribuição é atribuída à capacidade de ligação da celulose nanofibrilada com a matriz, como observado na Figura 38 para os compósitos híbridos aos 28 dias e na Figura 41 para os compósitos híbridos envelhecidos.

FIGURA 40. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade (C) e energia de fratura (D) dos compósitos extrudados aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado comparando-se as formulações com 9% de polpa e com 8% de polpa e 1% de celulose nanofibrilada.

FIGURA 41. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, indicando a celulose nanofibrilada (C) e as ligações com a matriz detalhadas em (A) e (B).

Quanto à tenacidade à fratura, a Figura 44 (B) indica que as nanofibras contribuem melhor para retardar o início da propagação da trinca principalmente após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado de imersão e secagem. A Figura 44 mostra que após o envelhecimento acelerado a celulose nanofibrilada não perdeu a capacidade de ligação, uma vez que manteve a sua integridade e, consequentemente continuou atuando como nanoreforço após o envelhecimento acelerado do compósito híbrido.

Os resultados de tenacidade à fratura tanto dos compósitos híbridos como dos compósitos reforçados somente com polpa estão acima dos resultados obtidos por Santos et al. (2015). Os autores produziram compósitos reforçados com 3% de polpa de eucalipto e 2% de fibras de

sisal, produzidos pelo método de extrusão e submetidos à cura por carbonatação acelerada na condição supercrítica durante 2 h, após 3 dias de cura em ambiente saturado à 25 °C e 4 dias de cura térmica à 45 °C após a carbonatação supercrítica. Os autores também submeteram os compósitos à 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Os resultados médios obtidos foi de 0,9 MPa.m^{1/2} e 0,85 MPa.m^{1/2}, para os compósitos não envelhecidos e envelhecidos, respectivamente.

O valor do módulo de elasticidade dinâmico foi estatisticamente maior no compósito híbrido e após o envelhecimento acelerado (Figura 44(C)), pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Como no valor desta propriedade mecânica a matriz tem uma contribuição importante, este resultado sugere que ocorreu um preenchimento mais efetivo de poros com os produtos de hidratação e de carbonatação natural e consequentemente, aumentou a rigidez do compósito híbrido após o envelhecimento acelerado. A Figura 44 confirma a maior densificação da matriz após o envelhecimento acelerado (Figura 42(B)) em relação à matriz aos 28 dias (Figura 42(A)).

FIGURA 42. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos aos 28 dias (A) e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (B).

No entanto, aos 28 dias não houve diferença estatística no módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos híbridos e nos compósitos reforçados somente com polpa. Como já mencionado o módulo de elasticidade dinâmico infere sobre a densificação da matriz em relação à quantidade de poros presentes. Através das micrografias obtidas por tomografia de raios X (Figura 43) observa-se que os dois compósitos (com e sem nanofibras) apresentam a mesma quantidade de poros. No entanto, observa-se que no compósito híbrido (Figura 43(A)) houve a ocorrência de poros maiores em relação ao compósito sem nanofibras (Figura 43(B)).

FIGURA 43. Microtomografias de raios X dos compósitos híbridos (A) e dos compósitos reforçados somente com polpa (B) mostrando qualitativamente os defeitos na escala micrométrica.

O valor da energia de fratura se manteve estatisticamente inalterado para ambas as formulações, antes e após o envelhecimento acelerado. Este resultado sugere que na média as modificações entre os compósitos extrudados, com e sem celulose nanofibrilada, assim como o processo de envelhecimento acelerado não foram suficientes para diferenciar a capacidade de absorver energia destes compósitos. As Figuras 45 (A), 45 (B), 45 (C) e 45 (D) mostram que tanto os compósitos híbridos, quanto os reforçados somente com polpa aos 28 dias e após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado apresentaram nas superfícies de fratura uma similaridade na quantidade de fibras arrancadas e também fraturadas quando comparados os dois compósitos. Quando as fibras são predominantemente arrancadas da matriz o compósito mostra um comportamento com maior tenacidade e quando as fibras são em sua maioria rompidas o compósito tem um comportamento frágil.

O refinamento dos poros contribuiu para a maior densificação da interface fibra-matriz, ocasionando a ruptura das fibras durante o processo de fratura dos compósitos. O arrancamento das fibras é atribuído à interface com ligações entre fibra-matriz mais fracas. Os resultados de energia de fratura apresentados nas Figuras 40 (D) e 44 (D) e as micrografias mostradas na Figura 45 atestam que nos dois compósitos com e sem nanofibras, antes e após o envelhecimento acelerado houve uma similaridade de regiões com fibras rompidas e arrancadas e a predominância do arrancamento das fibras em todos os compósitos.

FIGURA 44. Resultados dos ensaios mecânicos de módulo de ruptura (A), tenacidade à fratura (B), módulo de elasticidade (C) e energia de fratura (D) dos compósitos extrudados reforçados com 9% de polpa e com 8% de polpa + 1% de celulose nanofibrilada comparando-se o mesmo compósito aos 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

FIGURA 45. Micrografias das superfícies fraturadas dos compósitos híbridos aos 28 dias (A), após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (B) dos compósitos reforçados somente com polpa aos 28 dias (C) e após o envelhecimento acelerado (D).

As curvas tensão x deformação mostradas na Figura 46 são representativas dos compósitos híbridos e dos compósitos reforçados somente com polpa antes e após o envelhecimento acelerado. O comportamento dos compósitos observado nas curvas é condizente com os resultados mecânicos apresentados nas Figuras 40 e 44. Comparando-se as curvas do compósito com e sem aos 28 dias, observa-se o maior MOR do compósito com nanofibras, indicando a capacidade de ligação da celulose nanofibrilada com a matriz e a atuação das nanofibras como pontes de transferência de tensões. Já a capacidade de absorção de energia foi similar para as duas formulações antes e após o envelhecimento acelerado, o que pode ser observado pela similaridade das áreas sob as curvas.

Após o envelhecimento acelerado o MOR dos compósitos sem nanofibras aumentou e dos compósitos sem nanofibras não diferiram estatisticamente, indicando que não houve degradação das fibras e dos compósitos mediante aplicação dos ciclos de imersão e secagem.

FIGURA 46. Curvas tensão x deformação específica representativas dos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa antes e após o envelhecimento acelerado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresentou os resultados físicos e mecânicos comparando-se os compósitos extrudados híbridos e os reforçados somente com polpa. Foi mostrado também o efeito do envelhecimento acelerado nos dois compósitos.

Quanto ao efeito da formulação, os resultados físicos mostraram que, em geral, não houve diferença para estas propriedades aos 28 dias. Como nos compósitos produzidos pelo processo de sucção e prensagem a alta área superficial da celulose nanofibrilada também favoreceu o maior empacotamento com as partículas de cimento e calcário de forma a evitar que os compósitos híbridos extrudados também tivessem alta absorção de água e porosidade aparente aos 28 dias.

Nos compósitos extrudados a celulose nanofibrilada atuou de forma a melhorar as propriedades mecânicas. A extrusão contribuiu significativamente no comportamento mecânico do material devido à capacidade que este processo tem de distribuir as fibras e alinhá-las na direção mais favorável para suportar os esforços de tração na flexão, diferente do que ocorreu no processo de sucção e prensagem. O teor de 1% de celulose nanofibrilada associada à polpa foi suficiente para atuar como pontes de transferência de tensões nas escalas micro e nano, o que foi confirmado pelo maior módulo de ruptura dos compósitos híbridos. Os testes mecânicos mostraram também que a celulose nanofibrilada não sofreu degradação após o envelhecimento acelerado dos compósitos, o que foi comprovado pela constância do valor do módulo de ruptura e da tenacidade à fratura. A cura por carbonatação acelerada contribuiu para a densificação da matriz e o aumento do módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos após o envelhecimento acelerado. Apesar de a celulose nanofibrilada ter contribuído para o aumento da resistência mecânica do fibrocimento extrudado, esta não contribuiu para o aumento da tenacidade.

O processo de extrusão foi efetivo para produção dos compósitos híbridos com celulose nanofibrilada, no entanto, necessita-se de um estudo exploratório, principalmente para definição da formulação ideal para elaboração de um compósito com maior resistência mecânica e tenacidade.

COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO FIBROCIMENTO

As Figuras 47 e 48 apresentam, respectivamente, os resultados dos ensaios físicos e mecânicos dos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa aos 28 dias, comparando-se os processos de produção por sucção e prensagem e extrusão.

Os resultados mostram a diferença estatística entre os processos. Os dois compósitos (com e sem nanofibras) produzidos pelo processo de sucção e prensagem aos 28 dias apresentaram menor absorção de água e porosidade aparente e maior densidade aparente, em comparação aos compósitos extrudados. A maior porosidade e menor densificação dos compósitos híbridos extrudados em comparação aos compósitos híbridos produzidos por sucção e prensagem aos 28 dias, ocasionada pelo processo produtivo, pode ser claramente observado nas micrografias apresentadas na Figura 49.

O melhor comportamento físico e mecânico dos compósitos produzidos por sucção e prensagem pode ser explicado pela modificação do processo produtivo, onde a maior pressão aplicada nas placas durante a prensagem em um maior tempo contribuiu para a remoção da água presente na placa e consequentemente, houve a redução da porosidade e a densificação da matriz. A prensagem ajudou a reduzir o volume de poros dos compósitos, e no caso da extrusão, a pressão ficou restrita à região próxima à superfície das placas, pelo efeito da boquilha. Esse comportamento físico refletiu-se em um melhor comportamento mecânico, aumentando-se o módulo de elasticidade pela densificação da matriz produzida por sucção e prensagem, redução da porosidade e em consequência, a redução da fissuração.

No entanto, o processo produtivo não interferiu na energia de fratura dos compósitos. Acredita-se que a carbonatação acelerada tenha influenciado nesta propriedade com a densificação da interface fibra-matriz com carbonato de cálcio de forma similar nos compósitos aos 28 dias, como pode ser observado na Figura 49.

FIGURA 47. Comparativo dos resultados físicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão aos 28 dias.

FIGURA 48. Comparativo dos resultados mecânicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão aos 28 dias.

FIGURA 49. Micrografias das superfícies polidas dos compósitos híbridos aos 28 dias produzidos pelos processos de sucção e prensagem (A) e de extrusão (B).

As Figuras 49 (A) e 49 (B) mostram porosidades totalmente distintas entre os compósitos produzidos por sucção e prensagem e por extrusão, por conta das diferentes intensidades de prensagem, em função do processo produtivo e provavelmente pelas diferentes cinéticas de carbonatação nos compósitos de cada processo. As imagens mostram também que a adesão das fibras foi diferente.

As Figuras 50 e 51 apresentam, respectivamente, os resultados dos ensaios físicos e mecânicos dos compósitos híbridos e reforçados somente com polpa após 200 ciclos de

envelhecimento acelerado, comparando-se os processos de produção por sucção e prensagem e extrusão.

O comportamento dos compósitos envelhecidos foi similar aos compósitos aos 28 dias, comparando-se os dois processos de produção. Os compósitos com e sem nanofibras produzidos pelo processo de sucção e prensagem após 200 ciclos de envelhecimento acelerado também apresentaram, em geral, menor absorção de água e porosidade aparente e maior densidade aparente, em comparação aos compósitos extrudados. Como ocorreu nos compósitos aos 28 dias os compósitos produzidos por sucção e prensagem e envelhecidos também possuem melhor comportamento mecânico.

Os resultados de energia de fratura mostram que os compósitos extrudados envelhecidos possuem maior tenacidade. Como comentado e discutido, durante o envelhecimento acelerado e a carbonatação natural a formação dos produtos de hidratação do cimento e produção de carbonato de cálcio é mantida, os quais naturalmente migram para as regiões porosas da matriz e da interface fibra-matriz. Os compósitos produzidos por sucção e prensagem, que estavam densificados aos 28 dias em consequência do processo de produção, tiveram um maior preenchimento dos poros pelos produtos de hidratação do cimento e da carbonatação. A densificação da interface fibra-matriz contribuiu para a ruptura das fibras durante a fratura do material e redução da energia de fratura.

FIGURA 50. Comparativo dos resultados físicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

FIGURA 51. Comparativo dos resultados mecânicos dos compósitos produzidos pelos processos de sucção e prensagem e de extrusão após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDEA, C.; MARIKUNTE, S.; SHAH, S. P. Extruded Fiber Reinforced Cement Pressure Pipe. **Advanced Cement Based Materials**, v. 8, p. 47-55, 1998.

DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 140-146, 2010.

HAYAKAWA, K.; CHIBA, T.; NAKAMURA, S-I. Cement composition for extrusion. Patent US 1991/5047086. 10 setembro, 1991.

IKAI, S.; REICHERT, J. R.; RODRIGUES, A. V.; ZAMPIERI, V. A. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 171-180, 2010.

KUDER, K. G.; SHAH, S. P. Processing of high-performance fiber-reinforced cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 181-186, 2010.

MU, B. Short fiber-reinforced cementitious composites manufactured by extrusion technology. 1999. 137 f. Tese de doutorado - Hong Kong University of Science and Technology. Hong Kong, 1999.

MU, B.; CYR, M. F.; SHAH, S. P. Extruded Fiber-Reinforced Composite. In: International Conference on Advances in Building Technology, 2002. Hong Kong. **Anais...** Hong Kong: Elsevier Science Ltd, 2002, p. 239-246.

MUCIACCIA, G.; BIOLZI, L. Thermal degradation of fiber reinforced extruded materials. **Fire Safety Journal**, v. 49, p. 89-99, 2012.

SANTOS, S. F.; SCHMIDT, R.; ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO Jr., H. Supercritical carbonation treatment on extruded fibre-cement reinforced with vegetable fibres. **Cement & Concrete Composites**, v. 56, p. 84-94, 2015.

SHAO, Y.; MARIKUNTE, S.; SHAH, S. P. Extruded Fiber-Reinforced Composites, **Concrete International**, v. 17, p. 48-52, 1995.

SHAO, Y.; SHAH, S. P. High performance fiber-cement composites by extrusion processing, Materials for the New Millennium. In: Materials Engineering Conference, 4, 1996. Washington. **Anais...** New York: American Society of Civil Engineers, 1996. p. 251-260.

SHAO, Y.; QIU, J.; SHAH, S. P. Microstructure of extruded cement-bonded fiberboard. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1153-1161, 2001.

SHEN, B.; HUBLER, M.; PAULINO, G. H.; STRUBLE, L. J. Functionally-graded fiber-reinforced cement composite: Processing, microstructure, and properties. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, p. 663-673, 2008.

SOROUSIAN, P.; ELZAFRANEY, M.; NOSSONI, A.; CHOWDHURY, H. Evaluation of normal-weight and light-weight fillers in extruded cellulose fiber cement products. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 69-76, 2006.

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

Capítulo 5. Conclusão Final e Sugestões para trabalhos futuros

Este capítulo apresenta as conclusões finais do trabalho, fazendo referência a cada capítulo, bem como à correlação entre eles. O capítulo apresenta também uma seção com sugestões para trabalhos futuros em função das dificuldades encontradas e do comportamento dos materiais compósitos reforçados com celulose nanofibrilada.

CONCLUSÃO FINAL

Os resultados do Capítulo 2 mostraram que a celulose nanofibrilada produzida a partir da polpa organossolve de bambu não-branqueada e mediante aplicação de 10 ciclos de nanofibrilação pelo método *grinding*, apresentou as melhores características para utilização como reforço em compósitos cimentícios. A celulose não-branqueada necessita de menor quantidade de energia para nanofibrilação, em comparação à celulose branqueada. A celulose nanofibrilada não-branqueada produzida em 10 ciclos apresentaram maior módulo de elasticidade e, em razão da sua maior estabilidade estrutural, são mais resistentes à degradação em meio alcalino, e também possuem boas propriedades de adesão e capacidade de reforço para produção de compósitos cimentícios.

Os resultados dos Capítulos 3 e 4 mostraram que a polpa organossolve de bambu pode ser efetiva para a produção de celulose nanofibrilada não-branqueada para aplicação em compósitos cimentícios híbridos, visto que a celulose nanofibrilada possui alta área superficial com capacidade de melhorar o empacotamento com as partículas de cimento da matriz.

A partir da utilização da celulose nanofibrilada na produção dos compósitos híbridos o comportamento do material foi diferente em função do processo produtivo do fibrocimento. A formulação adotada foi eficaz para que a celulose nanofibrilada atuasse como pontes de

transferência de tensões inibindo a propagação das fissuras na matriz extrudada. No entanto, o processo de produção por sucção e prensagem deve ser revisto para reduzir mais ainda a relação água/cimento e consequência, reduzir a porosidade de modo a possibilitar a atuação da celulose nanofibrilada e aumentar a resistência mecânica e a tenacidade dos compósitos. Apesar de o processo de sucção e prensagem ter mostrado melhores resultados mecânicos para os compósitos com e sem nanofibras, o processo de extrusão mostrou a atuação da celulose nanofibrilada na resistência mecânica do compósito híbrido.

O estudo da durabilidade comprovou que a celulose nanofibrilada não foi degradada com o envelhecimento acelerado, sendo que a resistência mecânica dos compósitos não foi comprometida. Logo, a celulose nanofibrilada é um material vegetal que pode ser considerado promissor para utilização como nanoreforço de materiais cimentícios, contudo, são necessários mais estudos para a otimização da formulação em conjunto com o processo produtivo do fibrocimento.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Ajuste do processo produtivo dos compósitos reforçados com celulose nanofibrilada para maior remoção da água e redução da relação água/cimento para no máximo 0,5;
- ✓ Produção de compósitos somente com adição de celulose nanofibrilada para estudo do efeito isolado dos nanoreforço na nanoestrutura do compósito;
- ✓ Estudo de menores teores de celulose nanofibrilada nos compósitos;
- ✓ Estudo da distribuição e tamanho de poros dos compósitos com nanofibras.