UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOCTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PATRÍCIA DAS NEVES DE ALMEIDA SANTANA

Estudo de matriz cimentícia reforçada com curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) e submetida à cura em atmosfera com excesso de dióxido de carbono (CO₂)

Pirassununga

2016

PATRÍCIA DAS NEVES DE ALMEIDA SANTANA

Estudo de matriz cimentícia reforçada com curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) e submetida à cura em atmosfera com excesso de dióxido de carbono (CO₂)

"Versão corrigida"

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

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

Orientador: Holmer Savastano Junior

Pirassununga

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

das Neves de Almeida Santana, Patrícia

d231e Estudo de matriz cimentícia reforçada com curauá
(Ananas comosus var. erectifolius) e submetida à
cura em atmosfera com excesso de CO₂ / Patrícia das
Neves de Almeida Santana ; orientador Holmer
Savastano Junior. -- Pirassununga, 2016.

111 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

1. Fibra lignocelulósica. 2. Cimento Portland. 3.
Compósito. 4. Dióxido de Carbono. I. Savastano
Junior, Holmer, orient. II. Título.

Dedico ...

²Ainda que eu tenha o dom da profecia e conheça todos os mistérios e toda a ciência, ainda que eu tenha tão grande fé que transporte montanhas, se não tiver amor, nada sou.

Primeira carta de São Paulo aos Coríntios, cap. 13,2

Aos meus amados

Não teria como mensurar o quanto devo aos meus queridos e amados pais, Letícia de Fátima e Josuel, pelos princípios, pela sabedoria, educação, apoio, confiança, dedicação, serenidade e o amor que sempre recebo...

Aos meus amados irmãos Geraldo e Emanuel, pela amizade, companheirismo e ensinamentos.

Ao meu sobrinho Lorenzo, por alegrar nossas vidas.

Aos meus amados avós Joanna, Rui, Leoni e Geraldo pelo amor, exemplo, carinho, compreensão e amor.

Ao meu amado Miguel Henrique pelo apoio, companheirismo, conselhos e sobretudo paciência.

As minhas amadas amigas Paula e Cláudia, que são como minhas irmãs e estão sempre comigo.

Aos meus tios Janete e Carlos e meus primos, Carlos Augusto e Luiz Gustavo...

AGRADECIMENTOS

Aos meus tios e primos, especialmente aos meus queridos tios Carlos e Janete, e meus primos, Carlos Augusto e Luiz Gustavo pelo amor, carinho e estarem sempre do meu lado em todas as minhas conquistas.

À família de Almeida Santana, Madrinha Caetana, Ana D' Arc, José Humberto e Amanda por me apoiarem em todos esses anos.

À família Sterman Ferraz, Neto, Vanessa, Laurinha, Arthur, Davi, Taciana, Gustavo e Mário, pela agradável convivência e acolhimento. Em especial, ao Professor José Bento Sterman Ferraz, pelos seus conselhos de pai, professor e pesquisador, e pelo incentivo que me conduziram até aqui.

Minha admiração e gratidão especial ao professor Holmer Savastano Junior, pelas oportunidades concedidas, disponibilidade, paciência e profissionalismo.

As irmãs Bruna Neri Barra e Camila Neri Barra, pela amizade, incentivo e apresentação à esta Universidade e ao CONSTRAMBI.

À família CONSTRAMBI, Bruna, Débora, Sérgio, Érika, Vivi, Matheus, Gonzalo, Mariana, Diego, Zaqueu, Glória, Carol, Julian, Ronaldo, Michelle, Valdemir, Julian, Júlio, Diogo, Núbia, Kátia, Márcio, Rafael, Guilherme, Atílio, Mayara, Keylla, Gustavo e Jandrisson pelas amizades, disposição e ajuda recebida quando muitas vezes precisei nestes anos e pelos momentos de alegria do grupo.

Aos Professores Juliano Fiorelli, João Adriano Rossignollo, Eliria Agnolon Pallone e demais docentes da Programa de Engenharia e Ciências dos Materiais pela disposição e apoio.

Ao professor Júlio Cesar de Carvalho Balieiro pela ajuda com as análises estatísticas e aos técnicos Paulo e Marcos do Laboratório de Ciências Agrárias da FZEA, pela ajuda com plantios de mudas e empréstimo de equipamentos.

Ao professor Gregor Fischer que me recebeu gentilmente na Technical University of Denmark (DTU).

Ao professor Mário Tomazello Filho, a Fernanda, Tássio e Maria que contribuíam com este trabalho e gentilmente me receberam no Laboratório de Anatomia e Identificação de Madeiras do Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ/USP).

Agradeço a Universidade de São Paulo e a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos pela estrutura e oportunidades.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa CNPq e da Coordenação de Aperfeiçoamento para o Ensino Superior CAPES pela concessão das bolsas.

A Universidade Federal do Paraná e meus queridos professores e técnicos, aos quais devo a minha formação acadêmica.

RESUMO

SANTANA, P.N.A. **Estudo de matriz cimentícia reforçada com curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) e submetida à cura em atmosfera com excesso de dióxido de Carbono (CO₂).** 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

O uso de fibras lignocelulósicas em compósitos de cimento, aliados a cura em atmosferas com excesso de CO₂ para promover processos de carbonatação acelerada são potenciais tecnologias para desenvolvimento de materiais sustentáveis que fixam CO₂. O presente estudo avaliou o potencial da fibra de curauá para aplicação em compósitos, bem como comparou fibrocimento com reforço de curauá (FCR) com fibrocimento com reforço de polipropileno (FPP), e estudou os efeitos da cura térmica, da cura em atmosfera com excesso de CO₂, e a durabilidade ao longo de 100 ciclos de envelhecimento acelerado nesses compósitos. Para avaliar o potencial da fibra, foi realizada a análise anatômica foliar com intuito de analisar o arranjo, as funções e a morfologia das fibras na folha. Também foram determinadas: influência de comprimentos 20 e 40 mm nas variáveis mecânicas; e propriedades de massa específica; teores químicos e análise térmicas da fibra. Para os fibrocimentos, foram quantificadas propriedades de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água e variáveis mecânica módulo de ruptura, módulo de elasticidade, limite de proporcionalidade e energia específica. Também foram feitas as caracterizações mineralógicas por meio do DRX e microestrutural por MEV. A análise foliar evidenciou três classes de estruturas fibrilares denominadas genericamente como “fibras”, sendo fibras de reforço primário (FP), fibras de reforço secundário (FS) e fibras associadas aos feixes vasculares (FV). A fibra de 40 mm atingiu melhor comportamento mecânico em relação a 20 mm e os comprimentos influenciam os valores de módulo de Young e módulo de Weibull. A análise química das fibras indicou altos teores de alfacelulose (68%) e extrativos (3,8%) e baixos teores de hemicelulose (10%) e lignina (13%). A análise termogravimétrica demonstrou que as estruturas de hemiceluloses e celulosas iniciam a degradação acima de 200°C. Os resultados dos fibrocimentos indicaram que a cura em atmosfera com excesso de CO₂, proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas e físicas em FCR e FPP em relação a cura térmica. O processo de envelhecimento acelerado de 100 ciclos melhorou as propriedades da matriz em FCR e FPP, em ambas as curas. Em FCR a carbonatação acelerada melhorou a durabilidade dos compósitos. A fibra de curauá tem potencial para ser utilizada como reforço de materiais cimentícios, embora apresente limitações por ser instável dimensionalmente, sendo necessários tratamentos adicionais para superar esse problema. A carbonatação acelerada promovida pela cura em atmosfera com excesso de CO₂ melhorou a durabilidade e propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos.

Palavras-chave: anatomia foliar, material lignocelulósico, módulo de Weibull, carbonatação acelerada; polipropileno, fibrocimento, cimento Portland, envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

SANTANA, P.N.A **Study curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) reinforced cementitious matrix and subjected to curing in an atmosphere with excess carbon dioxide (CO₂).** 2016. 117f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

The use of lignocellulosic fibers in cement composites with curing to promote accelerated carbonation is a promising technology for the development of sustainable materials to fix CO₂. The aim of this study was to evaluate the potential of curauá fiber for use in composites and to compare fiber cement composite reinforcing with curauá (FCR) and cement reinforcing with polypropylene (FPP). In addition, to study the effects of thermal curing, curing in an atmosphere of excess CO₂ and the durability over 100 cycles of accelerated aging in these composites. The potential of the curauá fibers was evaluated by leaf anatomical analysis to characterize their arrangement, function and morphology of the fibers' leaves. The influence of their length (20 and 40mm) were also determined by the mechanical tests, specific mass properties, chemical contents and thermal analysis of the fibers. In the analysis of the fiber cement the density properties, porosity, water absorption, modulus of rupture (MOR), the modulus of elasticity, the limit of proportionality (LOP) and specific energy were measured. The mineralogical and microstructural characterizations were also carried out by DRX and MEV respectively. Foliar analysis showed three classes of fibrillar structures called generically as "fibers", with primary reinforcing fibers (PF), secondary reinforcement fibers (FS) and fibers associated with vascular bundles (FV). The 40 mm fiber showed a better mechanical behavior compared to 20 mm fiber, and the length has influenced Young's modulus values and Weibull modulus. The chemical analysis of the fibers has demonstrated high levels of alfacellulose (68%) and extractives (3.8%), and low hemicellulose (10%) and lignin (13%) content. Thermogravimetric analysis showed that the structures of celluloses and hemicelluloses started the degradation above 200°C. The fiber cement curing in an atmosphere with excess of CO₂ provided improvements in mechanical and physical properties and for FCR and FPP when compared to thermal curing. The accelerated aging test was performed with 100 soak & dry cycles and showed improved performance of the matrix and for both fibers thru pores refinement. The curauá fiber has potential to be used as reinforcement of cementitious materials, although it has some limitations because it is dimensionally unstable, requiring additional treatments to overcome this problem. Accelerated carbonation promoted by curing in an atmosphere of excess CO₂ enhanced the physical durability and the mechanical properties of the fiber cements.

Keywords: Anatomy leaf, lignocellulosic material, Weibull modulus, accelerated carbonation; polypropylene, fiber cement, Portland cement, accelerated aging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Secção transversal da folha de sisal.....	9
Figura 2	- Estrutura do feixe fibroso e fibras elementares de sisal.....	10
Figura 3	- Representação longitudinal do feixe de fibras elementares.....	11
Figura 4	- Plantas de curauá.....	15
Figura 5	- Infrutescência do curauá branco, com brotos na base da coroa do fruto.....	15
Figura 6	- Formas de propagação de curauá.....	20
Figura 7	- Sistemas agroflorestal de curauá com Paricá.....	21
Figura 8	- Secagem ao sol das fibras e mucilagem de curauá.....	23
Figura 9	- Taxa de hidratação de alita em função do tempo determinadas por calorimetria isotérmica.....	26
Figura 10	- Representação do feixe de fibras e das variáveis área do feixe fibroso (A) e comprimento lateral do feixe (L) coletadas por imagem de microscopia.....	45
Figura 11	- Estrutura do mesófilo foliar de curauá (Secção transversal da folha de curauá).....	61
Figura 12	- Feixe extravascular e feixe vascular colateral.....	64
Figura 13	- Micrografia óptica da secção transversal das fibras extraídas das folhas...	63
Figura 14	- Feixes fibrosos extraídos da folha e secos após o ensaio de tração direta.....	70
Figura 15	- Análise termogravimétrica da fibra de curauá.....	74
Figura 16	- Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da fibra de curauá.....	74
Figura 17	- Curvas típicas de tensão de tração na flexão x deformação específica de FCR Fibrocimento reforçado com fibra de curauá, em condições de cura térmica (Term), cura em atmosfera com excesso de CO ₂ (Carb) e envelhecimento acelerado (100c.).....	88
Figura 18	- Curvas típicas de tensão de tração na flexão x deformação específica de FCR Fibrocimento reforçado com fibra de polipropileno, em condições de cura térmica (Term), cura em atmosfera com excesso de CO ₂ (Carb) e envelhecimento acelerado (100c.).....	89

Figura 19	- Difractogramas das amostras de fibrocimento reforçado com fibras de curauá.....	91
Figura 20	- Difractogramas das amostras de fibrocimento reforçado com fibras de polipropileno.....	93
Figura 21	- Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das áreas de interface fibra e matriz dos compósitos (FCR) fraturados pelo ensaio mecânico.....	95
Figura 22	- Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos compósitos (FCR).....	96
Figura 23	- Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos compósitos (FPP).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Classificação das fibras em função dos órgãos vegetais.....	9
Tabela 2	- Teores dos compostos químicos de fibras lignocelulósicas, em porcentagem (%) em volume.....	13
Tabela 3	- Propriedades mecânicas de fibras vegetais descritos por diversos autores.....	13
Tabela 4	- Classificação das espécies do gênero Ananas.....	16
Tabela 5	- Fatores que interferem para efetiva carbonatação acelerada.....	37
Tabela 6	- Análise química por fluorescência raios-X para as matéria-prima em partículas (% em massa).....	43
Tabela 7	- Matérias-primas dos compósitos.....	52
Tabela 8	- Delineamento experimental para análise dos compósitos.....	56
Tabela 9	- Distribuição do comprimento lateral do feixe (L) e área (A) dos feixes fibrosos (fibra de curauá, origem PEMATEC).....	65
Tabela 10	- Propriedades físico-mecânicas mensuradas para fibra de curauá.....	66
Tabela 11	- Teores dos compostos químicos (% em volume) da fibra de curauá comparados com valores da literatura.....	71
Tabela 12	- Comparação de resultados de análises termogravimétricas para curauá.....	76
Tabela 13	- Valores das caracterizações das fibras de curauá e polipropileno.....	78
Tabela 14	- Propriedades físicas dos compósitos FCR e FPP sobre condições de cura térmica, cura em atmosfera com excesso de CO ₂ , não envelhecidos e após envelhecimento acelerado.....	79
Tabela 15	- Resumo da análise de variância (ANOVA) do experimento fatorial a 1% e 5% de probabilidade, para as propriedades físicas: densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente.....	80
Tabela 16	- Comparação de médias dos níveis dos fatores principais: fibras de reforço, Processos de cura e envelhecimento acelerado.....	80
Tabela 17	- Efeitos das interações entre dois fatores para densidade aparente.....	81
Tabela 18	- Efeitos das interações entre dois fatores para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente.....	82

Tabela 19	-	Propriedades mecânicas dos compósitos FCR e FPP em condições de cura térmica, cura por carbonatação acelerada, sem e com processo de envelhecimento.....	84
Tabela 20	-	Resumo da análise de variância (ANOVA) do experimento fatorial a 1% e 5% de probabilidade das variáveis de propriedades mecânicas, módulo de ruptura (MOR), Limite de proporcionalidade (LOP), Módulo elástico e energia específica.....	85
Tabela 21	-	Comparação de médias dos níveis dos fatores principais: fibras de reforço; processos de cura e envelhecimento acelerado.....	85
Tabela 22	-	Efeitos das interações entre dois fatores para relação MOR/LOP.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Área

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AE - Área elíptica

ARI - Alta resistência inicial

ASTM - American Society for Testing and Materials

CP - Cimento Portland

C₃S - Alita

C₂S - Belita

C₃A - Aluminato

C₄AF - Ferrita

C –S –H - Hidrato de silicato de cálcio

DRX - Difração de raio X

DTG - Primeira derivada da curva termogravimétrica

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

EN - European Standard

ES - Epiderme da face superior da folha

F - Força

FCR - Fibrocimento reforçado com fibras de curauá

FF- Fator de forma

FPP - Fibrocimento reforçado com fibras de polipropileno

FP - Fibra de reforço primário

FS - Fibra de reforço secundário

FV - Feixe vascular

L - Comprimento lateral do feixe

LOP - Limite de proporcionalidade

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MOR - Módulo de ruptura

P - Parede primária da célula

PP - Polipropileno

S - Parede secundária da célula

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TGA - Termogravimetria

V - Volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Desafios científicos e tecnológicos e os meios e métodos para superá-los.....	04
1.1.1 Impacto científico.....	04
1.1.2 Impacto econômico.....	04
1.1.3 Impacto social.....	05
1.1.4 Impacto ambiental.....	05
2 OBJETIVOS.....	07
2.1 Objetivo geral.....	07
2.2 Objetivos específicos.....	07
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	08
3.1 Fibras Vegetais.....	08
3.1.1 Definição.....	08
3.1.2 Composição química das fibras.....	11
3.2 Curauá.....	14
3.2.1 Descrição.....	14
3.2.2 Taxonomia.....	16
3.2.3 Procedência e distribuição.....	18
3.2.4 Cultura.....	18
3.2.5 Aspectos agrônômicos dos plantios.....	19
3.2.6 Tratos culturais.....	22
3.2.7 Extração e tratamento das fibras.....	22
3.2.8 Produtividade e subprodutos.....	23
3.2.9 Viabilidade econômica.....	24
3.3 Compósitos de matriz cimentícia.....	25
3.3.1 Cimento Portland.....	25
3.3.2 Compósitos a base de cimento Portland.....	29
3.3.3 Fibras de Curauá como reforço de compósitos.....	30
3.3.4 Fatores limitantes para o uso de fibras em compósitos cimentícios.....	32
3.4 Carbonatação acelerada em matrizes de cimento Portland.....	33
3.4.1 Reação química da carbonatação.....	34

3.4.2	Fatores que interferem na carbonatação acelerada.....	36
3.4.3	Carbonatação acelerada em fibrocimentos reforçados com fibras vegetais.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	Materiais.....	41
4.1.1	Curauá (<i>Ananas comosus</i> var. <i>erectifolius</i>)	41
4.1.1.1	Folhas de curauá.....	41
4.1.1.2	Fibras de curauá.....	41
4.1.2	Compósitos.....	42
4.2	Métodos.....	44
4.2.1	Caracterizações do curauá.....	44
4.2.1.1	Anatomia foliar.....	44
4.2.1.2	Caracterizações da fibra.....	45
	Determinação geométrica e morfológica das fibras.....	45
	Análise da superfície e da secção transversal.....	46
	Resistência à tração direta e Módulo de Young.....	47
	Módulo de <i>Weibull</i>	48
	Densidade.....	49
	Análise térmica diferencial.....	50
	Composição química.....	51
	Análise estatística das fibras.....	52
4.2.2	Compósitos.....	52
4.2.2.1	Moldagem dos compósitos.....	52
4.2.2.2	Processos de cura.....	54
4.2.2.3	Envelhecimento.....	55
4.2.2.4	Delineamento experimental.....	55
4.2.2.5	Métodos de caracterizações dos compósitos.....	57
	Caracterizações das fibras de reforço.....	57
	Caracterizações das propriedades físicas e mecânicas.....	57
	Caracterização mineralógica.....	58
	Caracterização microestrutural.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1	Estrutura foliar e morfologia das fibras.....	61
5.2	Caracterizações da fibras de curauá.....	66

5.2.1	Propriedades mecânicas.....	66
5.2.2	Densidade.....	69
5.2.3	Análise morfológica.....	70
5.2.4	Propriedades químicas.....	71
5.2.5	Análise de propriedades térmicas.....	73
5.3	Caracterizações dos compósitos.....	77
5.3.1	Caracterizações das fibras de reforço	77
5.3.2	Propriedades físicas.....	78
5.3.3	Propriedades mecânicas.....	83
5.3.4	Caracterização mineralógica.....	90
5.3.5	Caracterização microestrutural.....	94
6	CONCLUSÕES FINAIS.....	100
6.1	Fibras de curauá.....	100
6.2	Compósitos.....	101
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

1 INTRODUÇÃO

Em 1900, L. Hatschek patenteou o processo de fabricação de cimento-amianto ou comumente denominado como fibrocimento, um material compósito usado principalmente na fabricação de produtos não-estruturais leves (painéis, caixas d'água e telhas) para construção civil (STUDINKA, 1989).

Atualmente, o cimento Portland e fibras poliméricas sintéticas são matérias-primas do fibrocimento comercial, com uma demanda significativa devido ao baixo custo e alta durabilidade (DIAS *et al.*, 2008).

As fibras sintéticas, oriundas de derivados do petróleo, como polivinil-álcool (PVA) e de polipropileno (PP), atualmente configuram alternativas de reforço para aplicação em fibrocimentos comerciais, por demonstrarem desempenho físico, mecânico e químico do compósito satisfatório em relação às fibras lignocelulósicas. Por outro lado, as fibras sintéticas apresentam custos produtivos em torno de 40% acima das fibras vegetais (TONOLI *et al.* 2010; FARUK *et al.*, 2014). Portanto, existe uma motivação econômica na substituição por fibras vegetais em fibrocimentos comerciais.

O Brasil é rico em biodiversidade, com destaque ao bioma amazônico. A enorme variedade de vegetais lenhosos (madeiras) e não-lenhosos, configuram um cenário de oportunidades para exploração científica de plantas que forneçam fibras com boa resistência mecânica, estabilidade química e biológica, resistência ao fogo, leveza, resistência a abrasão e ao cisalhamento, entre outras características (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007; TOMCZAK; SATYANARAYANA; SYDENSTRICKER, 2007; TOMCZAK; SYDENSTRICKER; SATYANARAYANA, 2007). Em números, essa variabilidade de plantas com potencial é

estimada em 65 mil espécies de plantas vasculares, sendo seis mil delas somente madeiras (MARINELLI *et al.*, 2008).

Além da diversidade de espécies, as fibras de origem botânica são materiais que oferecem vantagens em relação a materiais convencionais utilizados para fabricação de compósitos, sintéticos e de origem petroquímica, por serem matérias-primas de fontes renováveis, biodegradáveis, baixa toxicidade e exploração de baixo impacto, e que, portanto, oferecem menos riscos ao consumidor e ao meio ambiente (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007).

Nas últimas décadas, as pesquisas de fibras lignocelulósicas como fonte alternativa às demais fibras sintéticas para o uso em compósitos cimentícios e de matrizes poliméricas foram expressivas (FARUK *et al.*, 2014; FUQUA; HUO; ULVEN, 2012; (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007; CHANDRAMOHAN; MARIMUTHU, 2011; WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003; BLEDZKI; GASSAN, 1999). A principal motivação na busca por materiais ecológicos é a forte pressão do sistema produtivo sobre os recursos naturais e a diminuição do custo produtivo para possibilitar o acesso às camadas sociais mais carentes a produtos eficientes. Por outro lado, os segmentos industriais têm interesse no estudo e na aplicação de novos materiais pela competitividade de lançar produtos inovadores e ecológicos no mercado (FARUK *et al.*, 2014).

Embora as fibras lignocelulósicas apresentem vantagens econômicas, por ser um material de baixo custo, a sua utilização como reforço de matrizes cimentícias ainda se depara com desafios, como a menor resistência mecânica e baixa durabilidade dos compósitos (BRANDT, 2008; SAVASTANO JUNIOR; WARDEN; COUTTS, 2000).

O principal fator da degradação das fibras em fibrocimento consiste na exposição da fibra ao meio alcalino, o qual favorece a mineralização dos produtos de hidratação do cimento no lúmen

e nas paredes das fibras, além da degradação da celulose, hemicelulose e lignina, resultando na redução do desempenho mecânico da fibra e, conseqüentemente, do compósito ao longo do tempo (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999; TONOLI *et al.*, 2007, MELO FILHO; SILVA; TOLEDO FILHO, 2013)

Adicionalmente, o caráter hidrofílico das fibras favorece a absorção de água, primeiramente gerando uma região com alta relação água/aglomerante ao redor do reforço, a qual se revela mais porosa após a hidratação do cimento. Esse fato está associado também à expansão do volume da fibra, o qual é reestabelecido pela saída da água da fibra para processos de hidratação dos óxidos do cimento, e retraem-se, descolando-se da matriz e causando micro fissuração na zona de interface entre fibra e matriz (TONOLI *et al.*, 2010).

Entretanto, métodos para minimizar o efeito da degradação alcalina nas fibras de celulose vêm sendo desenvolvidos, , tais como a modificação das propriedades químicas, físicas, térmicas e mecânicas das fibras por meio de tratamentos (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007). Outra estratégia para superar os efeitos da degradação alcalina é reduzindo o pH da matriz com adição de materiais pozolânicos (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005; FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO JUNIOR, 2011; FRÍAS *et al.*, 2012). A terceira maneira de minimizar os efeitos do pH alcalino sobre as fibras é por meio de processos que promovam a carbonatação acelerada na matriz cimentícia (PAULLETTI; POSSAN; MOLIN, 2007; ALMEIDA *et al.*, 2010; PIZZOL *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2015).

Tendo em vista que a produção de cimento Portland gera emissões de CO₂ (SCRIVENER; NONAT, 2011) e a carbonatação acelerada imobiliza o CO₂ atmosférico na forma de CaCO₃ nos poros da matriz (BERTOS *et al.*, 2004). A carbonatação acelerada é uma tecnologia interessante em relação aos demais métodos que visam melhorar a durabilidade de compósitos cimento-fibra vegetal do ponto de vista de desenvolvimento de materiais sustentáveis.

O estudo que será apresentado, avaliou os efeitos da cura em atmosfera com excesso de dióxido de carbono (CO₂) para promover a carbonatação acelerada, assim como analisou a durabilidade, por meio de ciclos de envelhecimento acelerado, em fibrocimento reforçado com fibra de origem vegetal, de curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*).

1.1 Desafios científicos e tecnológicos e os meios e métodos para superá-los

1.1.1 Impacto científico

No Brasil, apesar da existência de vários grupos que pesquisam fibras lignocelulósicas, bem como, tecnologias inovadoras e sustentáveis para melhoria do desempenho geral de materiais, são escassas as pesquisas com fibrocimento com reforço de fibras vegetais. Especialmente fibrocimento com reforço de macrofibras como *Ananas comosus* var. *erectifolius* (curauá), com distribuição 2D na matriz, aliado à técnica da carbonatação, ainda não foram descritos na literatura.

1.1.2 Impacto econômico

Devido à falta de estudo de fibrocimento reforçado com fibra de curauá, essa pesquisa surge como uma alternativa aos materiais convencionais para construção civil (D'ALMEIDA; TOLEDO FILHO; MELO FILHO, 2010; D'ALMEIDA; MELO FILHO; TOLEDO FILHO, 2009). Além disso, pode contribuir para a redução de custos de produção, por se tratar de uma matéria-prima de baixo custo em relação a algumas fibras poliméricas sintéticas.

1.1.3 Impacto social

O curauá é uma espécie típica da região norte do Brasil, sendo uma variedade de abacaxi, cultivada para fornecer fibras extraídas das folhas. Atualmente, essa variedade do gênero *Ananas* é cultivada para atender especificamente a indústria automobilística (ZAH et al., 2007).

Caso seja viável a produção de materiais cimentícios como fibrocimento com fibras dessa espécie, a demanda por fibras deverá aumentar e, conseqüentemente, incentivar a geração de empregos, melhoria de renda e a qualidade de vida das populações locais que cultivam o curauá.

Conforme levantamentos realizados por Satyanarayana *et al.* (2007) sobre aspectos de procedências das fibras, produção, morfologia, propriedades e potenciais de aplicações de fibras lignocelulósicas em diversos materiais, destacam a importância social da produção de fibras para desenvolvimento de comunidades, inclusive de políticas agrícolas promovidas pelo governo brasileiro para incentivar a produção e expansão de área destinadas a culturas de fibra, inclusive para curauá.

1.1.4 Impacto ambiental

Diante dos problemas ambientais contemporâneos como o aumento de temperaturas; incremento e acúmulo de resíduos não degradáveis gerados pelo consumismo inconsciente; poluição da atmosfera, do solo e da água por resíduos industriais; o incentivo a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias com base em materiais naturais renováveis e eco eficientes são fundamentais para minimizar os problemas (FARUK et al.; 2012)

As fibras vegetais são constituídas a partir de CO₂ fixado por meio da fotossíntese, processo que usa a radiação solar como fonte energética. Além disso, são fontes renováveis a curto prazo, degradáveis e atóxicas para o ser humano e ao meio ambiente, ao contrário das fibras de origem petroquímica (PP, PVA, PET) e fibras minerais.

Portanto, materiais lignocelulósicos são matérias-primas que aliadas ao processo de carbonatação acelerada, detêm grande apelo ecológico e potencial de aplicação em materiais alternativos e contribuição para diminuir os processos de degradação ambiental atuais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a matriz cimentícia reforçada com fibra de curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) comparativamente ao reforço com fibras de polipropileno, em relação aos efeitos das curas térmica e cura em atmosfera com excesso de CO₂, nas primeiras idades e durabilidade após ciclos de envelhecimento acelerado.

2.2 Objetivos Específicos

1. Descrever e caracterizar a estrutura foliar e determinar as propriedades das fibras de curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*) para uso em materiais compósitos; e
2. Avaliar os efeitos da carbonatação acelerada em fibrocimentos reforçados com fibras curtas de curauá e de polipropileno, submetidos à cura térmica e com atmosfera com excesso de CO₂, antes e após envelhecimento acelerado de ciclos de imersão e secagem

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fibras vegetais

3.1.1 Definição

As fibras de origem botânica, também denominadas fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas, são materiais orgânicos compostos basicamente pelos elementos químicos: Carbono, Oxigênio, Hidrogênio e Nitrogênio e arranjados em macromoléculas de celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina. Além disso, também estão associadas aos compostos extrativos tais como: solventes orgânicos, resinas, graxas, pectinas, carboidratos simples (açúcares), terpenos, alcaloides, saponinas, polifenóis, gomas, gorduras e compostos inorgânicos. (SILVA *et al.*, 2009).

Biologicamente as fibras são classificadas como células dentre uma gama de tipologias celulares que formam os tecidos vegetais. Essas células são caracterizadas morfológicamente por apresentarem formas alongadas e extremidades afinadas. Além disso, as paredes das fibras tornam-se mais espessas, lignificadas e rígidas com o avançar da maturidade da planta (CUTLER; BOTHÁ; STEVENSON, 2009). Fisiologicamente, as fibras fazem parte dos sistemas mecânicos de sustentação dos tecidos vegetais, geralmente localizadas na parte aérea da planta, sendo formada pelo caule, folhas, frutos ou sementes (CUTLER; BOTHÁ; STEVENSON, 2009).

Por outro lado, o que comumente chamam-se de fibras, normalmente são conjuntos de células ou feixes de fibras elementares que estão localizadas em tecidos parenquimáticos ou associadas a feixes vasculares de transportes de seiva (BALEY, 2002; DEFOIRDT *et al.*, 2010). Na **Tabela 1** estão reportadas as partes da planta de onde são oriundas as fibras de algumas espécies.

Tabela 1 - Classificação das fibras em função dos órgãos vegetais

Local	Nome comum	Nome científico
Caule / Colmo	Linho	<i>Linum usitatissimum</i>
	Canhâmo	<i>Cannabis sativa</i>
	Bagaço de cana	<i>Saccharum spp.</i>
	Juta	<i>Corchorus capsularis</i>
	Bambu	<i>Bambusa spp.</i>
	Rami	<i>Boehmeria nivea</i>
Folha	Sisal	<i>Agave sisalana</i>
	Abacá	<i>Musa textilis</i>
	Henequén	<i>Agave fourcroydes</i>
	Abacaxi	<i>Ananas comosus</i> var. <i>comosus</i>
	Banana	<i>Musa sapientum</i>
	Curauá	<i>Ananas comosus</i> var. <i>erectifolius</i>
	Piaçava	<i>Attalea funifera</i>
Fruto/ semente	Algodão	<i>Gossypium M.</i>
	Côco	<i>Cocus nucifera</i>
	Sumaúma/ Kapok	<i>Ceiba pentandra</i>

Fonte: CÉLINO *et al.* (2013).

Como exemplo dessa estrutura de células na planta, a **Figura 1** mostra anatomia e a estrutura de fibras presentes nas folhas de sisal (*Agave sisalana*). As fibras de sisal estão dispostas na folha da planta em forma de feixes de diferentes formas, tamanhos e localizados em diferentes posições da folha (**Figura 2**).

Figura 1 - Secção transversal da folha de sisal

Fonte: Adaptado de Silva; Mobasher; Toledo Filho (2009).

A **Figura 2** mostra um feixe de fibras de sisal (**Figura 2a**), a disposição das fibras elementares (**Figura 2b**) e a estrutura da fibra elementar (**Figura 2c**). As fibras elementares estão unidas pela região da lamela média, constituída por lignina e pectinas (**Figura 2.b**). A **Figura 1.c** destaca uma fibra elementar da estrutura e mostra a parede primária e as multicamadas que formam a parede secundária (S_1 ; S_2 e S_3). As paredes celulares são constituídas como um compósito, onde as fibrilas são como o reforço e estão dispostas em uma matriz amorfa de hemiceluloses e ligninas. A camada S_2 é a mais espessa da parede secundária, representa 80 % da parede celular e é responsável pelas propriedades mecânicas e físicas da fibra (CÉLINO *et al.*, 2013).

Figura 2 - Estrutura do feixe fibroso e fibras elementares de sisal.

Fonte: Adaptado de Silva; Mobasher; Toledo Filho (2009).

A estrutura de um feixe de fibras elementares no sentido longitudinal está disposta como na **Figura 3**. Segundo Defoirdt *et al.* (2010), fibras são unidas por extremidades afinadas. As extremidades também representam elos mais fracos da estrutura ou defeitos. Essas regiões onde se iniciam o rompimento sobre tração direta estão sujeitas ao maior número de falhas quanto maior for o seu comprimento

Figura 3 - Representação longitudinal do feixe de fibras elementares.

Fonte: adaptado de Defoirdt *et al.* (2010)

3.1.2 Composição química das fibras

Os principais componentes das fibras são polímeros de celuloses, hemiceluloses e ligninas. Além disso estão associadas em menores concentrações a pectinas, açúcares, graxas, proteínas, taninos e sais inorgânicos (FUQUA; HUO; ULVEN, 2012).

Os polímeros do tipo celuloses apresentam arranjos repetitivos de unidade de celubiose (duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas) unidas por ligações de hidrogênios, inter e intra molecular, dos grupos hidroxilas, responsáveis pela formação de porções cristalinas do polímero (cristalinidade) e pela insolubilidade da fibra na maioria dos solventes orgânicos (SILVA *et al.*, 2009).

São designadas como hemiceluloses, os polissacarídeos: xilose, arabinose, galactose, glucose e manose, além de ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactônico (GABRIELLI *et al.*, 2002). As hemicelulose possuem grau de polimerização (DG - *Degree of Polimerization*) de até 200 e possuem natureza hidrofílica e um alto grau de ramificações (YAING *et al.*, 2007). A lignina é uma substância amorfa associada aos polímeros de celulose e hemicelulose e desempenha a função de matriz da fibra, que por sua vez pode ser considerada como um compósito. Essa substância também é responsável pelo enrijecimento das fibras, tornando-as mais duras e frágeis ao rompimento. Por outro lado, as fibras com teores maiores de lignina são mais resistentes a degradação térmica, oxidação e exposição aos raios ultravioletas (SILVA *et al.*, 2009). A lignina é quimicamente constituída por unidades de fenilpropano e podem conter grupos hidroxila e metoxila como substitutos ao grupo fenil (JOHN; THOMAS, 2008).

As fibras vegetais apresentam valores de constituintes distintos, conforme mostrado na **Tabela 2**. Isso é explicado pela variabilidade inter e intra espécies vegetais; manejo; idade; genótipo e arranjo de diversos tecidos que formam a planta. Adicionalmente, as condições de sítio de cultivo agrícola tais como: clima, precipitação, nutrientes, tipo de solo e demais fatores locais também influenciam nessa variabilidade (CÉLINO *et al.*, 2013; FUQUA; HUO; ULVEN, 2012).

Os compostos químicos possuem influência significativa nas propriedades mecânicas das fibras, principalmente a celulose e a lignina. A importância na determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina é a existência de uma correlação direta entre resistência mecânica, propriedades físicas e interação química das fibras lignocelulósicas com esses teores, bem como da disposição dos polímeros de celulose na parede celular (SILVA; AQUINO, 2008; FARUK *et al.*, 2012; e FUQUA, 2012).

Tabela 2 - Teores dos compostos químicos de fibras lignocelulósicas, em porcentagem (%) em volume.

Fibra	α -Celulose	Hemicelulose	Lignina insolúvel	Extrativos	Cinzas
Linho	64,1-73,8	11,7-16,7	2,0	14,0*	-
Cânhamo	70,2-74,0	17,9 -22,4	3,7 – 5,7	-	-
Pita mexicana	73,6	-	21,1	2,9	-
Curauá	71,03	11	9,53	17,30*	1,86
Coco	43,4	14,0	38,3	3,5	5,3
Juta	72,0	13,0	13,0	2,0	0,7
Sisal	74,0	13,0	7,6	0,9	0,8

Valores não informados (-) ; * Extrativos totais: solúvel em água quente; água fria e solvente orgânicos.

Fonte: BALEY, 2002; SATYANARAYANA; GUIMARÃES ;WYPYCH, 2007; FUQUA; HUO; ULVEN, 2012; SATYANARAYANA *et al.*(2013); LEAL NETA *et al.*(2015).

Na **Tabela 3** estão reportadas valores de tensão máxima e módulo elástico de fibras vegetais.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de fibras vegetais descritos por diversos autores.

Fibra	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Curauá	543 $\pm$ 260	63,7 $\pm$ 32,5
Juta	249 $\pm$ 89	43,9 $\pm$ 12,3
Sisal	484 $\pm$ 135	19,5 $\pm$ 04,5
Piaçava	131 $\pm$ 11,8	3,8 $\pm$ 0,09
Coco verde	162 $\pm$ 32	3,39
Coco maduro	186 $\pm$ 55	4,16
Bambu	639 $\pm$ 175	33,00
Pita mexicana	42,0	2,6
Algodão	400	12
Cânhamo	550	70
Linho	1339	54,08

Fontes: FIDELIS *et al.*, 2013; SATYANARAYANA *et al.*, 2013; DEFOIRDT *et al.* , 2010; SATYANARAYANA, GUIMARÃES; WYPYCH, 2007; BALEY (2004); e BALEY (2002).

Baley (2002) descreveu uma relação inversa da posição angular das fibrilas de celulose em diferentes camadas em relação do módulo de elasticidade. Ou seja, o módulo elástico diminui com o aumento do ângulo espiral em relação ao eixo da fibra. A celulose constitui o elemento importante no reforço das fibras vegetais com a matriz representada por lignina e hemicelulose. A fibra de curauá apresenta-se com alta resistência à tração comparada às demais, tais como coco, sisal e juta; e propriedades físicas compatíveis às fibras de linho e vidro (ZAH *et al.*, 2007).

3.2 Curauá

3.2.1 Descrição

O curauá é uma bromélia terrestre de porte pequeno a médio, monocotiledônea, herbácea e perene. As suas folhas são eretas, com faces planas, coriáceas e rígidas. Possui duas variedades da espécie, comumente designados de curauá branco (**Figura 4.a**) e curauá roxo (**Figura 4.b**), com folhas de 4 a 5 cm de largura e até 1,5 m de comprimento (CORDEIRO *et al.*, 2009).

Costa, Lameira e Yoshino (2005) destacaram que, além das características físicas como a cor, as variedades de curauá diferem em relação ao porte e desenvolvimento da planta; quantidade de frutos, resistência e maciez de sua fibra. Também reportaram que o curauá branco produz maior quantidade de mudas e, portanto, é o preferido para o cultivo pelos produtores (BICALTI, 2015).

Por outro lado, Silva e Aquino (2008) avaliaram as duas variedades de curauá e concluíram que não existem diferenças significativas entre as propriedades físicas, mecânicas e térmicas entre as variedades de curauá roxa e branco. Além disso, demonstraram que os valores de tensão à

tração direta são bem variáveis. A fibra de curauá branco possui resistência à tração entre 859 a 1404 MPa, enquanto a fibra de curauá roxo os valores variaram entre 665-1300 MPa e o módulo elástico de ambas as variedades ficaram entre 20 e 36 GPa.

Figura 4 – Plantas de curauá

(a)

(b)

(a) Curauá branco (Folhas verdes claro) e (b) Curauá roxo (Folhas avermelhadas). Fonte: Plantio experimental, localizado na fazenda da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita. UNESP- Botucatu – SP, Brasil.

Figura 5 -Infrutescência do curauá branco, com brotos na base da coroa do fruto.

Fonte: Plantio experimental, localizado na fazenda da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, UNESP- Botucatu – SP, Brasil.

O curauá sendo uma variedade de Ananas, o fruto dessa planta é semelhante a um abacaxi (**Figura 5**), medindo cerca de seis centímetros de comprimento, geralmente com coroas múltiplas, polpa doce, branca e bastante fibrosa, que o torna pouco atraente para cultivo de curauá conduzido para produção de fruto (CORDEIRO, 2007).

3.2.2 Taxonomia

As plantas do gênero *Ananas*, como o abacaxi e o curauá, pertencem à família Bromeliaceae é composta por três subfamílias: Bromelioideae, Pitcairnioideae e Tillandsioideae. Khal *et al.* (2013) indicaram que foram descritas 3086 espécies e 56 gêneros da família Bromeliaceae. A diferenciação entre subfamílias é baseada nas características anatômicas das plantas, tais como: margens foliares, posição do ovário, tipo de fruto, semente e hábito de crescimento. No Brasil, estão descritas cerca de 1207 espécies de bromeliáceas, distribuídas em 42 gêneros, sendo que 1030 destas são endêmicas (KHAL *et al.*, 2013).

Tabela 4 - Classificação das espécies do gênero *Ananas*

Classificação Smith e Downs (1979)	Classificação atual
<i>Pseudananas sagenarius</i> (Arruda da Camara) Camargo	<i>Ananas macrodontes</i> Morren
<i>Ananas</i> Miller	<i>Ananas comosus</i> (L.) Merrill
<i>Ananas ananassoides</i> (Baker) L. B. Smith	<i>Ananas comosus</i> variedade <i>ananassoides</i> (Baker) Coppens & Leal
<i>Ananas nanus</i> (L. B. Smith) L. B. Smith	
<i>Ananas lucidus</i> Miller	<i>Ananas comosus</i> var. <i>erectifolius</i> (L. B. Smith) Coppens & Leal
<i>Ananas erectifolius</i> L. B. Smith	
<i>Ananas parguazensis</i> Camargo & L. B. Smith	<i>Ananas comosus</i> var. <i>parguazensis</i> (Camargo & L. B. Smith) Coppens & Leal
<i>Ananas comosus</i> (L.) Merrill	<i>Ananas comosus</i> var. <i>comosus</i>
<i>Ananas bracteatus</i> (Lindley) Schultes f.	<i>Ananas comosus</i> var. <i>bracteatus</i> (Lindl.) Coppens & Leal
<i>Ananas fritzmuelleri</i> Camargo	

Fonte: D'EECKENBRUGGE; LEAL, 2003.

Segundo D'Eeckenbrugge e Leal (2003), até 1979, o gênero *Ananas* seguia a classificação de Smith e Downs, dividido em nove espécies. Atualmente, o gênero *Ananas* está classificado em duas espécies *Ananas macrodontes* e *Ananas comosus*, sendo que *Ananas comosus* possui 6 variedades, dentre estas a *Ananas comosus* var. *erectifolius* (L. B. Smith) Coppens & Leal, comumente designado curauá, conforme consta na **Tabela 4**.

Na literatura, o curauá é normalmente citado na maioria dos trabalhos como uma espécie da classificação antiga, *Ananas erectifolius* L. B. Smith (CARASCHI e LEÃO, 2000; D'ALMEIDA, 2010; SPINACÉ *et al.*, 2009) e *Ananas lucidus* (KHRAL *et al.*, 2013). Como pode ser observado na **Tabela 4**, as duas espécies foram reduzidas a uma variedade da espécie: *Ananas comosus*. Entretanto, existem trabalhos mais recentes que utilizam a nova classificação *Ananas comosus* var. *erectifolius* (OLIVEIRA *et al.*, 2008; e CORDEIRO *et al.*, 2009).

Portanto, *Ananas comosus* var. *erectifolius* é a fusão de duas espécies da classificação anterior, *Ananas lucidus* e *Ananas erectifolius* e é comumente designado pelos nomes de curauá, curaguá, curaná, *Kulawait* e *pitte* (D'EECKENBRUGGE e LEAL, 2003). A espécie de bromeliácea mais popular é a *Ananas comosus* var. *comosus*, comumente chamado de abacaxi. Esta variedade é cultivada e pesquisada intensivamente no mundo para produção de frutos, sendo o único representante da família bromeliaceae manejada para produção de alimento (CRESTANI *et al.*, 2010).

Entretanto, outras variedades de ananás têm adquirido mercado, como *Ananas comosus* var. *erectifolius*, para produção de fibras para tecidos, celulose para papel, reforço de materiais compósitos poliméricos e aplicações das fibras em outros materiais. Outras partes da planta de *Ananas* despontam como potenciais fármacos (CRESTANI *et al.*, 2010) bem como, alimentação animal ou adubação para plantios (CORDEIRO *et al.*, 2007).

3.2.3 Procedência e distribuição

Conforme Crestani *et al.* (2010), as espécies do gênero *Ananas* são originárias da parte oeste das Américas tropical e subtropical, área que abrange parte da região sul e as regiões centro oeste e norte do Brasil. Entretanto, todas as espécies do gênero *Ananas* são encontradas nas suas formas silvestres ou cultivadas em todas regiões brasileiras. Todas as espécies de *Ananas comosus* são consideradas silvestres, com exceção da variedade frutífera *Ananas comosus* var. *comosus*, devido a domesticação e melhoramento da espécie que se iniciou há muitos séculos com os povos pré-colombianos (CRESTANI *et al.*, 2010). Recentemente, o curauá passou a ter plantios comerciais na região Norte do Brasil (ZAH *et al.*, 2007), o que o torna uma espécie domesticada.

Segundo Costa, Lameira e Yosbino (2005) o curauá ocorre naturalmente nas bacias hidrográficas dos rios Xingu, Tocantins, Tapajós, Marcuru, Trombetas, Paru, Acará e Guamá, e nas partes altas da Ilha do Marajó, além dos estados da região Norte do Brasil, e Goiás e Mato Grosso, locais com altos índices pluviométricos. Embora o curauá esteja distribuído por várias regiões brasileiras, D'Eeckenbrugge *et al.* (2011) observaram maior variação fenotípica nas variedades silvestre do curauá nas áreas situadas ao Norte do Rio Amazonas, nas regiões do Orinoco, Rio Negro, Amapá e Guianas, do que nas regiões Sul do Brasil e Norte do Paraguai.

3.2.4 Cultura

A fibra de curauá tem suas propriedades físicas e mecânicas reconhecidas pelos povos indígenas e pelas populações tradicionais da região amazônica há muitos séculos. Entretanto, o cultivo da planta foi estabelecido somente a partir de 1950, quando o curauá começou a ser domesticado para fins comerciais (HAGE, 2012).

Os primeiros plantios comerciais de curauá iniciaram-se na região Norte do Brasil, mais especificamente no estado do Pará, e eram destinados à produção de fibras para indústria automobilística. Nesta mesma época, também foram estabelecidos plantios para suprir a confecção de cordas, porém as fibras sintéticas tornaram-se mais atrativas financeiramente para produção de cordas em relação as fibras naturais, portanto os plantios de curauá foram desestimulados para esse fim. Na década de 1990, a Daimler-Chrysler financiou a instalação de novos plantios para utilização da fibra de curauá em componentes de automóveis (ZAH *et al.*, 2007).

Em 2002, a Pmatec Triangel do Brasil SA deu início à produção de curauá para confecção de peças para indústria automobilística, além de ser fornecedora de mantas de diversas fibras naturais para os mercados automobilístico, calçadista, construção civil e moveleiro.

De acordo com Pereira *et al.* (2007), havia uma demanda de mercado da fibra de curauá, a qual a oferta não supria. Por esse motivo, houve interesse de investidores em implantar a cultura fora do bioma amazônico, em outras regiões brasileiras e até mesmo no exterior. Entretanto não obtiveram sucesso. No Brasil foram implantados plantios no vale da Ribeira e no interior do estado de São Paulo. No exterior, tentativas de cultivo no Japão, África do Sul e Malásia. O curauá não tolera baixas temperaturas e baixos teores de umidade, fatores normalmente encontradas nas localidades reportadas.

3.2.5 Aspectos agronômicos dos plantios

O curauá é uma planta tipicamente amazônica, portanto necessita de clima quente e úmido para seu pleno desenvolvimento. A produção de mudas fora desta região é um desafio para expansão dos plantios da cultura e aumentar, a oferta da fibra no mercado (PEREIRA *et al.*, 2007; LAMEIRA *et al.*, 2010).

Figura 6 – Formas de propagação de curauá.

(a)

(b)

(a) Mudras de Curauá branco (Folhas verdes claro) e Curauá roxo (Folhas avermelhadas) propagadas a partir de brotos das plantas mães. (b) Propagação *in vitro* de brotos de curauá branco.

Fonte: (a) Própria autoria; (b) LAMEIRA *et al.*, 2009.

Segundo Pereira *et al.* (2007) e Moraes *et al.* (2010), a cultura das variedades da espécie *Ananas comosus* apresenta dificuldade quanto à implantação e produção de mudas para novos plantios. Sendo principal via de plantio a disseminação natural, (CABRAL, SOUZA; FERREIRA, 1999), a muda é obtida pelo plantio dos rebentos das plantas mães, coroas ou dos brotos dos frutos (**Figura 6.a**) e cada planta gera em torno de 5 rebentos (CORDEIRO *et al.*, 2009).

Outra técnica para obtenção de mudas é a micropropagação ou propagação *in vitro* (**Figura 6.b**). Esta garante um maior número de mudas, cerca de 10.000 mudas por plantas (LAMEIRA, 2009). A micropropagação permite além da expansão de uma variedade, o melhoramento genético mais rápido e a melhor qualidade fitossanitária das mudas, produzindo mudas de boa qualidade, essencial para o sucesso do plantio (MORAES *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2007).

Conforme Lameira (2009), o curauá é pouco exigente quanto a qualidade de solos, sendo possível desenvolver-se em solos arenosos e pobres em nutrientes. Por outro lado, é extremamente dependente de sítios agrícolas com índice pluviométrico acima de 2.000 mm/ano

ou de sistemas de irrigação (ZAH *et al.* 2007). A espécie se desenvolve sob alta luminosidade, 100% no caso de monocultivo. Por outro lado, experimentos em sistemas agroflorestais indicam a viabilidade de produção em sítios com intensidade luminosa de 53%, sendo que essas plantas apresentam ganho de produtividade em volume de fibras em relação as plantas cultivadas em sítios com 100% de luminosidade (CORDEIRO *et al.*, 2010).

Figura 7 – Sistema agroflorestal de curauá com Paricá.

Plantio de curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius* (L.B.Sm.) Coppens & F.Leal) com paricá (*Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby); idade 12 meses, 2010

Fonte: CORDEIRO *et al.* , 2009.

Adicionalmente, sistemas agroflorestais consorciam espécies florestais com plantas de pequeno ou médio porte (**Figura 7**), proporcionando benefícios ambientais com a redução de custos e aproveitamento de áreas (CORDEIRO, 2007 e CORDEIRO *et al.*, 2009). Além disso, Cordeiro (2007) destacou o potencial da espécie na recuperação de áreas degradadas por monocultivo e em sistemas agroflorestais.

3.2.6 Tratos culturais

Conforme Cordeiro *et al.* (2007) e Cordeiro e Silva (2008), o curauá é viável tanto em sistemas culturais de plantio manual quanto em sistemas mecanizados. No sistema manual, o preparo da terra é realizado pela destoca, queima dos resíduos, coivada, plantio e replantio. No sistema mecanizado o preparo do solo consiste em gradagem pesada, gradagem niveladora, plantio e replantio. Os tratos culturais em ambos os sistemas são: a capina e amontoa, ambas operações manuais.

Em plantios comerciais foram relatados incrementos na produtividade de folhas/planta e rebentos após a adubação orgânica e com NPK (400-100-200) /ha (REIS, LAMEIRA e CORDEIRO; 2008), bem como a aplicação de pesticida Diuron (N- [3,4-diclorof enil] -N, N-dimetil ureia) (ZAH *et al.* 2007). Apesar dessas práticas serem benéficas a produção, elas podem aumentar os custos dos plantios e impactar na receita líquida, o que pode não os tornar atraentes aos produtores (CORDEIRO; SILVA, 2008). Outra forma de trato cultural alternativo é o uso dos resíduos da extração das fibras das folhas, chamado de mucilagem, o qual pode ser incorporado ao solo (CORDEIRO *et al.*, 2007).

3.2.7 Extração e tratamento das fibras

Após a colheita manual, as folhas passam por um processo mecânico de retirada das fibras do interior das folhas, designado de decorticação, também utilizado para extração das fibras de sisal (FIDELIS *et al.*, 2013). Após a decorticação, são obtidas as fibras verdes (**Figura 8**), as quais passam por processo de secagem ao sol (ZAH *et al.*, 2007).

A decorticação é realizada de forma rudimentar em máquina de facas rotativas que separam as fibras, a mucilagem e soro das folhas, produzindo cerca de 500 kg por máquina/dia (ZAH *et al.*, 2007). A mucilagem e o soro são considerados resíduos da atividade, porém podem ser

promissores no uso como adubação orgânica, fabricação de papel e como ração animal (CORDEIRO *et al.* 2007).

Figura 8 – Secagem ao sol das fibras e mucilagem de curauá.

Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2009.

3.2.8 Produtividade e subprodutos

A cultura do curauá proporciona quatro produtos diferentes, sendo o principal as fibras, e os produtos secundários, o soro e a mucilagem oriundos das folhas decorticadas. Rebentos para formação de mudas para ampliação ou reforma de áreas de plantios já implantados, também são considerados um produto e fonte de receita da cultura (Cordeiro *et al.*, 2009). Segundo CORDEIRO e SILVA (2008), um plantio de curauá é produtivo num período de 5 anos. Porém, plantios podem ser conduzidos por mais tempo, até atingir o final da vida útil da planta. As colheitas são realizadas de 3 até 4 vezes ao ano e, ao final do segundo ano, a planta gera colheitas mais rentáveis, pois são colhidos rebentos para formação de mudas (CORDEIRO *et al.*, 2007).

Ao final do primeiro ano é realizada a primeira colheita, com produção menor em relação aos anos posteriores, cerca de 16 toneladas de folhas no primeiro ano e nos demais anos em torno

de 45 toneladas de folhas por hectare (CORDEIRO e SILVA, 2008). No final do primeiro ano as folhas atingem cerca de 1,00 m de comprimento, produzem 21,11 folhas/planta e 1 rebento/planta (CORDEIRO *et al.*, 2009). É recomendado, o plantio de mudas com espaçamentos de 0,90 x 0,90 m de espaçamento entre mudas (11.111 mudas por hectare) (CORDEIRO e SILVA, 2008), porém são viáveis plantios mais adensados, com espaçamentos menores, sendo viável até 25.000 mudas/ha (CORDEIRO *et al.*, 2007).

O número de folhas maduras por planta para extração é muito variável, pois depende do desenvolvimento da planta, embora seja indicado a colheita de 5 a 7 folhas nas primeiras colheitas dos primeiros e segundo anos (CORDEIRO *et al.*, 2009). Para plantas mais maduras é recomendada a coleta de até 20 folhas/planta (CORDEIRO *et al.*, 2007).

De acordo com Cordeiro *et al.* (2009), o rendimento das fibras verdes em relação ao peso das folhas foi de 16,5%, enquanto para fibra tratada e seca foi em torno de 7,6%. Portanto, uma tonelada de folhas produziu em torno de 76 kg de fibras secas.

3.2.9 Viabilidade econômica

Conforme um levantamento feito pelo SEBRAE (2007), o Estado do Pará produzia 20 t/mês de fibra de curauá, contudo a demanda da indústria automobilística e têxtil necessitava de cerca de 1000 t/mês (CORDEIRO e SILVA, 2008). Cordeiro e Silva (2008) fizeram um estudo da viabilidade econômica de cultivo manual e mecanizado de plantios de curauá. O cultivo manual obteve valor presente líquido por hectare num período de 5 anos (R\$ 13.000,00/ha), maior que o plantio mecanizado (R\$ 12.000,00/ha). Isso foi justificado pelas receitas geradas pelas colheitas anuais das folhas e mudas, além disso, a cultura exigir poucos tratos culturais, adubação e preparo de solo.

Satyanarayana *et al.* (2007) destacaram o incentivo do governo brasileiro na implementação de políticas agrícolas para aumento de área de terra destinada para culturas de fibra, como exemplo ao incentivo ao aumento na produção da fibra de curauá, nativa do norte do Brasil.

3.3 Compósitos de matriz cimentícia

3.3.1 Cimento Portland

O cimento é um aglomerante hidráulico, composto de fases que ganham resistência e dureza com a reação de hidratação. As matérias-primas utilizadas na fabricação de cimento Portland consistem essencialmente em rocha calcária e argila com altas concentrações de cal (CaCO_3); sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). A queima dessa mistura em fornos em temperaturas entre 1450°C e 1500°C resulta no clínquer, principal composto do cimento Portland, formando as fases reativas de silicato de cálcio, alita e belita e as fases de aluminita e ferro aluminato tetracálcico (TENÓRIO *et al.*, 2003).

O clínquer é formado majoritariamente pela fase de silicato denominada alita ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) ou C_3S , responsável pela resistência da pasta de cimento hidratado. A belita ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$) abreviada como C_2S é a primeira fase de cal e sílica formada no aquecimento é mais estável que o C_3S . O aluminato tricálcico (C_3A) é composto principalmente por $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. O quarto composto é a ferro aluminato tetracálcico (C_4AF), formada prioritariamente por $4 \text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3 .\text{Fe}_2 \text{O}_3$ (ALI; KHAN; HOSSAIN; 2008 e TENÓRIO *et al.*, 2003).

Dentre os óxidos que formam o clínquer, a alita (C_3S) domina o período de hidratação inicial responsável pela formação do gel de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H), principal produto de hidratação. Além disso, constitui cerca de 50% a 70% do cimento Portland em massa. Embora a compreensão dos processos químicos e cinéticos dos compostos do cimento sejam complexos

e alguns mecanismos ainda não estejam claros, as reações da fase alita são mais simples para compreender os mecanismos de hidratação do cimento, tendo em vista que os processos se tornam mais complexos com o aumento do número de componentes e fases (BULLARD *et al.*, 2011).

Conforme a **Figura 9**, a hidratação da alita corresponde a quatro fases (BULLARD *et al.*, 2011), entretanto existem teorias que dividem o progresso da reação em cinco fases (SCRIVENER; NONAT, 2011). As quatro fases correspondem aos períodos de reação inicial, reação lenta, aceleração e desaceleração.

Figura 9 - Taxa de hidratação de alita ao longo do tempo determinada por calorimetria isotérmica

Fonte: Adaptado de Bullard *et al.* (2011).

Assim que o cimento entra em contato com a água, inicia-se a reação inicial (**Equação 1**) caracterizada por um grande sinal exotérmico em experiências de calorimetria isotérmica. A reação inicia o período de reação lenta no momento que o equilíbrio entre silicatos e cálcio é atingido (BULLARD *et al.*, 2011).

Os fatores que levam a reação lenta ainda não foram bem esclarecidos, mas pesquisadores da área propuseram algumas hipóteses. Uma das hipóteses, descritas por STEIN e STEVELS (1964) e por JENNINGS (1979), é de que a causa da reação lenta é a rápida formação de uma camada contínua de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) sobre C_3S , restringindo a hidratação, que ocasiona baixa velocidade, a qual tem importância prática no transporte e moldagem de materiais cimentícios.

Assim como ocorre na fase de reação lenta, os mecanismos resultantes do período da aceleração de hidratação, quando aumenta a taxa de reação, ainda não foram bem compreendidos. Isso se deve ao fato de que os dois processos da hidratação ocorrerem quase que simultaneamente: a nucleação de $Ca(OH)_2$, a portlandita; e ao crescimento do C-S-H (GARTNER *et al.*, 2002). Entretanto, o incremento da portlandita precipitada diminui a concentração de hidróxido de cálcio na solução, assim como aumento da concentração de C-S-H dissolvidos podem explicar a aceleração (SCRIVENER; NONAT, 2011). Bullard *et al.* (2011) afirmaram que o processo de nucleação corresponde ao início da precipitação de sólidos em superfícies de partícula em solução e o processo de crescimento implica na incorporação de moléculas na estrutura de um sólido cristalino ou amorfo ou a ligação pela superfície com outras moléculas.

Após o pico de aceleração, inicia-se a fase de desaceleração, a qual parece ser proporcional à fase de crescimento das superfícies, onde as áreas começam a colidir e diminuir a superfície

livre para crescimento (SCRIVENER; NONAT, 2011). Depois da alita, o segundo elemento presente em cimento Portland que mais interfere na cinética da hidratação é o aluminato (C_3A), o qual reage numa velocidade bem superior em relação à hidratação da alita (cerca de 25 min em temperatura ambiente). O C_3A forma as fases metaestáveis C_2AH_8 e C_4AH_{13} , as quais se transformam na fase estável C_3AH_6 (TAYLOR, 1997).

Para controlar a reação fase de aluminato e permitir a trabalhabilidade da pasta, são adicionados componentes à base de sulfato de cálcio ($CaSO_4$) ao clínquer. Geralmente são adicionados gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) como fonte de $CaSO_4$. O sulfato proporciona ao C_3A uma baixa taxa de calor, a qual depende da quantidade de produto. Após o consumo do $CaSO_4$, forma-se a fase estável etrengita ou monosulfatoaluminato ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Em cimentos, a quantidade de sulfato deve ser suficiente para garantir que o pico principal de calor da C_3A ocorra após ao período de aceleração da alita (BULLARD *et al.*, 2011). As interações entre alita e aluminato são complexas, embora sejam propostos modelos de interação de fases de aluminato e formação de fases.

As fases alita e aluminato são mais reativas, com graus de reação compreendida entre 40 e 60% para alita e 20-80% de aluminato de um dia. A belita (C_2S) é pouco reativa, sendo que menos 20% reage entre 7 a 10 dias. Provavelmente as concentrações de solução produzida pela hidratação alita inibem a dissolução de belita. Na fase ferro aluminato tetracálcico ($C_3A F$), embora a reação ocorra em velocidades mais baixas, o grau de reação pode ser pouco menos que na fase de aluminato, com cerca de 40% de reatividade em 1 dia (SCRIVENER e NONAT, 2011).

3.3.2 Compósitos a base de cimento Portland

Conforme Chandramohan e Marimuthu (2011), uma das definições atribuídas para materiais compósitos é: sistemas de materiais multifuncionais que fornecem características que não podem ser obtidas a partir de nenhum dos componentes individualmente, sendo estruturas coesas feitas através da combinação de dois ou mais materiais fisicamente compatíveis, porém podem ser diferentes em composição, características e forma. Ainda complementa, que as combinações entre materiais devem gerar propriedades específicas para uma determinada função e que sejam próprias desta combinação.

Compósitos são caracterizados por serem constituídos por duas ou mais fases, destas, uma fase contínua, também denominada matriz e uma fase descontínua, também classificada como fase de reforço. A fase de reforço está dispersa na matriz, podendo ser disposta de forma organizada ou aleatória na matriz. Embora as propriedades de um material compósito sejam compostas por muitas variáveis, a caracterização das fases e interações química e físicas entre materiais são fatores fundamentais (FUQUA; HUO; ULVEN, 2012).

Em compósitos de matriz cimentícia e reforço de fibra, conforme a teoria dos compósitos, o reforço ou fase dispersa atribui ao material uma aparente deformação plástica ou uma pseudo-deformação, em razão das distribuições de tensões proporcionadas pelas fibras, melhorar as propriedades da fratura e aumentando a tenacidade do compósito por conta das interações entre as fases (BRANDT, 2008). Consequentemente, a inserção das fibras é um fator importante, pois elas tendem a aumentar tanto a resistência à tração na flexão quanto a tenacidade do compósito endurecido e tornar assim o material com característica dúctil. Caso as fibras sejam arrancadas da matriz ao invés de rompidas (fenômeno conhecido como *pull out*), há absorção de grande quantidade adicional de energia por atrito, tornando os compósitos mais tenazes e mais capazes de suportar impactos do que a matriz sem reforço (BENTUR; MINDESS, 1990).

Fibras de baixo módulo elástico, tais como alguns tipos de fibras de polipropileno e fibras vegetais, geralmente têm a capacidade de conferir deformação maior ao compósito do que fibras de alto módulo, como fibras de carbono e de vidro. As tensões geradas pela própria matriz cimentícia nos processos de endurecimento, densificação e pequenas tensões externas no cimento geram microfissuração. Portanto, as fibras de baixo módulo atribuem uma ductilidade ao material frágil em razão da absorção de energia na deformação, pela fibra quando a matriz é fissurada, o que confere resistência ao compósito (MELO FILHO; SILVA; TOLEDO FILHO, 2013).

3.3.3 Fibras de Curauá como reforço de compósitos

A fibra de curauá é pesquisada como reforço de compósitos, sobretudo em matrizes poliméricas, como policloreto de vinil (PVC), polipropileno (PP) e polietileno (PE) (LEÃO; ROWELL; TAVARES, 1998); resina fenólica (TRINDADE *et al.*, 2005); resina poliéster (SILVA; AQUINO, 2008) e poliamida (SANTOS *et al.*; 2009).

Boa parte desse interesse pela fibra de curauá em compósitos é atribuída ao seu bom desempenho mecânico e pela aplicabilidade na indústria automobilística como reforço de termoplásticos utilizados no acabamento interno de veículos (ZAH *et al.*, 2007, SPINACÉ *et al.*, 2009; FIDELIS *et al.*, 2013). Por outro lado, pesquisas com compósitos de matriz cimentícia com fibras de curauá são mais escassos, apesar do destaque quanto as propriedades mecânicas da fibra de curauá em relação outras fibras lignocelulósicas, como sisal e juta (D'ALMEIDA; MELO FILHO; TOLEDO FILHO, 2009; D'ALMEIDA; TOLEDO FILHO; MELO FILHO, 2010; LIMA *et al.* 2011).

D'Almeida; Melo Filho; Toledo Filho (2009) avaliaram os efeitos da pressão de moldagem (0 e 3 MPa) nas propriedades mecânicas argamassas com traço em volume de 1:1:0,4 (cimento

CPII F-32 : areia: água) e teor de 6% de reforço de fibras de curauá (39 mm de comprimento), dispostas em 5 camadas imersas em matriz de cimentícia com adição de 50% de metacaulinita para minimizar a mineralização das fibras em cimento. Os ensaios mecânicos indicaram que as amostras sofreram diminuição da resistência flexural de $27,52 \pm 2,65$ MPa para $23,70 \pm 3,73$ MPa e a energia específica $29,13 \pm 1,75$ kJ.m⁻² para $26,21 \pm 1,00$ kJ.m⁻², em função do aumento da pressão na moldagem.

Posteriormente, D’Almeida *et al.* (2010) avaliaram as propriedades de resistência do material e tenacidade de compósitos de cimento CPII F-32 com adição pozolânica de 50% metacaulinita em relação a diferentes teores em volume de fibras de curauá (2, 4 e 6% em volume) e dois comprimentos de reforço (25 mm e 50 mm). As propriedades mecânicas do compósito com 4% de reforço e 50 mm de comprimento obtiveram melhor desempenho, $4,59 \pm 0,58$ MPa de resistência e $2,13 \pm 0,36$ kJ/m² de energia específica, enquanto as amostras com teor de 2% e 25 mm apresentaram resultados menos satisfatórios dentre os tratamentos, apresentando resistência à tração na flexão de $2,13 \pm 0,12$ MPa e energia específica de $1,05 \pm 0,07$ kJ/m².

LIMA *et al.* (2011) avaliaram argamassas reforçadas com fibras de curauá em diferentes comprimentos (5 mm, 10 mm e 15 mm) e em diferentes teores de reforço (0%, 0,4%, 0,6% e 0,8% em volume). Nesse estudo foram obtidas a resistência à tração na flexão e resistência à compressão de argamassas produzidas com traço, em massa, 1:3 (cimento Portland CP IV-32: areia). Argamassas com teor de 0,8% e 15mm comprimento apresentaram valores de resistência à tração na flexão 24% maiores (8 MPa), enquanto a argamassa com teor de 0,4% e 5 mm apresentaram incremento de 16% da resistência à compressão (7 MPa).

Perante as características mecânicas das fibras e a experiência de outras fibras naturais tradicionalmente pesquisadas para uso em fibrocimento, a fibra de curauá certamente apresenta potencial para tal aplicação, porém, necessita-se de um maior número de pesquisas com fibrocimento de curauá para melhoria e aplicação desse material.

3.3.4 Fatores limitantes para uso de fibras em compósitos cimentícios

Materiais lignocelulósicos podem apresentar limitações como reforço combinados com determinadas matrizes, tais como: baixa adesão, alta variabilidade das propriedades, baixa resistência térmica e o comportamento hidrofílico (CÉLINO *et al.*, 2013). Os principais desafios em compósitos cimento-fibra vegetal estão relacionados à superação do efeito mineralização no interior das fibras e degradação alcalina nas interfaces, sendo o último o principal mecanismo de perda de durabilidade em compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais (TONOLI *et al.*, 2007).

Durante a hidratação do C_3S e C_2S do cimento, nas primeiras horas de hidratação, os produtos formados na primeira etapa da reação é hidróxido de cálcio e C-S-H, além de íons Ca^{+2} presentes nas fases aquosas (SCRIVENER, NONAT, 2011). A fibra, sendo um material hidrófilo, absorve a solução de hidróxido dos poros, levando ao aumento de volume da fibra. Ao longo do período de cura da matriz, a água sai do interior da fibra, ocasionando a redução de volume desta, gerando problemas de adesão com a matriz. Além disso, com a saída da água, permanecem íons de Ca^{+2} nas paredes e lúmen da fibra, aumentando a concentração de cálcio, o que leva a re-precipitação do cálcio no interior da fibra e formação de estruturas de sais, causando a mineralização das fibras (MOHR; NANKO; KURTIS, 2005). A mineralização, a degradação e a variação de volume levam ao comprometimento da capacidade de reforço.

Portanto, para proteção das fibras, uma das alternativas abordadas consiste em aplicações de tratamentos. Os tratamentos podem ser de natureza química ou física. Os tratamentos químicos são aplicados com objetivo de melhorar a adesão ou proteger a fibra dos meios que serão inseridas. Como exemplos de tratamentos que modificam a superfícies das fibras, podem ser citados os alcalinos, silanos, acetilações, benzoilações, aplicação de agentes de acoplamento maleado, isocianatos, permanganatos (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007). Já os tratamentos físicos geralmente são aplicados para promover a estabilidade dimensional da fibra e a

modificação estrutural para melhorar a resistência. Como exemplos, destacam-se a hornificação (FERREIRA; LIMA; FILHO, 2012) e a termorreificação (CADEMARTORI *et al.*, 2012).

Em materiais cimentícios pode-se minimizar a alcalinidade da matriz. Essa terceira alternativa pode reduzir a degradação alcalina e melhorar a interface e durabilidade de compósitos. O efeito pode ser alcançado por meio de substituição parcial do cimento por materiais pozolânicos, como cinzas (FRÍAS *et al.*, 2012; FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO JUNIOR, 2011) e metacaulinita (CORREIA *et al.*, 2014), ou por adições ou processos que promovam a formação de carbonato de cálcio (CaCO₃) (CHEN *et al.*, 2009).

3.4 Carbonatação acelerada em matrizes de cimento Portland

Nos materiais cimentícios, as fontes de CaO geralmente são oriundas da rocha calcária (CaCO₃) (ALI; KHAN; HOSSAIN, 2008). Assim como, os teores de cal têm relação direta com a quantidade de emissões de CO₂ (SCRIVENER E NONAT, 2011) para formação do clínquer, conforme demonstrado na **Equação 2**.

Portanto, a carbonatação acelerada e o uso de fibras de origem renováveis em materiais cimentícios são tecnologias significativamente importantes como linhas de pesquisas para desenvolvimento de materiais sustentáveis e não-convencionais.

3.4.1 Reação química de carbonatação

A carbonatação é uma reação natural que ocorre durante a cura da matriz cimentícia, onde se forma o carbonato de cálcio (CaCO_3). O gás carbônico (CO_2) é solvatado na água livre contida nos poros de matriz e reage com íons Ca^{+2} de C_3S (Silicato tricálcico) e C_2S (Silicato dicálcico) (**Equações 3. e 4.**), liberados durante a reação inicial de hidratação do cimento ou com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H (**Equações 5 e 6**), produtos de hidratação em idades mais avançadas (ROSTAMI *et al.*, 2012).

Conforme definição de Bertos *et al.* (2004), a carbonatação é reação em que o dióxido de carbono ionizado induz solvatação de íons de cálcio a partir das fases sólidas que, em seguida, é re-precipitado no espaço dos poros em forma de carbonato de cálcio (CaCO_3), formando um produto solidificado. Este processo é fortemente exotérmico e controlado pela difusão de gás carbônico. A processo de formação de CaCO_3 é descrito conforme sequência abaixo.

1. Difusão de CO_2 pelo ar.
2. Permeação de CO_2 através dos poros sólido.
3. Solvatação de CO_2 (g) em CO_2 (aq).
4. A hidratação de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ em H_2CO_3 .

5. Ionização de H_2CO_3 em H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Isto ocorre quase instantaneamente, fazendo com que a queda de pH de cerca de 3 unidades, tipicamente 11 para 8.
6. Dissolução das fases cimentícias C_3S e C_2S . Os grãos de silicato de cálcio são cobertos por uma camada solta de gel de hidrato de silicato de cálcio, que é rapidamente dissolvida, liberando Ca^{2+} e íons de SiO_4^{4-} .
7. A nucleação de CaCO_3 , C-S-H.: essa etapa é favorecida por temperaturas ligeiramente elevadas e a presença de material finamente dividido, atuando como núcleos heterogêneos.
8. Precipitação de fases sólidas: no início, polimorfos de CaCO_3 (vaterita e aragonita) podem ser formados, entretanto, reverter forma final calcita e carbonato de cálcio amorfo.
9. Carbonatação secundária: formas de gel C-S-H são progressivamente descalcificadas, convertendo em última análise, em S-H e CaCO_3 .

Embora a carbonatação possa ser prejudicial a concretos estruturais, devido a fissuração pela densificação e corrosão do aço pela redução de pH da matriz, existem aspectos positivos para acelerar a cura em compósitos cimentícios. Pesquisas indicam o potencial que matrizes cimentícias com carbonatação acelerada têm em imobilizar metais pesados e fixar de CO_2 atmosférico, o que torna a carbonatação acelerada um método essencial para tratamento de resíduos, além de minimizar os efeitos do excesso de CO_2 no que tange o aquecimento global (CHEN *et al.*, 2009; BERTOS *et al.*, 2004; PIZZOL; MENDES; SAVASTANO *et al.*, 2014).

3.4.2 Fatores que interferem na carbonatação acelerada

Os principais parâmetros investigados nos processos de carbonatação acelerada estão relacionados ao percentual de saturação de CO₂ na atmosfera, teor de umidade relativa, temperatura e pressão (BERTOS *et al.*, 2004).

A absorção de CO₂ melhora com o aumento da temperatura até 60°C em condições de pressão atmosférica normal. Provavelmente, esse fenômeno deve-se ao aumento da concentração dos íons de Ca²⁺ a partir das partículas de sólido. Temperaturas acima de 60°C diminuem a solubilidade do CO₂ na água e, portanto, diminuem a taxa de carbonatação acelerada na matriz. No entanto, como a reação de carbonatação acelerada é exotérmica, o calor de reação promove a formação de formas metaestável de CaCO₃ (calcita). Para obter o polimorfo estável desejado, o processo deve ser mantido a temperaturas baixas 0-10°C (BERTOS *et al.*, 2004).

Uma pressão ligeiramente positiva de CO₂ aumenta a velocidade da reação e influencia o desenvolvimento da resistência do cimento. Portanto, são realizados processos carbonatação acelerada em baixas temperaturas e altas pressões, sob condições de vácuo e por dióxido de carbono supercrítico (CO₂) (BERTOS *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2015).

Paulletti; Possan; Molin (2007) analisando trabalhos publicados sobre tema de carbonatação acelerada em concretos, trouxeram algumas conclusões sobre a interferência dessas variáveis no processo de carbonatação acelerada. Parece existir um limite para relação direta entre teor de CO₂ e taxa de carbonatação acelerada no material, devido, possivelmente, às mudanças na microestrutura a partir de uma dada concentração de CO₂.

No que se refere ao teor de umidade relativa, condições inferiores a 50% de umidade relativa ou de estados de saturação total dos poros, desaceleram a carbonatação, pois restringem a dissociação de CO₂. Portanto, valores compreendidos entre 50% e 85% são recomendados para carbonatação acelerada.

BERTOS *et al.* (2004) discutiram outros fatores químicos e físicos que interferem no processo. Na **Tabela 5** estão descritas características químicas e físicas que interferem na reatividade do CO₂.

Tabela 5 – Fatores que interferem para efetiva carbonatação acelerada.

Fatores	Descrição
Composição	Natureza inorgânica de materiais que contém sais de cálcio e ou de silício: aglomerante hidráulico, pozôlanas, cal ou outros materiais que contenham Ca e reajam com CO ₂
pH	Meio alcalino: hidróxidos de metais formam carbonatos na presença como CO ₂ .
Cálcio	Presença de Ca ⁺² disponível para reagir
Ca/Si	Taxas de carbonatação aumentam em materiais com alta relação Ca/Si
Etringita /C ₃ A	A etringita na presença de CO ₂ decompõe-se para formar gesso, carbonato de cálcio e gel de alumina
Microestrutura	Alta microporosidade favorece a carbonatação acelerada
Tamanho e áreas de partículas de cimento	Pós mais finos geralmente apresentam maior reatividade em maiores teores de água, uma vez que há mais superfícies para reação. Embora haja diferenças no grau de carbonatação entre as diferentes frações de tamanhos, frações menores geralmente apresentam maiores teores de CaO.

Fonte: Adaptado de Bertos *et al.* (2004).

3.4.3 Carbonatação acelerada em fibrocimentos reforçados com fibras vegetais

A carbonatação acelerada foi investigada por diversos pesquisadores, sobretudo como estratégia para melhoria da durabilidade de compósitos reforçados com fibras vegetais, fortemente comprometida pela exposição de fibras em meio alcalino. Os autores observaram melhorias das propriedades físicas e mecânicas proporcionados por curas nas primeiras idades em atmosferas ricas em CO₂, justificadas pelo excedente de formação de CaCO₃ e verificadas através de análises químicas e microestruturais de compósitos cimentícios. Adicionalmente, foram reportados potencial de utilização do método no emprego de tecnologias sustentáveis que

visam o sequestro de carbono, bem como no tratamento de resíduos perigosos pela imobilização de metais pesados em matrizes carbonatadas.

Tonoli *et al.* (2010) avaliaram os efeitos da cura em atmosfera de CO₂, nas condições de 100% de CO₂, 20°C e 75% de umidade relativa (UR), bem como envelhecimento natural e acelerado, em telhas reforçadas com polpa refinada de sisal. As amostras foram submetidas a cura por carbonatação acelerada por 7 dias após 28 dias de cura saturada. Foram observados incrementos de 25% ($1284 \pm 22\text{N}$) da carga máxima e 80% ($5,9 \pm 2,0\text{ MPa}$) na resistência das telhas carbonatadas, além de aumento da densidade da matriz e diminuição da absorção de água e porosidade aparente. Os espécimes carbonatados e envelhecidos sofreram menos lixiviação dos produtos de hidratação em relação as telhas não carbonatadas. Tonoli *et al.* (2010) e Meta e Monteiro (1994) explicam que a diminuição da densidade e aumento da porosidade em matrizes de cimento após o envelhecimento são resultantes da lixiviação de bicarbonato de cálcio, produto formado após a carbonatação acelerada. A porosidade da telha pode aumentar com a lixiviação do bicarbonato de cálcio solúvel associados com a incidência de água nos meios porosos durante os ciclos de envelhecimento acelerado, devido a imersão e secagem constantes Almeida *et al.* (2013) investigaram os efeitos da cura em atmosfera enriquecida com CO₂ por 48 h em atmosferas controladas (15% de CO₂, 60°C e 90% UR) e durabilidade nas condições de 28 dias de cura saturada, 200 e 400 ciclos de envelhecimento acelerado; e um ano de envelhecimento natural. A análise termogravimétrica mostrou a redução dos teores de Ca(OH)₂ de 10,3 para 2,9% e aumento dos teores de CaCO₃ de 22,7 para 40,1% de para amostras carbonatadas. O módulo de ruptura (MOR) após 400 ciclos foi de 19 MPa enquanto para as amostras sem carbonatação acelerada foi de 4 MPa. Esses resultados demonstraram que carbonatação acelerada é um método eficiente na melhoria da durabilidade de compósitos reforçados com fibras vegetais.

A formação de CaCO_3 por carbonatação acelerada levou a redução do pH da matriz e consequentemente a melhoria da durabilidade dos compósitos, devido a minimização do ataque alcalino das fibras. Além disso, a carbonatação acelerada interferiu de maneira positiva para adesão fibra-matriz e melhor desempenho mecânico dos compósitos, mesmo após as condições de envelhecimento (ALMEIDA *et al.*, 2013).

A eficiência da carbonatação acelerada em fibrocimento também foi investigada por Pizzol; Mendes; Frezzatti; *et al.* (2014). Compósitos de fibrocimento híbridos reforçados com polpa de eucalipto e fibras de PVA (álcool polivinil) foram submetidos a cura por carbonatação acelerada em condições de 4 e 10 h, em atmosfera com 15% de saturação de CO_2 , 60°C e 90% UR. Por meio de análises termogravimétricas e de microscopia eletrônica, observaram-se a maior formação de carbonato de cálcio (CaCO_3) precipitado na estrutura de poros da matriz e região de interface fibra-matriz em função do tempo de carbonatação. O aumento da formação de CaCO_3 contribuiu para o incremento de densidade de 1,27 para 1,43 g/cm³ e diminuição da porosidade aparente de 50,2 para 43,8% para idade de cura de 0 e 10 h respectivamente.

Santos *et al.* (2015) avaliaram os efeitos da carbonatação supercrítica e envelhecimento acelerado (200 ciclos) de fibrocimentos extrudados, reforçados com polpa de eucalipto e fibras residuais de sisal. Após 48 h de cura inicial, as amostras foram submetidas a atmosfera com excesso de CO_2 por um período de 2 h em condições de 99,5% CO_2 , 20 MPa de pressão a 45°C. Assim como descrito nos demais trabalhos, ocorreu a densificação da matriz e aumento de módulo de ruptura após o envelhecimento. Valores de energia da fratura em torno de 150 J/m² para compósitos carbonatados e envelhecidos, e 100 J/m² para os espécimes não carbonatados, demonstraram que a carbonatação supercrítica promoveu estabilidade microestrutural e manteve a tenacidade dos compósitos de fibrocimento.

Pizzol; Mendes; Savastano *et al.* (2014) trouxeram dados importantes em relação ao processo de carbonatação acelerada e de fixação de carbono. Segundo os autores, com a diferença entre

peso seco de compósitos carbonatados, pode-se estimar a quantidade de CO₂ capturado durante a carbonatação. O aumento de peso dos compósitos (PIZZOL; MENDES; FREZZATTI *et al.* 2014) submetidos a carbonatação acelerada por 10 h foi de cerca de 18%, equivalente a 0,8 kg/m² de CO₂ captado por um telhado de 4 mm de espessura. Esses resultados são importantes evidências da possível contribuição da carbonatação acelerada para sequestro de CO₂.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius*)

4.1.1.1 Folhas de curauá

Folhas de curauá foram utilizadas para caracterização dos tecidos foliares. As folhas foram coletadas de plantios de curauá da variedade de curauá branco, cultivadas em área experimental aberta, no campus da Universidade de São Paulo em Pirassununga, São Paulo, Brasil. A área está localizada na latitude: 21° 36' 00" S; longitude: 47° 18' 00" W, localizado na altitude 627 m, e apresenta médias anuais de temperatura de $22,2 \pm 2,6^{\circ}\text{C}$ e índice pluviométrico 1616 mm/ano. O solo dos plantios é classificado como Latossolo Vermelho Distrófico (Laboratório de Agrárias USP/FZEA, 2015). As análises das folhas foram conduzidas no Laboratório de Anatomia, Identificação e Densitometria de Raios X em Madeira, da Escola de Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

4.1.1.2 Fibras de curauá

Foram determinadas propriedades morfológicas, mecânicas, físicas, químicas e térmicas, de fibras de curauá produzidas, extraídas e fornecidas pela Indústria Pematec Triangel do Brasil Ltda., localizada em Santarém, estado do Pará, Brasil.

4.1.2 Compósitos

A matriz dos compósitos foi composta por 70% de cimento Portland e 25% de calcário. Foi utilizado cimento Portland de alta resistência inicial - CP V-ARI (ABNT, 1983), o qual corresponde ao tipo I da ASTM-C150, da marca Cimento Cauê (InterCement, São Leopoldo – MG, Brasil). O cimento CP V- ARI foi utilizado por proporcionar melhor trabalhabilidade das placas recém moldadas, além de não possuir adições minerais tais como escórias, cinzas e outros materiais pozolânicos, que poderiam interferir nos objetivos do trabalho. Adicionalmente, foi utilizado calcário agrícola moído, marca Calcário Itaú da Votorantim (Votorantim – SP, Brasil). O calcário além de ser um material de substituição parcial do cimento para redução de custos produtivos (ALMEIDA *et. al.*, 2010), atua para melhorar o empacotamento das partículas de cimento, pois suas partículas são menores em relação ao cimento.

O tamanho das partículas das amostras de cimento e calcário foram mensuradas em analisador de tamanho de partículas *Horiba*, modelo LA 950 V2 e apresentaram tamanho médio de $10.26 \pm 3.88 \mu\text{m}$ para o cimento e $6.18 \pm 12.82 \mu\text{m}$ para o calcário, bem como, 50% das partículas possuem diâmetro menor que $10.04 \mu\text{m}$ e $12.67 \mu\text{m}$, respectivamente, para cimento e calcário.

A análise química do cimento e do calcário está disposta na **Tabela 6**. Os materiais foram analisados através da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), realizada em equipamento Axios Advanced, marca PANalytical com perda ao fogo (PF) efetuada a 1.050°C por 1h (ASTM C114, 2003).

Tabela 6 - Análise química por fluorescência raios-X para as matéria-prima em partículas (% em massa).

Óxidos	Cimento Portland (%)	Calcário (%)
SiO ₂	19,1	1,70
Al ₂ O ₃	4,44	0,21
Fe ₂ O ₃	2,68	0,17
CaO	63,5	51,7
MgO	2,32	3,40
SO ₃	2,63	0,00
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
MnO	< 0,10	0,04
SrO	0,14	0,14
Perda ao fogo	3,52	43,1

Foi utilizado 3% de polpa celulósica de *Pinus sp.* não branqueada, contendo 1,53% de lignina, fornecida pela Celulosa Arauco y Constitución S.A., como micro reforço para os compósitos devido ser a matéria-prima utilizada em fibrocimentos comerciais (TONOLI *et al.*, 2010).

A polpa foi refinada para provocar a abertura da estrutura fibrilar, onde a fibrila superficial se destaca e gera aumento na superfície de contato e na aderência da fibra na matriz, bem como melhora a retenção de partículas durante a moldagem por sucção das placas de fibrocimento (TONOLI *et al.*, 2010).

O processo de refinamento foi executado conforme os procedimentos determinados pela norma TAPPI T-248 SP-00. Foi refinado 1.000g de polpa seca em refinador de discos de fibras celulósicas, marca Bruno Industrial modelo 2RA/ 2002. O grau de refinamento foi determinado conforme a norma TAPPI T 227 om-99, a qual descreve o método *Canadian Standard Freeness* (CSF), para mensuração da velocidade de drenagem da suspensão de polpa refinada, a qual obteve-se um índice CSF de 90 (0,3% a 20°C). Índices abaixo de CSF 300, indicam polpas com alto grau de refinamento (TONOLI *et al.*, 2011).

Foram avaliados dois tipos de fibra como reforço nos compósitos cimentícios, a fibra de curauá (CR) e a fibra de polipropileno (PP), ambas com 2% de teor de reforço nos compósitos. Fibras de curauá medindo aproximadamente 1 m de comprimento foram fornecidas pela Pematec Triangel do Brasil Ltda. - Santarém, Pará, Brasil. Informações mais detalhadas sobre o cultivo e o processo de extração das fibras das folhas podem ser obtidos nas pesquisas realizadas por Cordeiro *et al.* (2010), Cordeiro e Silva (2008) e Zah *et al.* (2007).

Para o preparo do fibrocimento reforçado com curauá (FCR), as fibras foram seccionadas em cortador manual, tipo guilhotina para papel, no comprimento aproximado de 10 mm. Conforme a análise da distribuição do comprimento das fibras após o corte, o comprimento médio das fibras de curauá foi de $10,82 \pm 1,16$ mm. As fibras de polipropileno (PP) de comprimento nominal de 10 mm foram fornecidas pela Brasilit Saint-Gobain, tendo média $9,94 \pm 0,023$ mm de comprimento.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterizações da curauá

4.2.1.1 Anatomia da folha

Secções transversais da parte mediana das folhas de curauá foram obtidas com auxílio do micrótomo rotativo Leica RM2245. Posteriormente, as secções foram preparadas em solução de corante composto Safrablau (Azul de Alcian e Safranina 7:3) e analisadas em microscópio óptico, marca Carl Zeiss, modelo Axioskop 40, equipado com câmera AxioCam ICc3 e software de aquisição de imagens Axiovision Rel. 4.8.

4.2.1.2 Caracterizações da fibra

Determinação geométrica e morfológica das fibras

Imagens e medidas da área transversal (A), comprimento (L) e determinação da forma da fibra foram adquiridas em microscópio óptico Carl Zeiss, modelo Axio ImagerA2m, com câmera acoplada modelo AxioCam MRc e software de aquisição de imagens Axiovision Rel. 4.8. Fibras decurauá foram embutidas em resina para obtenção de medidas de áreas e comprimento da secção. Conforme está esquematizado na **Figura 10**, os feixes de fibras são conjunto de fibras elementares unidos pela lamela média formando uma estrutura concisa, comumente designados somente como “Fibras”.

Figura 10 - Representação do feixe de fibras e das variáveis área do feixe fibroso (A) e comprimento lateral do feixe (L) coletadas por imagem de microscopia.

Fonte: Própria autoria

Para o embutimento das fibras, foi usada uma mistura de resina epóxi líquida de cura a frio (*Aka-Resin Liquid Epoxy*) e catalisador para acelerar a cura (*Aka-Cure, Slow*) na proporção 4:1 (resina: catalisador), ambos da marca Akasel. Após 24 h de cura em temperatura de 20°C, os 4 blocos obtidos foram polidos conforme as seguintes etapas: i) corte das faces, em máquina de corte precisão e; ii) blocos foram dispostos em politriz, onde realizou-se o polimento mecânico adiamantado das faces dos blocos em três tamanhos de granulometria: 6 µm, 3 µm e 1 µm, respectivamente, nesta sequência. O polimento resultou em blocos de resina totalmente transparentes, planos e sem ranhuras na superfície, condições adequadas para visualização em microscopia óptica (CORREIA *et. al.*, 2014)

Para cada amostra de fibra foram coletadas duas medidas perpendiculares de comprimento da fibra (L) (**Figura 10**), sendo r_1 (maior comprimento lateral do feixe) e r_2 (menor comprimento lateral do feixe) da seção transversal da fibra, e a partir destas medidas calculadas as áreas elípticas (AE) (**Equação 7**), usada para verificar a correlação com medida de área real (A).

$$AE = r_1 \times r_2 \times \pi \quad \text{(Equação 7)}$$

A correlação entre os valores A versus AE foi alta ($R=0,93$) e coeficiente angular da reta determinado como fator de forma ou fator de correção ($F=1,18$) da área elíptica ($AE \times F$). A metodologia de estimativa de área a partir de medidas de L da fibra foi descrita com mais detalhes por Motta, John, e Agopyan (2010).

Foram tomadas as medidas das áreas da seção transversal da fibra de curauá e essas medidas auxiliaram na estimativa da área transversal utilizada para o cálculo da tensão da fibra (**Equação 8**) no ensaio mecânico. Essas medidas também foram utilizadas para determinar a natureza da distribuição matemática das dimensões e das áreas transversais, relevantes para comparações com demais fibras vegetais.

Análise da superfície e da seção transversal

Imagens topográficas da superfície e seção transversal da fibra de curauá fraturadas por ensaio mecânico foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura (marca Hitashi, modelo TM-3000), com detector de difração de elétrons retro espalhados (BSE Backscattered electrons) operando sob tensão de aceleração de 20 kV. As amostras não necessitaram de recobrimento, pois o equipamento possui modo de redução de carga, o qual reduz o vácuo da câmara e o ar restante evita o carregamento superficial.

Resistência à tração direta e Módulo de Young

A caracterização mecânica das fibras visou determinar as variáveis resistência à tração direta e módulo de *Young* das fibras, adquiridas pela relação entre tensão (σ) versus deformação específica (ϵ). A resistência à tração é a última tensão da curva antes do material romper e o módulo elástico é dado como a proporcionalidade entre tensão e deformação específica dado pela tangente do ângulo α .

A resistência à tração do material, σ , é dada pela razão da força aplicada F (N) pela área transversal da fibra A (mm²), conforme representada na **Equação 8**:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{(Equação 8)}$$

A deformação específica é dada pela relação entre variação de comprimento ΔL ($L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}$) pelo comprimento inicial do material (L), conforme expressa a **Equação 9**:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad \text{(Equação 9)}$$

As fibras foram preparadas para o ensaio mecânico conforme a norma ASTM C1557 03 (ASTM, 2008). As extremidades das fibras foram fixadas com cola branca a base de resina de PVA (acetato de polivinila) em suporte de papel de gramatura de 180 g/m² conforme o suporte usado por Barra *et al.* (2012). Os testes foram conduzidos em máquina universal de ensaios, marca MTS Landmark Servo Hydraulic Test Systems, modelo 393. A velocidade de ensaio foi de 0,2 mm/min e comprimentos de ensaio da fibra foram de 20 e 40 mm com base no trabalho de Fidelis *et al.* (2013). A célula de carga aplicada foi de 100 N. Foram testadas 25 fibras para cada comprimento. Fibras com rompimento próximo ao suporte de papel foram descartadas da amostragem, resultando um rendimento de aproximadamente 20 fibras analisadas para cada comprimento (20 e 40 mm).

Módulo de Weibull

Conforme descrição de Defoirdt *et al.* (2010), a fibra é um material que apresenta falhas ao longo de seu comprimento. As falhas se concentram na lamela média, região de união entre fibras elementares que formam o feixe fibroso, ou na extremidade das fibras elementares. Muitos autores utilizam os conceitos da distribuição de *Weibull* para calcular o parâmetro que expressa a probabilidade de falha de um determinado material (DEFOIRDT *et al.*, 2010; FIDELIS *et al.*, 2013). A mensuração da probabilidade pela distribuição de *Weibull* pode ser justificável se a resistência do material for controlada pela presença de defeitos críticos e apresenta comportamento de fratura frágil, ou seja, deformação plástica pouco significativa antes da ruptura (DEFOIRDT *et al.*, 2010).

A probabilidade ($P(\sigma)$) é expressa em função de variável resistência do material (σ) da fibra; a resistência característica (σ_0) corresponde ao valor de $0,37 = 1/e = P(\sigma)$; e ao módulo de *Weibull* (m) conforme a **Equação 10**:

$$P(\sigma) = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (\text{Equação 10})$$

Quanto maior o valor de m , menor é a variabilidade de resistência da fibra. Com os valores de tensão máxima do material, é calculada a probabilidade de sobrevivência para o i -ésimo valor de resistência $(P(\sigma)_i)$, i -ésimo valor de resistência (i) e número total de fibras testadas (N), conforme está descrito na **Equação 11**.

$$P(\sigma)_i = 1 - \frac{i}{N+1} \quad (\text{Equação 11})$$

Para determinar o valor de m , a distribuição Weibull pode ser reescrita substituindo a **Equação 11** na **Equação 10**, conforme está descrito a seguir na **Equação 12**.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{N+1}{N+1-i} \right) \right] = m \ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (\text{Equação 12})$$

O valor de m (Módulo de *Weibull*) é o coeficiente da reta gerada pela relação: $\ln [\ln (N+1/N+1 - i)]$ versus $\ln (\sigma/\sigma_0)$.

Densidade

A densidade corresponde à massa de um material em relação a determinado volume. Fibras de curauá foram cortadas em tamanho de 2 mm de comprimento e secas em estufa com circulação de ar em condições de 60°C por 24 h. A análise foi realizada em multipicnômetro da marca Quantachrom, modelo MVP-6DC.

O picnômetro é constituído por duas câmaras ligadas por uma válvula de expansão: câmara da amostra e câmara de expansão do gás. O gás hélio foi utilizado nesta técnica por ser inerte, de fácil dissipação no material e tamanho reduzido de seus átomos, o que confere precisão na medição (MOURA e FIGUEIREDO, 2002). A técnica de picnometria de gás consiste em medir a variação de pressão sofrida por determinado gás em uma câmara de volume conhecido contendo a amostra.

Admitindo comportamento ideal do gás hélio, o volume do sólido é expresso conforme a **Equação 13**:

$$V_P = V_C - V_r \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad \text{(Equação 13)}$$

Onde V_P é o valor do volume da amostra, V_C é o volume (cm³) da câmara de amostra, V_r é volume (cm³) de referência, P_1 é a pressão (psi) do gás para a câmara que contém a amostra até atingir uma pressão por volta de 17 psi e P_2 é a pressão (psi) da câmara de onde o gás é liberado. A análise foi conduzida em oitoplicata para obtenção do valor médio da densidade. A densidade do material é dada pela relação entre massa da amostra e volume da amostra (V_P), conforme a **Equação 14**.

$$Densidade = \frac{Massa}{V_P} \quad \text{(Equação 14)}$$

Análise térmica diferencial

Estudos de termogravimetria (TGA) foram realizados para comparar a estabilidade térmica do curauá em relação às suas temperaturas de perdas de massas. As análises foram realizadas em equipamento de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial Simultâneas (marca Netzsch, modelo Sta 449 F3). Obtiveram-se análises de TG, DTG (primeira derivada da curva

TG) e DSC (Calorimetria diferencial de varredura). As amostras com massa de aproximadamente 10 mg foram submetidas a taxa de aquecimento fixada em 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio de 25°C a 700°C, sobre fluxo de ar dinâmico de 30 mL-min.

Composição química

A caracterização química das fibras de curauá determinou: porcentagens de umidade, extrativos, alfa-celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. Primeiramente, uma amostragem do lote de fibras foi preparada para as análises. As fibras foram secas em estufa com circulação de ar a 60°C por 72 h para retirada da água superficial. Após esse período, as fibras secas foram trituradas mecanicamente em moinho de facas tipo Willey (marca Marconi, modelo Macro MA340). Todas as análises foram realizadas em sextuplicata (6) com amostras de 4 g de massa, exceto para umidade e cinzas, na qual usaram-se 2 g de massa.

Os teores químicos foram quantificados conforme a série de normas TAPPI: umidade (TAPPI T 421 0m-02); extrativos (T 204 cm-97); alfa- celulose (T 203 cm-99); e cinzas (T 211 om-02). Os conteúdos de lignina e holocelulose foram determinados conforme o procedimento descrito por Moraes, Rosa e Marconcini (2010). O teor de hemicelulose foi determinado pela diferença entre o teor de holocelulose e o teor de alfa-celulose.

Para a análise de extrativos foi necessária uma adaptação da norma TAPPI T 211 om-02. O solvente orgânico etanol:benzeno recomendado pela norma foi substituído por tolueno:etanol 2:1 (v/v), conforme sugeriram Silvério *et al.* (2006), devido à toxicidade da substância.

Análise estatística das fibras

Inicialmente os dados foram submetidos ao teste de Shapiro-Wilk a 5% de probabilidade para observar se os dados seguem uma distribuição normal. Posteriormente, as médias das variáveis resistência máxima e módulo de Young dos dois comprimentos de fibras (20 e 40 mm) foram comparadas pelo teste de t de Student, também a 5% de probabilidade. Todos os procedimentos adotados nessa sessão foram realizados no software Assistat 7.7 Beta ®.

4.2.2 Compósitos

4.2.2.1 Moldagem dos compósitos

A massa específica e o as proporções em massa das matérias-primas utilizadas para a produção dos compósitos está apresentado na **Tabela 7**. A análise de massa específica foi realizada em multiplicnômetro da marca Quantachrom, modelo MVP-6DC, conforme a técnica de picnometria de gás hélio (MOURA & FIGUEIREDO, 2002).

Tabela 7 - Matérias-primas dos compósitos.

Material	Massa específica (g.cm ⁻³)	Teor (% volume)
Cimento	3,10	70
Calcário	2,80	25
Polpa celulósica	1,55	3
Curauá	1,42	2
Polipropileno	0,92	2

Foram preparados dois compósitos distintos, um com reforço de fibra de curauá e outro como referência, reforçado com fibra de polipropileno. O método de moldagem foi por de sucção à

vácuo e prensagem mecânica descrito por Savastano Junior; Warden; Coutts (2000). O método simula o processo industrial Hatschek, para fabricação de peças delgadas de fibrocimento.

O processo de confecção das placas foi realizado conforme as seguintes etapas descritas a seguir:

- i. Desintegração da polpa em 1,6 L de água deionizada em agitador mecânico com velocidade de 3000 rpm por 5 min.;
- ii. Adição da fibra de reforço (curauá ou polipropileno) na suspensão da polpa desintegrada anteriormente, e submetida ao agitador mecânico em velocidade de 1500 rpm por 2 min.;
- iii. Adição de cimento e calcário na suspensão de polpa e fibras anteriormente desintegradas, em agitador mecânico (Marconi, 5 L de capacidade), em velocidade de 1500 rpm por 5 min.;
- iv. Suspensão foi filtrada em câmara de sucção (vácuo de 550 mmHg) e a placa compactada manualmente;
- v. Prensagem mecânica da placa em prensa mecânica (prensa hidráulica, marca Somar, Brasil), pressão de 3,2 MPa por 5 min;
- vi. Placa de fibrocimento (200 mm x 200 mm x 5 mm) foi embalada com saco plástico e selada por 24h permanecendo em temperatura ambiente (25°C), para cura inicial;
- vii. Após 24h, foi realizado o corte da placa para amostragem, originando 4 corpos de prova retangulares de 160 mm x 40 mm x 5 mm (amostras), os quais foram usados nos ensaios de flexão estática e físicos descritos na sequência;
- viii. Após a cura inicial de 24 h, as amostras foram submetidas ao processo de cura térmica ou de cura em atmosfera com 20% de CO₂, por 5 dias, e

ix. Os compósitos não submetidos a análise de durabilidade foram realizadas as análises após os respectivos processos de cura e os compósitos envelhecidos foram submetido ao envelhecimento acelerado de 100 ciclos de imersão e secagem, com duração de 25 dias.

4.2.2.2 Processos de cura

O presente estudo avaliou dois procedimentos de cura em dois tipos de compósitos: cura térmica e cura em atmosfera com excesso de CO₂, para promover a carbonatação acelerada.

No processo de cura térmica, os compósitos foram submetidos a cura em câmara climática (Equipamento de banho termostático com circulação de água, marca Marconi, Brasil) em condições controladas e constantes de temperatura (60°C) e umidade relativa (90%), por 5 dias. A cura térmica atinge a resistência característica do cimento em período menor em relação a cura saturada (28 dias, para cimento CP V ARI) devido ao aumento de temperatura e alta umidade relativa do ar, os processos de hidratação do cimento são acelerados (LOTHENBACH *et al.*, 2008).

Os compósitos submetidos a cura em atmosfera com excesso de CO₂ foram dispostos em câmara climática com circulação de ar, marca Espec, modelo ESL-4H (2013) (Estados Unidos) em condições de atmosfera saturada com 20% de CO₂, temperatura 60°C e umidade de 90%, durante 5 dias. Os parâmetros de temperatura e umidade, bem como a verificação da carbonatação acelerada durante a cura, foram baseados nos estudos de Almeida *et al.* (2013) em compósitos cimentícios reforçados com polpa de eucalipto. O teor de saturação de CO₂ e o tempo para efetivar a cura, foram ajustados. Ensaio preliminares demonstraram que as amostras sofreram carbonatação acelerada durante 5 dias expostas a atmosfera com 20 % de saturação de CO₂.

4.2.2.3 Envelhecimento

Após os processos de cura, os compósitos fibrocimento com reforço de curauá (FCR) e fibrocimento com reforço de polipropileno (FPP) foi realizado a análise da durabilidade por meio do envelhecimento acelerado, foram analisados os compósitos com e sem o processo de envelhecimento. O envelhecimento acelerado consiste na exposição dos compósitos a sucessivos ciclos de imersão e secagem, simulando o desgaste natural do material.

Cada ciclo corresponde a 170 min de imersão em água em temperatura ambiente ($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$); 10 min de secagem ao ar ambiente, 170 min. em atmosfera com circulação de ar ($60 \pm 5^{\circ}\text{C}$) e novamente 10 minutos de aclimação em temperatura ambiente antes de iniciar o novo ciclo, conforme as recomendações da norma EN 494 Standard (1994). O número de ciclos determinados para simulação foi de 100 ciclos de envelhecimento conforme o experimento desenvolvido por Correia *et al.* (2014) o qual apontou que não houve diferença entre 100 e 200 ciclos. Almeida *et al.* (2013), também reportaram que 200 ciclos correspondem a período de um ano de envelhecimento em condições ambientais naturais.

4.2.2.4 Delineamento experimental

Foram produzidos duas séries de compósitos - FCR e FPP, tendo condições semelhantes em termos de matriz, comprimento de reforço e procedimentos de moldagem.

A amostragem utilizada foi inteiramente casualizada e o delineamento experimental em esquema fatorial 2^3 (estudo de 3 fatores em 2 níveis de resposta), totalizando 8 compósitos (tratamentos), sendo que cada tratamento teve 11 repetições. Foram avaliados os efeitos dos fatores principais: fibras de reforço, processos de cura e análise da durabilidade dos compósitos. Além disso, as interações entre os níveis de cada fator: fibras de curauá e de polipropileno; cura térmica e cura em atmosfera com excesso de CO_2 para promover a carbonatação acelerada; e

propriedades de compósitos sem envelhecimento acelerados (ensaios após 8 dias de idade) e envelhecimento acelerado (ensaios após 100 ciclos de imersão e secagem), conforme está descrito na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Delineamento experimental para análise dos compósitos

Fibras de reforço	Processo de cura	Análise de durabilidade	Compósitos
Curauá (FCR)	Térmica (Term)	Sem envelhecimento (s/ env.)	FCR-Term + S/Env
		100 ciclos (100c)	FCR-Term+100c
	Carbonatação (Carb)	Sem envelhecimento (s/ env.)	FCR-Carb+ S/Env
		100 ciclos (100c)	FCR-Carb+100c
Polipropileno (FPP)	Térmica (Term)	Sem envelhecimento (s/ env.)	FPP-Term+ S/Env
		100 ciclos (100c)	FPP-Term+100c
	Carbonatação (Carb)	Sem envelhecimento (s/ env.)	FPP-Carb+ S/Env
		100 ciclos (100c)	FPP-Carb+100c

As variáveis testadas por experimento fatorial foram das caracterizações físicas (absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente) e mecânicas (módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, razão entre módulo de ruptura e limite de proporcionalidade, módulo elástico e energia específica). Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) ao nível de 1% e 5% de probabilidade para experimento fatorial e a 5% de probabilidade para comparações entre médias dos fatores e interações pelo teste de Tukey. As análises foram realizadas no programa Assistat 7.7 Beta ®.

4.2.2.5 Métodos de caracterização dos compósitos

Caracterizações das fibras de reforço

Foram caracterizadas as fibras de curauá de 10 mm de comprimento conforme a descrição da metodologia de caracterização mecânica e morfológica descrita anteriormente.

As propriedades mecânicas da fibra de polipropileno, foram mensuradas conforme estabelecem as normas ASTM D1577 (densidade linear) e D3822 (método para medida de tenacidade e alongação). As medições foram realizadas em equipamento de ensaio mecânico de fibras, Favimat Instrument, marca Texttechno (Alemanha), pertencente a Indústria Infibra S.A., localizada em Leme, Estado de São Paulo, Brasil.

Caracterizações das propriedades físicas e mecânicas

Os ensaios físicos para determinação da Absorção de água (AA), da Densidade aparente (DA) e da Porosidade aparente (PA) dos compósitos foram determinados conforme a norma ASTM C 948 (1981).

Para mensuração do comportamento mecânico dos compósitos foi realizado ensaio de flexão estática com quatro pontos em corpos de prova retangulares de dimensões 160 mm x 40 mm x 5 mm.

Os testes mecânicos foram realizados em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL-30000, equipada com célula de carga de 1 kN. Foi utilizada a distância entre apoios inferiores de 135 mm, distância entre apoio superior de 45 mm e velocidade de deformação de 1,5 mm / min. Um deflectômetro com precisão de 0,001 mm posicionado no meio do vão, na face inferior do compósito foi utilizado para coleta de valores de flecha.

Foram determinados valores das variáveis de limite de proporcionalidade (LOP) (**Equação 15**), módulo de ruptura (MOR) (**Equação 16**), módulo elástico (MOE) (**Equação 17**) e energia específica (EE) (**Equação 18**) (TONOLI *et al.*, 2011).

Os cálculos das variáveis foram determinados conforme as equações descritas a seguir.

$$LOP = \frac{P_{Lop} \cdot L_v}{b \cdot h^2} \quad (\text{Equação 15})$$

$$MOR = \frac{P_{max} \cdot L_v}{b \cdot h^2} \quad (\text{Equação 16})$$

$$MOE = \frac{276 \cdot L_v^3}{12,96 \cdot b \cdot h^3} \cdot (m) \quad (\text{Equação 17})$$

$$EE = \frac{\text{energia absorvida}}{b \cdot h} \quad (\text{Equação 18})$$

P_{Lop} é a carga máxima no comportamento elástico; L_v é comprimento do vão maior vão do ensaio (135 mm); P_{Max} carga máxima atingida; b e h , são a largura e a altura do corpo de prova; m é a tangente do ângulo entre inclinação da curva carga vs flecha, dentro do regime elástico. A energia absorvida corresponde o valor da integral da área sob a curva carga vs flecha até o ponto correspondente a 30% da carga máxima atingida (correspondente à tensão de $0,3 \times MOR$).

Caracterização mineralógica

As análises das fases cristalinas presentes nos compósitos foram avaliadas pela técnica de difração de raios-X (DRX). Para realização do ensaio de DRX foi retirada uma amostra do compósito de cada tratamento. As amostras foram reduzidas a pó em cadinho (cerca de 10 g) e imersas em acetona (95%) por 5 dias, para parar o processo de hidratação do cimento. Após

este período, os materiais foram secos em estufa com circulação de ar (60°C) por 24 h e em seguida submetidos a análise em equipamento marca Rigaku, modelo Miniflex 600, o qual operou sobre as condições: voltagem 40 kV, corrente elétrica de 15 mA, taxa de passo 0,02°, velocidade de 2°/ min.

Caracterização microestrutural

A análise da interface entre fibras e matriz e microestrutura da matriz foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a partir de micrografias geradas das fraturas dos compósitos decorrentes no ensaio mecânico. Também foram geradas micrografias das amostras polidas com intuito de analisar os mecanismos de hidratação do cimento na presença das fibras de curauá e polipropileno, assim como foi realizada a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com intuito de verificar a mineralização das fibras e a natureza química dos elementos presentes em áreas pontuais da amostra.

As micrografias foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura (marca Hitashi, modelo TM-3000 acoplado com espectrômetro de energia dispersiva, marca *Hitachi*, modelo *Swift ED3000*). O equipamento possui detector de difração de elétrons retro espalhados (BSD *Back scattered electrons*) operando sob tensões de aceleração de 15 kV e 5 kV. As amostras não necessitaram de recobrimento, pois o equipamento possui modo de redução de carga, o qual reduz o vácuo da câmara e o ar restante evita o carregamento superficial.

O preparo das amostras de compósitos para microscopia seguiu o método adotado por Correia *et al.* (2014). Blocos de compósitos em torno de 10 x 10 x 5 mm foram embutidos numa mistura de resina epóxi líquida de cura a frio (Aka-Resin *Liquid Epoxy*) juntamente com catalisador (Aka-Cure, *Slow*) na proporção 4:1 (resina: catalisador), ambos da marca Akasel. Após 24h de repouso para cura, os blocos embutidos sofreram corte no sentido transversal para expor a área

do compósito e efetuar o polimento da superfície. Os blocos foram polidos em suspensões de partículas de diferentes tamanhos de granulometria (6, 3 e 1 μm) realizado em politriz (marca Struers), até a até atingir o polimento adequado sem riscos na superfície da amostra para observação no microscópio eletrônico de varredura e microscópio óptica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estrutura foliar e morfologia das fibras

O estudo da anatomia foliar, além da importância para o estudo botânico, pode trazer importantes informações sobre a aplicação de materiais lignocelulósicos em novas tecnologias.

A micrografia optica do mesófilo foliar do curauá é demonstrado na **Figura 11**. A seção está delimitada pela epiderme superior, sendo a face superior (adaxial) da folha, e epiderme inferior, localizadas face inferior (abaxial) da folha. A folha é constituída por parênquimas: clorofiliano e aerênquima na parte mediana a inferior da folha e parênquima aquífero lacunoso na parte superior do mesófilo foliar.

Figura 11 - Estrutura do mesófilo foliar de curauá (Secção transversal da folha de curauá).

FV: Feixe vascular (Floema, Xilema e feixe de fibras associadas); FP: Fibra de reforço primário - feixes extravasculares inseridos na parte abaxial da folha; FS: fibra de reforço secundário - feixes extravasculares inseridos na parte mediana da folha;

No parênquima clorofiliano estão inseridos dois tipos de feixes de fibras, feixes extravasculares (**Figura 12.a**) com função estrutural, denominadas “Fibras de reforço primário (FP)”, localizadas acima da epiderme inferior e “Fibras de reforço secundário (FS)”, abaixo do parênquima aquífero lacunoso; bem como feixes vasculares colaterais (FV), composto por bainhas de fibras (FB) nas extremidades e por células de xilema (XI) e floema (FL) na parte central, representado na **Figura 12.b**. Essa estrutura foliar também foi observada para *Ananas lucidus* (KHRAL *et al.*, 2013).

As fibras FP, FS e FV estão concentradas na parte inferior e mediana da folha. Esse posicionamento de feixes na folha pode ser explicado pela natureza do curauá. Sendo uma folha de textura dura e posição ereta, exige-se uma estrutura mecânica reforçada na região inferior para manter a folha na posição adequada para os tecidos desempenharem suas funções fotossintética (parênquima clorofiliano), de armazenamento (parênquima aquífero) e transporte de seivas pelo câmbio (FV).

Os feixes de fibras exibem uma variabilidade de tamanho entre FP e FS. Os feixes de fibras classificados como fibras de bainha (FB) apresentaram maiores áreas e menor frequência em relação as FP e FS. Os feixes de fibras extravasculares (FP e FS) têm formato levemente elíptico com bordas irregulares. Esse formato foi mantido mesmo após os processos de decorticação, lavagem e secagem para extração da fibra como pode ser verificado na **Figura 13**. Portanto, o processo mecânico de extração da fibra de curauá (decorticação) parece ter pouca interferência na integridade dos feixes fibrosos extravasculares. Por outro lado, observou-se que FB são mais sensíveis ao processamento, principalmente nas extremidades, as quais são degradadas (**Figura 13**) em relação ao formato original (**Figura 12.b**)

Figura 12 - Feixe extravascular e feixe vascular colateral

FB- Fibra da bainha; FL – Floema; XI – Xilema

O parênquima aquífero não apresenta estruturas de cloroplastos, nem estruturas fibrilares e vasculares. Trata-se de um tecido de células de paredes delgadas e especializado no armazenamento de água presentes em plantas suculentas, como maioria das bromélias, de procedência de locais com regimes hídricos rígidos, com longos períodos de seca. Também servem como proteção ao PC, da incidência solar excessiva na folha e na regulação térmica da planta (CUTLER, BOTHÁ e STEVENSON, 2011; e KHRAL *et al.*, 2013).

O parênquima clorofiliano é formado por células arredondadas com paredes finas. Desempenha a função fotossintética da planta e está localizado acima da EI e longo acima protegido pelo parênquima aquífero. Esse posicionamento dos parênquimas é característico de plantas xerófitas, expostas a altos índices de luminosidade (KHRAL *et al.*, 2013).

A **Figura 13** mostra a imagem das seções transversais com medições de L e A da fibra de curauá, bem como identificação dos tipos de fibras observados na secção transversal da folha (**Figura 11**), sendo possível que FB tem áreas maiores e formatos diferenciados, forma de ‘feijão’ (**Figura 12.b**). Entretanto, deve-se considerar que tecidos vegetais podem sofrer

alterações quanto a forma e a proporção dos tecidos, devido a capacidade dos vegetais em adaptar-se em meio ambientes adversos.

Estudos anatômicos e fisiológicos com curauá indicaram que plantas de ambientes sombreados, áreas com 54% de luminosidade, expressaram aumento no número de feixes fibrosos, maior área do parênquima clorofiliano e redução da espessura do parênquima aquífero lacunoso, enquanto plantas cultivadas em sítios com 100% de luminosidade, ocorreu o espessamento de epiderme superior e aumento da área de parênquima aquífero lacunoso (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Portanto, seria mais preciso extrair os diferentes tipos de fibras das folhas individualmente e fazer a caracterização das propriedades morfológicas destas para verificar os efeitos de variáveis ambientais sobre as propriedades dos feixes fibrosos.

Figura 13 – Micrografia óptica da seção transversal das fibras extraídas das folhas.

FB - Fibra da bainha; FP - Fibras de reforço primário; e FS - Fibras de reforço secundário.

Silva, Mobasher, e Toledo Filho (2009) descrevem a mesma variabilidade de fibras de curauá em folhas de sisal, as quais foram denominadas fibras dos estruturais, fibras arcos, e fibras do xilema, o que seria equivalente às fibras de reforço primário, fibras de reforço secundário e fibras cambiais para o curauá, respectivamente. Essas paridades são coerentes do ponto de vista biológico, pois ambas as espécies detêm características semelhantes, tais como médio porte, folhas longas, suculentas e duras; adaptadas a ambientes secos e com muita insolação. Portanto, mesmo se tratando de espécies de plantas diferentes, as fibras desempenham funções mecânicas e fisiológicas parecidas, bem como explica a variabilidade das propriedades físicas, mecânicas, químicas e morfológicas inerentes aos materiais lignocelulósicos.

Na **Tabela 9** constam as distribuições em classes de comprimento lateral do feixe (L) e A da fibra de curauá, que foram agrupadas em classes.

Tabela 9 - Distribuição do comprimento lateral do feixe (L) e área (A) dos feixes fibrosos (fibra de curauá, origem PEMATEC).

Feixes	Classes	Frequência	Média
	L (µm)	100	115,64 ± 051,42
FS – Fibras de reforço secundário	< 38,0 – 98,0	51	74,57 ± 15,56
FP – Fibras de reforço primário	99,0-158,0	29	129,93 ± 16,97
FB – Fibras da bainha	159,0 - > 218,0	20	198,28 ± 24,80
	A (µm²)	100,0	11351,3 ± 8121,5
FS – Fibras de reforço secundário	<1000,0 – 16000,0	70	6067 ± 3490
FP – Fibras de reforço primário	17000,0 – 36000,0	24	23540 ± 5415
FB – Fibras da bainha	37000,0 – > 51000,0	6	43111 ± 3632

Observou-se que as fibras que pertencem às classes com maiores valores de L e A, apresentam frequência (n) menor (L = 20 e A = 6), enquanto fibras com medições de áreas menores, aparecem com maior frequência (n) da amostragem (L = 51 e A = 70). Esses resultados estão

de acordo com a análise anatômica do curauá (**Figura 11**), a qual supõe-se que FB são de maior calibre (**Figura 12.b**) em relação as fibras FP e FS, porém, em menor número.

Com base nos estudos da variabilidade da morfologia das fibras, surge a necessidade da quantificação das propriedades seja por categoria de fibra identificado nos estudos anatômicos para determinar a real variabilidade e otimizar as aplicações destes materiais.

5.2 Caracterizações da fibra de curauá

5.2.1 Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico dos materiais pode ser determinado através das variáveis de resistência à tração, módulo de *Young* e módulo de *Weibull* (*m*), assim como o comportamento físico pode ser expresso pela densidade da fibra, permitindo comparação entre diferentes materiais. Na **Tabela 10** estão descritos os valores de resistência à tração, módulo de *Young*, módulo de *Weibull* e densidade da fibra de curauá.

Tabela 10 - Propriedades físico-mecânicas mensuradas para fibra de curauá

Medidas ¹	Resistencia à tração (MPa)	Módulo de <i>Young</i> (GPa)	Módulo de <i>Weibull</i>
20 mm	586,35 ± 211,81 ^a	32,51 ± 8,23 ^a	2,92
40 mm	589,90 ± 218,64 ^a	40,49 ± 9,23 ^b	5,76

^{a,b} Letras distintas significam que houve diferenças estatísticas entre as médias (P<0,05).

As medidas de resistência à tração não diferiram estatisticamente (P>0,05) entre comprimentos de ensaio das fibras (586,35 e 589,90 MPa), entretanto, valores de módulo de *Young* (32,51 e 40,49 GPa) foram influenciados pelos comprimentos respectivamente de 20 e 40 mm.

Resultados diferentes para módulo de *Young* foram obtidos por Silva, Mobasher e Toledo Filho (2009) e Fidelis *et al.* (2013) para fibra de sisal e juta, respectivamente, concluíram que as variáveis não foram influenciadas pelo comprimento, embora os autores analisaram que não houve diferenças com base nos valores de médias e desvios padrão, e não com maior por rigor estatístico.

De acordo com Fuqua, Huo e Ulven (2012) e Satyanarayana *et al.* (2013), as propriedades físico-mecânicas de fibras lignocelulósicas são afetadas por fatores tais como: i) diferenças entre metodologias para quantificação das propriedades; ii) procedências das fibras, as quais são dependentes das condições ambientais de cultivo da planta (tipos de solos e disponibilidade de nutrientes; intensidade de luminosidades; regime hídrico; temperatura); iii) maturidade da planta; iv) processo de extração das fibras; e v) grau de degradação natural da fibra. Tomczak (2007) mencionou outros fatores que influenciam o comportamento mecânico da fibra: teor de celulose da fibra, ângulo helicoidal da fibrila na parede celular camada S2, cristalinidade da estrutura, velocidade do ensaio, distância entre garras e diâmetro da fibra, os quais devem ser considerados quando se comparam diferentes materiais.

Na literatura, a resistência à tração da fibra de curauá variou entre 515 a 900 MPa e o módulo de *Young* apresentou amplitude entre 22 a 63 GPa, provavelmente em função do módulo *Young* ser mais sensível ao comprimento de ensaio do que a propriedades de resistência da fibra de curauá (LEAL NETA *et al.*, 2015; FIDELIS *et al.*, 2013; SPINACÉ *et al.*, 2009). Esses dados corroboram com a faixa de resultados encontrados no presente estudo. Fidelis *et al.* (2013) compararam a fibras de juta, coco, piaçava e sisal e demonstraram que a fibra de curauá (40 mm) apresentou a maior resistência à tração ($543,35 \pm 260$ MPa) quando comparado com as demais, porém os resultados aqui expostos mostraram que a fibra de curauá superou essa resistência ($589,0 \pm 218,64$ MPa). A fibra de juta, apesar de apresentar menor resistência à tração, o módulo de *Young* está em de 45 GPa, maior entre as fibras e equivalente ao módulo

mensurado a fibra de curauá. Segundo Fidelis *et al.* (2013), as fibras de sisal, juta e curauá são denominadas como fibras de alto módulo elástico enquanto as fibras de coco e piaçava são classificadas como fibras vegetais de baixo módulo *Young*, além de serem menos resistentes. A fibra de curauá apresentou um comportamento mecânico superior as demais fibras, o que configura uma vantagem na empregabilidade dessa fibra em materiais compósitos.

A resistência à tração das fibras lignocelulósicas depende fortemente da distribuição, do tamanho e da geometria dos micros defeitos presentes na superfície e no volume das mesmas, assim como as probabilidades desses micros defeitos estarem sujeitos a uma tensão crítica que leve a ruptura da fibra (PARDINI e MANHANI, 2002).

O módulo de *Weibull* representa a distribuição de valores de resistência à tração. Por exemplo, um material com valor de módulo de *Weibull* de 15 apresenta uma distribuição de resistência a tração menor do que um material com módulo igual a 3. Um alto valor de módulo de *Weibull* ($m=10$) foi descrito por Chawla, Kerr e Chawla (2004) para fibras cerâmicas Nextel 610 de 20 mm, enquanto fibras de vidro e carbono de 25 mm foram reportadas com módulos de *Weibull* de 5,73 e 3,28, respectivamente (PARDINI e MANHANI, 2002), valores próximos aos descritos para fibras vegetais.

A fibra de curauá de 40 mm apresentou módulo de *Weibull* maior comparado com a fibra de 20 mm. O mesmo resultado foi descrito para fibra de juta, em que módulos de *Weibull* de 2,7 para 4,6 dos comprimentos 5 mm e 35 mm, respectivamente (DEFOIRT *et al.*, 2010) e 10 mm e 60 mm para módulos de *Weibull* 1,59 e 2,33, respectivamente (FIDELIS *et al.*, 2013).

Por outro lado, a fibra de sisal apresentou módulos de *Weibull* decrescentes em função do comprimento, sendo 4,6 para 10 mm e 3,0 para tamanho de 40 mm. A fibra de coco obteve módulos de *Weibull* de 8 para 10 mm para 3,5 (35 mm), respectivamente (FIDELIS *et al.*, 2013). Por outro lado, vale ressaltar que a resistência a tração e o módulo de *Weibull* de fibras vegetais podem estar associada a fatores inerentes ao processamento da fibra, o estado de

deterioração superficial da fibra decorrentes da extração mecânica das fibras da folha e/ou degradação biológica natural no período de armazenamento.

O valor de módulo de *Weibull* de 5,76 da fibra do curauá de 40 mm foi superior aos valores reportados na literatura para fibras de sisal (3,74), piaçava (3,74), juta (2,75) e coco (2,74) medidas nas mesmas condições de ensaio e mesmo comprimento de 40 mm de ensaio (FIDELIS *et al.*, 2014). Essa discrepância nos valores de módulo de *Weibull* podem ser justificadas pelos mesmos fatores descritos que afetam as variáveis de resistência à tração e módulo de *Young*: a variabilidade da constituição das fibras devidos as condições ambientais, idade, processos de extração bem como integridade física da fibra após colheita e decorticação.

5.2.2 Densidade

A densidade da fibra de curauá de $1,42 \text{ g.cm}^{-3}$ está acima dos valores reportados para a fibra, entretanto, a densidade varia de acordo com a maturidade da fibra (idade) como ocorre na fibra de coco verde e coco marrom, que aumenta a densidade conforme a maturação do fruto, de $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ para $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ (DEFOIRT *et al.*, 2010).

Na maioria das fibras lignocelulósicas, a densidade está entre 1,3 e 1,5, na qual o curauá está incluído (DEFOIRT *et al.*, 2010; SATYANARAYANA, GUIMARÃES e WYPYCH, 2007).

A fibra de curauá é uma matéria-prima de compósitos consolidada, substitui a fibra de vidro em compósitos de matriz polimérica em algumas linhas de produção de peças da indústria automobilística (ZAH *et al.*, 2007), destacando-se pela baixa densidade e redução de custos, em relação as peças confeccionadas com fibras de vidro.

5.2.3 Análise morfológica

Na análise morfológica, a superfície da fibra de curauá no sentido longitudinal (**Figura 14.a**) mostra que a estrutura de fibras possui superfície rugosa e irregular com impurezas, provavelmente mucilagem, ceras ou resíduos de tecido foliar, substância que podem ser extrativos associadas a superfície do feixe fibroso (KHRAL et al, 2013; GONÇALVES *et al.*, 2015) e interferir de alguma forma na região de interface entre a fibra e matrizes em materiais compósitos.

A **Figura 14.b** mostra a secção transversal de uma fibra de curauá após ensaio mecânico, onde observa-se o feixe que se romperam por tração direta e em pontos diferentes ao longo do comprimento. Segundo Defoirt *et al.* (2010), um dos locais de defeito de propagação de falhas em fibras lignocelulósicas é a região de extremidade das fibras que compõem o feixe e no interior da estrutura. A estatística da fratura de *Weibull* foi baseada na analogia entre a estrutura frágil fracionada e uma corrente que se rompe quando a resistência do seu elo mais fraco é excedida.

Figura 14 - Feixes fibrosos extraídos da folha e secos após o ensaio de tração direta.

(a) Vista longitudinal da superfície. O círculo indica a presença de substâncias extrativas agregadas a superfície da fibra. (b) Vista da seção transversal após o ensaio de tração direta das fibras.

5.2.4 Propriedades químicas

Na **Tabela 11** constam os valores de teores químicos de α -celulose, hemicelulose, lignina insolúvel, extrativos e cinzas quantificados para fibra de curauá e reportados em outros estudos.

Tabela 11 – Teores dos compostos químicos (% em volume) da fibra de curauá comparados com valores da literatura

Variáveis	Presente estudo	Carachi e Leão (2000)	Bilcati (2015)	Leal Neta (2015)
α - celulose	68,73 $\pm$ 0,76	70,7	-	71,03 $\pm$ 0,89
Hemicelulose	10,06 $\pm$ 1,20	21,1	-	-
Lignina	13,09 $\pm$ 0,16	11,1	5,1	-
Extrativos	3,73 $\pm$ 0,39	1,48 ¹	5,76 ²	-
Cinzas	0,34 $\pm$ 0,08	0,79	0,82	1,86 $\pm$ 0,12

¹ Extrativos solúveis em água quente e ciclohexano:etanol (1:1); ² Extrativos solúveis em tolueno:etanol.

Os teores de α -celulose mensurados para fibra de curauá foram próximos aos valores descritos em outros estudos sobre a fibra de curauá, em torno de 70 % de α -celulose, sendo a substância majoritária. Teores de hemicelulose estão abaixo dos valores encontrados na da literatura e os teores de lignina maiores que o esperado para fibra de curauá. Essas discrepâncias de valores podem ser atribuídas constituição influenciada fatores ambientais e de maturidade supracitados para comportamento mecânico, os quais interferem na composição dos tecidos da planta e possivelmente na constituição das fibras

A quantidade mensurada de α -celulose e lignina de curauá foram próximos aos valores em volume reportados para sisal (74,0 %), juta (72,0 %) e pita mexicana (73,6 %), fibras com comportamentos mecânico semelhantes ao curauá (SATYANARAYANA, GUIMARÃES e WYPYCH, 2007; SATYANARAYANA *et al.*, 2013). Geralmente, fibras com altos teores de lignina, tem TM e MY menores em relação a fibras altos teores de celulose, o que pode ser

verificado com a fibra de coco (DEFOIRT *et al.*, 2008; TOMCZAK, SATYANARAYANA e SYDENSTRICKER, 2007) que detém a 38,0 % em volume de lignina e 43,3 % de α -celulose, tendo comportamento mecânico inferior ao curauá.

Os teores de extrativos quantificados para fibra de curauá no presente estudos foram menores aos valores reportados na literatura. Comparativamente às demais fibras, o curauá apresentou teor de extrativos em volume compatível com fibra de coco (3,5 %) e quantidade acima dos teores descritos para pita mexicana (*Agave mexicana*); (2,9 %), juta (2,0 %) e sisal (0,8 %) (SATYANARAYANA, GUIMARÃES e WYPYCH, 2007; SATYANARAYANA *et al.*, 2013). Bicalti (2015) quantificou o teor de extrativos totais de 7,07 % em volume para fibra de curauá, sendo 5,76 % solúvel em solução tolueno:etanol e o restante solúvel em água. A autora também considera que o curauá detém um alto teor de extrativos em relação a outras fibras e estes extrativos são os principais agentes que interferem negativamente na aderência entre fibra e matriz cimentícia. Khral *et al.* (2013), em análise histoquímica de curauá, reportaram que as fibras de *Ananas lucidus*, espécie do mesmo gênero do curauá, contêm mucilagens associadas, composta por carboidratos, elementos que podem ser quantificados como extrativos, principalmente solúveis em água.

Por outro lado, os teores de extrativos são fortemente influenciáveis e variáveis em função dos solventes empregados no método de extração. Entretanto, a maioria das substancias consideradas como extrativos são dissolvíveis em solução de tolueno:etanol e acetona (SILVÉRIO *et al.* 2006). Portanto, para comparações entre teores de extrativos de diferentes espécies vegetais devem ser observados os métodos e o solvente empregados.

5.2.5 Análises de propriedades térmicas

As fibras de curauá permitem a liberação de parte de suas estruturas quando expostas a temperatura em função do atingimento do ponto de fulgor ao longo do processo de aquecimento (SILVERSTEIN et al, 2005), gerando processo de perda de massa associada a oxidação da matéria orgânica e desordenamento estrutural (INTERRANTE, 1998).

A curva de termogravimetria (TGA) representa a perda de massa da amostra em função de processos oxidativos, frente a temperatura. Segundo a literatura, a degradação dos elementos, que constituem a fibra vegetal ocorre na seguinte ordem: umidade e voláteis; hemicelulose, celulose e lignina (SPINACÉ et al, 2009). A alteração estrutural ocorre com a fibra a partir dos picos endotérmicos e exotérmicos gerados pela análise de DSC, a qual permite determinar a temperatura inicial das reações de degradação dos elementos constituintes das fibras vegetais (TOMCZAK ET AL, 2007).

Os resultados oxidativos podem ser observados através da análise termogravimétrica da fibra de curauá expostos nas **Figuras 15 e 16**.

Figura 15 - Análise termogravimétrica da fibra de curauá

Figura 16 - Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da fibra de curauá

As curvas de TGA (Perda de massa) e DTG (Primeira derivada da curva TGA) (**Figura 15**) mostram a evolução da degradação dos elementos constituintes da fibra de curauá. O primeiro composto químico a ser liberado foi a água presente na estrutura e os componentes voláteis conforme Spinacé *et al.* (2010) sendo representada pelo pico máximo em 93 °C e finalizando o processo em torno de 150 °C, gerando uma perda de massa de cerca de 5%.

Uma perda de massa dos elementos estruturais da fibra é observada na curva de DTG na faixa de 285 °C a 375 °C, com pico máximo em 348 °C, correspondente a degradação da holocelulose (hemicelulose e celulose), já que esses elementos não puderam ser diferenciados nas curvas devido à alta simetria entre as estruturas o que direcionam ambas a terem a mesma resistência ao processo de oxidação em temperaturas que se sobressaem, assim o total de perda destas estruturas é da ordem de 65 % da massa da fibra. Esse fenômeno foi observado em fibras de coco verde (BRIGIDA *et al.*, 2010) e banana (GUIMARÃES *et al.*, 2009), ambas expressaram baixos teores de hemiceluloses, assim como o curauá, o qual apresentou teor em torno de 10% de hemicelulose, como descrito anteriormente na **Tabela 11**. Queimas em atmosferas oxigenadas também não obtiveram curvas sensíveis a hemicelulose em curauá (TOMCZAK; SATYANARAYANA; SYDENSTRICKER, 2007).

Após a faixa de degradação da holocelulose, 375 °C existiu uma pequena variação na perda de massa em função da temperatura, mas não demonstraram picos que expressam a reação de degradação da lignina, provavelmente devido a fibra apresentar baixo teor de lignina de 13% (SPINACÉ *et al.*, 2009). Adicionalmente, a lignina é composta por moléculas elementos aromáticos e ramificados e sua decomposição oxidativa da biomassa pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, 100-900°C (YANG *et al.*, 2007). A degradação da lignina da fibra do curauá análise termogravimétrica encontrada na literatura ocorreu a partir da temperatura de 400°C (SPINACÉ *et al.*, 2010; TOMCZAK, SATYANARAYANA e SYDENSTRICKER, 2007).

Conforme estudos que abordam a análise térmica do curauá, a perda de umidade e degradação de elementos voláteis ocorre até 200 °C (CARACHI; LEÃO, 2000). Já a temperatura inicial de degradação oxidativa das estruturas que compõem a holocelulose (220 °C) está abaixo dos valores descritos por Spinacé *et al.* (2009) e Tomczak, Satyanarayana e Sydenstricker (2007) mensurados para fibra de curauá sendo 265 °C e 273 °C respectivamente.

Os sacarídeos considerados hemiceluloses, tais como xilose, manose, glicose, galactose, possuem estrutura amorfa e com várias ramificações, facilitando a remoção da estrutura polimérica principal em função do aumento da temperatura. Por outro lado, as celulosas são polímeros de glucose sem ramificações, condição estrutural que dificulta a degradação térmica da estrutura em relação a hemicelulose (YANG *et al.*, 2007). Logo, a temperatura de degradação inicial da hemicelulose é menor em relação a estrutura de celulose, e devida a fibra de curauá ter baixo teor de hemicelulose, os processos oxidegradativos ocorrem concomitantemente, como mostra a **Figura 16**, gerando uma perda de massa total da ordem de 50% do montante original.

Na **Tabela 12** constam as temperaturas iniciais de degradação térmica de outras fibras em relação ao curauá.

Tabela 12 - Comparação de resultados de análises termogravimétricas para curauá

Fibra	Faixa (°C)	Pico(°C)	Referência
Curauá	23-150	93	Presente Estudo
	220-375	348	
Coco verde	30-100	50	Brígida <i>et al.</i> (2010)
	220-340	310	
	340-500	370	
Bagaço de cana	20-100	50-	Guimarães <i>et al.</i> (2009)
	250 - 400	337	
	400 - 500	462	
Banana	20-100	50	Guimarães <i>et al.</i> (2009)
	200-400	321	
	400-475	445	

Na **Tabela 12** pode-se observar um incremento na faixa de temperatura de perda de água e voláteis, quando comparado aos referenciados, o que pode ser atribuído aos altos teores de extrativos e a temperatura de degradação inicial da holocelulose, para as demais fibras apresentou mesmo patamar em relação de temperatura quando comparado ao curauá.

A análise de calorimetria diferencial (**Figura 16**) da fibra de curauá gerou cinco picos, sendo dois picos endotérmicos (40 e 338°C) e três picos exotérmicos (93, 210 e 492°C). O primeiro pico com auge em 40 °C está relacionado a saída de água fisicamente adsorvida ou em ligação de Van der Waals no pico de 93°C, a saída de elementos voláteis e da água quimicamente adsorvida ou com ligação de dipolo-dipolo, que estão de acordo com as curvas de TGA e DTG (**Figura 15**).

O pico de 338 °C, corresponde ao início da quebra das ligações da celulose α e β em 1,6 anidroglicose e produtos voláteis (KIM *et al*, 2010), responsáveis pelos picos endotérmicos alargado (GUIMARÃES *et al.*, 2009). Diferente do que apontaram as análises de TGA e DTG foram observados picos, tendo início em torno de 170 °C e pico máximo em 210 °C, provavelmente represente a reação de carbonização da hemicelulose, bem como o teor de perda de massa corresponde a determinada na caracterização química, conforme a **Tabela 11**. Outro pico observado, tem ponto máximo em 492 °C, o qual pode ser atribuído a celulose.

5.3 Caracterizações dos compósitos

5.3.1 Propriedades das fibras de reforço

Tendo em vista que o estudo consiste em comparar compósitos reforçados com diferentes fibras é fundamental que as propriedades das mesmas sejam comparadas. Na **Tabela 13** estão apresentadas as propriedades mecânicas e análise morfológica das fibras de curauá e de

polipropileno. A resistência à tração da fibra de curauá e de polipropileno são semelhantes, entretanto o módulo de *Young* da fibra de curauá de 10 mm é superior ao módulo *Young* da fibra de polipropileno de 10 mm, o qual é 1,14 GPa. As propriedades mecânicas da fibra de curauá são superiores em relação ao polipropileno. Entretanto, como observa-se nas medidas de espessura e área transversal, a fibra de polipropileno, apresenta maior superfície de contato com a matriz e, portanto, maior capacidade de reforço que a fibra de curauá, além disso, a fibra de polipropileno é um material desenvolvido especialmente para uso em compósitos.

Tabela 13 - Valores das caracterizações das fibras de curauá e polipropileno.

Propriedades	Curauá	Polipropileno
Comportamento mecânico (10 mm):		
Resistência a tração (MPa)	569,87 ± 149.89	499,0 ± 66,0
Módulo de <i>Young</i> (GPa)	21,33 ± 5.51	1,14
Análise morfológica		
Espessura média (mm)	0,115 ± 0.0514	0,0153
Seção transversal (mm ²)	0,011 ± 0.0081	0,0002

5.3.2 Propriedades Físicas

As propriedades físicas são referentes a microestrutura do material e interações entre componentes. Nas matrizes de cimento, tais propriedades são direcionadas pelos arranjo e rearranjos do C₃S e C₂S que sofreram processos de hidratação, nucleação, crescimento e formação de solução sólida (BULLARD *et al.*, 2011) associada a mistura de fases. Tais processos são oriundos das superfícies e dependentes do meio reacional, que no caso é direcionado pelo pH alcalino.

Na **Tabela 14** são apresentados os valores de médias e desvios-padrão das propriedades físicas para diferentes tratamentos.

Tabela 14 - Propriedades físicas dos compósitos FCR e FPP sobre condições de cura térmica, cura em atmosfera com excesso de CO₂, não envelhecidos e após envelhecimento acelerado.

Compósitos	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Densidade aparente
FCR – Term	30,55 ± 4,97	47,72 ± 5,76	1,57 ± 0,07
FCR – Term + 100 c.	21,56 ± 1,18	33,11 ± 1,31	1,54 ± 0,04
FCR – Carb	21,32 ± 0,54	33,66 ± 0,61	1,58 ± 0,03
FCR - Carb + 100 c.	15,56 ± 0,66	27,26 ± 0,97	1,75 ± 0,03
FPP – Term	34,71 ± 6,02	49,79 ± 6,62	1,44 ± 0,07
FPP - Term + 100 c.	20,98 ± 1,35	32,28 ± 1,23	1,54 ± 0,06
FPP – Carb	19,72 ± 1,52	30,32 ± 1,53	1,54 ± 0,04
FPP - Carb + 100 c.	15,66 ± 1,12	27,33 ± 1,14	1,75 ± 0,05

Conforme Perecin e Cargnelutti Filho (2008) em experimentos fatoriais é possível avaliar através de efeitos de interações se um fator é dependente ou independente de outro fator ou de outros fatores. Se uma interação não for significativa ao nível estatístico determinado, demonstra que os fatores são independentes e o comportamento de um fator não depende da ausência ou presença do outro. Por outro lado, se forem significativos indicam que a resposta de um fator é dependente de outro fator, neste caso é interessante estudar o comportamento dentro dos níveis dos fatores por meio de comparação de médias.

A **Tabela 15** apresenta o resumo da análise de variância (ANOVA) do experimento fatorial a 1% e 5% de probabilidade das propriedades físicas densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente.

Tabela 15 - Resumo da análise de variância (ANOVA) do experimento fatorial a 1% e 5% de probabilidade, para as propriedades físicas: densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente.

Variáveis	Fibra (F ₁)	Cura (F ₂)	Envelhecimento (F ₃)	F ₁ F ₂	F ₁ F ₃	F ₂ F ₃	F ₁ F ₂ F ₃
Densidade (g.cm ⁻³)	**	**	**	ns	**	**	*
Absorção de água (%)	ns	**	**	*	ns	**	*
Porosidade aparente (%)	ns	**	**	ns	ns	**	*

ns: não significativo ($p \geq 0,05$)

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

Tabela 16 - Comparação de médias dos níveis dos fatores principais: Fibras de reforço, Processos de cura e envelhecimento acelerado

FATORES PRINCIPAIS						
Variável	Fibra (F ₁)		Cura (F ₂)		Envelhecimento (F ₃)	
	Curauá	Polipropileno	Térmica	Carbonatação acelerada	Sem env.	100 ciclos
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	1,61 a	1,56 b	1,52 b	1,65 a	1,53 b	1,64 a
Absorção de água (%)	22,23 a	22,74 a	26,92 a	18,04 b	26,54 a	18,42 b
Porosidade aparente (%)	35,42 a	34,90 a	40,71 a	29,61 b	40,36 a	29,96 b

Para cada fator, médias seguidas pela mesma letra na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A **Tabela 16** estão apresentadas as comparações entre médias dos fatores principais de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente para diferentes níveis avaliados: fibras de reforço (curauá e polipropileno), para processos de cura (cura térmica e cura por carbonatação) e envelhecimento (sem envelhecimento e após 100 ciclos de envelhecimento acelerado).

Conforme os testes de médias para a densidade aparente, expostos na **Tabela 16**, os compósitos FCR (fibrocimento reforçados com fibra de curauá) foram mais densos do que os compósitos FPP (fibrocimento reforçados com fibra de fibrocimento). Isso pode ser devido à baixa dispersão das fibras hidrofóbicas de polipropileno na matriz cimentícia, por causa do empacotamento das fibras com as partículas de cimento e calcário não ser regular no material, gerando mais poros na fase de matriz. Esse comportamento em fibrocimento com fibras sintéticas fora observado por Tonoli *et al.* (2011) em compósitos híbridos de polipropileno e polpa de sisal.

Para o fator cura, a cura por carbonatação acelerada proporcionou aumento na densidade aparente em relação a cura térmica nos compósitos, conforme as médias da **Tabela 16**. O aumento de densidade, de $1,52 \text{ g.cm}^{-3}$ para $1,65 \text{ g.cm}^{-3}$ é devido a carbonatação acelerada proporcionar maior formação de calcita, um produto mais denso que a portlandita (ALMEIDA *et al.*, 2013). O processo de envelhecimento acelerado de 100 ciclos de imersão e secagem, também resultou num aumento da densidade aparente dos compósitos em relação aos compósitos sem envelhecimento.

O experimento fatorial mostrou interações significativas entre fibras de reforço e processos de envelhecimento para densidade aparente, conforme mostra a **Tabela 17**

Tabela 17 - Efeitos das interações entre dois fatores para densidade aparente.

Cortes para interações: fibras de reforço x envelhecimento ($F_1 \times F_3$)		
Fibras de reforço	Envelhecimento acelerado	
	Sem envelhecimento	100 ciclos
Curauá	1,57aB	1,64aA
Polipropileno	1,49bB	1,64aA

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Na **Tabela 17**, a média da densidade dos compósitos sem envelhecimento, FCR (curauá) e FPP (polipropileno) foram de $1,57 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,49 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente, diferentes estatisticamente, demonstrando que o tipo de fibra de reforço interferiu na densidade dos compósitos, sendo os fibrocimentos com reforço de curauá mais denso que fibrocimentos com reforço de curauá. Entretanto, após os 100 ciclos de envelhecimento acelerado, as densidades dos compósitos FCR e FPP não apresentaram diferenças em relação a fibra de reforço, ou seja, o tipo de reforço do compósito não contribui para aumento da densidade no processo de envelhecimento acelerado. Comparando os processos de envelhecimento para cada tipo de fibra separadamente, o envelhecimento acelerado proporcionou um acréscimo de densidade em relação ao sem envelhecimento, tanto para fibrocimento com reforço de curauá quanto para fibrocimento com reforço de curauá.

Para a absorção de água e porosidade aparente, o tipo de fibra não interferiu nestas variáveis, conforme **Tabela 16** e **Tabela 17**. Por outro lado, apresentaram interações para cura e envelhecimento acelerado, conforme está exposta na **Tabela 18**.

Tabela 18 - Efeitos das interações entre dois fatores para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente.

Cortes para interações: Processos de cura x envelhecimento ($F_2 \times F_3$)			
Variável	Processos de Cura	Envelhecimento acelerado	
		Sem envelhecimento	100 ciclos
Densidade aparente (g.cm^{-3})	Térmica	1,50 bB	1,54 bA
	Carbonatação acelerada	1,56 aB	1,75 aA
Absorção de água (%)	Térmica	32,57 aA	21,27 aB
	Carbonatação acelerada	20,51 bA	15,58 bB
Porosidade aparente (%)	Térmica	48,74 aA	32,69 aB
	Carbonatação acelerada	31,99 bA	27,22 bB

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Conforme a análise de médias da **Tabela 18**, a cura por carbonatação acelerada e o envelhecimento acelerado corroboram com a densificação das matrizes dos compósitos e diminuição dos percentuais de absorção de água e de porosidade aparente dos compósitos.

A carbonatação acelerada ocorre devido os íons $\text{Ca}_{(s)}^{+2}$ presentes na solução dos poros da matriz, em presença $\text{CO}_{2(g)}$ diluído em água, produz a calcita (CaCO_3), diminuindo a formação de outros produtos hidratados, como a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), reduzindo o pH da matriz. O produto irá nuclear em estruturas micrométricas, gerando preenchimento dos poros e a densificação da matriz, e assim alterando as propriedades físico-química e mecânicas do material (BERTOS *et al.*, 2004). Os ciclos de envelhecimento acelerado podem ter favorecido a hidratação das fases do cimento e a carbonatação natural ocorrerem durante esse período, em razão da exposição das matrizes a umidade dos ciclos de imersão, aumentando a densidade e diminuindo a porosidade dos compósitos.

5.3.3 Propriedades mecânicas

Um dos principais objetivos do uso de fibras em matrizes cerâmicas são melhorias no desempenho mecânico de materiais frágeis, sobretudo a tenacidade. Adicionalmente, melhorias de resistência e rigidez desses materiais também podem ser observados (CHANDRAMOHAN; MARIMUTHU, 2011). Portanto, as determinações das propriedades mecânicas são importantes para verificar a eficiência de materiais compósitos.

A **Tabela 19** apresenta as médias e desvios-padrão das variáveis mecânicas dos compósitos.

Tabela 19 - Propriedades mecânicas dos compósitos FCR e FPP em condições de cura térmica, cura por carbonatação acelerada, sem e com processo de envelhecimento.

Compósitos	Módulo de ruptura (MPa)	Limite de proporcionalidade (MPa)	MOR/LOP	Módulo elástico (GPa)	Energia específica (kJ.m ⁻²)
FCR – Term	4,86 ± 0,79	4,17 ± 0,64	1,17 ± 0,16	5,87 ± 1,27	0,44 ± 0,25
FCR – Term + 100 c.	6,38 ± 1,12	6,11 ± 1,03	1,04 ± 0,04	11,36 ± 1,061	0,07 ± 0,02
FCR – Carb	9,19 ± 0,95	7,77 ± 1,06	1,19 ± 0,08	10,67 ± 1,29	3,42 ± 0,83
FCR – Carb + 100 c.	10,15 ± 2,18	8,90 ± 2,01	1,15 ± 0,06	14,75 ± 2,23	1,52 ± 0,56
FPP – Term	9,65 ± 2,05	5,72 ± 1,05	1,70 ± 0,27	7,11 ± 1,44	11,08 ± 2,87
FPP – Term + 100 c.	10,42 ± 2,13	6,07 ± 1,46	1,74 ± 0,26	9,24 ± 1,76	11,60 ± 2,07
FPP – Carb	12,79 ± 2,63	9,02 ± 2,00	1,43 ± 0,12	10,94 ± 1,94	11,41 ± 3,52
FPP – Carb + 100 c.	14,51 ± 2,49	10,35 ± 3,37	1,50 ± 0,37	13,89 ± 1,33	9,82 ± 3,28

MOR: Módulo de ruptura; LOP: Limite de proporcionalidade

A **Tabela 20** apresenta o resumo da análise da variância (ANOVA) para as variáveis módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), relação MOR/LOP, módulo elástico e energia específica. A ANOVA identificou diferenças estatísticas entre médias dos fatores principais, fibras de reforço, cura e envelhecimento, expostos na **Tabela 21** e interações entre dois fatores exposta na **Tabela 22**.

Tabela 20 - Resumo da análise de variância (ANOVA) do experimento fatorial a 1% e 5% de probabilidade das variáveis de propriedades mecânicas, módulo de ruptura (MOR), Limite de proporcionalidade (LOP), Módulo elástico e energia específica.

Variáveis	Fibra (F ₁)	Cura (F ₂)	Envelhecimento (F ₃)	F ₁ F ₂	F ₁ F ₃	F ₂ F ₃	F ₁ F ₂ F ₃
Módulo de ruptura (MPa)	**	**	**	ns	ns	ns	ns
Limite de proporcionalidade (MPa)	**	**	**	ns	ns	ns	ns
MOR/LOP	**	**	ns	**	ns	ns	ns
Módulo elástico (GPa)	ns	**	**	ns	**	ns	ns
Energia específica (kJ.m ⁻²)	**	ns	*	**	ns	*	ns

ns: não significativo ($p \geq 0,05$)

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

Tabela 21 - Comparação de médias dos níveis dos fatores principais: fibras de reforço, processos de cura e envelhecimento acelerado

FATORES PRINCIPAIS						
Variável	Fibras (F ₁)		Processos de cura (F ₂)		Envelhecimento (F ₃)	
	Curauá	Polipropileno	Térmica	Carbonatação acelerada	Sem env.	100 ciclos
Módulo de ruptura (MPa)	7,64 b	11,95 a	7,93 b	11,66 a	9,23 b	10,36a
Limite de proporcionalidade (MPa)	6,74 b	7,81 a	5,54 b	9,02 a	6,69 b	7,86 a
MOR/LOP	1,13 b	1,60 a	1,43 a	1,31 b	1,38a	1,35 a
Módulo elástico (GPa)	10.666,02 a	10297,65a	8.397,09 b	12.566,57 a	8.650,39 b	12.313a
Energia específica (kJ.m ⁻²)	1,36 b	10,97 a	5,79 a	6,54 a	6,58 a	5,75 b

Para cada fator, médias seguidas pela mesma letra na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Conforme a **Tabela 21**, o fibrocimento reforçado com fibras de polipropileno (FPP) apresentou maiores valores de médias para módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), relação MOR/LOP e energia específica em relação a fibrocimento reforçado com fibras de curauá (FCR). Entretanto, o módulo elástico dos compósitos FCR e FPP, não foram influenciados pelo tipo de fibra de reforço. A energia específica dos compósitos reforçados com fibra curauá foram muito baixas em relação à média para os compósitos reforçados com fibra de polipropileno, respectivamente de $1,36 \text{ kJ.m}^{-2}$ e $10,97 \text{ kJ.m}^{-2}$. Baixos valores de variáveis mecânicas para compósitos cimentícios reforçados com fibras de curauá. Foram reportados por D’Almeida; Toledo Filho; Melo Filho (2010) em matriz de cimento Portland, parcialmente substituído por metacaulinita, com intuito de minimizar a mineralização da fibra pela matriz, com teores de 2% e 25 mm de comprimento atingiram valores médios de módulo de ruptura de $2,13 \pm 0,12 \text{ MPa}$ e $1,05 \pm 0,07 \text{ kJ.m}^{-2}$ para energia específica.

Na **Tabela 21**, os compósitos submetidos a cura por carbonatação acelerada apresentaram incremento significativos nos valores de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade e módulo elástico em relação a cura térmica. A carbonatação acelerada diminui o pH reacional o que gerou melhorias na interface entre fibra e matriz, minimizando o processo de degradação das fibras vegetais na matriz alcalina e melhora das propriedades físicas e observou-se melhorias das propriedades físicas dos compósitos curados em atmosfera excessiva de CO_2 , independentemente do tipo de reforço e envelhecimento dos materiais (**Tabela 18**). As médias da energia específica dos compósitos não apresentaram diferenças para os tipos de cura, ou seja, as curas não interferiram na variável.

O processo de envelhecimento acelerado contribuiu para elevar os valores de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade e módulo elástico dos compósitos, independente dos tipos de reforço e processos de cura aos quais os compósitos foram submetidos (**Tabela 21**). Possivelmente, esse comportamento pode estar atrelado a continuidade da reação de hidratação

do cimento durante o processo de envelhecimento acelerado, como pode ser verificado pelo aumento da densidade e diminuição da porosidade aparente após os 100 ciclos de envelhecimento (**Tabela 18**).

A razão MOR/LOP corresponde ao ganho de resistência após a primeira fratura na matriz frágil, correspondendo ao ponto em que a fibra começa a atuar como reforço no cimento e a capacidade absorção de energia do compósito (energia específica).

Os valores de MOR/LOP como mostra a **Tabela 21**, não foram significativos para o envelhecimento, certamente, pelo envelhecimento ter incrementados tanto os valores de módulo de ruptura quanto de limite de proporcionalidade, após o processo de envelhecimento. Compósitos reforçados com polpa de bambu produzidos por Correia *et al.* (2014), apresentaram aumento dos valores das propriedades mecânicas após 100 ciclos de envelhecimento acelerado. Por outro lado, o envelhecimento acelerado afetou negativamente a energia específica dos materiais, demonstrado pela redução de $6,58 \text{ kJ.m}^{-2}$ para $5,75 \text{ kJ.m}^{-2}$.

A **Tabela 22** mostra a interação significativa entre os fatores tipos de fibras e curas para MOR/LOP conforme apontou ANOVA (**Tabela 20**). Para ambas as curas, o reforço com maior razão MOR/ LOP foram os compósitos reforçados com fibra de polipropileno. Os maiores valores de MOR/LOP em compósitos com reforço de polipropileno são valores de módulo de ruptura (MOR) dos compósitos reforçados como fibras de polipropileno serem superiores aos reforçados com fibra de curauá, pois a fibra polipropileno não sobre está sujeita degradação química, como ocorre nas fibras de curauá, além de ter uma espessura cerca de dez vezes menor que a fibra de curauá (**Tabela 13**), sendo uma característica importante como reforço.

Tabela 22 - Efeitos das interações entre dois fatores para relação MOR/LOP.

Fibra de reforço x Processos de cura		
Fibras de reforço	Processos de cura	
	Cura Térmica	Cura por Carbonatação
Curauá	1,1086 bA	1,1664 bA
Polipropileno	1,7514 aA	1,4623 aB

Letras minúsculas classificação na coluna, Letras maiúsculas classificação na linha. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Na **Figura 17** estão expostas as curvas típicas de deformação tensão de tração na flexão (MPa) *versus* deformação específica (mm/mm) dos compósitos fibrocimento reforçado como fibras de curauá (FCR) e na **Figura 18**, as curvas para fibrocimento reforçado como fibras de polipropileno (FPP).

Figura 17 - Curvas típicas de tensão de tração na flexão *x* deformação específica de FCR Fibrocimento reforçado com fibra de curauá, em condições de cura térmica (Term), cura em atmosfera com excesso de CO₂ (Carb) e envelhecimento acelerado (100c.)

O gráfico da **Figura 17**, os compósitos reforçados com a fibra de curauá, submetidos a cura em atmosfera com CO₂ (cura por carbonatação acelerada) demonstraram melhorias nas propriedades mecânicas em relação a cura térmica e o envelhecimento acelerado embora tenha reduzido a tenacidade dos materiais, elevaram os valores de módulo de ruptura e módulo elástico.

Figura 18 - Curvas típicas de tensão de tração na flexão $\times$ deformação específica de FCR Fibrocimento reforçado com fibra de polipropileno, em condições de cura térmica (Term), cura em atmosfera com excesso de CO₂ (Carb) e envelhecimento acelerado (100c.)

Os compósitos reforçados com polipropileno (**Figura 18**) destacam-se pela capacidade de absorção de energia em relação ao curauá e as curas e o envelhecimento acelerado tenham o mesmo comportamento em ambos os compósitos.

Os compósitos submetidos a cura por carbonatação sem envelhecimento apresentaram comportamento de multifissuração (**Figuras 17 e 18**). A fissuração é ocasionada por forças derivadas das tensões capilares que se formam ao redor dos poros (TONOLI *et al.* 2011).

Embora o comportamento de fissuração possa ser prejudicial ao fibrocimento, por permitir a migração de agentes estranhos no interior do material (BENTUR E AKERS, 1989), o depósito de CaCO_3 nos poros, tendem a minimizar esse efeito negativo. Além disso, em telhas planas e onduladas, as fibras de PP são adicionadas como agente de controle de fissuração durante a retração plástica, pois atuam como ponte de transferência de tensão (IKAI *et al.* 2010). A multifissuração foi observada por Silva *et al.* (2010), para condições de ensaios de tração direta e tensão de tração na flexão com quatro pontos, em compósitos de cimento e reforço de fibras de sisal (*Agave sisalana*). Os materiais apresentaram multifissuração após o limite de proporcionalidade (LOP) e os autores concluíram que esse comportamento do compósito, revelou que o sisal detém rigidez (módulo de elasticidade em torno de 19 GPa) e interação com a matriz suficiente para reforçar o sistema compósito cimentício.

5.3.4 Caracterização mineralógica

A análise por difração de raios-X permite identificar fases cristalinas em materiais monocristalinos e policristalinos, sendo que em materiais cimentícios essas fases apresentam modificações ao longo do processo de hidratação e carbonatação acelerada (ROSTANI *et al.*, 2012).

Os difratogramas dos tratamentos de FCR estão expostos nas **Figuras 19.a a 19.d**.

Figura 19 - Difratomogramas das amostras de fibrocimento reforçado com fibras de curauá.

Foram observados a presença anidros Alita (3CaO.SiO_2)/Belita (2CaO.SiO_2), abreviadas como $\text{C}_3\text{S/C}_2\text{S}$, e a formação de Calcita (CaCO_3) e Portlandita (Ca(OH)_2), nos compósitos FCR- Term e FCR-Term+100c. Os compósitos FCR-Carb e FCR- Carb+100c foram identificados somente os picos de Calcita (CaCO_3) e de Alita/Belita. Embora a Portlandita não foi identificada nos compósitos com cura por carbonatação, ela está presente, porém em menores quantidades, não expressivas a ponto de identificá-las nos difratogramas.

Comparando os difratogramas da cura térmica e da cura por carbonatação acelerada (**Figura 19.a** e **Figura 19.c**) a cura em atmosfera com excesso de CO_2 formou calcita (CaCO_3), portanto

diminuiu as intensidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Isso proporcionou uma melhoria nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

O processo de envelhecimento acelerado dos compósitos FCR- Term. +100c (**Figura 19.b**) demonstram que a intensidade dos picos de calcita e alita/belita foram reduzidos em relação a FCR- Term nas primeiras idades. Com relação ao espectro da portlandita houve um aumento na intensidade dos picos após o envelhecimento, o que corrobora com resultados de aumento de densidade como exposto nas propriedades físicas (**Tabela 18**) e a degradação das fibras como apontam as propriedades mecânicas de energia específica (**Tabela 21**), pelo meio alcalino.

Nos compósitos FCR – Carb +100c o aumento de calcita e redução de alita/belita, melhorou as propriedades da matriz cimentícia, justificados pelos incrementos de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade e módulo elástico (**Tabela 21**) e melhoria das propriedades de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente (**Tabela 18**), contribuindo para a teoria que o processo de envelhecimento acelerado, contribui para hidratação das fases anidras (CORREIA et al., 2014).

Os difratogramas para os compósitos FPP estão apresentados na **Figura 20**.

Figura 20 - Difratogramas das amostras de fibrocimento reforçado com fibras de polipropileno.

O difratograma do compósito FPP- Term (**Figura 20.a**) apresentou uma redução nas intensidades dos picos de calcita, portlandita e alita/belita após os processos de envelhecimento (**Figura 20.b.**), este processo pode ser re-dissociação de parte dos íons catalisados pela temperatura.

O difratograma do compósito submetido a cura por carbonatação acelerada (**Figura 20.c**) apresentou uma maior intensidade dos picos de calcita do que na cura térmica (**Figura 20.a**). Quanto as intensidades de alita/belita, não houveram alterações após os processos de envelhecimento acelerado, o que confirma a proposta de re-dissociação para o material

carbonatado (FPP- Carb+100 c.) (**Figura 20.d**), em relação a FPP-Carb (**Figura 20.c**). Entretanto, a calcita apresentou aumento de intensidade, devido a formação continuar durante o processo de envelhecimento acelerado por carbonatação natural.

5.3.5 Caracterização microestrutural

Na **Figura 21** estão expostas as micrografias das áreas de fraturas após ensaio mecânico dos compósitos FCR que evidenciam as regiões de interface fibra-matriz e os efeitos das curas e envelhecimento acelerado.

A **Figura 21.a** é o compósito FCR - Term, pode-se observar que a fibra de curauá está decolada da matriz. No descolamento não ocorreu ligação física com a matriz após o período de cura. Esse fato pode ser atribuído a fibra de curauá ser material hidrofílico e com altos teores de celulose e hemicelulose, cerca de 80%, como determinado na caracterização química (**Tabela 11**). A baixa aderência entre fibra de curauá e matriz de cimento é atribuída na literatura ao alto teor de extrativos (BILCATI, 2014)

Figura 21 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das áreas de interface fibra e matriz dos compósitos (FCR) fraturados pelo ensaio mecânico.

A **Figura 21 a** mostra que a fibra absorveu grande quantidade de água durante a moldagem nas primeiras horas de cura, expandindo de volume, e no decorrer da cura térmica, a água foi retirada da fibra para hidratação do cimento, o que levou a redução do volume e prejudicou a capacidade de reforço da fibra e das propriedades mecânicas dos compósitos.

Adicionalmente, estão reportadas na **Figura 22** micrografias das superfícies no sentido transversal dos compósitos FCR, onde pode-se observar as regiões de interfaces das fibras com a matriz cimentícia.

Figura 22 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos compósitos (FCR).

A **Figura 22.a** também confirma o descolamento da fibra da matriz em FCR –Term, observado na micrografia da fratura (**Figura 21 a**), onde aparece uma área no entorno na fibra, destaca a falha na adesividade da fibra com a matriz.

No compósito carbonatado, FCR- Carb (**Figuras 21 c e 22 c.**) podemos observar uma melhor densificação na região de interface entre fibra e matriz. Portanto, a carbonatação acelerada contribuiu para a aderência entre fibra e matriz cimentícia e, conseqüentemente, explica um

melhor comportamento mecânico e características físicas, especialmente relacionada a energia específica e menor porosidade dos compósitos em relação aqueles curados por cura térmica.

Entretanto, deve-se salientar que a fibra de curauá dos compósitos carbonatados sofreram a mesma expansão de volume durante as primeiras horas após a moldagem pela absorção de água, e apesar da carbonatação acelerada melhorar a região de interface, essa condição de expansão de volume deve ser superada. Possivelmente, tratamentos que estabilizem fisicamente a fibra na matriz, como hornificação, contribuem para melhoria do desempenho dos compósitos carbonatados (FERREIRA; LIMA, TOLEDO FILHO; 2012).

Quanto as micrografias dos compósitos de cura térmica e envelhecidos, **Figuras 21.b. e 22.b.**, pode-se verificar que ocorreu a mineralização das fibras e formação de produtos re-precipitados na superfície (**Figura 22.b**) e interior das fibras (**Figuras 21.b.**). Portanto, a baixa tenacidade dos compósitos submetidos a cura térmica após o envelhecimento acelerado, deve-se a degradação do reforço pela matriz cimentícia, como observado por outros pesquisadores em compósitos com reforços lignocelósicos nestas condições de cura (ALMEIDA *et al.* 2013).

As micrografias referentes a FCR-Carb+100c, **Figura 21.d e 22.d.**, não apresentaram diferenças na microestrutura após os ciclos de envelhecimento na interface entre matriz e reforço, em relação a cura por carbonatação acelerada (**Figuras 21.c e 22.c**). Entretanto, nas análises com DRX reportadas anteriormente, bem como as propriedades mecânicas e físicas, indicaram que os carbonato de cálcio contribuíram para melhorar o desempenho dos compósitos, embora a tenacidade diminuiu, o que pode ser atribuída da alta aderência da fibra, ocasionando o rompimento das fibras sobre tensões.

A **Figura 23** mostra as imagens das superfícies transversais dos compósitos de FPP. Não foram observadas diferenças nas interfaces entre polipropileno e cimento nos diferentes tratamentos de FPP. A fibra de polipropileno, não sofreu alterações na presença da matriz e apresentou uma

interface sem espaços entre fibra e matriz. Também não foram observados efeitos do envelhecimento nos compósitos FPP- Term+100c e FPP – Carb+100 c na microestrutura dos compósitos.

Figura 23 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos compósitos (FPP).

Entretanto, diferenças no tamanho e estruturas dos grãos de cimento foram identificadas na microestrutura dos FPPs submetidos a cura térmica (**Figuras 23.a e 23.b**) e cura por carbonatação acelerada (**Figuras 23.c e 23.d**), reforçando as análises de DRX, sobre a maior formação de

calcita nas matrizes que sofreram carbonatação acelerada, bem como explicam o incremento dos valores das variáveis módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, módulo elástico e densidade aparente, reveladas pelas mudanças microestruturais proporcionadas pela cura por carbonatação acelerada na matriz.

As micrografias colaboraram para verificar as mudanças na microestrutura, principalmente nas regiões de interface entre fibra e matriz. Além disso, essas análises confirmam que as melhorias nas propriedades mecânicas e físicas foram proporcionadas pela cura por carbonatação acelerada, embora nos tratamentos com envelhecimento acelerado, embora os ciclos de imersão e secagem também tenham contribuído para melhorias das propriedades da matriz.

6 CONCLUSÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se inferir algumas considerações sobre o potencial da fibra de curauá e aplicação em compósitos tipo fibrocimento sob condições de cura térmica, cura por carbonatação acelerada e envelhecimento acelerado, e comparados com fibrocimento reforçado com polipropileno sobre as mesmas condições.

6.1 Fibras de curauá

- A análise dos tecidos foliares, onde estão inseridas as fibras de curauá na planta, demonstraram que as fibras estão agrupadas em feixes. Também foram observadas que as diferentes morfologias de feixes estão relacionadas com a posição das fibras na folha, bem como, com as funções estruturais que desempenham dentro da planta;
- Comprimentos menores de fibras de curauá têm maior probabilidade de falhas. Portanto, os valores módulos de *Weibull* devem ser considerados para determinação do comprimento da fibra de curauá para uso como reforço em compósitos e para estudos de tratamentos de fibra, que visem diminuir a quantidade de defeitos nesses materiais;
- O bom desempenho mecânico em relação a outras fibras lignocelulósicas de alto módulo como sisal e juta, assim como a estabilidade térmica da fibra estão principalmente relacionadas com os altos teores de celulose e hemicelulose da fibra de curauá. Entretanto, são necessárias mais análises, sobretudo de teores de celulose amorfa e cristalina do curauá, bem como das diferentes qualidades de celuloses presentes no curauá para melhorar a compreensão do comportamento mecânico da fibra, em especial do módulo de *Weibull*;

6.2 Compósitos

- Os compósitos reforçados com fibras de curauá tiveram desempenho mecânico inferior aos compósito de referência, os compósitos reforçados com fibras de curauá;
- A carbonatação acelerada promovida pela cura em atmosfera com excesso de CO_2 melhorou as propriedades dos compósitos em comparação com a cura térmica;
- O envelhecimento acelerado melhorou as propriedades da matriz.
- O fibrocimento reforçado com curauá submetidos a cura térmica apresentou retração das fibras, o que levou a baixos valores de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, módulo elástico e energia específica. Essa condição de retração da fibra está relacionada com a altos teores de celulose, o que a torna menos estável. Portanto, o uso da fibra de curauá como reforço de materiais cimentícios são aconselháveis aplicações de tratamentos para estabilização dimensional antes da moldagem.
- O fibrocimento reforçado com curauá submetido a cura térmica e envelhecimento acelerado foi fortemente afetado pela degradação alcalina, levando a baixos valores de energia específica, portanto comprometendo a sua durabilidade;
- O fibrocimento reforçado com curauá submetido a cura em atmosfera com excesso de CO_2 , apresentou melhoria na interface entre fibra e matriz, devido ao preenchimento dos poros em torno da fibra por CaCO_3 , aumentando a densidade e melhorando o comportamento mecânico dos compósitos. Portanto, o processo de carbonatação acelerada proporcionado pela cura em atmosfera com excesso de CO_2 foi efetivo para melhoria das propriedades físicas e mecânicas desse compósito;
- O fibrocimento reforçado com curauá submetido a cura em atmosfera com excesso de CO_2 e ao processo de envelhecimento acelerado, embora o envelhecimento tenha reduzido os valores de energia específica, as fibras menos degradadas em relação a cura

térmica. Portanto, a carbonatação acelerada em matrizes de fibrocimento é um método efetivo para minimizar degradação alcalina em fibras vegetais e aumentar a durabilidade de fibrocimento com reforço de fibra vegetal;

- A alta quantidade de extrativos presentes no curauá pode ter interferido nas reações de hidratação de cimento, sendo aconselhável uma investigação sobre esse efeito, tendo em vista as complexas reações que envolvem o cimento.
- Os fibrocimentos com reforço de polipropileno também foram beneficiados pela carbonatação acelerada proporcionada pela cura em atmosfera com excesso de CO₂, demonstrado pelas melhorias das propriedades físicas e mecânicas. Estes compósitos foram pouco afetados pelo envelhecimento acelerado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo concluiu que a fibra de curauá tem bom comportamento mecânico e que as condições de cura em atmosfera com excesso de CO₂ proporcionou melhorias nas propriedades físicas, mecânicas e na durabilidade dos compósitos. Entretanto, os resultados também indicam outros temas de pesquisas podem contribuir com o desenvolvimento de compósitos de cimento e fibra de curauá:

- Levantamento das propriedades das diferentes tipologias de fibras curauá podem contribuir tanto para otimizar a gama de aplicações da fibra em diferentes tipos de materiais, quanto na melhoria da qualidade da fibra por meio de pesquisas agronômicas de manejo de plantios, tratos culturais e melhoramento genético da espécie, conduzidas para produção de fibras com melhor desempenho;
- Além da aplicação clássica de fibras em compósitos de matriz inorgânicas, tais como peças e painéis de matrizes poliméricas, ou reforço de peças não estruturais de cimento e materiais pozolânicos (FRÍAS *et al.*, 2012; FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO JUNIOR, 2011) como o fibrocimento, ainda existe uma demanda por materiais combinados que sejam biodegradáveis, orgânicos e renováveis. Portanto, utilizam-se matrizes orgânicas a base de polímeros naturais como amido (CORRADINI *et al.*, 2008) e resina a base de óleo de mamona (FIORELLI *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2013) em materiais particulados, na busca por materiais duráveis e resistentes;
- Estudos de caracterização de conteúdos de teores de celulose cristalina e celulose amorfa das fibras podem contribuir para compreensão de resultados mecânicos e físicos das fibra e interações com matrizes em materiais compósitos;

- Estudos de caracterização química de extrativos, da influência de extrativos na química do cimento e na interface entre fibra e matriz cimentícia ou polimérica;
- Foram observados problemas na região de interface entre fibra de curauá e matriz cimentícia. Portanto, estudos de estabilidade dimensional da fibra de curauá na matriz cimentícia e aplicação de tratamentos de hornificação, termorretificação ou outros métodos que estabilizem a expansão e contração do volume das fibras de curauá, aliados a carbonatação acelerada proporcionada pela cura em atmosfera com excesso de CO_2 podem contribuir para melhorias das propriedades em fibrocimentos;
- Fibra de curauá tem áreas cerca de dez vezes maiores que a área de polipropileno. Com base neste dado, seria interessante reduzir a área dos feixes de curauá, por métodos que separem as fibras elementares, porém não reduzam o comprimento das fibras.
- No presente estudo não foi avaliado diferentes comprimento de fibras e nem variação de teores de fibras na matriz, embora, experimentos com esses objetivos aliados a cura por carbonatação acelerada, bem como, tratamentos de estabilização dimensional das fibras sejam indicados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALI, M. S.; KHAN, I. A.; HOSSAIN, M. I. Chemical Analysis of Ordinary Portland Cement of Bangladesh. **Chemical Engineering Research Bulletin**, v. 12, p. 7–10, 2008.
- ALMEIDA, A. DE S. *et al.* . Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 19, p. 233–246, 2010.
- ALMEIDA, A. E. F. S. *et al.* . Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49–58, set. 2013.
- ASTM C 114-03, Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement, Philadelphia, 2003.
- ASTM C1557 - 03(2008). Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers. West Conshohocken, PA, USA: **American Society for Testing and Materials**, 2008.
- ASTM C 948-81. Standard. Dry and wet bulk density, water absorption and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete; 2009.
- ASTM C150/C150M-11 - American Society for Testing and Materials –. Standard specification for Portland cement, 2011.
- BALEY, C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. **Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, n. 7, p. 939–948, 2002
- BALEY, C. Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 1, p. 331–334, jan. 2004.
- BARRA, B., ALVES JUNIOR, C., SAVASTANO JUNIOR, H., E GHAVAMI, K. (2012). Effects of Methane Cold Plasma in Sisal Fibers. **Key Engineering Materials**, 517, 458–468.
- BENTUR, A.; AKERS, S. A. S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced cement composites cured in a normal environment. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 2, p. 99–109, maio 1989.
- BENTUR, A. ; MINDESS, S. . **Fibre reinforced cementitious composites**. CRC Press, 2006.
- BERTOS, F. M. *et al.* . A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 193–205, 30 ago. 2004.
- BILCATI, G. K. **Produção de painéis de cimento Portland reforçados com fibra de curauá (*Ananas erectifolius*)**. Dissertação (Mestrado: Materiais e Componentes de Construção) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba-PR, 2015.
- BLEDZKI, A.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, maio 1999.
- BULLARD, J. W. *et al.* . Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011.
- BRANDT, A. M. Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering. **Composite Structures**, v. 86, n. 1-3, p. 3–9, nov. 2008.
- CABRAL, J. R. S., SILVA SOUZA, J., FERREIRA, F. R. **Recursos genéticos e melhoramento de plantas para o nordeste brasileiro: Variabilidade genética e melhoramento do abacaxi**. Base de dados de Pesquisa Agropecuária, Embrapa v. 1, 1999.
- CADEMARTORI, P. H. G. de *et al.* . Modification of static bending strength properties of *Eucalyptus grandis* heat-treated wood. **Materials Research**, v. 15, p. 922–927, 2012.

- CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Characterization of Curaua Fiber. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 353, n. 1, p. 149–152, dez. 2000.
- CÉLINO, A. *et al.* . The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. *Frontiers in chemistry*, v. 1, n. January, p. 43, 2013.
- CHANDRAMOHAN, D.; MARIMUTHU, K. A review on natural fibers. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, v. 8, n. 2, p. 194–206, 2011.
- CHAWLA, N., KERR, M., E CHAWLA, K. K.. Monotonic and Cyclic Fatigue Behavior of High-Performance Ceramic Fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(1), 101–108, 2004.
- CHEN, Q. *et al.* . Application of accelerated carbonation with a combination of Na₂CO₃ and CO₂ in cement-based solidification/stabilization of heavy metal-bearing sediment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 1, p. 421–427, jul. 2009.
- CORRADINI, E., AGNELLI, J. A. M., MORAIS, L. C. DE, E MATTOSO, L. H. C. (2008). Estudo das propriedades de compósitos biodegradáveis de amido/glúten de milho/glicerol reforçados com fibras de sisal. *Polímeros*, 18(4), 348–352.
- CORDEIRO, I. M. C. **Comportamento de Schizolobium parahyba var. amazonicum (Huber ex Ducke) Barneby e Ananas comosus var. erectifolius (LB Smith) Coppens & Leal sob diferentes sistemas de cultivo no município de Aurora do Pará (PA)**. Tese (Doutorado), Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2007.
- CORDEIRO, M. I. C. C., ANDRADE, A. C. DA S., FERREIRA, G. C., E BRAGA, R. DA S. Cultivo e produção agroambiental sustentável de curauá (Ananas comosus var . erectifolius (L . B . Sm .) Coppens e F . Leal , no Nordeste Paraense, 2007
- CORDEIRO, I. M. C. *et al.* . **Cultivo e produção agroambiental sustentável de curauá (Ananas comosus var . erectifolius (L . B . Sm .) Coppens & F . Leal , no Nordeste Paraense**. Base de dados de Pesquisa Agropecuária, Embrapa 2007
- CORDEIRO, I. C.; SILVA, I. M. DA. **Avaliação econômico-financeira da cultura de curauá (Ananas comosus var. erectifolius (L.B. Smith)Coppus & Leal: Um estudo de caso no município de Santo Antônio do Tauá, Estado do Pará**. Base de dados de Pesquisa Agropecuária, Embrapa, Rio Branco-Acre- Brasil: [s.n.], 2008. p. 10.
- CORDEIRO, I. M. C. *et al.* . **Produtos e serviços ambientais do cultivo de curauá (Ananas comosus var. erectifolius (L. B. Sm) Coppens e F. Leal, Bromeliaceae) em plantio florestal**. BDP- Base de dados de Pesquisa Agropecuária, Embrapa, 2009.
- CORDEIRO, I. M. C. C. *et al.* . Comportamento do curauá sob diferentes níveis de radiação fotossinteticamente ativa em condições de cultivo. *Revista Brasileira de Ciencias Agrárias*, v. 5, n. Jan-mar, p. 49–53, 2010.
- CORREIA, V. D. C. *et al.* . Potential of bamboo organosolv pulp as a reinforcing element in fiber-cement materials. *Construction and Building Materials*, v. 72, p. 65–71, 2014.
- COSTA, M. R.; LAMEIRA, O. A.; YOSBINO, V. C. **Caracterização genética do Curauá (Ananas erectifolius) através de marcadores RAPD**. BDP - Base de dados de Pesquisa Agropecuária, Embrapa, 2005..
- CRESTANI, M. *et al.* . Das Américas para o Mundo: origem, domesticação e dispersão do abacaxizeiro. *Ciência Rural*, v. 40, n. 6, p. 1473–1483, jun. 2010.
- CRÍADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, v. 84, n. 16, p. 2048–2054, nov. 2005.
- CUTLER, D F.; BOTHAS, T.; STEVENSON, D. W. **Anatomia Vegetal: uma abordagem aplicada**. Artmed Editora, 2009.

- D'ALMEIDA, A. L. F. S. .; MELO FILHO, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Use of curaua fibers as reinforcement in cement composites. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, n. 1, p. 1717–1722, 2009.
- D'ALMEIDA, A.; TOLEDO FILHO, R.; MELO FILHO, J. Cement composites reinforced by short curaua fibers. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 15, n. 2, p. 151–156, 2010.
- D'ALMEIDA, A. L. F. S. *et al.* . Efeito do tratamento de mercerização em fibras de curauá (*Ananas erectfolius*). 2005, [S.l: s.n.],. p. 12–13, 2005.
- D'EECKENBRUGGE, G. C., & LEAL, F. .Morphology, anatomy and taxonomy. **The pineapple: Botany, production and uses**, 13-32, 2003.
- D'EECKENBRUGGE, G. C. *et al.* . **Wild Crop Relatives: Genomic and Breeding Resources**, Capter 2: Ananas, Berlin, p. 21-41, 2011.
- DEFOIRDT, N. *et al.* . Assessment of the tensile properties of coir, bamboo and jute fibre. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 5, p. 588–595, maio 2010.
- DIAS, C. M. R. *et al.* . Long-term aging of fiber-cement corrugated sheets – The effect of carbonation, leaching and acid rain. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 4, p. 255–265, abr. 2008.
- EN 494. Standard. Fibre-Cement Profiled Sheets and Fittings for Roofing— Products Specification and Test Methods; 1994.
- FARUK, O. *et al.* . Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012
- FARUK, O. *et al.* . Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 1, p. 9–26, 19 jan. 2014.
- FERREIRA, S. R.; LIMA, P. R. L.; FILHO, R. D. T. Effect of sisal fiber hornification on the adhesion with portland cement matrices. **Revista Matéria**, v. 17, n. 2, p. 1024–1034, 2012.
- FIDELIS, M. E. A. *et al.* . The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 2, p. 149–157, abr. 2013.
- FIORELLI, J., et al. (2012). Sugarcane bagasse and castor oil polyurethane adhesive-based particulate composite. **Materials Research**, 16(2), 439–446.
- FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO JUNIOR, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 490–496, 2011.
- FRÍAS, M. *et al.* . Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 9, p. 1019–1023, 2012.
- FUQUA, M. A.; HUO, S.; ULVEN, C. A. Natural fiber reinforced composites. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 3, p. 259–320, jul. 2012.
- GARTNER, E. M. *et al.* . Hydration of Portland cement. In: **Structure and performance of cements**, v. 13, p. 978-0, 2002.
- GONÇALVES *et al.* . Physicochemical , Mechanical and Morphologic Characterization of Purple Banana Fibers. **Materials Research**, 18, 1–5, 2015.
- HAGE, F. **Plantas Fibrosas da Amazônia: matéria-prima para inovação**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM DESIGN, São Luís (MA), 2012.
- INTERRANTE, L. V., HAMPDEN-SMITH, M. J., **Chemistry of Advanced Materials: an Overview**. Wiley-VCH: New York, 1998.
- IKAI, S. et al. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 171–180, 2010.

- JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 8 fev. 2008.
- JENNINGS, H.M. *et al.* . An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period, **Cement and Concrete**. v. 9 , 501–506, 1979.
- KHRAL, A. H. *et al.* . Anatomia foliar de Ananas lucidus Mill. (Bromeliaceae). **Natureza on line**, v. 11, p. 161–165, 2013.
- KIM U-J, EOM SH, WADA M (2010) Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polym Degrad Stab** 95: 778–781
- LAMEIRA, O. A. **Aspectos técnicos e sócio-econômicos da aplicação da micropropagação na produção de fibras: o caso do curauá**. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE FLORICULTURA E PLANTAS ORNAMENTAIS IV CONGRESSO BRASILEIRO DE CULTURA DE TECIDOS DE PLANTAS, Aracajú-SE: [s.n.], 2009.
- Laboratório de Ciências Agrárias, Universidade de São Paulo, Brazil (2015). Dados da estação meteorológicos do campus de Pirassununga. Disponível em: <<http://www.agrariasusp.com.br/agrariasusp01/estacao.html>> .
- LEAL NETA, L. S. L. *et al.* . Caracterização físico-química de fibras de curauá e sua aplicação em compósitos poliméricos. **Scientia Amazônia**, v. 4, p. 21–27, 2015.
- LEÃO, A. L.; ROWELL, R.; TAVARES, N. . Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil—thermoforming process. In: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS. Springer US, 1998. p. 755-761.
- LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 17 fev. 2007.
- LIMA, B. S. *et al.* . Influência da fibra de curauá em compósitos cimentícios: verificação da resistência à flexão e da resistência à compressão. **Revista de iniciação científica da ULBRA**, p. 225–236, 2011.
- LOTENBACH, B. *et al.* Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848–860, jun. 2008.
- MACVICAR, R.; MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J. Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, p. 189–196, 1999.
- MARINELLI, A. L. *et al.* . Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 92–99, 2008.
- MELO FILHO, J. D. A.; SILVA, F. D. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement and Concrete Composites**, v. 40, p. 30–39, jul. 2013.
- MEHTA P.K., MONTEIRO P.J.M. **Concrete: structure, properties and materials**. São Paulo; 309 p., 1994
- MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 435–448, abr. 2005.
- MORAES, A. M. DE *et al.* . Micropropagação de abacaxizeiro cv. Emepa 1. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 83, p. 932–936, 2010.
- MORAIS, ROSA E MARCONCINI (2010). Moraes, J. P. S., Rosa, M. de F., e Marconcini, J. M. (2010). Procedimentos para análise lignocelulósica. **EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. 2010.

- MOTTA, L. A. C., JOHN, V. M., E AGOPYAN, V. Thermo-Mechanical Treatment to Improve Properties of Sisal Fibres for Composites. **Materials Science Forum**, 636-637, 253–259, 2010.
- MOURA, M. J., E FIGUEIREDO, M. M. (2002). Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, 10(2), 207–216, 2002.
- OLIVEIRA, E. C. P. DE *et al.* . Estrutura foliar de curauá em diferentes intensidades de radiação fotossinteticamente ativa. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, p. 163–169, jan. 2008.
- PARDINI, L. C., E MANHANI, L. G. B. (2002). Influence of the Testing Gage Length on the Strength, Young's Modulus and Weibull Modulus of Carbon Fibres and Glass Fibres. **Materials Research**, 5, 411–420, 2002.
- PASCOAL NETO; C. *et al.* . Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. **Pasta e Papel**, v. 7, p. 32–42, 2005.
- PAULLETTTI, C.; POSSAN, E.; MOLIN, D. C. C. D. Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. **Ambiente Construído**, v. 7, p. 7–20, 2007.
- PERECIN, D; CARGNELUTTI FILHO, A. Efeitos por comparações e por experimentos em interações de experimentos fatoriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v.32, p. 68-72, 2008.
- PEREIRA, F. D. *et al.* . Caracteres anatômicos de fibras foliares de brotações de curauá propagdas in vitro. **Acta Scientiarum Biological Sciences**, v. 29, p. 23–28, 2007.
- PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; FREZZATTI, L.; *et al.* . Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals Engineering**, v. 59, p. 101–106, maio 2014.
- PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; SAVASTANO, H.; *et al.* . Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber–cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 750–756, out. 2014.
- REIS, I. N. R. DE S.; LAMEIRA, O. A.; CORDEIRO, I. M. C. C. Desenvolvimento do curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Smith) a partir de adubação orgânica e de NPK. 2004, In: II SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRA E VIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL, 2004.
- ROSTAMI, V. *et al.* . Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 186–193, jan. 2012.
- SANTOS, P. A. *et al.* . Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 31–39, 2009.
- SANTOS, S. F. *et al.* . Supercritical carbonation treatment on extruded fibre–cement reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 84–94, fev. 2015.
- SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694–1709, jul. 2007.
- SATYANARAYANA, K. G. *et al.* . Characterization of blue agave bagasse fibers of Mexico. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 45, p. 153–161, fev. 2013.
- SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P. .; COUTTS, R. S. . Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 379–384, out. 2000.
- SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.
- SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 1, p. 103–112, 1 jan. 2008.

- SILVA, R. *et al.* . Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
- SILVA, F. DE A., MOBASHER, B., E TOLEDO FILHO, R. D. . Cracking mechanisms in durable sisal fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, 31(10), 721–730, 2009.
- SILVA, S. A. M. da *et al.*. Painéis de partículas de madeira leucena e resina poliuretana derivada de óleo de mamona. **Ciência Rural**, 43(8), 1399–1404, 2013.
- SILVA, F. D. A. *et al.* Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 5, p. 777–785, maio 2010
- SILVÉRIO, F. O. *et al.* Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, 30, 1009–1016, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M., KIEMLE, D. J., BRYCE, D. L.. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th edition. New York: John Wiley e Sons, Inc. 512p, 2005.
- SPINACÉ, M. A. S. *et al.* . Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers journal**, v. 77, p. 47–53, out. 2009.
- STEIN, H.N. e STEVELS, J. M. . Influence of silica on the hydration of 3CaO, SiO₂, J. **Appl. Chem**, v.14 ,338–346, 1964.
- STUDINKA, J. B. Asbestos substitution in the fibre cement industry. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, 6, p. 103–112, 1989.
- TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4 p.
- TAPPI. T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 2009, 7 p
- TAPPI. T 421 om-02. Moisture in pulp, paper and paperboard. 2002a, 3 p
- TAPPI. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. 2002b, 5 p
- TAPPI Useful Method T 248 sp-00, 2000. Laboratory Beating of Pulp (PFI Mill Method). **Technical Association of the Pulp and Paper Industry**, Atlanta, GA, USA, 2000.
- TAPPI Useful Method T 227 om-99, 1999. Freeness of Pulp (Canadian Standard Method). **Technical Association of the Pulp and Paper Industry**, Atlanta, GA, USA, 1999.
- TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**, Ed. 2, Thomas Telford, Londres, 1997.
- TENÓRIO, J. A. S. *et al.*. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: alita com adições de Fe e Al. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 56, n. 2, p. 113–117, jun. 2003.
- TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1710–1721, jul. 2007.
- TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 10, p. 2227–2236, out. 2007.
- TONOLI, G. H. D. *et al.* . Performance and durability of cement based composites reinforced with refined sisal pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, n. 2, p. 149–156, 2007.
- TONOLI, G. H. D. *et al.*. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193–201, 2010.
- TONOLI, G. H. D. *et al.* . Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 2, p. 225–232, 2010.
- TONOLI, G. H. D. *et al.* Hybrid Reinforcement of Sisal and Polypropylene Fibers in Cement-Based Composites. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 2, p. 177–187, fev. 2011.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, jun. 2012.

TRINDADE, W.G. *et al.*. Thermoset Phenolic Matrices Reinforced with Unmodified and Surface-Grafted Furfuryl Alcohol Sugar Cane Bagasse and Curaua Fibers: Properties of Fibers and Composites. **Biomacromolecules**, v. 6, n.5, 2485-2496, 2005.

ZAH, R. *et al.*. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 11-12, p. 1032–1040, jan. 2007.

YANG, H. *et al.*. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics?. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.