UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

EDUARDO OLIVEIRA CRUZ

Desempenho físico e mecânico de placas planas de fibrocimento modificadas com polímeros sintéticos e submetidas a distintos processos de cura

Pirassununga
2020

EDUARDO OLIVEIRA CRUZ

Desempenho físico e mecânico de placas planas de fibrocimento modificadas com polímeros sintéticos e submetidas a distintos processos de cura

(Versão corrigida)

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência.

Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais voltados à agroindústria.

Orientador:
Prof. Dr. Holmer Savastano Junior

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

C957d Cruz, Eduardo Oliveira
Desempenho físico e mecânico de placas planas de fibrocimento modificadas com polímeros sintéticos e submetidas a distintos processos de cura / Eduardo Oliveira Cruz ; orientadora Holmer Savastano Jr. -- Pirassununga, 2020.
97 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. fibrocimento. 2. polímeros. 3. cura em autoclave. 4. cura ao ar. I. Savastano Jr, Holmer , orient. II. Título.

EDUARDO OLIVEIRA CRUZ

Desempenho físico e mecânico de placas planas de fibrocimento modificadas com polímeros sintéticos e submetidas a distintos processos de cura

Banca Examinadora:

1º Examinador e Presidente da Banca Examinadora
Prof. Dr. Holmer Savastano Jr. – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA/USP) - Orientador

2º Examinador
Dr. Gustavo Rocha de Paula – Infibra S.A.

3º Examinador
Dr. Jean-Paul Lecomte – The Dow Chemical Company - Belgium

Pirassununga, 28 de Abril de 2020.

Dedico este trabalho à minha amada família, esposa Cristiane e filhos Lorenzo e Raul, pelo incentivo, apoio e a compreensão durante os momentos em que estive ausente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e meus guias protetores!

A Universidade de São Paulo e à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos pela oportunidade.

Ao estimado professor Holmer Savastano Júnior, pela orientação, paciência, amizade, confiança e oportunidade de realizar um sonho.

À Dow Química S.A. por acreditar no meu desenvolvimento profissional, pelo suporte e apoio financeiro na execução deste trabalho em especial aos líderes e colegas, Tracy Young, Ana Claudia Rueda, Luz Adriana Gomez Ortiz, Daniel Arruda, Mike Radler, Marga Perello, Virginia Duarte, Cristiane Wassano, Mike Bowe, Jean-Paul Lecomte, Ricardo Luiz, Robert Baumann, Inken Beulich, Rob Flecter, André Argenton, Jouko Vyorykka e Willian Finch.

À empresa Infibra S.A. pelos materiais fornecidos em especial ao Dr. Gustavo Rocha de Paula e Sr. Luiz Fernando March Júnior.

À empresa Decorlit Ltda pelo fornecimento de materiais e cura realizada em autoclave na Fase I do projeto.

À empresa LafargeHolcim pelo suporte e execução das análises de calorimetria realizadas neste trabalho em especial ao Sr. José V. Abreu e Sr. Carlos de Melo.

Aos técnicos Zaqueu Freitas e Mariana Pavesi, pelo auxílio nas atividades no Laboratório de Construções Rurais e Ambiente e Departamento de Biosistemas, FZEA/USP.

Aos técnicos Geraldo Frigo, Instituto de Física de São Carlos (USP) - Grupo de pesquisas Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACA) e Marco Timich, Escola Politécnica (USP) - Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT).

Aos colegas do Laboratório de Construções Rurais e Ambiente pela colaboração em especial: Carlos Fioroni, Ronaldo Teixeira, Patrícia das Neves, Christian Gauss, Marzieh Kadivar e Viviane Correia.

*“There is a driving force more powerful than steam, electricity and atomic energy: the
will.”*
Albert Einstein.

RESUMO

CRUZ, E.O. **Estudo do desempenho físico e mecânico em placas planas de fibrocimento modificadas com polímeros sintéticos submetidas a distintos processos de cura.** 2020. 97 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

Este trabalho avalia o uso de polímeros sintéticos combinados com fibrocimento preparado em diferentes condições de cura, a saber, autoclave e cura ao ar. O uso de polímeros sintéticos combinados com produtos cimentícios é uma prática desenvolvida em aplicações tais como argamassas colantes, rejuntas cimentícios, impermeabilizantes e concretos de alto desempenho (CAD). A modificação polimérica realizada nestes produtos confere características como a redução da demanda de água, aumento da tenacidade, aumento da deformação, resistência à abrasão e impermeabilidade. Foram estudadas as propriedades mecânicas e físicas das placas de fibrocimento modificadas com polímeros acrílico-estirenado (AE), acrílico poliácido (APA) e acetato de vinila-etileno (VAE). As placas de fibrocimento foram preparadas em laboratório utilizando processo de mistura seguida de extração do excesso de água por sucção e prensagem, o qual simula o processo Hatschek em escala industrial e curadas sob diferentes condições: cura ao ar, pressão e temperatura ambiente (28 dias), e cura em autoclave, ambiente com pressão de vapor elevada (10 bar, 180°C, 10 h). Na Fase I deste trabalho, foram realizadas avaliações mecânicas e físicas com o objetivo de selecionar o polímero de melhor desempenho incorporado nas placas cimentícias. O polímero AE em ambas as condições de cura estudadas, contribuiu para a melhora do desempenho físico e mecânico do compósito, sendo assim o polímero selecionado para a continuidade do estudo, denominada Fase II. Nesta fase, foram realizados ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, TGA/DTG, calorimetria, retração e perda de massa e ciclos de imersão e secagem, além de microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) nas placas de fibrocimento curadas ao ar, antes e após os ensaios de imersão e secagem. Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a modificação polimérica realizada em compósitos de fibrocimento, melhoram as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos, em razão do preenchimento dos poros da matriz cimentícia na região dos poros capilares (0,04 - 200 μm), o que modificou a microestrutura através da densificação da matriz e reduziu a absorção de

água em 50% após os ciclos de imersão e secagem. O tratamento polimérico também reduziu os valores de MOE em 40% e a retração dos compósitos em 15%, melhorando o desempenho mecânico e estabilidade dimensional. Adicionalmente o polímero AE incorporado à matriz cimentícia proporcionou uma proteção às fibras de celulose reduzindo a incidência dos mecanismos de degradação das fibras, mantendo-as aderidas à matriz cimentícia após os ciclos de imersão/secagem e conferindo uma coesa zona de transição de interface entre fibra e matriz cimentícia.

Palavras-chave: fibrocimento, polímeros, cura em autoclave, cura ao ar.

ABSTRACT

CRUZ, E.O. **Physical and mechanical properties of fiber cement flat boards modified with synthetic polymers and submitted to different curing processes.** 2020. 97 f. M.Sc. Dissertation - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2019.

This work aims to evaluate the use of synthetic polymers combined with fiber cement prepared under different curing conditions, autoclaving and air curing. The use of synthetic polymers combined with cementitious products is a practice developed in applications such as adhesive mortars, cementitious grouts, waterproofing and ultra high performance concrete (UHPC). The polymer modification performed on these products confers features such as reduced water demand, increased tenacity, increased deformation, abrasion resistance and impermeability. In this work, the mechanical and physical properties of fiber cement flat boards modified with styrene-acrylic polymer (SA), polyacid acrylic (PAA) and vinyl acetate-ethylene (VAE) were studied. Fiber cement boards were prepared in the laboratory using a mixing followed by dewatering process and pressing, which simulates the Hatschek production process on an industrial scale and cured under different conditions: air curing, ambient conditions of temperature and pressure (28 d), and the autoclaving, environment with high vapor pressure (10 bar, 180°C, 10 h). At Phase I of this work, mechanical and physical evaluations were carried out in order to select the best performing polymer incorporated in the cementitious boards. SA polymer combined with the cementitious matrix in both evaluated conditions has presented superior mechanical and physical properties, thus being the polymer selected for the continuity of the study, called Phase II. In Phase II, mercury intrusion porosimetry, TGA/DTG, calorimetry, shrinkage/mass loss and immersion/drying cycles were performed, as well as scanning electron microscopy combined with dispersive energy X-ray spectroscopy (EDS) performed on specimens before and after the accelerated aging tests. Results achieved in Phase II have demonstrated that the polymeric modification carried out in fiber cement composites, improved the mechanical and physical properties, due to the cement matrix pores filling in the region of the capillary pores (0.04 - 200 μm), which improved the microstructure through densification of the matrix and reduced the water absorption by 50% after the immersion and drying cycles. Additionally, the polymeric treatment reduced the MOE values by 40% and the specimen shrinkage by 15%, improving the mechanical performance and dimensional stability. In addition, the polymeric treatment

provided protection to the cellulose fibers from the degradation process, keeping them adhered to the cementitious matrix after the immersion and drying cycles, providing a cohesive transition zone interface between fiber and cementitious matrix.

Keywords: fiber cement, polymers, autoclave cure, air cure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação do processo de produção Hatschek.....	4
Figura 2 Concentração de cálcio durante a hidratação do cimento.....	9
Figura 3 Gráfico de calorimetria do cimento: Fases de hidratação do cimento, principais picos e principais produtos da hidratação.	10
Figura 4 Etapas do processo de polimerização em emulsão.	16
Figura 5 Mecanismo de formação de filme.....	18
Figura 6 Representação do mecanismo de modificação polimérica do cimento Portland.....	19
Figura 7 Polímero entre camadas de Ca(OH)_2 (esquerda); Filmes poliméricos ocupando espaço vazio na estrutura cimentícia – 1% de adição (direita).....	20
Figura 8 Argamassa com e sem modificação polimérica.	21
Figura 9 Fórmula estrutural polímero acrílico-estirenado (AE).....	22
Figura 10 Reação de reticulação entre grupo ácidos (polímero) e hidroxilas (celulose).	22
Figura 11 Comparação redispersão polímero VAE.....	23
Figura 12 Fórmula estrutural polímero VAE.	24
Figura 13 Fluxograma do projeto.	25
Figura 14 Preparo da pasta cimentícia: A) dispersão de cimento e agregados; B) pré-dispersão da celulose; C) adição do polímero na pasta cimentícia.....	30
Figura 15 Moldagem das placas cimentícias. A) Divisão da pasta em quatro partes iguais; B) transferência para a câmara de moldagem; C) nivelamento manual; D) placas prensadas individualmente; E) montagem das placas; F) prensagem final. ...	31
Figura 16 Dimensões corpo de prova.	33
Figura 17 Câmara climática. Painel de interface controle de temperatura e umidade (A); corpos de provas posicionados no interior do equipamento (B).....	35
Figura 18 Relógio comparador Mitutoyo Absolute (A); Detalhe do corpo de prova (B).	36
Figura 19 Tamanho dos poros na matriz cimentícia e transporte de massa.	37
Figura 20 Corpos de provas embutidos na resina epóxi* após processo de polimento para de espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....	38
Figura 21 Câmara de ensaios de imersão e secagem (A); detalhe do painel de interface (B); corpos de prova posicionados dentro do equipamento para os ensaios (C).	39
Figura 22 Preparo da pasta cimentícia (A); Calorímetro adiabático (B).	41
Figura 23 Dispersão cimentícia depositada na câmara de moldagem; 2. Água drenagem coletada durante moldagem; 3a água residual e 3b emulsão polímero AE.	42
Figura 24 Curvas tensão vs. deformação específica – Cura autoclave.....	44
Figura 25 Delaminação apresentada em fibrocimento após cura em autoclave modificado com polímeros APA.	45
Figura 26 Curvas tensão vs. deformação específica (controle) CAC, 2. Curvas tensão vs. deformação específica (AE) CAC, 3. Curvas tensão vs. deformação específica (VAE) CAC, 4. Curvas tensão vs. deformação específica (APA) CAC.....	47
Figura 27 Resultados de absorção de água dos compósitos curados em autoclave - CAC.....	48
Figura 28 Resultados densidade aparente dos compósitos curados em autoclave - CAC.....	48

Figura 29 Resultados porosidade aparente dos compósitos curados em autoclave - CAC.....	49
Figura 30 Curvas tensão vs. deformação específica – Cura ar.	50
Figura 31 Corpos de prova após ensaios mecânicos – Cura ar.	51
Figura 32 Curvas tensão vs. deformação específica (controle) CA, 2. Curvas tensão vs. deformação específica (AE) CA, 3. Curvas tensão vs. deformação específica (VAE) CA.....	52
Figura 33 Resultados de absorção de água dos compósitos curados ao ar (CA). ...	53
Figura 34 Resultados densidade aparente dos compósitos curados ao ar (CA).	53
Figura 35 Resultados porosidade aparente dos compósitos curados ao ar (CA).	54
Figura 36 Curvas tensão vs. deformação específica (antes e após ensaios de envelhecimento acelerado).....	57
Figura 37 Gráfico MOR vs. EE.	58
Figura 38 Gráfico MOR vs. MOE.	59
Figura 39 Corpos de provas* após ensaios mecânicos, modificado e sem modificação polimérica.	60
Figura 40 Curvas tensão vs. deformação específica, controle (A);. Curvas tensão vs. deformação específica modificadas com polímero AE (B).....	61
Figura 41 Curvas tensão vs. deformação específica, após 200 ciclos de envelhecimento acelerado controle (A);. Curvas tensão vs. deformação específica modificadas com polímero AE (B).	61
Figura 42 Porosidade aparente dos compósitos curados ao ar: Fase II*.	63
Figura 43 Absorção de água dos compósitos curados ao ar: Fase II*.....	64
Figura 44 Densidade aparente dos compósitos curados ao ar: Fase II*.	65
Figura 45 MOE vs. Densidade aparente.....	66
Figura 46 Retração vs. tempo: Controle x Polímero AE.	66
Figura 47 Variação de massa vs. tempo: Controle x Polímero AE.	67
Figura 48 Evolução do calor de hidratação do cimento Portland (controle) e com polímero estireno-acrílico.....	68
Figura 49 FC controle vs. FC polímero AE.	69
Figura 50 TGA/DTG compositos com e sem modificação polimérica.	70
Figura 51 Imagens de elétrons retroespalhados realizados mapa atômico (inferior) de carbono (vermelho), sílica (azul), cálcio (verde) dos compósitos com superfície polida; fibrocimento em tratamento polimérico (A,C); Fibrocimento tratado com polímero acrílico-estirenado (B,D), após 200 ciclos de imersão e secagem.	71
Figura 52 Espectro Infra-vermelho.	72
Figura 53 LOP vs. Porosidade aparente (A) ; MOE vs. densidade aparente (B).	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características da fibras sintéticas utilizadas atualmente na produção de fibrocimento.....	12
Tabela 2 Tg dos homopolímeros.....	17
Tabela 3 Análise química por fluorescência de raios-X para as matérias-primas particuladas (% em massa) e PF.	26
Tabela 4 Propriedades da polpa celulose.	27
Tabela 5 Características das fibras PVA.....	27
Tabela 6 Características dos polímeros utilizados.	28
Tabela 7 Fórmulas fibrocimento propostas para o estudo da deformação – cura em autoclave.....	29
Tabela 8 Fórmulas de fibrocimento – cura ao ar.....	29
Tabela 9 Pasta cimentícia para ensaio de calorimetria.....	41
Tabela 10 Propriedades mecânicas: MOR, LOP, EE e MOE (cura autoclave)*.....	44
Tabela 11 Propriedades mecânicas: MOR, LOP, EE e MOE (cura ao ar)*.....	50
Tabela 12 Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de flexão dos compósitos: MOR, LOP, EE e MOE (Fase II)*.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Polímero acrílico-estirenado
Al_2O_3	Alumina
APA	Polímero acrílico poliácido
ATH	Alumina tri-hidratada
CA	Cura ar
CAC	Cura autoclave
CaCO_3	Carbonato de cálcio
C_3A	Aluminato tricálcico
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico
C_2S	Belita
C_3S	Alita
$\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$	Hydrogarnet
$\text{C}_{6-z}\text{S}_5\text{AzH}$	Tobermorita
CO_2	Dióxido de carbono
CPV	Cimento Portland classe V
CH	Hidróxido de cálcio ou portlandita
CSH	Silicato de cálcio hidratado
EE	Energia específica
Fe_2O_3	Óxido de ferro
NT	Nova tecnologia, fibrocimento livre de amianto
LOP	Limite de proporcionalidade
MOE	Módulo de elasticidade
MOR	Módulo de ruptura
NFC	Celulose nano fibrilada
PAN	Poliacrilonitrila
PP	Polipropileno
PVA	Poli (vinil álcool)
PVOH	Álcool polivinílico
SiO_2	Sílica
SR	Schopper riegler
Tg	Temperatura de transição vítrea
TMFF	Temperatura mínima de formação de filme

VAE

Polímero acetato de vinila-etileno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Conteúdo	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Processo de fabricação do fibrocimento pelo método Hatschek	4
2.2 Processos de cura	5
2.2.1 Cura por autoclave	5
2.2.2 Cura ao ar	7
2.2.3 Cinética de hidratação do cimento Portland – Cura ao ar	8
2.3 Fibras utilizadas para a modificação da matriz cimentícia	10
2.3.1 Fibras vegetais	10
2.3.2 Fibras sintéticas	12
2.4 Mecanismos de degradação do compósito	13
2.5 Polímeros	14
2.5.1 Polimerização em emulsão	14
2.5.2 Temperatura de transição vítrea	16
2.5.3 Mecanismo de formação de filme	17
2.5.4 Mecanismo da modificação polimérica da matriz cimentícia	18
2.5.5 Benefícios da modificação polimérica	19
2.5.6 Polímeros acrílico-estirenado (AE)	21
2.5.7 Polímeros acrílicos poliácidos (APA)	22
2.5.8 Polímero redispersível acetato de vinila-etileno (VAE)	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Características das matérias-primas e formulações	25
3.1.1 Caracterização dos materiais inorgânicos	25
3.1.2 Fibra de celulose	26
3.1.3 Fibra PVA	27
3.1.4 Polímeros	27
3.2 Formulação proposta	28
3.2.1 Formulação de fibrocimento curado em autoclave	28
3.2.2 Formulação de fibrocimento curado ao ar	29
3.3 Preparo do fibrocimento em laboratório	29
3.3.1 Preparo da pasta cimentícia	30
3.3.2 Moldagem das placas de fibrocimento	30

3.4 Processos de cura.....	32
3.4.1 Cura em autoclave	32
3.4.2 Cura ao ar	32
3.5 Avaliações dos compósitos	32
3.5.1 Propriedades mecânicas	32
3.5.2 Caracterização física de acordo com ASTM C 9481-81	34
3.5.3 Retração e perda de massa	35
3.5.4 Distribuição do tamanho de poros (porosimetria).....	36
3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva	37
3.5.6 Ciclos de imersão e secagem	38
3.5.7 TGA/DTG	39
3.5.8 Calorimetria	40
3.5.9 Caracterização da água coletada durante a moldagem (infra-vermelho)	41
3.6 Análise estatística	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Resultados compósitos curados em autoclave (CAC): Fase I.....	43
4.1.1 Ensaios de tração na flexão	43
4.1.2 Caracterização física (ASTM C 9481-81)	47
4.2 Resultados compósitos curados ao ar (CA): Fase I	49
4.2.1 Ensaios de tração na flexão	49
4.2.2 Caracterização física (ASTM C 9481-81)	52
4.3 Considerações parciais: Fase I	54
4.4 Resultados compósitos modificados com polímero acrílico-estirenado (AE): Fase II	56
4.3.1 Ensaios de tração na flexão: Fase II	56
4.3.2 Caracterização física (ASTM C 9481-81): Fase II	62
4.3.3 Retração e perda de massa	66
4.3.4 Calorimetria.....	67
4.3.5 Porosimetria	68
4.3.6 TGA/DTG	69
4.3.7 Estudo da zona de interface fibra/matriz cimentícia: MEV e espectroscopia de raios X por energia dispersiva	71
4.3.8 Caracterização da água coletada durante a moldagem (infra-vermelho)	72
4.5 Comentários adicionais: Fase II	73
5 CONCLUSÕES	75
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77

7 REFERÊNCIAS 78

APÊNDICE A..... 86

APÊNDICE B..... 90

APÊNDICE C..... 94

1 INTRODUÇÃO

Fibrocimento é um material composto por cimento e adições minerais como materiais pozzolânicos e/ou carbonatos reforçados com fibras curtas distribuídas na matriz cimentícia. Por conta da sua versatilidade, o fibrocimento é utilizado em diversas aplicações na indústria da construção civil em projetos residenciais e comerciais, como telhas corrugadas, caixas-d'água, tubulações e placas planas (AGOPYAN et al., 2005).

Os principais métodos produtivos utilizados para a produção do fibrocimento são: Hatschek, *flow-on* e extrusão. O processo Hatschek tem como princípio básico a filtração de uma suspensão diluída de cimento, agregados e fibras numa peneira cilíndrica rotativa. A fina camada do fibrocimento é obtida através da coleta do material floculado na peneira rotativa e transferido para a prensa cilíndrica, até o atingimento da espessura desejada (IKAI et al., 2010).

Os processos *flow-on* e extrusão são empregados normalmente para produção de placas planas. O processo de extrusão é uma tecnologia alternativa para a produção de placas de fibrocimento com aplicação destinada a revestimentos internos e externos (*sidings*) e tubos. As extrusoras utilizadas pela indústria cerâmica podem ser adaptadas para a produção de fibrocimento (HORST, 2002).

No processo de extrusão, o material é formado sob alto cisalhamento e forças de compressão, passando por um molde de seção transversal, na boquilha, o qual originará seu formato. Este processo é fortemente dependente das propriedades reológicas da pasta cimentícia. A fim de aportar plasticidade à massa e melhorar sua capacidade de extrusão, aditivos reológicos como éteres de celulose são adicionados à mistura. A característica reológica da mistura e sua plasticidade constituem fator fundamental para o atingimento da menor porosidade, proporcionando uma forte força de adesão entre fibra e matriz cimentícia (PELED; SHAH, 2003; CORREIA; SANTOS; SAVASTANO, 2018; KUDER, 2010).

Os procedimentos mais utilizados para a cura de fibrocimento de nova tecnologia (NT) com reforço de fibras celulósicas e sintéticas, são: cura ao ar e cura em ambiente com pressão de vapor elevada, conhecido como autoclave. Na cura em autoclave, a matriz cimentícia é reforçada exclusivamente com fibras de celulose; este processo de cura é utilizado especialmente para a produção de placas planas. Por outro lado, na cura ao ar, fibras sintéticas álcali-resistentes são adicionadas na matriz

cimentícia para o reforço mecânico, usualmente empregado para a produção de telhas corrugadas (IKAI et al., 2010). Placas de fibrocimento curadas em autoclave podem apresentar como principais desvantagens a baixa ductilidade e a instabilidade volumétrica. Ductilidade pode ser definida como a capacidade do material suportar grandes deformações antes do aparecimento de uma grande fissura ou rompimento total. Placas de fibrocimento de alta rigidez (material quebradiço) podem oferecer algumas dificuldades durante a instalação, como cortes e fixação com parafusos. Placas de fibrocimento de baixa ductilidade são sensíveis a pequenas deformações e podem apresentar fissuras devido a mudanças da umidade; além do mais, podem aumentar sua rigidez com o tempo (AKHAVAN; CATCHMARK; RAJABIPOUR, 2017).

Polímeros na forma dispersão aquosa, soluções, ou pós são utilizados em combinação com produtos cimentícios para melhora das propriedades, como trabalhabilidade, resistência à tração na flexão, dureza, amortecimento das vibrações, resistência ao congelamento, aumento da adesão entre cimento e produtos utilizados no reforço mecânico, além da diminuição da absorção de água e da condutividade térmica (CHUNG, 2004).

A presente pesquisa contribui para o entendimento dos impactos causados nas propriedades mecânicas e físicas pela adição de polímeros nos compósitos de fibrocimento submetidos aos processos de cura ao ar e autoclave.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo principal apresentar uma contribuição para melhoria no desempenho mecânico e físico das placas planas de fibrocimento modificadas com polímeros sintéticos, submetidas aos processos de cura em autoclave e cura ao ar. Foram assim definidos os objetivos específicos:

- Avaliar o efeito da adição polimérica em fibrocimento modificado com polímero acrílico-estirenado (AE), acetato de vinila-etileno (VAE) e acrílico poliácido (APA), no desempenho mecânico dos compósitos.
- Avaliar as propriedades físicas como, absorção de água, porosidade e densidade aparente do fibrocimento modificado com os polímeros acrílico-estirenado (AE), acetato de vinila-etileno (VAE) e acrílico poliácido (APA), comparando com compósitos sem modificação polimérica.

- Avaliar os aspectos de durabilidade (ensaios de imersão e secagem) e a estabilidade dimensional das placas planas cimentícias modificadas com polímero acrílico-estirenado (AE) na condição de cura ao ar.
- Realizar um estudo de caracterização da água coletada durante a etapa de moldagem a fim de entender possíveis impactos da adição polimérica no processo produtivo das placas de fibrocimento.

1.2 Conteúdo

Na seção 2, está apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados na presente pesquisa, com destaque para o processo de produção de placas de fibrocimento conhecido como Hatschek, uma revisão das reações químicas da cura por autoclave e considerações sobre a cinética de hidratação cimento Portland curado a temperatura ambiente, um panorama geral sobre as fibras utilizadas na produção do fibrocimento, os mecanismos de degradação da matriz cimentícia, uma introdução sobre polímeros revisando o processo produtivo de polimerização em emulsão, conceitos básicos como temperatura de transição vítrea (T_g) e mecanismos de formação de filme de emulsões. Após, segue uma revisão do mecanismo de modificação da matriz cimentícia por polímeros e seus benefícios e finalmente uma breve introdução sobre os diferentes tipos de polímeros estudados nesta pesquisa, acrílico-estirenado (AE), acetato de vinila-etileno (VAE) e acrílico poliácido (APA).

A seção 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para a preparação dos compósitos fibrosos e as metodologias para os ensaios mecânicos e caracterização física dos compósitos. O fluxograma do projeto está apresentado nesta seção, que define as Fases I e II do projeto. Na Fase I foi realizada uma varredura de polímeros de diferente químicas como acrílico poliácido (APA), acrílico-estirenado (AE) e acetato de vinila-etileno (VAE) adicionados à matriz cimentícia em diferentes condições de cura, autoclave e ar. Na Fase II foi realizado um estudo aprofundado do fibrocimento modificado com polímero acrílico estirenado (AE), qual apresentou melhores propriedades físicas e mecânicas na fase anterior.

A seção 4 apresenta os resultados e as discussões dos experimentos realizados, divididos em Fase I e Fase II.

Na seção 5, estão apresentadas as conclusões sobre o estudo proposto e experimentos realizados.

Finalmente a seção 6 apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo de fabricação do fibrocimento pelo método Hatschek

O processo de produção Hatschek utiliza o princípio da filtração de uma suspensão diluída de cimento, fibras e agregados através de uma peneira rotativa. Atualmente este é o método mais utilizado para a produção de fibrocimento e estima-se que 85% do fibrocimento comercializado mundialmente é produzido através deste processo (IKAI, 2010).

Através do método Hatschek, o fibrocimento é formado em camadas quais são acumuladas no equipamento até a espessura desejada, após atingido a espessura é realizada a prensagem, numa prensa hidráulica e passa por um processo de corrugação seguida do empilhamento em moldes metálicos para posterior cura.

O processo é composto por diversas etapas, a primeira delas é o preparo da pasta cimentícia (1), o que consiste na mistura em proporção adequada dos materiais sólidos como cimento (2), calcário/sílica (4), fibras sintéticas/celulose (3), e outros aditivos com água (5), em baixa concentração de sólidos cerca 10-15% do total da massa. Após esta suspensão é transportada para os vasos (6) com peneiras cilíndricas rotativas (7), onde o material sólido é depositado. Posteriormente, o feltro (8) remove o material depositado nas peneiras rotativas, formando a manta verde. Vácuo (9) é aplicado a fim de remover água da manta verde antes de passar pela prensa cilíndrica (10) onde é acumulada até a espessura final desejada. Finalmente a manta verde (F) é cortada (11), corrugada, em caso de telhas onduladas (12) e enviada para o processo de cura. (DIAS; SAVASTANO; JOHN, 2010), veja Figura 1 abaixo, onde é possível identificar as etapas descritas no texto:

Figura 1 Representação do processo de produção Hatschek.

Fonte: (DIAS; SAVASTANO; JOHN, 2010).

2.2 Processos de cura

2.2.1 Cura por autoclave

A cura por autoclave é uma alternativa para a redução dos custos de produção de compósitos de fibrocimento, pois permite a substituição da fibra sintética por fibra de celulose, além da substituição do cimento em torno de 40% por um material silicoso. Outro aspecto da cura por autoclave é a liberação mais rápida dos produtos para comercialização cerca de 72 h produção, abrindo espaço físico nas indústrias e reduzindo o estoque de produtos, o que representa impactos importantes no capital de giro das empresas produtoras (COOKE, 2000).

Este método é apresentado como uma opção para reduzir significativamente a instabilidade dimensional, devido a hidratação mais intensa da matriz nas primeiras idades, diminuindo as variações de volume (TONOLI, 2009).

Após preparo e moldagem da placa, o produto é submetido ao processo de autoclave, o qual consiste em permanecer durante 16 h sob 8-10 bar de pressão de vapor à 180°C (AKERS, 2009).

A cura em autoclave é mais eficiente nos casos em que materiais cimentícios suplementares são adicionados ao cimento, como cinzas pozolânicas, por causa da reação entre a sílica amorfa e o hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação do silicato tricálcico (AL-AKHRAS; ABU-ALFOUL, 2002).

Materiais pozolânicos como sílica ativa, reduzem significativamente ou até eliminam a quantidade de portlandita (hidróxido de cálcio) dos produtos hidratados. De forma complementar, materiais pozolânicos levam ao incremento da rigidez dos compostos cimentícios curados em autoclave (CARRASCO; CLARAMUNT; ARDANUY, 2014).

Cooke & Akers (2008) descrevem a importância da alumina tri-hidratada (ATH) e adição da sílica na composição do fibrocimento curado em autoclave com objetivo de reduzir a movimentação úmida, melhorando assim a estabilidade dimensional. As reações químicas que ocorrem no processo de cura por autoclave são dependentes da temperatura de hidratação do cimento e da produção de hidróxido de cálcio (CH). A primeira reação que ocorre no processo de autoclave é a formação de *Hydrogarnet* ($C_3AS_{3-x}H_{2x}$ X=0 a 3), a qual, em presença de sílica, produz a tobermorita. Para um ótimo rendimento do processo de cura em autoclave, é necessário uma quantidade

significativa de hidróxido de cálcio (CH), as seguintes reações são sugeridas no processo de cura em autoclave.

A 180°C, temperatura de autoclave, o CH combina-se com a mistura aluminosa (ATH) e forma um CH substituído com Al (Als-CH), Equação 1.

Als-CH reage com a sílica na superfície dos grãos de sílica para formar a *hydrogarnet*, Equação 2.

Hydrogarnet reage com mais sílica e a relação C:S diminui. À medida que a relação C:S diminui, a quantidade de *hydrogarnet* aproxima-se da tobermorita e a *hydrogarnet* alterada se recristaliza no cristal da tobermorita, veja a Equação 3.

À medida que os aditivos aluminosos ativos são removidos como *hydrogarnet*, o CH restante e a sílica reagem para formar CSH de alta temperatura até o limite do CH disponível restante, Equação 4.

Adicionalmente, no estudo realizado por Cooke (2008), foi observado que o aumento do teor de sílica e a redução equivalente do teor de cimento na composição do fibrocimento reduz os movimentos de umidade e carbonatação. Isto é explicado pela redução de silicato de cálcio hidratado (CSH), o produto formado após o processo de autoclave.

O teor de fibras é determinante para balanço das propriedades mecânicas das placas de fibrocimento. Korarmi & Ganjin (2013) realizaram um estudo para determinar a quantidade ideal do teor de fibras presente no compósito cimentício variando de 1 a 14%. Foi observado um ponto ótimo de 8% calculado em relação à massa de cimento, para o qual se observaram melhores resultados de tração na flexão

– atingindo valor de MOR de 8,5 MPa, o que representa 2,5 vezes do valor atingido comparado com o controle, ou seja, cimento sem fibra.

2.2.2 Cura ao ar

Fibrocimento curado ao ar é composto por cimento, celulose, fibra sintética, sílica ativa, aditivos e água. O tempo de cura é de 28 dias e algumas fábricas utilizam vapor sem pressão ou temperatura, até de 60°C, para acelerar o período de cura e liberação dos produtos para transporte e venda (AKERS, 2009).

O desenvolvimento da tecnologia de produção do fibrocimento NT (nova tecnologia) foi iniciado na metade final dos anos 1980's em algumas cidades da Europa e alguns países da América Latina, numa tentativa de produzir placas corrugadas utilizando polpa de celulose sem fibras sintéticas. Apesar dos requisitos de tensão atingidos em níveis aceitáveis, o produto demonstrou um certo enrijecimento com o passar do tempo e, ao ser submetido a ciclos de umidade/secagem, apresentava fissuras. A tentativa de produzir fibrocimento sem fibras sintéticas foi abandonada no final da década de 1980. A combinação de fibras de celulose e fios sintéticos parecia bem promissora, especialmente após o envelhecimento do produto. A celulose é utilizada no processo de produção Hatschek como um auxiliar de processo na retenção de finos, com pouco aporte de propriedades mecânicas. As fibras sintéticas são utilizadas para o reforço mecânico e durabilidade a longo prazo. Dentre as tecnologias estudadas à época estavam PVA poli (vinil álcool), fibra PAN (poliacrilonitrila) e fibra PP (polipropileno). Fibras PAN apresentam valores de tensão similares ao PVA, entretanto devido ao enrijecimento e ao aparecimento de fissuras, no longo prazo, este produto foi desconsiderado como opção para a produção do fibrocimento NT (AKERS, 2014).

As fibras sintéticas mais comumente utilizadas no reforço mecânico dos produtos cimentícios, são as fibras de poli (vinil álcool) (PVA), polipropileno (PP), e, em alguns casos, copolímeros de polietileno-polipropileno (BEZERRA; JOAQUIM; SAVASTANO, 2004).

2.2.3 Cinética de hidratação do cimento Portland – Cura ao ar

O cimento Portland é um ligante mineral ou inorgânico, produzido através de uma transformação térmica de matérias primas minerais como a rocha calcária e a argila com altas concentrações de cal (CaCO_3), sílica (SiO_2), alumina Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). O processo consiste na queima destes materiais em fornos de alta temperatura ($1450\text{-}1500^\circ\text{C}$), resultando na formação do clínquer com suas fases reativas de silicato de cálcio alita (C_3S) e belita (C_2S), e fases compostos por aluminatos o aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (CINCOTTO, 2018; TENÓRIO et al. 2003).

O clínquer é formado em sua maioria pela fase de silicato denominado alita ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ou C_3S , cerca de 50-70% em massa do cimento Portland. Outro importante produto é denominado belita ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ou simplesmente C_2S , primeira fase estável de sílica estável formado depois do C_3S . O aluminato tricálcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ou C_3A é o composto da fase aluminato presente em maior quantidade, seguido pelo aluminato tricálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ou C_4AF (BULLARD et al. 2011 e ALI; KAHN; HOSSAIN, 2008).

A cinética de hidratação do cimento pode ser dividida em quatro fases, indicadas pelo gráfico da calorimetria em função do tempo, são elas:

1. Período reação inicial (primeiros minutos): Este período é caracterizado por um pico intenso de liberação de calor, correspondente à molhagem das partículas, neutralização das cargas superficiais e de início da solubilização do silicato tricálcio ou alita (C_3S), marcado pelo crescimento da concentração de cálcio. Este período tem a duração de 30 min e o grau de hidratação é de 2-4%, a entalpia da dissolução do C_3S é 138 kJ/mol. Nesta fase inicial também ocorre a formação e crescimento das agulhas de etringita ou trissulfoaluminato (AFt), produto da reação entre C_3A e gipsita ou anidrita, formado nas primeiras horas (BULLARD et al. 2011; TAYLOR, 1997).

2. Período de reação lenta (até 3 h): Após atingido o equilíbrio da entre silicato e cálcio, inicia-se o período de reação lenta. Uma das causas propostas pela redução da velocidade de hidratação é a rápida formação de uma camada contínua do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sobre o C_3S restringindo o acesso da água, o que ocasiona a diminuição da reação (JENNINGS, 1979).

3. Período de aceleração (3 a 12 h): No período de aceleração ocorre o enrijecimento da pasta e acentuada redução da porosidade, o desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas e ocorrência do início e final da pega do cimento. Nesta fase, a solução está super saturada em cálcio e a precipitação da portlandita Ca(OH)_2 é simultânea à do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), com a evolução da reação a concentração dos íons de cálcio livre na solução diminui, Figura 2 (JULLIAND et. Al, 2010).

Figura 2 Concentração de cálcio durante a hidratação do cimento.

Fonte: Adaptado de (JULLIAND et. Al, 2010).

4. Período de desaceleração (superior a 24 h): A máxima taxa de liberação de calor atingida na fase anterior representa o recobrimento quase que total dos grãos (ainda) anidros, diminuindo significativamente sua solubilização. O decréscimo na concentração iônica resulta em menor quantidade de hidratos precipitados, com redução da taxa de reação por dissolução e precipitação. A camada de hidratos recobre totalmente a fração anidra formando a “camada exterior”, o que representa o início da transição de dissolução/precipitação para topoquímico ou difusão iônica. A Figura 3 ilustra um resumo das fases e o gráfico da taxa de liberação de calor liberado durante o período de hidratação do cimento. Com o aumento gradativo das fases hidratadas diminui-se a porosidade da matriz consolidando a microestrutura. (SCRIVENER et al. 2015; GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010).

Figura 3 Gráfico de calorimetria do cimento: Fases de hidratação do cimento, principais picos e principais produtos da hidratação.

Fonte: Adaptado de (BULLARD et al. 2011); (SCRIVENER et al. 2015); (GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010).

2.3 Fibras utilizadas para a modificação da matriz cimentícia

Compósitos são materiais multifásicos que apresentam propriedades resultantes da combinação das propriedades individuais de cada uma de suas fases constituintes, de acordo com o princípio da ação combinada (CALLISTER; RETHWISH, 2012).

Fibras vegetais e sintéticas são adicionadas à matriz cimentícia para mudar o comportamento marcadamente frágil destes materiais. Este comportamento é alterado devido a fibra servir como ponte de transferência de tensões pelas fissuras, através da concentração das tensões na extremidade das fibras, reduzindo a velocidade de propagação das fissuras e passando a ter um comportamento pseudo-dúctil com múltiplas fissuras, ou seja, com capacidade portante pós fissuração (FIGUEIREDO, 2000).

2.3.1 Fibras vegetais

A grande disponibilidade de fibras vegetais em diversos países em desenvolvimento, faz com que sejam uma excelente alternativa para o reforço de materiais rígidos como o concreto (AGOPYAN et al., 2005).

As fibras vegetais são de origem renovável, biodegradáveis e não-perigosas à saúde, o que permite o desenvolvimento de materiais de construção sustentáveis (CLARAMUNT et al. 2016).

Celulose proveniente de polpa de madeira de pinus (*softwood*) e sisal são as fibras mais estudadas em compósitos cimentícios. Outras fibras como eucalipto, resíduos da agricultura, algodão, linho ou cânhamo são estudadas, porém em menor quantidade. Para a obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas é importante que as fibras estejam distribuídas adequadamente na matriz cimentícia (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

Fibras de eucalipto (*hardwood pulp*) apresentam melhor dispersão no compósito cimentício e fornecem maior número de filamentos por unidade de massa ou volume, em relação às fibras longas de pinus (*softwood pulp*). O reforço com fibras curtas promove uma efetiva adesão entre fissura e a parte rígida do compósito, a fase cimentícia, o que contribui para melhor reforço mecânico. Além do mais, potencialmente pode-se reduzir custos de preparo em processos de refinamento necessário quando se utilizam fibras longas. Estudo desenvolvido por Tonoli et al. (2010) indica que quando buscam-se alternativas ao fio sintético para o reforço mecânico, a fibra de eucalipto se apresenta como um candidato potencial para fibrocimento produzido por processos de cura ao ar.

O comprimento da fibra é um dos principais fatores que influenciam o processo em que ocorre a transferência de carga da matriz cimentícia para as fibras e consequentemente governa o fenômeno de dissipação de energia pela multifissuração da matriz (SAVASTANO et al., 2009).

Concreto reforçado com fibras naturais pode ser considerado uma alternativa viável para o desenvolvimento de produtos sustentáveis e materiais de baixo custo. A energia de fratura de compostos cimentícios pode ser aumentada em mais de 70% quando reforçado com fibras de cânhamo, devido a alta tenacidade e dimensões desta fibra, como resultado da grande área superficial da fibra e excelente adesão na interface fibra-matriz cimentícia, permitindo assim boa transferência de tensão aplicada durante os testes. Outros materiais como fibras de palha ou capim elefante podem incrementar as propriedades mecânicas em 2% e 5% respectivamente comparado com concreto sem reforço mecânico (MERTA; TSCHEGG, 2013).

As principais desvantagens estão relacionadas à durabilidade e à compatibilidade de ambas as fases. O meio alcalino ataca e promove a degradação

das fibras naturais, especialmente as vegetais. Se reduzida a alcalinidade da matriz cimentícia, poderá ser evitada a degradação das fibras vegetais através de ligantes alternativos, com o controle da cal livre, utilizando escória granulada de alto forno moída (AGOPYAN et al., 2005).

Recentemente, o uso de celulose nano fibrilada está sendo amplamente explorado. Correia et al. (2018) mostraram que a celulose nano fibrilada (NFC) pode melhorar a ligação matriz-fibra devido à maior área superficial. Além disso, a NFC melhora a transferência de tensão quando o composto é submetido a carga. No estudo mencionado, foi explorada a combinação de nanocelulose (15-20 nm) com fibras de celulose de diâmetro de polpa de aproximadamente 10 microns.

2.3.2 Fibras sintéticas

Diversas fibras sintéticas foram estudadas em combinação com fibras celulósicas, como fibras de carbono, kevlar, náilon, PP (polipropileno), PVA (poli vinil álcool), PAN (poliacrilonitrila), cerâmica e vidro. Atualmente as fibras sintéticas utilizadas para a produção de fibrocimento em combinação com celulose são fibras PVA e PP. A razão para a escolha destes materiais é baseada em variáveis como preço, disponibilidade, compatibilidade com cimento, durabilidade e capacidade de reforço da matriz cimentícia (AKERS, 2006).

Na Tabela 1, encontram-se propriedades mecânicas e físicas das fibras sintéticas utilizadas atualmente, PVA e PP, em compósitos fibrocimento NT. Os dados foram retirados dos certificados de análise de seus produtores.

Tabela 1 Características da fibras sintéticas utilizadas atualmente na produção de fibrocimento.

Fibra	PP	PVA
Fornecedor	Brasilit	ANHUI WANWEI
propriedades	especificações	especificações
densidade linear (dtex)	≤ 1.2	2.0 ± 0.25
tenacidade (cN/dtex)	≥ 9.5	≥ 11.5
alongamento (%)	≤ 25	≤ 7.5
umidade (%)	1.5 - 2.5	-
% solubilidade água quente (90°C, 1 h)	-	≤ 2.0
grau de dispersão (classe)**	2-3	1-2
comprimento (mm)	9	6

*1dtex = 1 g por 10,000 m; ** 1 melhor – 4 pior.

Fonte: (Boletim técnico Brasilit - PP e ANHUI WANWEI - PVA).

2.4 Mecanismos de degradação do compósito

O enrijecimento observado em compósitos cimentícios modificados com fibras de celulose é objeto de estudo da comunidade científica. Morh et al. (2005) propuseram que o mecanismo de degradação ocorre em três etapas, após estudos com ciclos de imersão e secagem. Na etapa inicial, ocorre o desprendimento da fibra na matriz cimentícia devido à perda de umidade e retração da fibra, seguido da reprecipitação de produtos da hidratação do cimento no espaço livre entre fibra e matriz cimentícia e finalmente o enrijecimento da fibra devido a mineralização na parede das células que compõe a fibra, esse processo também é conhecido como mineralização da fibra.

O tratamento com resinas naturais derivadas de madeira como colofônia e terebintina reduz o processo de mineralização das fibras utilizadas em compósitos cimentícios. Este tipo de produto apresenta boa eficácia na redução da alcalinidade, diminui os poros do composto cimentício reduzindo assim a absorção de água em ambos, pela matriz cimentícia e fibra, e como resultado é observado o aumento da durabilidade de compósitos cimentícios modificados com fibras (CANOVAS; SELVA; KAWICHE, 1992).

Outra propriedade que pode ser relacionada com a umidade presente no compósito é a adesão da fibra na interface cimentícia. A presença de umidade no compósito cimentício tem papel fundamental na força de adesão da interface entre fibra e matriz cimentícia, qual é explicada por forças de Van der Waals governando assim a adesão. Compósitos secos são mais fortes porém quebradiços devido a fratura das fibras antes do arrancamento da matriz cimentícia enquanto compósitos úmidos apresentam comportamento mais dúctil, resistentes devidos a maiores interações na interface fibra-matriz (COUTTS, 1984).

Pastas cimentícias que contêm escória de alto forno reforçadas com polpas celulósicas não convencionais exibem resistência a fratura maior comparadas com pastas preparadas apenas com cimento Portland em sua composição. A intensa interação entre a matriz cimentícia e a fibra de celulose promove o processo de mineralização das fibras devido ao depósito de produtos da hidratação do cimento no espaço entre fibra-matriz. Entretanto, estudos indicam que a integridade da fibra ainda é mantida após 2 anos de envelhecimento natural no meio extremamente alcalino e agressivo para a sua integridade (SAVASTANO et al., 2009).

Além da mineralização da fibra, a porosidade na matriz cimentícia tem papel importante na durabilidade e preservação da fibra presente no compósito. A carbonatação se mostra efetiva no aumento da durabilidade e preservação da fibra celulósica. O envelhecimento natural ou acelerado, em ciclos de imersão em água e secagem, na presença de CO₂ reduz a porosidade da matriz cimentícia, absorção de água e permeabilidade do nitrogênio aumentando assim a durabilidade da fibra de celulose presente no compósito (MAC VICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999).

O mecanismo de desenvolvimento de fissuras que levam à falha de compósitos cimentícios é discutido por Savastano et al. (2009). Segundo os autores, o desenvolvimento das trincas por fadiga ocorre em três estágios; inicialmente ocorre um crescimento desacelerado, seguindo por um desenvolvimento constante até a falha catastrófica ou rompimento total do compósito. Outro ponto abordado no trabalho são as interações entre fissuras e microestrutura quais revelam que o crescimento de fissura por processo de fadiga ocorre via fissuramento da matriz cimentícia, desenvolvimento de fissuras ao redor das fibras e o ponto de adesão entre as fibras inteiras e pontes de ligação entre matriz cimentícia.

A carbonatação da tobermorita (5CaO•6SiO₂•5H₂O), principal constituinte do ligante mineral presente em produtos curados por autoclave, é um dos fatores mais impactantes que afetam a durabilidade de produtos autoclavados. A tobermorita reage com o CO₂ presente na atmosfera e decompõe em sílica gel e carbonato de cálcio (MATSUSHITA; AONO; SHIBATA, 2004) e (MATSUSHITA; AONO; SHIBATA, 2000) de acordo com a Equação 5 abaixo:

Os maiores desafios no desenvolvimento da tecnologia dos compostos cimentícios são o aumento da durabilidade e do desempenho mecânico destes compósitos sem o aumento dos custos produtivos com o desenvolvimento de produtos e tecnologias sustentáveis (ARDANUY; CLARAMUNT; FILHO, 2015).

2.5 Polímeros

2.5.1 Polimerização em emulsão

A polimerização por emulsão foi utilizada pela primeira vez durante a Segunda Guerra Mundial para a produção de borrachas sintéticas à base de estireno e butadieno (buna S). Ainda hoje ela é muito utilizada, por fornecer diversas vantagens sobre outros processos de produção como o de polimerização por adição; são elas: fácil controle, a emulsão é utilizada diretamente sem necessidade de operações posteriores, a viscosidade da emulsão é baixa, possibilidade de se obterem altos pesos moleculares sem diminuir a velocidade de polimerização. Os principais componentes de uma polimerização por emulsão são: monômeros, unidades repetitivas que compõem o polímero; meio dispersante, normalmente água; emulsionante, também chamado de surfactante, que consiste numa substância química que contém em sua molécula um lado lipofílico e um lado hidrofílico; iniciador, em sua maioria substâncias solúveis em água que podem formar radicais livres por decomposição térmica ou pelo processo “redox”. (FAZENDA, 2009).

A polimerização ocorre, quase que na sua totalidade, dentro das micelas que vão se transformando em partículas poliméricas. A micela é o principal local de polimerização, pois atraem o monômero para o seu interior devido à natureza lipofílica. O início da polimerização ocorre quando o iniciador é adicionado na fase aquosa, assim são formados os radicais livres, quais iniciam a nucleação das partículas que podem ser micelares, quando os radicais oligômeros entram nas micelas ou nucleação homogênea, quando radicais livres se propagam na água e após atingirem certo tamanho crítico de cadeia precipitam. A ocorrência de cada uma das nucleações depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, da concentração do emulsificante e da difusão dos radicais livres na fase contínua.

Após a nucleação, as partículas de polímero continuam adsorvendo monômero e aumentando de tamanho. Ao final dessa etapa, praticamente todo o surfactante presente no meio está adsorvido nas moléculas de polímero.

O segundo estágio tem como característica o crescimento das cadeias do polímero, na presença das gotas de monômero. As cadeias de polímero se propagam a taxas muito elevadas, e isso faz com que as partículas cresçam muito de tamanho. Na maioria dos casos, a polimerização é rápida porque o sistema é compartimentalizado e não há mais do que um radical em cada partícula. Contudo, outras cinéticas de reação podem ocorrer. As partículas de polímero crescem cada vez mais e as gotas de monômero vão sendo consumidas. O estágio II termina quando as gotas de monômeros desaparecem. Tanto a formação de partículas quanto o

crescimento de cadeias dependem, principalmente, da transferência de radicais livres e da quebra da interação existente entre gota e micela.

O estágio três é caracterizado pelo consumo de todo o monômero que está presente nas partículas de polímero, enquanto o número de partículas permanece constante. As conversões alcançadas podem, em muitos casos, chegar a 100%. Como a viscosidade no interior dessas partículas é muito elevada, uma vez que há pouco monômero, o efeito gel torna-se bastante pronunciado e dificulta o controle da temperatura. O tamanho final das partículas fica entre os tamanhos das micelas (2-10 nm) e das gotas de monômero (1-10 μm), conforme Figura 4.

Figura 4 Etapas do processo de polimerização em emulsão.

Fonte: Adaptado de (KIPASSIDES, 1996)

Dentre as desvantagens deste processo, pode-se citar a dificuldade em remover os emulsificante e os agentes coagulantes do polímero final, podendo impactar em alto conteúdo de resíduos indesejáveis. Ademais, o custo de produção é maior do que os processos de polimerização por suspensão (KIPASSIDES, 1996).

2.5.2 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual o polímero passa de um estado vítreo ou quebradiço para o estado físico similar ao da borracha. A T_g de um polímero está relacionado à sua composição química, peso molecular, cristalinidade, grau de reticulação, estrutura espacial. Os valores de T_g para alguns dos homopolímeros pode ser encontrado na Tabela 2.

Tabela 2 Tg dos homopolímeros.

Homopolímero	Tg (°C)
Poli (metacrilato de metila)	105
Poliestireno	100
Poli (acrilato de etila)	-22
Poli (acrilato de butila)	-54
Poli (acetado de vinila)	30
Poli (cloreto de vinila)	75

Fonte: (Fazenda, 2009)

A Tg de um polímero é a resultante da temperatura de transição vítrea dos monômeros que o compõem e é calculada com base na composição polimérica através da expressão abaixo (Equação 6).

$$\frac{1}{Tg} = \frac{x_1}{Tg_1} + \frac{x_2}{Tg_2} + \dots \frac{x_n}{Tg_n} \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tg₁, Tg₂...Tg_n – Temperatura de transição vítrea dos polímeros 1, 2 e n, medidas em K

X₁, X₂...X_n – Frações molares dos monômeros 1, 2 e n.

2.5.3 Mecanismo de formação de filme

A formação de filme de um polímero emulsionado ocorre através da coalescência que, por ser um fenômeno físico, não envolve alteração de natureza química. A formação de filme depende da temperatura mínima de formação de filme (TMFF) abaixo da qual a película não é obtida de forma adequada e a TMFF depende da composição polimérica, isto é, da Tg do polímero, da presença de plastificantes, coalescentes, colóides, etc. (FAZENDA, 2009).

A primeira fase da formação de filme é a evaporação da água, na qual o polímero está disperso. Com a saída da água, as partículas tendem a se aproximar entre si até se tocarem seguida do empacotamento de partículas (Fase II). Após ocorre a deformação das partículas (Fase III) e a fase de transição, onde dependendo da Tg do polímero, temperatura de trabalho e pacote de coalescentes acontecerá a fusão ou coalescência do filme (Fase IV). Emulsões de polímeros mais duros

necessitam de maiores forças para coalescer do que polímeros mais moles (T_g mais baixo). A Figura 5 ilustra o mecanismo de formação de filme (PLANK; PERELLO; BAUEREGER, 2014).

Fonte: Adaptado de (PLANK; PERELLO; BAUEREGER, 2014)

2.5.4 Mecanismo da modificação polimérica da matriz cimentícia

As principais características almejadas com a adição de polímeros à matriz cimentícia são torná-la mais flexível, reduzir a permeabilidade ou ambos. Em argamassas, normalmente a adição do polímero está em 10-20% sobre a massa do cimento o que normalmente é requerido para efetividade de melhorias na matriz cimentícia (MORIN et al., 2011).

O mecanismo da modificação polimérica proposto por Tian et al. (2013) ocorre da seguinte maneira:

- Primeiro as partículas de polímero, cimento, água e agregados são misturados uniformemente. Esta etapa é definida como inicial e não há reações químicas, apenas interações físicas.
- Na etapa posterior, a hidratação do cimento é induzida pelo contato com a água; rapidamente íons de cálcio e silicato de cálcio hidratado são liberados nos poros da solução e partículas de cimento são carregados eletricamente. Parte do polímero ficará aderido as partículas de cimento ou C-S-H devido a ligações químicas e atrações da molécula e parte ficará aderida aos íons de

cálcio formando polímeros floculados. A menor porção polimérica ficará aderida aos agregados por interações físicas.

- A etapa seguinte é o progresso da hidratação do cimento, reação que inicialmente poderá ser significativamente retardada devido ao envelope polimérico. Com a evolução da hidratação, a água presente nos poros será consumida ao mesmo tempo que produtos da hidratação do cimento aparecerão e sua concentração irá aumentar. O filme polimérico que envolve a matriz cimentícia deverá parcialmente coalescer nesta fase.
- Na etapa final, o processo de hidratação do cimento começa a se reduzir e a microestrutura da argamassa modificada com polímero começa a ser constituída. Conforme a fase líquida é consumida, o polímero que envolve a matriz cimentícia coalesce completamente, formando uma rede e assim um composto polímero-cimento. A Figura 6 traz um modelo representativo do mecanismo de modificação polimérica.

Figura 6 Representação do mecanismo de modificação polimérica do cimento Portland.

Fonte: Adaptado de (OHAMA, 1998)

2.5.5 Benefícios da modificação polimérica

A modificação polimérica realizada em compostos cimentícios promove a melhoria de diversas propriedades em argamassas e concretos por inibir ou retardar os efeitos das reações álcali-sílica que normalmente causam a expansão pela formação de um gel expansivo, também conhecido com gel de sílica, que absorve água por osmose e se expande entre os poros do concreto até que os espaços vazios terminem, levando ao aumento de tensão e esforços internos, podendo causar a

fissuração e consecutivamente a perda de resistência, (FEITEIRA; CUSTÓDIO; RIBEIRO, 2013); (FEITEIRA;).

Outro benefício a se destacar quando adicionado (1% em massa) na matriz cimentícia é a formação de uma ponte de adesão entre os cristais de Ca(OH)_2 atuando como um ligante entre as camadas cristalinas e aumentando a coesão da estrutura, Figura 7. Adicionalmente é notado o incremento de tensão na flexão em argamassas modificadas com polímeros de acetato de polivinila (KNAPEN; GEMERT, 2015).

Figura 7 Polímero entre camadas de Ca(OH)_2 (esquerda); Filmes poliméricos ocupando espaço vazio na estrutura cimentícia – 1% de adição (direita).

Fonte: (KNAPEN; GEMERT, 2015)

Por fim, a permeabilidade de argamassas modificadas com polímeros é muito menor se comparada com a de sistemas cimentícios puros, por causa do preenchimento de microporos presentes na matriz cimentícia geradas durante o processo de hidratação do cimento. Com a adição de 15% de látex (estireno-butadieno, éster poli acrílico ou acetato de vinil etileno), a impermeabilidade de uma argamassa pode ser aumentada em 4-5 vezes do nível atingido em argamassas sem modificação (RAMLI; TABASSI, 2012).

Na Figura 8, pode-se observar filme contínuo polimérico envolvendo a matriz cimentícia. As imagens foram cordialmente cedidas pela Dow Química.

Figura 8 Argamassa com e sem modificação polimérica.

Fonte: Dow Química.

2.5.6 Polímeros acrílico-estirenado (AE)

Os copolímeros acrílicos apresentam características como elevado peso molecular, sendo sintetizados a partir de combinações entre diferentes monômeros. Em muitos casos, são considerados copolímeros nobres, de excelente resistência química, devido à grande quantidade de ligações carbono-carbono. Os tipos e proporções dos monômeros utilizados como matérias-primas determinam a estrutura do produto final e as características de aplicação das tintas, como: elasticidade do filme, dureza, aderência, resistência ao UV, resistência química, formação filme, brilho, fixação dos pigmentos e cargas, resistência a abrasão e aderência a diversos substratos (MONTESINOS-GÓMEZ, 2009).

Os copolímeros estireno-acrílicos são formados por monômeros de estireno e monômeros acrílicos, como acrilato de butila, acrilato 2-etil-hexila e metil metacrilatos. Estes polímeros apresentam como vantagens boa resistência à água, excelente adesão em metais e boa resistência álcali e eflorescência, Figura 9 (FAZENDA, 2009).

Figura 9 Fórmula estrutural polímero acrílico-estirenado (AE).

Fonte: Adaptado de (Fazenda, 2009).

2.5.7 Polímeros acrílicos poliácidos (APA)

A utilização de poliácido acrílico é bem conhecida na indústria da higiene para produzir artigos pessoais absorventes como fraldas e absorventes higiênicos femininos. Em condições ideais, os polímeros acrílicos poliácidos reagem com as hidroxilas da celulose, formando uma rede não-tecido. Weinstey (2009) ensina como tratar as fibras celulósicas reticulando-as com os polímeros de ácido acrílico com telômeros contendo fosfinato produzidos através de telógenos de hipofosfito de sódio. Um telômero é um polímero de adição formado na presença de um agente de transferência de cadeia.

As fibras de celulose reticuladas, intra fibra, são formadas através da aplicação do agente reticulante de telômeros contendo fosfinato às fibras de celulose e submetidas a temperatura suficiente ($\sim 180^{\circ}\text{C}$) para promover a transesterificação, ligações cruzadas, entre poliácido acrílico e sítios reativos, hidroxilas, dentro da fibra de celulose (Figura 10).

Figura 10 Reação de reticulação entre grupo ácidos (polímero) e hidroxilas (celulose).

Fonte: Dow Química

A taxa e o grau de reticulação dependem de vários fatores, incluindo o teor de umidade das fibras, temperatura, pH, peso molecular dos polímeros, bem como a quantidade e o tipo de catalisador. Os agentes de reticulação de ácido poli carboxílico

polimérico são preferivelmente curados a temperaturas variando cerca de 140°C a 200°C, durante períodos de 2 a 20 min.

O efeito negativo em torno dos polímeros de alto peso molecular é que, embora possam proporcionar a tenacidade desejada ao painel, podem apresentar maior dificuldade de interdifusão na rede de celulose e portanto penetram com maior resistência nas fibras de celulose. As dosagens recomendadas são de cerca de 2-6% em massa sob a celulose (base seca).

2.5.8 Polímero redispersível acetato de vinila-etileno (VAE)

Polímeros redispersíveis são produzidos em duas etapas. Na primeira fase, a dispersão polimérica é produzida através do processo de polimerização em emulsão. A seguir, a emulsão passa por um processo de secagem conhecido como *spray-dryer* para remoção da água. Antes da secagem do polímero, alguns aditivos são adicionados como bactericidas, auxiliares de secagem, resina álcool polivinílica (PVOH), anti-blocantes como argilas, sílicas e carbonatos de cálcio para impedir a aglomeração durante o armazenamento (OHAMA, 1998).

A resina de PVOH incorporada durante o processo de secagem tem função de um colóide protetor. Ela forma uma película em volta das gotas da resina VAE, quando em contato com a água durante a redispersão e por ser hidrofílica estabiliza a emulsão.

Polímeros em pós geralmente escoam facilmente e possuem conteúdo de cinzas entre 5-15% e, ao serem colocados em água sob agitação, re-emulsionam facilmente com tamanho e distribuição de partículas similares à dispersão original, conforme Figura 11.

Fonte: Dow Química.

Os polímeros acetato de vinila-etileno (VAE) e vinil versatato (VAE-VeoVa) são os polímeros mais utilizados em argamassas. Seu uso é atribuído ao aumento de flexibilidade, aumento de aderência em diversos substratos, resistência à tração na flexão e resistência à abrasão, Figura 12 abaixo.

Figura 12 Fórmula estrutural polímero VAE.

Fonte: Adaptado de (OHAMA, 1998).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em duas fases. Na Fase I, foram realizadas produção de placas de fibrocimento em escala laboratorial e curadas em duas condições distintas, cura em autoclave e cura ao ar, modificados com três polímeros de diferentes naturezas químicas: acrílico poli-ácido (APA), estireno-acrílico (AE) e acetato vinila-etileno (VAE). Nesta fase, foram avaliadas as propriedades mecânicas e físicas, com o objetivo de escolher o polímero de melhor desempenho para um posterior aprofundamento do estudo.

Para a continuidade do estudo, na Fase II, foi escolhido o polímero acrílico-estirenado (AE) adicionado em fibrocimento curado ao ar, produto de maior relevância no mercado brasileiro. Nesta etapa, foram realizados estudos de impacto na cinética de hidratação do cimento através da TGA/DTA, estudo da calorimetria, estudo da zona de interface entre polímero/fibra, além de ensaios de envelhecimento acelerado e avaliação das propriedades mecânicas e físicas antes e após os ciclos de imersão e secagem, Figura 13 apresenta o fluxograma de desenvolvimento do projeto.

Figura 13 Fluxograma do projeto.

Fonte: Autoria própria.

3.1 Características das matérias-primas e formulações

3.1.1 Caracterização dos materiais inorgânicos

A composição de óxidos do cimento Portland, da sílica ativa, da alumina tri-hidratada (ATH) e do calcário moído foi executada pelo método de fluorescência de raios-X. Os teores apresentados foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1, relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios

X, marca MalvernPanalytical, modelo Zetium. Os valores foram normalizados a 100%. A perda ao fogo (PF) foi realizada a 1020°C por 2 h, os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Análise química por fluorescência de raios-X para as matérias-primas particuladas (% em massa) e PF.

Amostra	Cimento CPV	Sílica	Calcário	Alumina (ATH)
Na ₂ O	0,15	0,02	0,03	0,25
MgO	0,39	0,02	11,2	0,14
Al ₂ O ₃	3,82	0,42	0,39	65,1
SiO ₂	14,2	98,8	0,94	0,17
P ₂ O ₅	0,22	<0,01	0,05	nd
SO ₃	6,59	0,12	0,13	0,01
Cl	0,06	0,01	0,02	0,01
K ₂ O	0,8	0,05	0,1	<0,01
CaO	65,2	0,07	41,5	0,13
TiO ₂	0,27	0,06	0,02	nd
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	nd	nd
MnO	0,11	Nd	0,06	nd
Fe ₂ O ₃	3,73	0,16	0,29	0,04
PF	4,01	0,21	45,2	34,1

0,01% limite de quantificação FRX

nd - não detectado

Fonte: Autoria própria.

3.1.2 Fibras de celulose

Celulose utilizada na preparação dos compósitos é proveniente de madeira espécies coníferas, composta por fibras longas de pinus. As fibras utilizadas foram produzidas pela Klabin S/A e vendidas sob a marca PineCel®. A polpa para este estudo foi gentilmente fornecida pela Decorlit Ltda. com intensidade de refino 60-63 °SR, Schopper Riegler (ISO 5267-1) referência qual indica o grau de refino, usada na linha de produção Hatscheck da referida empresa. Propriedades da fibra e polpa celulósica são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 Propriedades da polpa celulose.

Propriedades fibra	especificação	método
Comprimento de Fibra, mm	2.5 - 3.0	ISO 160665-2
coarseness, mg/100m	20.0 - 30.0	TAPPI T-271 pm 91
Propriedades da polpa	especificação	método
extrativos em Acetona, %	≤ 0,30	ISO 14453:14
teor em cinzas, %	≤ 0,50	ISO 1762:01
umidade, %	≤ 15	ISO 638:08
faixa pH	4.5-7.5	ISO 6588-1:12

Fonte: Ficha técnica fornecedor.

3.1.3 Fibra PVA

A fibra PVA utilizada no fibrocimento curado ao ar é produzida pela empresa Anhui Wanwei Updated Hightech Material Industry Co. LTD, China. As propriedades da fibra PVA estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 Características das fibras PVA.

Propriedades	valor
Densidade linear *(dtex)	2
Tenacidade (cN/dtex)	12,2
Alongamento (%)	6,8
Solubilidade em água quente % (90°C, 1 h)	0,7
Grau de dispersão **(classe)	1
Comprimento (mm)	6

*1dtex = 1 g por 10,000 m; ** 1 melhor – 4 pior

Fonte: Ficha técnica fornecedor.

3.1.4 Polímeros

Polímeros de diferentes naturezas químicas foram utilizados em ambas condições de cura estudadas neste trabalho. Entre eles, os polímeros acrílico-estirenado (Primal AS-8012), acetato vinila-etileno (DLP 2000) e acrílico poliácido (Acrysol A-3). Os polímeros utilizados foram cordialmente cedidos pela Dow Química e na Tabela 6 podem-se encontrar características dos produtos avaliados.

Tabela 6 Características dos polímeros utilizados.

Produto	Primal AS-8012	DLP 2000	Acrysol A-3
Aparência	Líquido branco	Pó	Sem cor
Polímero	EA	VAE	APA
acidez	-	-	23 - 27 %
Sólidos, em peso, %	56	100	24 - 26
pH	6	5,0 - 7,0	-
Peso molecular	-	-	190.000
TMFF, °C	<0	3	-
Tg	-8	17	-
Viscosidade (#3, 60 rpm, 25°C)	<1100	-	-
Visc. Brookfield (mPa.s); LV; S#2, 12 rpm, 25°C	-	-	900 - 1700
Umidade residual, max, %	-	2	-
Densidade	-	0,375 – 0,525	-
Cinzas, %	-	10 - 14	-

Fonte: Ficha técnica fornecedor.

3.2 Formulação proposta

As formulações propostas curadas pelo processo de autoclave consideram a proporção cimento/(sílica+cimento) de 0,40 como sugerido por Cooke (2008) para placas fibrocimento para uso externo.

Os produtos de fibrocimento curados ao ar foram preparados com 2% fibras PVA, 3% de celulose base seca e a relação cimento/calcário (Mejia et al., 2016).

3.2.1 Formulação de fibrocimento curado em autoclave

Fórmulas modificadas com polímeros, acrílico-estirenado (AE), acetato vinila-etileno (VAE) e acrílico poliácido (APA) estão apresentados na Tabela 7. Foram adicionados 5% de polímeros AE e VAE base sólidos e 5% de polímeros APA base úmida. Essa dosagem foi definida com base em trabalhos anteriores, quando autores buscavam reduzir a permeabilidade da argamassa cimentícia através do uso de polímeros sintéticos (RAMLI; TABASSI, 2012; MORIN, 2011).

Tabela 7 Fórmulas fibrocimento propostas para o estudo da deformação – cura em autoclave.

Matérias-primas	Controle	APA*	VAE**	AE***
Cimento CPV ARI	35,6	35,6	35,6	35,6
Sílica (SiO ₂)	52,4	52,4	52,4	52,4
Alumina (Al ₂ O ₃)	4	4	4	4
Celulose (Pinus base seca)	8	8	8	8
Sub-total	100	100	100	100
Polímero (base seca)	-	1,25	5	5

*APA: Polímero poliácido; **VAE: acetato de vinila-etileno; ***AE: acrílico-estirenado

Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Formulação de fibrocimento curado ao ar

Fórmulas de fibrocimento curado ao ar estão apresentadas na Tabela 8. Foram utilizados polímeros AE e VAE para a modificação da matriz cimentícia 5% em base seca.

Tabela 8 Fórmulas de fibrocimento – cura ao ar.

Matérias-primas	Controle	VAE*	AE**
Cimento CPV ARI	64	64	64
Calcário	31,1	31,1	31,1
Fibra - PVA	1,9	1,9	1,9
Celulose (Pinus base seca)	3	3	3
Sub-total	100	100	100
Polímero (base seca)	-	5	5

*VAE: acetato de vinil-etileno; **AE: acrílico-estirenado

Fonte: Autoria própria.

3.3 Preparo do fibrocimento em laboratório

Preparo do compósito cimentício modificado com fibras e polímeros foi realizado por meio da técnica de drenagem por sucção e prensagem. Na Fase I, as placas foram produzidas em quatro camadas, sendo que cada camada foi prensada individualmente detalhes sobre a moldagem estão apresentados nas seções subsequentes. Após o conjunto foi montado sobrepondo uma camada sobre a outra e prensado novamente. Este processo de produção busca uma proximidade, ainda que muito grosseira, do método de produção Hatschek. Na Fase II do projeto, a moldagem foi realizada numa única camada (DIAS; SAVASTANO; JOHN, 2010).

3.3.1 Preparo da pasta cimentícia

O preparo da pasta cimentícia foi realizado com a dispersão das matérias-primas, cimento, sílica, alumina, calcário, fibras e polímeros, de acordo com o seguinte procedimento:

- Dispersão do cimento, sílica e alumina (ou calcário) em 250 mL de água, durante 2 min (2000 rpm);
- Após, em formulação com polímeros em sua composição, adicionaram-se 2 g de antiespumante não-iônico, Foammaster 111, produto de natureza química não relevada pelo fornecedor BASF™ recomendado sistemas base d'água, com o objetivo de evitar a formação espuma na mistura, deixou-se homogeneizar durante 1 min (1000 rpm);
- Polpa de celulose foi pré-dispersa em 100 mL de água durante 2 min (2000rpm) foi adicionada à pasta cimentícia, deixando-a homogeneizar 1 min (1000 rpm);
- Finalmente adicionou-se o restante da água e o polímero modificador da matriz cimentícia, homogeneizou-se durante 2 min (1000 rpm); a Figura 14 ilustra o procedimento de dispersão da pasta.

Figura 14 Preparo da pasta cimentícia: A) dispersão de cimento e agregados; B) pré-dispersão da celulose; C) adição do polímero na pasta cimentícia.

Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Moldagem das placas de fibrocimento

Após completado o processo de dispersão, a suspensão é dividida em quatro partes de volumes iguais para a realização da moldagem em formato de placas. Uma parte é transferida para a câmara de moldagem, revestida com papel filtro e após o nivelamento manual, a sucção do excesso de água é realizado com o auxílio de uma

bomba de vácuo para drenagem da água. Realiza-se o adensamento manual até a obtenção de uma camada sólida. A placa é transferida para a prensa pneumática e aplica-se uma pressão de 3,2 MPa durante 2 min. O procedimento é repetido por mais três vezes e finalmente as quatro camadas são montadas uma sobre a outra e o conjunto é prensado novamente durante 5 min (3.2 MPa) para sua formação final. O tempo total para formação da placa é de aproximadamente 20 minutos, considerando o preparo das quatro camadas de aproximadamente 1,5 mm de espessura cada.

Este procedimento foi adotado com o objetivo de simular o processo de produção Hatschek, em que o fibrocimento é montado em camadas e observar possíveis incompatibilidades ou problemas de adesão entre as camadas, eventualmente causados pela adição de polímeros (Figura 15).

Figura 15 Moldagem das placas cimentícias. A) Divisão da pasta em quatro partes iguais; B) transferência para a câmara de moldagem; C) nivelamento manual; D) placas prensadas individualmente; E) montagem das placas; F) prensagem final.

Fonte: Autoria própria.

Na Fase II do projeto, as moldagens foram realizadas em camada única prensada a 3.2 MPa durante 5 min, com o objetivo de retirar do estudo a variável adesão entre camadas, uma vez que o polímero acrílico-estirenado (AE) apresentou boa capacidade de coesão das camadas na primeira etapa do projeto.

3.4 Processos de cura

3.4.1 Cura em autoclave

Após o preparo das amostras pelo método descrito acima, os corpos de prova passaram por um processo de pré cura em embalagens plásticas seladas a 60°C por 6 h. Durante esse processo, as amostras desenvolvem resistência inicial suficiente para o manuseio e introdução na autoclave, devido as reações de hidratação do cimento. Outro ponto importante de pré-cura é permitir a formação da portlandita, a qual irá reagir com a sílica durante o processo de autoclave para produzir a tobermorita (AKHAVAN; CATCHMARK; RAJABIPOUR, 2017).

O período de cura em autoclave foi de 10 h, sendo 1 h de rampa para o atingimento da temperatura 180°C e 10 bar (145 psi) de pressão, 7 h mantido sob temperatura e pressão constantes, seguido de 2 h de desaquecimento.

Após completar o processo de cura, os corpos de prova permaneceram armazenados no laboratório em condições ambientes para durante 7 dias para atingir condições de equilíbrio antes da execução das provas mecânicas.

3.4.2 Cura ao ar

As placas de fibrocimento curado ao ar, passaram por um tratamento térmico - 24 h a 60°C antes de completarem o período de cura de 28 dias (AKERS, 2009). Após as primeiras 24 h, o compósito permaneceu embalado em plástico à temperatura ambiente até completar 27 dias, quando foi realizado o corte dos corpos de provas nas dimensões 160 mm x 40 mm e submersas em água 24 h antes dos ensaios de flexão no estado saturado.

3.5 Avaliações dos compósitos

3.5.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos compósitos foram determinadas através do ensaio de tração na flexão com quatro pontos, segundo as indicações da RILEM (Testing Methods for Fibre Reinforced Cement Based Composites), utilizando-se o equipamento marca EMIC, modelo DL 30000 com acessório para teste de flexão de 4 pontos equidistantes, distância entre apoios inferiores de 135 mm e superiores igual

a 45 mm, velocidade de deslocamento de 5 mm/min, célula de carga de 1kN e deflectômetro para medições de pequenas deformações de até 30 mm, Figura 16.

Figura 16 Dimensões corpo de prova.

Fonte: (Rilem, 1984)

Para determinar os valores representativos das propriedades módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) módulo de elasticidade (MOE), foram aplicados as Equações (7), (8), (9), respectivamente.

$$MOR = \frac{3 * P_{m\acute{a}x} * (L_{inf} - L_{sup})}{2 * b * d^2} \quad \text{Equação 7}$$

$$LOP = \frac{3 * P_{Lop} * (L_{inf} - L_{sup})}{2 * b * d^2} \quad \text{(Equação 8)}$$

$$MOE = \frac{276 * (L_{inf})^3}{1296 * b * d^3} * \alpha \quad \text{(Equação 9)}$$

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

Energia específica (EE) é definida como a energia absorvida durante o teste de carga à flexão dividida pela área da seção transversal da amostra, veja a Equação 10. A energia absorvida é obtida pela integral da área sob a carga versus tensão específica até o ponto de queda correspondente a 30% da carga máxima.

$$EE = \frac{\text{Energia absorvida}}{b*d} \quad (\text{Equação 10})$$

3.5.2 Caracterização física de acordo com ASTM C 9481-81

A determinação de propriedades como absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente foi feita de acordo com ASTM C 9481-81.

A caracterização física foi realizada após dez dias do período de cura na autoclave (AKHAVAN; CATCHMARK; RAJABIPOUR, 2017). Produtos submetidos a cura ao ar passaram pela caracterização após 28 dias de cura embalados em plásticos à temperatura ambiente.

Após o período de cura, os corpos de prova foram imersos em água durante 24 h e, após este período, foram obtidas as massas nas condições imersa e saturada. A seguir, foram levados a estufa a 105°C durante 24 h e obtida a massa seca. Os valores de absorção de água (%AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (%PA), foi calculada de acordo com as Equações 11, 12, 13 abaixo.

$$\%AA = \frac{(\text{massa saturada} - \text{massa seca})}{(\text{massa seca})} * 100 \quad (\text{Equação 11})$$

$$\text{Densidade aparente } (g * cm^{-3}) = \frac{(\text{massa seca})}{(\text{massa saturada} - \text{massa imersa})} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\text{Porosidade aparente } (\%vv) = \frac{(\text{massa saturada} - \text{massa seca})}{(\text{massa saturada} - \text{massa imersa})} * 100 \quad (\text{Equação 13})$$

3.5.3 Retração e perda de massa

Ensaio de retração e perda de massa foram realizados em uma câmara climática marca Thermomotron™. Este equipamento gera um ambiente com temperatura e umidade relativa constante e controlada (Figura 17).

Figura 17 Câmara climática. Pannel de interface controle de temperature e umidade (A); corpos de provas posicionados no interior do equipamento (B).

Fonte: Autoria própria.

Os corpos de prova são posicionados na câmara em suportes de PVC (Figura 20b). A primeira etapa do ensaio é a estabilização dos corpos de prova dentro da câmara climática. Nesta etapa, os corpos de provas são submetidos a umidade relativa de 90%, temperatura de 23°C durante 5 dias. Após este período, o equipamento é programado para gerar uma condição climática de 23°C e umidade relativa de 50% durante 14 dias. Foi definida uma hora do dia para coleta de dados dos corpos de provas, como massa, numa balança Adventurer Ohaus™ e imediatamente foram coletados medidas de comprimento, utilizando relógio comparador Mitutoyo Absolute™. A variação de absorção de água (%perda de massa) variação no comprimento (%retração), em função do tempo foi calculado de acordo com as Equações 14 e 15 abaixo (TONOLI et al., 2013; TONOLI et al. 2016).

$$\text{Perda de massa}(\%) = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Onde, M_0 e M_t são as massas do corpo de prova nos tempos inicial e no tempo t , respectivamente.

$$\text{Retração (\%)} = \frac{(C_t - C_0)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde C_0 e C_t são os comprimentos nos tempos inicial e tempo t respectivamente (Figura 18).

Figura 18 Relógio comparador Mitutoyo Absolute (A); Detalhe do corpo de prova (B).

Fonte: Autoria própria.

3.5.4 Distribuição do tamanho de poros (porosimetria)

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) foram realizados nos corpos de prova após o período inicial de cura (28 dias), através de um Micromeritics PoreSizer™ 9320 com máxima pressão de intrusão de 200 MPa. A tensão superficial de 0.495 g/cm³ e densidade 13.534 kg/m³ foi assumida para o mercúrio. O tempo de equilíbrio entre baixa e alta pressão foi de 10 seg. O ângulo de contato assumido para o avanço e retração foi de 130°. A quantidade de mercúrio em cada intervalo foi registrado. As amostras foram cortadas em dimensões nominais de 6 x 6 x 6 mm, secas a 70°C durante 24 h e armazenadas em recipientes fechado, livre de contato com o ar e umidade, até o momento da análise (Chen; Wu, 2013).

A porosidade dos compósitos cimentícios podem ser divididos em duas categorias poros capilares e em poros gel. Os poros capilares podem ser sub-divididos em dois tipos, macroporos (10-0,05 µm) e capilares médios (0,05 - 0,01 µm). Os poros gel podem ser sub-divididos em três categorias, capilares pequenos isolados (0,01 - 0,025 µm), microporos (0,025 - 0,005 µm) e espaços entre camadas (≤ 0,005 µm) (MINDNESS et al., 2003).

Poros com dimensões maiores que $0,1 \mu\text{m}$ (região capilar), contribuem para o transporte de massa por difusão, migração iônica, capilaridade e permeabilidade, enquanto poros menores influem no processo de difusão gasosa e de migração iônicas, Figura 19 (MENG, 1994; HELENE, 1993).

Figura 19 Tamanho dos poros na matriz cimentícia e transporte de massa.

Adaptado: (MENG, 1994; HELENE, 1993).

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Microscópio eletrônico de varredura equipado com detector de elétrons retroespalhados foi utilizado para caracterização da interface fibra/matriz cimentícia em compósitos cimentícios com e sem adição polimérica (polímero AE), antes e após os ciclos de envelhecimento acelerado, objetivando identificar o processo de mineralização da fibra devido a reprecipitação de produtos da hidratação do cimento e consecutivo enrijecimento, como descrito por Mohr et al. (2005). A reprecipitação de hidratos é notado nas imagens de MEV como pontos brancos na fibra, reportado em trabalhos anteriores (TONOLI et al. 2016; TONOLI et al. 2013).

As fases presentes no compósito são reconhecidas através do contraste de elementos químicos utilizando imagem de elétrons retroespalhados. Áreas escuras e claras são relacionadas com menor e maior número atômico dos elementos químicos presentes no compósito respectivamente.

Mapeamento atômico de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) foi realizado a fim de localizar átomos de carbono, silício e cálcio nos corpos de prova embutidos na resina epóxi, após o processo de polimento. Para o

embutimento dos corpos de provas, foi utilizado resina epóxi líquida da empresa Struers™, conjunto formado pelo componente A (resina) e B (endurecedor) na proporção 8:1. A mistura e embutimento do compósito cimentício é realizado à temperatura ambiente (Figura 20).

Figura 20 Corpos de provas embutidos na resina epóxi* após processo de polimento para de espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

*diâmetro dos corpos de prova 2 cm.

Fonte: Autoria própria.

Após 24 h de cura a 20°C, as amostras foram polidas de acordo as seguintes etapas: I) dispostos em politriz, onde realizou-se o polimento mecânico inicial com dois tamanhos de grãos: 600 e 1200 (MD-Piano da Struers™) durante 4 min cada, utilizando água como lubrificante; II) polimento final utilizando compostos de diamante para polimento de granulometria, 9 µm, 3 µm, 1 µm, durante 6 min cada (TONOLI et al. 2016).

As amostras polidas foram revestidas de carbono e examinadas utilizando um microscópio Quanta 650 FEG, com uma faixa de voltagem acelerada de 200 V a 30 kV, corrente de feixe de elétrons de 100 nA e ampliação máxima de 300.000 X, equipada com um detector Bruker Quantax EDS, permitindo análise qualitativa e quantitativa (KIYOHARA, 1991).

3.5.6 Ciclos de imersão e secagem

Um procedimento, adaptado da norma EN 494 (1994), de imersão-secagem foi realizado com o objetivo de estudar a durabilidade do material e as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos com e sem a modificação polimérica (polímero AE), após à ação da água e altas temperaturas.

Os ensaios foram conduzidos na estufa automática, da marca Marconi™, modelo MA 035, composta por um painel temporizador e controle de temperatura, um conjunto de bombas para circulação de água do tanque reservatório, um tanque para

armazenagem das amostras com capacidade de 300 L e um reservatório de 500 L. Foram utilizados suportes à base de tubo de PVC cortados para posicionar os corpos de provas (Figura 21).

Figura 21 Câmara de ensaios de imersão e secagem (A); detalhe do painel de interface (B); corpos de prova posicionados dentro do equipamento para os ensaios (C).

Fonte: Autoria própria.

Após completar 28 dias de cura, os corpos de prova foram condicionados dentro do tanque da estufa e submetidos aos 200 ciclos de imersão-secagem. Cada ciclo corresponde a 170 min em estufa a $(70 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ com circulação de ar, denominada fase de secagem e 170 min $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, denominada fase de imersão e um intervalo de 10 min entre as fases, totalizando 6 h. (URREA-CEFERINO et al. 2019; SANTOS et al. 2015; ALMEIDA et al. 2013).

3.5.7 TGA/DTG

A eficiência do processo de cura ao ar, bem como a degradação dos polímeros incorporados na matriz cimentícia foi estudado através das análises termogravimétricas (TGA) e a sua respectiva diferencial (DTG). A evolução da hidratação é acompanhada pela determinação da água quimicamente combinada por aquecimento em termobalança e atmosfera inerte de nitrogênio (SATYANARAYANA, et al., 2009).

As amostras foram preparadas por meio de moagem utilizando um pestilo com recipiente cerâmico até a obtenção de partículas menores do que $75\ \mu\text{m}$ e, em seguida, foram analisadas através do analizador termogravimétrico NETZSCH STATM 409 PC/PG. Análises foram realizadas na faixa de 20-1000 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de

incremento de temperatura de 10 °C/min com 40 mL/min de injeção de nitrogênio (PIZZOL et al. 2014; ROSTAMI et al., 2012). Análises termogramétrica (TG) e sua respectiva derivada (DTG) foram utilizadas para verificar se a reação de hidratação foi bem sucedida através de seus produtos formados, comparados com matrizes modificadas e sem modificação polimérica (polímero AE). Os picos da DTG foram considerados de acordo com as seguintes referências:

- 90-300°C; corresponde ao desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), etringita ou trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt), monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011);
- 320-370°C; decomposição do polímero acrílico-estirenado (WEN, 1978);
- 200-420°C; corresponde aos produtos de hidratação do aluminato tricálcio (C₃A) e ferrita ou tetracálcioaluminoferrita C₄AF (RAMACHANDRAN et al. 2001; SHA et al., 1999).
- 500°C; decomposição da portandita - Ca(OH)₂ (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011)
- 600-850°C; decomposição do CaCO₃ de alta cristalinidade (ROSTAMI et al., 2012; PIZZOL et al 2014; PANE et al., 2005).

3.5.8 Calorimetria

O clínquer é produzido através do aquecimento a elevada temperatura e resfriado bruscamente, retendo em cada fase uma quantidade de energia acumulada. A reação com água é espontânea com liberação de calor, sendo esta reatividade diferenciada para respectivas fases. A calorimetria isotérmica tem sido comumente empregada pela vantagem de determinar a evolução da cinética de hidratação do cimento nas primeiras horas de hidratação, período que abrange o início e fim de pega. Permite comparar a reatividade entre cimentos, presença de adições e seus teores, e relacionar estes dados com propriedades reológicas, bem como adição de polímeros. A medida do fluxo de calor é contínua e como resultado tem-se a curva de calor acumulado pelo tempo de hidratação (LARBI; BIJEN, 1990; LU et al. 2017).

O calor de hidratação do cimento Portland (CPV) na presença ou ausência do polímero acrílico-estirenado (AE) foi medido através de um calorímetro adiabático AdiCal™ da empresa Grace. Amostras foram preparadas dispersando 600

g de cimento em água ($a/c = 0.5$) num recipiente 600 ml, veja Tabela 9. Após a dispersão do cimento em água, o material resultante foi transferido para o calorímetro e fechado durante 60h, depois deste período, a caixa foi aberta e dados transferido para o software, Figura 22 (BAUEREGER; PERELLO; PLANK, 2015).

Tabela 9 Pasta cimentícia para ensaio de calorimetria.

Matérias-primas	Controle	10% polímero AE
	massa (g)	massa (g)
Cimento CPV	600	600
Polímero AE	-	60
água	300	273
Total	900	933

Fonte: Autoria própria.

Figura 22 Preparo da pasta cimentícia (A); Calorímetro adiabático (B).

Fonte: Autoria própria.

3.5.9 Caracterização da água coletada durante a moldagem (infra-vermelho)

Análises de infra-vermelho foram realizadas na água de drenagem coletada após o processo de moldagem das placas cimentícias, a fim de identificar presença de polímero na água coletada, o que poderá impactar em acúmulo da emulsão na água de processo durante uso em escala industrial.

A técnica de infra-vermelho baseia-se em uma radiação eletromagnética situada num comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} onde se obtém a absorção da substância. Radiação infravermelha é um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que o da luz visível, porém menor que o comprimento de onda das microondas, consequentemente, tem menor frequência que a da luz visível

e maior que a das microondas. Esta radiação projetada através de uma determinada substância, será absorvida pelas ligações covalentes existentes, esta por sua vez provocará a emissão de radiações em forma de raios que serão características da substância em análise, as quais são convertidas para a forma gráfica que resultará em um espectro da substância (BIKIARIS et al., 1997; LUONG et al., 2011).

As análises de infra-vermelho foram realizadas através do equipamento espectrofotômetro de infra-vermelho FTIR Spectrum 100, utilizando célula de seleneto de zinco (ZnSe). Primeiro realizou-se análise de infra-vermelho no polímero AE (seco), obtido após a secagem de um filme da emulsão AE (1.270 μm ou 50 mils de espessura) durante 24h em estufa 60°C, a fim de produzir o espectro referência do polímero, sem a presença de água. Após foram realizadas análises de infra-vermelho na água deionizada, na água residual coletada durante a moldagem das placas e emulsão do polímero (AE) à 50% de sólidos, para fins comparativos, Figura 23 (HADJ-HAMOU et. al 2010).

Figura 23 Dispersão cimentícia depositada na câmara de moldagem; 2. Água drenagem coletada durante moldagem; 3a água residual e 3b emulsão polímero AE.

Fonte: Autoria própria.

3.6 Análise estatística

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração na flexão, módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo elástico (MOE), energia específica (EE) além dos testes físicos, absorção de água e estabilidade dimensional foram submetidos a análise de variância ANOVA ($p < 0,05$) através do software JMP Pro® 12.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados obtidos mediante os ensaios e testes realizados conforme a metodologia apresentada. Os resultados da Fase I e da Fase II estão apresentados em diferentes subseções. As discussões foram embasadas no conhecimento adquirido no levantamento bibliográfico que somados aos resultados obtidos fundamentam as conclusões do estudo.

4.1 Resultados compósitos curados em autoclave (CAC): Fase I

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas e físicas realizados em placas de fibrocimento curadas em autoclave (CAC), quais permitem uma análise quantitativa e comparação de desempenho das placas sem polímero (controle) com as placas que receberam tratamento com polímeros acrílico-estirenado (AE), acetato de vinila-etileno (VAE) e acrílico poli ácido (APA).

4.1.1 Ensaios de tração na flexão

Comparação das curvas médias de tensão vs. deformação obtidas durante os ensaios mecânicos podem ser encontradas na Figura 24. Como pode ser visto, os compósitos modificados com polímeros apresentaram maior deformação, comparado com o compósito sem modificação polimérica (controle). Resultados de MOR, LOP, MOE e EE estão apresentados na Tabela 10.

Figura 24 Curvas tensão vs. deformação específica – Cura autoclave.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 Propriedades mecânicas: MOR, LOP, EE e MOE (cura autoclave)*.

Propriedades mecânicas	Controle CAC	AE CAC	VAE CAC	APA CAC
MOR (MPa)	4,32 ab	4,71 a	3,58 ab	2,60 b
LOP (MPa)	4,22 a	4,43 a	2,72 ab	2,11 b
EE (J/m ²)	206 b	307 a	265 ab	220 b
MOE (GPa)	4,27 a	2,90 b	2,85 b	2,76 b

obs. Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

* Análise estatística realizada no software JMP Pro® 12 esta apresentada no Apêndice A.

Fibrocimento modificado com polímero acrílico estirenado (AE) apresentou maiores valores de MOR comparado entre os demais produtos estudados (Tabela 11). Os resultados atingidos com o produto sem adição de polímero (controle) são equivalentes aos resultados atingidos com o compósito modificado com o polímero VAE, com significância estatística ($p < 0.05$).

Compósito modificado com polímero acrílico estirenado (AE) apresentou valores de LOP estatisticamente equivalentes ($p < 0.05$) à formulação controle, sem adição de polímeros e modificado com polímero VAE. A modificação polimérica não impactou os resultados de LOP.

Fibrocimento modificado com o polímero acrílico-estirenado (AE) apresentou maior capacidade de absorção de energia durante os ensaios mecânicos, atingindo valor de 307 J/m^2 . Como esperado, o menor valor da EE foi atingido com o compósito sem adição de polímeros (controle).

Fibrocimento sem adição de polímeros apresentou maior MOE, logo maior rigidez (Tabela 11). Os demais compósitos são estatisticamente equivalentes de acordo com a análise de variância ($p < 0.05$). A modificação polimérica realizada nos compósitos curados em autoclave reduziu a rigidez dos compósitos.

A delaminação entre camadas percebida valida a proposta de realizar a moldagem do compósito em quatro camadas, pois caso contrário a delaminação não seria notada em escala laboratorial, podendo apresentar este problema num eventual teste em escala industrial.

Figura 25 Delaminação apresentada em fibrocimento após cura em autoclave modificado com polímeros APA.

Fonte: Autoria própria.

Compósito modificado com polímero acrílico estirenado atinge maior MOR, em aproximadamente $0,012 \text{ mm/mm}$ de deformação. Produto sem modificação polimérica atinge o MOR com deformação abaixo de $0,01 \text{ mm/mm}$, ou seja em regiões muito próximas.

Fibrocimento modificado com polímero acrílico poliácido (APA) apresentou menor absorção de energia (área abaixo do gráfico) e menor MOR muito provavelmente devido a delaminação apresentada após a cura em autoclave o que descarta o uso deste polímero para aplicação em compósitos de fibrocimento, Figura 25.

O Apêndice A apresenta os detalhes das avaliações estatísticas realizadas no software JUMPTM pro12, como valores médios, desvios-padrão e análises de variância dos resultados obtidos nos ensaio de tração na flexão dos compósitos de fibrocimento curados em autoclave.

Curvas tensão vs. deformação específica - individuais e médias

A Figura 26 apresenta as curvas individuais e médias obtidas nos ensaios mecânicos realizados nos compósitos sem adição de polímero (controle) e dos produtos modificados.

Figura 26 Curvas tensão vs. deformação específica (controle) CAC, 2. Curvas tensão vs. deformação específica (AE) CAC, 3. Curvas tensão vs. deformação específica (VAE) CAC, 4. Curvas tensão vs. deformação específica (APA) CAC.

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Caracterização física (ASTM C 9481-81)

Absorção de água (%w/w)

A Figura 27 apresenta e compara os resultados de absorção de água obtidos nos compósitos curados em autoclave com e sem modificação polimérica.

Figura 27 Resultados de absorção de água dos compósitos curados em autoclave - CAC.

Fonte: Autoria própria.

Menor resultado de absorção foi atingido com o produto modificado com o polímero acrílico-estirenado (AE) 32.3%, reduzindo a absorção em 25% comparado com o produto sem modificação polimérica. Os demais polímeros estudados não apresentaram redução de absorção de água.

Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Na Figura 28 estão apresentados os resultados da densidade aparente obtidos nos ensaios físicos realizados com o fibrocimento curado em autoclave.

Figura 28 Resultados densidade aparente dos compósitos curados em autoclave - CAC.

Fonte: Autoria própria.

A adição de polímero não apresentou aumento ou redução da densidade aparente dos compósitos cimentícios. Menor valor de densidade foi encontrado nas formulações modificadas com polímero VAE e APA, 1.1 g/cm^3 enquanto o maior valor

foi encontrado com o compósito modificado com o polímero acrílico estirenado 1.3 g/cm³.

Porosidade aparente (%v/v)

A Figura 29 apresenta e compara os resultados de porosidade obtidos nos compósitos curados em autoclave com e sem modificação polimérica.

Figura 29 Resultados porosidade aparente dos compósitos curados em autoclave - CAC.

Fonte: Autoria própria.

Compósito modificado com o polímero AE apresentou menor porosidade aparente 41.7%, significamente menor comparado com o controle 49.9%. Fato que contribui para redução da absorção de água das placas cimentícias.

4.2 Resultados compósitos curados ao ar (CA): Fase I

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas e físicas realizados placas de fibrocimento curadas ao ar (CA), quais permitem uma análise quantitativa e comparação de desempenho das placas sem polímero (controle) com as placas que receberam tratamento com polímeros acrílico-estirenado (AE) e acetato de vinila etileno (VAE).

4.2.1 Ensaios de tração na flexão

As curvas médias de tensão vs. deformação obtidas durante os ensaios mecânicos estão apresentadas na Figura 30. Compósitos modificados com polímeros apresentaram maior deformação, comparado com o compósito sem modificação polimérica (controle).

Fibrocimento sem tratamento polimérico atinge o MOR em $\sim 0.12\text{mm/mm}$ de deformação seguido de uma queda contínua da tensão até o final do ensaio com deformação em aproximadamente 0.16 mm/mm . Ambos produtos modificados com polímeros apresentam valores superiores de MOR e maior deformação, a tensão segue na região do MOR até o final do ensaio $\sim 0.225\text{ mm/mm}$, ou seja, final de curso dos cutelos do equipamento.

Figura 30 Curvas tensão vs. deformação específica – Cura ar.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 Propriedades mecânicas: MOR, LOP, EE e MOE (cura ao ar)*.

Propriedades mecânicas	Controle CA	AE CA	VAE CA
MOR (MPa)	4,42 b	6,46 a	7,12 a
LOP (MPa)	2,11 b	4,75 a	4,32 a
EE (kJ/m ²)	3,81 b	6,13 a	6,69 a
MOE (GPa)	6,09 b	7,20 ab	8,42 a

obs. Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

* Análise estatística realizada no software JMP Pro® 12 esta apresentada no Apêndice B.

O incremento no valor do MOR obtido nos compósitos curados ao ar e modificados com polímeros é superior ao atingido no fibrocimento curado em autoclave. Fibrocimento modificado com polímero VAE apresentou maiores resultados de MOR comparados ao compósito sem adição de polímeros, e estatisticamente equivalente ao polímero AE (Tabela 11).

Ambos compósitos que receberam modificação polimérica apresentaram valores de LOP equivalentes com significância estatística ($p < 0.05$). O incremento do valor de LOP em ambos os casos foi de aproximadamente 50%.

Compósitos modificados com polímeros aumentaram a capacidade de absorção de energia significativamente, cerca de 40% superior comparado com o produto sem tratamento polimérico. Compósito modificado com polímero AE atingiu o valor de 6,69 kJ/m², fibrocimento modificado com polímero VAE o valor de 6,13 kJ/m² com significância estatística de $p > 0.05$.

Maior MOE foi atingido com formulação modificada com polímero VAE de maior Tg, causando aumento da rigidez do compósito. Fibrocimento sem modificação polimérica apresentou menor valor de MOE 6,0 GPa.

A formação de microfissuras foi outra característica comparado com o produto sem modificação. Veja Figura 31, o corpo de prova controle apresentou algumas pequenas fissuras seguindo de uma maior abertura após MOR, seguido de declínio da tensão até o final do ensaio. Produtos modificados com polímeros, apresentaram múltiplas microfissuras, mostrando sua superior capacidade de absorção de energia.

Figura 31 Corpos de prova após ensaios mecânicos – Cura ar.

Fonte: Autoria própria.

O Apêndice B apresenta os detalhes das avaliações estatísticas realizadas no software JUMPTM pro12, como valores médios, desvios-padrão e análises de variância dos resultados obtidos nos ensaio de tração na flexão dos compósitos de fibrocimento curados ao ar. A Figura 32 mostra as curvas individuais e médias obtidas nos ensaios mecânicos realizados nos compósitos sem adição de polímero (controle) e dos compósitos modificados e curados ao ar.

Figura 32 Curvas tensão vs. deformação específica (controle) CA, 2. Curvas tensão vs. deformação específica (AE) CA, 3. Curvas tensão vs. deformação específica (VAE) CA.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Caracterização física (ASTM C 9481-81)

Absorção de água (%w/w)

A Figura 33 apresenta e compara os resultados de absorção de água obtidos nos compósitos curados ao ar com e sem modificação polimérica.

Figura 33 Resultados de absorção de água dos compósitos curados ao ar (CA).

Fonte: Autoria própria.

Menor resultado de absorção foi atingido com o produto modificado com o polímero acrílico estirenado (AE) 20.2%, reduzindo a absorção em ~28% comparado com o produto sem modificação polimérica. O polímero VAE não apresentou redução de absorção de água, comparado com o controle.

Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Figura 34 mostra os resultados da densidade aparente obtidos nos ensaios físicos realizados com o fibrocimento curado ao ar.

Figura 34 Resultados densidade aparente dos compósitos curados ao ar (CA).

Fonte: Autoria própria.

Assim como nos compósitos curados em autoclave, a adição de polímero AE apresentou um aumento no valor de densidade de ~7% o que deve ser considerado, pois poderá impactar em custos de frete do produto acabado. Menor valor de densidade foi encontrado nas formulações modificadas com polímero VAE enquanto

o maior valor foi encontrado com o compósito modificado com o polímero acrílico-estirenado (AE).

Porosidade aparente (%v/v)

A Figura 35 mostra e compara os resultados de porosidade obtidos nos compósitos curados ao ar com e sem modificação polimérica.

Figura 35 Resultados porosidade aparente dos compósitos curados ao ar (CA).

Fonte: Autoria própria.

Compósito modificado com o polímero AE apresentou menor porosidade aparente 31.7%, significamente menor comparado com o controle 41.0%. A redução na porosidade aparente, contribui para a redução da absorção de água.

4.3 Considerações parciais: Fase I

Independente do tipo de cura utilizada no preparo do fibrocimento a modificação polimérica mostrou-se eficiente no incremento das propriedades mecânicas e melhora do desempenho físico dos compósitos, estudados na primeira fase do projeto.

Nesta fase, pode-se concluir que:

1. Compósitos curados em autoclave (CAC)

Os compósitos modificados com polímero acrílico-estirenado (AE), apresentaram maiores valores de MOR, EE e deformação específica final comparado com produtos sem modificação, entretanto os valores de LOP parecem não terem sido

influenciados pela modificação polimérica, especialmente quando modificado pelos polímeros VAE e APA.

Quanto as propriedades físicas, os valores de densidade aparente não foram influenciados pela modificação polimérica, entretanto os valores de absorção de água foram reduzidos com a adição do polímero acrílico-estirenado (AE) e a porosidade aparente também reduzida, mostrando melhoras no desempenho físico do compósito, provavelmente devido ao preenchimento dos poros capilares (0,01 – 10 μm) do compósito com a formação de filme polimérico, como reportado por Feiteira et al (2013).

Polímero acrílico poliácido (APA) pouco contribuiu com as propriedades avaliadas, pois apresentou problema de delaminação após a etapa de cura em autoclave. Devido a este comportamento, o polímero APA não será considerado na continuidade deste trabalho.

2. Compósitos curados ao ar (CA)

Em compósitos curados ao ar, a modificação polimérica impactou no aumento dos valores de MOR, LOP, MOE e especialmente EE comparados com compósitos sem adição de polímero. Elevando de categoria 2 para 3 placas exteriores e 1 para 2 placas interiores de acordo com norma ABNT 15498.

O desempenho mecânico foi melhorado devido a interações do polímero com a matriz cimentícia, veja resultados de LOP, como mostrado por Knapen e Gemert (2015). Este fenômeno será estudado nas etapas complementares, Fase II, deste trabalho com a avaliação da microestrutura dos compósitos.

Polímero acetato vinila-etileno (VAE) contribuiu significativamente no aporte de propriedades mecânicas, porém nada ou pouco contribui com as propriedades físicas avaliadas como absorção de água ou redução da porosidade.

Quanto as propriedades físicas, as mesmas observações realizadas no processo de cura em autoclave se aplicam para o processo de cura ao ar, destaque para o desempenho do fibrocimento modificado com polímero acrílico estirenado (AE), qual contribuiu significativamente para a redução da absorção de água e porosidade do compósito.

Assim, para a continuidade do projeto, denominado Fase II a foi selecionado o polímero acrílico-estirenado (AE) para modificação de compósitos de fibrocimento curado ao ar. Os resultados estão apresentados na seções posteriores.

4.4 Resultados compósitos modificados com polímero acrílico-estirenado (AE):

Fase II

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas e físicas, antes e após ciclos de imersão e secagem, resultados de retração e perda de massa, resultados de TGA/DTG, calorimetria, porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia de varredura eletrônica (MEV) com detector de elétrons retroespalhados (EDS), qual permite uma avaliação da zona de interface entre fibra/matriz cimentícia realizada em corpos de provas antes e após o envelhecimento acelerado da placas de fibrocimento curadas ao ar (CAC), comparando o de desempenho das placas sem polímero (controle) com as placas que receberam tratamento com polímero acrílico-estirenado (AE). Também estão apresentados nesta seção as análises de infra-vermelho realizados na água residual da drenagem coletada durante a moldagem e espectros de referência do polímero AE puro (filme seco) e emulsionado.

4.3.1 Ensaios de tração na flexão: Fase II

Módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE), foram obtidos através dos ensaios de tração na flexão realizados nos corpos de prova de fibrocimento, modificados com polímero AE e sem modificação, antes e após os 200 ciclos de imersão e secagem (Tabela 12).

Comparação das curvas médias de tensão vs. deformação obtidas durante os ensaios mecânicos, antes e após os 200 ciclos de imersão e secagem, estão apresentados na Figura 36. Os ciclos de imersão e secagem aumentam o LOP devido aos poros preenchidos com os produtos de hidratação/carbonatação. A presença do polímero EA torna este processo mais efetivo.

Figura 36 Curvas tensão vs. deformação específica (antes e após ensaios de envelhecimento acelerado).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de flexão dos compósitos: MOR, LOP, EE e MOE (Fase II)*.

Propriedades mecânicas	Controle 28 d	Controle 200 ciclos	AE 28 d	AE 200 ciclos
MOR (MPa)	6,28 b	7,33 ab	6,18 b	8,46 a
LOP (MPa)	3,96 c	5,67 b	4,77 bc	7,59 a
EE (kJ/m ²)	4,52 a	2,59 b	4,66 a	2,89 b
MOE (GPa)	6,93 bc	11,89 a	5,67 c	7,63 b

obs. Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

* Análise estatística realizada no software JMP Pro® 12 esta apresentada no Apêndice C.

Como reportado em trabalhos anteriores (Tonoli et al. 2013), valores de MOR aumentaram após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Compósitos modificados com polímeros AE, depois dos 200 ciclos de imersão e secagem, aumentaram de 6.18 para 8.46 MPa, aproximadamente 37%, enquanto, compósitos que não receberam o tratamento polimérico, apresentaram acréscimo de 17% dos

resultados de MOR. Neste estudo os valores de MOR aumentaram porque os valores de LOP aumentaram (matriz melhorou).

Compósitos modificados com polímero AE, após os 200 ciclos de envelhecimento, apresentaram maiores resultados de LOP, de acordo com análise de variância ($p < 0.05$). Após os 200 ciclos de imersão e secagem os valores de LOP apresentam acréscimo de aproximadamente 50%, como reportado em trabalhos anteriores (TONOLI et al. 2016; URREA-CEFERINO et al. 2019)

Como esperado e reportado em estudos anteriores (TONOLI et al. 2016; URREA-CEFERINO et al. 2019), os valores de energia específica reduziram em aproximadamente 42% após os ciclos de envelhecimento em ambos casos, modificados ou não modificados com polímeros, Figura 37, e são estatisticamente equivalentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

MOE é a propriedade relacionada a rigidez do compósito, quanto maior o valor, mais rígida a placa de fibrocimento (CALLISTER; RETHWISH, 2012). Os valores de MOE apresentaram acréscimo após os ciclos de envelhecimento, inferido ao processo de mineralização das fibras celulósicas.

Neste trabalho, compósitos não modificados com polímeros apresentaram acréscimos dos valores de MOE em aproximadamente 75%, enquanto os compósitos modificados com polímero AE, apresentaram acréscimo de 35%, demonstrando a eficiência do tratamento polimérico na redução da fragilização das placas após os ciclos de envelhecimento acelerado, sem comprometer a resistência final da placa (MOR), Figura 38.

Figura 38 Gráfico MOR vs. MOE.

Fonte: Autoria própria.

O aumento da densidade aparente, coesão entre fibras e matriz cimentícia causada pelo tratamento polimérico explica as melhoras observadas no desempenho mecânico, inferido pela preservação das fibras e redução do processo de mineralização, qual provoca o enrijecimento das fibras celulósicas e consecutivamente a rigidez das placas.

Como observado na primeira fase deste estudo, corpo de prova preparado com o compósito modificado com polímero AE, apresentou microfissuras comparado com o produto sem modificação (Figura 39), comprovando a capacidade de absorção de energia durante os ensaios de tensão vs. deformação.

Figura 39 Corpos de provas* após ensaios mecânicos, modificado e sem modificação polimérica.

*Dimensões dos corpos de prova: 160 x 40 mm².

Fonte: Autoria própria.

Curvas tensão vs. deformação individuais, obtidas nos dez corpos de provas ensaiados, compósitos após o período de cura inicial (28 d) estão apresentadas na Figura 40 abaixo. Em ambos compósitos, o MOR foi atingido em aproximadamente 0.1 mm/mm e deformação final em ~0.2 mm/mm. Compósitos que receberam o tratamento polimérico na Fase II, onde a moldagem foi realizada numa única camada, apresentaram uma tendência em aumentar a resistência das placas e em suportar a carga aplicada, ver valores de MOR na Tabela 12.

Figura 40 Curvas tensão vs. deformação específica, controle (A); Curvas tensão vs. deformação específica modificadas com polímero AE (B).

Fonte: Autoria própria.

Curvas de tensão vs. deformação dos corpos de provas de fibrocimento com e sem modificação polimérica (polímero AE), realizados após os 200 ciclos de imersão e secagem estão apresentados na Figura 41. Placas de fibrocimento modificadas com polímero AE apresentaram valores de MOR de aproximadamente 13%, comparado com o controle (sem tratamento polimérico), atingindo o MOR em ~ 0.04 mm/mm.

Figura 41 Curvas tensão vs. deformação específica, após 200 ciclos de envelhecimento acelerado controle (A); Curvas tensão vs. deformação específica modificadas com polímero AE (B).

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Caracterização física (ASTM C 9481-81): Fase II

Resultados de absorção de água, densidade e porosidade aparente realizados em corpos de provas com e sem modificação polimérica (polímero AE), antes e após os ensaios de imersão e secagem, foram realizados de acordo com a norma ASTM C 9481-81 e estão apresentados nas seções posteriores.

Porosidade aparente (%v/v)

Quando o cimento é misturado à água, ocorrem reações químicas que resultam na formação de produtos de hidratação; as duas fases de silicato C_3S e C_2S formam géis de silicato de cálcio hidratado C-S-H (50-60%) e cristais de hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ (20-25%) como produtos de hidratação, além da etringita, resíduos menores de cimento em sua forma anidra e resíduos de água na pasta fresca, quais preenchem os espaços vazios. O gel C-S-H é amorfo e coloidal, contém poros de alguns nanômetros de tamanho, chamados de poros de gel é o principal componente da pasta de cimento. É o responsável pela resistência e microestrutura da pasta cimentícia. Depois que o grão de cimento é totalmente hidratado, o volume do gel C-S-H requer 60% mais espaço que o volume original do grão de cimento não hidratado e essa expansão se move para os poros capilares (ALIGIZAKI, 2004).

À medida que a hidratação prossegue, a quantidade e a distribuição dos poros capilares e de gel mudam consideravelmente. O volume dos poros capilares é reduzido pois são preenchidos com produtos de hidratação como o C-S-H, portlandita ($Ca(OH)_2$), etringita, monossulfoaluminato, etc. O volume dos poros de gel aumenta à medida que mais gel é formado. Portanto, há uma redução significativa na porosidade total (ALIGIZAKI, 2004; SCRIVENER et al. 2015).

Correia et al. (2014) reportam uma correlação entre os ciclos de envelhecimento e a redução dos valores das características físicas como porosidade aparente em compósitos reforçados com polpa vegetal sujeita a 50, 100 e 200 ciclos de envelhecimento acelerado, corroborando com os resultados encontrados neste presente estudo.

A Figura 42 apresenta e compara os resultados de porosidade aparente obtidos nos ensaios de propriedades físicas realizados em corpos de provas extraídos das placas de fibrocimento com e sem modificação polimérica (AE), antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado.

Figura 42 Porosidade aparente dos compósitos curados ao ar: Fase II*.

* obs. Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Neste estudo, maiores valores de porosidade aparente foram atingidos em placas de fibrocimento não modificadas após 28 dias de cura (39%). Após os 200 ciclos de envelhecimento, a porosidade aparente de placas não modificadas foi reduzida de 39% para 33%. Essa redução se deve ao preenchimento dos poros capilares com produtos de hidratação.

As placas de fibrocimento modificadas com polímero AE apresentaram valores estatisticamente equivalentes às placas não modificadas após os 200 ciclos, análises da ANOVA ($p > 0,05$), mostrando a capacidade do polímero em reduzir a porosidade total no estágio inicial, o que oferece uma enorme vantagem, especialmente quanto à redução de absorção de água neste estágio.

Absorção de água (%w/w)

Figura 43 apresenta e compara os resultados de absorção de água obtidos nos ensaios de propriedades físicas realizados em corpos de provas extraídos das placas de fibrocimento sem e com modificação polimérica (AE), antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado.

Figura 43 Absorção de água dos compósitos curados ao ar: Fase II*.

* obs. Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Maiores valores de absorção de água foram atingidos nas placas de fibrocimento sem modificação polimérica (27.5%). A modificação polimérica reduziu a absorção de água em aproximadamente 20%, no período inicial de cura (28 d). Resultados excelentes foram atingidos em compósitos modificados com polímero AE após 200 ciclos de imersão e secagem (11.9%), reduzindo em 50% quando comparados com compósitos sem modificação polimérica.

Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Figura 44 apresenta os valores de densidade das placas de fibrocimento modificadas com polímero (AE) e sem modificação (controle), antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado, obtidos através dos ensaios de propriedades físicas, de acordo com a norma ASTM C 9481-81.

Figura 44 Densidade aparente dos compósitos curados ao ar: Fase II*.

* obs. Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Maiores valores de densidade foram obtidos nas placas de fibrocimento modificadas com polímero AE. Os resultados mostram a eficiência do tratamento polimérico em aumentar a densidade e consecutivamente reduzir a porosidade do compósito, o que contribui significativamente para a redução da absorção de água.

O acréscimo dos valores de densidade aparente após os ciclos de envelhecimento é explicado pela precipitação de produtos da hidratação cimentícia nos poros capilares, o que reduz a absorção de água (Tonoli et al. 2016).

No entanto, em compósitos tratados com polímero AE, o incremento da densidade após os ciclos de envelhecimento acelerado pouco impactou na rigidez do material. Compósitos sem o tratamento polimérico apresentaram acréscimos nos resultados de MOE em aproximadamente 41% enquanto compósito tratado com o polímero de 25%. Em ambos casos o acréscimo da densidade foi de aproximadamente de apenas 5%, ou seja, mesmo incremento de densidade e diferentes acréscimos de MOE. Este fato comprova a eficiência do tratamento realizado na redução da fragilização das placas cimentícias, devido ao revestimento polimérico realizado na estrutura cimentícia, Figura 45.

Figura 45 MOE vs. Densidade aparente.

Fonte: Autoria própria.

4.3.3 Retração e perda de massa

Figura 46 apresenta os resultados de retração por secagem e perda de massa vs. tempo para os compósitos modificados e não modificados (controle) com o polímero acrílico-estirenado.

Figura 46 Retração vs. tempo: Controle x Polímero AE.

Fonte: Autoria própria.

O comprimento dos corpos de provas diminuíram em relação à condição inicial (90% saturado). As amostras modificadas com polímero AE apresentaram menor retração por secagem do que as placas de fibrocimento não modificadas. As placas modificadas com polímero AE são mais densas e compactas, o que melhora o contato entre as fibras e a matriz cimentícia e leva a uma estrutura coesa com menor retração por secagem.

Esta redução pode estar associada à menor absorção de água, pois quanto menos água for admitida pelas placas, menor será a retração após a secagem, melhorando a estabilidade dimensional.

Figura 47 Variação de massa vs. tempo: Controle x Polímero AE.

Fonte: Autoria própria.

Corpos de provas extraídos das placas controle, apresentaram maior perda de massa (~3.65%), quando comparadas com as amostras tratadas com polímero AE (~3.00%), redução de aproximadamente 17% Figura 47.

4.3.4 Calorimetria

Curvas do calor de hidratação do cimento Portland (CPV) na presença e ausência do polímero acrílico-estirenado (AE), estão apresentadas na Figura 58 abaixo. Compósito modificado com polímero acrílico-estirenado (AE) apresentou retardo de aproximadamente 2 h no pico de exotermia, Figura 48.

Figura 48 Evolução do calor de hidratação do cimento Portland (controle) e com polímero estireno-acrílico.

Fonte: Autoria própria.

Baueregger, Perello e Plank (2015) demonstraram que compósitos cimentícios modificados com polímero estireno-butadieno a 5% atrasaram o pico exotérmico do cimento em cerca de 10 h. O sequestro de íons cálcio pelo diácido presente no polímero diminui significativamente a formação de C-S-H, o principal produto da hidratação do cimento Portland e a precipitação da portlandita Ca(OH)_2 .

Como mencionado na parte introdutória deste trabalho, o teor de cálcio (Ca^{+2}) aumenta durante o processo de hidratação do cimento, atingindo seu pico no final da fase II, onde a precipitação de C-S-H e Ca(OH)_2 é maior. Assim, com o sequestro dos íons de cálcio da solução pelos grupos carboxílicos acaba atrasando o pico de exotermia do cimento, mesmo mecanismo inferido pelo uso dos polímeros acrílicos poli-ácidos (TIAN et al. 2013).

Polímero estireno-acrílico (EA) utilizado neste trabalho apresenta estabilidade quando combinado com cimento e pouco impacta no fluxo de calor liberado (exotermia) durante a hidratação do cimento, pois em seu processo produtivo empregam-se técnicas que previnem o sequestro dos íons de cálcio.

4.3.5 Porosimetria

A permeabilidade à água é altamente afetada pelos poros da região capilar. Conforme mostrado na Figura 49, as placas de fibrocimento modificadas com polímero AE reduziram a quantidade/tamanho dos poros na região capilar, otimizando a distribuição do tamanho dos poros e melhorando muito a compactação das placas, o que é uma das razões para a melhoria da entrada de água.

Figura 49 FC controle vs. FC polímero AE.

Fonte: Autoria própria.

O preenchimento dos poros capilares explica a redução da absorção de água e da porosidade aparente em compósitos modificados com os polímeros AE ou VAE. O polímero VAE apresenta menor redução dos poros na região capilar, comparado com o polímero AE, muito provável pela solubilidade do polímero PVOH (alcoól polivinílico), qual compõe o polímero VAE, incorporado no processo de secagem do material e possui uma alta compatibilidade com água, sendo assim facilmente removido durante a etapa de moldagem das placas cimentícias.

Pode-se questionar a necessidade de um polímero modificador da matriz cimentícia, enquanto um antiespumante também reduzirá o tamanho geral dos poros e aumentará a densidade das placas. Entretanto, um antiespumante tipicamente irá impactar na região dos poros do ar, influenciando negativamente a reologia pois antiespumantes normalmente aumentam o ponto de escoamento e consequentemente, a tensão de cisalhamento necessária para se espalhar, prejudicando a trabalhabilidade e pouco impactará a estrutura na região capilar (BAOGUO, HUIXIAN; 2013).

4.3.6 TGA/DTG

Resultados da TGA/DTG realizados em compósitos fibrocimento modificados com polímero acrílico-estirenado (AE) e sem modificação, estão apresentados na Figura 50.

Perda de massa na faixa de 90-200°C corresponde ao desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), etringita - trissulfoaluminato de cálcio hidratado

(AFt), monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). A perda de massa na faixa de 200-420°C corresponde aos produtos de hidratação do aluminato tricálcio (C_3A) e ferrita ou tetracálcioaluminoferrita C_4AF (RAMACHANDRAN et al. 2001; SHA et al., 1999).

Figura 50 TGA/DTG compostos com e sem modificação polimérica.

Fonte: Autoria própria.

A desidratação dos cristais de C-S-H acontece na faixa de 300°C, principal produto de hidratação do silicato de cálcio (SANTOS et al, 2015; JENNINGS et al. 2008; CHEN et al., 2006). A perda de massa referente a celulose pode ser notada na faixa de 295-370°C (BENTUR; MINDNESS, 2007).

A principal diferença entre os compósitos estudados está na região 320-370°C, no qual apresenta uma redução de massa (~5%) no compósito modificado com polímero acrílico-estirenado, queda atribuída a degradação do polímero, como demonstrado por Wen (1978), quando estudou degradação térmica de co-polimérios acrílicos-estirenados.

A perda de massa que ocorre na faixa de 600-780°C é correspondente a decomposição do $CaCO_3$, a mesma intensidade do pico da DTG encontrado entre os corpos de provas de fibrocimento sem o polímero e fibrocimento que recebeu o tratamento polimérico, sugere que não houve impacto na formação deste composto com o modificação polimérica (PANE et al., 2005).

4.3.7 Estudo da zona de interface fibra/matriz cimentícia: MEV e espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Imagens obtidas nas análises de MEV e com o uso do detector de elétrons retroespalhados (BSE) realizados nas superfície polida em compósitos de fibrocimento com e sem a modificação polimérica (polímero AE), após os 200 ciclos de envelhecimento, estão apresentadas na Figura 51 abaixo. Para o mapeamento atômico de espectrometria de raios X por dispersão de energia, foram atribuídos as seguintes cores: carbono (vermelho), sílica (azul) e cálcio (verde).

Figura 51 Imagens de elétrons retroespalhados realizados mapa atômico (inferior) de carbono (vermelho), sílica (azul), cálcio (verde) dos compósitos com superfície polida; fibrocimento em tratamento polimérico (A,C); Fibrocimento tratado com polímero acrílico-estirenado (B,D), após 200 ciclos de imersão e secagem.

Fonte: Autoria própria.

Pode-se notar alteração na zona de transição da matriz cimentícia nos compósitos de fibrocimento que não receberam o tratamento polimérico. Retração da fibra de celulose e o desprendimento da matriz cimentícia, bem como reprecipitação

dos produtos de hidratação do cimento nos compósitos de fibrocimento não tratados com polímero foi observado (Figura 64 a) setas, conforme inferido por Tonoli et al. 2016.

4.3.8 Caracterização da água coletada durante a moldagem (infra-vermelho)

Espectros de infra-vermelho obtidos através das análises realizadas no filme polimérico AE (seco), emulsão AE, água de drenagem e água deionizada estão apresentados na Figura 52.

Figura 52 Espectro Infra-vermelho.

Fonte: Autoria própria.

O pico na região de intensidade 3000 cm^{-1} é referente aos grupos alcanos, mais especificamente devido aos movimentos de deformação axial (estiramento) da ligação C-H e podem ser identificados nos espectros do polímero seco (mais intenso) e do polímero emulsionado com menor intensidade; os picos na região de intensidade $1450 - 1375\text{ cm}^{-1}$ são referentes aos movimentos de deformação angular (flexão) da ligação C-H. O pico referente ao anel aromático presente no polímero AE aparece na região de 1630 cm^{-1} , devido aos movimentos de extensão da ligação C=C, e aparece com grande intensidade no polímero seco e menor intensidade do polímero emulsionado em água (PAVIA, 1990).

Os espectros referentes a água de drenagem e água deionizada são idênticos, o que sugere que a retenção do polímero foi eficiente durante a moldagem das placas cimentícias em escala laboratorial. Os principais picos encontrados no espectro infravermelho da água são: deformação axial simétrica da ligação O-H em 3652 cm^{-1} , deformação axial assimétrica da ligação O-H em 3756 cm^{-1} e deformação angular simétrica no plano OH em 1596 cm^{-1} .

Assim, pode-se concluir que se houver polímero presente na água de drenagem coletada durante a etapa de moldagem das placas cimentícias, a quantidade é muito pequena e está fora do limite de detecção das análises do infravermelho.

4.5 Comentários adicionais: Fase II

O polímero acrílico estirenado (AE), utilizado na Fase II do projeto, confirmou as melhoras no desempenho mecânico e físico observadas na Fase I, devido ao preenchimento dos poros da matriz cimentícia na região dos poros capilares, o que reduziu significativamente a admissão de água.

Ensaio de envelhecimento acelerado sugerem que o tratamento polimérico preserva a fibra celulósica do processo de degradação, evitando o depósito de produtos da hidratação do cimento na parede da fibra, conhecido como mineralização e causa o enrijecimento da fibra, além de evitar a retração da fibra e posterior deslocamento da matriz cimentícia.

Os compósitos de fibrocimento tratados com o polímero acrílico estirenado (AE) apresentaram uma zona de transição de interface mais densa entre fibra/cimento, melhorando a aderência da interface cimento/fibra, o que contribui para a durabilidade do compósito.

As constatações sobre a reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento na parede da fibra de celulose explica o incremento dos valores de densidade aparente e redução da porosidade aparente, após os ciclos de envelhecimento acelerado, Figura 53.

Figura 53 LOP vs. Porosidade aparente (A) ; MOE vs. densidade aparente (B).

Fonte: Autoria própria.

Contudo, compósitos que receberam o tratamento polimérico apresentaram menores valores de porosidade aparente após 28 dias, no mesmo nível dos compósitos que não receberam o tratamento após os 200 ciclos de envelhecimento, o que contribuiu para a redução da absorção no período inicial de cura.

Ensaio de TGA/DTG, sugerem que não houveram impactos na formação de produtos de hidratação do cimento. Diferenças de perda de massa em ambas curvas, controle e produtos que receberam tratamento polimérico (AE), foram observadas apenas na região de 320-370°C, devido a degradação térmica do polímero. Assim, a adição do polímero não causou impactos nas reações de hidratação do cimento.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o desempenho mecânico e o físico das placas de fibrocimento são diretamente influenciadas pelo tipo de polímero utilizado na modificação da matriz cimentícia, em razão do preenchimento dos poros da matriz cimentícia na região dos poros capilares (0,01 - 10 μm), o que modificou a microestrutura através da densificação da matriz e reduziu a absorção de água em 50% após os ciclos de imersão e secagem. O tratamento polimérico também reduziu os valores de MOE em 40% e a retração dos compósitos em 15%, melhorando o desempenho mecânico e estabilidade dimensional, graças à preservação da celulose e à redução da incidência dos mecanismos de degradação da fibra. Em seguida, seguem as conclusões específicas das Fases I e II.

Desempenho mecânico dos compósitos (Fase I):

Cura em autoclave: Os compósitos cimentícios modificados com polímero acrílico-estirenado (AE) e acetato de vinila-etileno (VAE) apresentaram desempenho mecânico superior aos polímeros modificados com polímero acrílico poliácido (APA), devido ao problema de delaminação apresentado neste polímero quando curado em autoclave.

Cura ao ar: Placas planas modificadas com polímeros AE e VAE apresentaram melhoras significativas nas propriedades avaliadas, especialmente tenacidade (EE) e MOR, elevando a classificação do produto de acordo com norma ABNT 15498 de categoria 2 para 3 placas exteriores e 1 para 2 placas interiores.

Desempenho físico dos compósitos (Fase I):

Cura autoclave: polímero acrílico-estirenado (AE) apresentou menores resultados de absorção de água, comparado com polímero de outras naturezas químicas estudadas. Outra observação é referente aos valores de porosidade aparente apresentados quando utilizando polímero AE ~42%v/v enquanto outros polímeros utilizados (VAE e APA) apresentaram valores próximos ao controle ~50% v/v.

Cura ao ar: Placas de fibrocimento modificadas com polímero acetado de vinila-etileno (VAE) apresentaram valores de absorção de água similares as placas controles (sem polímero). Por outro lado, placas tratadas com o polímero acrílico-

estirenado (AE) apresentaram menores valores de absorção de água (~30%) comparado com polímero VAE. Este fato é explicado pela dificuldade de retenção do polímero VAE na matriz cimentícia durante o processo de moldagem, muito provavelmente pela solubilidade do polímero PVOH (alcoól polivinílico), qual compõe o polímero VAE, incorporado no processo de secagem do material e possui alta compatibilidade com água, contribuindo assim para a remoção durante a moldagem das placas cimentícias.

O polímero AE, apresentou maior capacidade de redução dos poros da matriz cimentícia (região dos poros capilares) o que reduz significativamente a admissão de água. Isso se dá devido a capacidade de retenção e compatibilidade com o compósito durante o processo de moldagem das placas e consecutivamente o tamponamento dos poros. Outro ponto a se considerar é a natureza hidrofóbica do polímero AE, pois possui grupos estirenos na cadeia polimérica.

Estabilidade dimensional e durabilidade: placas de fibrocimento curada ao ar (Fase II):

Cura ao ar: Os resultados obtidos neste trabalho confirmam que a modificação polimérica realizada em placas de fibrocimento melhoram a interface de adesão entre matriz cimentícia e fibra, aprimorando a microestrutura cimentícia através da redução da porosidade aparente, o que leva à densificação da matriz, reduz a admissão de água e melhora a estabilidade dimensional.

O tratamento com polímeros contribuiu para redução da rigidez das placas (MOE) após os ciclos de envelhecimento acelerado, sem reduzir a resistência mecânica (MOR), atendendo uma das propriedades desejadas pelos produtores de compósitos cimentícios modificados com fibras, a redução da fragilização das placas planas de fibrocimento ao longo do tempo.

Finalmente, testes de envelhecimento acelerado evidenciam que o tratamento polimérico preserva a fibra celulósica do processo de mineralização e mantém a fibra aderida à matriz cimentícia, proporcionando uma zona de transição de interface entre fibra e cimento densa e coesa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo possibilitou o conhecimento aprofundado da modificação polimérica empregada em compósitos de fibrocimento e seus impactos no envelhecimento acelerado do material, bem como na zona de interface entre fibra e matriz cimentícia. No entanto, aspectos de processo de produção não foram considerados e adição polimérica poderá influenciar, por exemplo a floculação da pasta cimentícia, além dos aspectos econômicos.

Os trabalhos sugeridos a partir deste estudo:

- Estudo do impacto no processo de produção Hatschek devido a adição polimérica na pasta cimentícia como: floculação, propensão e geração de espuma, formação da micropelícula, caracterização da água de processo, entre outras.
- Estudo de diferentes dosagens de polímero acrílico estirenado e seus impactos nas propriedades mecânicas e físicas das placas cimentícias.
- Estudo da redução do teor de fibra sintética em fibrocimento modificado com polímero acrílico-estirenado.
- Estudo de envelhecimento real das placas cimentícias modificadas com polímeros AE

7 REFERÊNCIAS

- AGOPYAN, V. SAVASTANO, H.J. JOHN, V.M. CINCOTTO, M.A. Developments on vegetable fibre–cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement & concrete composites**, v.27, p.527-536, 2005.
- AKER, S. Cracking in fibre cement products. In: IIBCC CONFERENCE, 2006, São Paulo, Brazil.
- AKERS, Stephen A.S. Necessity is the mother of invention. In: CONCRETE SOLUTIONS CONFERENCE, 2009, Sidney, Australia.
- AKERS, Stephen A.S. Fiber cement Industry: a critical review of conversion from asbestos cement to new technology including marketing trends. In: IIBCC CONFERENCE, 2014, China.
- AKHAVAN, A. CATCHMARK, J. RAJABIPOUR, F. Ductility enhancement of autoclaved cellulose fiber reinforced cement boards manufactured using a laboratory method simulating the Hatschek process, **Construction and building materials**, v.135, p.251-259, 2017.
- AL-AKHRAS, N.M. ABU-ALFOUL, B.A. Effect of wheat straw ash on mechanical properties of autoclaved mortar. **Cement and concrete research**, v.32, p. 859-863, 2002.
- 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.
- ALIGIZAKI, K. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements. 1st Edition. London: CRC Press, 2004.
- ALMEIDA, A.E.F.S. TONOLI, G.H.D. SANTOS, S.F. SAVASTANO, H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p, 49–58, 2013.
- ARDANUY, M. CLARAMUNT, J. FILHO, R.D.T. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and building materials**, v. 79, p. 115-128, 2015.
- BAUEREGER, S. PERELLO, M. PLANK, J. Influence of carboxylated styrenebutadiene latex copolymer on Portland cement hydration. **Cement and Concrete Composites**, v.63 p. 42-50, 2015.
- BAO GUO, M.A. HUIXIAN, W. Rheological Properties of Self-compacting Concrete Paste Containing Chemical Admixtures. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**, p. 291-297, 2013.
- BENTUR, A.; MINDESS, S. Fibre reinforced cementitious composites. Second edition. Elsevier applied science, London and New York, 2007.

BEZERRA, E.M. JOAQUIM, A.P. SAVASTANO H.J. Some properties of fiber-cement composites with selected fibers. Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social Brasil-NOCMAT. Pirassununga, SP, Brasil, 2004.

BIKIARIS, D. PRINOS, J. PANAYIOTOU, C. Effect of methyl methacrylate-butadienestyrene copolymer on the thermooxidation and biodegradation of LDPE/plasticized starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v.58, p.215-228, 2017.

BULLARD, J.W. JENNINGS, H.M. LIVINGSTON, R.A. NONAT, A. SCHERER, G.W. SCHWEITZER, J.S. SCRIVENER, K.L. THOMAS, J.J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and concrete research**, v. 41, p. 1209-1223, 2011.

CANOVAS, M.F. SELVA, N.H. KAWICHE G.M. New economical solutions for improvement of durability of Portland cement mortars reinforced with sisal fibres. **Materials and structures**, v.25, p.417-422, 1992.

CALLISTER, D. W. RETHWISH G.D. Materials Science and Engineering: an introduction, 8th ed., Jonh Wiley & Sons Inc., chapter 6, p. 157, 2012.

CARRASCO, L.F. CLARAMUNT, J. ARDANUY, M. Autoclaved cellulose fibre reinforced cement: Effects of silica fume. **Construction and building materials**, v. 66, p. 138-145, 2014.

CHEN, J.J.; THOMAS, J.J.; JENNINGS, H.M. Decalcification shrinkage of cement paste. **Cement and concrete research**, v.36, p. 801-809, 2006.

CHEN X., WU S. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 38, p.804–812, 2013

CHUNG, D.D.L. Review use of polymers for cement-based structural materials. **Journal of materials science**, v. 39, p.2973-2978, 2004.

CINCOTTO, M.A. – Disciplina PCC 5042 “Ciência dos materiais aplicada aos ligantes inorgânicos”. Departamento de Engenharia de Construção Civil, POLI/USP, 2018.

CLARAMUNT, J. CARRASCO, L.J.F. VENTURA, H. ARDANUY, M. Natural fiber nonwoven reinforced cement composites as sustainable materials for building envelopes. **Construction and Building Materials** Vol.115, p.230, July, 2016.

COOKE, A.M. Durability of autoclaved cellulose fiber cement composites. In: INORGANIC-BONDED WOOD AND FIBER CONFERENCE, n. 7th, Idaho, USA, 2000.

COOKE. A.M., AKERS, S.A.S. The effect of aluminous additives on the properties of Autoclaved cellulose fibre cement. In: INTERNATIONAL INORGANIC-BONDED FIBER COMPOSITES CONFERENCE, n. 11th, Madrid, Spain 2008.

CORREIA, V.C. SANTOS, S.F. SAVASTANO, H.J. Vegetable fiber as reinforcing elements for cement based composite in housing applications – a Brazilian experience. **MATEC Web of Conferences**, 149, 01007, 2018.

CORREIA, V.C. SANTOS, S.F. TEIXEIRA, R.S. SAVASTANO, H.J. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**, v. 160, p.376–384, 2018.

COUTTS, R.S.P. KIGHTLY, P. Bonding in wood fibre-cement composites. **Journal of materials science**, v.19, p.3355-3359, 1984.

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

EUROPEAN STANDARD. **EN 494**: fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing – products specification and test methods. British Standards Institution, London, UK, 1994.

FAZENDA, M.R. Tintas ciências e tecnologia. In: FAZENDA M.R.; FILHO C.T. **Resinas acrílicas e emulsões vinílicas e acrílicas**. São Paulo: BUCHER, 2009. Cap. 4 p. 194-230.

FEITEIRA, J. CUSTÓDIO, J. RIBEIRO, M.S.S. Review and discussion of polymer action on alkali–silica reaction. **Materials and Structures**, v. 46, p. 1415-1427, 2013.

FEITEIRA, J. RIBEIRO, M.S. Polymer action on alkali–silica reaction in cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 97-105, 2013.

FIGUEIREDO, A.D. Concreto com fibras de aço. **Boletim técnico da Escola Politécnica da USP**, v.260, p.68, 2000.

GALLUCCI, E. MATHUR, P. SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**, v.40, p.4-13, 2010.

HADJ-HAMOU, A.S. HABI, A. DJADOUN, S. Thermal and FTIR analysis of the miscibility and phase behaviour of poly (isobutyl methacrylate-co-4-vinylpyridine)/poly (styrene-co-acrylic acid) systems. **Thermochimica Acta**, v. 497, p. 117-123, 2010.

HELENE, PAULO R. L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. São Paulo, 1993. Tese (Livre docência). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

Horst, G.G. Extrusion of FRC products: technology and practical aspects. In: INORGANIC-BONDED WOOD AND FIBER COMPOSITES MATERIALS CONFERENCE, 2002, Sun Valley, Idaho, USA, 8, 36–46.

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

JENNINGS, H.M. et al. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties. **J advance concrete technology**, v. 6(4), p. 5-29, 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 research**, v. 9, p. 501-506, 1979.

JUILLAND, P. GALLUCCI, E. Flatt, R. Scrivener, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and concrete research**, v. 40, p. 831-844, 2010.

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

KIOHARA, P.K. **Estudo da interface cristotila-cimento Portland em compósitos de fibro-cimento por métodos óptico-eletrônicos**. Tese (Doutorado) – Escola politécnica, Universidade de São Paulo, 1991. 124p.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modelling: a review of recent developments and future directions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, p.1637-1659, 1996.

KNAPEN, E. GEMERT, D.V. Polymer film formation in cement mortars modified with water-soluble polymers. **Cement & concrete composites**, v. 58, p.23-28, 2015.

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

LARBI, J.A. BIJEN, J.M. Interaction of polymers with Portland cement during hydration: A study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems. **Cement and concrete research**, v. 20, p. 139-147, 1990.

LIU, J. XU, C. ZHU, X. WANG, L. Modification of High Performances of Polymer Cement Concrete. **Journal of Wuhan University of Technology**. V.18, p.61-64, 2003.

LOTHENBACH, B. SCRIVENER, K. HOOTON, R. Supplementary cementitious materials. **Cement and concrete research**, v.414, pg. 1244-1256, 2011.

LUONG, T.T. HA, T.P. TRAN, L.D. DO, M.H. MAI, T.T. PHAM, N.H. PHAN, H.B.T. PHAM, G.H.T. HOANG, N.M.T. NGUYEN, Q.T. NGUYEN, P.X. Design of carboxylated Fe₃O₄/poly(styrene-co-acrylic acid) ferrofluids with highly efficient magnetic heating effect. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.384, p.23– 30, 2011.

LU, Z. KONG, X. ZHANG, C. XING, F. Cai, Y. JIANG, L. ZHANG, Y. DONG, B. Effect of surface modification of colloidal particles in polymer latexes on cement hydration. **Construction and Building Materials**, v.155, p.1147–1157, 2017.

MAC VICAR, R. MATUANA L.M. BALATINECZ, J.J. Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement & concrete composites**, v.21, p.189-196, 1999.

MATSUSHITA, F. AONO, Y. SHIBATA S. Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite-based material. **Cement and concrete research**, v.34, p.1251-1257, 2004.

MATSUSHITA, F. AONO, Y. SHIBATA S. Carbonation degree of autoclaved aerated concrete. **Cement and concrete research**, v.30, p.1741-1745, 2000.

MEJIA, J.E., BARBIRATO, G.H.A., FIORELLI, J., SAVASTANO, H.J., CENSORI, J., BULHÕES, C., BASSO, G.M., OVIEDO, M.A. Evaluation of fibre-cement composites reinforced with experimental polypropylene fibre In: INTERNATIONAL INORGANIC-BONDED FIBER COMPOSITES CONFERENCE, Fuzhou, China, 2016.

MENG, B. Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters. **Materials and Structures**, v. 27, p. 125-134, 1994.

MERTA, I. TSCHEGG, E.K. Fracture energy of natural fibre reinforced concrete. **Construction and building materials**, v. 40, p. 991-997, 2013.

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

MONTESINOS-GÓMEZ, R. REYNOSO, R. RODRÍGUEZ-GÓMEZ, F. REYES-MERCADO, Y. VÁZQUEZ, F. Latex film performance of styrene-acrylic particles functionalized with acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, issue 1, 2009.

MORIN, V. MOEVUS, M. DUBOIS-BRUGGER, I. GARTNER, E. Effect of polymer modification of the paste–aggregate interface on the mechanical properties of concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 459-466, 2011.

OHAMA, Y. Polymer-based admixtures. **Cement & concrete composites**, v. 20, p.189-212, 1998.

PAVIA, Lampmann. Organic Laboratory Techniques, 3 ed. Editora Elsevier. 1990

PELED, A. SHAH, S.P. Processing effects in cementitious composites. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 15, n.2, p.192-199, 2003.

PANE, W. HANSEN, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, **Cem. Concr. Res.** 35 (2005) 1155–1164.

PIZZOL, V.D. et al. Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals engineering**, v.59, p. 101-106, 2014.

PLANK, J. PERELLO, M. BAUEREGER, S. On the role of colloidal crystal-like domains in the film forming process of a carboxylated styrene-butadiene latex copolymer. **Process in Organic Coatings**, v.77, p. 685-690, 2014.

RAMACHANDRAN, V.S.; BEANDOUIN, J.J. Handbook of Analytical techniques in concrete science and technology, Willian Andrew Publishing/Noyes, 2001.

RAMLI, M. TABASSI, A.A. Effects of polymer modification on the permeability of cement mortars under different curing conditions: A correlational study that includes pore distributions, water absorption and compressive strength. **Construction and building materials**, v.28, p. 561-570, 2012.

RILEM 49 tfr: testing method for fibre reinforced cement based composites. **Matériux et Construction**, Paris, v.17, n.102, p.441-459, 1984.

ROSTAMI, V. SHAO, Y. BOYD, A.J. HE, Z. Microstructure of cement paste subject to early carbnation curing. **Cement and concrete research**, v. 42, p.186-193, 2012.

SANTOS, S.F. et al. Supercritical carbonation treatment on extruded fibre-cement reinforced with vegetable fibres. **Cement & concrete composites**, v. 56, p. 84-94, 2015.

SATYANARAYANA, K.G. ARIZAGA, G.G.C. WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulose fibers – an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SAVASTANO, H.J. SANTOS, S.F. RADONJIC, M. SOBOYEJO, W.O. Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites. **Cement & concrete composites**, v. 31, p. 232-243, 2009.

SAVASTANO, H.J. WARDEN, P.G. COUTTS, R.S.P. Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices. **Cement & concrete composites**, v. 25, p.311-319, 2003.

SCRIVENER, K. JUILLAND, P. MONTEIRO P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.78, p.38–56, 2015.

SHA, W.; O'NEILL, E.A.; GUO, Z. Differential scanning calorimetry study of ordinary portland cement. **Cement and concrete research.**, v.78, p. 38-56, 2015.

TAYLOR, H.FW. **Cement Chemistry**, Ed.2, Thomas Telford, Londres, 1997.

TEIXEIRA, R.S. **Efeito das fibras curaurá e de polipropileno no desempenho de compósitos cimentícios produzidos por extrusão**. 2015. 149 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

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, 2003.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 2009. 128 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

TONOLI, G.H.D. BELGACEM, M.N. SIQUEIRA G. BRAS, J. SAVASTANO H.J. LAHR F.A.R. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibres. **Cement & concrete composites**, v.37, p.68-75, 2013.

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

TONOLI, G.H.D. SANTOS, S.F. TEIXEIRA, R.S. PEREIRA-DA-SILVA, M.A. ROCCO LAHR, F.A. PESCATORI SILVA, F.H. SAVASTANO, H. Jr. Effects of eucalyptus pulp refining on the performance and durability of fibre-cement composites. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 25(3), p. 400–409, 2013.

TONOLI, G.H.D. SAVASTANO, H.J. FUENTE, E. NEGRO, C. BLANCO, A. LAHR, F.A.R. Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. **Industrial Crops and Products**, v.31, p. 225-232, 2010.

TIAN, Y. JIN, X, JIN, N, ZHAO, R. LI, Z. MA, H. Research on the microstructure formation of polyacrylate latex modified mortars. **Construction and building materials**, v.47, p. 1381-1394, 2013.

URREA-CEFERINO, G.E. PANESAR, D.K. SAVASTANO, H. Adjusting curing parameters for innovative and durable vegetable fibrecement Composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 121–133, 2019.

WEINSTEIN, B. Treated cellulosic fibers and absorbent articles made from them. European Patent Application EP 2 206 523 A1. Rohm and Haas Company, PA. 2009.

WEN, W.Y. Thermal analysis of styrene-alkyl methacrylate polymers II. Thermogravimetric kinetics. **Journal of applied polymer science**, v. 22, p. 2285-2293, 1978.

ZHANG, B. TAN, H. MA, B. CHEN, F. LV, Z. LI, X. Preparation of fine-grinded cement in cement-based material. **Construction and Building Materials**, p. 34-41, 2017.

APÊNDICE A

Valores médios, desvios-padrão e análise de variância das propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de flexão realizados na Fase I – cura em autoclave (CAC). Compósitos testados após 28 dias de cura.

MOR: Módulo de ruptura (CAC)

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados MOR (CAC).

Level	Mean
AE-CAC	A 4.7180000
Controle-CAC	A B 4.3240000
VAE-CAC	A B 3.5780000
APA-CAC	B 2.6000000

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados MOR (CAC).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CAC	5	4.71800	1.08461	0.48505	3.3713	6.0647
APA-CAC	5	2.60000	0.57219	0.25589	1.8895	3.3105
Controle-CAC	5	4.32400	1.57603	0.70482	2.3671	6.2809
VAE-CAC	5	3.57800	0.64360	0.28783	2.7789	4.3771

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância dos resultados MOR (CAC).

Source	DF	Sum of		F Ratio	Prob > F
		Squares	Mean Square		
id.	3	13.032420	4.34414	3.9475	0.0277*
Error	16	17.607480	1.10047		
C. Total	19	30.639900			

Fonte: Autoria própria.

LOP: Limite de proporcionalidade (CAC)

Limite de proporcionalidade (CAC).

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados LOP (CAC).

Level	Mean
AE-CAC	4.4320000
Controle-CAC	4.2160000
VAE-CAC	2.7240000
APA-CAC	2.1180000

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados LOP (CAC).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CAC	5	4.43200	1.11269	0.49761	3.0504	5.8136
APA-CAC	5	2.11800	0.68795	0.30766	1.2638	2.9722
Controle-CAC	5	4.21600	1.54859	0.69255	2.2932	6.1388
VAE-CAC	5	2.72400	0.42211	0.18877	2.1999	3.2481

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados LOP (CAC).

Source	DF	Sum of		F Ratio	Prob > F
		Squares	Mean Square		
id.	3	19.141775	6.38059	5.9525	0.0063*
Error	16	17.150600	1.07191		
C. Total	19	36.292375			

Fonte: Autoria própria.

EE: Energia específica (CAC)

Energia específica (CAC).

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados EE (CAC).

Level	Mean
AE-CAC	A 307.40000
VAE-CAC	A B 265.00000
APA-CAC	B 219.80000
Controle-CAC	B 206.50000

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados EE (CAC).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CAC	5	307.400	25.8128	11.544	275.35	339.45
APA-CAC	5	219.800	54.5820	24.410	152.03	287.57
Controle-CAC	4	206.500	55.1513	27.576	118.74	294.26
VAE-CAC	4	265.000	46.6548	23.327	190.76	339.24

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados EE (CAC).

Source	DF	Sum of		F Ratio	Prob > F
		Squares	Mean Square		
id.	3	29476.111	9825.37	4.5492	0.0200*
Error	14	30237.000	2159.79		
C. Total	17	59713.111			

Fonte: Autoria própria.

MOE: Módulo de elasticidade (CAC)

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados MOE (CAC).

Level	Mean
Controle-CAC A	4275.2500
AE-CAC B	2901.6000
VAE-CAC B	2846.7500
APA-CAC B	2676.2000

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados MOE (CAC).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CAC	5	2901.60	523.030	233.91	2252.2	3551.0
APA-CAC	5	2676.20	289.683	129.55	2316.5	3035.9
Controle-CAC	4	4275.25	903.385	451.69	2837.8	5712.7
VAE-CAC	4	2846.75	780.774	390.39	1604.4	4089.1

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados MOE (CAC).

Source	DF	Sum of		F Ratio	Prob > F
		Squares	Mean Square		
id.	3	6857741	2285914	5.6076	0.0097*
Error	14	5707043	407646		
C. Total	17	12564785			

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B

Valores médios, desvios-padrão e análise de variância das propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de flexão realizados na Fase I – cura ar ar (CA). Compósitos testados após 28 dias de cura.

MOR: Módulo de ruptura (CA)

Média dos resultados MOR (CA).

Level	Mean
VAE-CA	7.1200000
AE-CA	6.4600000
Controle-CA	4.4233333

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados MOR (CA).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CA	5	6.46000	0.68085	0.30448	5.6146	7.3054
Controle-CA	3	4.42333	0.99521	0.57458	1.9511	6.8956
VAE-CA	5	7.12000	1.14055	0.51007	5.7038	8.5362

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados MOR (CA).

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
id.	2	14.014641	7.00732	7.7528	0.0093*
Error	10	9.038467	0.90385		
C. Total	12	23.053108			

Fonte: Autoria própria.

LOP: Limite de proporcionalidade (CA)

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados LOP (CA).

Level		Mean
AE-CA	A	4.7540000
VAE-CA	A	4.3280000
Controle-CA	B	2.1100000

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados LOP (CA).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CA	5	4.75400	0.625564	0.27976	3.9773	5.5307
Controle-CA	3	2.11000	0.446766	0.25794	1.0002	3.2198
VAE-CA	5	4.32800	0.721367	0.32261	3.4323	5.2237

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados LOP (CA).

Source	DF	Sum of		F Ratio	Prob > F
		Squares	Mean Square		
id.	2	14.091600	7.04580	17.4142	0.0006*
Error	10	4.046000	0.40460		
C. Total	12	18.137600			

Fonte: Autoria própria.

EE: Energia específica (CA)

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados EE (CA).

Level		Mean
VAE-CA	A	6695.8000
AE-CA	A	6133.6000
Controle-CA	B	3812.0000

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados EE (CA).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CA	5	6133.60	893.53	399.60	5024.1	7243.1
Controle-CA	5	3812.00	1140.21	509.92	2396.2	5227.8
VAE-CA	5	6695.80	1235.78	552.66	5161.4	8230.2

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados EE (CA).

Source	DF	Sum of		F Ratio	Prob > F
		Squares	Mean Square		
id.	2	23370330	11685165	9.6688	0.0032*
Error	12	14502494	1208541.2		
C. Total	14	37872824			

Fonte: Autoria própria.

MOE: Módulo de elasticidade (CA)

Módulo de elasticidade (CA).

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados MOE (CA).

Level		Mean
VAE-CA	A	8424.6667
AE-CA	A B	7202.0000
Controle-CA	B	6093.0000

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes (p<0.05).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados MOE (CA).

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AE-CA	5	7202.00	1052.62	470.75	5895.0	8509
Controle-CA	3	6093.00	657.66	379.70	4459.3	7727
VAE-CA	3	8424.67	796.80	460.03	6445.3	10404

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados MOE (CA).

Source	DF	Sum of		F Ratio	Prob > F
		Squares	Mean Square		
id.	2	8163813	4081907	4.9727	0.0395*
Error	8	6566861	820858		
C. Total	10	14730674			

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C

Valores médios, desvios-padrão e análise de variância das propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de flexão realizados na Fase II – cura ar ar (CA). Compósitos modificados com polímero acrílico-estirenado (AE) testados aos 28 dias de cura e após 200 ciclos de imersão e secagem.

MOR: Módulo de ruptura (Fase II)

Módulo de ruptura (200 ciclos).

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados MOR (200 ciclos).

Connecting Letters Report

Level		Mean
EA 200 ciclos	A	8.4680193
Controle 200 ciclos	A B	7.3322024
Controle 28d	B	6.2823922
EA 28d	B	6.1887139

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados MOR (200 ciclos).

Means and Std Deviations						
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err Mean	Lower 95%	Upper 95%
Controle 200 ciclos	10	7.3322024	1.3932369	0.4405802	6.3355408	8.3288641
Controle 28d	10	6.2823922	0.7701049	0.2435286	5.7314923	6.8332921
EA 200 ciclos	10	8.4680193	1.5598458	0.4932666	7.3521729	9.5838658
EA 28d	10	6.1887139	1.355833	0.428752	5.2188094	7.1586184

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados MOR (200 ciclos).

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
id	3	34.201806	11.4006	6.7007	0.0010*
Error	36	61.250155	1.7014		
C. Total	39	95.451962			

Fonte: Autoria própria.

LOP: Limite de proporcionalidade (Fase II)

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados LOP (200 ciclos).

Connecting Letters Report		
Level		Mean
EA 200 ciclos	A	7.5911179
Controle 200 ciclos	B	5.6747193
EA 28d	B C	4.7789668
Controle 28d	C	3.9690390

Fonte: Autoria própria.

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados LOP (200 ciclos).

Means and Std Deviations						
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err Mean	Lower 95%	Upper 95%
Controle 200 ciclos	10	5.6747193	0.8158453	0.2579929	5.0910988	6.2583399
Controle 28d	10	3.969039	0.5905773	0.1867569	3.5465654	4.3915125
EA 200 ciclos	10	7.5911179	1.4533419	0.4595871	6.5514597	8.630776
EA 28d	10	4.7789668	1.4259312	0.450919	3.758917	5.7990165

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados LOP (200 ciclos).

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
id	3	72.66983	24.2233	18.7782	<.0001*
Error	36	46.43881	1.2900		
C. Total	39	119.10864			

Fonte: Autoria própria.

EE: Energia específica (Fase II)

Energia específica (200 ciclos).

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados EE (200 ciclos).

Connecting Letters Report		
Level		Mean
EA 28d	A	4.6601742
Controle 28d	A	4.5274179
EA 200 ciclos	B	2.8939403
Controle 200 ciclos	B	2.5952881

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes (p<0.05).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados EE (200 ciclos).

Means and Std Deviations						
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err	Lower 95%	Upper 95%
Controle 200 ciclos	8	2.5952881	1.0491926	0.3709456	1.7181412	3.4724351
Controle 28d	10	4.5274179	0.9635834	0.3047118	3.8381118	5.216724
EA 200 ciclos	9	2.8939403	0.8924566	0.2974855	2.2079374	3.5799432
EA 28d	10	4.6601742	1.1392652	0.3602673	3.8451929	5.4751554

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados EE (200 ciclos).

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
id	3	31.590256	10.5301	10.1859	<.0001*
Error	33	34.115232	1.0338		
C. Total	36	65.705488			

Fonte: Autoria própria.

MOE: Módulo de elasticidade (Fase II)

Módulo de elasticidade (200 ciclos).

Fonte: Autoria própria.

Média dos resultados MOE (200 ciclos).

Connecting Letters Report			
Level			Mean
Controle 200 ciclos	A		11.899578
EA 200 ciclos	B		7.630583
Controle 28d	B	C	6.939040
EA 28d	C		5.670170

Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Fonte: Autoria própria.

Média e desvio padrão resultados MOE (200 ciclos).

Means and Std Deviations						
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err Mean	Lower 95%	Upper 95%
Controle 200 ciclos	10	11.899578	1.4015279	0.443202	10.896985	12.902171
Controle 28d	10	6.9390404	0.6882755	0.2176518	6.4466777	7.431403
EA 200 ciclos	10	7.6305832	0.6294839	0.1990603	7.1802775	8.0808888
EA 28d	10	5.6701701	1.3261967	0.4193802	4.7214661	6.6188741

Fonte: Autoria própria.

Análise de variância resultados MOE (200 ciclos).

Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
id	3	218.92065	72.9735	63.5513	<.0001*
Error	36	41.33746	1.1483		
C. Total	39	260.25811			

Fonte: Autoria própria.