UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

RAFAEL HENRIQUE FILOMENO

**Avaliação da influência da umidade relativa da atmosfera de
cura na carbonatação de materiais de fibrocimento**

RAFAEL HENRIQUE FILOMENO

**Avaliação da influência da umidade relativa da atmosfera de
cura na carbonatação de materiais de fibrocimento
(Versão corrigida)**

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

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

Orientador: Dr. João Adriano Rossignolo

Co-orientador: Dr. Holmer Savastano Junior

Ficha catalográfica elaborada pelo

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

Filomeno, Rafael Henrique

FF488a Avaliação da influência da umidade relativa da atmosfera de cura na carbonatação de placas de fibrocimento / Rafael Henrique Filomeno; orientador João Adriano Rossignolo; coorientador Holmer Savastano Junior. -- Pirassununga, 2018.

100 f.

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

Dedico este trabalho à minha família, meu maior tesouro e fonte de toda motivação. Aos meus pais Maciel e Angela por todo apoio e incentivo em todas as minhas escolhas, e à minha irmã Carol por toda a amizade e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu guia e protetor de todos os momentos da minha vida.

A toda minha família por serem meus maiores apoiadores e incentivadores, me motivando sempre a lutar por tudo que sonho e acredito.

Ao Prof. Dr. João Adriano Rossignolo pela orientação, amizade e apoio em todo o desenvolvimento deste e de outros trabalhos.

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Junior pela co-orientação, dedicação e paciência de sempre ajudar e contribuir no desenvolvimento de todas as atividades do mestrado.

À Universidade de São Paulo e a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos de Pirassununga pela oportunidade.

A toda equipe de pós-graduação do programa de Engenharia e Ciência de Materiais, que sempre esteve muito aberta e disponível para ajudar.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida no mestrado.

A toda equipe de professores do programa de Engenharia e Ciência de Materiais que, com muita competência e profissionalismo, sempre esteve disponível para auxiliar os alunos.

Ao Laboratório de Construções Rurais e Ambiente, onde pude aprender muito e crescer como profissional. Fiz grandes amigos e pude conhecer pessoas incríveis que contribuíram muito em minha vida pessoal e no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus grandes amigos Zaqueu, Viviane, Loic, Julian, Guilherme, Débora e Rachel que me ajudaram muito ao longo do mestrado e me proporcionaram bons momentos de muitas risadas e descontração.

Aos queridos amigos Alexander, Verônica, João Victor e Isabela pela amizade, incentivo, apoio e pelos momentos únicos de confraternização.

À minha segunda família, minha segunda casa, à comunidade Pastoral Universitária Católica de Pinhal pela irmandade, orações, amor, muita cumplicidade nas lutas e por sempre me lembrar de que Deus é o centro de tudo.

A todos que de alguma forma foram fundamentais para realização deste trabalho.

RESUMO

FILOMENO, R. H. **Avaliação da influência da umidade relativa da atmosfera de cura na carbonatação de materiais de fibrocimento.** 2018. 111f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), Universidade de São Paulo (USP), Pirassununga 2018.

A carbonatação acelerada é um processo químico que têm se tornado muito atrativa para a indústria do fibrocimento, por mitigar a degradação das fibras vegetais utilizadas nos materiais e por melhorar o desempenho físico-mecânico dos compósitos. Nesse contexto, o presente trabalho avaliou a influência da umidade no processo de carbonatação acelerada, em fibrocimentos reforçados com polpas celulósicas de eucalipto. Para o desenvolvimento das atividades experimentais foi realizado primeiramente um estudo da evolução da carbonatação nos compósitos de fibrocimento, considerando diferentes concentrações de umidade relativa (60, 70, 80 e 90%). Posteriormente, foi realizada a caracterização dos compósitos de fibrocimento por meio da avaliação do desempenho físico-mecânico, com ensaio mecânico de flexão em quatro pontos que determinou o módulo de ruptura (MOR), módulo elástico (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e energia específica (EE); e ensaios físicos para obtenção dos valores de absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA). Os compósitos foram também avaliados quanto à durabilidade e microestrutura, através de ensaios de envelhecimento acelerado, composição mineralógica e análise microestrutural. A partir dos resultados obtidos, os compósitos carbonatados com 60% de umidade relativa apresentaram maior formação de carbonato de cálcio, maior densificação da matriz cimentícia e, conseqüentemente, menor quantidade de espaços vazios logo nas primeiras horas de carbonatação. Em relação ao desempenho dos compósitos de fibrocimento, as umidades de 60 e 70% permitiram que a carbonatação proporcionasse maiores valores de MOR, LOP e MOE, diferindo estatisticamente dos demais compósitos. Os ensaios físicos complementaram os ensaios mecânicos, mostrando que os compósitos carbonatados com 60 e 70% de umidade apresentaram menores valores de AA e PA, junto de maiores valores de DA. O processo de carbonatação acelerada foi favorecido pelas menores concentrações de umidade relativa, como apresentado também

pelas análises de TG e DRX, que permitiram que o processo acontecesse de forma mais efetiva, melhorando a interface fibra-matriz.

Palavras-chave: carbonatação; durabilidade; umidade atmosférica; polpas celulósicas; compósitos.

ABSTRACT

FILOMENO, R. H. **Evaluation of the relative humidity influence of the curing atmosphere on the carbonation of fiber-cement materials.** 2018. 111p. M. Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), Universidade de São Paulo (USP), Pirassununga 2018.

The accelerated carbonation is a process that can be made very feasible for the fiber cement industry, for mitigating the degradation of the vegetable fibers used in the materials and for improving the physico-mechanical performance of composites. In this context, the present work evaluated the influence of relative humidity in the accelerated carbonation process in fiber cement composites reinforced with eucalyptus cellulosic pulps. For the development of experimental activities, a study of the evolution of carbonation in fiber cement composites was carried out, considering different concentrations of relative humidity (60, 70, 80 e 90%). Subsequently, the characterization of fiber cement composites was evaluated through the physical-mechanical performance evaluation, with a four-point mechanical test that determined the modulus of rupture, modulus of elasticity, limit of proportionality and specific energy; and physical tests to obtain the values of water absorption, bulk density and apparent void volume. The composites were also evaluated for durability and microstructure, through accelerated aging, mineralogical composition and microstructural analysis. From the results obtained, the carbonate composites with 60% relative humidity showed a higher calcium carbonate formation, a higher densification of the cementitious matrix and, consequently, a lower amount of voids in the first few hours of carbonation. In relation of the performance of fiber cement composites, the 60 and 70% humidity allowed the carbonation to provide higher values of mechanical analysis, differing statistically from the other composites. The physical tests complemented the mechanical tests, showing that the carbonated composites with 60 and 70% humidity presented lower values of water absorption and apparent void volume, with a greater filling of the empty spaces of the composites. The accelerated carbonation process was favored by the lower concentrations of relative humidity, as also shown by the TG and XRD analyzes, which allowed the process to happen more effectively, improving the fiber-matrix interface.

Keywords: carbonation; durability; atmospheric humidity; cellulosic pulps; composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do comportamento à flexão de um compósito.....	11
Figura 2 - Consumo aparente de cimento no Brasil no período de 1965 a 2013.....	13
Figura 3 - Representação resumida da reação de hidratação do cimento Portland.	16
Figura 4 - Evolução da taxa de calor do cimento Portland.....	18
Figura 5 - Estrutura simplificada da parede celular das fibras vegetais. As setas apontam para orientação dos feixes de microfibrilas.	21
Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) compósitos não carbonatados e b) compósitos carbonatados.	31
Figura 7 - Fluxograma das atividades experimentais.	33
Figura 8 - Distribuição do diâmetro de partículas do cimento Portland e do calcário.	37
Figura 9 - Polpas celulósicas branqueadas de eucalipto a) em formato de folhas secas de papel, e b) após o processo de desintegração.	38
Figura 10 - Procedimento de moldagem dos compósitos: a) agitação da matéria-prima; b) transferência da mistura para caixa de moldagem; c) adensamento manual; d) prensagem; e) pesagem do compósito; e f) compósito finalizado, selado em sacos plásticos.....	40
Figura 11 - Representação esquemática da câmara de aplicação de CO ₂ Thermotron.	41
Figura 12 - Cura dos corpos de prova por imersão em água.	42
Figura 13 - Envelhecimento acelerado: a) interface do equipamento utilizado e b) disposição dos corpos de prova para início dos ciclos de imersão e secagem.	47
Figura 14 - Procedimento adotado para o ensaio físico dos corpos de prova de fibrocimento: a) pesagem do material imerso em água; b) pesagem do material seco superficialmente; e c) pesagem do material seco totalmente.	48
Figura 15 - Ensaio mecânico dos corpos de prova de fibrocimento.....	49
Figura 16 - Evolução do teor de água livre presente no compósito de fibrocimento em relação ao tempo na carbonatação.	52
Figura 17 - Evolução da porosidade aparente em relação ao tempo na carbonatação dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes umidades.	52

Figura 18 - Evolução da densidade aparente em relação ao tempo na carbonatação dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes umidades.	53
Figura 19 - Indicador de fenolftaleína aplicado sobre os compósitos durante o processo de carbonatação acelerada para acompanhar o desenvolvimento da reação.	56
Figura 20 - Difratoograma de raios X (DRX) dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes concentrações de umidade relativa em atmosfera de cura rica em CO ₂ : a) 60%; b) 70%; c) 80%; e d) 90%.	58
Figura 21 - Representação dos resultados de DTG dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes concentrações de umidade relativa em atmosfera de cura rica em CO ₂ : a) 60%; b) 70%; c) 80%; e d) 90%.	61
Figura 22 - Evolução do grau de carbonatação em compósitos de fibrocimento carbonatados em atmosfera rica em CO ₂ com diferentes concentrações de umidade relativa.	63
Figura 23 - Absorção de água dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.	65
Figura 24 - Densidade aparente dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.	65
Figura 25 - Porosidade aparente dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.	66
Figura 26 - Módulo de ruptura dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.	70
Figura 27 - Limite de proporcionalidade dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.	70
Figura 28 - Módulo elástico dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.	71
Figura 29 - Energia específica dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.	71
Figura 30 - Curva típica de tensão por deformação dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias: a) Curvas de tensão x deformação; e b) Zoom da região de deformação até 0,02 mm/mm.	76

Figura 31 - Curva típica de tensão por deformação dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 200 ciclos de envelhecimento acelerado: a) Curvas de tensão x deformação; e b) Zoom da região de deformação até 0,02 mm/mm.....	77
Figura 32 - Micrografias dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias, carbonatados em diferentes concentrações de umidade relativa em atmosfera rica em CO ₂ : a) 60%; b) 70%; c) 80%; e d) 90%.....	79
Figura 33 - Micrografias dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias: a) e b) não carbonatados; c) e d) carbonatados com 60% de umidade.	80
Figura 34 - Micrografias tiradas da superfície de fratura dos compósitos de fibrocimento após 200 ciclos de envelhecimento: a) não carbonatados; b) carbonatados com 60% de umidade.	81
Figura 35 - Difração de raios X (DRX) dos compósitos não carbonatados e dos carbonatados com umidades de 60 e 90%, ensaiados após 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.....	83
Figura 36 - Representação da perda de massa dos compósitos não carbonatados e dos carbonatados com umidades de 60 e 90%, ensaiados após 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento: a) curvas de TG; e b) curvas de DTG.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes do cimento Portland.	15
Tabela 2 - Composição química das polpas celulósicas branqueadas de eucalipto.	34
Tabela 3 - Composição química do cimento e calcário (% em massa de óxidos).....	35
Tabela 4 - Formulação dos compósitos de fibrocimento.....	39
Tabela 5 - Condições de avaliação dos compósitos de fibrocimento.	42
Tabela 6 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades físicas: absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) para os compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias.....	66
Tabela 7 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades físicas: absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) para os compósitos de fibrocimento ensaiados aos 200 ciclos de envelhecimento.....	67
Tabela 8 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades mecânicas: MOR, LOP, MOE e EE para os compósitos não carbonatados e carbonatados ensaiados 28 dias.	73
Tabela 9 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades mecânicas: MOR, LOP, MOE e EE para os compósitos não carbonatados e carbonatados 200 ciclos de envelhecimento.....	74

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO	2
1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1. UTILIZAÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS EM COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO	9
3.2. CONSTITUINTES DO FIBROCIMENTO	12
3.2.1. <i>Cimento Portland</i>	12
3.2.1.1. Composição química do cimento Portland	14
3.2.1.2. Mecanismos de hidratação do cimento	16
3.2.2. <i>Fibras vegetais</i>	20
3.2.2.1. Polpas celulósicas de eucalipto	22
3.3. DURABILIDADE E DEGRADAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS	24
3.4. CARBONATAÇÃO ACELERADA	27
4. MATERIAIS E MÉTODO	32
4.1. MATERIAIS	33
4.1.1. <i>Polpas celulósicas</i>	33
4.1.2. <i>Constituintes da matriz cimentícia</i>	34
4.2. MÉTODO	37
4.2.1. <i>Desintegração das polpas celulósicas</i>	37
4.2.2. <i>Determinação da massa específica real</i>	38
4.2.3. <i>Produção dos compósitos de fibrocimento</i>	39
4.2.4. <i>Carbonatação acelerada dos compósitos</i>	40
4.2.5. <i>Estudo da evolução da carbonatação acelerada</i>	42
4.2.5.1. Titulação com solução de fenolftaleína	43
4.2.5.2. Difração de raios X	44
4.2.5.3. Termogravimetria (TG)	44
4.2.5.4. Grau de carbonatação (GC)	45

4.2.6.	<i>Caracterização dos compósitos de fibrocimento</i>	45
4.2.6.1.	Envelhecimento acelerado	46
4.2.6.2.	Ensaio físico	47
4.2.6.3.	Ensaio mecânico	48
4.2.6.4.	Análise estatística	50
4.2.6.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1.	AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA CARBONATAÇÃO ACELERADA	51
5.1.1.	<i>Avaliação da carbonatação acelerada por indicador de fenolftaleína</i>	55
5.1.2.	<i>Análise de difração de raios X (DRX)</i>	57
5.1.3.	<i>Análises de termogravimetria (TG)</i>	60
5.1.4.	<i>Avaliação do grau de carbonatação (GC)</i>	62
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO	64
5.2.1.	<i>Avaliação dos ensaios físicos</i>	64
5.2.2.	<i>Avaliação dos ensaios mecânicos</i>	69
5.2.3.	<i>Avaliação microestrutural dos compósitos de fibrocimento</i>	77
6.	CONCLUSÕES	85
6.1.	ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA CARBONATAÇÃO NOS COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO	85
6.2.	EFEITO DA CARBONATAÇÃO NA PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO	86
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8.	REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos de fibrocimento desperta cada vez mais interesse científico e tecnológico em todo o mundo. A ampla versatilidade dessas fibras, quando aplicadas na produção de materiais construtivos, tem feito com que seu uso se torne cada vez mais frequente, principalmente devido à sua alta disponibilidade, origem de fonte renovável e boa alternativa às fibras de amianto (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

Em geral, as fibras vegetais possuem a principal função de reforçar os materiais à base de cimento de natureza frágil, aumentando sua tenacidade e a sua ruptura de forma abrupta (AGOPYAN et al., 2005). Entre outras características da utilização das fibras vegetais como reforço ao fibrocimento, está a absorção de energia do material antes do rompimento, a possibilidade de trabalho pós fissura e maior resistência à fadiga (JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011). Em geral, o desempenho do fibrocimento é favorecido pelo uso de fibras curtas como as polpas de eucalipto, que permitem maior facilidade de dispersão na produção de materiais, em comparação às fibras longas de polpas de pinus (JARABO et al., 2012).

No entanto, apesar das vantagens oferecidas pelas fibras vegetais ao fibrocimento, um dos desafios enfrentados por esses materiais é a baixa durabilidade. O hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), gerado na produção do fibrocimento, é o principal encarregado de elevar a alcalinidade da matriz cimentícia (pH ~13) e compromete o desempenho das fibras vegetais (WEI; MEYER, 2015).

Por se tratarem de materiais hidrofílicos as fibras vegetais ao absorverem água, absorvem também o Ca(OH)_2 disponível na matriz, responsável por mineralizar ou petrificar as fibras, degradando seus constituintes e prejudicando suas propriedades de reforço (WEI; MA; THOMAS, 2016; WEI; MEYER, 2015). Tal fato tem motivado pesquisadores de diversas áreas a buscarem alternativas para mitigar a degradação das fibras vegetais e, conseqüentemente, melhorar a durabilidade dos produtos de fibrocimento (ALMEIDA et al., 2013; FERREIRA et al., 2017; SILVA et al., 2017).

Por diminuir a alcalinidade da matriz cimentícia pela redução do teor de hidróxido de cálcio, a carbonatação acelerada é uma técnica de cura que tem mostrado potencialidade

de melhorar a durabilidade dos materiais de fibrocimento. O carbonato de cálcio (CaCO_3), formado durante a carbonatação, preenche os poros do material de fibrocimento, melhorando suas propriedades físicas e mecânicas, além de favorecer um mecanismo de proteção das fibras, minimizando sua mineralização na matriz (ALMEIDA, et al., 2013).

De forma bem simplificada, o processo envolve a difusão do CO_2 pelos poros insaturados da matriz cimentícia, que reage com o Ca(OH)_2 para formação do CaCO_3 (ASHRAF, 2016). A obtenção do CaCO_3 pelo processo de carbonatação proporciona muitos benefícios ao fibrocimento: densificação da matriz cimentícia, aumento de resistência mecânica, diminuição da porosidade e selagem de fissuras, aumento da adesão entre a fibra e matriz, e maior durabilidade do compósito por meio da proteção da fibra frente ao ataque alcalino (ASHRAF, 2016; URREA-CEFERINO et al., 2017).

No processo de carbonatação acelerada existem importantes variáveis para que a reação aconteça, como temperatura, pressão, concentração de CO_2 e umidade relativa. É imprescindível que a escolha dos parâmetros ideais resulte em um processo de carbonatação mais veloz e eficiente sobre os materiais cimentícios (LIWU; PANESAR, 2012). A umidade relativa, por exemplo, é um parâmetro muito influente na carbonatação, visto que a difusão do CO_2 pode ser dificultada por altas concentrações de umidade, responsáveis por obstruir os poros da matriz. Em contrapartida, concentrações de umidade relativa baixas podem impedir que a ocorrência da reação.

Nesse sentido, sabe-se que a definição dos melhores parâmetros no processo de carbonatação acelerada é crucial para que a reação aconteça de forma mais eficaz. Isso faz com que estudos para otimização do processo de carbonatação acelerada seja alvo de maiores investigações.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho consistiu na avaliação da interferência da umidade relativa no processo de carbonatação acelerada, em compósitos de fibrocimento reforçados com polpas celulósicas de eucalipto. Os objetivos específicos foram:

- Estudar a evolução da carbonatação acelerada ao longo do tempo, sob a influência de diferentes concentrações de umidade relativa, através dos componentes químicos formados nesse processo;
- Analisar o efeito da umidade relativa no desempenho físico-mecânico, na microestrutura e na durabilidade de compósitos de fibrocimento submetidos ao processo carbonatação acelerada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo discutido nesta revisão bibliográfica tem por objetivo auxiliar no melhor entendimento dos assuntos abordados neste trabalho, proporcionando maior embasamento para a pesquisa.

Foi apresentada, inicialmente, uma breve descrição sobre a aplicação de fibras vegetais na produção do fibrocimento e as vantagens de sua utilização. Os principais constituintes do fibrocimento (cimento Portland e fibras de eucalipto) também foram abordados nesta revisão, a fim de fundamentar a escolha de cada componente e melhor compreender a reação de hidratação que ocorre no cimento para formação do produto endurecido.

Sabe-se que a durabilidade é um fator crucial na produção de qualquer material. Dessa forma, a degradação sofrida pelas fibras vegetais devido a elevada alcalinidade da matriz cimentícia também consta nesta seção, junto às técnicas que minimizam esse tipo de problema como, por exemplo, a carbonatação acelerada e a importância dos parâmetros

adotados em sua utilização, com destaque maior para a influência da umidade em todo o processo.

3.1. Utilização de fibras vegetais em compósitos de fibrocimento

Especialmente nos países em desenvolvimento, onde não existem muitos recursos financeiros para altos investimentos, o uso de compósitos cimentícios com adição de fibras para produção do fibrocimento tem se tornado cada vez mais frequente (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; SOLTAN et al., 2017). A justificativa para isso deve-se a possibilidade de produção de componentes mais leves, com bom desempenho mecânico, bom isolamento termo acústico e de maior apelo ambiental (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; MIRAoui; HASSIS, 2012).

Savastano Junior e Santos (2008) definem o fibrocimento como materiais constituídos basicamente por cimento Portland, adições minerais, sem a presença de agregados e com fibras de reforço distribuídas ao longo da matriz. Esses materiais podem ser encontrados atualmente em construções não estruturais de pequena espessura, tais como caixas d'água, telhas e placas planas utilizadas em forros e divisórias (IKAI et al., 2010).

A utilização do fibrocimento é uma prática antiga, que aconteceu em escala industrial no início do século XX, na Austrália, com a introdução das fibras de amianto (COUTTS, 2005). Como uma alternativa econômica factível na época, as fibras de origem celulósicas começaram a ser utilizada na produção do fibrocimento, prática que se intensificou com a carência de fibras de amianto no período da Segunda Guerra Mundial.

Segundo James Hardie e Coy Pty Ltda. (1947 apud Coutts, 2005, p. 519), deu-se então início a uma série de estudos para avaliação do potencial de substituição parcial ou total das fibras de amianto pelas fibras de celulose no fibrocimento. Os resultados mostraram bom desempenho mecânico para os materiais reforçados com as fibras celulósicas, além da boa conformação e uniformidade. A investigação para utilização dessas fibras se intensificou a partir da década de 1970, quando o uso do amianto começou a ser contestado por razões de saúde, incentivando diversas pesquisas para substituição total das fibras de amianto em diferentes produtos.

A substituição do amianto pelas fibras vegetais recebeu notável atenção principalmente devido à alta disponibilidade dessas fibras e a seus aspectos favoráveis relacionados a questões ambientais (JARABO et al., 2012a). Várias pesquisas foram realizadas nos últimos anos, com a intenção de encontrar uma fibra ideal que tivesse potencial de substituir totalmente as fibras de amianto na produção do fibrocimento (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; JARABO et al., 2012a; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). Tais pesquisas avaliaram o desempenho do fibrocimento com fibras de diversas origens, destacando-se as fibras de bambu, sisal, coco, banana, pinus e polpa residual de eucalipto.

Dentre as fibras vegetais com potencial de aplicação na produção do fibrocimento estão as fibras eucalipto (URREA-CEFERINO et al., 2017). Essas fibras, além de possuírem menor comprimento, facilitando a sua dispersão e trabalhabilidade no material, possuem menor custo quando comparadas a outras fibras em resposta a sua alta disponibilidade e produção nos países tropicais (JARABO et al., 2012b; TONOLI et al., 2010a).

A ausência de fibras nos materiais cimentícios favorece o aparecimento de fissuras, trincas e, conseqüentemente, uma ruptura abrupta sob os esforços de tração, sem qualquer tipo de deformação (RANACHOWSKI; SCHABOWICZ, 2017; ZHOU; UCHIDA, 2017). Segundo Santos et al. (2015b), a presença das fibras como reforço permite que o material, após alcançar sua resistência máxima à tração, permaneça suportando às cargas, retardando a fratura e se caracterizando como um material mais resistente (Figura 1). Uma das características mais consideráveis do uso das fibras no fibrocimento é sua capacidade de intervir no crescimento e propagação de fissuras (ZHOU; UCHIDA, 2017). Ranachowski e Schabowicz (2017) ressaltam que o aparecimento dessas fissuras acontece com maior facilidade nos espaços dos materiais que contém menos fibras de reforço.

Figura 1 - Representação esquemática do comportamento à flexão de um compósito.

Fonte: Adaptado de Lameiras (2007).

Apesar das vantagens da utilização de fibras vegetais na produção do fibrocimento, existem algumas limitações para seu emprego nesses materiais devido aos problemas relacionados à durabilidade (WEI; MA; THOMAS, 2016). A alcalinidade do cimento agride as fibras vegetais, afetando de forma direta a vida útil do fibrocimento (SILVA; MARQUES; FORNARI, 2012; TONOLI et al., 2010a). Por esse motivo, as fibras sintéticas, como por exemplo as fibras de polivinil-álcool (PVA) e polipropileno (PP), são ainda as mais utilizadas na substituição do amianto.

As fibras sintéticas são produzidas a partir do petróleo e, por um apelo ambiental junto a um potencial produtivo mais econômico, os estudos voltados à durabilidade do fibrocimento são cada vez mais incentivados, visando solucionar os problemas relacionados à alcalinidade da matriz cimentícia e viabilizar a utilização das fibras de origem vegetal. Nesse contexto, a carbonatação acelerada é um processo que tem sido muito investigado atualmente, com o intuito de mitigar a degradação das fibras vegetais pela alcalinidade do cimento.

3.2. Constituintes do fibrocimento

3.2.1. Cimento Portland

Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (2002), o cimento é um material usual da construção civil e denominado a caráter mundial de cimento Portland. A origem da palavra procede do latim *caementu*, referente a um tipo de pedra natural muito utilizada na Roma antiga.

Caracterizado por propriedades aglomerantes, aglutinantes e ligantes, o cimento Portland é um pó fino que endurece quando em contato com a água e que não se decompõe mesmo quando submetido à ação da água novamente (ABCP, 2002).

A mistura do cimento e outros materiais de construção tais como a areia, a cal e a brita, por exemplo, acarreta a obtenção do concreto e argamassa, os quais são muito utilizados na produção de casas, edifícios, pontes e barragens. A proporção de cada material usado na produção de concretos e argamassas é que irá definir as características do produto final (ABCP, 2002). Esse fato faz com que seja de grande relevância conhecer detalhadamente os constituintes a serem trabalhados, para que se produzam produtos de boa qualidade.

O cimento é um material muito conhecido e utilizado desde os tempos mais antigos em todo o mundo. Criado e patenteado pelo construtor inglês Joseph Aspdin no ano de 1824, o material foi denominado de cimento Portland devido à sua semelhança às características de cor e dureza das pedras originadas da ilha de Portland, no sul da Inglaterra (SNIC, 2017). Com o passar dos anos, a descoberta de novos materiais e o conhecimento técnico adquirido ao longo do tempo permitiram que a produção do cimento fosse otimizada e novos tipos de cimento Portland surgissem. Os diferentes tipos de cimento existentes atualmente servem para o uso geral, em construções que necessitam do material. Porém, a Associação Brasileira de Cimento Portland (2002) ressalta que cada tipo de cimento possui particularidades que os tornam mais adequados em determinadas situações, o que possibilita a obtenção de produtos de melhor desempenho e de forma mais econômica para consumo da sociedade.

No Brasil, o cimento Portland começou a ser efetivamente produzido pela indústria no ano de 1926, pela Companhia Brasileira de Cimento Portland Perus, em São Paulo (SNIC, 2017). Em 2013, o consumo de cimento no Brasil foi de 71 milhões de toneladas (Figura 2), com uma relação per capita de 353 kg/hab/ano segundo o SNIC (2017).

Figura 2 - Consumo aparente de cimento no Brasil no período de 1965 a 2013.

Fonte: SNIC, 2017.

Como mostrado pela Figura 2, pode-se observar um crescimento intenso no consumo de cimento no Brasil a partir de meados da década de 1965 até o ano de 1980, com início a uma pequena queda no consumo nacional devido ao período de recessão econômica do país. Após um período de estabilização entre os anos de 1985 a 1989, o consumo voltou a crescer no ano de 1990, com a implantação do Plano Real, chegando a alcançar o marco de 40 milhões de toneladas no ano de 2000. Como consequência às crises mundiais, o consumo de cimento no Brasil voltou a cair em 2001 e se prolongou até o ano de 2005, quando começou a crescer novamente em um bom momento de atividade econômica no país, que se estendeu até o ano de 2013.

Baseado nos resultados do consumo anual de cimento no Brasil, o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) mostra que o consumo do cimento Portland continuou a crescer em 2014, com um valor aproximado de 71,7 milhões de toneladas no uso de cimento. Porém, devido à crise econômica brasileira caracterizada por uma forte recessão na economia e recuo do Produto Interno Bruto (PIB), este consumo do cimento Portland começou a cair. Foram registradas pelo SNIC nos anos de 2015 e 2016 reduções no consumo de cimento em 9 e 20%, respectivamente, em relação ao ano de 2014. Contudo, a diminuição do consumo de cimento em vista da atual situação enfrentada pelo país, tem motivado a indústria do ramo a buscar alternativas de maior viabilidade econômica. Para isso, o conhecimento aprofundado da principal matéria-prima utilizada na produção de materiais cimentícios acaba sendo fundamental.

3.2.1.1. Composição química do cimento Portland

O cimento Portland, de acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland (2002), é constituído basicamente por clínquer e adições. O clínquer, na maior parte das vezes, é o componente predominante, enquanto que as adições, tais como o gesso, escórias de alto forno, materiais pozolânicos e carbonáticos, são os compostos responsáveis por caracterizar os diferentes tipos de cimento existentes.

Composto predominantemente por calcário e argila, o clínquer em pó é o principal responsável em reagir quimicamente na presença de água, tornando-se inicialmente um material pastoso e em seguida, um material endurecido com elevada resistência e durabilidade (ABCP, 2002). O calcário, obtido nas jazidas próximas a fábrica de cimento, passa primeiramente pelo processo de britagem e posterior moagem. Em seguida, acontece a mistura com outros materiais como aluminossilicatos e óxido de ferro. A nova mistura é novamente moída e segue para queima em um forno giratório de grande comprimento e diâmetro, com uma temperatura interna que varia em torno de 1450 °C. O elevado calor desse processo transforma a mistura em um material em forma de pelotas, denominado então de clínquer. Após a saída do forno, o clínquer passa por um processo brusco de resfriamento e a gipsita é então adicionada. Posteriormente, os materiais são finamente

moídos até atingirem granulometria inferior a 75 μm (ABCP, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Segundo Taylor (1990), o clínquer é composto essencialmente pelos óxidos de CaO (67%), SiO_2 (22%), Al_2O_3 (5%), Fe_2O_3 (3%) e outros componentes (3%) presentes em pequenas quantidades. Os compostos formados no processo de produção do clínquer e que constituem o cimento Portland são: silicato tricálcico (alita), silicato dicálcico (belita), aluminato tricálcico (aluminato) e o ferroaluminato tetracálcico (ferrita). São os silicatos e aluminatos os principais responsáveis pela formação dos produtos de hidratação do cimento, originando a pasta de cimento endurecida (NEVILLE; BROOKS, 2010).

A composição e simbologia dos compostos que constituem o cimento Portland são apresentadas pela Tabela 1.

Tabela 1 - Principais constituintes do cimento Portland.

Composto	Composição	Simbologia
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: (TAYLOR, 1990; NEVILLE; BROOKS, 2010).

No contato do cimento Portland com a água acontece a reação de hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S) e aluminatos (C_3A e C_4AF), o qual ocorre a formação em maior predominância dos produtos de hidratação como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) ou portlandita, etringita (AFt), aluminatos de cálcio hidratado (CAH) e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), conforme esquematizado pela Figura 3.

Figura 3 - Representação resumida da reação de hidratação do cimento Portland.

Fonte: Adaptado de Neville e Brooks (2010).

3.2.1.2. Mecanismos de hidratação do cimento

A hidratação do cimento trata-se basicamente das reações químicas que acontecem em seu contato com a água. Segundo Taylor (1990), Mehta e Monteiro (2008), as reações que acontecem nesse sistema hidratação do cimento não se retêm somente nas mudanças que ocorrem entre anidros e hidratos, mas sim, em conversões químicas complexas para que o cimento atinja sua formação final.

A água associada à reação de hidratação tem por objetivo dissolver as espécies químicas que constituem o cimento até que ocorra a saturação, além de proporcionar de modo geral a formação da suspensão sólida (MEHTA; MONTEIRO, 2008; TAYLOR, 1990). De acordo com Neville e Brooks (2010), a pega do cimento consiste basicamente na transformação do estado fluido para o estado rígido, sendo que o início de pega acontece com uma pequena consistência da suspensão e procede para seu enrijecimento conhecido como fim de pega. Em seguida, começa então a etapa de endurecimento, caracterizada como a fase de ganho de resistência do material formado. O endurecimento obtido é reflexo das inúmeras reações químicas que acontecem no sistema de hidratação do cimento, as

quais estão totalmente associadas à reatividade do produto e aos mecanismos e cinética da reação, que envolvem condições de temperatura e pressão (TAYLOR, 1990). Junto a isso, a velocidade da reação é também uma condição muito importante na química do cimento, tendo em vista que ela deve ser suficientemente lenta para que o maior número de reações aconteça e consideravelmente rápida para o endurecimento do material.

De modo geral, os mecanismos de hidratação do cimento acontecem por meio de dois processos segundo Mehta e Monteiro (2008): dissolução-precipitação e topoquímico. Nas fases iniciais da hidratação ocorre primeiramente o mecanismo de dissolução-precipitação, que se resume na dissolução dos compostos anidros em seus componentes iônicos e na formação dos hidratos em solução, seguida pela precipitação dos hidratos obtidos na solução supersaturada. Posteriormente, o processo topoquímico acontece com a ocorrência das reações na superfície dos compostos do cimento anidro, sem que esses compostos entrem em solução.

No momento em que o cimento e a água entram em contato acontece uma troca entre os elementos iônicos dos sólidos e da fase líquida, fazendo com que haja um aumento da concentração de aluminatos, sulfatos e álcalis (cálcio, sódio e potássio) na fase líquida. Tal fato ocorre devido à solubilidade dos constituintes do clínquer como o silicato de cálcio, aluminatos de cálcio, sulfato de cálcio e sulfatos alcalinos (MEHTA; MONTEIRO, 2008; TAYLOR, 1990). As fases do clínquer hidratam-se em diferentes momentos em resposta a solubilidade diferenciada dos compostos, fazendo com que todo o processo se torne um sistema de alta complexidade (STARK, 2011).

O progresso das reações de hidratação do cimento pode ser acompanhado através da determinação dos teores das fases anidras e hidratadas, assim como pela determinação da concentração de água quimicamente combinada. A determinação da concentração iônica na fase aquosa e a evolução do calor liberado pelas reações também podem ser utilizadas para verificar o grau de hidratação do cimento, conforme discutido por Taylor (1990). Assim, por se tratar de uma reação exotérmica, a liberação de calor deste processo pode ser expressa por meio de uma curva típica da taxa de evolução do calor em função do tempo da reação, como mostrado pela Figura 4.

Figura 4 - Evolução da taxa de calor do cimento Portland.

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

A evolução da hidratação do cimento em função do tempo (Figura 4) pode se dividir em cinco etapas: estágio inicial (I), indução (II), período de aceleração (III), desaceleração (IV) e estágio final (BULLARD et al., 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2008; TAYLOR, 1990).

No *estágio inicial* (I), também conhecido como fase de pré-indução, acontece o contato das partículas com a água fazendo com que o calor seja rapidamente liberado. Nesta primeira fase ocorre a dissolução dos sulfatos alcalinos, junto à liberação dos íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . O sulfato de cálcio é dissolvido até a saturação, liberando os íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Em seguida, acontece a dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF , que proporcionam um revestimento dos grãos anidros com uma camada em gel de C-S-H, com a liberação dos íons de Ca^{2+} e OH^- em solução. Os íons liberados após a dissolução do C_3A e C_4AF reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , formando assim um gel amorfo rico em aluminato sobre a superfície dos grãos de cimento, com o surgimento de pequenas agulhas de etringita (AFt) sobre o gel e na solução. Tais reações são as responsáveis pela formação do primeiro pico de liberação de calor demonstrado pela Figura 4.

A etapa de *indução* (II) é caracterizada por uma taxa de evolução baixa, em que acontece a hidratação da cal livre (CaO) e a reação com a alita em pequena intensidade. Essas reações são desaceleradas devido à presença de uma camada de gel hidratado,

originário da precipitação da etringita e C-S-H, que se deposita entre os grãos anidros e a fase aquosa formando um tipo de barreira, o que faz com que se inicie um período de dormência. Acontece o aumento do teor dos íons de K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e OH^- em solução, junto aos íons de cálcio que atingem a saturação e começam a diminuir. Um alto grau de supersaturação é atingido pelo $Ca(OH)_2$ antes de começar o processo de precipitação. Todo este período dura em média de 30 min a 3 h e é finalizado somente quando a camada de gel formada sobre os grãos de cimento for rompida ou se tornar permeável.

No período III, conhecido como período de *aceleração*, acontece um aumento nas taxas de reação, devido a uma intensa liberação de calor e rápida formação do C-S-H e hidróxido de cálcio, junto ao declínio do teor de íons de Ca^{2+} na solução. A formação destes compostos é o que induz ao desenvolvimento da resistência mecânica e diminuição da porosidade. Durante este período o sulfato de cálcio é dissolvido totalmente e a concentração dos íons de SO_4^{2-} em solução é reduzida, devido à etringita (AFt) formada e a adsorção dos íons na superfície do C-S-H. Neste período, a geração de calor em todo o processo começa a diminuir e um segundo pico (Figura 4) caracteriza o final da etapa de *aceleração*.

A fase de *desaceleração* é responsável pela diminuição gradativa do teor de íons em solução, junto à precipitação dos hidratos da superfície das partículas de cimento que dificultam com que as fases anidras se solubilizem. Tal fato faz com que a taxa de calor gerado no processo seja reduzida, o que faz com que o mecanismo passe a ser controlado por difusão iônica. O C-S-H e o CH são também originados nesse período por meio de uma reação mais lenta, a partir da hidratação do C_3S e β - C_2S , que passa a contribuir mais no processo enquanto que a taxa de formação do CH passa a diminuir. Ocorre uma redução dos íons de sulfato de cálcio em solução e a formação do monossulfoaluminato de cálcio (AFm) a partir da reação da etringita, obtida nas idades iniciais, com o C_3A e o C_4AF .

No estágio *final*, acontece a formação das placas hexagonais delgadas de monossulfoaluminato de cálcio (AFm) devido a baixa concentração de sulfato de cálcio no sistema. Além de ocorrer também a hidratação da ferrita, nesse período acontece a densificação da microestrutura obtida. O final da hidratação acontece no momento em que os grãos de cimento estão hidratados por completo ou quando não há mais a presença de água para que as reações ocorram.

3.2.2. *Fibras vegetais*

As fibras vegetais estão sendo cada vez mais investigadas como alternativa às fibras sintéticas e às fibras de amianto, por possuírem um conjunto de características mecânicas e térmicas, importantes aos materiais de fibrocimento (MARTINS; CAPPARELLI; CRUZ, 2009). Dentre as particularidades no uso das fibras vegetais, segundo Jamshidi e Ramezani pour (2011), está a alta absorção de energia antes do rompimento do material, possibilidade de trabalho pós fissura e maior resistência a fadiga.

No ano de 2010, de acordo o Anuário Estatístico da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) de 2013, aproximadamente 28,14 milhões de toneladas de fibras vegetais foram produzidas no mundo todo. A produção no Brasil, para o mesmo ano, foi de 1,3 milhões de toneladas, considerando uma área de floresta de 519,5 milhões de ha.

De modo geral, as fibras vegetais são materiais lignocelulósicos compostos basicamente por celulose (40 a 60%), hemicelulose (20 a 40%) e lignina (10 a 25%). A quantidade desses constituintes depende da fonte a qual o material é extraído, à medida que os fatores climáticos, as propriedades do solo e as características particulares de cada localidade têm grande influência sobre os teores de cada constituinte (PASON; KYU; RATANAKHANOKCHAI, 2006; SPINACÉ et al., 2011). É possível encontrar também a presença de alguns compostos orgânicos como carboidratos simples, polifenólicos, gomas, resinas, pectinas e gorduras segundo Silva et al. (2009).

Como apresentado pela Figura 5, a parede celular de uma fibra vegetal é estruturada em lamela média, parede primária (P), parede secundária e lúmen. Composta principalmente por lignina, a lamela média liga as células adjacentes. As paredes primária e secundária são formadas por feixes de microfibrilas compostos por moléculas de celulose, e é a orientação desses feixes que caracterizam as propriedades mecânicas das fibras (CORREIA, 2015). Durante o crescimento celular, a parede primária começa a se formar envolta da parede secundária, que por sua vez, é estruturada por uma camada externa (S_1), camada intermediária (S_2) e camada interna (S_3). Em resposta a maior concentração de celulose, a camada S_2 é a região da parede celular que mais influencia nas características

mecânicas das fibras (DANIEL, 2009; ZIMNIEWSKA; WLADYKA-PRZBYLAK; MANKOWSKI, 2011).

Figura 5 - Estrutura simplificada da parede celular das fibras vegetais. As setas apontam para orientação dos feixes de microfibrilas.

Fonte: Adaptado de Daniel (2009).

As fibras vegetais podem ser obtidas a partir das mais variadas partes de uma fonte natural como, por exemplo, folha (sisal, abacaxi e curauá), caule (juta, linho e piaçava), tronco (madeira), colmo (bambu e cana-de-açúcar), fruto (açaí e o coco) e semente (paina e o algodão) (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Essas fibras, quando aplicadas na produção do fibrocimento, podem se apresentar na forma de células fibrosas ou macrofibras, e também na forma de polpas celulósicas (SAVASTANO JUNIOR, 2000).

As polpas celulósicas, obtidas a partir do processo de polpação, são consideradas um produto promissor para aplicação como reforço em materiais poliméricos, cerâmicos, cimentícios e, principalmente, usadas como matéria-prima na produção industrial do papel (SUNDAR; SAIN; OKSMAN, 2010). No fibrocimento, as polpas celulósicas, utilizadas em escala micrométrica, funcionam como uma espécie de rede que retém as partículas de cimento durante a etapa de drenagem da água. Além disso, podem favorecer o

empacotamento com os constituintes da matriz, melhorando as características do material (CORREIA, 2015).

No processo de obtenção das polpas celulósicas ocorre a conversão dos materiais lignocelulósicos da madeira, com a finalidade principal de obtenção da celulose em um processo conhecido por polpação. Nesse processo, acontece a separação dos componentes macromoleculares para que a utilização dos materiais lignocelulósicos seja mais efetiva (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012). Essa separação pode ser realizada por diversos métodos, sendo o processo químico Kraft utilizado com maior frequência. Trata-se de um processo utilizado com temperaturas em torno de 160 °C, responsável pelo ataque ao material lenhoso por meio de uma solução alcalina de hidróxido e sulfeto de sódio (SILVA et al., 2009). O Instituto Americano do Concreto (2002) recomenda o processo Kraft como uma técnica eficaz de polpação, que tem por objetivo remover a lignina e hemicelulose do material.

As polpas produzidas a partir da madeira de eucalipto possui um espaço significativo no mercado brasileiro e em todo o mundo, segundo (TONOLI, 2009b). Decorrente às inúmeras vantagens que essa cultura oferece, como a alta disponibilidade e bom rendimento de celulose, as polpas celulósicas de eucalipto são cada vez mais exploradas com o propósito de melhorar a distribuição de reforço no fibrocimento.

3.2.2.1. Polpas celulósicas de eucalipto

O emprego das polpas celulósicas de eucalipto na produção do fibrocimento tem ganhado cada vez mais espaço no mercado, decorrente aos atributos oferecidos pela espécie (IKAI et al., 2010). As espécies do gênero *Eucalyptus*, no geral, apresentam boa qualidade e custos mais baixos para sua utilização quando comparadas a outros tipos de fibras de origem vegetal como, por exemplo, a *Pinus*. Esse fato é justificado pelo rápido crescimento da espécie e, conseqüentemente, maior disponibilidade, o que tem permitido com que seja muito utilizada nos países tropicais (CAMPINHOS JUNIOR, 1999). As polpas de eucalipto possuem fibras de curto comprimento, entre 0,5 e 3,0 mm em média, enquanto que para as fibras da polpa de *Pinus* o comprimento está em torno de 2,0 e 4,5 mm. (CAMPBELL;

COUTTS, 1980). A maior vantagem na utilização de fibras de menor comprimento é a facilidade de dispersão, que possibilita maior densidade de fibras em massa ou volume no material, menor quantidade de espaços vazios e, como consequência, maior resistência à propagação de fissuras para esta região (JARABO et al., 2012b).

O eucalipto, de acordo com Almeida (2012), é originário predominantemente da Austrália e ocupa hoje no mundo 20 milhões de hectares (SANTOS et al., 2012), sendo que 50% desse valor está distribuído entre o Brasil, a China e Índia (FERRAZ FILHO; SCOLFORO; MOLA-YUDEGO, 2014). No Brasil, a cultura de eucalipto representa em média 72% de toda a floresta brasileira, sendo conhecida por sua fácil adaptação a diferentes tipos de solo e situações climáticas, rápido crescimento e grande produtividade (ALMEIDA, 2012; IBÁ, 2014). O relatório anual da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantas (ABRAF) informa que 75,2% das florestas de *Eucalyptus* e *Pinus* se concentram próximas das indústrias de papel, celulose e painéis de madeira industrializada, nas regiões sul e sudeste do Brasil (ABRAF, 2013).

Pela diversidade de aplicações, as espécies *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis* estão entre as de maior interesse para a cultura de eucalipto no Brasil, tendo em vista suas principais utilidades: produção de celulose, carvão, chapas, entre outras (ALMEIDA, 2012; FERRAZ FILHO; SCOLFORO; MOLA-YUDEGO, 2014; SANTOS et al., 2012; STANTURF et al., 2013). Segundo Quilhó, Miranda e Pereira (2006), o híbrido *Eucalyptus urograndis*, formado pela junção da *E. grandis* e *E. urophylla*, está também entre uma das espécies de maior interesse comercial, devido a união do rápido crescimento da *E. grandis* com a alta densidade da *E. urophylla*.

A Indústria Brasileira de Árvores (2014) completa que o eucalipto é a principal fonte de matéria-prima para a produção de celulose e que, no ano de 2013, o Brasil foi o quarto maior produtor desse produto. A produção anual brasileira de 15,1 milhões de toneladas de celulose foi inferior à produção anual dos Estados Unidos, que se encontrava com uma produção anual de 50,4 milhões de toneladas, seguida pela produção de 18,2 milhões de toneladas da China e 17,1 milhões de toneladas do Canadá. Em relação às áreas de árvores plantadas, o Brasil alcançou em 2013 o total de 7,60 milhões de hectares, um aumento de 2,8% em comparação ao ano de 2012 (IBÁ, 2014).

Nesse contexto, a madeira de eucalipto apresenta grande importância para a economia do país na produção de celulose, uma vez que são classificadas como madeiras de boa qualidade e rendimento de polpa celulósica de 50% (BASSA; SILVA JUNIOR; SACON, 2007). O rápido e acelerado crescimento da produção de madeira no Brasil é justificado pelos investimentos tecnológicos de diversas empresas e pesquisas, que incentiva cada vez mais melhorias nas condições de produtividade da cultura de eucalipto em todo o mundo (ALVES et al., 2011).

3.3. Durabilidade e degradação das fibras vegetais

Motta e Agopyan (2007) relatam que como desvantagem no uso das fibras vegetais no fibrocimento, de modo geral, está a variabilidade dimensional e a degradação acelerada, responsável pela baixa durabilidade do material. Como fatores determinantes, Savastano Junior (2000) ressalta a incompatibilidade física entre a matriz e a fibra, junto à elevada alcalinidade da matriz cimentícia que é a principal responsável pela degradação das fibras de origem vegetal.

A menor durabilidade dos compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais tem sido um grande obstáculo para que haja avanço nessa área (TONOLI et al., 2010b). As altas concentrações de hidróxido de cálcio na matriz, provenientes da reação de hidratação do cimento, proporcionam um ambiente de alta alcalinidade (pH próximo a 13) que degrada as fibras (AGOPYAN et al., 2005).

Conforme a degradação acontece, o bom desempenho do compósito vai reduzindo com uma diminuição significativa de sua tenacidade e resistência (TOLÊDO FILHO et al., 2000). De acordo com Tolêdo Filho et al. (2000), o efeito de reforço das fibras vai se perdendo ao longo do tempo, o que faz com que o material apresente comportamento mais frágil, rompendo-se facilmente quando sujeito a determinados esforços. Isso acontece possivelmente pela combinação de alguns fatores como, por exemplo, a mineralização das fibras por meio de alguns produtos de hidratação do cimento, a alta alcalinidade da matriz cimentícia e a variação dimensional das fibras, que contribuem para o surgimento de espaços vazios (TOLÊDO FILHO et al., 2000).

O ataque alcalino às fibras no fibrocimento, segundo Agopyan et al. (2005), ocorre pela presença do hidróxido de cálcio depositado nos poros da matriz cimentícia. No processo da reação de hidratação do cimento alguns produtos são obtidos, sendo o hidróxido de cálcio um deles (PETER et al., 2008). Com a presença de água, esse composto é então dissolvido e alocado nos espaços vazios (poros) do material, conforme discutido por Savastano Junior (2000). O hidróxido de cálcio eleva então o pH da água, permitindo um ambiente muito alcalino que, quando em contato com as fibras vegetais, enfraquece as ligações de suas células individuais e decompõe os componentes estruturais da lignina e hemicelulose, interferindo de forma direta no grau de polimerização e resistência dessas fibras (ALMEIDA et al., 2013; CLARAMUNT et al., 2011; TOLÊDO FILHO et al., 2000). Nesse contexto, Tolêdo Filho et al. (2000) destaca que o ataque alcalino avança de forma diferente para cada tipo de fibra e é totalmente influenciado pela distribuição da porosidade na matriz.

Segundo Claramunt et al. (2011), o processo de degradação das fibras vegetais pela alcalinidade da matriz cimentícia pode ser dividido em três momentos. Primeiramente, por se tratar de um material hidrofílico, as fibras absorvem a água alcalina presente nos poros do material, o qual proporciona o momento de inchamento. A precipitação do hidróxido de cálcio no lúmen e na lamela média das fibras ocasiona a mineralização das mesmas e, com a perda de água por evaporação, ocorre a redução da seção transversal das fibras que, além de comprometer as características de reforço, interfere em sua interface junto a matriz cimentícia (SAVASTANO JUNIOR, 2000). Essa instabilidade dimensional pela absorção e perda de água ocasiona maior formação de uma região altamente porosa em torno da fibra, conhecida como zona de transição (SAVASTANO JUNIOR; AGOPYAN, 1999; SAVASTANO JUNIOR, 2000). A formação de forma mais pronunciada da zona de transição acarreta em uma redução da ductilidade e resistência do material, em resposta ao desprendimento das fibras em relação à matriz cimentícia e maior acúmulo de água e hidróxido de cálcio nos espaços porosos dispersos ao longo dessa área (ANJOS; GHAVAMI; BARBOSA, 2003; TOLÊDO FILHO et al., 2003).

Apesar da vida útil do fibrocimento reforçado com fibras vegetais ser ainda uma dificuldade encontrada pela indústria, diversas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de se encontrar métodos que otimizem o desempenho físico-mecânico desses materiais e

melhorem a questão da degradação ao longo do tempo. Dentre as alternativas para solucionar o problema da durabilidade do fibrocimento estão os tratamentos químicos e térmicos das fibras vegetais, assim como as modificações da matriz cimentícia, conforme estudo feito por Santos et al. (2015b).

No fibrocimento, sabe-se que absorção de água pelas fibras vegetais é a principal causa da mineralização e da posterior falta de aderência entre fibra e matriz (TONOLI et al., 2009a). Com isso, o tratamento químico superficial das fibras, revestindo-as com agentes silanos, pode ser uma opção promissora para favorecer melhor interface fibra-matriz e, conseqüentemente, melhorar a durabilidade do material (SANTOS et al., 2015b). Alguns autores investigaram o uso dos silanos para redução do caráter hidrofílico das fibras e, a partir desse tratamento, identificaram maior interação das fibras com a matriz cimentícia, o qual resultou boas características mecânicas ao material (BILBA; ARSÈNE, 2008; BARRA et al., 2012; TONOLI et al., 2009a).

Outra opção, também para solucionar problemas associados à instabilidade dimensional das fibras, é o processo de hornificação. Esse processo consiste em ciclos de umedecimento e secagem que modificam a estrutura da fibra, reduzindo sua capacidade de absorção de água e inchamento (FERNANDES DINIZ; GIL; CASTRO, 2004). A eficácia da hornificação foi avaliada em estudos realizados por Ballesteros et al. (2015) e Claramunt et al. (2011) que, aplicando polpas celulósicas em matrizes cimentícias, observaram melhorias na adesão entre a fibra-matriz e redução na formação de hidróxido de cálcio no lúmen da fibra.

A utilização de pozolanas, as adições minerais, têm se mostrado como uma boa alternativa para preservação do ataque alcalino às fibras vegetais pela matriz cimentícia (SANTOS et al., 2015b). Estes materiais são ricos em sílica amorfa e, por si só não possuem nenhuma propriedade cimentante, mas quando na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio livres, formando o silicato de cálcio hidratado (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; VILLAR-COCIÑA et al., 2011). O potencial de utilização das pozolanas em materiais cimentícios tem sido estudado por diversos autores, em trabalhos realizados com, por exemplo, sílica ativa, metacaulim, cinza de bagaço de cana-de-açúcar, cinza de casca de arroz e cinza da folha de bambu (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; BEZERRA et al., 2011; NITA, 2006; RODRIGUES et al., 2013;

VILLAR-COCIÑA et al., 2011). O principal motivo da substituição parcial do cimento Portland pelas pozolanas é o consumo do hidróxido de cálcio para melhorar a questão da durabilidade e a redução no uso do cimento, que além de possuir custos elevados é um material que emite grandes quantidades de poluentes na atmosfera em sua produção (FAIRBAIRN et al., 2012).

Junto às diferentes alternativas que existem para melhorar a questão da durabilidade dos compósitos de fibrocimento está também o processo de carbonatação acelerada, o qual vem sendo amplamente estudado atualmente (ALMEIDA et al., 2013; PIZZOL et al., 2013; TONOLI et al., 2010b; SANTOS et al., 2015a). A carbonatação acelerada acontece com o consumo do hidróxido de cálcio pelo CO_2 atmosférico (PETER et al., 2008), permitindo um ambiente menos alcalino às fibras vegetais. Para o processo de carbonatação, existe ainda, um incentivo ambiental de reutilização do CO_2 emitido pela própria indústria de cimento, o que faz com que essa técnica se torne mais atrativa, motivando o desenvolvimento deste trabalho.

Sabendo das variações climáticas das quais o Brasil possui, a investigação de alternativas que aumentem a durabilidade de um material é de grande importância, principalmente na obtenção de produtos resistentes às diferentes intempéries do país. Assim, é indispensável produzir um material de boa qualidade e desempenho sem considerar sua vida útil ao longo do tempo, o que faz com que estudos nessa área sejam cada vez mais desenvolvidos para a criação e aperfeiçoamento de novas tecnologias.

3.4. Carbonatação acelerada

A carbonatação é um fenômeno químico que começa na superfície de um material cimentício e prossegue para seu interior ao longo do tempo (LIM et al., 2010; TONOLI et al., 2010b). Trata-se de um processo intrínseco dos materiais a base de cimento, que acontece pela absorção do dióxido de carbono (CO_2) e se estende por toda sua vida útil (ALMEIDA et al., 2013; SANTOS et al., 2015b).

O fenômeno da carbonatação, no caso do concreto armado, é prejudicial por favorecer o início da corrosão da armadura (PETER et al., 2008). Porém, Tonoli et al.

(2010b) ressalta que no fibrocimento, o processo de carbonatação pode ser uma boa alternativa para melhor proteger as fibras vegetais e aumentar a durabilidade do material.

De modo geral, a carbonatação acontece pela reação do CO_2 com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) presente na matriz cimentícia, formando o carbonato de cálcio (CaCO_3) conforme mostra a Equação 1. Todo esse processo depende de algumas variáveis relacionadas aos fatores ambientais (temperatura, umidade, concentração de CO_2) e características próprias do cimento (ALMEIDA et al., 2013; PETER et al., 2008).

O processo de carbonatação acontece por meio do CO_2 que se difunde pelos poros insaturados da matriz de cimento. Inicialmente, o Ca(OH)_2 formado na hidratação do cimento sofre dissociação como apresentado pela Equação 2.

Em seguida, o CO_2 é então dissolvido nos poros da matriz pela solução aquosa, formando os íons carbonato (Equações 3 e 4) e, por fim, ocorre a reação dos produtos dissolvidos (Ca e CO_3) para a formação do CaCO_3 , conforme a Equação 5.

Durante a reação de carbonatação, o carbonato de cálcio é o componente obtido de forma mais rápida e em maior quantidade, decorrente do consumo do hidróxido de cálcio pelo CO_2 (TONOLI et al., 2010b). Como o hidróxido de cálcio é o principal responsável pela degradação das fibras vegetais, devido ao elevado pH que ele proporciona à matriz cimentícia, a sua reação com o CO_2 e formação do CaCO_3 faz com que haja menor

quantidade de Ca(OH)_2 na matriz, permitindo assim a obtenção de matrizes menos alcalina e, conseqüentemente, menos agressiva às fibras vegetais (ALMEIDA et al., 2010; PADE; GUIMARAES, 2007).

Em compósitos reforçados com fibras vegetais, a carbonatação da matriz é potencializada devido à sua alta porosidade, o qual facilita a penetração do CO_2 (FERNANDÉZ et al., 2004). Além disso, a carbonatação pode ser descrita como benéfica, pois o carbonato de cálcio formado preenche os poros da matriz, permitindo maior densificação dos mesmos, o qual promove melhora nas propriedades físicas e mecânicas do material (SANJUÁN; DEL OLMO, 2001; VAN GERVEN et al., 2004).

Devido aos inúmeros benefícios proporcionados ao fibrocimento, a carbonatação é um processo que tem sido muito estudado por muitos pesquisadores da área (SANTOS et al., 2015b). Com o intuito de melhor compreender o efeito desse fenômeno, diversos trabalhos vêm sendo realizados, de modo a verificar a potencialidade de incorporação da carbonatação na indústria, para que a produção dos compósitos de fibrocimento seja otimizada e as fibras vegetais ganhem cada vez mais espaço no mercado (ALMEIDA et al., 2013; PIZZOL et al., 2013; SANTOS et al., 2015a; TONOLI et al., 2010b).

Segundo Lim et al. (2010), a carbonatação geralmente acontece de forma natural e lenta, com o CO_2 disponível na atmosfera, em uma concentração aproximada de 0,03% (BRIMBLECOMBE, 2003). Porém, esse é um processo que também pode ocorrer em ambientes controlados de forma artificial (LIM et al., 2010). Alguns trabalhos envolvendo a carbonatação artificial do fibrocimento reforçados com fibras vegetais, têm apresentado resultados com a formação de aproximadamente 30% de CaCO_3 . Como consequência, um aumento da resistência do material, junto a uma diminuição da absorção de água e energia específica tem sido observado (TONOLI et al., 2010b).

Em estudos realizados por Tonoli et al. (2010b), foi possível verificar que a carbonatação acelerada pode ser uma boa alternativa para diminuir o ataque alcalino às fibras. Eles realizaram um trabalho com o objetivo de avaliar o efeito da carbonatação em telhas de fibrocimento reforçadas com fibras vegetais. Os resultados mostraram um aumento de 25% para carga máxima suportada antes da fratura, junto a 80% de tenacidade para os materiais carbonatados. O processo de carbonatação permitiu que os compósitos de fibrocimento apresentassem menores valores de absorção de água e porosidade, assim

como, valores mais elevados de densidade aparente, mostrando assim, maior densificação do material devido a formação de CaCO_3 . Mesmo após os ensaios de envelhecimento os materiais mantiveram um bom desempenho mecânico, o que sugere a conservação da resistência à tração das fibras vegetais na matriz.

O efeito da carbonatação acelerada foi também avaliado por Almeida et al. (2010), que estudaram o processo de carbonatação quando aplicado nas primeiras idades em compósitos de fibrocimento reforçados com polpas celulósicas de eucalipto. Depois de produzidos, os materiais passaram por um processo de cura controlada por 2 dias. Em seguida, foi então realizado o processo de carbonatação acelerada, por 3 dias, em diferentes estágios no período de cura do material. Os parâmetros utilizados para a carbonatação foram de 60 °C, 90% de umidade relativa e concentração de 15% de CO_2 , os quais se mostraram eficientes à medida que os materiais carbonatados obtiveram melhores resultados mecânicos e melhor interface fibra-matriz, como apresentado pela Figura 6. Os compósitos carbonatados apresentaram menor quantidade de fibras arrancadas após os ensaios mecânicos, indicando boa aderência entre as fibras e a matriz cimentícia. Por meio da técnica de difração de raios X foi possível identificar picos de maior intensidade de Portlandita (Ca(OH)_2) para os materiais não carbonatados, enquanto que a presença da calcita (CaCO_3) e de silicatos, prevaleceu para os compósitos que passaram pela carbonatação. A presença em maior quantidade do carbonato de cálcio (CaCO_3) proporcionou maior densificação da matriz cimentícia, uma vez que o CaCO_3 é mais denso que o hidróxido de cálcio. Assim, a redução do hidróxido de cálcio permite um ambiente menos agressivo às fibras vegetais, favorecendo assim a utilização dessas fibras na indústria.

Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) compósitos não carbonatados e b) compósitos carbonatados.

Fonte: Adaptado de Almeida et al., 2010.

Santos et al. (2015a) investigaram o efeito da carbonatação acelerada no estado supercrítico de compósitos de fibrocimento, reforçados com polpas celulósicas branqueadas de eucalipto e fibras de sisal, obtidos pelo processo de extrusão. O processo de carbonatação foi realizado por 2 h, com concentração de 99,5% de CO_2 , após três dias de pré-cura. Assim como em outros trabalhos citados, os materiais que passaram pelo processo de carbonatação apresentaram melhor microestrutura, com menor absorção de água e maior densificação da matriz, à medida que o carbonato de cálcio formado pela reação do hidróxido de cálcio com o CO_2 preencheu os poros abertos do material. Posterior aos ciclos de envelhecimento, a carbonatação fez com que os compósitos apresentassem melhor desempenho mecânico que os materiais não carbonatados. Os valores médios de energia de fratura dos compósitos não carbonatados mostraram uma redução de 56%, enquanto que, os materiais carbonatados apresentaram 28% de redução, preservando a estabilidade microestrutural e tenacidade do compósito, concluindo que o uso da técnica de carbonatação acelerada é muito benéfica para o fibrocimento.

No caso, os parâmetros utilizados no processo de carbonatação tais como a concentração de CO_2 , temperatura e umidade são fatores que influem diretamente na velocidade e profundidade com que a carbonatação acontece. LIWU et al. (2012) relata que na carbonatação acelerada as concentrações de CO_2 adequadas para que o processo seja viável encontra-se em até 20%. A temperatura é um fator capaz de acelerar a carbonatação à medida que quanto maior o seu valor, mais efetivo o processo. Porém, segundo Melo (2010), a temperatura não deve ultrapassar 60 °C para que a estrutura do material não seja comprometida pela formação tardia da etringita.

O teor de umidade a ser utilizado também é um ponto essencial para que a carbonatação ocorra. De acordo com Phung et al. (2016) a concentração ótima de umidade relativa está entre 65-95%. Entretanto, pesquisadores investigaram o processo para compósitos carbonatados com umidade relativa entre 75 e 90%, e obtiveram resultados significativamente melhores para os compósitos carbonatados quando comparados aos não carbonatados (ALMEIDA et al., 2010; SANTOS et al., 2015a; TONOLI et al., 2010b). No entanto, as divergências encontradas mostram que essa condição é algo que precisa ser mais investigado, tendo em vista que os poros da matriz cimentícia não podem estar totalmente secos a ponto da carbonatação não acontecer e nem mesmo muito úmido, dificultando a difusão do CO_2 .

Pelas vantagens oferecidas em seu uso, a carbonatação acelerada é uma técnica que vem sendo cada vez mais disseminada para sua aplicação durante a cura inicial dos materiais cimentícios. Junto a isso, possui um grande potencial de contribuição para o crescimento sustentável da indústria civil devido a possibilidade de consumo do próprio CO_2 resultante dos processos industriais. O processo de carbonatação permite também, no caso do fibrocimento, melhor utilização das fibras vegetais como alternativa às fibras sintéticas (TONOLI et al., 2010b; PIZZOL et al., 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODO

Esta seção contém informações relacionadas à metodologia utilizada para o desenvolvimento deste estudo, assim como a descrição dos materiais empregados: polpas celulósicas branqueadas de eucalipto, cimento Portland CP V – ARI e calcário.

De acordo com o objetivo deste trabalho, foi avaliado o processo de carbonatação acelerada com diferentes concentrações de umidade relativa da atmosfera de cura, e o desempenho físico, mecânico e de durabilidade dos compósitos de fibrocimento. Por isso, fez-se necessário a caracterização química, física, morfológica e mineralógica da matéria-prima e dos compósitos produzidos, junto à avaliação de suas propriedades físicas e mecânicas.

Como esquematizado na Figura 7, o trabalho foi desenvolvido em duas etapas, sendo a primeira responsável pelo estudo da evolução da carbonatação nos compósitos de fibrocimento. Na segunda etapa, foi realizada a caracterização físico-mecânica, mineralógica e microestrutural dos compósitos de fibrocimento.

Figura 7 - Fluxograma das atividades experimentais.

Fonte: Própria autoria.

4.1. Materiais

4.1.1. Polpas celulósicas

As polpas celulósicas produzidas pelo processo kraft, foram fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose (Suzano – SP, Brasil). Optou-se pela utilização das polpas celulósicas branqueadas, por apresentarem menores teores de lignina devido ao processo de branqueamento (deslignificação). A presença da lignina e de extrativos na superfície da fibra, removidos pelo processo de branqueamento, tendem a dificultar a reação de hidratação exotérmica do cimento, aumentando assim o seu tempo de pega. Além disso, a presença da lignina dificulta o ataque alcalino às fibras vegetais e,

consequentemente, a ocorrência da mineralização, o que comprometeria o estudo de durabilidade do fibrocimento.

As polpas utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir do híbrido *Eucalyptus urograndis*, formado pelas espécies de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* da cultura de eucalipto. Na Tabela 2 encontram-se os teores dos constituintes das polpas celulósicas branqueadas de eucalipto, tais como a celulose, hemicelulose e lignina, determinados a partir da metodologia proposta por Van Soest (1994).

Tabela 2 - Composição química das polpas celulósicas branqueadas de eucalipto.

Material	Composição química (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Outros
Polpas celulósicas branqueadas de eucalipto	88,83	6,07	0,98	4,12

Fonte: Própria autoria.

4.1.2. Constituintes da matriz cimentícia

Para compor a matriz cimentícia dos compósitos de fibrocimento foi utilizado o cimento Portland CP V – ARI de alta resistência inicial (NBR 5733, 1991) e o calcário Itaú, fornecido pela empresa Infibra (Leme – SP). A escolha do cimento CP V – ARI deve-se ao fato de ser constituído predominantemente por clínquer e não possuir adições minerais em sua composição, tais como a escória de alto forno e as pozolanas. A ausência dos aditivos minerais favorece um ambiente mais agressivo às fibras, o qual permite um melhor estudo do fenômeno de carbonatação e de durabilidade do fibrocimento. Adicionalmente, esse tipo de cimento possui maiores quantidades de C_3S (silicato tricálcico- $3CaO.SiO_2$) e C_2S (silicato dicálcico- $2CaO.SiO_2$), junto a uma granulometria bem fina que induz a uma maior reatividade quando comparado a outros tipos de cimento. O calcário foi utilizado como substituto parcial do cimento, com o intuito de reduzir os custos de produção e favorecer a estabilidade dimensional do compósito, promovendo melhor empacotamento (BENTUR; MINDESS, 1990).

A caracterização das matérias-primas utilizadas (cimento e calcário) foi realizada pela determinação da composição química (% em massa de óxidos), perda ao fogo e distribuição do tamanho de partículas.

A composição química foi determinada pelo equipamento de fluorescência de raios X (FRX) AxiosAdvanced da marca PANalytical, no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP). A perda ao fogo foi determinada conforme a norma NBR NM 18 (2004), por meio da calcinação de $1,000 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ do material a 1000°C , durante 1 h em forno mufla. O procedimento para determinação do percentual de perda ao fogo foi baseado na Equação 7, e as atividades experimentais para o cálculo foram efetuadas no Laboratório de Construções Rurais e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA – USP).

$$PF = \frac{(M_S - M_Q)}{M_S} \times 100 \quad (7)$$

M_Q : massa do material submetido à temperatura de 1000°C ;

M_S : massa do material antes da queima;

PF : perda ao fogo.

Os valores dos óxidos identificados e perda ao fogo do cimento Portland CP V – ARI e do calcário foram apresentados pela Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química do cimento e calcário (% em massa de óxidos).

Óxidos	Cimento Portland CP V – ARI	Calcário
MgO	1,64	1,55
Al ₂ O ₃	2,41	2,85
SiO ₂	14,32	1,58
P ₂ O ₅	0,16	-
SO ₃	5,52	-
K ₂ O	0,63	-
CaO	66,93	50,51
TiO ₂	0,24	0,04
MnO	0,07	0,07
Fe ₂ O ₃	3,03	0,39
Perda ao fogo (1000 °C)	2,44	41,64

Fonte: Própria autoria.

A distribuição do tamanho de partículas foi realizada pela técnica de granulometria a laser, utilizando o princípio de difração a laser e dispersão de partículas em álcool isopropílico. Foi utilizado para análise distribuidor de partículas de alto desempenho da marca Horiba, modelo LA-950. A

Figura 8 apresenta os valores de diâmetro médio das partículas avaliadas abaixo dos 17,36 µm para o cimento e abaixo dos 56,09 µm para o calcário.

Figura 8 - Distribuição do diâmetro de partículas do cimento Portland e do calcário.

Fonte: Própria autoria.

4.2. Método

4.2.1. Desintegração das polpas celulósicas

As polpas celulósicas branqueadas de eucalipto foram adquiridas em forma de folhas secas de papel (Figura 9a) e, por isso, precisaram passar por um processo de desintegração. Esse processo foi necessário para que as polpas celulósicas estivessem em condições ideais para aplicação nos compósitos de fibrocimento (Figura 9b). As etapas de desintegração das folhas secas foram:

- Corte das folhas secas em pedaços pequenos até a obtenção de 420 g;
- Agitação das folhas separadas em 20 L de água, durante 1 h, em um misturador da marca Siemens modelo LA7083-4LB90-Z, para desagregar o material;
- Drenagem manual do excesso de água com o auxílio de um tecido próprio para a atividade executada;

- Centrifugação das polpas celulósicas por 10 min em centrífuga da marca Consul, modelo C2A05BBANA;
- Desintegração das polpas celulósicas durante 5 min por meio de misturador planetário Amadios, modelo 20LA;
- Armazenagem das polpas celulósicas em sacos plásticos devidamente fechados, junto à refrigeração controlada do material ($0 - 7^{\circ}\text{C}$).

Figura 9 - Polpas celulósicas branqueadas de eucalipto a) em formato de folhas secas de papel, e b) após o processo de desintegração.

Fonte: Própria autoria.

4.2.2. *Determinação da massa específica real*

A massa específica real do cimento Portland CP V – ARI, do calcário e das polpas celulósicas branqueadas de eucalipto, foi determinada através de picnômetro a gás Hélio, marca Quantachrome, Ultrapycnometer 1000, por variação de pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. Foram determinados oito valores para cada material e a partir disso, calculado a média para obtenção da densidade.

O principal objetivo desta análise foi o de encontrar o valor da densidade das matérias-primas utilizadas no trabalho, para que fosse possível calcular a quantidade necessária, em massa, de cada material para a produção dos compósitos de fibrocimento.

4.2.3. Produção dos compósitos de fibrocimento

A formulação adotada foi baseada nos trabalhos realizados por Almeida et al. (2010) e Tonoli (2009b), conforme apresentado pela Tabela 4. O processo para produção desses compósitos foi o de sucção e prensagem (simulação do processo Hatschek), pautado na metodologia de Savastano Junior, Warden e Coutts (2000).

As atividades foram desenvolvidas no Laboratório de Construções Rurais e Ambiente, da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA – USP).

Tabela 4 - Formulação dos compósitos de fibrocimento.

	Massa (%)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
Cimento Portland CP V – ARI	77,20	83,25	3,06
Calcário moído	12,80	15,30	2,76
Polpas celulósicas branqueadas	10,00	21,71	1,52
Total	100,00	120,27	-

Fonte: Própria autoria.

O processo de produção dos compósitos de fibrocimento de sucção e posterior prensagem, apresentado pela Figura 10, consistiu inicialmente na dispersão das polpas celulósicas branqueadas de eucalipto em 1600 mL de água por 5 min, antes de sua mistura com o cimento e calcário. Para isso, foi utilizado desintegrador de celulose a 3000 rpm. Em seguida, todos os constituintes do fibrocimento foram misturados e agitados por 4 min a 1000 rpm, em agitador mecânico vertical. A solução foi então transferida para uma caixa de moldagem com aplicação de vácuo, em aproximadamente 80 kPa, para drenagem do excesso de água. O adensamento da mistura foi realizado de forma manual até a obtenção de uma superfície sólida e, posterior a isso, os compósitos foram prensados a 3,2 MPa durante 5 min para sua conformação e compactação final. Ao todo, foram confeccionadas 12 placas planas (compósitos) de fibrocimento para cada formulação, com valor de massa média de 369,06 g e dimensões de 200 mm x 200 mm x 5 mm.

Após a moldagem dos compósitos, os materiais foram todos pesados, identificados e selados em sacos plásticos, os quais permaneceram por dois dias em temperatura ambiente (± 28 °C) para início do processo de cura.

Figura 10 - Procedimento de moldagem dos compósitos: a) agitação da matéria-prima; b) transferência da mistura para caixa de moldagem; c) adensamento manual; d) prensagem; e) pesagem do compósito; e f) compósito finalizado, selado em sacos plásticos.

Fonte: Própria autoria.

4.2.4. Carbonatação acelerada dos compósitos

Posterior a etapa de produção dos compósitos e após os dois dias de cura em temperatura ambiente ($\pm 28\text{ }^{\circ}\text{C}$), os materiais foram levados a uma câmara climática da marca Thermotron com aplicação de CO_2 , modelo SM – 3.5s (Figura 11), para início do processo de carbonatação acelerada. As condições adotadas neste processo foram adaptadas do estudo realizado por Almeida et al. (2010). Foi utilizada uma temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concentração saturada de CO_2 ($\sim 100\%$) para acelerar o processo de reação, garantindo uma efetiva carbonatação do fibrocimento ao longo de três dias.

Figura 11 - Representação esquemática da câmara de aplicação de CO₂ Thermotron.

Fonte: Própria autoria.

Foram avaliados diferentes teores de umidade relativa no ambiente interno da Thermotron, para condicionamento dos compósitos de fibrocimento no processo de carbonatação. Foram utilizadas as umidades de 60, 70, 80 e 90%, com base nos estudos de Phung et al. (2016), com o intuito de verificar a influência deste parâmetro na velocidade e efetividade da carbonatação acelerada. Para efeito comparativo, foram produzidos compósitos de fibrocimento que não passaram pelo processo de carbonatação.

Assim, os materiais compósitos foram produzidos em cinco diferentes condições para avaliação da influência da umidade: **Controle** (compósitos não carbonatados); **60% UR** (compósitos carbonatados com 60% de umidade relativa); **70% UR** (compósitos carbonatados com 70% de umidade relativa); **80% UR** (compósitos carbonatados com 80% de umidade relativa) e **90% UR** (compósitos carbonatados com 90% de umidade relativa).

Após o processo de carbonatação acelerada de três dias, os compósitos de fibrocimento foram cortados em disco diamantado refrigerado com água, para obtenção de quatro corpos de prova por placa de fibrocimento produzida. As dimensões dos corpos de prova obtidos foram de 160 mm x 40 mm x 5 mm. Em seguida, os materiais foram imersos em água até completarem 28 dias antes de seguirem para as etapas posteriores, completando assim o processo de cura como ilustrado pela Figura 12. De forma resumida, a

Tabela 5 esquematiza as etapas e procedimentos que os compósitos de fibrocimento passaram para completarem o processo de cura e o processo de carbonatação.

Figura 12 - Cura dos corpos de prova por imersão em água.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5 - Condições de avaliação dos compósitos de fibrocimento.

Tratamento	Etapas de cura (dias)			Parâmetros da carbonatação		
	Temperatura ambiente	Carbonatação	Imersão em água	Temperatura (°C)	Concentração de CO ₂ (%)	Umidade (%)
Controle	2 dias	-	26 dias	-	-	-
60% UR	2 dias	3 dias	23 dias	60	~ 100	60
70% UR	2 dias	3 dias	23 dias	60	~ 100	70
80% UR	2 dias	3 dias	23 dias	60	~ 100	80
90% UR	2 dias	3 dias	23 dias	60	~ 100	90

Fonte: Própria autoria.

4.2.5. Estudo da evolução da carbonatação acelerada

Os compósitos de fibrocimento, produzidos pelo processo de sucção e prensagem, foram condicionados em câmara climática com aplicação de CO₂ para que a carbonatação

ocorresse. Junto a isso, tais compósitos foram submetidos a quatro diferentes concentrações de umidade relativa da atmosfera de cura (60, 70, 80 e 90%). Para cada teor de umidade, os compósitos permaneceram na câmara de carbonatação por 3 dias (72 h), com saturação de CO_2 , afim de se avaliar o avanço da carbonatação ao longo do tempo.

Ao longo dos três dias foram retiradas diversas amostras da câmara de carbonatação para se estudar a evolução de todo o processo. As amostras, compósitos de fibrocimento, foram retiradas da câmara nos seguintes tempos de carbonatação: 0, 4, 8, 12, 24, 48 e 72 h. Em cada coleta de amostra foi realizada a medição da massa do compósito saturado e depois de totalmente seco em estudo com temperatura de 60 °C. O principal intuito desta atividade foi o de mensurar aproximadamente o ganho de massa do compósito, pela formação do carbonato de cálcio (CaCO_3) obtido ao longo desse processo de carbonatação. A partir disso, foram traçadas curvas relacionadas à evolução da porosidade aparente, densidade aparente e teor de água livre nos compósitos.

Para complementação dos estudos desta fase do trabalho, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG) e determinação do grau de carbonatação (GC). A evolução da carbonatação também foi avaliada por titulação, com o uso de um indicador ácido-base a partir de uma solução de fenolftaleína.

4.2.5.1. Aplicação da solução de fenolftaleína

Uma das técnicas para acompanhar a evolução da carbonatação no material foi a aplicação de um indicador químico de pH, preparado por meio de uma solução de fenolftaleína 2% diluída em etanol anidro (AGOPYAN et al., 2005). A solução de fenolftaleína é uma das técnicas de avaliação da profundidade da carbonatação mais simples e mais utilizadas. A manifestação dessa solução acontece por meio de coloração rosa púrpura quando em contato com compostos altamente básicos (pH ~13) como os produtos de hidratação alcalinos do cimento, e incolor para compostos ácidos, indicando a ocorrência da carbonatação no material. Com isso, o avanço da carbonatação no material foi avaliado visualmente por meio da aplicação do indicador de fenolftaleína sob a superfície fraturada, seção transversal, da amostra retirada da câmara de carbonatação.

4.2.5.2. Difração de raios X

A análise de difração de raios X foi realizada para identificação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos. O ensaio foi realizado no equipamento de marca Rigaku, modelo miniFlex 600, a fim de analisar os principais compostos presentes no material. Esses compostos foram verificados por meio dos picos gerados em um difratograma.

A metodologia para este ensaio foi realizada conforme o trabalho de Almeida et al. (2010), em que os compósitos primeiramente foram imersos em acetona para que o processo de hidratação do cimento fosse interrompido e, em seguida, moídos para análise após a secagem total em estufa com circulação de ar a 60 °C. Depois de preparadas as amostras foram peneiradas a 325 mesh (0,045 mm). Foi adotado para o ensaio voltagem de 50 kV, 100 mA de corrente elétrica e velocidade de 1°/min ao passo de 0,02°.

4.2.5.3. Termogravimetria (TG)

Para confirmação da reação de carbonatação nos compósitos de fibrocimento foi utilizada a técnica de termogravimetria para avaliar a quantidade de CO₂ fixado ao longo do tempo. A evolução da carbonatação foi verificada neste ensaio por meio do carbonato de cálcio e de outros produtos formados pela reação de carbonatação. Este ensaio mensura a variação da massa da amostra em função da temperatura, resultando em um gráfico que, através de sua derivada, foi possível obter as temperaturas limites das reações de decomposição de cada constituinte do material.

As amostras retiradas da câmara de carbonatação para a análise de TG foram inseridas em um recipiente com acetona, para que o processo de hidratação do cimento fosse interrompido, secas em estufa com circulação de ar a 60 °C e moídas, para que estivessem em condições adequadas para o ensaio. A termogravimetria foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH, modelo STA 449F3, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 900 °C e concentração de N₂ atmosférico de 40 mL/min, conforme realizado por Santos et al. (2015a).

4.2.5.4. Grau de carbonatação (GC)

Os resultados obtidos pela técnica de TG permitiram calcular o grau de carbonatação (GC) das amostras e, de forma indireta, a fixação de CO₂ pelos compósitos de fibrocimento durante o processo de carbonatação acelerada. O cálculo foi realizado com as Equações 8 e 9, a partir dos estudos de Matsushita, Aono e Shibata (2000) e Huntzinger et al. (2009).

$$GC = \frac{(C - C_0)}{(C_{max} - C_0)} \times 100 \quad (8)$$

$$C_{max}(\%) = 0.785(CaO - 0.56Ca(CO_3) - 0.7SO_3) + 1.091MgO + 0.71N_2O + 0.468K_2O \quad (9)$$

Em que C é a quantidade de CO₂ na amostra carbonatada, C₀ é a quantidade de CO₂ na amostra não carbonatada, e C_{max} é a quantidade teórica de CO₂ necessária para a reação com o CaO presente no material e posterior formação do CaCO₃. A quantidade de CO₂ absorvido foi determinada pela massa perdida na faixa de temperatura de decomposição do CaCO₃ que, segundo Rostami et al. (2012), encontra-se no intervalo de 550 – 1000 °C.

4.2.6. Caracterização dos compósitos de fibrocimento

Após o estudo da evolução da carbonatação nos compósitos de fibrocimento submetidos a diferentes condições de umidade relativa, foi realizada a caracterização dos compósitos quanto às características físico-mecânicas e microestrutural. Para isso, após saírem da câmara de carbonatação, os compósitos foram serrados em corpos de prova e completaram o período de cura imersos em água até alcançarem 28 dias de cura antes dos ensaios posteriores. Parte dos corpos de prova passou pelo processo de envelhecimento acelerado (200 ciclos) antes da realização dos ensaios de caracterização física, mecânica e microestrutural.

Finalizado o estudo da evolução da carbonatação, restaram quatro placas de fibrocimento para cada condição em avaliação (**Controle, C60%, C70%, C80% e C90%**), que foram serradas para obtenção de 16 corpos de prova por condição. Dos corpos de prova gerados após a serragem das placas de fibrocimento, foram separados 8 para os ensaios de caracterização aos 28 dias e 8 para os ensaios de envelhecimento acelerado.

Posterior aos ensaios físicos e mecânicos tanto para os corpos de prova aos 28 dias como para os envelhecidos, passaram por análises complementares de difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para maior entendimento dos resultados obtidos pelos compósitos de fibrocimento.

4.2.6.1. Envelhecimento acelerado

Os compósitos de fibrocimento foram avaliados quanto à durabilidade por meio do ensaio de envelhecimento acelerado, com base no princípio de imersão em água e posterior secagem. O ensaio teve por objetivo simular o efeito, de forma acelerada, do ambiente natural nos compósitos e avaliar a conduta das fibras vegetais submetidas a ambientes agressivos de envelhecimento.

A metodologia adotada para esta atividade foi baseada no trabalho feito por Tonoli (2009) e adaptado da norma EN 494 (1994). O equipamento utilizado foi uma câmera automática de envelhecimento acelerado, da marca Marconi, modelo MA 035, com ciclos de imersão e secagem, conforme mostrado pela Figura 13. A cada ciclo, os compósitos foram totalmente imersos em água para preenchimento total dos poros da matriz cimentícia, por 170 min. Depois de um intervalo de 10 min e sem a presença de água foram secos a uma temperatura de 70 °C, também por 170 min. Foram realizados 200 ciclos de envelhecimento para os diferentes compósitos produzidos. Este ensaio permitiu a avaliação de forma comparativa dos compósitos envelhecidos e não envelhecidos (28 dias), produzidos neste trabalho.

Figura 13 - Envelhecimento acelerado: a) interface do equipamento utilizado e b) disposição dos corpos de prova para início dos ciclos de imersão e secagem.

Fonte: Própria autoria.

4.2.6.2. Ensaio físicos

Os ensaios físicos foram realizados segundo a norma ASTM C – 948 (1981), com base no princípio de Arquimedes, para determinação da absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA), conforme mostrado pelas Equações (10), (11) e (12).

Inicialmente foi determinada a massa dos corpos de prova imersos em água. Em seguida, os corpos de prova foram secos superficialmente para retirada do excesso de água e, só assim, a massa insaturada foi determinada (Figura 14). Para pesagem dos compósitos totalmente secos, foi utilizada uma estufa com circulação de ar a 105 °C de temperatura, por 24 h.

$$AA = \left(\frac{M_{SA} - M_S}{M_S} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

$$DA = \left(\frac{M_S}{M_{SA} - M_I} \right) \cdot \rho \quad (11)$$

$$PA = \left(\frac{M_{SA} - M_S}{M_{SA} - M_I} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

M_{SA} : massa saturada em água (g);

M_S : massa seca (g);

M_I : massa imersa em água (g);

ρ : densidade da água (g/cm^3).

Figura 14 - Procedimento adotado para o ensaio físico dos corpos de prova de fibrocimento: a) pesagem do material imerso em água; b) pesagem do material seco superficialmente; e c) pesagem do material seco totalmente.

Fonte: Própria autoria.

4.2.6.3. Ensaio mecânicos

Para caracterização mecânica dos compósitos foi realizado ensaio mecânico de tração na flexão com quatro pontos (Figura 15), em máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-30000, com vão inferior de 135 mm e superior de 45 mm. A célula de carga utilizada foi de 1 kN, com velocidade de carregamento igual a 1,5 mm/min e auxílio de um defletômetro com precisão de 0,001 mm para medição de pequenas deformações. Através do procedimento experimental da Reunion Internationale des Laboratoires d'essais et des Recheches sur les Materiaux et les Constructions – RILEM (1984) e do trabalho realizado por Savastano Junior (2000) foi possível melhor ajustar as etapas para progredir com o ensaio.

Figura 15 - Ensaio mecânico dos corpos de prova de fibrocimento.

Fonte: Própria autoria.

A partir dos valores da força aplicada sobre os materiais em estudo e das deformações ocasionadas, foi traçada uma curva de *tensão x deformação específica* e, com isso, foi possível determinar o módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE), de acordo com as Equações (13), (14), (15) e (16).

Os valores do MOR foram adquiridos por meio da carga máxima aplicada na curva de *tensão x deformação específica*, enquanto que o MOE esteve envolvido com a medição da rigidez apresentada pelo material. O LOP foi estabelecido como a maior carga verificada antes do início de um desvio da linearidade da curva de *tensão x deformação específica*. A energia específica foi determinada mediante a divisão da energia absorvida pela área da seção transversal dos corpos de prova na região da fratura. O ensaio foi programado para encerrar quando houvesse uma diminuição de 50% da carga máxima de ruptura, para obtenção do valor da energia específica.

Toda a atividade experimental foi executada no Laboratório de Construções Rurais, da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA – USP).

$$MOR = \frac{P_{max} \cdot Lv}{b \cdot h^2} \quad (13)$$

$$LOP = \frac{P_{lop} \cdot Lv}{b \cdot h^2} \quad (14)$$

$$MOE = \frac{276.L_v^3}{1296.b.h^3} \cdot (m) \quad (15)$$

$$EE = \frac{EA}{b.h} \quad (16)$$

P_{max} : força máxima;

L_v : medida do maior vão inferior (de ensaio);

b e h : largura e espessura dos compósitos, respectivamente;

P_{lop} : força no maior ponto da parte linear da curva força x deflexão;

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

EA : energia absorvida durante o teste de flexão.

4.2.6.4. Análise estatística

A análise estatística dos resultados físicos e mecânicos foi realizada com o auxílio do programa *Statistical Analysis System* (S.A.S), versão 9.3.

Foi feita a análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$), para avaliação dos fatores comparados. As diferentes concentrações de umidade na carbonatação, os compósitos não carbonatados e as idades de ensaio foram os fatores de comparação da análise, realizada através do teste de Tukey para averiguar a existência de diferenças estatísticas ou não dos materiais avaliados.

4.2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes umidades na atmosfera de cura e não carbonatados foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi da marca Hitachi, modelo TM3000, no Laboratório de Tecnologia de Alimentos, da FZEA – USP. O ensaio

proporcionou imagens da qual foi possível identificar as fases do material pelo contraste entre números atômicos, em que as áreas mais escuras representam os elementos mais leves e as áreas mais claras indicam os elementos mais pesados.

A preparação das amostras para análise foi feita baseando-se em Savastano Junior, Warden e Coutts (2005), com a realização do embutimento das amostras com a utilização de uma resina epóxi. Posteriormente, as amostras foram lixadas por 4 min em três diferentes lixas de carbetto de silício (SiC), utilizando como lubrificante o álcool isopropílico. O polimento das amostras aconteceu por meio de uma pasta de diamante, com distintas granulometrias (8-4, 4-2 e 1-0 μm).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Avaliação da evolução da carbonatação acelerada

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam as curvas de evolução do teor de água livre nos compósitos de fibrocimento, porosidade aparente e densidade aparente, respectivamente. Para esta etapa de avaliação, foram analisados somente os compósitos de fibrocimento que passaram pelo processo de carbonatação acelerada, ao longo de três dias, condicionados a diferentes concentrações de umidade relativa na atmosfera de cura.

Figura 16 - Evolução do teor de água livre presente no compósito de fibrocimento em relação ao tempo na carbonatação.

Fonte: Própria autoria.

Figura 17 - Evolução da porosidade aparente em relação ao tempo na carbonatação dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes umidades.

Fonte: Própria autoria.

Figura 18 - Evolução da densidade aparente em relação ao tempo na carbonatação dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes umidades.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados obtidos pela pesagem dos compósitos de fibrocimento, durante a carbonatação acelerada, permitiram avaliar o progresso da reação de carbonatação influenciada por quatro valores de umidade relativa: 60% (60% UR), 70% (70% UR), 80% (80% UR) e 90% (90% UR). Os tempos adotados para avaliação desses materiais foram de 0, 4, 8, 12, 24, 48 e 72 h, conforme apresentado pelas Figuras 16, 17 e 18.

As curvas do teor de água livre presente nos compósitos de fibrocimento ao longo da carbonatação, apresentadas pela Figura 16, mostraram que os compósitos carbonatados com umidade relativa de 60% (60% UR) obtiveram menores valores de água livre em relação aos outros compósitos com concentrações de umidade diferentes. Isso se deve ao fato da concentração de 60% apresentar maior efetividade no processo de carbonatação dos compósitos, visto que a redução da porcentagem de água livre presente está associada a ocorrência da carbonatação no material.

Sabe-se que a umidade é um parâmetro determinante para o desenvolvimento da reação de carbonatação, uma vez que a difusão do CO_2 acontece com a presença de moléculas de água condicionadas nos poros da matriz cimentícia (TA et al., 2016). É

através da umidade que o CO_2 é solubilizado sob a forma de ácido carbônico, para reação com os álcalis livres, e posterior formação do carbonato de cálcio (CaCO_3). Nesse sentido, Santos et al. (2015b) descreve que altas concentrações de umidade podem obstruir os poros vazios do material dificultando a passagem do CO_2 , enquanto que as baixas concentrações de umidade podem impedir que a reação de carbonatação aconteça devido à presença insuficiente de água.

Pela Figura 16 foi possível averiguar que conforme os teores de umidade são menores, a carbonatação é facilitada como mostrado pelas curvas 60% UR, 70% UR, 80% UR e 90% UR, que apresentaram teores de água livre presente à medida que se diminuiu também a concentração de umidade nos poros da matriz cimentícia.

Em relação ao tempo de exposição dos compósitos na câmara de carbonatação, nota-se que houve uma semelhança entre o comportamento das curvas (Figura 16). Uma queda considerável na presença do teor de água foi observada nas primeiras quatro horas de carbonatação para as diferentes concentrações de umidade relativa, justificada pelo maior número de reações que ocorrem para formação do CaCO_3 nessa fase inicial (ZHANG; GHOULEH; SHAO, 2017). Os valores de água livre nos compósitos continuaram a cair até o tempo de 24 h para as diferentes concentrações de umidade relativa da atmosfera de cura, e em seguida começaram a se estabilizar mantendo um perfil mais constante.

No caso da evolução da porosidade (Figura 17), os compósitos carbonatados com umidade de 60% (60% UR) obtiveram menor volume aparente de poros que os compósitos carbonatados com as umidades de 70, 80 e 90%. A redução da concentração de umidade no processo de carbonatação, possivelmente permitiu maior formação do CaCO_3 , responsável por preencher os poros vazios dos compósitos de fibrocimento. Tal fator resultou em menores valores de porosidade aparente, contribuindo assim para maior eficiência no processo de carbonatação dos compósitos carbonatados a 60% de umidade relativa. De maneira geral, à medida que a carbonatação foi se desenvolvendo, foi verificado redução no volume de poros dos compósitos de fibrocimento para as diferentes concentrações de umidade.

Em relação ao progresso da densidade aparente, a Figura 18 mostra, de modo geral, que as quatro curvas mantiveram um comportamento similar, em relação ao tempo de exposição na câmara de carbonatação acelerada. Um crescimento considerável foi

verificado até o tempo de 24 h para as quatro curvas (60% UR, 70% UR, 80% UR e 90% UR) e, a partir disso, as curvas começaram a se manter com um delineamento mais linear. Esse fato pode ser justificado pela reação de carbonatação que, formando o carbonato de cálcio (CaCO_3), preencheu os poros da matriz cimentícia e densificou o material (OLIVEIRA et al., 2017). Quanto maior a densificação do material, percebe-se menor volume aparente de poros e menor valor de água livre nos compósitos, pois a matriz cimentícia encontra-se com menos espaços vazios para acomodar as moléculas de água. Assim, os compósitos de fibrocimento carbonatados com umidade relativa de 60% apresentaram maior densidade aparente quando comparados às umidades de 70, 80 e 90%.

5.1.1. Avaliação da carbonatação acelerada por indicador de fenolftaleína

Durante o processo de carbonatação acelerada dos compósitos de fibrocimento, foram realizados testes de indicação da ocorrência da carbonatação com auxílio de uma solução de fenolftaleína 2%. A Figura 19 ilustra a coloração resultante a partir desta análise, apontando para uma carbonatação parcial ou completa ao longo de todo o processo.

A utilização da solução de fenolftaleína como indicador de pH possibilitou acompanhar a evolução do processo de carbonatação acelerada, a partir de uma diferença de coloração: rosa púrpura e incolor. A coloração rosa púrpura foi dada para os elementos básicos, no caso dos produtos hidratados alcalinos do cimento, enquanto que a incolor foi resultado da aplicação da solução sob produtos de pH ácido (CHOI et al., 2017).

Figura 19 - Indicador de fenolftaleína aplicado sobre os compósitos durante o processo de carbonatação acelerada para acompanhar o desenvolvimento da reação.

Fonte: Própria autoria.

Por meio da Figura 19 foi possível verificar diferentes níveis de coloração à medida que o processo de carbonatação foi se desenvolvendo nos compósitos de fibrocimento. Para todas as concentrações de umidade relativa em estudo (60, 70, 80 e 90%) nota-se que ao longo das 72 h, o resultado da aplicação da solução de fenolftaleína sobre os compósitos mostrou uma coloração cada vez menos rosada. Na reação de carbonatação, o CO_2 junto da presença de água reage com o hidróxido de cálcio, principal responsável pela elevada alcalinidade da matriz, formando o carbonato de cálcio (SAVIJA; LUKOVIC, 2016). Conforme o processo de carbonatação vai evoluindo sobre o material, maior quantidade de carbonato de cálcio começa a se formar e, conseqüentemente, menor porção de hidróxido de cálcio se depositam nos poros da matriz cimentícia. Com isso, é então obtida uma matriz cimentícia menos alcalina para os compósitos que passaram maior tempo na câmara de carbonatação.

Nota-se que pela solução de fenolftaleína os compósitos de fibrocimento carbonatados a umidade relativa de 60% apresentaram coloração incolor em um período menor de tempo em relação à utilização das umidades de 70, 80 e 90%. Logo nas primeiras quatro horas de carbonatação, os compósitos carbonatados com 60% de umidade relativa apresentaram um avanço da reação de carbonatação. Este ensaio com a solução de fenolftaleína corrobora os resultados obtidos de teor de água livre presente nos compósitos (Figura 16), porosidade aparente (Figura 17) e densidade aparente (Figura 18), uma vez que a partir do período de 24 h os compósitos se mostram efetivamente carbonatados.

A utilização do indicador de fenolftaleína compõe uma análise rápida, prática e de fácil manipulação. Porém, trata-se de um ensaio qualitativo que necessita ser complementado por análises mais aprofundadas para garantia da ocorrência do processo de carbonatação sobre material.

5.1.2. Análise de difração de raios X (DRX)

A utilização da técnica de difração de raios X (DRX) foi adotada para complementação dos ensaios de avaliação da evolução da carbonatação acelerada. A análise de DRX foi realizada nos compósitos de fibrocimento carbonatados durante três

dias (72 h), com o uso de diferentes concentrações de umidade relativa (60, 70, 80 e 90%). Porém, os períodos adotados para realização do ensaio de DRX foram de 0 (Controle), 4, 24 e 72 h. Estes intervalos foram escolhidos devido a maior significância dos resultados até então obtidos no estudo.

A Figura 20 apresenta os resultados de difração de raios X dos compósitos de fibrocimento carbonatados com as diferentes concentrações de umidade relativa: 60% (Figura 20a), 70% (Figura 20b), 80% (Figura 20c) e 90% (Figura 20d). A partir disso, foi possível identificar a presença das principais fases cristalinas presentes nos compósitos como a portlandita (hidróxido de cálcio) representada pela letra **P** e a calcita (carbonato de cálcio) pela letra **C**.

Figura 20 - Difratoograma de raios X (DRX) dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes concentrações de umidade relativa em atmosfera de cura rica em CO₂: a) 60%; b) 70%; c) 80%; e d) 90%.

Fonte: Própria autoria.

Nota-se, de modo geral, uma nítida evolução da reação de carbonatação ao longo do tempo para as quatro diferentes concentrações de umidade. Esse fato é representado pela diminuição ou desaparecimento dos picos de portlandita dos compósitos de fibrocimento. Enquanto que, conforme o processo de carbonatação avançou, os picos de calcita mostraram-se mais intensos nos materiais em estudo. O mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de Almeida et al. (2013), Santos et al. (2015a) e Urrea-Ceferino et al. (2017), que realizaram estudos do efeito da carbonatação em compósitos de fibrocimento reforçados com fibras vegetais.

Para os compósitos não carbonatados (Controle) a quantidade de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) nos poros da matriz cimentícia é alta, por isso a presença da portlandita é mais intensa, como mostrado no ângulo 18° . À medida que a reação de carbonatação começa a progredir (4, 24 e 72 h), o CO_2 difundido pelos poros insaturados dos compósitos reage com o Ca(OH)_2 e começa a formar maiores quantidades de carbonato de cálcio (CaCO_3), representado pelos picos de calcita nos difratogramas de raios X.

A carbonatação realizada com as concentrações de umidade menores (60 e 70%) mostraram-se mais efetivas a partir dos resultados obtidos pelas análises de DRX. Os difratogramas para a carbonatação efetuada até o tempo de 4 h apresentaram uma notória redução dos picos de portlandita, junto a um pequeno aumento da presença de calcita. No tempo de 24 h, foi possível observar o desaparecimento da portlandita em algumas regiões do difratograma como aos 18° para as concentrações de umidade relativa de 60 e 70% (Figuras 20a e 20b), indicando progresso na reação da carbonatação.

Para as umidades de 80 e 90%, representadas pelas Figuras 20c e 20d, foi verificado maior tempo para que os picos de portlandita diminuíssem. Isso mostra que a redução da concentração de umidade relativa na carbonatação dos compósitos de fibrocimento favoreceu todo o processo, justificado por um menor tempo necessário para a carbonatação dos compósitos de fibrocimento, junto a uma reação mais eficaz em meio aos parâmetros adotados neste estudo.

5.1.3. Análises de termogravimetria (TG)

Os resultados obtidos a partir das análises de termogravimetria (TG) são ilustrados pela Figura 21, que mostra as curvas de DTG estruturadas com base nos resultados dos compósitos de fibrocimento carbonatados com as umidades de 60% (Figura 21a), 70% (Figura 21b), 80% (Figura 21c) e 90% (Figura 21d). As curvas de DTG foram estruturadas a partir da derivada dos valores de perda de massa obtidos pela TG. O ensaio de termogravimetria foi realizado, assim como na difração de raios X, somente para os tempos de carbonatação de 0 (Controle), 4, 24 e 72 h.

Nos gráficos da Figura 20, foi possível identificar os componentes de cada amostra avaliada a partir da decomposição de cada constituinte. Segundo García-González et al. (2008), a perda de água nos poros da matriz cimentícia acontece aproximadamente na temperatura de 100 °C e, de acordo com Rostami et al. (2012), entre 100 e 300 °C acontece a desidratação em diferentes estágios do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). De maneira geral, para as diferentes concentrações de umidade relativa pode-se perceber apenas uma pequena variação nas curvas a 100 °C.

A decomposição, desvio da curva de DTG, referente ao intervalo de temperatura entre 300 e 380 °C indica a decomposição das polpas celulósicas branqueadas de eucalipto (SANTOS et al., 2015a). Para este intervalo de temperatura não foi observada nenhuma diferença entre as concentrações de umidade e os tempos avaliados.

Para a faixa de temperatura de 400 a 500 °C nota-se um desvio maior nas curvas da Figura 21, junto a maior diferença entre as concentrações de umidade utilizadas e o tempo de carbonatação de cada amostra. Esse fato acontece em virtude a decomposição do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) que ocorre neste espaço de temperatura, segundo Rostami et al. (2012). Para as quatro diferentes concentrações de umidade relativa (60, 70, 80 e 90%), nota-se maior intensidade nessa região (400-500 °C) para os compósitos sem carbonatação acelerada, indicando elevada presença de Ca(OH)_2 . À medida que o tempo de carbonatação aumenta (4, 24 e 72 h) as bandas de DTG nessa faixa de temperatura diminui, o que explica a reação de carbonatação que acontece pelo consumo do hidróxido de cálcio na matriz cimentícia. No entanto, percebe-se que quanto maior a concentração de umidade utilizada na carbonatação, menor é o consumo do Ca(OH)_2 no processo.

Para as concentrações de 60 e 70% de umidade relativa, é possível verificar quase que uma ausência de hidróxido de cálcio para os tempos de 24 e 72 h de carbonatação. Nas concentrações de 80 e 90% de umidade relativa, as bandas que indicam a presença de Ca(OH)_2 são mais intensas. Esse fato aponta para uma carbonatação incompleta, devido à utilização de altos teores de umidade relativa que possivelmente dificultou o desenvolvimento da reação.

Figura 21 - Representação dos resultados de DTG dos compósitos de fibrocimento carbonatados com diferentes concentrações de umidade relativa em atmosfera de cura rica em CO_2 : a) 60%; b) 70%; c) 80%; e d) 90%.

Fonte: Própria autoria.

A partir da temperatura de 600 °C observa-se que o processo de carbonatação induziu a um aumento na perda de massa das diferentes amostras avaliadas (Figura 21). De acordo com Rostami et al. (2012) nesse período é dado início a decomposição do carbonato

de cálcio (CaCO_3) mal cristalizado, que acontece para as diferentes concentrações de umidade relativa e tempos de carbonatação, exceto para as amostras de 0 h.

O intervalo de 700 a 850 °C apresenta a região de maior intensidade para todas as condições avaliadas nesse trabalho, representando a decomposição do CaCO_3 bem cristalizado. É possível verificar, para as quatro concentrações de umidade relativa, que as bandas de menor intensidade nesse intervalo referem-se às amostras que não passaram pela carbonatação (Controle).

Em relação aos outros tempos avaliados, nota-se uma evolução gradativa na decomposição do carbonato de cálcio representada pelos picos das curvas de DTG. Entende-se que quanto maior os picos de decomposição, maior a quantidade do componente avaliado. Assim, é possível perceber uma considerável quantidade de CaCO_3 para as diferentes concentrações de umidade, mesmo para o tempo inicial de 4 h. As umidades de 60 e 70% apresentam um comportamento entre os picos de 4, 24 e 72 h similar, enquanto que para as umidades de 80 e 90% de umidade relativa existe uma notável diferença em relação à intensidade desses picos. Com isso, as umidades de 60 e 70% mostraram-se mais efetivas no processo de carbonatação por apresentarem maiores quantidades de carbonato de cálcio logo nas primeiras horas avaliadas.

5.1.4. Avaliação do grau de carbonatação (GC)

A Figura 22 apresenta os resultados da determinação do grau de carbonatação (GC) para os compósitos de fibrocimento, carbonatados com diferentes concentrações de umidade relativa em atmosfera rica de CO_2 . O grau de carbonatação foi determinado a fim de mensurar a evolução da carbonatação nos compósitos de fibrocimento, submetidos a diferentes concentrações de umidade relativa. Com isso, novamente foi apresentado que as umidades relativas mais baixas, permitiram que o processo de carbonatação acelerada ocorresse de forma mais efetiva, em menor período de tempo.

Figura 22 - Evolução do grau de carbonatação em compósitos de fibrocimento carbonatados em atmosfera rica em CO_2 com diferentes concentrações de umidade relativa.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados do grau de carbonatação mostraram que a umidade relativa de 60%, logo nas primeiras idades 4 h, possibilitou maior grau de carbonatação (28,24%) em relação às umidades de 70, 80 e 90%. No decorrer das 72 h, o grau de carbonatação para as quatro diferentes concentrações de umidade relativa do ambiente de cura permaneceu aumentando. No entanto, à medida que foi reduzida a concentração de umidade relativa no ambiente de carbonatação, maior foi o valor do grau de carbonatação atingido nos compósitos de fibrocimento (Figura 22). Mesmo após as 24 h de carbonatação acelerada, a umidade relativa de 60% continuou a contribuir para a obtenção de maior grau de carbonatação (43,24%).

5.2. Caracterização dos compósitos de fibrocimento

5.2.1. Avaliação dos ensaios físicos

Os valores médios obtidos a partir da caracterização física dos compósitos de fibrocimento são apresentados pelas Figuras 23, 24 e 25. As médias de absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente descrevem as propriedades físicas resultantes dos compósitos de fibrocimento, que foram submetidos a diferentes concentrações de umidade relativa durante a carbonatação acelerada.

Nas Figuras 23, 24 e 25 estão apresentados os compósitos de fibrocimento com 28 dias de cura antes do ensaio e com 200 ciclos de envelhecimento acelerado. A nomenclatura “*Cont.*” refere-se aos compósitos que não passaram pelo processo de carbonatação acelerada (Controle) e que estiveram imersos em água para completarem o processo de cura. As nomenclaturas de 60%, 70%, 80% e 90%, representam os compósitos carbonatados com umidade relativa de 60, 70, 80 e 90%, respectivamente. A partir disso, foi possível avaliar a absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) dos materiais estudados neste trabalho.

Para auxiliar na representação dos resultados referentes aos ensaios físicos, as Tabelas 6 e 7 mostram os valores médios e o desvio padrão das propriedades físicas dos compósitos (absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente), aos 28 dias e 200 ciclos, a partir da análise estatística realizada pelo programa *Statistical Analysis System* (S.A.S). A comparação estatística é feita entre os valores de uma única coluna.

Figura 23 - Absorção de água dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Figura 24 - Densidade aparente dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Figura 25 - Porosidade aparente dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 6 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades físicas: absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) para os compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias.

Tratamento	Propriedades físicas		
	AA	DA	PA
	(%)	(g/cm ³)	(%)
Controle	24,17 ± 1,50 a	1,53 ± 0,04 a	37,02 ± 1,22 a
60% UR	14,98 ± 1,04 b	1,84 ± 0,03 b	27,54 ± 1,36 b
70% UR	15,71 ± 0,48 b	1,83 ± 0,01 b	28,68 ± 0,61 b
80% UR	17,69 ± 0,92 c	1,78 ± 0,03 c	31,38 ± 1,05 c
90% UR	18,67 ± 0,95 c	1,74 ± 0,03 c	32,50 ± 1,02 c

Fonte: Própria autoria.

Tabela 7 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades físicas: absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) para os compósitos de fibrocimento ensaiados aos 200 ciclos de envelhecimento.

Tratamento	Propriedades físicas		
	AA (%)	DA (g/cm ³)	PA (%)
200c – Controle	19,87 ± 1,04 a	1,58 ± 0,02 a	31,33 ± 1,05 a
200c – 60% UR	13,66 ± 0,52 b	1,87 ± 0,02 b	24,80 ± 1,10 b
200c – 70% UR	14,79 ± 0,19 b	1,84 ± 0,01 b	25,53 ± 0,61 bc
200c – 80% UR	14,14 ± 0,76 b	1,81 ± 0,02 bc	27,26 ± 0,20 c
200c – 90% UR	15,76 ± 0,56 c	1,75 ± 0,01 c	28,46 ± 0,63 d

Fonte: Própria autoria.

Pela Figura 23, a partir dos valores de absorção de água (AA), nota-se que de modo geral os compósitos carbonatados apresentaram valores inferiores aos compósitos não carbonatados (Cont.). O mesmo comportamento foi verificado na Figura 25 para a porosidade aparente (PA), que também foi inferior para os compósitos que passaram pelo processo de carbonatação acelerada.

Tanto no caso da AA quanto na PA foi observada diferença estatística significativa entre os compósitos não carbonatados e os carbonatados com diferentes concentrações de umidade relativa. Este desempenho era esperado devido à própria reação de carbonatação, responsável por preencher os poros da matriz cimentícia, formando o carbonato de cálcio (CaCO₃), que possibilitou a produção de compósitos com menos espaços vazios (poros) e, consequentemente, com uma menor capacidade de absorção de água. Corroborando com estes resultados, percebe-se pela Figura 24 que os compósitos carbonatados apresentaram uma matriz mais densificada quando comparados aos compósitos sem carbonatação. Esse fato ocorre para ambas às idades dos compósitos de fibrocimento (28 dias e 200 ciclos de envelhecimento acelerado). A densificação dos compósitos após o processo de carbonatação também acontece pela própria formação do CaCO₃, que complementa os resultados obtidos de AA e PA.

Na avaliação do efeito da carbonatação sobre os compósitos de fibrocimento, percebe-se um comportamento muito similar nos trabalhos realizados por Almeida et al.

(2013), Pizzol et al. (2013), Santos et al. (2015a) e Urrea-Ceferino et al. (2017). Nestes trabalhos, os autores observaram que os compósitos a base de fibras vegetais proporcionaram melhores condições para a ocorrência da carbonatação que, como resultado, melhorou as características físicas dos materiais carbonatados.

As diferentes umidades relativa (60, 70, 80 e 90%), avaliadas neste trabalho, tiveram uma significativa influência no processo de carbonatação acelerada. Nota-se, no caso dos compósitos com 28 dias e 200 ciclos, que quanto menor a umidade utilizada menor os valores de AA (Figura 23) e PA (Figura 25) para os compósitos carbonatados. Essa característica dos compósitos também é confirmada pela Figura 24, que apresentou maior densificação dos compósitos carbonatados para as umidades mais baixas. Com isso, percebe-se que a concentração de umidade tem grande influência em todo o processo de carbonatação, o qual reflete no desempenho físico dos compósitos de fibrocimento.

A umidade relativa de 60% possibilitou aos compósitos menores valores de AA e PA, junto a maiores valores de DA. Esse comportamento não diferiu significativamente dos compósitos carbonatados com 70% de umidade, a partir da estatística realizada. Porém, foi possível notar diferença estatística significativa das umidades mais baixas em relação às umidades de 80 e 90%, junto aos compósitos não carbonatados (Cont.). Ou seja, as umidades de 60 e 70% melhoraram as características físicas dos compósitos de fibrocimento, quando comparado às outras condições avaliadas neste estudo.

Em relação às idades de ensaio dos compósitos, observa-se em geral uma melhora nas características físicas dos compósitos ensaiados após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Tanto para os compósitos que não passaram pelo processo de carbonatação (Cont.), como para os compósitos carbonatados. Isso indica a ocorrência de possíveis reações químicas de hidratação que continuaram a acontecer ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado, o que era esperado com base no trabalho realizado por Tonoli et al. (2010b). Os ciclos de imersão em água e secagem, que ocorrem no processo de envelhecimento acelerado, possibilitaram uma nova precipitação dos produtos de hidratação do cimento, responsável por preencher os poros da matriz, densificando o material e diminuindo a capacidade de absorção de água.

Neste caso, foi possível compreender que em todas as comparações referentes às características físicas, as umidades de 60 e 70% resultaram em melhorias no desempenho

dos compósitos. O processo de carbonatação para essas umidades mais baixas favoreceu o preenchimento dos poros vazios, densificando a matriz cimentícia e, por consequência, diminuindo a absorção de água. Logo, é possível também perceber que os 200 ciclos de envelhecimento acelerado potencializaram as reações de químicas nos compósitos de fibrocimento, melhorando suas características físicas.

5.2.2. Avaliação dos ensaios mecânicos

Os valores médios obtidos a partir dos ensaios mecânicos realizados com os compósitos de fibrocimento são representados pelas Figuras 26, 27, 28 e 29. É possível observar o comportamento mecânico dos compósitos não carbonatados e carbonatados em diferentes condições de umidade relativa, para 28 dias de idade e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Assim como apresentado pelas propriedades físicas, foi dada a nomenclatura de Cont. para os compósitos sem carbonatação, e 60%, 70%, 80% e 90% para os compósitos carbonatados com umidade relativa de 60, 70, 80 e 90%, respectivamente.

As Tabelas 8 e 9 complementam as Figuras 26, 27, 28 e 29, registrando os valores de média e desvio padrão para o módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo elástico (MOE) e energia específica (EE) dos compósitos de fibrocimento, junto da análise estatística dessas propriedades. A comparação estatística foi realizada pela interação entre os valores de uma mesma coluna, e a representação da existência ou não de diferença estatística foi feita por letras ao lado dos resultados obtidos.

Figura 26 - Módulo de ruptura dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Figura 27 - Limite de proporcionalidade dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Figura 28 - Módulo elástico dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Figura 29 - Energia específica dos compósitos de fibrocimento aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Em relação ao módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) e módulo de elasticidade (MOE), nota-se que os compósitos que passaram pelo processo de carbonatação apresentaram valores superiores aos compósitos não carbonatados (Cont.). Independente da concentração de umidade relativa utilizada na carbonatação e das idades avaliadas, 28 dias e 200 ciclos, percebe-se que a carbonatação em geral melhorou as características mecânicas dos compósitos de fibrocimento. Através das representações ilustradas pelas Figuras 26, 27 e 28, junto dos valores expostos pelas Tabelas 8 e 9, é possível observar que a carbonatação possibilitou a obtenção de valores significativamente superiores para os compósitos carbonatados quando comparados aos não carbonatados em relação ao MOR, LOP e MOE.

Na Tabela 8, pode-se verificar que os valores de módulo de ruptura dos compósitos carbonatados apresentaram diferença estatística em relação aos não carbonatados. Exceto os compósitos carbonatados com a umidade de 90% que não apresentaram diferença estatística em relação aos compósitos sem carbonatação. Esse comportamento foi observado tanto para as idades de 28 dias, como para os 200 ciclos de envelhecimento acelerado (Tabela 9). Sabe-se que o módulo de ruptura está associado à carga máxima resistida pelo material antes de se fraturar. Neste caso, pela Figura 26, é possível observar que o processo de carbonatação aumentou em média 30% a resistência dos compósitos carbonatados, quando comparados aos não carbonatados.

A partir dos resultados de LOP e MOE, os valores médios apresentados pelos compósitos carbonatados também foram superiores aos compósitos sem carbonatação, aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento. Porém para o LOP e MOE, todas as diferentes concentrações de umidade utilizadas nos compósitos carbonatados, de modo geral, apresentaram diferença estatística em relação aos compósitos não carbonatados, conforme mostra a Tabela 8.

Esse mesmo proceder dos compósitos carbonatados e não carbonatados foi notado no trabalho realizado por Almeida et al. (2013). Percebe-se que a carbonatação acelerada, por densificar a matriz cimentícia do material possibilita menores valores de porosidade ao compósito de fibrocimento, deixando-o menos susceptível às trincas e fissuras. Devido menor chance do aparecimento dessas falhas no material, é possível se obter compósitos com melhor desempenho mecânico.

Tabela 8 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades mecânicas: MOR, LOP, MOE e EE para os compósitos não carbonatados e carbonatados ensaiados 28 dias.

Tratamento	Propriedades mecânicas			
	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m ²)
Controle	8,63 ± 0,80 a	5,66 ± 1,06 a	10,19 ± 1,28 a	1,04 ± 0,27 a
60% UR	15,17 ± 1,08 b	13,71 ± 2,48 b	26,09 ± 2,52 b	0,37 ± 0,02 b
70% UR	13,61 ± 0,93 b	13,16 ± 0,94 b	27,19 ± 1,73 b	0,31 ± 0,05 b
80% UR	11,67 ± 1,30 c	10,47 ± 0,90 c	17,08 ± 1,62 c	0,29 ± 0,04 b
90% UR	10,19 ± 0,70 ac	9,77 ± 0,84 c	16,47 ± 1,28 c	0,22 ± 0,04 b

Fonte: Própria autoria.

No caso da energia específica (EE), Figura 29, nota-se que os compósitos sem carbonatação apresentaram resultados superiores aos compósitos carbonatados e diferença estatística significativa, como apresenta a Tabela 8. Por estar intimamente relacionada com a tenacificação dos compósitos de fibrocimento, a EE representa a qualidade de adesão da fibra à matriz cimentícia. Assim, os mecanismos associados à tenacidade do fibrocimento podem atuar no material por diferentes formas como, por exemplo, arrancamento, desprendimento, pontes e fratura das fibras. Uma hipótese para este desempenho dos compósitos pode ser a fratura das fibras utilizadas, tendo em vista melhor interface entre fibra-matriz ocasionada pelo efeito da carbonatação acelerada.

A formação do carbonato de cálcio ao longo do processo permite a consecução de um material com menos espaços vazios, logo, um ambiente menos propício para que houvesse o escorregamento (arrancamento) das fibras durante os ensaios mecânicos. A obtenção de menores valores de energia específica para compósitos carbonatados foi observada também no trabalho de Urrea-Ceferino et al. (2017), o que leva a concluir que a fratura das polpas celulósicas pode realmente ter sido o fator contribuinte para a baixa EE.

Tabela 9 - Valores médios, desvio padrão e avaliação estatística para as propriedades mecânicas: MOR, LOP, MOE e EE para os compósitos não carbonatados e carbonatados 200 ciclos de envelhecimento.

Tratamento	Propriedades mecânicas			
	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m ²)
200c – Controle	7,92 ± 1,27 a	5,83 ± 0,37 a	10,66 ± 1,81 a	0,89 ± 0,53 a
200c – 60% UR	13,17 ± 0,78 b	12,57 ± 1,14 b	29,42 ± 1,08 b	0,29 ± 0,03 b
200c – 70% UR	12,96 ± 1,16 b	12,08 ± 1,01 b	23,88 ± 3,85 c	0,28 ± 0,04 b
200c – 80% UR	10,47 ± 1,13 c	10,07 ± 1,07 c	18,95 ± 1,18 d	0,24 ± 0,04 b
200c – 90% UR	9,79 ± 0,73 ac	9,52 ± 0,84 c	17,35 ± 1,12 d	0,15 ± 0,05 b

Fonte: Própria autoria.

Em relação às diferentes concentrações de umidade relativa utilizadas no processo de carbonatação, percebe-se que as umidades de 60 e 70% permitiram a obtenção de melhores resultados mecânicos para o MOR, LOP, MOE e EE. Para ambas as idades de avaliação dos compósitos em estudo, é possível observar que quanto menor a concentração de umidade utilizada no processo de carbonatação, melhor o desempenho mecânico apresentado pelo material. Pelas Figuras 26, 27, 28 e 29 é possível verificar claramente uma diferença entre os valores obtidos para as umidades relativas utilizadas e, a partir das Tabelas 8 e 9, identificar a existência de diferença estatística significativa entre as comparações.

Para o módulo de ruptura, os compósitos carbonatados com 60% de umidade relativa não apresentaram diferença estatística significativa apenas com os valores de 70%. Em comparação às outras umidades em estudo (80 e 90%), as umidades de 60 e 70% apresentaram diferença estatística significativa. Esse comportamento foi observado em ambas às idades, 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento. Porém, foi observada diferença estatística significativa entre a umidade de 60 e 90%, com um valor de 3,5 MPa no caso do LOP para ambas as idades, e de aproximadamente 11,4 GPa para o MOE aos 28 dias e 200 ciclos. Quanto aos valores de EE não foi verificado diferença estatística significativa entre as diferentes concentrações de umidade, tanto para os compósitos ensaiados aos 28 dias, como para os de 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

Com base nas comparações entre as diferentes concentrações de umidade utilizadas na carbonatação, verifica-se que o comportamento mecânico dos compósitos de fibrocimento é justificado por suas próprias características físicas. Os resultados de absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) mostram que por apresentarem melhor desempenho físico, os compósitos carbonatados com 60 e 70% de umidade relativa apresentam melhores características mecânicas. Ou seja, o fato de demonstrarem menor porosidade aparente em relação às umidades de 80 e 90%, os compósitos de 60 e 70% de umidade apresentaram maiores valores de resistência, pois estavam menos sujeitos ao aparecimento de fissuras e trincas. Esse fato pode também ser corroborado pela maior densificação dos compósitos carbonatados com 60 e 70% de umidade, pelos ensaios de termogravimetria (TG) e difração de raios X (DRX) que indicaram uma formação de produtos da carbonatação mais elevada.

No que se refere às idades dos compósitos de fibrocimento, 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento acelerado, é possível aferir que de modo geral os compósitos aos 200 ciclos mantiveram um comportamento similar aos compósitos de 28 dias. Em ambos os casos, os compósitos carbonatados apresentaram melhor desempenho mecânico e as concentrações de umidade relativa de 60 e 70% se mostraram mais eficazes no processo de carbonatação.

Segundo Tonoli et al. (2010b), sabe-se que o envelhecimento acelerado acontece através de ciclos de imersão em água e posterior secagem. Esse processo visa melhor avaliar os compósitos de fibrocimento em condições críticas ao longo do tempo. Nesse sentido, para os resultados do módulo de ruptura (Figura 286) observa-se que, comparando somente as idades de ensaio, os compósitos mantiveram um comportamento similar. Foi notada uma pequena queda nos valores de MOR para os compósitos ensaiados após 200 ciclos de envelhecimento.

Tonoli et al. (2010b) e Almeida et al. (2013) também estudaram a influência da carbonatação sobre compósitos de fibrocimento em diferentes idades, através de ciclos de envelhecimento acelerado. Assim como os resultados alcançados neste estudo, os autores também identificaram uma pequena queda na resistência dos materiais com o progresso do envelhecimento acelerado. Porém, observaram que o processo de carbonatação de certa forma evitou que as fibras vegetais sofressem maior degradação ao longo dos ciclos de envelhecimento, devido à melhora da interface fibra-matriz.

A Figura 30 ilustra as curvas de tensão por deformação, resultantes dos ensaios mecânicos dos compósitos de fibrocimento não carbonatados e carbonatados com diferentes concentrações de umidade relativa (60, 70, 80 e 90%), para as idades de ensaio de 28 dias de cura. A partir disso, nota-se que apesar de resistirem a maiores esforços, os compósitos carbonatados apresentaram pouca deformação ao longo do ensaio.

Figura 30 - Curva típica de tensão por deformação dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias: a) Curvas de tensão x deformação; e b) Zoom da região de deformação até 0,02 mm/mm.

Fonte: Própria autoria.

Pode-se compreender que a matriz cimentícia demonstra sua atuação na curva antes do material atingir sua tensão máxima e, em seguida, é dado início a influência das fibras de reforço. Os compósitos não carbonatados mostram a atuação das polpas celulósicas após a tensão máxima suportada, devido ao escorregamento das polpas durante o início da fratura, representado pelas altas deformações das curvas da Figura 30. Os compósitos carbonatados tiveram a matriz densificada pela formação do carbonato de cálcio ao longo da carbonatação, que influenciou em uma interface fibra-matriz com menos espaços vazios. Por isso, uma possível hipótese é que durante o ensaio as polpas celulósicas sofreram possíveis rompimentos, devido a uma maior aderência à matriz cimentícia.

Após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado, percebe-se em geral uma pequena queda na resistência dos compósitos de fibrocimento, conforme apresentado pelas Figuras 26, 27, 28 e 29. No entanto, a Figura 31 referente às curvas típicas de tensão por deformação dos compósitos ensaiados após 200 ciclos, demonstrou uma perda na

capacidade de reforço das polpas celulósicas, em comparação aos 28 dias, que alcançou o maior ponto de tensão. Esse comportamento é apresentado de forma mais acentuada nos compósitos que não passaram pelo processo de carbonatação acelerado (Cont.).

Quanto aos compósitos carbonatados em diferentes condições de umidade, verifica-se por meio das Figuras 30 e 31 que existe certa similaridade no comportamento das curvas de 28 dias e 200 ciclos, mostrando que a carbonatação preservou as propriedades de reforço das fibras durante o envelhecimento.

Figura 31 - Curva típica de tensão por deformação dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 200 ciclos de envelhecimento acelerado: a) Curvas de tensão x deformação; e b) Zoom da região de deformação até 0,02 mm/mm.

Fonte: Própria autoria.

5.2.3. Avaliação microestrutural dos compósitos de fibrocimento

A caracterização microestrutural dos compósitos de fibrocimento, carbonatados aos 28 dias de idade e 200 ciclos de envelhecimento, foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e complementada por ensaios adicionais de termogravimetria (TG) e difração de raios X (DRX). As análises foram executadas para os compósitos carbonatados e não carbonatados, e após a realização dos ensaios físicos e mecânicos.

A Figura 32 ilustra as micrografias obtidas para os compósitos carbonatados em diferentes concentrações de umidade relativa (60, 70, 80 e 90%), e ensaiados após os 28 dias de cura. As amostras foram embutidas em um recipiente com resina, e a superfície a ser avaliada foi polida para o alcance de imagens mais precisas.

De modo geral, na Figura 32, é possível observar uma matriz bem densa e compacta devido ao processo de carbonatação acelerada. Por meio das micrografias, observa-se uma boa dispersão das polpas celulósicas de eucalipto e a pouca presença de espaços vazios (poros) espalhados pela matriz. A facilidade de dispersão das polpas celulósicas de eucalipto deve-se ao menor comprimento das fibras como explicado por Tonoli (2009b). A densificação da matriz é resultado da própria carbonatação que, pela formação do carbonato de cálcio ao longo do processo, preenche os espaços vazios do material cimentício.

Segundo Almeida et al. (2010), as fibras dispersas na matriz cimentícia podem ser identificadas como as áreas mais escuras das micrografias, delineadas em formas elípticas ou mais arredondadas (setas de número 1). Os espaços vazios são indicados pelas setas de número 2 na Figura 32, representados por regiões mais escuras. Nota-se, de modo geral, que as diferentes concentrações de umidade relativa da atmosfera de cura, utilizadas para carbonatação dos compósitos, não mostraram diferenças quanto à microestrutura do material. De certa forma, esse fato é justificado pela própria reação de carbonatação acelerada, que aconteceu sobre os compósitos de fibrocimento durante 3 dias (72 h), em ambiente com excesso de CO_2 .

Figura 32 - Micrografias dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias, carbonatados em diferentes concentrações de umidade relativa em atmosfera rica em CO_2 : a) 60%; b) 70%; c) 80%; e d) 90%. Seta 1: indicação das fibras vegetais; e Seta 2: indicação dos espaços vazios.

Fonte: Própria autoria.

A Figura 33 mostra o efeito da carbonatação acelerada sobre os compósitos de fibrocimento. Em comparação dos compósitos não carbonatados com os compósitos carbonatados com 60% de umidade, ensaiados aos 28 dias, percebe-se principalmente uma melhora da interface fibra-matriz. As setas representadas pelo número 1, na Figura 33 (a) e (b), mostram as fibras vegetais com pequenos pontos brancos sobre elas, que representam as contaminações dos produtos de hidratação, obtidas na produção destes materiais (SANTOS et al., 2015). Com a carbonatação acelerada, a Figura 33 (c) e (d) mostra que as fibras (setas 1) estão desprovidas das contaminações, indicando que a ocorrência da carbonatação, consumiu os produtos de hidratação e deixou a fibra mais preservada.

De acordo com Savastano Junior e Agopyan (1999), a pequena região indicada pela seta de número 3 na Figura 33b é chamada de zona de transição. O maior desafio encontrado é que o hidróxido de cálcio, principal responsável pela degradação das fibras vegetais, fica depositado justamente nessa região. Junto a isso, é possível observar pela seta 3 a presença de espaços vazios, que possivelmente justificam os menores resultados obtidos pelas propriedades mecânicas dos compósitos não carbonatados. No entanto, observa-se que a carbonatação minimizou o efeito da zona de transição, conforme mostra a Figura 33d, melhorando a aderência das fibras na matriz cimentícia.

Figura 33 - Micrografias dos compósitos de fibrocimento ensaiados aos 28 dias: a) e b) não carbonatados; c) e d) carbonatados com 60% de umidade. Seta 1: indicação das fibras vegetais; e Seta 3: interação entre fibra e matriz cimentícia.

Fonte: Própria autoria.

A partir das micrografias obtidas pelas superfícies fraturadas dos compósitos, é possível visualizar a microestrutura do material e o efeito da carbonatação nas idades de ensaio dos compósitos em estudo. A Figura 34, apresenta a superfície fraturada após os ensaios mecânicos dos compósitos não carbonatados e carbonatados com 60% de umidade relativa, após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. É possível observar novamente o efeito da carbonatação acelerada sobre a matriz cimentícia, principalmente sobre a preservação das fibras vegetais. As setas representadas pelo número 1 mostram que as fibras dos compósitos carbonatados com 60% de umidade relativa (Figura 34b), encontram-se mais preservadas e sem a presença das contaminações dos produtos de hidratação, responsável por degradar as fibras vegetais.

Figura 34 - Micrografias tiradas da superfície de fratura dos compósitos de fibrocimento após 200 ciclos de envelhecimento: a) não carbonatados; b) carbonatados com 60% de umidade. Setas 1: indicação das fibras vegetais.

Fonte: Própria autoria.

Em geral, as quatro diferentes condições de umidade na carbonatação melhoraram as características dos compósitos de fibrocimento. Além disso, o processo de carbonatação mostrou de certa forma preservar as propriedades estruturais das fibras de reforço. Os compósitos carbonatados e avaliados após os 200 ciclos de envelhecimento, apresentaram melhores resultados em relação à microestrutura e desempenho quando comparados aos compósitos não carbonatados. No entanto, a partir dos resultados obtidos até o momento,

observa-se um destaque maior para as concentrações de umidade de 60 e 70% no processo de carbonatação, conforme explicado pelas análises realizadas.

Alguns autores como Almeida et al. (2013), Pizzol et al. (2013) e Urrea-Ceferino (2017), que estudaram o efeito da carbonatação em compósitos de fibrocimento, utilizaram no processo de carbonatação uma concentração de umidade de 90%. Porém, baseado nos resultados alcançados neste trabalho por meio dos ensaios físicos e mecânicos, TG, GC, DRX e MEV, observa-se que as umidades de 60 e 70% otimizaram o processo de carbonatação. Tal condição permitiu uma reação de carbonatação mais eficaz, à medida que se obteve melhor desempenho físico-mecânico e microestrutural nos compósitos carbonatados com 60 e 70% de umidade. Neste caso, percebe-se que mesmo entre os compósitos carbonatados foi notada diferença entre as concentrações de umidade utilizada, com evidência maior no contraste das umidades de 60 e 90%.

A diferença entre as concentrações de umidade de 60 e 90%, utilizadas no processo de carbonatação, é explicada com base nos resultados ilustrados pelas Figuras 35 e 36.

A Figura 35 apresenta os resultados da identificação de fases presentes no material, através da difração de raios X (DRX), para os compósitos não carbonatados e carbonatados com 60 e 90% de umidade relativa, ensaiados aos 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento. A Figura 36 mostra as curvas de perda de massa de TG e DTG, obtidas pela análise de termogravimetria.

Figura 35 - Difração de raios X (DRX) dos compósitos não carbonatados e dos carbonatados com umidades de 60 e 90%, ensaiados após 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento.

Fonte: Própria autoria.

Na identificação das fases cristalinas, notadas pelos difratogramas da Figura 35, nota-se que os compósitos carbonatados em geral apresentam picos de calcita (C) em maior intensidade. Os compósitos não carbonatados, apresentam maiores picos de portlandita (P) que representam a presença do hidróxido de cálcio. Entre os compósitos carbonatados, é possível perceber que aparentemente os compósitos carbonatados com umidade de 60% obtiveram picos de calcita (C) mais intensos que os compósitos de 90% de umidade.

A perda de massa dos compósitos, mostrada pela Figura 36, demonstra de forma mais clara uma maior presença do carbonato de cálcio para os compósitos carbonatados devido ao processo de carbonatação. Os compósitos ensaiados aos 28 dias (Controle, 60% e 90%) apresentam um comportamento similar aos compósitos ensaiados após os 200 ciclos de envelhecimento (200c – Controle, 200c – 60% e 200c – 90%), com intensidades de perda de massa muito próximas.

Figura 36 - Representação da perda de massa dos compósitos não carbonatados e dos carbonatados com umidades de 60 e 90%, ensaiados após 28 dias e 200 ciclos de envelhecimento: a) curvas de TG; e b) curvas de DTG.

Fonte: Própria autoria.

Conforme discutido na primeira etapa deste estudo, referente à evolução da carbonatação sobre os compósitos de fibrocimento, na fase inicial em torno dos 100 °C a perda de massa na DTG (Figura 36b) indica a desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme explanado por Rostami et al. (2012). No caso, a perda de massa nessa região foi muito mais intensa para os compósitos não carbonatados, o qual indica que os componentes presentes no material cimentício estavam arranjados de forma diferente, visto que não passaram pelo processo de formação do carbonato de cálcio.

A região 300 a 400 °C de temperatura representam a decomposição térmica das polpas celulósicas utilizadas para a produção dos compósitos de fibrocimento, e no intervalo de 400 a 500 °C é sinalizado a decomposição do hidróxido de cálcio. Era de se esperar que os compósitos não carbonatados apresentassem intensidade muito maior, à medida que os compósitos carbonatados tiveram o hidróxido de cálcio utilizado na reação de carbonatação. Dentre os compósitos em avaliação, nota-se que os compósitos carbonatados com 60% de umidade relativa não apresentaram perda de massa para o hidróxido de cálcio.

Na temperatura de 500 °C até aproximadamente 900 °C ocorre a decomposição do carbonato de cálcio, segundo estudado por Rostami et al. (2012). Nessa fase, nota-se uma intensidade maior para os compósitos carbonatados e, destacando-se entre eles os

compósitos carbonatados com 60% de umidade. Esse comportamento deve-se a uma carbonatação mais efetiva para essa condição que, com uma menor quantidade de umidade presente nos poros da matriz cimentícia, permitiu que os íons livres de hidróxido de cálcio reagissem de forma mais intensa ao longo do processo.

Em relação às idades de avaliação dos compósitos de fibrocimento, 28 dias e após 200 ciclos de envelhecimento, percebe-se um comportamento similar entre as curvas do gráfico de TG e DTG. Apenas para os picos entre as temperaturas de 500 e 800 °C que é possível observar uma intensidade maior referente ao carbonato de cálcio, no caso dos compósitos aos 200 ciclos de envelhecimento. Esse fato indica a possíveis reações que podem ter acontecido para que novos produtos se formassem ao longo do tempo.

6. CONCLUSÕES

6.1. Estudo da evolução da carbonatação nos compósitos de fibrocimento

A partir dos resultados obtidos pelo estudo da evolução da carbonatação nos compósitos de fibrocimento, percebe-se uma grande influência da umidade em todo o processo. De acordo com a determinação do teor de água livre ao longo do tempo, porosidade aparente, densidade aparente e outras análises como a difração de raios X, termogravimetria e grau de carbonatação foi possível melhor compreender o avanço da carbonatação nos materiais.

Por meio das diferentes concentrações de umidade avaliadas neste estudo, tais como 60, 70, 80 e 90%, verificou-se que as menores umidades favoreceram uma carbonatação mais rápida e efetiva. De modo geral, a carbonatação aconteceu de forma mais intensa durante as primeiras 24 h e, após esse período, a formação do carbonato de cálcio no material começou a se estabilizar. No entanto, os compósitos carbonatados com 60 e 70% de umidade apresentaram pouca presença de hidróxido de cálcio e maior formação de carbonato de cálcio nas primeiras 4 h de exposição ao CO₂. Esse fato foi confirmado pela identificação das fases cristalinas presentes, como a calcita, e também pela perda de massa em função da temperatura na análise de termogravimetria. O indicador de fenolftaleína

pode mostrar visualmente o avanço da carbonatação submetida a diferentes concentrações de umidade, ao longo de um tempo total de 72 h. E, a partir disso, foi possível averiguar que as umidades de menor concentração induziram uma carbonatação mais rápida.

6.2. Efeito da carbonatação na produção dos compósitos de fibrocimento

Na avaliação do efeito da carbonatação na confecção dos compósitos de fibrocimento foi possível concluir que, independente da concentração de umidade utilizada no processo, a carbonatação apresentou um efeito muito positivo sobre as características físicas, mecânicas e microestruturais dos compósitos em estudo. No entanto, dentre as variáveis avaliadas neste trabalho, como concentração de umidade e idades de ensaio (28 dias e 200 ciclos), percebe-se que a umidade possui grande influência sobre o desempenho dos compósitos de fibrocimento.

Os compósitos carbonatados com 60 e 70% de umidade obtiveram os menores valores de absorção de água e porosidade aparente, junto de uma maior densidade aparente. Esses resultados justificaram os maiores valores de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade e módulo elástico dos compósitos carbonatados com 60 e 70% de umidade, que apresentaram diferença estatística significativa em relação aos outros compósitos avaliados. O desempenho dos compósitos em geral não apresentou diferença estatística significativa após os 200 ciclos de envelhecimento em comparação aos compósitos ensaiados aos 28 dias. O comportamento entre as curvas de tensão e deformação foi similar diante as idades de ensaio avaliadas, porém os compósitos com 200 ciclos de envelhecimento perderam um pouco da capacidade de deformação durante os ensaios mecânicos.

Os ensaios de averiguação da microestrutura dos compósitos, como a microscopia eletrônica de varredura, corroboram os resultados apresentados pelos ensaios físicos e mecânicos. A carbonatação possibilitou a obtenção de uma matriz cimentícia mais densificada devido à formação do carbonato de cálcio, com a presença de menos espaços vazios e com uma melhor interface fibra-matriz. Dentre as concentrações de umidade utilizadas no processo de carbonatação, os resultados indicam que as umidades mais baixas

(60 e 70%) favoreceram melhores características microestruturais ao material, tais como forte adesão entre fibra-matriz. Esse fato foi complementado pelas técnicas de difração de raios X e termogravimetria, que mostraram maiores evidências da eficácia da carbonatação.

De modo geral, conclui-se que a carbonatação proporciona grandes melhoras às características dos compósitos de fibrocimento e que a umidade, possui grande influência para otimizar esse processo. Contudo, as concentrações de umidade mais baixas avaliadas neste estudo, 60 e 70%, favoreceram uma carbonatação mais rápida e mais efetiva, permitindo que o material apresentasse melhores características físicas, mecânicas e microestruturais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho mostrou que a umidade relativa da atmosfera de cura possui significativa influência na cinética da reação de carbonatação. Os resultados mostraram que as concentrações de 60 e 70% de umidade relativa aceleraram o processo de carbonatação, permitindo uma reação mais eficaz, que refletiu no bom desempenho físico, mecânico e de durabilidade dos compósitos de fibrocimento. No entanto, este estudo permitiu outros temas de pesquisas a serem exploradas para otimização da aplicação da carbonatação acelerada no fibrocimento:

- Estudo da dinâmica de pré-secagem e umidificação dos compósitos de fibrocimento, antes de entrarem na câmara de carbonatação para início do processo. A finalidade desta temática é a de proporcionar melhores condições ao compósito, para acelerar a reação de carbonatação;
- Avaliar a influência da umidade relativa no processo de carbonatação, considerando concentrações de umidade inferiores a 60% como, por exemplo, 30, 40 e 50%, a fim de melhor compreender a interação do CO_2 com as moléculas de água disponíveis nos poros da matriz cimentícia;

- Estudar a influência de outros parâmetros associados ao processo de carbonatação como a temperatura e concentração de CO₂, com o objetivo de viabilizar a aplicação deste processo na indústria.

8. REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.

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

ALMEIDA, A. E. F. S. et al. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 10, n. 4, p. 233-246, 2010.

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

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

ALVES, I. C. N. et al. Technological characterization of eucalyptus benthamii wood for kraft pulp production. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167-174, Mar. 2011.

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

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 544-1R: state-of-the-art report on fiber reinforced concrete**. Detroit, 2002.

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

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

ASHRAF, W. Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 120, p. 558-570, Sept. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia básico de utilização do cimento Portland. 7. ed. São Paulo, 2002. p. 28. (BT-106)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, Brasil, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 18** – Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo. Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2004.

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

BALLESTEROS, J. E. M. et al. Evaluation of cellulosic pulps treated by hornification as reinforcement of cementitious composites. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 100, p. 83-90, Dec. 2015.

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

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

BEZERRA, I. M. T. et al. Aplicação da cinza de casca de arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 6, p. 639-645, mar. 2011.

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

BRIMBLECOMBE, P. **The effects of air pollution on the built environment**. London: Imperial College Press, 2003.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, Dec. 2011.

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

CAMPINHOS JUNIOR., E. Sustainable plantations of high-yield Eucalyptus trees for production of fiber: the Aracruz case. **New Forests**, v. 17, p. 129-143, 1999.

CHOI, J. –I. et al. Image-processing technique to detect carbonation regions of concrete sprayed with a phenolphthalein solution. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 154, p. 451-461, Nov. 2017.

CORDEIRO, G. C. TOLEDO FILHO, R. D. FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, jan. 2009.

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

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

DANIEL, G. Wood and fibre morphology. In: Ek, M.; Gekkerstedt, G.; Henriksson, G. (eds). **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009, p. 55-70.

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

FAIRBAIRN, E. M. R. et al. Avaliação da substituição parcial de clínquer por cinza de bagaço de cana: redução de emissão de CO₂ e potencial de créditos de carbono. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 5, n.2, abr. 2012.

FAO STATISTICAL YEARBOOK 2013. World food and agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma, 2013, 289p.

FERNANDÉZ, B. M. et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 30, p. 193-205, Aug. 2004.

FERNANDES DINIZ, J. M. B. GIL, M. H. CASTRO, J. A. A. M. Hornification – its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Sci Technol**, v. 37, n. 6, p. 489-494, Apr. 2004.

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

FERREIRA, S. R. et al. Effect of hornification on the structure, tensile behavior and fiber matrix bond of sisal, jute and curauá fiber cement based composite systems. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 551-561, May 2017.

GARCÍA-GONZÁLES, C. A. et al. New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 500-509, Jan. 2008.

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

HUNTZINGER, D. N. et al. Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. **Environmental Science Technology**, v. 43, p. 1986-1992, Feb. 2009.

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

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Anuário Estatístico da IBÁ 2014**: Ano base 2013. p. 100. 2014.

JAMES HARDIE AND COY PTY LTDA. Report on paper pulp sheets. **Internal Report**, Nov. 1947.

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

JARABO, R. et al. Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 36, p. 14-21, Mar. 2012a.

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

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

LIM, M. et al. Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO₂) into useful green products by accelerated carbonation technology. **International Journal of Environment Research Public Health**, v. 7, p. 203–228, 2010.

LIWU, M; PANESAR, D. K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 42, n. 6, p. 779-777, Jun. 2012.

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

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

MEHTA, P.K. MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades, e materiais**. 3th ed. São Paulo: Ibracon, 2008.

MELO, S.K. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. 2010. 150f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

MIRAoui, I.; HASSIS, H. Mechanical model for vegetal fibers-reinforced composite materials. **Physics Procedia**, v. 25, p. 130-136, Apr. 2012.

MOTTA, L. A. C.; AGOPYAN, V. **Caracterização de fibras curtas empregadas na Construção Civil**. São Paulo: EPUSP, 2007. 16 f. (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/450).

NEVILLE, A. M. BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2th ed. São Paulo: Techbooks, 2010.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA**. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, M. A. et al. Experimental analysis of the carbonation and humidity diffusion processes in aerial lime mortar. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 148, p. 38-48, Sept. 2017.

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

PADE, C.; GUIMARAES, M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 37, n. 9, p. 1348-1356, Sept. 2007.

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

PETER, M. A. et al. Competition of Several Carbonation Reactions in Concrete: a parametric study. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 38, n. 12, p. 1385-1393, Dec. 2008.

PHUNG, Q. T. et al. Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 114, p. 333-351, Jul. 2016.

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, Dec. 2013.

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

RANACHOWSKI, Z.; SCHABOWICZ, K. The contribution of fiber reinforcement system to the overall toughness of cellulose fiber concrete panels. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 1028-1034, Dec. 2017.

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

RODRIGUES, M. S. et al. Cinza de palha de cana-de-açúcar como adição mineral em fibrocimento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 12, p. 1347-1354, ago. 2013.

ROSTAMI, V. et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 42, p. 186–193, 2012.

SANJUÁN, M. A.; DEL OLMO, C. Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating. **Building and Environment**, v. 36, n. 8, p. 949-953, Oct. 2001.

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

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

SANTOS, S. F. et al. Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, Mar. 2015b.

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

SAVASTANO JUNIOR, H. **Materiais à base de cimento reforçado com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo.** 2000. 152 f. Tese (Livre-Docência) - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

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

SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Microstructure and mechanical properties of waste fibre–cement composites. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 27, n. 5, p. 583-592, May. 2005.

SAVASTANO JUNIOR, H.; SANTOS, S. O Uso de resíduos de fibra vegetal em construção. **Revista Eletrônica de Jornalismo**, Com Ciência, São Paulo, 10 fev. 2008. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/comciencia/?section=8&edicao=32&id=382>>. Acesso em: 21 out. 2016.

SAVIJA, B. LUKOVIC, M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 285-301, Aug. 2016.

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

SILVA, E.; MARQUES, M.; FORNARI JUNIOR, C. Aplicação de fibra de coco em matrizes cimentícias. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 8, n. 8, p. 1555-1561, dez. 2012.

SILVA, E. J. et al. A new treatment for coconut fibers to improve the properties of cement-based composites – Combined effect of natural latex/pozzolanic materials. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 12, p. 44-51, July 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). Disponível em: <<http://snic.org.br/cimento.php>>. Acesso em: 26 nov. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Relatório Anual de 2013**. Disponível em: <<http://www.snic.org.br>>. Acesso em: 11 dez. 2017.

SOLTAN, D. G. et al. Introducing a curauá fiber reinforced cement-based composite with strain-hardening behavior. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 1-12, Sept. 2017.

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

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

STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 7, p. 666-678, Jul. 2011.

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

TA, V. –L. et al. A new meta-model to calculate carbonation front depth within concrete structures. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 129, p. 172-181, Dec. 2016.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Academic Press, 1990.

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

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

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, Sept. 2009a.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009b.

TONOLI, G. H. D. et al. Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement based composites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 31, p. 225-232, Mar. 2010a.

TONOLI, G. H. D. et al. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 2, p. 193-201, Feb. 2010b.

URREA-CEFERINO, G. E. et al. Definition of optimal parameters for supercritical carbonation treatment of vegetable fiber-cement composites at a very early age. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 424-433, Oct. 2017.

VAN GERVEN, T. et al. Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 34, n. 1, p. 149-156, Jan. 2004.

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

VILLAR-COCIÑA, E. et al. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 33, n. 1, p. 68-73, Jan. 2011.

WEI, J. MA, S. THOMAS, D. G. Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber-reinforced cement composites. **Corrosion Science**, v. 106, p. 1-15, May 2016.

WEI, J. MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 1-16, July 2015.

ZHANG, D.; GHOULEH, Z.; SHAO, Y. Review on carbonation curing of cement-based materials. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, p. 119-131, Oct. 2017.

ZHOU, B.; UCHIDA, Y. Relationship between fiber orientation/distribution and post-cracking behavior in ultra-high-performance fiber-reinforced concrete (UHPFRC). **Cement & Concrete Composites**, v. 83, p. 66-75, Oct. 2017.

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