**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

GUSTAVO HENRIQUE DENZIN TONOLI

**Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias
em fibrocimento**

São Carlos

2009

GUSTAVO HENRIQUE DENZIN TONOLI

**Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias
em fibrocimento**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Francisco Antonio Rocco Lahr

São Carlos

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Tonoli, Gustavo Henrique D.

Fibras curtas de eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento/ Gustavo Henrique D. Tonoli; orientador Francisco A. Rocco Lahr.--São Carlos, 2009.
128p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

1. Fibras lignocelulósicas. 2. Fibras vegetais. 3. Compósitos. 4. Microestrutura. 5. Desempenho mecânico. 6. Polpas celulósicas. 7. Modificação superficial. I. Título.

DEDICATÓRIA

À minha família, principalmente ao meu pai, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Àqueles que colaboraram indireta e diretamente na execução deste trabalho: colegas do laboratório de Construções & Ambiente (C&A) da FZEA/USP (principalmente Sérgio F. dos Santos, Zaqueu D. de Freitas, Ronaldo S. Teixeira e Alessandra E. F. S. Almeida) e colegas do laboratório de Madeiras e Estruturas de Madeira (LAMEM) da EESC/USP.

Aos Profs. Dr. Holmer Savastano Junior e Dr. Francisco A. Rocco Lahr pelo contínuo incentivo, orientação e supervisão.

Aos colegas Manuel S. Faez, Alexandre Bassa, Danilo Oyakawa, Fernando Pescatori e técnicos de laboratório da Votorantim Celulose e Papel (VCP – Jacareí, atual Fibria) pelo apoio técnico durante o desenvolvimento desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa de Doutorado.

Ao Banco Santander pela bolsa de estágio de doutorado em Madri na Espanha.

Ao Professor Dr. Ubirajara P. Rodrigues Filho (IQSC) pela ajuda e incentivo.

Aos Profs. Dr. Carlos Negro, Dra. Angeles Blanco e Dra. Elena de La Fuente pela supervisão durante o estágio de doutorado na Universidade Complutense de Madrid (Espanha).

Aos Professores Dr. Mohamed Naceur Belgacem e Dr. Julien Bras pela supervisão durante estágio de doutorado na EFPG – PAGORA (Saint Martin D'Hères, França).

A todos os familiares e amigos que incentivaram este período de dedicação exclusiva à ciência.

RESUMO

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 2009. 128p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Este trabalho avalia as vantagens do uso das fibras curtas de polpa de Eucalipto como alternativa às fibras longas de polpa de Pinus e fibras sintéticas, tradicionalmente usadas no reforço de materiais cimentícios. Os efeitos da morfologia (comprimento, largura, fibrilação, conteúdo de finos, número de fibras por grama, etc.) das fibras celulósicas no processamento, no desempenho mecânico e físico e na microestrutura dos compósitos de fibrocimento foram avaliados. Os compósitos foram avaliados antes e após ciclos de envelhecimento acelerado. Fibras de Eucalipto apresentaram melhor dispersão na matriz cimentícia e forneceram maior densidade de fibras em massa ou em volume, em relação às fibras de Pinus. As fibras curtas permitem um reforço efetivo da matriz frágil, diminuindo a propagação das trincas, o que contribui para o melhor desempenho mecânico dos compósitos após envelhecimento. Estes resultados promissores mostram o potencial das fibras curtas de Eucalipto para reduzir custos pela substituição parcial das fibras sintéticas em processos de cura ao ar, e durante o refino da polpa celulósica. O efeito do branqueamento das fibras também foi avaliado, e mostrou que as fibras branqueadas de Eucalipto são mais reativas para se ligarem por pontes de hidrogênio com a matriz cimentícia. Fibras branqueadas melhoraram a interface entre fibra e matriz, embora apresentem mais sinais de mineralização (re-precipitação de produtos de hidratação dentro das fibras) do que as fibras não-branqueadas. Compósitos reforçados com fibras não-branqueadas de Eucalipto apresentaram maior desempenho mecânico após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, já que apresentaram fibras menos mineralizadas. O refino da polpa celulósica foi utilizado para modificar as propriedades morfológicas das fibras de Eucalipto e Pinus. Os resultados mostraram que são necessárias maiores intensidade de refino na polpa de Pinus para obter valores de retenção de sólidos do cimento similares aos obtidos com fibras não-refinadas de Eucalipto. O

refino aumentou a capacidade das fibras de capturar as partículas minerais, melhorando a aderência das fibras com a matriz. Esta melhor interface entre fibra e matriz melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos aos 28 dias de cura, mas os tornou mais frágeis após os ciclos de envelhecimento acelerado. A autoclavagem foi utilizada como uma estratégia para melhorar a durabilidade dos compósitos de fibrocimento. As fibras nos compósitos autoclavados apresentaram menor re-precipitação de produtos de hidratação do cimento em seu interior, em relação aos compósitos não-autoclavados, apesar de esta observação pouco influenciar o desempenho mecânico dos compósitos. A modificação química da superfície das fibras foi realizada com o objetivo de melhorar as ligações entre fibra e matriz e diminuir a mineralização da fibra dentro dos compósitos. A modificação química foi realizada com Metacriloxipropiltri-metoxisilano (MPTS) e Aminopropiltri-etoxisilano (APTS) e mostrou influenciar significativamente a microestrutura dos compósitos. Ciclos de envelhecimento acelerado diminuíram o módulo de ruptura (MOR) e a tenacidade (TE) dos compósitos com fibras não-modificadas e modificadas, entretanto, compósitos reforçados com fibras modificadas com MPTS apresentaram fibras sem produtos de hidratação do cimento em seu interior, enquanto que fibras modificadas com APTS apresentaram acelerada mineralização. Fibras mineralizadas tornam os compósitos mais frágeis após os ciclos de envelhecimento acelerado. Estas observações são, portanto, muito úteis para o entendimento da contribuição de diferentes condições das fibras (composição química, resistência mecânica, morfologia e propriedades de superfície) para os mecanismos de aderência entre fibras e matriz cimentícia, de mineralização das fibras e de degradação dos compósitos de fibrocimento.

Palavras-chave: Fibras lignocelulósicas. Fibras vegetais. Compósitos. Microestrutura. Desempenho mecânico. Polpas celulósicas. Modificação superficial.

ABSTRACT

TONOLI, G. H. D. **Eucalyptus short fibres for new technologies in fibre-cement.** 2009. 128p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

This work evaluates the advantages of using hardwood short fibre pulp (Eucalyptus) as alternative to softwood long fibre pulp (Pinus) and synthetic fibres, traditionally used in reinforcement of cement based materials. The effects of cellulose fibre morphology (e.g., length, width, fibrillation, content of fines and number of fibres per gram) on the processing, on the mechanical and physical performance and on the microstructure of fibre-cement composites were evaluated. Composites were evaluated before and after accelerated ageing cycles. Eucalyptus pulp fibres were better dispersed in the cement matrix and provided higher number of fibres per unitary weight or volume, in relation to Pinus long fibre pulp. The short reinforcing elements lead to an effective crack bridging of the fragile matrix, which contributes to the improvement of the mechanical performance of the composite after ageing. These promising results show the potential of eucalyptus short fibres for reducing costs by both the partial replacement of expensive synthetic fibres in air curing process and the energy savings during pulp refining. The effects of pulp bleaching were also evaluated, and showed that Eucalyptus bleached fibres are more reactive to bond with the cement matrix by hydrogen bonds. Bleached fibres improved the fibre-matrix interface, although they presented more signals of fibre mineralization. Composites reinforced with Eucalyptus unbleached fibres presented higher mechanical performance after 200 ageing cycles as a consequence of the less mineralized fibres. Mechanical refining was used to change the morphological properties of Eucalyptus and Pinus pulps. Results show that high levels of refining were necessary for Pinus pulp to obtain cement retention values similar to those obtained by unrefined Eucalyptus pulp. The mechanical refining increased the capacity of the fibres to capture the mineral particles improving the adherence of the fibres with the matrix. This improved fibre-matrix interface led to better mechanical properties at 28 days of cure, but turned brittle the composites after 200 ageing cycles. Autoclaving was also used as an attempt to improve durability of the fibre-

cement composites. Fibres in autoclaved composites were less filled with cement hydration products, despite it presented low influence on the mechanical performance of the composite. The chemical surface modification of cellulose pulp fibres was done in order to improve fibre-matrix bonding and to decrease fibre mineralization into the composite. Surface modification of the cellulose pulps was performed with Methacryloxypropyltri-methoxysilane (MPTS) and Aminopropyltri-ethoxysilane (APTS) and showed significant influence on the microstructure of the composites. Accelerated ageing cycles decreased modulus of rupture (MOR) and toughness (TE) of the composites with unmodified and modified fibres, however composites reinforced with MPTS-modified fibres presented fibres free from cement hydration products, while APTS-modified fibres presented accelerated mineralization. Higher mineralization of the fibres led to higher embrittlement of the composite after accelerated ageing cycles. These observations are therefore very useful for understanding the contribution of the different fibre conditions (chemical composition, mechanical strength, morphology and surface properties) to the mechanisms of fibre-matrix adherence, fibre mineralization and degradation of fibre-cement composites.

Keywords: Lignocellulosic fibres. Vegetable fibres. Composites. Microstructure. Mechanical performance. Cellulosic pulps. Surface modification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática do processo Hatschek (adaptado das referências 8e 9). F é a placa de fibrocimento fresca e P é o produto final.....	7
Figura 2 –	Esquema da estrutura das células de fibra celulósica (12,13).	9
Figura 3 –	a) Representação esquemática do comportamento à flexão de um compósito: a) sem fibras, e b) reforçado com fibras; c) detalhe do caminhamento da trinca através do compósito reforçado com fibras: (ponto 1) e (ponto 2) descolamento da fibra; (ponto 3) arrancamento (<i>pull-out</i>) da fibra; (ponto 4) rompimento da fibra. Adaptada da referência (46).....	16
Figura 4 –	Ilustração esquemática das fibras após modificação com o metacriloxipropiltri-metoxisilano (MPTS) e o aminopropiltri-etoxisilano (APTS), segundo Abdelmouleh <i>et al.</i> (75). O tamanho relativo das fibras e dos silanos não está em escala.....	23
Figura 5 –	Distribuição do diâmetro de partículas do cimento Portland (CPV-ARI) e do calcário.....	27
Figura 6 –	Esquema do dispositivo de medida do equipamento MFA-500, para análise morfológica das fibras (adaptado da referência 82).....	30
Figura 7 –	Demonstração da forma de medida do comprimento real da fibra (linha vermelha central que acompanha o comprimento da fibra), dos <i>kinks</i> e das microfibrilas (adaptado do da referência 82).....	30
Figura 8 –	Equipamento Pulmac Z2400-C1 para medida de resistência mecânica das fibras individuais (<i>zero span</i>), e índice de ligação ente fibras (<i>short span</i>). Imagens adaptadas de Cowan Technologies (91).....	32
Figura 9 –	Representação do sistema de deposição da gota (esquerda) dos diferentes líquidos e de medição do ângulo de contato (θ) da gota sobre folhas de fibras (direita).....	35
Figura 10 –	a) Esquema do equipamento FBRM para medição do tamanho dos aglomerados; b) ampliação da ponta da sonda FBRM (adaptados da referência 94).....	36

Figura 11 –	Esquema do equipamento para o teste de drenagem a vácuo (VDT). Adaptado de Negro <i>et al.</i> (5).....	38
Figura 12 –	Seqüência de etapas da preparação dos compósitos: a) mistura em agitador mecânico; b) introdução da mistura no molde para drenagem a vácuo; c) prensagem manual após drenagem a vácuo; d) prensagem mecânica (3,2 MPa); e) compósito de fibrocimento após prensagem; e f) cura inicial do compósito em saco plástico antes de sua imersão em água.....	43
Figura 13 –	Definição dos parâmetros mecânicos em uma curva típica de tensão vs deflexão específica (108).....	46
Figura 14 –	Aparato para medição da variação dimensional dos compósitos.....	49
Figura 15 –	a) Conteúdo total de lignina residual (TRLIC) e conteúdo de extrativos da madeira nas polpas não-refinadas; b) viscosidade média das polpas não-refinadas.....	51
Figura 16 –	Resistência mecânica das fibras (RMF) em relação ao índice de ligação entre fibras (ILF). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. Setas 1 e 2 representam o efeito do branqueamento e do refino, respectivamente.....	52
Figura 17 –	Imagens de CCD (MorfiTrac) de fibras de: a) Eucalipto e b) Pinus; c) distribuição de comprimento de fibras em polpas de Eucalipto e Pinus.....	53
Figura 18 –	Número de fibras por grama em relação ao tamanho mediano dos aglomerados nas suspensões, em função da intensidade de refino (drenabilidade da polpa). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.....	54
Figura 19 –	a) A taxa de drenagem das suspensões de fibrocimento em relação à intensidade de refino; b) retenção de sólidos em relação à retenção de água na torta. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.....	54
Figura 20 –	Consumo de energia de refino para as diferentes polpas (refino realizado em refinador PFI) em diferentes intensidades de refino.....	55
Figura 21 –	Contagem de aglomerados (1 a 20 µm) por segundo em relação à drenabilidade da polpa (nível de refino). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpas não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. A seta indica o aumento do refino.....	56
Figura 22 –	a) Comprimento ponderado das fibras; b) conteúdo de finos; c) largura média das fibras; d) conteúdo de microfibrilas; e) conteúdo de extremidades quebradas; e f) conteúdo de fibras	

	com <i>kinks</i> , em relação ao tamanho mediano de aglomerados nas suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e □ representam polpas não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. Setas indicam o aumento do nível de refino.....	58
Figura 23 –	a) Comprimento ponderado das fibras; b) número de fibras por grama; c) conteúdo de microfibrilas e d) conteúdo de finos, em função das contagens de aglomerados por segundo em suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e □ representam polpas não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. Setas indicam o aumento do nível de refino.....	59
Figura 24 –	Distribuição acumulada do comprimento de fibras em polpas não-refinadas e polpas refinadas.....	60
Figura 25 –	Distribuição acumulada do comprimento dos finos em polpas não-refinadas. Legenda: ■ e ▲ representam polpas não-branqueadas de Eucalipto e Pinus, respectivamente.....	61
Figura 26 –	a) Taxa de drenagem da “torta” de fibrocimento; b) retenção de água na torta; e c) retenção de sólidos em função do tamanho mediano dos aglomerados nas suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e ▲ representam polpa não-branqueada de Eucalipto e Pinus, respectivamente. Setas indicam o aumento do nível de refino.....	63
Figura 27 –	a) Porosidade aparente e b) densidade aparente dos compósitos de fibrocimento (após 200 ciclos de envelhecimento acelerado) em função do tamanho mediano dos aglomerados nas suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e ▲ representam polpas não-branqueadas de Eucalipto e Pinus, respectivamente.....	64
Figura 28 –	Valores médios e desvios-padrão: a) do módulo de ruptura (MOR) e b) da tenacidade (TE) sob flexão dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa celulósica. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpas não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.....	65
Figura 29 –	Imagens de elétrons retro-espalhados (MEV-BSE) de compósitos reforçados com: a) polpa de Eucalipto; e b) polpa de Pinus. Círculos são aglomerações ou concentração local de fibras, setas indicam pontos de aprisionamento de ar ocasionado pelas fibras, e quadrado e retângulo indicam áreas sem fibras.....	66
Figura 30 –	Valores médios de: a) limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente, e b) módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpas não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.....	67

Figura 31 –	Imagens topográficas de microscopia de força atômica (AFM) de: a) fibras não-branqueadas de Eucalipto; e b) fibras não-branqueadas de Pinus. O tamanho das imagens é 3 μm x 3 μm x 500 nm (z).....	69
Figura 32 –	Imagens de elétrons retro-espalhados (MEV) de superfícies polidas de compósitos reforçados com: a) polpa de Eucalipto; e b) polpa de Pinus após envelhecimento acelerado. Setas indicam a interface entre fibra e matriz cimentícia.....	70
Figura 33 –	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) acumulativa dos compósitos reforçados com polpas não-refinadas de Eucalipto não-branqueada e Pinus não-branqueada, após ciclos de envelhecimento acelerado.....	70
Figura 34 –	Imagens de fase AFM típicas para fibras não-branqueadas de Eucalipto. O círculo em vermelho mostra uma região granular. A linha e setas em a) indicam um ponto de medida da rugosidade da fibra.....	72
Figura 35 –	Imagens de fase AFM para fibras branqueadas de Eucalipto. As setas indicam a orientação aproximada das microfibrilas. A linha e setas em a) indicam um ponto de medida da rugosidade da fibra.....	73
Figura 36 –	Imagens de relevo em AFM (esquerda) e perfil do relevo (direita) da linha indicada na imagem de relevo: (a) fibra não-branqueada e (b) fibra branqueada.....	74
Figura 37 –	Imagens da topografia por AFM de: (a) fibra de Eucalipto não-branqueada, e (b) fibra de Eucalipto branqueada. O tamanho das imagens é 3 μm x 3 μm x 500 nm (z). Setas indicam as estruturas granulares nas fibras não-branqueadas e microfibrilas nas fibras branqueada.....	75
Figura 38 –	Imagens do relevo em AFM (esquerda) e do perfil do relevo (direita) da linha indicada na imagem do relevo.....	75
Figura 39 –	Ângulo de contato (θ) de gotas de água sobre folhas de celulose de fibras Eucalipto: a) não-branqueadas, e b) branqueadas.....	76
Figura 40 –	Medições do ângulo de contato dinâmico de diferentes líquidos nas folhas de celulose. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente.....	77
Figura 41 –	Contribuições (polar e dispersiva) da energia de superfície das fibras não-branqueadas e branqueadas.....	78
Figura 42 –	Resistência mecânica da fibra (RMF) em relação ao índice de ligações entre fibras (ILF). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente.....	79
Figura 43 –	Imagens típicas em MEV (BSE) de secções cortadas e polidas de compósitos reforçadas com: a) polpa não-branqueada de Eucalipto, e b) polpa branqueada de Eucalipto, após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Pontos de análises de EDS estão sinalizados nas imagens (pontos 1 a 5).....	83

Figura 44 –	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) acumulativa em compósitos reforçados com polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto.....	84
Figura 45 –	Curvas típicas de tensão vs deflexão específica (em ensaios de flexão) dos compósitos reforçados com fibras não-branqueadas não-refinadas (CSF 665 mL) e refinadas (CSF 250 mL): a) aos 28 dias de cura, e b) após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.....	85
Figura 46 –	Valores médios de: a) limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente (PA), e b) módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa não-branqueada não-refinada (CSF 665 mL) e refinada (CSF 250 mL) de Eucalipto.....	86
Figura 47 –	Imagens típicas em MEV (BSE) de secções cortadas e polidas de compósitos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, reforçados com: (a) polpa não-branqueada refinada (CSF 250 mL) de Eucalipto, e (b) polpa não-branqueada não-refinada (CSF 665 mL) de Eucalipto. Os pontos 1 são exemplos de ruptura da parede celular das fibras. O ponto 2 é um exemplo de re-precipitação de produtos de hidratação do cimento entre as camadas da parede celular da fibra. Os pontos 3 mostram a re-precipitação ao redor das fibras (na interface fibra-matriz).....	88
Figura 48 –	Curvas típicas de tensão vs deflexão específica (em ensaios de flexão) dos compósitos não-autoclavados e autoclavados, reforçados com fibras branqueadas de Eucalipto: a) aos 28 dias de cura, e b) após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.....	89
Figura 49 –	Valores médios de: a) limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente (PA), e b) módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento autoclavados e não-autoclavados, reforçados com polpa branqueada de Eucalipto.....	89
Figura 50 –	Micrografias em microscopia eletrônica de varredura (MEV-BSE) com mapeamento dos elementos C (vermelho), Ca (verde) e Si (azul) de superfícies polidas de compósitos: (a,b) autoclavados e (c,d) não-autoclavados reforçados com polpa branqueada de Eucalipto, após 28 dias de cura.....	90
Figura 51 –	Curvas de variação dimensional de compósitos reforçados com polpas não-branqueadas de Eucalipto (não-refinada) e Pinus (CSF 150 mL), em relação às variações na umidade relativa e tempo.....	92
Figura 52 –	Imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV-BSE) de superfícies polidas de compósitos reforçados com: (a,b) fibras não-modificadas; (c,d) modificadas com APTS; e (e,f) modificadas com MPTS. Pontos de análises de EDS estão sinalizados nas imagens (pontos 1 a 10).....	93

Figura 53 –	Valores médios de limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente (PA) dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa celulósica combinada com fibras de polipropileno (PP).....	94
Figura 54 –	Valores médios de módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa celulósica combinada com fibras de polipropileno (PP).....	95
Figura 55 –	Valores médios e desvios-padrão do índice de retenção de água das amostras de celulose não-modificada, modificada com MPTS e modificada com APTS.....	96
Figura 56 –	Espectrometria de energia dispersiva (EDS) das amostras de celulose: (a) não-modificada, (b) modificada com MPTS e (c) modificada com APTS.....	97
Figura 57 –	Contribuições (polar e dispersiva) da energia de superfície de fibras não-modificadas e modificadas com MPTS e APTS.....	98
Figura 58 –	Curvas típicas de tensão (σ) vs deflexão específica (δ) dos compósitos de fibrocimento (reforçados com fibras não-modificadas, modificadas com MPTS e modificadas com APTS) após 28 dias de cura.....	99
Figura 59 –	Curvas típicas de tensão (σ) vs deflexão específica (δ) dos compósitos de fibrocimento (reforçados com fibras não-modificadas, modificadas com MPTS e modificadas com APTS) após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.....	99
Figura 60 –	Valores médios e desvio-padrão da deflexão específica final (δ_{final}) no ensaio de flexão dos compósitos de fibrocimento após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.....	100
Figura 61–	Imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV-BSE) de superfícies polidas de compósitos reforçados com: (a,b) fibras não-modificadas; (c,d) modificadas com APTS; e (e,f) modificadas com MPTS. Pontos de análises de EDS estão sinalizados nas imagens (pontos 1 a 10).....	104
Figura 62 –	Micrografias em microscopia eletrônica de varredura (MEV-BSE) com mapeamento dos elementos C (vermelho), Ca (verde) e Si (azul) de superfícies polidas de compósitos reforçados com: (a,b) fibras modificadas com MPTS e (c,d) fibras modificadas com APTS.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (em % em massa de óxidos) do cimento e do calcário utilizados.....	27
Tabela 2 – Principais propriedades das fibras de polipropileno (PP).....	28
Tabela 3 – Líquidos utilizados nas medições de ângulo de contato e suas características relevantes.....	35
Tabela 4 – Estrutura química dos silanos usados.....	40
Tabela 5 – Valores médios e desvio-padrão de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) dos compósitos.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

AA –	Absorção de Água;
AFM –	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica);
ABNT –	Associação Brasileira de Normas Técnicas;
APTS –	Aminopropiltri-etoxisilano;
ASTM –	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais);
BSE –	<i>Backscattering Eletrons</i> (Elétrons Retroespalhados);
CPV-ARI –	Cimento Portland tipo V de Alta Resistência Inicial;
CSF –	<i>Canadian Standard Freeness</i> ;
CCD –	<i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de carga acoplado);
DA –	Densidade Aparente;
EDS –	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (espectroscopia de raios-X por energia dispersiva);
EN –	<i>European Standard</i> ;
FBRM –	<i>Focused Beam Reflectance Measurement System</i> ;
ILF	Índice de ligação entre fibras;
LOP –	Limite de Proporcionalidade;
MEV –	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MOE –	Módulo Elástico;
MOR –	Módulo de Ruptura;
MPTS –	Metacriloxipropiltri-metoxisilano;
OH –	Hidroxila;
PIM –	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio;
OPC –	<i>Ordinary Portland Cement</i> (Cimento Portland Comum);
RMF –	Resistência mecânica da fibra;
RMS –	<i>Root Mean Square</i> (Rugosidade Média Quadrática);
RILEM –	<i>Reunion Internationale Des Laboratoires D’Essais Et Des Recheches Sr lex Materiaux Et Les Constructions</i> .
SEI –	<i>Secondary Electrons</i> (Elétrons Secundários);
PA –	Porosidade Aparente;
PP –	Polipropileno;

PVA –	Álcool polivinílico (polyvinyl alcohol).
TRLCL –	<i>Total Residual Lignin Content</i> (Conteúdo Total de Lignina Residual);
TE –	Tenacidade;
TEA –	Índice de absorção de energia na tração;
VDT –	<i>Vacuum Drainage Test</i> (Teste de Drenagem a Vácuo);
vs –	Versus;
WRV –	<i>Water Retention Value</i> (Índice de Retenção de Água);
XPS –	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ;

LISTA DE SÍMBOLOS

b –	Largura do compósito;
δ_{final} –	Deflexão Específica Final;
δ –	Deflexão Específica;
ρ –	Densidade da água;
h –	Espessura do compósito;
L_i –	Comprimento de cada fibra;
L_v –	Medida do maior vão do aparato de ensaio mecânico;
L_o –	Comprimento longitudinal do compósito seco (inicial);
L_t –	Comprimento longitudinal do compósito após t min dentro de câmara climática em diferentes condições de umidade;
LV (%) –	Variação das dimensões longitudinais dos compósitos;
m –	Tangente do ângulo de inclinação da curva força vs deflexão durante a deformação elástica;
M_{sss} –	Massa do compósito saturado em água, mas com a superfície seca;
M_{seca} –	Massa do compósito seco em estufa;
M_i –	Massa do compósito saturado imerso em água;
n –	Número de fibras;
P –	Força;
P_e –	Estágio de branqueamento com peróxido;
P_{lop} –	Força no maior ponto da parte linear da curva força vs deflexão;
P_{max} –	Força máxima atingida durante o ensaio mecânico;
P_r –	Camada Primária da Parede Celular das Fibras Celulósicas;
R^2 –	Coeficiente de correlação;
$S1$ –	Camada Secundária Externa da Parede Celular das Fibras Celulósicas;
$S2$ –	Camada Secundária Intermediária da Parede Celular das Fibras Celulósicas;
$S3$ –	Camada Secundária Interna da Parede Celular das Fibras Celulósicas;
t –	Tempo;
σ –	Tensão;
θ –	Ângulo de contato;
z –	Eixo z ;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	Conteúdo da tese.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	Breve histórico do desenvolvimento de fibrocimento sem amianto.....	5
<u>3.1.1</u>	<u>Processo Hatschek de produção de fibrocimento.....</u>	<u>6</u>
3.2	Fibras celulósicas.....	7
3.3	A utilização de fibras celulósicas em fibrocimentos.....	10
<u>3.3.1</u>	<u>Fibras celulósicas de Eucalipto.....</u>	<u>11</u>
3.4	Cimento Portland e principais forças de adesão entre as fases do compósito.....	13
3.5	Mecanismos de tenacificação.....	15
3.6	Mecanismos de degradação dos compósitos de fibrocimento e influência da composição química das fibras celulósicas.....	16
3.7	Algumas estratégias para melhoria do desempenho e da durabilidade de compósitos de fibrocimento.....	19
<u>3.7.1</u>	<u>Refino da polpa celulósica (fibrilação das fibras).....</u>	<u>19</u>
<u>3.7.2</u>	<u>Cura em autoclave.....</u>	<u>20</u>
<u>3.7.3</u>	<u>Fibras sintéticas como fibra de reforço.....</u>	<u>21</u>
<u>3.7.4</u>	<u>Modificação química da superfície das fibras celulósicas.....</u>	<u>22</u>
3.8	Comentários finais sobre a revisão bibliográfica.....	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1	Materiais.....	26
<u>4.1.1</u>	<u>Polpas celulósicas.....</u>	<u>26</u>
<u>4.1.2</u>	<u>Constituintes da matriz cimentícia.....</u>	<u>26</u>
<u>4.1.3</u>	<u>Fibras sintéticas.....</u>	<u>28</u>
4.2	Métodos.....	28
<u>4.2.1</u>	<u>Caracterização química das polpas celulósicas.....</u>	<u>28</u>

<u>4.2.2</u>	<u>Caracterização morfológica das polpas celulósicas.....</u>	29
<u>4.2.3</u>	<u>Refino (tratamento mecânico) da polpa celulósica.....</u>	31
<u>4.2.4</u>	<u>Avaliação das propriedades mecânicas das fibras celulósicas.....</u>	31
<u>4.2.5</u>	<u>Caracterizações da superfície das fibras celulósicas.....</u>	33
<i>4.2.5.1</i>	<i>Morfologia da superfície das fibras.....</i>	33
<i>4.2.5.2</i>	<i>Energia de superfície das fibras por ângulo de contato.....</i>	34
<u>4.2.6</u>	<u>Avaliação das propriedades dos aglomerados/flocos nas suspensões de fibrocimento.....</u>	35
<u>4.2.7</u>	<u>Teste de drenagem a vácuo (VDT).....</u>	37
<u>4.2.8</u>	<u>Modificação química da superfície das fibras celulósicas de Eucalipto com silanos.....</u>	39
<u>4.2.9</u>	<u>Preparação dos compósitos.....</u>	41
<u>4.2.10</u>	<u>Envelhecimento acelerado dos compósitos.....</u>	43
<u>4.2.11</u>	<u>Caracterização mecânica dos compósitos.....</u>	44
<u>4.2.12</u>	<u>Caracterização física dos compósitos.....</u>	46
<u>4.2.13</u>	<u>Caracterização microestrutural dos compósitos.....</u>	47
<i>4.2.13.1</i>	<i>Interface entre fibra e matriz.....</i>	47
<i>4.2.13..</i>	<i>Distribuição do tamanho de poros.....</i>	48
<u>4.2.14</u>	<u>Medições das variações dimensionais dos compósitos.....</u>	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Propriedades químicas das fibras celulósicas.....	50
5.2	Resistência mecânica das fibras celulósicas.....	51
5.3	Efeito do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus) no processamento dos compósitos de fibrocimento.....	52
5.4	Efeito do refino das polpas celulósicas no processamento dos compósitos de fibrocimento.....	55
5.5	Efeito da morfologia das fibras na aglomeração das partículas durante o processamento do fibrocimento.....	56
5.6	Efeito do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus) no desempenho dos compósitos de fibrocimento.....	64
5.7	Efeito do branqueamento da polpa celulósica de Eucalipto no desempenho dos compósitos.....	70
<u>5.7.1</u>	<u>Morfologia da superfície das fibras celulósicas.....</u>	71

<u>5.7.2</u>	<u>Energia de superfície das fibras.....</u>	76
<u>5.7.3</u>	<u>Resistência mecânica e capacidade de ligação das fibras.....</u>	78
<u>5.7.4</u>	<u>Efeito do branqueamento das fibras no desempenho mecânico e físico dos compósitos.....</u>	79
<u>5.7.5</u>	<u>Efeito das propriedades de superfície das fibras na microestrutura do fibrocimento.....</u>	81
5.8	Efeito do refino da polpa celulósica de Eucalipto no desempenho mecânico dos compósitos.....	85
5.9	Efeito da autoclavagem dos compósitos reforçados com fibras de Eucalipto.....	88
5.10	Efeito do tipo de fibra na variação dimensional dos compósitos de fibrocimento.....	91
5.11	Efeito do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus) no desempenho dos compósitos de fibrocimento com fibras de PP.....	92
5.12	Efeito da modificação da superfície das fibras para inclusão no fibrocimento.....	95
<u>5.12.1</u>	<u>Caracterização da superfície das fibras.....</u>	95
<u>5.12.2</u>	<u>Efeito da modificação química da superfície das fibras no desempenho mecânico e físico dos compósitos de fibrocimento.....</u>	98
<u>5.12.3</u>	<u>Efeito da modificação química da superfície das fibras na microestrutura dos compósitos de fibrocimento.....</u>	101
6	CONCLUSÕES.....	107
	REFERÊNCIAS.....	110
	APÊNDICE A.....	124
	APÊNDICE B.....	125
	APÊNDICE C.....	126
	APÊNDICE D.....	127
	APÊNDICE E.....	128

1 INTRODUÇÃO

Em diversos países, inclusive no Brasil, há uma tendência crescente de rever a utilização do amianto crisotila, especialmente no reforço de matrizes de cimento. Os produtos de fibrocimento têm sido amplamente utilizados no mundo devido à sua versatilidade para materiais construtivos, como placas planas para divisórias, telhas corrugadas e caixas d'água presentes em grande parte das habitações e galpões agrícolas e industriais (1). O mercado brasileiro de fibrocimento corresponde a um volume financeiro de 2 bilhões de reais anuais, e possui a capacidade produtiva anual de 2,5 milhões de toneladas de telhas, caixas d'água e componentes pré-fabricados em geral (2). O emprego dos compósitos de fibrocimento em placas, telhas de cobertura e componentes pré-fabricados, pode representar significativa contribuição para a diminuição do déficit de habitações e para o crescimento da infra-estrutura de países em desenvolvimento. Na América do Norte, os compósitos de fibrocimento já representavam em torno de 10% do mercado de placas para divisórias em habitações no final da década de 1990 (3).

As fibras celulósicas são amplamente disponíveis na maioria dos países em desenvolvimento através de árvores madeireiras ou plantas anuais. Elas apresentam diversas características interessantes como sua baixa densidade, seu caráter renovável, biodegradável e sua disponibilidade a baixo custo e em uma grande variedade de morfologias e razões de aspecto. Em geral, polpas de madeiras coníferas (principalmente *Pinus radiata*) têm sido utilizadas em produtos de fibrocimento. Entretanto, as fibras curtas de Eucalipto apresentam características favoráveis ao seu uso como reforço de componentes construtivos de pequena espessura. O pequeno comprimento das fibras é uma vantagem para a dispersão e distribuição dos elementos de reforço na matriz cimentícia. Algumas espécies madeireiras do gênero *Eucalyptus* têm sido muito utilizadas em países tropicais por apresentarem rápido crescimento e fibras de boa qualidade a preço relativamente baixo (4). Embora a polpa de Eucalipto tenha sido amplamente empregada na indústria papeleira pelo mundo, há informações limitadas na literatura científica em relação ao seu uso como reforço em fibrocimento. No futuro, devido ao crescente suprimento de diferentes fibras será necessário para a indústria considerar para seus produtos as espécies que sejam menos “desejáveis” por apresentarem fibras

curtas, por exemplo, espécies folhosas. Por exemplo, não foram feitos estudos sistemáticos sobre o efeito da morfologia das fibras de Eucalipto na aglomeração, na drenagem das suspensões e na microestrutura dos compósitos.

Para avançar na sua utilização, é essencial efetuar-se o estudo das propriedades das fibras que fornecem o desempenho ótimo na manufatura do fibrocimento. Portanto, existe a preocupação por informações mais completas sobre os diferentes tipos de fibras disponíveis para o reforço de compósitos.

A composição química específica e o caráter higroscópico das polpas celulósicas fazem sua compatibilização com o cimento muito complexa e, portanto, novos aspectos devem ser considerados (5). No processo Hatschek, o comportamento das fibras de polpas celulósicas depende de suas propriedades morfológicas. Mudanças na fonte e na natureza das fibras podem representar alterações no processo industrial devido aos seus efeitos na retenção dos finos minerais, na drenagem e na formação da torta de fibrocimento e, como uma consequência, na eficiência de produção da máquina destinada à sua fabricação. O presente estudo contribui para fornecer informações mais completas sobre as fibras de Eucalipto e pinus, para avançar na sua utilização nas indústrias e para o progresso tecnológico da produção do fibrocimento.

As modificações da superfície das fibras, como por exemplo, o aumento de sua fibrilação ou sua hidrofugação, são estratégias que podem promover a melhoria da interface entre fibra e matriz cimentícia e a diminuição da degradação das fibras em meio alcalino, respectivamente. A presente pesquisa contribui também para o entendimento dos mecanismos de degradação dos compósitos de fibrocimento expostos à umidade e temperatura.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo do desempenho e da engenharia de compósitos cimentícios reforçados com fibras curtas de polpa de Eucalipto (polpas de Pinus foram usadas como referência), com ênfase na avaliação da estrutura química-morfológica das fibras e de superfície das fibras e suas conseqüências na degradação da interface entre fibra e matriz, após envelhecimento acelerado. Os objetivos específicos são:

- Avaliação do efeito das propriedades morfológicas (comprimento, largura, fibrilação, finos, etc.) das fibras no processamento, na microestrutura e no desempenho mecânico dos compósitos;
- Avaliação do efeito do branqueamento e refino das fibras no desempenho e degradação/mineralização das fibras celulósicas;
- Avaliação do efeito da cura em autoclave dos compósitos no desempenho e degradação/mineralização das fibras celulósicas;
- Avaliação da modificação química da superfície das fibras celulósicas e sua contribuição para melhoria do desempenho do fibrocimento.

2.1 Conteúdo da tese

Na seção 3 está apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os principais tópicos abordados na presente pesquisa, destacando-se: detalhes do principal processo de manufatura (Hatscheck) atualmente empregado para produção do fibrocimento, principais características das fibras celulósicas, introdução sobre a hidratação do cimento Portland e forças de adesão entre as partículas do compósito, mecanismos de degradação das fibras celulósicas, emprego de fibras alternativas e métodos para melhoria do desempenho de compósitos.

A seção 4 apresenta os materiais utilizados e as metodologias para preparação das fibras celulósicas, das suspensões de fibrocimento, dos compósitos e para os ensaios de caracterização realizados nas suspensões de fibrocimento e

nos compósitos, que serão comuns em mais de um estudo realizado na presente pesquisa.

A seção 5 apresenta os resultados de caracterização das fibras e as discussões dos experimentos realizados. Esta seção foi dividida de acordo com o estudo realizado: efeito do tipo de fibras, do refino e das propriedades morfológicas das fibras no processamento dos compósitos; efeito do tipo de fibra e das propriedades de superfície das fibras no desempenho mecânico e físico e na microestrutura dos compósitos; efeito do refino da polpa celulósica no desempenho mecânico e físico e na microestrutura dos compósitos; efeito da autoclavagem dos compósitos no desempenho mecânico e físico dos compósitos; efeito da modificação superficial das fibras nas propriedades mecânicas e físicas, e na microestrutura dos compósitos.

Finalmente, na seção 6 estão apresentadas as conclusões e considerações finais sobre os principais resultados encontrados nos respectivos estudos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Breve histórico do desenvolvimento de fibrocimento sem amianto

James Hardie e Coy Pty Ltda fizeram uso de fibras celulósicas como um econômico substituto ao amianto em fibrocimentos no começo de 1940. Este trabalho foi intensificado durante os anos seguintes à Segunda Guerra Mundial quando houve escassez de fibras de amianto. Uma investigação foi conduzida em Camélia, NSW, pela Heath and Hackworthy (6) para descobrir se polpa de papel poderia ser usada para substituir amianto completamente ou parcialmente em placas de fibrocimento. Dentre as fibras estudadas estavam: bagaço de cana, madeiras nativas, palha de trigo, sacos de cimento e papel não-branqueado. Experimentos com placas autoclavadas mostraram que o melhor resultado foi obtido com o papel não branqueado (*kraft*), que forneceu grande resistência ao material compósito. Entretanto, quando o suprimento de amianto foi restaurado, este trabalho foi descontinuado.

O interesse pelas fibras vegetais renovou-se na década de 1960 e a James Hardie foi considerada o único grupo no mundo que naquela época autoclavava suas placas. Para fazer placas mais baratas utilizou-se a metade do amianto e substituiu-se a outra metade por fibras de madeira. Foi verificado, entretanto, que este material apresentava melhores resultados (conformação e uniformidade) que o produto antes comercializado somente reforçado com amianto, sendo mais fácil para fixar e cortar (6).

No começo de 1970, esforços globais foram iniciados com legislações para remoção do amianto como reforço em uma grande gama de produtos. A Austrália foi o primeiro país no mundo a usar tecnologia totalmente livre de amianto na produção de fibrocimento (a Nova Zelândia adotou esta tecnologia logo em seguida). As indústrias James Hardie vêm produzindo fibrocimento sem amianto desde 1981 e tem fornecido sua tecnologia de produção sem amianto para a Nova Zelândia, a Ásia, a América do Norte e recentemente para a América do Sul. O Grupo Eternit

também tem contribuído substancialmente para as tecnologias de produção de fibrocimento sem amianto desde 1976 (7).

3.1.1 Processo Hatschek de produção de fibrocimento

O processo original para a produção de fibrocimento foi desenvolvido por Ludwig Hatschek no final do século XIX baseado no processo de produção de papel. Desde então, o processo Hatschek tem sido submetido a constantes aperfeiçoamentos em busca de um desempenho melhor sem afetar seu princípio básico: a filtragem de uma suspensão bem diluída de cimento em um cilindro rotativo (1).

Este processo consiste na produção de placas de fibrocimento pela superposição de finas lâminas feitas de uma suspensão de cimento, fibras, aditivos minerais e água. As lâminas finas de fibrocimento obtidas pela retenção dos sólidos durante a filtragem são transferidas e acumuladas em uma prensa cilíndrica, até adquirir a espessura desejada. As fibras celulósicas têm papel essencial neste processo, pois formam a rede de fibras que retêm os sólidos da suspensão durante a filtragem. Alguns estágios típicos do processo Hatschek estão numerados na Figura 1, conforme apresentado por Dias, Savastano Junior e John (8). O primeiro estágio é preparar a suspensão (estágio 1), que consiste na mistura da proporção adequada dos materiais sólidos com a água, em uma baixa concentração de sólidos (10-15% da massa total). Cimento (estágio 2), fibras celulósicas e/ou sintéticas (estágio 3), calcário agrícola moído e outros aditivos minerais (estágio 4) e água (estágio 5) são os materiais mais comumente utilizados pela tecnologia sem amianto. A suspensão é então transportada para os tanques com cilindros rotativos (estágio 7) onde o material sólido é retido. Em sequência, uma esteira de feltro (estágio 8) remove o material do cilindro, formando uma lâmina fresca de fibrocimento. O vácuo (estágio 9) é aplicado para remover a água da lâmina antes desta ser transferida para a prensa cilíndrica (ou cilindro de formação da placa) (estágio 10) onde a sobreposição das lâminas é realizada. Finalmente, a placa de fibrocimento fresca (F) é cortada (estágio 11), conformada em moldes ondulados ou

em painéis planos (estágio 12) e submetida à cura para obtenção do produto final (P).

Figura 1 – Representação esquemática do processo Hatschek (adaptado das referências 8e 9). F é a placa de fibrocimento fresca e P é o produto final.

Atualmente este é o processo mais empregado no mundo para a produção de fibrocimento. Quase 85% dos produtos de fibrocimento vendidos no mundo são produzidos pelo processo Hatschek (1). Por outro lado, a composição do fibrocimento vem sofrendo constantes mudanças pela incorporação de novos aditivos químicos e minerais, diferentes fibras sintéticas e cimentos com novas características (10).

Atualmente existem duas rotas de produção dos materiais sem amianto usando o processo Hatschek:

- Produtos curados sob pressão (autoclavados), reforçados somente com fibras celulósicas, principalmente placas para revestimento externo, para divisórias internas e para forros;
- Produtos curados ao ar, reforçados por fibras sintéticas resistentes à álcalis, combinadas com fibras celulósicas refinadas, comumente usadas para telhas onduladas.

3.2 Fibras celulósicas

Como ilustrado na Figura 2, as fibras celulósicas individuais, tanto em madeiras como em não-madeiras, são aglomeradas pela lamela intercelular ou

lamela média, composta de hemicelulose, extrativos e, principalmente, lignina (70% em média). As fibras vegetais ou fibras celulósicas individuais possuem parede celular formada por camadas de diferentes espessuras, que por sua vez são formadas por microfibrilas dispostas em diferentes ângulos de orientação (11). Segundo Gram (12), a parede celular das fibras individuais é composta basicamente por quatro camadas de microfibrilas: (i) camada primária P_r , mais externa, de estrutura reticulada, com grande conteúdo de hemicelulose; (ii) camada secundária S1, onde as microfibrilas estão orientadas em espiral segundo um ângulo de aproximadamente 45 graus, com relação ao eixo longitudinal da célula; (iii) camada secundária S2, também com as microfibrilas em forma de espiral (18 graus); e (iv) camada secundária S3, mais interna, reticulada. A camada S2 é a de maior espessura e, também, a de maior teor de celulose. No interior da célula, há uma cavidade central de secção elíptica, com dimensão de 5 a 10 μm , denominada lúmen. As microfibrilas que compõem as camadas da parede celular são compostas por moléculas orientadas de celulose, e estão aglomeradas por hemicelulose amorfa, ligninas e ainda por alguns tipos de extrativos.

Figura 2 – Esquema da estrutura das células de fibra celulósica (12,13).

As fibras celulósicas são materiais convenientes para o reforço de matrizes, tais como compósitos poliméricos ou aplicações em fibrocimento, como reportado pelo número recente de revisões e publicações em edições especiais (14-17).

Muitas fibras apresentam potencial para utilização como reforço em materiais compósitos. O sucesso da aplicação das fibras celulósicas depende do método de produção, que pode influenciar seu desempenho (18). Conforme salientado por Tolêdo Filho (19), muitos estudos ainda são necessários, tanto para caracterização da matéria-prima fibrosa como no desenvolvimento de novos produtos e métodos de produção. O estudo da interface entre fibra e matriz contribui para a engenharia dos compósitos fibrosos, para que o seu comportamento mecânico seja otimizado.

3.3 A utilização de fibras celulósicas em fibrocimentos

Atualmente, compósitos de fibrocimento podem ser encontrados em produtos como caixas d'água e materiais de construção não estruturais, principalmente produtos de baixa espessura como telhas e placas planas para forros e divisórias. As fibras têm sido empregadas em materiais cimentícios para promover o aumento da ductilidade e tenacidade (20-23).

As fibras lignocelulósicas receberam considerável atenção no desenvolvimento dos compósitos sem o uso do amianto por apresentarem inúmeras vantagens, como, por exemplo, disponibilidade, baixo custo e aspectos favoráveis quanto às questões ambientais (biodegradabilidade), dentre outros (24). Durante as últimas três décadas, várias pesquisas foram desenvolvidas no intuito de encontrar uma fibra que substituisse a fibra de amianto em produtos de fibrocimento largamente utilizados em construções de baixo custo (23,25-30). Estas pesquisas avaliaram o desempenho de fibrocimentos com polpas de diversas fontes como bambu, sisal, coco, banana, Pinus e polpa residual de Eucalipto. Os resultados destas pesquisas indicaram que o desempenho mecânico dos compósitos estudados foi satisfatório, mas salientam que uma otimização da formulação e dos parâmetros de processo devem ser investigados para melhorar seu desempenho e durabilidade.

O uso de fibrocimentos que utilizam polpa celulósica tem sido consagrado, graças a constantes melhoramentos das matérias-primas, processos produtivos com consumo racionalizado de energia e custos de investimento cada vez menores (6). O Instituto Americano do Concreto (31) recomenda o uso de fibras de polpa *kraft* para o uso como reforço em materiais cimentícios, já que grande parte da lignina e hemiceluloses, que são menos resistentes à alcalinidade do que a celulose, são retiradas durante o processo de polpação. O uso das fibras celulósicas obtidas de polpas *kraft* é predominante na produção de fibrocimento pelo processo Hatscheck pois permitem a obtenção de placas finas. Com este tipo de fibras é possível a formação de uma rede tridimensional de fibras que retém os grãos da matriz cimentícia.

As propriedades mecânicas de compósitos de fibrocimento são dependentes da uniformidade da distribuição (dispersão) do volume de fibras. De acordo com

Bentur e Mindess (32), o parâmetro geométrico de maior significância no controle do desempenho dos compósitos é a distância (espaçamento) entre fibras. Normalmente, quando o compósito é submetido a esforços mecânicos a trinca se inicia e avança nas regiões com ausência de fibras e/ou aglomeração de fibras (33,34). Ou seja, o início da trinca requer menos energia quanto maior for a magnitude da região da matriz que não seja reforçada por fibras. Este fenômeno é mais pronunciado se for considerada a fragilização progressiva da matriz cimentícia com o envelhecimento.

Pesquisas sobre o efeito das propriedades da fibra no desempenho mecânico dos compósitos de fibrocimento mostraram vantagens no uso de fibras* (traqueídeos) longas de polpa de coníferas no desempenho mecânico de compósitos (25). Desde então, na maioria dos casos, as fibras de polpa de coníferas (principalmente *Pinus sp*) vêm sendo utilizadas no reforço de produtos comerciais de cimento. Entretanto, a adoção de técnicas para diminuir a magnitude de regiões da matriz não reforçadas com fibras tem sido insuficientemente explorada. A quantidade de unidades de reforço na matriz é um aspecto chave na engenharia de fibrocimentos.

3.3.1 Fibras celulósicas de Eucalipto

O custo da polpa de *Pinus* é relativamente elevado. Então, um número considerável de pesquisas tem sido realizado para encontrar alternativas mais baratas e plantas de crescimento mais rápido para o suprimento de fibras. Algumas espécies do gênero *Eucalyptus*, têm sido muito utilizadas em países tropicais por apresentarem rápido crescimento e fibras de boa qualidade a preço relativamente baixo (4). A polpa de Eucalipto (folhosa) apresenta fibras mais curtas, entre 0,5 e 3,0 mm, do que a polpa de *Pinus* (conífera) que apresenta fibras entre 2,0 e 4,5 mm (25). Usando fibras curtas é possível obter-se uma maior densidade de fibras em massa ou em volume, em relação às fibras longas e, portanto, consegue-se reduzir

* Os elementos estruturais das madeiras de *Pinus* são chamados de traqueídeos. Entretanto, para facilitar o entendimento ao longo do presente trabalho foi utilizado o termo “fibra” ao invés de “traqueídeo” da polpa celulósica de *Pinus*.

as áreas sem fibras, isto é, a distância entre as fibras. Adicionalmente, quanto menor o comprimento da fibra (o que geralmente está relacionado com menor razão de aspecto), mais fácil se torna sua dispersão (35).

Principalmente nos países em desenvolvimento, há uma necessidade por fibrocimentos de baixo custo com desempenho aceitável sob climas agressivos. As tecnologias disponíveis para a produção de fibrocimento em países desenvolvidos requerem altos investimentos, algumas vezes impraticáveis se considerada a realidade dos países que disponham de baixos recursos econômicos. É uma preocupação para as indústrias de fibrocimento a disponibilidade das matérias-primas convencionais comumente usadas na manufatura de fibrocimento sem amianto. Entretanto, há uma demanda por matérias-primas alternativas, como fibras e aglomerantes apropriados, para substituir aqueles tradicionais, os quais envolvem alto custo e grande consumo de energia em seu processamento. Outra preocupação é a durabilidade dos produtos. As matérias-primas devem ser apropriadas para as tecnologias sem amianto em mercados emergentes, sem implicar em perda no desempenho dos compósitos. Finalmente, para avançar no uso das fibras vegetais em compósitos à base de cimento é essencial realizar mais pesquisas sobre as propriedades das fibras, que permitam um desempenho ótimo na manufatura do fibrocimento.

Polpas de Eucalipto e de outras folhosas têm ganhado mercado no Brasil e no mundo todo, o que justifica a expectativa na sua adaptação para o reforço de materiais cimentícios. Apesar de terem ocorrido algumas tentativas propondo o uso da polpa de Eucalipto na manufatura de fibrocimento em escala industrial (36), não há informações na literatura sobre as vantagens do seu uso e sobre a durabilidade do produto. O presente trabalho mostra o progresso na engenharia dos compósitos pelo uso de polpa de fibras curtas (Eucalipto) com o objetivo de melhorar a distribuição do reforço dentro do compósito. Uma investigação em nível microestrutural foi feita buscando explicar algumas interações complexas entre as propriedades da fibra e do produto final.

3.4 Cimento Portland e principais forças de adesão entre as fases do compósito

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico constituído basicamente por silicatos e aluminatos de cálcio (37). Logo que o grão de cimento anidro entra em contato com a água inicia-se a dissolução dos íons Ca^{2+} e Si^{4+} , oriundos dos principais componentes do cimento Portland: os silicatos tricálcico (C_3S) e bicálcico (C_2S), respectivamente, que juntos representam 75-80% do cimento Portland (38). O mesmo ocorre a outro componente importante, o aluminato tricálcico (C_3A), que por sua vez contribui com os íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ em solução. Com isso, formam-se os chamados embriões das fases hidratadas de silicatos e aluminatos de cálcio, produtos de hidratação do cimento, graças à diferença de solubilidades em relação à do grão ainda anidro (39). Para que estes embriões passem à condição de núcleos estáveis eles precisam superar a chamada energia de ativação (E_a) conforme descrito por Rossetto (39). De acordo com este autor, em termos práticos, isso representa uma redução na relação entre a área de superfície e o volume que satisfaça a redução da energia livre Gibbs. Para maiores detalhes sobre as teorias dos estágios iniciais de hidratação do cimento Portland vide referências (40,41).

A hidratação prossegue até que a pressão osmótica do sistema não seja suficiente para romper a superfície dos grãos anidros. Na seqüência, dois são os mecanismos responsáveis pela redução da energia livre de Gibbs: o crescimento das fases hidratadas e a densificação (39). A contínua disponibilidade de água favorece o crescimento dos hidratados de silicatos e aluminatos de cálcio, enquanto o maior empacotamento das partículas favorece a densificação. Em uma pasta de cimento já hidratada, os produtos de hidratação formados são principalmente o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a etringita (fases AFt), o monossulfato (fases AFm) e possivelmente fases amorfas ricas em íons Al^{3+} e SO_4 (37). Outro processo importante que ocorre pela difusão do CO_2 presente na atmosfera através dos poros insaturados da matriz cimentícia é a carbonatação. Neste processo, o CO_2 sofre dissolução na fase aquosa presente nos poros transformando-se em ácido carbônico (H_2CO_3), que por sua vez sofre dissociação como íons HCO_3^- e CO_3^{2-} , juntamente com a dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que libera íons Ca^{2+} e OH^- , os quais precipitam e formam o carbonato de cálcio (CaCO_3).

Um estudo paramétrico e aprofundado sobre a reação do CO_2 em cada constituinte do cimento foi realizado por Peter *et al.* (42). O Ca(OH)_2 é o composto com maior grau de dissolubilidade e, portanto, o que reage mais rapidamente com CO_2 para a formação do CaCO_3 (43).

O processo de hidratação é responsável por reduzir a separação das superfícies cimentícias, pelo crescimento das fases hidratadas que confinam moléculas de água em nanocamadas ao redor dos grãos. Segundo Rossetto *et al.* (44), a configuração das superfícies hidratadas, em escala nanométrica, proporciona adesão ao material em função de pontos discretos de contato. De acordo com esses autores, a água confinada permite aderir duas superfícies que com ela possam realizar ligações hidrogênio. As ligações de hidrogênio são formadas quando a eletronegatividade do elemento covalente ao hidrogênio for suficiente para mantê-lo susceptível à interação com o outro elemento que disponibilize um par de elétrons não-conjugados (45). Portanto, a água além de provocar a hidratação do cimento, também apresenta uma função importante na adesão das partículas hidratadas de cimento, pois esta é capaz de doar duas ligações hidrogênio e de aceitar outras duas (39,44).

Enquanto existe água disponível para a hidratação dos grãos anidros de cimento e a estabilidade entre a área superficial e o volume dos núcleos ou embriões não é atingida, os íons são dissociados e transportados por osmose para regiões onde a água dos poros está menos saturada. A formação e precipitação dos núcleos ou embriões naturalmente aproximam as superfícies dos grãos adjacentes. A secagem ou o consumo da água dos poros da matriz cimentícia cessa o processo de dissolução dos íons dos componentes do cimento, e a partir daí a água confinada atua somente na adesão das fases cimentícias.

Quando adicionamos fibras celulósicas à matriz cimentícia, estas também são aderidas à matriz por ligações físicas (mecânicas) e por pontes de hidrogênio (46). Em escala micrométrica, quando a interface entre a fibra e a matriz é porosa, a fibra está ligada à matriz por poucos pontos discretos, devido à rugosidade das superfícies de ambas as fases. Quanto mais próximas as superfícies da fibra e da matriz, ou seja, quanto melhor a interface, mais pontos discretos de ligação. Em escala nanométrica, quanto mais próximas as superfícies, menores serão os capilares entre as partículas e mais fortes as ligações de hidrogênio por água

confinada (44). Segundo estes autores, quanto menos camadas de água entre as partículas mais fortes as ligações de hidrogênio.

3.5 Mecanismos de tenacificação

O compósito a base de cimento normalmente tem um comportamento mecânico frágil (Figura 3a). As fibras possibilitam o surgimento de mecanismos de tenacificação que, por sua vez, promovem um comportamento mecânico pseudoplástico do compósito. Ou seja, as fibras aumentam a resistência mecânica e a capacidade do compósito absorver a energia com a distribuição de microfissuras ao longo do material (Figura 3b). A fratura dos compósitos pode ocorrer a partir de defeitos do material, que podem ser fibras rompidas, falhas na matriz e descolamentos entre fibras e matriz ocorridos na interface (46).

No processo de fratura, as fibras tendem a ajudar a distribuir as tensões adicionais para a matriz cimentícia, através das tensões de aderência (principalmente ligações de hidrogênio) reportadas na seção anterior. Se essas tensões de aderência não excedem a resistência da fibra, pode haver um descolamento fibra-matriz (Figura 3c - pontos 1 e 2) proveniente da ruptura das ligações de hidrogênio na sua interface. O processo de rompimento das ligações de hidrogênio na interface entre fibra e matriz permite o arrancamento ou *pull-out* das fibras (Figura 3c - ponto 3) que resulta em maior tenacidade ao compósito devido ao consumo de energia para fraturar completamente o material. Caso contrário, se as ligações físicas (provenientes do empacotamento e da densificação do material) e as ligações químicas (principalmente pontes de hidrogênio) entre fibras e matriz são muito fortes, o escorregamento da fibra é substituído pela sua ruptura (Figura 3c - ponto 4). A ruptura da fibra resulta na redução da tenacidade do compósito (46). Portanto, para evitar um comportamento frágil do compósito deve-se buscar um balanço entre as forças de adesão fibra-matriz e entre os mecanismos de escorregamento das fibras.

É necessário recordar que a água tem um papel importante nos mecanismos de escorregamento das fibras na matriz, já que a inserção de moléculas de água

entre os grupos hidroxilicos na interface torna as ligações de hidrogênio entre fibra e matriz mais fracas (39,46).

Figura 3 – a) Representação esquemática do comportamento à flexão de um compósito: a) sem fibras, e b) reforçado com fibras; c) detalhe do caminhamento da trinca através do compósito reforçado com fibras: (ponto 1) e (ponto 2) descolamento da fibra; (ponto 3) arrancamento (*pull-out*) da fibra; (ponto 4) rompimento da fibra. Adaptada da referência (46).

3.6 Mecanismos de degradação dos compósitos de fibrocimento e influência da composição química das fibras celulósicas

A diminuição do desempenho do compósito pode ocorrer devido à deterioração da fibra celulósica em uma matriz cimentícia altamente alcalina exposta à umidade. Deste modo, é necessário compreender o comportamento no longo prazo dos compósitos cimentícios reforçados com fibras celulósicas devido às alternâncias de períodos secos e úmidos que ocorrem em circunstâncias naturais. A durabilidade dos compósitos é também influenciada pelo tipo de fibra, composição química da fibra, tipos de matriz e métodos de envelhecimento (24). Há evidências de que as fibras sofram alterações no seu desempenho mecânico, em conjunto com a matriz, dependendo da idade do compósito e das condições de exposição. A degradação dos compósitos pode ser estudada após envelhecimentos acelerados, cuja vantagem é a de fornecer resultados em menor intervalo de tempo (11).

Muitas tentativas de produção de argamassas ou pastas de cimento Portland comum reforçadas com fibras vegetais fracassaram devido ao fato de os compósitos

apresentarem vida útil entre 2 a 4 anos (48). Segundo a literatura, uma das principais razões para ocorrer essa rápida degradação é a elevada alcalinidade da água presente nos poros da matriz de cimento Portland, com pH próximo de 13, o que leva à mineralização das fibras. A chamada mineralização das fibras é o processo de re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento em seu interior (lúmen das fibras). A região da matriz em torno da fibra (interface ou zona de transição) é caracterizada pela porosidade elevada, permitindo o acúmulo de água e maior concentração de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) (49).

Segundo Akers e Studinka (50), a durabilidade do compósito é diminuída, como uma consequência da redução da resistência mecânica e da tenacidade. Esse comportamento está associado com a redução da força de arrancamento (*pull-out*) das fibras devido à combinação do enfraquecimento das fibras pelo ataque alcalino, à mineralização da fibra e à variação do volume devido à sua alta absorção de água (51). As constantes mudanças dimensionais das fibras celulósicas dentro do compósito submetido às intempéries podem promover danos na interface entre fibra e matriz. Como consequência, tem sido observado a perda da adesão na interface entre fibra e cimento, resultando no descolamento do elemento de reforço e na degradação das propriedades mecânicas do compósito (52).

Mohr, Nanko e Kurtis (53) mostraram que a degradação das propriedades mecânicas não ocorre linearmente com o aumento do número de ciclos de envelhecimento. A maioria das perdas em resistência mecânica e em tenacidade dos compósitos ocorre nos primeiros ciclos de envelhecimento. Portanto, parece haver mais de um mecanismo contribuindo para as mudanças microestruturais do compósito (20,53). A influência das características (composição química, morfologia, resistência mecânica, etc.) das fibras no desempenho do compósito ao longo de sua vida útil ainda não é bem esclarecida.

A lignina é um composto amorfo da fibra com alta solubilidade em meio alcalino; sua remoção é uma parte essencial no processo de polpação (54), para individualização das fibras. A extração adicional ou completa da lignina da polpa é normalmente chamada de branqueamento. Segundo Bentur e Akers (55) polpas celulósicas contêm quantidades negligenciáveis de lignina e espera-se que sofram menor ataque alcalino do cimento do que fibras com maior quantidade de lignina. Adicionalmente, segundo Hachmi e Moslemi (56), a presença de extrativos na superfície das fibras afeta a hidratação exotérmica característica do cimento

Portland, tendo efeito inibitório na hidratação do cimento. Entretanto, em pesquisas recentes (20,57) com polpas branqueadas e não-branqueadas de madeira (coníferas), as polpas com baixo conteúdo de lignina (branqueadas) mostraram acelerada mineralização (re-precipitação de produtos de hidratação do cimento dentro das fibras), quando comparadas às polpas não-branqueadas. Os autores afirmam que a lignina pode funcionar como uma barreira à formação de produtos de hidratação (CaOH_2 , por exemplo) dentro da parede celular das fibras, dificultando sua mineralização. Nanko, Asano e Ohsawa (57) e Mohr, Biernacki e Kurtis (20) relataram que polpas com maiores conteúdos de lignina apresentam maior estabilidade dimensional e por isso podem resultar em compósitos com maior resistência à degradação devido à diminuição do descolamento entre a fibra e a matriz. Segundo os autores, a lignina enrijece a parede celular da fibra preenchendo os espaços entre as microfibrilas de celulose, melhorando a estabilidade dimensional, embora diminuindo a resistência à tração da fibra. Segundo Mohr, Biernacki e Kurtis (20) as mudanças dimensionais durante os ciclos de molhamento e secagem geram o descolamento entre a fibra e a matriz cimentícia durante a alternância dos ciclos e a presença de lignina é reponsável pela maior adesão entre as camadas internas das fibras. Os autores afirmam que se as ligações entre camadas da parede celular (S1 e S2, por exemplo) forem mais fortes do que a ligação entre fibra e matriz, o descolamento entre a fibra e a matriz ocorrerá, caso contrário, o que ocorrerá será o descolamento entre as camadas da parede celular.

Polpas *kraft* de coníferas em diferentes seqüências de branqueamento foram avaliadas quanto à composição química da superfície das fibras por Gustafsson, Ciovica e Peltonen (58). Segundo os autores, a retirada da lignina durante um branqueamento intenso aumenta a rugosidade superficial das fibras pela exposição da estrutura fibrilar da celulose. A rugosidade superficial melhora as ligações físicas das fibras com a matriz cimentícia, promovendo uma tendência maior de descolamento das camadas da parede celular da fibra, quando comparadas com fibras não-branqueadas (20).

Parece, portanto, haver uma competição entre os fenômenos de degradação alcalina da lignina e das hemiceluloses e a prevenção da mineralização das fibras, devido à presença de lignina e de extrativos em sua superfície. A composição química da fibra também afeta a variação dimensional das fibras com a absorção e liberação de água, que causa problemas na interface entre fibra e matriz.

Entretanto, este último aspecto e os mecanismos de degradação e mineralização das fibras celulósicas no compósito antes e após os ciclos de envelhecimento acelerado, ainda permanecem pouco esclarecidos.

3.7 Algumas estratégias para melhoria do desempenho e da durabilidade de compósitos de fibrocimento

3.7.1 Refino da polpa celulósica (fibrilação das fibras)

Na indústria de fibrocimento, as polpas celulósicas são refinadas (tratadas mecanicamente) para promover a fibrilação da superfície das fibras, aumentando sua superfície de contato e melhorando a retenção das partículas da matriz cimentícia (59). As mudanças na estrutura da fibra como resultado da ação mecânica no material fibroso dependem do tipo de refinador, condições de refino usadas, tipo de fibra (folhosas, coníferas e não-madeiras) e tipo de polpa (mecânica e química).

A fibrilação interna é uma das conseqüências do refino, mas é dificilmente observada somente com um microscópio. Este efeito pode ser considerado por analogia como um pedaço de corda. Quando se torce uma corda na direção do emaranhado helicoidal, a corda se torna rígida, caso contrário, se torcer na direção oposta, a corda desenrola (ou delamina) abrindo sua estrutura e se tornando frouxa, processo este semelhante à fibrilação interna. O principal efeito da fibrilação interna é o aumento da flexibilidade da fibra e inchamento. As fibras podem também se tornar excessivamente enroladas e retorcidas (6).

Outro efeito do refino é a fibrilação externa, que pode facilmente ser observada por microscopia óptica (21) ou por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (60,61). As fibrilas ou lamelas fibrilares agregadas à superfície da fibra podem variar muito em tamanho e forma. O último estágio da fibrilação externa é o arrancamento das fibrilas da superfície da fibra com a formação de finos. O

encurtamento da fibra é o outro efeito primário atribuído ao refino e deve ser evitado (27).

Nos processos em que ocorre dispersão dos materiais sólidos em grande volume de água (concentrações da ordem de 0,2 g/ml, em modelo laboratorial correspondente ao método Hatschek), com posterior drenagem por sucção da água, a rede formada pelas fibras é crucial para a retenção das partículas de cimento, e evita estratificação e perdas de material (62). O refino afeta as propriedades hidráulicas das fibras e a propensão de floculação da mesma, capturando as partículas equi-dimensionais de cimento, calcário, sílica ativa, etc. Esta é uma das principais vantagens das fibras celulósicas comparadas com fibras sintéticas como vidro, poliméricas, etc., e o fator chave no sucesso destas fibras celulósicas enquanto usando o processo Hatschek de produção.

3.7.2 Cura em autoclave

O processo Hatschek seguido de cura em autoclave de alta pressão tem sido aplicado comercialmente para a produção de produtos cimentícios reforçados com fibras de madeira. Cura sob pressão a temperaturas próximas de 180 °C permitem a substituição de 40 a 60% do cimento Portland por uma sílica de menor custo (27).

Merece atenção o experimento de Bentur e Akers (55), com o emprego de autoclave para tratamento de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de celulose. Tanto para a situação de envelhecimento natural como acelerado, a deterioração foi considerada pequena por não apresentarem as fibras preenchidas com produtos de hidratação (mineralização). Um aspecto indesejável foi a redução da tenacidade e o aumento do módulo de elasticidade do compósito submetido a esse tratamento. Resultados semelhantes foram obtidos por Akers e Studinka (50).

O controle da fissuração é outro aspecto importante para o desempenho do fibrocimento, principalmente quanto à durabilidade (63). Segundo estes autores, a retração plástica ocorre nas primeiras horas após a moldagem, em decorrência da evaporação diferenciada da água empregada na produção do fibrocimento. Os efeitos desse tipo de retração são mais evidentes em componentes com grandes

áreas de exposição. Esse efeito pode ser evitado ou reduzido utilizando-se o processo de cura acelerada em autoclave (64,65).

O emprego da cura em autoclave é uma alternativa ao uso das fibras sintéticas (que representam alto custo no valor final do produto), e juntamente com a possibilidade de utilização de um maior conteúdo de material silicoso (em torno de 40% substituindo o cimento) permite a redução no custo das matérias-primas. Além disso, a autoclavagem permite a rápida disponibilidade dos produtos para a comercialização, já que se trata de um processo acelerado de cura (no máximo 72 h). Esse aspecto reduz a necessidade de estoques e de grande espaço físico para armazenamento dos materiais fabricados. As desvantagens do uso da autoclave são o investimento inicial para aquisição do equipamento e o consumo elevado de energia elétrica.

3.7.3 Fibras sintéticas como fibra de reforço

Seguindo a tendência mundial de substituição do amianto, os produtores de fibrocimento começaram a procurar por alternativas de fibras que se adéquem às máquinas Hatschek, que permitam seu bom desempenho e gerem produtos curados ao ar com alta durabilidade em funcionamento. Entre os requisitos para as fibras alternativas, podemos citar: boa compatibilidade com o cimento, alta resistência mecânica, habilidade de reter os grãos da matriz inorgânica durante processo, disponibilidade para o mercado consumidor e custo compatível. Adicionalmente, alta tenacidade, alto módulo de ruptura e reduzido alongamento até ruptura são considerados os atributos chave para as fibras alternativas (1).

Fibras de álcool polivinílico (PVA), fibras de vidro resistentes a álcalis (AR-glass) e mais recentemente fibras de polipropileno (PP) são exemplos de fibras sintéticas usadas em larga escala na indústria para fibrocimentos curados ao ar. Entretanto, é uma preocupação para as indústrias de fibrocimento a disponibilidade destas fibras no mercado para a atual demanda e seu alto custo (aproximadamente 40% do custo total de matérias primas) que pode tornar impraticável a produção do fibrocimento de baixo custo. Reduzir o conteúdo de fibras sintéticas é uma forma

efetiva de diminuir os custos de produção em fibrocimentos sem amianto curados ao ar (8).

3.7.4 Modificação química da superfície das fibras celulósicas

Dentre as preocupações sobre o uso das fibras celulósicas nos compósitos de fibrocimento encontram-se a durabilidade limitada destas fibras na matriz cimentícia e também a baixa compatibilidade física/química entre ambas as fases (54). Como descrito na seção 3.6, além dos efeitos da mineralização das fibras, a degradação dos compósitos expostos ao ambiente externo pode também ser atribuída aos danos ocorridos na interface entre fibra e matriz. Estes danos na interface ocorrem devido às constantes mudanças dimensionais das fibras celulósicas pela absorção e liberação de água, e geralmente promovem a perda da adesão na interface entre fibra e cimento, resultando no descolamento do elemento de reforço e na degradação das propriedades mecânicas do compósito (52).

Várias pesquisas reportam o uso de tratamentos químicos superficiais nas fibras celulósicas para reduzir seu caráter hidrofílico e para melhorar suas propriedades de adesão com a matriz (66). Eles são baseados na exploração dos grupos hidroxílicos da superfície das fibras através de diferentes procedimentos químicos, como esterificação, eterificação, e formação de uretana, entre outros. Para a redução do caráter hidrofílico (hidrofobização) é necessário reduzir o número de grupos hidroxílicos (OH) reativos, resultando na diminuição da absorção de água. Concomitantemente é necessário a formação de ligações entre as fibras de celulose e a matriz cimentícia, para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos.

O uso dos agentes de recobrimento chamados silanos é uma prática muito bem conhecida em compósitos poliméricos baseados em fibra de vidro e sílica (67). Estes produtos químicos foram aplicados em compósitos poliméricos reforçados com fibras celulósicas (68-70), em compósitos cimentícios reforçados com fibras de carbono (71), assim como em materiais baseados em cimento com fibras de madeira (72,73). Apesar do caráter inovador destas publicações, ainda há uma ausência relevante de informações. Por exemplo, sobre o tipo de silano mais apropriado, dentre os vários tipos disponíveis, e a melhor estratégia para obter-se a

adesão eficiente entre a fibra e a matriz cimentícia e a redução significativa do caráter hidrofílico das fibras. Adicionalmente, a estabilidade da modificação das fibras pode ser questionada sob as condições de processamento dos compósitos, ou seja, durante os estágios de drenagem a vácuo da suspensão de fibrocimento e sua posterior prensagem. Adicionalmente, o efeito do tratamento com silano na mineralização das fibras, na absorção de água e na porosidade de compósitos de fibrocimento reforçados com polpa de Eucalipto não foi previamente investigado.

Estes procedimentos com silano envolvem o uso de moléculas bi-funcionais para cobrir a superfície da fibra, como mostrado na Figura 4, sendo que uma das extremidades destas moléculas permanece disponível para se ligar com a matriz (74,75). Blankenhorn *et al.* (72) e Pehanich, Blankenhorn e Silsbee (73) reportaram a melhoria do desempenho de compósitos de fibrocimento quando foram utilizadas fibras de madeira tratadas com alquil-alkoxisilano. Em outro estudo, Xu e Chung (71) reportaram o uso de moléculas de silano para o tratamento da superfície de fibras de carbono e partículas de sílica amorfa, e descreveram o silano atuando como uma ponte entre a superfície da fibra, a sílica amorfa e a matriz cimentícia, para obter compósitos mais densos e resistentes.

Figura 4 – Ilustração esquemática das fibras após modificação com o metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) e o aminopropiltri-etoxisilano (APTS), segundo Abdelmouleh *et al.* (75). O tamanho relativo das fibras e dos silanos não está em escala.

Finalmente, uma patente descrevendo a melhoria da resistência de fibrocimentos usando os agentes silanos, alkoxisilanos, alquil-alkoxisilanos, halide

organosilanos, organosilanos carboxilados e epoxi-alkoxilsilanos foi publicada (76). Esta patente enfatizou a melhoria do desempenho do fibrocimento em ambientes expostos à umidade. Entretanto, não foram encontradas informações na literatura provando esta melhoria. Adicionalmente, o procedimento para tratar as fibras de celulose com os silanos para reduzir seu caráter hidrofílico encontra-se protegido por esta patente.

Pretende-se, portanto, com o presente estudo, obter dados que supram esta carência de informações bibliográficas sobre o desempenho físico-mecânico e sobre a durabilidade de compósitos reforçados com fibras celulósicas modificadas superficialmente com silanos.

3.8 Comentários finais sobre a revisão bibliográfica

Esta revisão bibliográfica apresentou as informações essenciais ao entendimento do processo de produção do fibrocimento, dos mecanismos de hidratação e cura do cimento, das forças de adesão entre as partículas do compósito e dos mecanismos de ruptura dos compósitos reforçados com fibras. Os mecanismos de degradação das fibras nos compósitos cimentícios, reportados em literatura, também constam desta revisão bibliográfica.

A avaliação dos tópicos apresentados nestas seções serviu de base para definição dos experimentos adotados na presente pesquisa. Ficou clara a necessidade de verificar as propriedades das fibras e os efeitos destas propriedades no desempenho dos compósitos. Entre as avaliações necessárias, destacam-se o efeito do tamanho das fibras celulósicas (curtas ou longas) e de outras propriedades morfológicas (como a fibrilação, por exemplo) no processamento e desempenho dos compósitos. Destaca-se também a importância da avaliação dos efeitos das propriedades de superfície das fibras na aderência entre elas e a matriz cimentícia.

Observou-se nesta revisão bibliográfica a necessidade de avaliar a durabilidade dos compósitos, ou seja, o seu desempenho após exposições a intempéries. Portanto, no presente trabalho adotou-se a interpretação dos resultados daqueles ensaios mecânicos, físicos e de análise microestrutural tanto

nas idades iniciais (28 dias de cura) como após ciclos de envelhecimento acelerado (imersão em água e secagem).

A partir das lacunas constatadas na revisão bibliográfica foram sugeridas modificações superficiais das fibras como estratégias para melhorar sua aderência com a matriz cimentícia ou para diminuir sua mineralização no interior do compósito. Pretende-se, portanto, com a presente pesquisa contribuir para o entendimento dos mecanismos de aderência entre fibras e matriz, e de degradação das fibras e dos compósitos de fibrocimento expostos à umidade e temperatura. Deste modo, admitem-se evidenciados os aspectos da originalidade do trabalho desenvolvido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção apresenta os materiais utilizados (fibras e matriz cimentícia) e uma visão geral do trabalho experimental, descrevendo os detalhes dos métodos de caracterização e de ensaio que foram comuns em mais de um estudo do presente trabalho.

4.1 Materiais

4.1.1 Polpas celulósicas

Polpas *kraft* não-branqueada e branqueada de Eucalipto (*Eucalyptus urograndis*), utilizadas nos experimentos, foram fornecidas pela Votorantim Celulose e Papel, atual Fibria (Jacareí/SP, Brasil). As polpas *kraft* não-branqueada (CF-12) e branqueada (CF-16) de Pinus (*Pinus elliottii*) foram fornecidas pela Buckeye Technologies (Perry/FL, EUA). As polpas foram avaliadas quanto às suas propriedades químicas, físicas, morfológicas, resistência mecânica e propriedades de superfície, e as metodologias empregadas estão descritas nas seções seguintes.

4.1.2 Constituintes da matriz cimentícia

Foram utilizados como matriz cimentícia o cimento Portland comum CPV-ARI (77) e o calcário agrícola moído. Este cimento foi escolhido por não apresentar outras adições minerais em sua composição (como escória de alto forno ou materiais pozolânicos). O fato de não apresentar adições favorece um ambiente mais agressivo para o estudo da degradação/mineralização das fibras celulósicas. O calcário foi usado como substituição parcial do cimento Portland, com o objetivo de

reduzir custos de produção do fibrocimento; como normalmente empregado na indústria de fibrocimento (10). As composições químicas (% em massa de óxidos) do cimento e do calcário, determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (em % em massa de óxidos) do cimento e do calcário utilizados.

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
	(% em massa)										
Cimento ¹	63,5	3,1	19,4	4,1	2,3	0,2	1,1	3,0	-	-	-
Calcário ²	39,1	8,9	9,0	2,2	1,2	0,1	0,4	-	<0,1	0,2	0,1

¹ Cimento Portland comum CPV-ARI (77), perda ao fogo (PF) a 1000 °C = 3,3% em massa; ² perda ao fogo (PF) a 1000 °C = 39,0% em massa.

As distribuições do diâmetro de partículas do cimento e do calcário, determinadas em um equipamento Malvern Mastersizer S long bed versão 2.19, estão apresentadas na Figura 5. Observa-se que 50 % das partículas são menores que 11,0 µm e 16,2 µm para o cimento e para o calcário respectivamente. A maioria das partículas (90%) é menor que 27,3 µm e 64,4 µm para o cimento e para o calcário, respectivamente.

Figura 5 – Distribuição do diâmetro de partículas do cimento Portland (CPV-ARI) e do calcário.

4.1.3 Fibras sintéticas

Fibras sintéticas comerciais (Saint Gobain do Brasil) de polipropileno (PP) foram utilizadas nos experimentos que avaliaram a possibilidade de diminuição do seu conteúdo em compósitos utilizando fibras de Eucalipto e Pinus. As principais propriedades das fibras de PP estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais propriedades^a das fibras de polipropileno (PP).

Comprimento (mm)	Diâmetro (μm)	Razão de aspecto	Modulo de elasticidade (GPa)	Densidade (g/cm^3)
6	26	231	6	0,98

^a Informações técnicas provenientes do produtor.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização química das polpas celulósicas

O conteúdo de lignina das polpas foi calculado através dos valores de número *Kappa* determinados. O número *Kappa* foi determinado de acordo com a norma escandinava SCAN C 1:77 (78). O conteúdo total de lignina residual (TRLIC) se relaciona com o número *Kappa* da seguinte forma: $\text{TRLIC} = (\text{número kappa}) / 6,546$, como descrito por Laine *et al.* (79). O conteúdo de extrativos da polpa foi determinado seguindo os procedimentos descritos na norma Tappi T 204 cm-97 (80). A viscosidade média das polpas foi determinada em solução diluída de cuprietilenodiamina (81).

4.2.2 Caracterização morfológica das polpas celulósicas

As propriedades morfológicas (comprimento, diâmetro, fibrilação, etc.) das fibras das polpas celulósicas foram analisadas em um equipamento PulptecTM MFA-500 *Morphology Fibre and Shive Analyser* – MorFiTrac (82). Este equipamento consiste de um feixe de luz não-polarizada e uma câmera CCD (*charge-coupled device*) que captura imagens da suspensão água/fibras e as grava para posterior análise pelo software (83) que opera as medidas e efetua as correções estatísticas necessárias (84). O esquema do dispositivo de medida deste equipamento está apresentado na Figura 6. Fibras diluídas em água com temperatura em torno de 25 °C passam por uma célula de medida entre dois vidros de safira. A área para o fluxo da suspensão de fibras deste equipamento, 1,5 mm x 30,0 mm, é muito diferente dos sistemas capilares usuais (0,5 mm de diâmetro) dos outros equipamentos normalmente utilizados. Esta célula mais larga permite uma análise mais precisa de elementos maiores, e evita o grande consumo de tempo na preparação das amostras de fibras. O feixe de luz não-polarizada atravessa os vidros e projeta as imagens das fibras na lente da câmera CCD localizada na face posterior dos vidros. As imagens são repletas de fibras e elementos finos (microfibras e pedaços de fibras). O software faz uma discriminação entre fibras e finos através de um critério de tamanho (comprimento e diâmetro). Os elementos finos são considerados como qualquer objeto detectado na polpa, cujas dimensões são menores que aquelas das fibras, isto é, comprimentos abaixo de 200 µm ou diâmetro abaixo de 5 µm.

Figura 6 – Esquema do dispositivo de medida do equipamento MFA-500, para análise morfológica das fibras (adaptado da referência 82).

Os valores de comprimento são calculados seguindo o comprimento real de cada segmento da fibra (Figura 7). A expressão do comprimento ponderado das fibras (L_w) está apresentada na Eq.1.

Figura 7 – Demonstração da forma de medida do comprimento real da fibra (linha vermelha central que acompanha o comprimento da fibra), dos *kinks* e das microfibrilas (adaptado da referência 82).

$$L_w = \sum_{i=1}^n (L_i \cdot L_i) / \sum_{i=1}^n L_i \quad (1)$$

Onde, n é o número de fibras e L_i é o comprimento de cada fibra ($1 < i < n$).

Microfibrilas são as estruturas fibrilares que formam as fibras. As microfibrilas que foram parcialmente arrancadas e expostas na superfície da fibra (fibrilação) foram contabilizadas como mostrado na Figura 7 e expressas como porcentagem do comprimento da fibra com microfibrilas (84). Extremidades quebradas são fibras que possuem microfibrilas nas suas extremidades.

Kinks são mudanças bruscas na curvatura da fibra em uma curta distância ao longo da sua longitude (Figura 7). *Kinks* são geralmente considerados como o primeiro ponto favorável à ruptura da fibra.

4.2.3 Refino (tratamento mecânico) da polpa celulósica

O refino da polpa foi realizado para aumentar a fibrilação das fibras, e com isso avaliar seu efeito na aglomeração das partículas, e no processamento (retenção das partículas do cimento, drenagem da torta de fibrocimento, etc.) do compósito. Polpas com concentração de fibras de 100 g/L foram refinadas em refinador PFI seguindo os procedimentos descritos pelo método Tappi T 248 sp-00 (85). O teste *Canadian Standard Freeness* (CSF) é uma medida padrão das propriedades de drenagem das suspensões de polpa (86) e está bem relacionada com as propriedades de drenagem durante o processo de produção do fibrocimento. Valores baixos de drenagem (menos que CSF 300 mL) são indicativos de altos níveis de fibrilação externa e/ou encurtamento das fibras, permitindo longos períodos de drenagem durante o teste. Polpas foram refinadas de CSF 700 mL a CSF 70 mL. Os valores de CSF foram determinados após cada nível de refino seguindo o método Tappi T 227 om-99 (87).

4.2.4 Avaliação das propriedades mecânicas das fibras celulósicas

Para avaliar a resistência mecânica das fibras individuais (RMF) e o índice de ligação entre fibras (ILF), foram preparadas folhas de celulose com a mesma gramatura (60 g/m^2) usando um formador automático Pulmac ASF-C1 para as polpas nas diferentes condições. No mínimo, seis folhas de celulose foram utilizadas para cada condição das fibras, sendo que em cada folha foram usados 8 pontos de avaliação. A espessura média destas folhas foi ao redor de $140 \text{ }\mu\text{m}$. As amostras foram acondicionadas em uma sala climatizada com temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ e

umidade relativa de 50% por 24 h.

Foram avaliados os efeitos do tipo de fibra (Eucalipto ou Pinus), do branqueamento das fibras de Eucalipto e Pinus, do refino nas fibras de Eucalipto não-branqueadas e de Pinus não-branqueadas, na resistência mecânica das fibras (RMF) e no índice de ligação entre fibras (ILF).

A resistência mecânica das fibras (Eq. 2) foi determinada de acordo com os métodos Tappi T 273 cm-95 (88) e T 231 pm-96 (89), usando um equipamento de teste à tração Pulmac Z2400-C1 (Figura 8). Estes métodos são usados para determinar um índice da resistência média da estrutura longitudinal de fibras individuais (90). Neste equipamento, as garras do teste de tração são dispostas de tal forma que elas seguram as áreas adjacentes da amostra de fibras sem praticamente nenhuma distância entre estas garras (*zero span*) no início do teste.

$$RMF = MRZS \cdot GF \quad (2)$$

Onde, *RMF* é a resistência mecânica da fibra (N/cm), *MRZS* é a média das resistências mecânicas das folhas (à úmido) em modo *zero span*, e *GF* é a gramatura da folha de celulose (em torno de 60 g/cm²).

Figura 8 – Equipamento Pulmac Z2400-C1 para medida de resistência mecânica das fibras individuais (*zero span*), e índice de ligação ente fibras (*short span*). Imagens adaptadas de Cowan Technologies (91).

O índice de ligação entre fibras (Eq. 3) também foi avaliado com este equipamento, entretanto para esta determinação foi utilizado uma distância de 0,4 mm (*short span*) entre as garras que seguram as áreas adjacentes da amostra de fibras (Figura 8, inferior direita). O índice de ligação entre fibras avalia as interações entre as fibras e é um bom indicativo da capacidade das fibras de se ligarem por pontes de hidrogênio. As folhas de fibras celulósicas são previamente umedecidas para a realização desta análise.

$$ILF(\%) = \frac{MRS_{0,4}}{MRU_{0,4}} \quad (3)$$

Onde, *ILF* é o índice de ligação entre fibras (%), *MRS*_{0,4} é a média de resistência da folha de fibras à seco com distância entre garras de 0,4 mm (*short span*), e *MRU*_{0,4} é a média de resistência da folha de fibras à úmido com distância entre garras de 0,4 mm (*short span*).

4.2.5 Caracterizações da superfície das fibras celulósicas

4.2.5.1 Morfologia da superfície das fibras

Para a caracterização da morfologia da superfície das fibras foi utilizado um microscópio de força atômica (AFM) Multimode Nanoscope IIIa Digital Instrument, operando em modo *tapping* (TM) para obter imagens da topografia (rugosidade) e imagens de fase simultaneamente. Um cantiléver de silício, com oscilação (efeito mola) constante da ordem de 70 N.m⁻¹ (92) e uma área de varredura de 3 x 3 e 1 x 1 μm² foram utilizados.

As imagens foram adquiridas ao ar e coletadas de diferentes áreas de 10 fibras diferentes para cada amostra, de tal forma que o principal eixo da fibra estivesse paralelo ao eixo de varredura lenta do microscópio de força atômica (AFM), com precisão de alguns graus. Apenas as imagens mais representativas das amostras estão apresentadas na presente pesquisa. As amostras foram preparadas

em ambiente de laboratório com temperatura em torno de 25 °C e umidade relativa em torno de 50 e 60%. Para evitar a contaminação das amostras ou o corte de fibras durante a formação das folhas de celulose, as amostras foram avaliadas na forma de fibras individuais. As fibras foram previamente dispersas em uma concentração de 0,06 g/L e algumas gotas desta suspensão foram depositadas em uma lâmina de vidro de microscópio. As gotas da suspensão de fibras são então secas sobre a lâmina de vidro e coladas no porta-amostra para avaliação no AFM. Os dados são então processados com a ajuda do *software* NanoScope® III (versão 5.12b43, 2002) com o objetivo de determinar as medidas de rugosidade da superfície das fibras. As regiões mais altas e planas das fibras foram usadas para estas medidas.

4.2.5.2 *Energia de superfície das fibras por ângulo de contato*

Para avaliar a molhabilidade das fibras (não-branqueadas e branqueadas) e a eficiência da modificação superficial das fibras com silanos foram realizadas medições dos ângulos de contato de líquidos com diferentes polaridades com as superfícies das diferentes fibras. Folhas de celulose com a mesma gramatura foram preparadas usando um formador automático Pulmac ASF-C1 para as polpas nas diferentes condições. As medições dos ângulos de contato (Figura 9) foram realizadas depositando gotas dos líquidos apresentados na Tabela 3. As características relevantes (neste contexto) dos cinco líquidos utilizados também estão apresentadas na Tabela 3. O aparato utilizado foi um medidor de ângulo de contato dinâmico DataPhysics OCA, equipado com uma câmera CCD (*charge-coupled device*) trabalhando com a aquisição de até 200 imagens por segundo.

Figura 9 – Representação do sistema de deposição da gota (esquerda) dos diferentes líquidos e de medição do ângulo de contato (θ) da gota sobre folhas de fibras (direita).

As contribuições dispersivas e polares para a energia de superfície foram calculadas seguindo os procedimentos descritos por Owens e Wendt (93). Os resultados apresentados referem-se à média de pelo menos três medidas experimentais e um desvio-padrão em torno de 2°.

Tabela 3 – Líquidos utilizados nas medições de ângulo de contato e suas características relevantes.

Líquido	Energia superficial (mN/m)		
	Dispersiva	Polar	Total
1-bromonaftaleno	44,6	0	44,6
Etileno glicol	29,0	19,0	48,0
Diidometano	48,5	2,3	50,8
Glicerol	37,0	26,4	63,4
Água	21,8	51,0	72,8

4.2.6 Avaliação das propriedades dos aglomerados/flocos nas suspensões de fibrocimento

As dimensões e concentrações dos aglomerados/flocos foram obtidas usando um sistema de medição a laser denominado *focused beam reflectance measurement system* FBRM M500LF produzido pela Lasentec, Mettler Toledo, Seattle, USA (Figura 10a). O FBRM opera pela varredura com um feixe de laser altamente focado em um determinado ponto, que se move em uma trajetória circular

a uma velocidade fixa. O esquema de funcionamento da sonda FBRM esta apresentado na Figura 10b. O feixe passa pelos aglomerados/partículas na suspensão, e o tempo de duração da reflexão do laser nestes aglomerados é medido (94-98). Este equipamento permite a varredura à laser dos aglomerados/partículas em uma ampla seqüência de concentrações e fornece a distribuição de tamanhos dos aglomerados na suspensão em tempo real. A distribuição depende da forma, do tamanho e da concentração de partículas. Cada aglomerado medido é contado e denominado contagem (*count*) por segundo. A metodologia detalhada do estudo do processo de aglomeração e os princípios de medida estão descritos em Blanco *et al.* (94) e Negro *et al.* (97).

Figura 10 – a) Esquema do equipamento FBRM para medição do tamanho dos aglomerados; b) ampliação da ponta da sonda FBRM (adaptados da referência 94).

As suspensões de fibrocimento foram preparadas usando os seguintes constituintes (porcentagem em massa): 10,0% de polpa (em diferentes intensidades), 77,2% de cimento Portland comum (OPC) e 12,8% de calcário agrícola moído. Estas matérias-primas e concentrações são as mesmas utilizadas na preparação dos compósitos. Os experimentos foram realizados em suspensões com 50 g/L para monitoramento da floculação com a sonda FBRM. O processo foi estudado continuamente em tempo real com 400 mL de suspensão de fibrocimento em torno de 28 °C. Em uma análise típica, a sonda é imersa em uma suspensão de

fibrocimento de 400 mL sob agitação de 800 rpm por 720 s. Então, a agitação é reduzida para 400 rpm para promover a aglomeração natural das partículas e fibras. As medidas de tamanho mediano dos aglomerados e o número de contagens (*counts*) dos aglomerados por segundo foram obtidos após 180 s de agitação da suspensão a 400 rpm (ou 900 s de experimentação total), pois este foi o momento em que os valores estatísticos adquiriram estabilidade. Isto indica que ocorreu o equilíbrio entre a aglomeração das partículas e fibras e a quebra dos aglomerados, e somente a hidratação do cimento está ocorrendo. A distribuição do tamanho mediano dos aglomerados fornece informação sobre o tamanho das partículas, sendo que o número total de contagens por segundo é função da concentração de partículas na suspensão (94,99). Cada experimento foi conduzido por três vezes para cada condição da polpa celulósica, como por exemplo, para os diferentes tipos de fibra (Eucalipto ou Pinus) e nível de refino (isto é, cada drenabilidade da polpa).

4.2.7 Teste de drenagem a vácuo (VDT)

Os estudos de retenção e drenagem foram realizados com o teste de drenagem a vácuo (VDT) como descrito por Negro *et al.* (5). Este equipamento consiste basicamente de dois jarros separados por uma barreira (usualmente uma membrana de látex): o jarro superior é usado para manter a suspensão de fibrocimento agitando até sua homogeneização. Após o tempo de agitação necessário (15 min sob agitação de 800 rpm e 400 rpm), a barreira é removida e a suspensão é drenada sob vácuo (em torno de 0,09 MPa) para o segundo jarro, onde o filtro está localizado. Neste caso, uma malha metálica (18 *mesh*) foi usada com o objetivo de simular o deságüe na máquina Hatschek. A massa da suspensão drenada, ou seja, que passa pelo filtro de acordo com a variação do tempo é registrada em uma balança computadorizada. O esquema do equipamento VDT utilizado para os estudos de retenção e drenagem está apresentado na Figura 11. A inclinação da curva de drenagem (massa do filtrado vs tempo) é analisada com o objetivo de obter a taxa de drenagem para as diferentes suspensões de fibrocimento estudadas (polpas celulósicas em diferentes condições).

Finalmente, a retenção de sólidos e o conteúdo de água na “torta” de

fibrocimento foram determinados por medidas gravimétricas. A composição das suspensões de fibrocimento e a metodologia de mistura são as mesmas dos estudos de aglomeração. Suspensões de fibrocimento de 500 mL com concentração de 50 g/L foram utilizadas nos experimentos. Cada experimento foi conduzido por três vezes para cada condição da polpa celulósica, como por exemplo, para os tipos de fibra (Eucalipto ou Pinus) e nível de refino (isto é, cada drenabilidade da polpa).

Figura 11 – Esquema do equipamento para o teste de drenagem a vácuo (VDT). Adaptado de Negro *et al.* (5).

4.2.8 Modificação química da superfície das fibras celulósicas de Eucalipto com silanos

O objetivo desta etapa do trabalho é avaliar o efeito da modificação superficial das fibras celulósicas branqueadas em suas propriedades. A escolha da polpa branqueada se deve ao fato de estas fibras estarem livres de contaminantes superficiais (como lignina ou extrativos) que poderiam prejudicar a ligação dos silanos com a superfície das fibras celulósicas (100).

A presente pesquisa também avaliou o desempenho mecânico e físico dos compósitos cimentícios reforçados com as fibras modificadas e sua durabilidade após ciclos de envelhecimento acelerado. A escolha dos agentes silanos foi motivada pelos mecanismos de interação que consistem na formação de uma rede de silano contínua hidrofóbica na superfície da fibra, em que o silano está apontado para a matriz, formando então as ligações interfaciais. O objetivo é proteger as fibras celulósicas da absorção de água e melhorar a qualidade da interface entre fibra e matriz, daí então aumentando a interação entre elas.

O procedimento usado para a modificação superficial das fibras de Eucalipto e a escolha dos silanos foi baseada em estudos desenvolvidos por Abdelmouleh *et al.* (101) e Delvasto *et al.* (102). Os silanos usados foram o metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS) e o aminopropiltri-etoxissilano (APTS), e suas estruturas estão apresentadas na Tabela 4. Foi utilizado 6% de silano em relação à massa de polpa celulósica (ou 0,003 mol/L de solução). Os silanos foram pré-hidrolizados durante 2 h sob agitação em uma solução 80/20 v/v de etanol/água destilada. Foi usado 5% em massa de polpa celulósica em relação à solução e mais 2 h sob agitação após a adição da celulose. A seguir, a polpa foi centrifugada a 1.400 rpm durante 2 min.

Tabela 4 – Estrutura química dos silanos usados.

Silano	Estrutura química
MPTS
APTS

Para verificar as modificações na hidrofiliabilidade ocorridas na superfície das fibras, o índice de retenção de água (WRV) das polpas foi determinado seguindo os procedimentos descritos no método Tappi UM-256 (103). Esta é uma medida empírica da capacidade das fibras de reter água, ou seja, a razão entre a massa de água retida por uma amostra de polpa úmida depois de centrifugada sob condições específicas e a massa inicial da amostra seca em estufa (105 °C).

Também para verificar as modificações ocorridas na superfície das fibras, folhas de celulose com a mesma gramatura (60 g/m²) foram preparadas em um formador automático (Pulmac), como reportado na seção 4.2.4, para as polpas nas diferentes condições. Os ângulos de contato de 5 líquidos com diferentes polaridades (Tabela 3) foram determinados, e as contribuições polar e dispersiva para a energia de superfície foram calculadas conforme os procedimentos descritos na seção 4.2.5.2.

As amostras de celulose utilizadas nas medições de ângulo de contato foram usadas também para as micro-análises de fluorescência de raios-X com detector de energia dispersa (EDS). Os espectros de EDS foram adquiridos em um microscópio eletrônico de varredura ambiental (ESEM JEOL JSM-6100) equipado com detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e secundários (SE).

4.2.9 Preparação dos compósitos

Compósitos de fibrocimento reforçados com polpas em diferentes condições (Eucalipto ou Pinus, branqueadas ou não-branqueadas, refinadas ou não-refinadas, ou modificadas quimicamente) foram moldados em escala laboratorial usando a técnica de drenagem à vácuo da mistura e posterior prensagem (simulação do processo Hatschek), conforme Eusebio *et al.* (104) e Savastano Junior, Warden e Coutts (28).

As formulações dos compósitos de fibrocimento foram baseadas em estudos prévios (21,30,105). As porcentagens (em massa) dos constituintes sólidos das suspensões de fibrocimento estão descritas abaixo, para cada estudo realizado:

- 1) Efeito do tipo de fibras (Eucalipto vs Pinus): 10,0% de polpa (Eucalipto e/ou Pinus), 77,2% de cimento Portland comum (CPV-ARI) e 12,8% de calcário agrícola moído.
- 2) Efeito do branqueamento das fibras celulósicas (polpa não-branqueada vs polpa branqueada): 10,0% de polpa (Eucalipto não-branqueada e branqueada), 77,2% de cimento Portland comum (CPV-ARI) e 12,8% de calcário agrícola moído.
- 3) Efeito do refino das fibras celulósicas (polpa refinada vs polpa não-refinada): 10,0% de polpa (Eucalipto não-branqueada refinada – CSF 250 mL; e/ou não- refinada – CSF 665 mL), 77,2% de cimento Portland comum (CPV-ARI) e 12,8% de calcário agrícola moído.
- 4) Efeito da autoclavagem dos compósitos (compósitos autoclavados vs não-autoclavados): 10,0% de polpa (Eucalipto branqueada), 77,2% de cimento Portland comum (CPV-ARI) e 12,8% de calcário agrícola moído.
- 5) Efeito do tipo de fibras (Eucalipto vs Pinus) quando associadas a fibras sintéticas (polipropileno - PP): 9,0% ou 9,5% de polpa (Eucalipto não-branqueada não-refinada e/ou Pinus não-branqueada refinada – CSF 310 mL), 1,0% ou 0,5% de fibras de PP (polipropileno), 77,2% de cimento Portland comum (CPV-ARI) e 12,8% de calcário agrícola moído.
- 6) Efeito da modificação química da superfície das fibras celulósicas (polpa não-modificada vs polpa modificada): 5,0% de polpa (Eucalipto branqueada

modificada ou não), 77,2% de cimento Portland comum (CPV-ARI) e 17,8% de calcário agrícola moído.

A Figura 12 mostra a seqüência das etapas de preparação dos compósitos. A polpa celulósica foi dispersa em água destilada sob agitação mecânica a 3000 rpm por 5 min para desagregar as fibras antes da adição do cimento. A mistura formada por aproximadamente 20% de sólidos foi então agitada a 1000 rpm por 4 min adicionais (Figura 12a). A suspensão é então transferida para uma caixa de moldagem e o vácuo é aplicado (aproximadamente 80 kPa) para drenar a água (Figura 12b) e adensado manualmente até a obtenção de uma superfície sólida (Figura 12c). Os compósitos são então pressionados a 3,2 MPa por 5 min (Figura 12d) para sua formação final (Figura 12e), e armazenadas em sacos plásticos selados (Figura 12f) a temperatura ambiente por 2 dias antes da imersão em água por 26 dias até completar a cura. No caso dos compósitos autoclavados, estes foram retirados do saco plástico após 12 h de sua moldagem e autoclavados à temperatura em torno de 200 °C à pressão de vapor de 0,76 MPa por 9 h. Após a autoclaveagem os compósitos foram igualmente imersos em água por 26 dias até completar a cura.

Os compósitos preparados são então cortados em serra de disco em quatro corpos-de-prova com dimensões nominais de 165 mm x 40 mm para os ensaios mecânicos e físicos. A espessura dos corpos-de-prova foi de aproximadamente 6 mm.

Seis a oito corpos-de-prova foram usados para cada condição. Depois de completado o período de cura, os corpos-de-prova foram testados aos 28 dias após sua produção. Os corpos-de-prova permaneceram imersos em água por 24 horas, sob condição saturada, antes dos ensaios mecânicos e físicos.

Figura 12 – Sequência de etapas da preparação dos compósitos: a) mistura em agitador mecânico; b) introdução da mistura no molde para drenagem a vácuo; c) prensagem manual após drenagem a vácuo; d) prensagem mecânica (3,2 MPa); e) compósito de fibrocimento após prensagem; e f) cura inicial do compósito em saco plástico antes de sua imersão em água.

4.2.10 Envelhecimento acelerado dos compósitos

A degradação dos compósitos foi avaliada após ciclos de envelhecimento acelerado, como já apresentado em trabalhos prévios (10,21,30,105), pois estes apresentam a vantagem de fornecerem resultados em menor intervalo de tempo.

Um procedimento de imersão-secagem foi desenvolvido com o objetivo de estudar as propriedades mecânicas, físicas e microestruturais dos compósitos frente à ação da água e de altas temperaturas. Este procedimento visa simular as condições naturais envolvendo repetidas exposições à chuva e aos raios solares, estimulando o ataque da água alcalina dos poros nas fibras celulósicas. O procedimento foi adaptado da norma EN 494 (106) e tem como objetivo analisar comparativamente o desempenho dos compósitos antes e após a realização de ciclos. Para esse propósito, foi utilizada uma câmara automática de envelhecimento acelerado que realiza os ciclos. Os compósitos são inseridos nesta câmara à

imersão completa em água por 170 min (até que os poros capilares sejam preenchidos pela água). Os compósitos são então aquecidos até $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por igual período de 170 min para secagem dos sistemas de poros capilares. Este procedimento foi repetido até se completarem o número de ciclos desejados (por exemplo, 100 ciclos ou 200 ciclos).

Nos intervalos entre todas as etapas do presente trabalho (cura, envelhecimentos e ensaios) os compósitos foram mantidos secos ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h) e em recipientes fechados para minimizar os efeitos da carbonatação. A carbonatação natural ocorrida durante o envelhecimento acelerado foi desprezada, já que estudo prévio (30) comprovou que a formação de fases CaCO_3 não ocorre de forma significativa nestas condições.

4.2.11 Caracterização mecânica dos compósitos

Os testes mecânicos foram executados em uma máquina de testes universal Emic modelo DL-30000, equipado com célula de carga de 1 kN. Uma configuração com quatro cutelos (diâmetro dos cutelos igual a 10 mm), com vão inferior igual a 135 mm e taxa de deflexão de 1,5 mm/min foram empregados na determinação dos valores de tensão no limite de proporcionalidade (LOP), módulo de ruptura (MOR), módulo elástico (MOE) e tenacidade do material (TE). As fórmulas para o cálculo de LOP, MOR e MOE estão apresentadas nas Eqs. 4 a 6:

$$LOP = \frac{P_{lop} \cdot L_v}{b \cdot h^2} \quad (4)$$

$$MOR = \frac{P_{max} \cdot L_v}{b \cdot h^2} \quad (5)$$

$$MOE = \frac{276 \cdot L_v^3}{1296 \cdot b \cdot h^3} \cdot (m) \quad (6)$$

Onde P_{lop} é a força no maior ponto da parte linear da curva força vs deflexão, P_{max} é a força máxima, L_v é a medida do maior vão de ensaio, b e h são a largura e espessura dos compósitos respectivamente, m é a tangente do ângulo de inclinação da curva força vs deflexão durante a deformação elástica.

A tenacidade (TE) foi definida como a energia absorvida durante o teste de flexão, dividido pela área da seção transversal da amostra sob investigação (Eq. 7), como descrito previamente (21) e adaptado de RILEM (107). A energia absorvida foi obtida pela integral da área sob a curva força vs deflexão até o ponto correspondente a redução da capacidade de força para 30% da força máxima atingida. A deflexão durante o teste de flexão foi coletada por um deflectômetro posicionado no meio do vão, na face inferior do compósito. Os valores de tensão (σ) foram calculados usando a Eq. 4 para cada valor de força, P . Os valores de deflexão foram divididos pela medida do vão (135 mm) e chamados no presente trabalho de deflexão específica (δ). A deflexão específica no final de cada teste (quando σ diminui para $0,3 \cdot \text{MOR}$) foi chamada de deflexão específica final* (δ_{final}) e foi comparada para cada compósito. A Figura 13 apresenta uma curva típica de tensão vs deflexão específica que define LOP, MOR, tenacidade (TE) e a deflexão específica final (δ_{final}) usados no presente trabalho. MOE não está definida na Figura 13 porque foi determinado pela Eq. 6 usando as curvas força vs deflexão.

$$\text{Tenacidade} = \frac{\text{energia absorvida}}{b \cdot h} \quad (7)$$

* A deflexão específica final foi determinada somente no estudo de modificações químicas das fibras celulósicas.

Figura 13 – Definição dos parâmetros mecânicos em uma curva típica de tensão vs deflexão específica (108).

4.2.12 Caracterização física dos compósitos

Os valores de absorção de água (AA), de porosidade aparente (PA) e de densidade aparente* (DA) foram determinados pela média de seis corpos-de-prova para cada formulação, seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (109).

A caracterização física dos compósitos foi realizada aos 28 dias e após os envelhecimentos acelerados. A Eq. 8 foi utilizada para o cálculo da absorção de água, AA, em %, dos compósitos:

$$AA = \left(\frac{M_{ss} - M_{seca}}{M_{seca}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Onde M_{ss} é a massa do compósito saturado em água e com superfície seca e M_{seca} é a massa do compósito seco em estufa ventilada a 105 °C por 24 h.

A porosidade aparente, PA, em % e a densidade aparente, DA, em g/cm³, foram determinadas com as Eq. 9 e Eq. 10:

* Densidade aparente no presente trabalho também é definida por outros autores como massa específica.

$$PA = \left(\frac{M_{sss} - M_{seca}}{M_{sss} - M_i} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

$$DA = \left(\frac{M_{seca}}{M_{sss} - M_i} \right) \cdot \rho \quad (10)$$

Onde M_i é a massa do compósito saturado imerso em água e ρ é a densidade da água (g/cm^3).

4.2.13 Caracterização microestrutural dos compósitos

4.2.13.1 Interface entre fibra e matriz

O efeito das diferentes condições das fibras na microestrutura do compósito e na interface entre fibra e matriz foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de elétrons retroespalhados (BSE) em superfícies cortadas e polidas de secções transversais dos compósitos. As imagens BSE permitem a fácil identificação de fases cimentícias, pelo contraste entre números atômicos. Áreas escuras e claras estão relacionadas a elementos leves e pesados, respectivamente. A localização dos átomos de cálcio (Ca), carbono (C) e silício (Si) na secção transversal dos compósitos foi realizada usando micro-análises de fluorescência de raios-X com detector de energia dispersa (EDS) nas mesmas amostras com superfície polida.

Os procedimentos para preparação das amostras foram baseados em Savastano Junior, Warden e Coutts (110). A preparação das amostras para BSE e EDS foi realizada com a impregnação/embutimento a vácuo (25 kPa) usando resina epóxi (MC-DUR1264FF). As amostras foram então lixadas com lixas de carbetto de silício (SiC) na seqüência de granulometrias de 120, 320 e 500 durante 4 min cada, usando etanol (Struers DP-lubricant), como lubrificante. O polimento final foi realizado com pasta de diamante de diferentes granulometrias na seguinte

seqüência: 8-4 μm , 4-2 μm e 1-0 μm durante 6 min cada. As amostras foram cobertas com carbono (grafite) antes de serem analisadas em um microscópio eletrônico LEO Leika S440 com aceleração de voltagem de 20 kV e corrente em torno de 150 mA, como descrito na literatura (110).

4.2.13.2. Distribuição do tamanho de poros

A porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) foi utilizada para avaliação da distribuição do tamanho de poros em algumas amostras, com um equipamento Micromeritics Poresizer 9320, e pressão de até 200 MPa. Foi assumida uma tensão superficial de 0,495 g/cm² para o mercúrio e densidade de 13.534 kg/m³. O tempo de equilíbrio entre a baixa e alta pressão foi de 10 s. O ângulo de contato assumido para o avanço e o retrocesso foi de 130°. A quantidade de mercúrio intrudida em cada intervalo de pressão foi registrada. As amostras foram cortadas em dimensões nominais de 6 mm³, secas a temperatura de 70 °C por 24 h e armazenadas em recipientes selados livres do contato com ar e umidade até o momento da análise. Esta técnica foi adotada para a avaliação da distribuição do tamanho de poros, como normalmente é realizado na caracterização de materiais cimentícios (111-113).

4.2.14 Medições das variações dimensionais dos compósitos

Em componentes cimentícios de baixa espessura como os utilizados na presente pesquisa, a matriz é muito susceptível às variações de volume devido a mudanças nas condições de umidade (32). As variações no volume podem ser agravadas com a adição de fibras devido ao inchamento e retração das mesmas. Estas variações de volume podem causar problemas na durabilidade dos compósitos devido às fissuras provocadas e distorções em sua forma.

Nesta etapa do trabalho foram avaliados o efeito do tipo de fibra (Eucalipto

não-branqueada e não-refinada, e Pinus não-branqueada e refinada - CSF 150 mL) e o efeito da autoclavagem dos compósitos reforçados com polpa de Eucalipto (não-branqueada e não-refinada), na variação dimensional dos compósitos. A metodologia foi adaptada da norma NBR 15498 (114). Esta autoclavagem foi realizada a temperatura de 140 °C e pressão em torno de 0,55 MPa por 10 h, e é apresentada como uma alternativa para reduzir a instabilidade dimensional dos compósitos.

Os compósitos foram mantidos em câmara climática por determinados períodos variando-se controladamente a umidade (90%, 50% e 30% de umidade relativa). O comprimento dos compósitos foi medido em diferentes tempos utilizando o aparato apresentado na Figura 14 que está equipado com relógio comparador digital Mitutoyo 543-250B (sensibilidade de 0,001 mm). Utilizou-se a Eq. 11 para verificar as variações das dimensões longitudinais, $LV(\%)$, nas diferentes condições de umidade.

$$LV(\%) = \frac{(L_t - L_0)}{L_0} \times 100 \quad (11)$$

Onde L_0 e L_t são os comprimentos (dos compósitos) inicial (seco) e após t min dentro da câmara climática em diferentes condições de umidade, respectivamente.

Figura 14 – Aparato para medição da variação dimensional dos compósitos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados e discussões referentes às: propriedades químicas das fibras (seção 5.1); à resistência das fibras (seção 5.2); aos efeitos do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus), do refino das polpas celulósicas e da morfologia (largura, fibrilação, finos, etc.) das fibras na aglomeração das partículas e no processamento do fibrocimento (seções 5.3 a 5.5).

Nas seções 5.6 a 5.12 são apresentados os efeitos no desempenho dos compósitos: do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus); do branqueamento da polpa celulósica de Eucalipto; do refino da polpa celulósica de; da autoclavagem dos compósitos reforçados com fibras de Eucalipto; do tipo de fibra na variação dimensional dos compósitos de fibrocimento; do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus) quando acompanhadas com fibras de PP, e da modificação da superfície das fibras para inclusão no fibrocimento.

5.1 Propriedades químicas das fibras celulósicas

O conteúdo total de lignina residual (TRLC) e o conteúdo de extrativos da madeira nas polpas estão apresentados na Figura 15a. As polpas não-branqueadas apresentam maiores conteúdos de lignina residual (TRLC) e maiores conteúdos de extrativos da madeira (Figura 15a). Na Figura 15b, observa-se a diminuição da viscosidade média das polpas de Eucalipto e de Pinus promovida pelo processo de branqueamento que causa a de-polimerização dos carboidratos, resultado da hidrólise das ligações glicosídicas (115).

Figura 15 – a) Conteúdo total de lignina residual (TRL) e conteúdo de extrativos da madeira nas polpas não-refinadas; b) viscosidade média das polpas não-refinadas.

Estas observações são importantes porque dão suporte aos estudos realizados no presente trabalho sobre a resistência destas fibras celulósicas e sobre a influência destas diferentes fibras na aglomeração das partículas, no processamento (drenagem e retenção das partículas de cimento) dos compósitos, no desempenho (físico e mecânico), na microestrutura e na variação dimensional dos compósitos.

5.2 Resistência mecânica das fibras celulósicas

A Figura 16 mostra os efeitos do branqueamento das fibras de Eucalypto e Pinus em suas resistências mecânicas (RMF) e em suas capacidades de fazerem ligações (ILF), que são principalmente regidas por pontes de hidrogênio. O efeito do refino das fibras não-branqueadas de Eucalypto e Pinus também pode ser observado na Figura 16. Essas medições foram realizadas no equipamento *zero-span*. Tanto o branqueamento (seta 1 na Figura 16) quanto o refino (seta 2 na Figura 16) diminuíram a resistência mecânica (RMF) das fibras de Eucalypto e aumentaram sua capacidade de fazerem ligações (ILF), devido aos danos causados na parede celular das fibras e ao aumento da sua fibrilação, respectivamente. O decréscimo da resistência mecânica das fibras pelo branqueamento se deve às

reações de de-polimerização das cadeias celulósicas (115,116). No caso da polpa de Pinus, não foi observada a diminuição da resistência mecânica da fibra com o refino.

Figura 16 – Resistência mecânica das fibras (RMF) em relação ao índice de ligação entre fibras (ILF). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. Setas 1 e 2 representam o efeito do branqueamento e do refino, respectivamente.

Estes resultados mostram que evitar ou diminuir a intensidade de refino da fibra poderia ser uma grande vantagem durante a preparação da polpa devido à minimização dos danos causados à parede celular das fibras, o que em geral diminui sua resistência mecânica (Figura 16).

5.3 Efeito do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus) no processamento dos compósitos de fibrocimento

As fibras da polpa de Eucalipto apresentam fibras mais curtas ($0,83 \pm 0,01$ mm) do que a polpa de Pinus ($2,40 \pm 0,09$ mm) e é menos heterogênea no comprimento (Figura 17). Usando fibras curtas é possível ter uma maior densidade de fibras por massa ou por volume, em relação às fibras longas, e, portanto reduzir a magnitude das áreas sem fibras, isto é, a distância entre as fibras.

Figura 17 – Imagens de CCD (MorfiTrac) de fibras de: a) Eucalipto e b) Pinus; c) distribuição de comprimento de fibras em polpas de Eucalipto e Pinus.

As polpas de Eucalipto e Pinus foram refinadas, entretanto os efeitos do refino das fibras nas suspensões e no processamento do fibrocimento serão apresentados com detalhes na seção 5.4. Na Figura 18 foram apresentadas as relações entre o tamanho dos aglomerados nas suspensões de fibrocimento e suas propriedades de drenagem e retenção, com o objetivo de avaliar o efeito do uso de fibras curtas no processo de manufatura do fibrocimento. Como reportado na Figura 18, a polpa de Eucalipto apresenta uma quantidade de fibras por grama quatro vezes maior do que a polpa de Pinus. A dispersão mais eficiente das fibras de Eucalipto na suspensão de fibrocimento pode ser observada na Figura 18 pelo menor tamanho dos aglomerados em relação às suspensões com polpas de Pinus. Os maiores aglomerados nas suspensões de Pinus devem-se às aglomerações das fibras longas, que podem ser visualmente observadas durante a experimentação. No compósito, esse agrupamento de fibras causará a concentração local de fibras e, conseqüentemente, a ocorrência de áreas sem fibras, que resultarão num reforço menos eficiente (34).

Figura 18 – Número de fibras por grama em relação ao tamanho mediano dos aglomerados nas suspensões, em função da intensidade de refino (drenabilidade da polpa). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.

Figura 19 – a) A taxa de drenagem das suspensões de fibrocimento em relação à intensidade de refino; b) retenção de sólidos em relação à retenção de água na torta. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.

Da inclinação das curvas de massa vs tempo de drenagem é possível calcular a taxa de drenagem das suspensões. Nas suspensões com polpa de Eucalipto, o número maior de fibras não prejudicou a taxa de drenagem das suspensões de fibrocimento (Figura 19a), apesar de observar-se melhoria significativa na retenção dos sólidos durante a drenagem da suspensão (Figura 19b). Como esperado, é possível melhorar a retenção de sólidos com polpa de Pinus se aumentando sua fibrilação, isto é, aumentando o refino da polpa (Figura 19b).

5.4 Efeito do refino das polpas celulósicas no processamento dos compósitos de fibrocimento

A Figura 20 mostra o consumo de energia para o refino das polpas celulósicas não-branqueadas e branqueadas de Eucalipto e Pinus. Diferenças mínimas foram encontradas entre polpas não-branqueadas e branqueadas de Eucalipto, considerando os valores de CSF. As diferenças nas curvas de refino das polpas não-branqueada e branqueada de Pinus estão relacionadas à maior perda na viscosidade, promovida pelo processo de branqueamento destas polpas (Figura 15b). O branqueamento extrai constituintes da estrutura da fibra, como por exemplo, a lamela média residual, e torna as microfibrilas da parede celular mais expostas ao tratamento mecânico promovido pelo refino.

Observa-se que o consumo de energia é muito menor para o refino das polpas de Eucalipto em relação às polpas de Pinus, para se obter um mesmo nível de refino (drenabilidade). Este comportamento deve-se à maior quantidade de fibras por massa nas polpas de Eucalipto (como descrito na seção 5.3). Esta economia de energia pode ser uma grande vantagem na preparação (refino) da polpa celulósica para produção do fibrocimento.

Figura 20 – Consumo de energia de refino para as diferentes polpas (refino realizado em refinador PFI) em diferentes intensidades de refino.

O refino (diminuição da drenabilidade) da polpa celulósica aumentou o tamanho dos aglomerados formados e diminuiu a concentração de pequenas

partículas livres (por exemplo, com dimensões entre 1 μm e 20 μm) (Figura 21), como uma consequência da fibrilação e das extremidades quebradas, o que aumentou a capacidade das fibras de capturar as partículas minerais, aumentando a retenção de sólidos (como reportado na seção 5.3). O refino da polpa melhorou o empacotamento das partículas, e isso, embora tenha diminuído a taxa de drenagem, contribuiu para obter-se uma estrutura menos porosa dos aglomerados. Será observado nas seções seguintes que estes aglomerados mais densos promoveram menor porosidade aparente nos compósitos e conseqüentemente aumentaram a densidade aparente, o que melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos antes do envelhecimento, mas não após os ciclos de imersão e secagem (envelhecimento acelerado).

Figura 21 – Contagem de aglomerados (1 a 20 μm) por segundo em relação à drenabilidade da polpa (nível de refino). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpas não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. A seta indica o aumento do refino.

5.5 Efeito da morfologia das fibras na aglomeração das partículas durante o processamento do fibrocimento

Beghello e Eklund (117) demonstraram como a concentração de fibras e a distribuição do comprimento de fibras, entre outras variáveis, afetaram o estado de dispersão das fibras para a produção de papel. Igualmente, o tamanho mediano dos

aglomerados e as contagens por segundo na suspensão de fibrocimento devem depender das propriedades morfológicas das fibras. Portanto, as correlações entre as diferentes propriedades morfológicas e as propriedades dos aglomerados foram analisadas. As correlações foram feitas com os tamanhos medianos dos aglomerados (Figura 22) e as contagens por segundo (Figura 23) obtidas aos 900 s de experimentação (pois neste período as propriedades estavam mais estáveis).

No presente trabalho está sinalizada a relação do aumento do nível de refino (decréscimo da drenabilidade da polpa) com o tamanho mediano dos aglomerados e a quantidade de aglomerados (contagens por segundo) das suspensões de fibrocimento. Como era esperado, em geral o refino da polpa melhora a floculação ou aglomeração das suspensões de fibrocimento. Baixos valores de drenabilidade da polpa (altos níveis de refino) aumentaram o tamanho mediano dos aglomerados das suspensões e diminuiu o número de contagens por segundo.

Figura 22 – a) Comprimento ponderado das fibras; b) conteúdo de finos; c) largura média das fibras; d) conteúdo de microfibrilas; e) conteúdo de extremidades quebradas; e f) conteúdo de fibras com *kinks*, em relação ao tamanho mediano de aglomerados nas suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e □ representam polpas não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. Setas indicam o aumento do nível de refino.

O efeito do branqueamento não foi notado no tamanho dos flocos ou aglomerados nas suspensões com polpa de Eucalipto, devido provavelmente à maior quantidade de fibras na polpa de Eucalipto em relação à polpa de Pinus (Figura 23b). Polpas branqueadas de Pinus forneceram maiores aglomerados (Figura 22) e menor número de contagens do que polpas não-branqueadas de Pinus (Figura 23). Isto indica que o branqueamento aumenta a interação das fibras com o

cimento. O branqueamento degrada quimicamente a camada externa das fibras, que contém constituintes da madeira que poderiam afetar a hidratação e a coagulação do cimento (56,118). Além disso, a degradação desta camada torna a fibra mais fácil de ser refinada

Figura 23 – a) Comprimento ponderado das fibras; b) número de fibras por grama; c) conteúdo de microfibrilas e d) conteúdo de finos, em função das contagens de aglomerados por segundo em suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e □ representam polpas não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpa não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente. Setas indicam o aumento do nível de refino.

As distribuições do comprimento das fibras não-branqueadas de Eucalipto e Pinus estão apresentadas na Figura 24. Observa-se que 70% e 99% das fibras não-refinadas de Eucalipto são menores que 1 mm e 2 mm, respectivamente. O refino não mudou severamente a distribuição do comprimento das fibras de Eucalipto. Na polpa não-refinada de Pinus, em torno de 10% e 30% das fibras é menor que 1 mm e 2 mm, respectivamente. O alto nível de refino (CSF 50 mL) na polpa de Pinus, muda intensamente a distribuição do comprimento, aumentando o conteúdo de fibras menores que 1 mm e 2 mm para 30% e 60%, respectivamente. Este aumento é devido ao corte/encurtamento das fibras e aos pedaços das fibras resultantes do

seu corte.

Figura 24 – Distribuição acumulada do comprimento de fibras em polpas não-refinadas e polpas refinadas.

O comprimento ponderado das fibras de todas as polpas apresentou correlação linear ($R^2 > 0,8$) com o tamanho dos aglomerados (Figura 22a) e com a contagem de aglomerados por segundo (Figura 23a). As polpas de Pinus apresentam fibras mais longas do que as polpas de Eucalipto (Figura 22a) e seu encurtamento ocorre já nos primeiros níveis de refino. No caso das polpas de Eucalipto o encurtamento das fibras parece iniciar-se somente a partir de valores abaixo de CSF 350 mL. O encurtamento das fibras apresentado na Figura 22a produz partículas pequenas (menores que $200\ \mu\text{m}$) comumente chamadas de finos, que também contém materiais provenientes das paredes celulares mais externas das fibras (S1 e S2) (119). Um excesso de finos não contribui para a resistência do fibrocimento, mas age como preenchimento (120) e na maioria dos casos prejudica a drenagem das suspensões.

A Figura 23b mostra que o conteúdo de finos na polpa de Eucalipto varia de 25% na polpa não-refinada para 30% nas polpas refinadas. Entretanto, nas polpas de Pinus o conteúdo de finos nos altos níveis de refino chega ao redor de 60%. A Figura 25 mostra a distribuição do comprimento de finos nas polpas de Eucalipto e Pinus. Observa-se que nas polpas de Pinus, em torno de 60% dos finos é menor do que $40\ \mu\text{m}$, enquanto que este conteúdo na polpa de Eucalipto é em torno de 40%.

A largura média das fibras de Eucalipto aumentou com os valores mais baixos de drenabilidade da polpa, isto é, com os maiores níveis de refino (Figura 22c). Quanto maior a largura das fibras, maior é o tamanho dos aglomerados e

menor a contagem de aglomerados por segundo. O aumento da largura das fibras com o inchamento da camada externa da parede celular das fibras e pela fibrilação interna após o refino (121) deve provocar o aumento da concentração volumétrica das fibras. Portanto, é esperado o aumento da força necessária para desagregar a rede de fibras em uma determinada concentração de massa (122). No caso das fibras de Pinus, a largura média das fibras é em torno de duas vezes maior do que as fibras da polpa de Eucalipto e diminuiu com o refino (6). Baixa correlação linear ($R^2 < 0,8$) foi observada para a largura da fibra com o tamanho mediano dos aglomerados e com a contagem por segundo das suspensões de fibrocimento com polpa de Pinus (Figura 22c).

Figura 25 – Distribuição acumulada do comprimento dos finos em polpas não-refinadas. Legenda: ■ e ▲ representam polpas não-branqueadas de Eucalipto e Pinus, respectivamente.

Para o fibrocimento, um dos efeitos de interesse do refino na estrutura das fibras celulósicas como resultado da ação mecânica é a fibrilação (microfibrilas) da superfície das fibras (6). Tanto as microfibrilas na superfície como as extremidades quebradas aumentam a área superficial das fibras, o que as torna mais reativas com as partículas minerais presentes nas suspensões de fibrocimento. Como observado na Figura 22d, a fibrilação aumentou linearmente com a redução da drenabilidade (aumento do nível de refino). As fibras fibriladas contribuem para a formação de uma rede dentro das misturas com a conseqüente retenção das partículas de cimento durante o processo de agitação e drenagem. O tamanho mediano dos aglomerados e a contagem por segundo correlacionam linearmente ($R^2 > 0,8$) com a taxa de microfibrilas para as polpas de Eucalipto e de Pinus (Figura 22d e Figura

23c, respectivamente). Extremidades quebradas correlacionam linearmente ($R^2 > 0,8$) com o tamanho dos aglomerados (Figura 22e) e com a contagem de aglomerados por segundo das suspensões de fibrocimento com polpa de Eucalipto, mas não com as suspensões de fibrocimento com polpa de Pinus ($R^2 < 0,2$). Na polpa de Pinus, os altos níveis de refino diminuem o conteúdo de microfibrilas nas extremidades devido aos cortes subseqüentes, e por isso sua correlação não é linear.

Kinks são geralmente considerados como o primeiro ponto favorável à ruptura da fibra. De acordo com Page e Tydeman (123) o maior efeito durante o refino é a correção de ambos os enrugamentos e curvaturas que são criados nas fibras durante a polpação e branqueamento. Na indústria papeleira, a remoção destes *kinks* e curvaturas nas fibras melhoram muito a distribuição de tensões na folha (123). Na presente pesquisa a diminuição da quantidade de fibras com *kinks* não foi linear ($R^2 < 0,7$) com a redução da drenabilidade da polpa de Eucalipto (Figura 22f). Principalmente para a polpa não-branqueada de Eucalipto, os *kinks* aumentaram novamente para valores de refino inferiores a CSF 550 mL. A inclusão de novos pontos de tensão nas fibras de Eucalipto pelo refino aumentou o número de *kinks*, e portanto, o risco de ruptura das fibras. A porcentagem de fibras com *kinks* e a porcentagem de finos mostrou correlação linear ($R^2 > 0,8$) com o tamanho mediano dos aglomerados e com as contagens por segundo nas suspensões de fibrocimento com polpa de Pinus (Figuras 22f e 23d, respectivamente), enquanto que nas suspensões com polpa de Eucalipto as correlações não foram boas ($R^2 < 0,8$).

A Figura 26a apresenta os efeitos do refino na avaliação da taxa de drenagem das suspensões de fibrocimento em malha metálica (18 *mesh*) realizada no VDT. Como esperado, baixos valores de drenabilidade da polpa (alto nível de refino) forneceram valores de taxa de drenagem inferiores. O alto conteúdo de finos nas polpas muito refinadas preencheu os espaços vazios durante a formação da torta, o que dificultou o processo de drenagem. Conseqüentemente, maior é a retenção de água na torta após a drenagem (Figura 26b). Adicionalmente, quanto maior a taxa de fibras fibriladas/microfibriladas na polpa refinada, melhor será a retenção de partículas de cimento (Figura 26c), o que também favorece para taxas de drenagem mais baixas. Nos altos valores de retenção de sólidos, o conteúdo de finos e a taxa de microfibrilas na polpa de Pinus são em torno de duas vezes maior do que os valores da polpa de Eucalipto.

Figura 26 – a) Taxa de drenagem da “torta” de fibrocimento; b) retenção de água na torta; e c) retenção de sólidos em função do tamanho mediano dos aglomerados nas suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e ▲ representam polpa não-branqueada de Eucalipto e Pinus, respectivamente. Setas indicam o aumento do nível de refino.

Na Figura 27 estão apresentados os resultados das propriedades físicas dos compósitos reforçados com polpas de Eucalipto e Pinus em diferentes níveis de refino em função do tamanho mediano dos aglomerados das suspensões de fibrocimento. Como reportado por Negro *et al.* (97), as medidas em FBRM foram altamente influenciadas pela estrutura dos aglomerados. A estrutura dos aglomerados obtida pelas polpas refinadas foi detectada pela sonda FBRM como aglomerados maiores e com um número menor de contagens por segundo. Isto ocorreu devido ao refino da polpa melhorar o empacotamento das partículas e isto contribuiu para uma estrutura menos porosa. Conseqüentemente, quanto maiores os aglomerados nas suspensões, menor é a porosidade aparente dos compósitos (Figura 27a) e, portanto maior é a densidade aparente dos compósitos (Figura 27b).

Figura 27 – a) Porosidade aparente e b) densidade aparente dos compósitos de fibrocimento (após 200 ciclos de envelhecimento acelerado) em função do tamanho mediano dos aglomerados nas suspensões de fibrocimento. Legenda: ■ e ▲ representam polpas não-branqueadas de Eucalipto e Pinus, respectivamente.

5.6 Efeito do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus) no desempenho dos compósitos de fibrocimento

Os valores médios e desvios-padrão de todas as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos reforçados com polpas de Eucalipto não-refinadas e Pinus não-refinadas estão apresentados no Apêndice A.

Após 28 dias de cura, os compósitos reforçados com 10% (em massa) de polpa de Eucalipto ou Pinus apresentaram valores médios de MOR muito similares (Figura 28a). Já os valores médios de tenacidade (TE) aos 28 dias de cura foram maiores para os compósitos com polpa não-branqueada de Pinus (Figura 28b). Os valores de tenacidade para os compósitos aos 28 dias de cura, com as diferentes polpas da presente pesquisa são duas vezes maiores aos encontrados por Savastano Junior, Warden e Coutts (28) com 12% de polpa de Eucalipto, e na mesma condição de cura.

Após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, os compósitos com polpa de Eucalipto apresentaram um desempenho mecânico superior em relação à polpa de Pinus (Figura 28). Acredita-se que a morfologia (comprimento e diâmetro) das fibras foi a principal responsável por este comportamento.

Na Figura 29, estão apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de elétrons retroespalhados (BSE) em secções

transversais dos compósitos (cortadas e polidas) reforçados com fibras de Eucalipto e Pinus. As imagens BSE permitem a fácil identificação de fases cimentícias, pelo contraste entre números atômicos. As áreas escuras (em negro) nas Figuras 29a e 29b são as secções transversais das fibras celulósicas de Eucalipto e Pinus respectivamente, que possuem baixo número atômico devido à sua composição química (C, O e H). Observa-se que as fibras curtas de Eucalipto, por serem menores, encontram-se mais bem distribuídas (Figura 29a) do que as fibras de Pinus (Figura 29b). A consequência desta observação é que as fibras mais bem distribuídas dividem a força recebida e a transferem para as outras partes do compósito, permitindo maiores valores médios de MOR e de tenacidade (TE) do compósito.

Figura 28 – Valores médios e desvios-padrão: a) do módulo de ruptura (MOR) e b) da tenacidade (TE) sob flexão dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa celulósica. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpas não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.

O espaçamento entre fibras (32) é ao menos duas vezes maior para as fibras de Pinus em relação às fibras de Eucalipto. Adicionalmente, como enfatizado na seção anterior, devido às fibras longas na polpa de Pinus, há a tendência de as fibras se enroscarem entre si, formando feixes de fibras aglomeradas que causam a dispersão ineficiente das fibras na matriz e intensifica a formação de poros pelo aprisionamento de ar entre fibras (Figura 29b). As conseqüentes regiões sem fibras devido à concentração local de fibras também prejudicam o desempenho mecânico do compósito.

Figura 29 – Imagens de elétrons retroespalhados (MEV-BSE) de compósitos reforçados com: a) polpa de Eucalipto; e b) polpa de Pinus. Círculos são aglomerações ou concentração local de fibras, setas indicam pontos de aprisionamento de ar ocasionado pelas fibras, e quadrado e retângulo indicam áreas sem fibras.

A comparação das propriedades físicas dos compósitos reforçados com polpas de Eucalipto e Pinus está apresentada na Figura 30. Observa-se uma menor porosidade aparente (PA) e maior densidade aparente (DA) aos 28 dias de cura para os compósitos com polpa de Pinus em relação aos compósitos com polpas de Eucalipto (tanto não-branqueada como branqueada). A densidade aparente (DA) dos compósitos com polpa de Pinus não-branqueada foi menor que a dos compósitos com polpa de Pinus branqueada. Como apresentado nas seções anteriores, devido às características morfológicas (fibras mais curtas e com menor diâmetro), as polpas de Eucalipto apresentam quatro vezes mais fibras para uma mesma massa de polpa de Pinus, e por isso uma maior porosidade é introduzida no

compósito (73). A maior porosidade é devida tanto ao maior número de lúmens (cavidades centrais das fibras), como também pela dificuldade de empacotamento das partículas com um maior número de fibras.

Figura 30 – Valores médios de: a) limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente, e b) módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente; ▲ e △ representam polpas não-branqueada e branqueada de Pinus, respectivamente.

A exposição do compósito à água durante os ciclos de envelhecimento, ou seja, a reintrodução de água no sistema após a hidratação do cimento ou período de cura (28 dias) provoca a continuação da dissolução dos íons (principalmente Ca^{2+}) de grãos anidros e de fases cimentícias menos estáveis como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Novamente, estes íons serão transportados e re-precipitados em locais que favoreçam a estabilidade dos embriões, geralmente onde há poros na matriz cimentícia, como na interface entre fibras e matriz. Esta re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento, que se dá em ambos os níveis micrométricos e nanométricos, ao redor das fibras melhora as forças de aderência entre fibras e matriz. Dependendo das características das fibras (composição química, morfologia, grau de hidratação, entre outras) a re-precipitação dos íons das fases cimentícias também pode ocorrer entre as cadeias celulósicas das microfibrilas, entre as microfibrilas, entre as camadas de microfibrilas das paredes celulares das fibras, e principalmente nas cavidades internas das fibras (lúmens). As distâncias intermoleculares nas cadeias de celulose são regidas por vários fatores, principalmente pela composição química da fibra. Quanto mais íons das fases cimentícias são re-precipitados nas paredes celulares das fibras e dentro das

cavidades internas das fibras (lúmens), maior será a degradação da estrutura da fibra celulósica pela quebra de ligações intermoleculares (124). No presente trabalho, esses processos de re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro das fibras serão chamados de mineralização. As influências de algumas características das fibras em sua mineralização são apresentadas nas seções seguintes.

Observa-se na Figura 30a o incremento no limite de proporcionalidade (LOP) e a diminuição da porosidade aparente (PA) do compósito com o envelhecimento acelerado. O módulo elástico (MOE) e a densidade aparente (DA) dos compósitos também aumentaram com o envelhecimento (Figura 30b). Estes resultados se devem à re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro ou ao redor das fibras (20,53), o que aumenta a adesão entre as fibras e a matriz, e diminui a porosidade do compósito.

Apesar de a porosidade aparente (PA) dos compósitos com fibras de Eucalipto ser maior, a superfície destas fibras parece permitir uma melhor interface com a matriz cimentícia. Como observado na Figura 31a, nas imagens de topografia das fibras por AFM, a superfície das fibras de Eucalipto apresentam estruturas fibrilares na maioria das amostras. Nas fibras de Pinus, a estrutura típica da superfície das fibras foi granular (Figura 31b), possivelmente relacionada à presença de constituintes amorfos (isto é, lignina ou extrativos da madeira) na superfície das fibras. Nas fibras não-branqueadas de Eucalipto, as estruturas granulares também são observadas, entretanto em menor número que nas fibras de Pinus. As características da superfície das fibras de Eucalipto são reportadas em detalhes na seção 5.7.1.

Figura 31 – Imagens topográficas de microscopia de força atômica (AFM) de: a) fibras não-branqueadas de Eucalipto; e b) fibras não-branqueadas de Pinus. O tamanho das imagens é $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m} \times 500\ \text{nm}$ (z).

De acordo com as medições realizadas em microscopia de força atômica (AFM), a estrutura fibrilar da superfície das fibras não-branqueadas de Eucalipto permite uma rugosidade média quadrática maior do que as fibras não-branqueadas de Pinus, o que é um indicativo do maior potencial das fibras de Eucalipto para ancorar na matriz cimentícia. As setas nas imagens de MEV (BSE) na Figura 32a mostram uma melhor interface das fibras de Eucalipto em relação às fibras de Pinus (Figura 32b) na seção transversal dos compósitos, após ciclos de envelhecimento acelerado. A Figura 33 apresenta poros maiores (no intervalo de 1 a $10\ \mu\text{m}$) encontrados com porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) nos compósitos reforçados com polpa de Pinus, que são atribuídos aos poros na interface entre fibra e matriz (setas na Figura 32b).

Figura 32 – Imagens de elétrons retroespalhados (MEV-BSE) de superfícies polidas de compósitos reforçados com: a) polpa de Eucalipto; e b) polpa de Pinus após envelhecimento acelerado. Setas indicam a interface entre fibra e matriz cimentícia.

Figura 33 – Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) acumulativa dos compósitos reforçados com polpas não-refinadas de Eucalipto não-branqueada e Pinus não-branqueada, após ciclos de envelhecimento acelerado.

5.7 Efeito do branqueamento da polpa celulósica de Eucalipto no desempenho dos compósitos

Pesquisas recentes (20,53,125), apresentaram indícios de que a composição química das fibras pode alterar significativamente os mecanismos de sua

mineralização nos compósitos. Espera-se que a capacidade de aderência das fibras na matriz cimentícia também seja influenciada pelas propriedades da superfície das fibras. Portanto, a presente etapa deste trabalho foi realizada para avaliar o efeito do branqueamento da polpa celulósica de Eucalipto em suas propriedades (morfologia de superfície, energia de superfície, resistência mecânica e capacidade de fazerem ligações) e no desempenho mecânico e físico, na microestrutura, e na durabilidade de compósitos de fibrocimento.

5.7.1 Morfologia da superfície das fibras celulósicas

Como esperado, os resultados sugerem que a sequência de branqueamento da polpa *kraft* de Eucalipto modifica a superfície rica em lignina, hemiceluloses e extrativos das fibras não-branqueadas. As imagens em modo tapping por microscopia de força atômica (AFM) mostram que a superfície das fibras não-branqueadas apresenta uma fina camada lisa na maioria das amostras de fibras (Figura 34), que se espera ser a lamela média rica em lignina e extrativos. Gustafsson, Ciovica e Peltonen (58) reportaram a presença de não-carbohidratos amorfos na superfície das fibras de *Pinus* como sendo lignina e extrativos. Em alguns casos, pequenas estruturas granulares ocorrem (círculo na Figura 34d) e foram interpretadas como sendo extrativos precipitados na parede celular primária (126,127). Resultados similares foram reportados por Koljonen, Österberg e Johansson (128) quando a polpa possuía altos conteúdos de lignina e extrativos. Entretanto, esses autores indicaram que a lignina também pode estar presente em formas não-granulares na superfície das fibras.

Figura 34 – Imagens de fase AFM típicas para fibras não-branqueadas de Eucalipto. O círculo em vermelho mostra uma região granular. A linha e as setas em a) indicam um ponto de medida da rugosidade da fibra.

Johansson (129) estudou fibras de polpa mecânica e mostrou que os extrativos podem, em alguns casos, formar filmes monomoleculares, e ao menos parcialmente cobrir as fibras da superfície, enquanto que a lignina na superfície da celulose ocorre muito provavelmente na forma de camadas ao redor de 10 nm. Laine e Stenius (79) usaram XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) e encontraram uma camada de lignina com espessura ao redor de 10 nm sobre a superfície da fibra. No presente trabalho, foi observada uma camada de cobertura de lignina (Figura 34a a 34c) com espessura em torno de 10 e 20 nm encobrindo as microfibrilas inferiores. De acordo com Gustafsson, Hortling e Peltonen (130), as estruturas não-fibrilares cobrindo a superfície são possivelmente atribuídas a constituintes re-precipitados do liquor de cozimento. As estruturas granulares foram sugeridas pelos autores como sendo lignina, hemiceluloses e extrativos, já que o decréscimo na quantidade relativa da fase granular correlacionou-se bem com o decréscimo do número *Kappa* de amostras de Pinus (131).

Figura 35 – Imagens de fase AFM para fibras branqueadas de Eucalipto. A linha e as setas em a) indicam um ponto de medida da rugosidade da fibra. As setas indicam a orientação aproximada das microfibrilas.

Sob a lamela média residual e as estruturas granulares são observadas as microfibrilas sem orientação (Figura 34e). Elas estão randomicamente orientadas, típicas da camada primária das fibras, como amplamente reportado na literatura (12,13). Estas estruturas e microfibrilas sem orientação não foram detectadas após a seqüência de branqueamento, como mostrado na Figura 35, em que o AFM revela as mudanças ocorridas na superfície das fibras. Na polpa branqueada, a estrutura típica na superfície foi fibrilar, com microfibrilas orientadas em ângulos em torno de 40° com relação ao eixo longitudinal da fibra (setas na Figura 35), confirmando que estas se referem às camadas interiores da parede celular da fibra. Este grau de orientação das microfibrilas é típico da camada secundária da parede celular (12). O diâmetro das microfibrilas em ambas as fibras não-branqueadas e branqueadas foi em torno de 30 nm.

A rugosidade média quadrática (RMS) das fibras não-branqueadas e branqueadas foi medida por microscopia de força atômica (AFM) nos perfis do relevo da fibra, como mostrado na Figura 36. A superfície fibrilar nas fibras branqueadas fornece uma RMS significativamente maior (37 ± 6 nm), comparada com a superfície das fibras não-branqueadas ($RMS = 12 \pm 3$ nm). Esta superfície mais rugosa das fibras branqueadas pode permitir uma maior aderência destas fibras com a matriz cimentícia.

Figura 36 – Imagens de relevo em AFM (esquerda) e perfil do relevo (direita) da linha indicada na imagem de relevo: (a) fibra não-branqueada e (b) fibra branqueada.

As imagens da topografia das fibras estão apresentadas na Figura 37 e mostram algumas estruturas granulares na superfície das fibras não-branqueadas (Figura 37a). A altura e o diâmetro dessas estruturas granulares são em torno de 300 nm (Figura 38) e correlacionam bem com o tamanho dos grãos de lignina reportados por Gustafsson, Hortling e Peltonen (130). Nas fibras branqueadas, toda a superfície consiste de microfibrilas orientadas (seta na Figura 37b) e estruturas granulares não foram detectadas.

Figura 37 – Imagens da topografia por AFM de: (a) fibra de Eucalipto não-branqueada, e (b) fibra de Eucalipto branqueada. O tamanho das imagens é $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m} \times 500\ \text{nm}$ (z). Setas indicam as estruturas granulares nas fibras não-branqueadas e microfibrilas nas fibras branqueadas.

Figura 38 – Imagens do relevo em AFM (esquerda) e do perfil do relevo (direita) da linha indicada na imagem do relevo.

5.7.2 Energia de superfície das fibras

O ângulo de contato de gotas de água com folhas de celulose não-branqueadas e branqueadas estão apresentadas na Figura 39. O menor caráter hidrofílico das fibras não-branqueadas está provado pelo ângulo de contato com a água em torno de 100° , comparado com 40° para fibras branqueadas. Börs e Gatenholm (127) também reportaram maiores ângulos de contato com superfícies ricas em lignina. Os valores de ângulo de contato dinâmico com líquidos de diferentes polaridades estão apresentados na Figura 40, e foram usados para efetuar-se o cálculo das contribuições para a energia de superfície, mostradas na Figura 41. Polpa não-branqueada de Eucalipto apresentou maiores ângulos de contato com outros líquidos polares (glicerol e etileno-glicol), fornecendo valores de energia de superfície menores quando comparados com polpa branqueada de Eucalipto (Figura 41).

Figura 39 – Ângulo de contato (θ) de gotas de água sobre folhas de celulose de fibras Eucalipto: a) não-branqueadas, e b) branqueadas.

Figura 40 – Medições do ângulo de contato dinâmico de diferentes líquidos nas folhas de celulose. Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente.

A Figura 41 apresenta as contribuições polar e dispersiva para a energia de superfície das polpas não-branqueada e branqueada. O branqueamento das fibras aumenta a energia de superfície das fibras devido ao incremento das contribuições polar e dispersiva. O aumento da contribuição polar nas fibras branqueadas indica o aumento do caráter hidrofílico das fibras devido à limpeza de sua superfície dos constituintes não-carbohidratos das fibras (100), como extrativos da madeira (moléculas do tipo surfactantes) e lignina residual.

Figura 41 – Contribuições (polar e dispersiva) da energia de superfície das fibras não-branqueadas e branqueadas.

De acordo com Koljonen *et al.* (128), o branqueamento com ozônio usado no presente trabalho modifica substancialmente e remove a lignina da superfície das fibras. Sabe-se que o ozônio reage principalmente com a lignina, quebrando as ligações insaturadas e produzindo estruturas carbonil e extremidades caboxil e, portanto aumentando a hidrofiliabilidade das fibras (132). Nas polpas branqueadas, o número de grupos OH reativos na superfície das fibras é maior do que nas fibras não-branqueadas. A celulose apresenta três grupos OH para cada seis carbonos, enquanto que a lignina apresenta um ou dois grupos OH para cada dez carbonos de sua estrutura química (133). Portanto, isto pode explicar a razão pela qual a polpa não-branqueada de Eucalipto apresenta menor energia de superfície e contribuição polar insignificante quando comparada com a polpa branqueada. A menor afinidade das fibras não-branqueadas com a água é um atributo interessante da superfície desta fibra para evitar a re-precipitação de íons (principalmente Ca^{2+}) da solução alcalina dos poros dentro das fibras, que é reportada na literatura como causa da fragilização do compósito (20,50,55).

5.7.3 Resistência mecânica e capacidade de ligação das fibras

Apesar da perda da resistência mecânica das fibras (RMF) devido à depolimerização das cadeias celulósicas com o branqueamento (Figura 42), como já reportado na seção 5.2, o aumento do índice de ligação entre fibras (ILF) é sinal da

melhoria das ligações de hidrogênio entre fibras branqueadas. Essa suposição é suportada pelas medições de ângulo de contato, onde a energia livre de superfície e a componente polar das fibras branqueadas são maiores que nas fibras não-branqueadas. Adicionalmente, o estágio peróxido (Pe) de branqueamento usado no presente trabalho pode causar a diminuição da rigidez da parede celular das fibras, resultando na maior capacidade de formar ligações entre fibras (115). As figuras obtidas por AFM também mostram a superfície mais fibrilar das fibras branqueadas (Figura 35). Nos compósitos de fibrocimento, quanto mais fibrilar a superfície das fibras, maior a capacidade das fibras de se ligarem com a matriz cimentícia (6).

Figura 42 – Resistência mecânica da fibra (RMF) em relação ao índice de ligações entre fibras (ILF). Legenda: ■ e □ representam polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto, respectivamente.

5.7.4 Efeito do branqueamento das fibras no desempenho mecânico e físico dos compósitos

Os valores médios e desvios-padrão de todas as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos reforçados com polpa não-branqueada não-refinada e branqueada não-refinada de Eucalipto estão apresentados no Apêndice A. As Figuras 28 e 30 na seção 5.6 apresentaram os resultados do efeito do branqueamento das polpas de Eucalipto e Pinus. Os resultados do efeito do branqueamento das fibras de Pinus nos compósitos não serão objeto de discussão na presente pesquisa.

Compósitos com polpa não-branqueada de Eucalipto após 28 dias de cura apresentaram maiores valores de LOP (Figura 38a), e não apresentaram diferenças

significativas para MOR (Figura 28a) e MOE (Figura 30b), em relação aos compósitos com polpa branqueada de Eucalipto. Acredita-se que nestas primeiras idades a presença de lignina e extrativos pode ter inibido a hidratação do cimento (56,118) nos compósitos com polpa não-branqueada, e com isso prejudicado o desenvolvimento de resistências maiores. Adicionalmente, devido à maior rugosidade da superfície das fibras branqueadas (Figura 36), como um resultado da remoção da lignina durante a polpação e o branqueamento, espera-se que as fibras branqueadas apresentem ligações físicas mais eficientes e uma tendência maior de ruptura das fibras ao invés de seu arrancamento. Outra consequência desta maior aderência entre fibra branqueada e matriz cimentícia é o descolamento entre as camadas da parede celular das fibras, quando comparadas com fibras não-branqueadas (20). Segundo Mohr, Nanko e Kurtis (53), antes dos envelhecimentos cíclicos, os comprimentos de arrancamento das fibras *kraft* branqueadas mostraram ser menores do que as fibras não-branqueadas. Este comportamento é atribuído à presença de lignina nas fibras não-branqueadas, que diminui a aderência entre fibra e matriz cimentícia. Portanto, quanto menor a aderência entre fibra e matriz, maior é a ocorrência de arrancamento das fibras e absorção de energia (tenacidade) pelo compósito. No presente trabalho o branqueamento não influenciou significativamente a tenacidade (TE) dos compósitos após 28 dias de cura (Figura 28b).

Na Figura 28 foram apresentados os resultados de MOR e TE dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, e na Figura 30 as relações entre LOP/PA e MOE/DA. Observa-se que após 200 ciclos os compósitos com polpa não-branqueada apresentaram os maiores resultados de MOR, LOP e MOE em relação aos compósitos com polpa branqueada. Este comportamento indica que a aderência entre fibra e matriz foi melhorada após o envelhecimento acelerado, resultado da re-precipitação de produtos de hidratação do cimento dentro e ao redor das fibras e conseqüente preenchimento dos poros na interface entre a fibra e a matriz (11). Entretanto a melhoria da aderência entre fibra e matriz após 200 ciclos de envelhecimento acelerado não diminuiu a tenacidade (TE) dos compósitos com polpa não-branqueada (Figura 28b). Acredita-se que estas fibras sofreram uma menor degradação alcalina que as fibras branqueadas e mantiveram sua capacidade de reforço na matriz cimentícia. Como destacado por Mohr, Biernacki e Kurtis (20), os extrativos da madeira e a lignina presentes na superfície

das fibras não-branqueadas atuariam como barreira à re-precipitação dos produtos de hidratação dentro e entre as paredes celulares das fibras, e conseqüentemente diminuem sua mineralização e degradação química em relação às polpas branqueadas. Os resultados de energia de superfície apresentados na seção 5.7.2 reforçam esta hipótese, já que as fibras não-branqueadas possuem menor permeabilidade à água, o que pode diminuir a absorção/adsorção dos íons de Ca responsáveis pela degradação alcalina das fibras na matriz cimentícia. Os efeitos desta barreira química propiciada pela presença da lignina na parede celular das fibras nos compósitos serão apresentados na seção seguinte.

Os resultados das propriedades físicas apresentados na Figura 30 reforçam as hipóteses apresentadas acima sobre a dissolução/re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento. O branqueamento das fibras não influenciou significativamente a porosidade aparente (PA) e a densidade aparente (DA) dos compósitos aos 28 dias de cura. O envelhecimento acelerado (200 ciclos) diminuiu significativamente a PA dos compósitos com polpa não-branqueada e branqueada (Figura 30a) enquanto que somente os compósitos com polpa não-branqueada tiveram sua DA aumentada com os 200 ciclos (Figura 30b). Acredita-se que nos compósitos com fibras branqueadas a porosidade na interface entre as fibras branqueadas e a matriz já era menor, e por isso o envelhecimento não provocou aumento da DA.

5.7.5 Efeito das propriedades de superfície das fibras na microestrutura do fibrocimento

Observam-se na Figura 43, imagens de MEV (BSE) em secções transversais (cortadas e polidas) dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. As imagens BSE permitem a fácil identificação de fases cimentícias, pelo contraste entre números atômicos. As áreas escuras (em negro), nas Figuras 43a e 43b são as secções transversais das fibras celulósicas, que possuem baixo número atômico. Em ambos os compósitos com polpa não-branqueada (Figura 43a) e branqueada (Figura 43b) observa-se a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento, onde o cálcio é o elemento predominante, na interface entre a fibra e a matriz

(pontos 1 e 5, respectivamente). Os espectros de EDS nestes pontos denotam que estes produtos de hidratação podem ser etringita (uma fase AFt) ou monosulfatos (uma fase AFm). A formação da etringita secundária tem sido previamente sugerida como um dos mecanismos de degradação das fibras de polpa celulósica dentro da matriz de cimento (20,53).

Nos compósitos com polpa não-branqueada de Eucalipto (Figura 43a), apesar de o espectro de EDS mostrar a presença de Ca, Si, Al e S no lúmen das fibras (ponto 2), estes ainda não estão preenchidos pelos produtos de hidratação do cimento. Nos compósitos com fibras branqueadas (Figura 43b), os espectros de EDS no lúmen (ponto 3) e na parede celular (ponto 4) das fibras também mostram a presença de Ca, Si, Al, e S, entretanto a re-precipitação dos produtos de hidratação ricos em Ca é observada dentro das fibras. Nestas figuras, fica evidente que o processo de branqueamento torna as fibras mais suscetíveis à mineralização por que extrai alguns constituintes da parede celular das fibras (extrativos, ligninas e hemiceluloses), que agem como uma barreira química e física para a penetração dos íons Ca^{+2} dentro das fibras. Mohr, Biernacki e Kurtis (20) também reportaram que a lignina e os extrativos da madeira desempenham uma função importante para diminuição da mineralização das fibras.

Figura 43 – Imagens típicas em MEV (BSE) de seções cortadas e polidas de compostos reforçadas com: a) polpa não-branqueada de Eucalipto, e b) polpa branqueada de Eucalipto, após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Pontos de análises de EDS estão sinalizados nas imagens (pontos 1 a 5).

A maior rugosidade devido à superfície fibrilar (Figura 36b), e a maior energia de superfície (Figura 41) das fibras branqueadas de Eucalipto indicam a maior capacidade destas fibras de se ligarem com outras fases (principalmente por pontes de hidrogênio). Observa-se na Figura 43b, a interface melhorada entre as fibras branqueadas e a matriz cimentícia. Esta observação concorda com os resultados de

porosimetria de mercúrio (Figura 44), onde a quantidade de mercúrio intrudido nos poros menores que 1 μm foi maior do que nos compósitos com fibras não-branqueadas. Esta faixa de poros (menores que 1 μm) é equivalente à zona de transição entre fibra e matriz (interface fibra-matriz na Figura 43a).

Figura 44 – Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) acumulativa em compósitos reforçados com polpa não-branqueada e branqueada de Eucalipto.

A aparente maior adesão das fibras branqueadas com a matriz cimentícia sugere que elas são mais resistentes ao arrancamento (escorregamento) da matriz durante o teste de flexão, como reportado na seção anterior, para compósitos aos 28 dias de cura. A adesão das fibras tende a ser melhorada também após o envelhecimento para tanto fibras não-branqueadas como fibras branqueadas, devido à re-precipitação dos produtos de hidratação, com forma típica de agulha atribuída à etringita, ao redor das fibras, como mostrado na Figura 43. A re-precipitação nestes pontos diminui a distância entre as fases, e portanto torna as ligações por pontes de hidrogênio mais fortes (39,46). Quando as fibras estão mais aderidas ao cimento, a ruptura das fibras ocorre e os compósitos de fibrocimento absorvem menos energia da fricção entre fibra e cimento.

O fato das fibras não-branqueadas apresentarem uma superfície mais lisa e menor energia de superfície é um indício de que estas fibras podem ser arrancadas mais facilmente da matriz do que as fibras branqueadas, dando origem a compósitos com maior tenacidade (Figura 28). Além disso, fibras não-branqueadas nos compósitos apresentaram-se normalmente livres de produtos de hidratação

dentro dos lúmens, o que permite que as fibras não-branqueadas sejam mais flexíveis e menos frágeis do que as fibras branqueadas.

5.8 Efeito do refino da polpa celulósica de Eucalipto no desempenho mecânico dos compósitos

Fibras (traqueídeos) de *Pinus* são usualmente muito refinadas para fibrilar sua superfície, melhorar as ligações entre as fibras e o cimento, e melhorar o processamento e a resistência dos compósitos produzidos pelo processo Hatsheck (6). Entretanto, ainda não está comprovado que o refino melhore o desempenho e a durabilidade dos produtos reforçados com polpa de Eucalipto. Os valores médios e desvios-padrão de todas as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos reforçados com polpa de Eucalipto não-branqueada não-refinada e refinada estão apresentados no Apêndice B. As curvas tensão vs deflexão específica dos compósitos antes e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado estão apresentadas na Figuras 45. As relações LOP/PA e MOE/DA destes compósitos estão apresentadas na Figura 46.

Figura 45 – Curvas típicas de tensão vs deflexão específica (em ensaios de flexão) dos compósitos reforçados com fibras não-branqueadas não-refinadas (CSF 665 mL) e refinadas (CSF 250 mL): a) aos 28 dias de cura, e b) após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

Nestas figuras estão apresentados os efeitos de um refino intermediário (CSF 250 mL) da polpa celulósica no desempenho mecânico e físico dos compósitos aos

28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (imersão/secagem). O refino aumentou significativamente o módulo de ruptura - MOR (Figura 45a) e o limite de proporcionalidade – LOP (Figura 46a) dos compósitos aos 28 dias de cura, devido ao aumento da fibrilação das fibras e à conseqüente melhoria da aderência entre fibra e matriz cimentícia. O módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos aos 28 dias não foi influenciado pelo refino (Figura 46b).

O refino da polpa de Eucalipto não-branqueada diminuiu significativamente a porosidade aparente – PA (Figura 46a) e aumentou significativamente a densidade aparente – DA (Figura 46b) dos compósitos aos 28 dias de cura. Esse resultado também foi reportado por Tonoli *et al.* (21) para fibras refinadas de sisal, e pode ser atribuído à melhoria na conformação das fibras (como descrito nas seções 5.4 e 5.5) e pela fibrilação gerada pelo refino, que melhorou o empacotamento dos grãos de cimento no compósito.

Figura 46 – Valores médios de: a) limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente (PA), e b) módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa não-branqueada não-refinada (CSF 665 mL) e refinada (CSF 250 mL) de Eucalipto.

Nos compósitos com polpa não-refinada, o MOR aumentou significativamente após o envelhecimento acelerado (Figura 45) devido à diminuição da incidência de poros na interface entre fibra e matriz devido à re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento naqueles poros. Pelo mesmo motivo, o LOP e o MOE dos compósitos tanto com fibras não-refinadas como refinadas aumentaram significativamente após o envelhecimento acelerado (Figura 46). No entanto, a diminuição da resistência mecânica das fibras com o refino (Figura 16) diminuiu o desempenho mecânico dos compósitos após os 200 ciclos de envelhecimento

acelerado (Figura 45).

A tenacidade dos compósitos com polpa refinada diminuiu drasticamente após o envelhecimento acelerado, devido também à progressiva melhoria da aderência da fibra com a matriz, provocada pela re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento na interface entre fibras e matriz (Figura 47a). A Figura 47a mostra a ruptura da parede celular das fibras (pontos 1) devido ao refino da polpa celulósica. Estes danos causados pelo refino permitiram a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro das fibras (mineralização), que por sua vez diminui a sua flexibilidade e acelera sua mineralização. O refino provoca a fibrilação interna da fibra ou delaminação (separação das camadas da parede celular) que permitiu a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento entre as camadas da parede celular das fibras (Figura 47a, ponto 2), diminuindo sua flexibilidade e acelerando sua mineralização. Entretanto, não se observa poros na interface entre as fibras refinadas e a matriz, o que evidencia o aumento da aderência entre estas fases. Esta melhora da aderência deve-se tanto ao melhor empacotamento das partículas e densificação do compósito, como também às maiores possibilidades de ligações por pontes de hidrogênio (46) devido a diminuição dos capilares entre as fases (39,44).

Nos compósitos com fibras não-refinadas, a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento ocorreu somente ao redor das fibras (Figura 47b – ponto 3), ou seja, nos poros da interface entre fibra e matriz. Neste caso, apesar de ainda existirem poros na interface entre fibra e matriz (indicação na Figura 47b), a maioria das fibras está livre de produtos re-precipitados em seu interior (lúmen da fibra). Esta menor mineralização e o fato de estas fibras (não-refinadas) apresentarem maior resistência mecânica inicial (Figura 16) são as explicações para os maiores valores de tenacidade destes compósitos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (Figura 45b).

Estas observações sobre o processo de dissolução/re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento ao redor das fibras, no seu interior (lúmen) e nos poros da matriz (21,30) após o envelhecimento acelerado explicam também a diminuição da PA (Figura 46a) e o aumento da DA (Figura 46b) dos compósitos. O efeito de diferentes níveis de refino das polpas não-branqueadas de Eucalipto e Pinus nas propriedades físicas de compósitos após envelhecimento acelerado foi apresentado na secção 5.5 (Figura 27).

Figura 47 – Imagens típicas em MEV (BSE) de seções cortadas e polidas de compósitos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, reforçados com: (a) polpa não-branqueada refinada (CSF 250 mL) de Eucalipto, e (b) polpa não-branqueada não-refinada (CSF 665 mL) de Eucalipto. Os pontos 1 são exemplos de ruptura da parede celular das fibras. O ponto 2 é um exemplo de re-precipitação de produtos de hidratação do cimento entre as camadas da parede celular da fibra. Os pontos 3 mostram a re-precipitação ao redor das fibras (na interface fibra-matriz).

Portanto, conclui-se que o desempenho mecânico dos compósitos com fibras curtas de Eucalipto não-refinadas foi mais apropriado que os com fibras refinadas após o envelhecimento acelerado. O uso de polpa não-refinada de Eucalipto pode além de melhorar o processamento dos produtos de fibrocimento (seções 5.4 e 5.5), também diminuir custos em sua preparação (seção 5.4).

5.9 Efeito da autoclavagem dos compósitos reforçados com fibras de Eucalipto

Os valores médios e desvios-padrão de todas as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos não-autoclavados e autoclavados reforçados com polpa de Eucalipto branqueada estão apresentados no Apêndice C. As curvas tensão vs deflexão específica dos compósitos antes e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado estão apresentadas na Figura 48. As relações LOP/PA e MOE/DA destes compósitos estão apresentadas na Figura 49. Observa-se que a autoclavagem não alterou significativamente os valores médios de MOR (Figura 48a), de LOP e de MOE (Figura 49) dos compósitos com polpa de Eucalipto branqueada aos 28 dias

de cura. Porém a tenacidade dos compósitos autoclavados aos 28 dias de cura foi significativamente inferior aos não-autoclavados (área sob a curva tensão vs deflexão específica na Figura 48a). Provavelmente, a hidratação mais intensa do cimento devido às condições da autoclavagem permitiu ligações entre fibra e matriz mais eficientes, em detrimento da energia específica (134).

Figura 48 – Curvas típicas de tensão vs deflexão específica (em ensaios de flexão) dos compósitos não-autoclavados e autoclavados, reforçados com fibras branqueadas de Eucalipto: a) aos 28 dias de cura, e b) após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

Figura 49 – Valores médios de: a) limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente (PA), e b) módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento autoclavados e não-autoclavados, reforçados com polpa branqueada de Eucalipto.

A autoclavagem parece não ter alterado significativamente os valores médios de MOR e de LOP dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (Figura 48b e Figura 49a). Porém após 200 ciclos o MOE dos compósitos autoclavados foi significativamente inferior ao MOE dos não-autoclavados (Figura 49b), provavelmente devido às tensões internas provocadas pela hidratação mais

rápida e intensa do cimento (39) com as altas temperaturas durante a autoclavagem. O fato de a autoclavagem permitir uma hidratação mais intensa do cimento no início da cura do compósito parece ter diminuído a mineralização das fibras (re-precipitação de produtos de hidratação ricos em cálcio dentro das fibras), como observado na Figura 50a. Compósitos autoclavados não-envelhecidos (28 dias) apresentaram maior porosidade aparente - PA (Figura 49a) e menor densidade aparente - DA (Figura 49b) que os não-autoclavados. O mapeamento por EDS para os elementos carbono (C), cálcio (Ca) e silício (Si) mostra que nos compósitos autoclavados (Figura 50b) a concentração de Ca (pontos verdes) nas regiões referentes às fibras é menor do que nos compósitos não-autoclavados (Figuras 50c e 50d). A menor mineralização das fibras nos compósitos autoclavados propiciou maiores valores de energia específica após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (Figura 48b).

Figura 50 – Micrografias em microscopia eletrônica de varredura (MEV-BSE) com mapeamento dos elementos C (vermelho), Ca (verde) e Si (azul) de superfícies polidas de compósitos: (a,b) autoclavados e (c,d) não-autoclavados reforçados com polpa branqueada de Eucalipto, após 28 dias de cura.

Após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, os compósitos autoclavados também apresentaram maior PA (Figura 49a) e menor DA (Figura 49b) do que os compósitos não-autoclavados. A explicação para este comportamento é a mesma que para os compósitos após 28 dias de cura (não-envelhecidos), ou seja, menor dissolução/re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento nos poros dos compósitos autoclavados. A Figura 50 valida esta afirmação, mostrando uma interface mais compacta e com menor porosidade nos compósitos não-autoclavados em relação aos autoclavados.

5.10 Efeito do tipo de fibra na variação dimensional dos compósitos de fibrocimento

A variação dimensional dos compósitos em diferentes condições de umidade relativa foi avaliada. Foram verificados o efeito do tipo de fibra (Eucalipto ou Pinus) e o efeito da autoclavagem nos compósitos reforçados com polpa de Eucalipto. O uso da polpa de Eucalipto não aumentou a variação dimensional dos compósitos (Figura 44) mesmo esta apresentando quatro vezes mais fibras que a polpa de Pinus. Como já reportado em seções anteriores, o fato das fibras de Eucalipto serem menores pode facilitar o empacotamento das fibras e dos grãos de cimento, não provocando maior variação dimensional devido ao inchamento e retração das fibras nas diferentes condições de umidade.

Figura 51 – Curvas de variação dimensional de compósitos reforçados com polpas não-branqueadas de Eucalipto (não-refinada) e Pinus (CSF 150 mL), em relação às variações na umidade relativa e tempo.

A autoclavagem é apresentada como uma alternativa para reduzir significativamente a instabilidade dimensional dos compósitos. Este resultado é coerente com os resultados apresentados na seção anterior. A hidratação mais intensa da matriz com a autoclavagem diminuiu as variações de volume da matriz cimentícia com a absorção de água nas diferentes condições. O fato de os compósitos curados ao ar não retornarem à mesma variação dimensional inicial (em torno de 0,6%) após o retorno da umidade relativa em 90% (seta 1 na Figura 51) é uma evidência de que a matriz continuou seu processo de hidratação durante este período. O dissolução/re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento nos poros da matriz cimentícia, na interface entre fibras e matriz, e no lúmen das fibras restringe as variações dimensionais do compósito (135). No caso dos compósitos autoclavados, onde a hidratação da matriz foi mais intensa, a continuação da hidratação com as diferentes condições de umidade não foi evidente, ou não teve consequências na variação dimensional dos compósitos (seta 2 na Figura 51).

5.11 Efeito do tipo de fibra (Eucalipto vs Pinus) no desempenho dos compósitos de fibrocimento com fibras de PP

Compósitos com 1,0% ou 0,5% (em massa) de fibras de polipropileno (PP) e 9,0% ou 9,5% de polpa de Eucalipto e Pinus foram moldados para verificar a

possibilidade de redução da quantidade de fibras sintéticas na formulação do compósito. Os valores médios e desvios-padrão de todas as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos reforçados com polpas não-branqueadas e não-refinadas de Eucalipto e polpas não-branqueadas e refinadas (CSF 310 mL) de Pinus, associadas com fibras de PP estão apresentados no Apêndice D.

Não foram encontradas diferenças significativas no desempenho mecânico dos compósitos reforçados com polpa de Eucalipto + 0,5% (em massa) de fibras de PP em relação a 1,0% de fibras de PP, após 100 ciclos de envelhecimento (Figuras 52a e 52b). No caso dos compósitos com polpa de Pinus refinada (CSF 310 mL), o uso de 0,5% de fibras de PP ao invés de 1,0% de fibras de PP promoveu o decréscimo significativo de sua tenacidade após o envelhecimento acelerado (100 ciclos).

Figura 52 – Valores médios e desvios-padrão: a) do módulo de ruptura (MOR) e b) da tenacidade (TE) sob flexão dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa celulósica combinada com fibras de polipropileno (PP). Legenda: ■ e ▲ representam polpa não-branqueada de Eucalipto e polpas não-branqueada de Pinus, respectivamente.

A comparação das propriedades físicas dos compósitos reforçados com polpas de Eucalipto e Pinus associadas com fibras de PP está apresentada nas Figuras 53 e 54. Observa-se uma menor porosidade aparente - PA (Figura 53) e maior densidade aparente - DA (Figura 54) aos 28 dias de cura para os compósitos com polpa de Pinus + PP em relação aos compósitos com polpas de Eucalipto + PP (tanto para 0,5% como para 1,0% de fibras de PP). As explicações para estas afirmações são as mesmas apresentadas na seção 5.6. Pode-se resumir aqui que são devido principalmente às características morfológicas (fibras mais curtas e com menor diâmetro) das fibras de Eucalipto que são mais numerosas e que introduzem

maior porosidade tanto pelo maior número de lúmens (cavidades centrais das fibras), como também pela dificuldade de empacotamento das partículas com um maior número de fibras. A densidade aparente (DA) dos compósitos com maior conteúdo (1,0%) de fibras de PP foi menor que a dos compósitos com menor conteúdo (0,5% de fibras de PP) também devido à dificuldade de empacotamento das partículas do compósito quando usando mais fibras de PP.

Figura 53 – Valores médios de limite de proporcionalidade (LOP) em função da porosidade aparente (PA) dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa celulósica combinada com fibras de polipropileno (PP).

Observa-se na Figura 53 o incremento no limite de proporcionalidade (LOP) e a diminuição da porosidade aparente (PA) dos compósitos com 1,0% de fibras de PP com o envelhecimento acelerado. Compósitos com 0,5% de fibras de PP não obtiveram incremento em LOP com o envelhecimento acelerado (100 ciclos). O módulo elástico (MOE) e a densidade aparente (DA) dos compósitos também aumentaram com o envelhecimento (Figura 54) para todas as formulações. Resultados similares foram apresentados na seção 5.6 para compósitos reforçados somente com polpas celulósicas de Eucalipto e Pinus. A principal explicação para estes resultados é a dissolução/re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro ou ao redor das fibras (20,53), o que aumenta a adesão entre as fibras e a matriz por pontes de hidrogênio (46) devido à aproximação das superfícies (39), e diminui a porosidade do compósito.

Figura 54 – Valores médios de módulo de elasticidade (MOE) em função da densidade aparente (DA) dos compósitos de fibrocimento reforçados com polpa celulósica combinada com fibras de polipropileno (PP).

5.12 Efeito da modificação da superfície das fibras para inclusão no fibrocimento

Os efeitos da modificação superficial das fibras em suas características superficiais, no desempenho mecânico e físico e na microestrutura dos compósitos de fibrocimento foram avaliados e apresentados nesta seção.

5.12.1 Caracterização da superfície das fibras

As polpas modificadas com APTS apresentaram maior índice de retenção de água (WRV) do que as polpas não-modificadas e as modificadas com MPTS (Figura 55). Este resultado pode ser explicado pelo maior caráter hidrofílico das fibras modificadas com APTS, portanto justificando o uso da avaliação microscópica e da energia de superfície.

A Figura 56 apresenta os espectros de EDS das amostras de celulose. Apesar da pequena intensidade, o pico de raios-X característico para o Si foi detectado na superfície das amostras modificadas, o que evidencia a ocorrência da

modificação com os dois silanos usados. Na verdade, tendo em conta que a contagem dos raios-X vem de menos de 1 μm de profundidade no material, a pequena intensidade do pico Si, em relação aos picos $\kappa\alpha$ de C e O, sugere que os silanos estão distribuídos na superfície das fibras e não formam um compósito silicato-celulose. A formação do compósito daria origem a uma camada de sesquisiloxano com as fibras dispersas dentro, então a maior parte dos raios-X viria da camada sesquisiloxano e então a relação Si/C seria mais intensa. É importante notar que o silício (Si) não foi detectado na amostra não-modificada. Nenhuma informação pode ser obtida sobre a espessura da camada de silano, ou sobre a intensidade de cobertura pelo silano nas medições de EDS.

Figura 55 – Valores médios e desvios-padrão do índice de retenção de água das amostras de celulose não-modificada, modificada com MPTS e modificada com APTS.

Figura 56 – Espectrometria de energia dispersiva (EDS) das amostras de celulose: (a) não-modificada, (b) modificada com MPTS e (c) modificada com APTS.

A Figura 57 mostra a contribuição polar e dispersiva para a energia de superfície das polpas não-modificadas e das modificadas com silano. Fibras virgens apresentaram menor contribuição polar para a energia de superfície, que pode ser atribuída à contaminação da superfície das polpas pelos extrativos remanescentes e pelos fragmentos de lignina, como reportado na literatura (66,136). A modificação da polpa com APTS aumentou a energia de superfície das fibras, devido principalmente ao incremento da componente polar. Este aumento está associado pela presença dos grupos amina que aumentam o caráter hidrofílico com possibilidade de ligações de hidrogênio com a água. É também provável que as condições de modificação promovam a purificação ou limpeza da superfície das fibras (extração da lignina e outros constituintes) e conseqüentemente, um aumento na componente polar da energia de superfície (66,136). A natureza hidrofílica do silano diamino-funcional foi também reportada por Xu e Chung (137).

As fibras modificadas com MPTS apresentaram energia de superfície similar à das fibras não-modificadas. Já que a modificação das fibras foi evidenciada pelo EDS, a menor polaridade das fibras modificadas com MPTS é explicada pela orientação dos grupos MPTS na superfície das fibras. O MPTS reage com as fibras de celulose pela formação de ligações Si-O-C ou pela formação de uma rede de ligações de hidrogênio Si-O-H...O-C, já que os silanos hidrolizados (grupos silanol)

adsorvem na superfície das fibras (138). Se os grupos metacrilato estão orientados com a extremidade ester na direção da interface água-fibra, a superfície da fibra mostraria um pequeno grupo hidrofílico.

Figura 57 – Contribuições (polar e dispersiva) da energia de superfície de fibras não-modificadas e modificadas com MPTS e APTS.

5.12.2 Efeito da modificação química da superfície das fibras no desempenho mecânico e físico dos compósitos de fibrocimento

Os valores médios e desvios-padrão das propriedades mecânicas e físicas dos compósitos com fibras de Eucalipto não-modificadas e modificadas com silanos estão apresentados no Apêndice E. As Figuras 58 e 59 mostram as diferenças entre as curvas típicas de tensão vs deflexão específica dos compósitos após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado, respectivamente. Após 28 dias de cura, compósitos reforçados com fibras modificadas com APTS apresentaram maiores valores de MOR do que compósitos reforçados com fibras não-modificadas e fibras modificadas com MPTS (Figura 58). A tenacidade (TE) dos compósitos após 28 dias de cura não foi influenciada pela modificação das fibras com os agentes silanos; entretanto os valores de deflexão específica final (δ_{final}) dos compósitos com fibras não-modificadas e modificadas com MPTS foram maiores do que aqueles para compósitos reforçados com fibras modificadas com APTS (Figura 60). Os valores de LOP parecem não terem sido influenciados pela modificação das fibras e

pelo envelhecimento acelerado (Apêndice E). Como reportado na seção prévia, é provável que as condições de modificação das fibras provocaram a limpeza da superfície das fibras (extração de lignina residual e outros constituintes), o que aumentou os valores de MOE (Apêndice E) dos compósitos após 28 dias de cura devido ao aumento da aderência entre fibra e matriz. O envelhecimento acelerado aumentou os valores de MOE, o que é uma consequência da densificação e continuação do processo de dissolução/re-precipitação das fases cimentícias do compósito causada pelos ciclos de imersão e secagem.

Figura 58 – Curvas típicas de tensão (σ) vs deflexão específica (δ) dos compósitos de fibrocimento (reforçados com fibras não-modificadas, modificadas com MPTS e modificadas com APTS) após 28 dias de cura.

Figura 59 – Curvas típicas de tensão (σ) vs deflexão específica (δ) dos compósitos de fibrocimento (reforçados com fibras não-modificadas, modificadas com MPTS e modificadas com APTS) após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

A Figura 60 mostra os efeitos do envelhecimento acelerado na redução significativa da deflexão específica final (δ_{final}). Os valores médios de MOR, de tenacidade (TE) e de deflexão específica final (δ_{final}) diminuíram significativamente após 200 ciclos de envelhecimento, para todos os compósitos comparados com aqueles correspondentes aos 28 dias de cura. O decréscimo da tenacidade (TE) e da deflexão específica final (δ_{final}) é devido à densificação da interface fibra-matriz pelos processos de dissolução/re-precipitação mencionados, que melhora a aderência entre a fibra e a matriz e conseqüentemente provoca a ruptura da fibra ao invés do seu arrancamento. Após os testes de envelhecimento, não foram observadas diferenças entre os valores de MOR dos compósitos reforçados com fibras não-modificadas e modificadas, indicando que a degradação do compósito ocorre mesmo com as fibras tratadas. Entretanto, após os 200 ciclos de envelhecimento, os compósitos reforçados com fibras modificadas com MPTS apresentaram tenacidade mais elevada (Figura 59) e maior deflexão específica final (Figura 60), do que os outros compósitos. Este comportamento pode ser entendido pela menor mineralização das fibras modificadas com MPTS comparadas com as outras, como será apresentado na seção seguinte.

Figura 60 – Valores médios e desvio-padrão da deflexão específica final (δ_{final}) no ensaio de flexão dos compósitos de fibrocimento após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

O efeito da modificação das fibras nas propriedades físicas dos compósitos está apresentada na Tabela 5. Não foram encontradas diferenças significativas após 28 dias de cura, entre os compósitos com fibras não-modificadas e modificadas.

Entretanto, após 200 ciclos de envelhecimento, os compósitos com fibras modificadas com APTS apresentaram menor absorção de água e menor porosidade aparente, comparados com os compósitos feitos com fibras não-modificadas e modificadas com MPTS. A densidade aparente dos compósitos com APTS apresentou uma tendência de ser maior em comparação aos outros compósitos. Este comportamento dependente do envelhecimento indica os diferentes padrões de interações orgânicas-inorgânicas no compósito. Fibras com baixa energia de superfície podem sofrer maior descolamento e aumentar a porosidade, enquanto que fibras com maior energia de superfície poderiam promover o contato íntimo entre as fibras e os materiais cimentícios (principalmente por pontes de hidrogênio). Portanto, a maior energia de superfície das fibras modificadas com APTS permite maior interação com a matriz cimentícia devido às maiores possibilidade de ligações por pontes de hidrogênio, e então diminuindo o descolamento fibra-matriz e diminuindo a porosidade dos compósitos. Xu e Chung (137) também reportaram a menor porosidade dos compósitos reforçados com fibras de carbono tratadas com silano (mistura de N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltri-metoxisilano e γ -glicidoxipropiltri-metoxisilano). Os autores atribuíram este comportamento ao caráter hidrofílico do silano usado, que melhorou as ligações entre fibra e matriz. Bilba e Arsene (139) reportaram a diminuição do arrancamento de fibras de bagaço de cana tratadas com silanos (alkiltrialkoxisilano e dialkildialkoxisilano) em compósitos cimentícios. Como apresentado na próxima seção, as fibras modificadas com APTS estão preenchidas com produtos de hidratação do cimento (ricos em cálcio), o que também explica a diminuição da porosidade dos compósitos (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores médios e desvio-padrão de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) dos compósitos.

	Condição	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
Não-modificada		16,4 ± 0,9	29,0 ± 1,0	1,77 ± 0,04
MPTS	28 dias	17,7 ± 1,3	30,8 ± 1,5	1,75 ± 0,04
APTS		16,7 ± 0,8	29,9 ± 1,0	1,79 ± 0,03
Não-modificada		15,2 ± 1,2	26,5 ± 1,9	1,75 ± 0,03
MPTS	200 ciclos	16,2 ± 1,7	27,9 ± 2,4	1,72 ± 0,08
APTS		13,5 ± 0,5	24,6 ± 0,7	1,83 ± 0,03

5.12.3 Efeito da modificação química da superfície das fibras na microestrutura dos compósitos de fibrocimento

A Figura 61 mostra as micrografias dos compósitos reforçados com fibras não-modificadas e com fibras modificadas com silanos. Como já apresentado nas seções anteriores, as áreas escuras na imagem (devido ao baixo número atômico) são as secções transversais ou longitudinais das fibras. Foi observado que a maioria das fibras não-modificadas (Figura 61a e 61b) e as modificadas com APTS (Figura 61c e 61d) apresentam a cavidade do lúmen preenchida por produtos de hidratação do cimento (cor cinza claro devido ao maior número atômico). Estas fibras mostram evidência da formação de etringita (uma fase AFt) ou monossulfato (uma fase AFm) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) dentro do lúmen das fibras. Isto é particularmente evidente nos pontos de EDS (1 a 7 na Figura 61), onde o cálcio é o elemento predominante observado no lúmen das fibras.

Durante o envelhecimento por imersão em água, os íons livres formados pela dissolução das fases cimentícias do cimento Portland penetraram dentro do lúmen das fibras, provocando a formação da etringita/monossulfatos e de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Batic *et al.* (140) mostrou que a re-precipitação de etringita em microtrincas e em poros da pasta cimentícia pode ocorrer sob condições normais (i.e., temperatura ambiente) de cura. A formação da etringita secundária tem sido previamente sugerida como um dos mecanismos de degradação das fibras de polpa

celulósica dentro da matriz de cimento (20,53). Como observado na Figura 61a, um dos estágios de mineralização das fibras parece ser a formação de camadas de etringita/monosulfatos na borda interna da cavidade do lúmen. As setas na Figura 61b e 61d ilustram a formação de cristais parecidos com agulhas, que baseado nos dados de EDS, acredita-se ser etringita. A mesma observação foi reportada por Mohr, Biernacki e Kurtis (20) para fibras *kraft* após 2 ciclos de molhagem/secagem. Baseado nestas observações visuais (setas nas Figuras 61a e 61b), a etringita com forma típica de agulha, parece ser formada perpendicularmente à superfície da borda interna do lúmen. A re-precipitação de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) foi observada no centro da cavidade do lúmen, circundada pela camada de etringita (ainda dentro do lúmen) nas fibras não-modificadas e nas fibras modificadas com APTS (Figuras 61b e 61d). No caso da re-precipitação do Ca(OH)_2 , principalmente o cálcio foi detectado nos pontos de EDS avaliados (pontos 3 e 7).

Nos compósitos reforçados com fibras modificadas com MPTS, a maioria das fibras não está preenchida com produtos de hidratação do cimento, indicando que as macromoléculas de sesquisiloxanos MPTS formadas durante a hidrólise na solução e adsorvidas na superfície da parede celular das fibras agem como uma barreira para as soluções aquosas. Sua presença previne a re-precipitação de fases cimentícias dentro da parede celular das fibras, minimizando sua mineralização pela interpenetração dos produtos de hidratação do cimento. O teor de carbono (C) na parede celular das fibras não-modificadas (ponto 1 a 4 na Figura 61) e nas fibras modificadas com APTS (ponto 5 na Figura 61) é menor do que o observado nas fibras modificadas com MPTS (ponto 8 na Figura 61). Neste caso, acredita-se que os produtos de hidratação do cimento foram depositados/re-precipitados principalmente ao redor das fibras (Figura 61e e 61f). Os pontos de EDS (pontos 9 e 10 na Figura 61) mostram as fases com presença de enxofre (por exemplo, etringita e monosulfato) ao redor das fibras.

Figura 61 – Imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV-BSE) de superfícies polidas de compósitos reforçados com: (a,b) fibras não-modificadas; (c,d) modificadas com APTS; e (e,f) modificadas com MPTS. Pontos de análises de EDS estão sinalizados nas imagens (pontos 1 a 10).

Como já mencionado nas seções anteriores, os ciclos de imersão e secagem também resultam na dissolução/re-precipitação dos produtos de hidratação nos

compósitos de fibrocimento (20,141). De acordo com estes autores, a re-precipitação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) é um estágio dominante na degradação das fibras *kraft* em compósitos de fibrocimento durante os ciclos de imersão e secagem. No presente trabalho, após 200 ciclos de envelhecimento, nos compósitos com fibras modificadas com MPTS (Figura 61a e 61b) a re-precipitação do Ca(OH)_2 foi reduzida ou prevenida. Os lúmens das fibras não estão ainda preenchidos por produtos de hidratação do cimento (ricos em Ca – cor clara), o que permitiu valores maiores de deflexão específica final e tenacidade (Figuras 59 e 60, respectivamente), do que compósitos com fibras não-modificadas e modificadas com APTS, após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Compósitos reforçados com fibras não-modificadas e modificadas com APTS apresentaram menor tenacidade devido à re-precipitação de etringita/monosulfatos e Ca(OH)_2 dentro do lúmen das fibras (Figuras 61c e 61d), como previamente discutido. Esta re-precipitação dentro e ao redor das fibras causa a diminuição de sua flexibilidade, tornando o compósito mais frágil (20,50,55).

Finalmente, no mapeamento atômico por EDS (Figura 62) das fases ricas em cálcio em superfícies polidas de compósitos reforçados com fibras modificadas com APTS, o cálcio (verde) está localizado na parede celular das fibras ou no lúmen (Figura 62d). A concentração de carbono (vermelho) na parede celular das fibras diminuiu. Nos compósitos reforçados com fibras modificadas com MPTS, os átomos de carbono estão ainda presentes em grande quantidade dentro da parede celular das fibras (Figura 62b) e a concentração do cálcio mostra-se inferior. Então, fibras modificadas com MPTS parecem desempenhar uma função importante para minimização da degradação e fragilização das fibras durante a cura e durante os ciclos de imersão e secagem.

Figura 62 – Micrografias em microscopia eletrônica de varredura (MEV-BSE) com mapeamento dos elementos C (vermelho), Ca (verde) e Si (azul) de superfícies polidas de compósitos reforçados com: (a,b) fibras modificadas com MPTS e (c,d) fibras modificadas com APTS.

6 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados mostram que o processamento, o desempenho mecânico e físico e a microestrutura dos compósitos são diretamente influenciados pelas propriedades químicas, morfológicas e mecânicas da polpa celulósica. Caracterizações detalhadas (morfologia, química da superfície e resistência mecânica) das polpas celulósicas em diferentes condições foram realizadas para definir as características da polpa de Eucalipto mais importantes para otimizar o desempenho mecânico-físico dos respectivos compósitos. Destaca-se também a importância de se conhecer o desempenho dos compósitos nas idades iniciais e no longo prazo (após ciclos de envelhecimento acelerado). Algumas considerações finais sobre cada estudo realizado no presente trabalho são apresentadas:

Polpa de Eucalipto vs polpa de Pinus: O uso das fibras curtas de Eucalipto pode diminuir a energia necessária para preparação da polpa (refino) durante o processamento do fibrocimento. A grande quantidade de elementos de reforço na polpa de Eucalipto (quatro vezes maior que na polpa de Pinus) permitiu melhorar a retenção de sólidos e oferecer um efetivo reforço da microestrutura, contribuindo para a manutenção do desempenho mecânico dos compósitos após os ciclos de envelhecimento acelerado. As observações em microscopia eletrônica de varredura (MEV) sugerem que os compósitos com fibras curtas de Eucalipto apresentam uma distribuição mais uniforme das fibras. As aglomerações das fibras de Pinus prejudicam sua distribuição no compósito e parecem reduzir a sua efetividade em interromper a continuidade das trincas durante o ensaio de flexão, já que as fissuras ou trincas são iniciadas principalmente nas regiões do compósito que apresentam menor concentração de fibras. Observou-se também que a superfície mais rugosa das fibras de Eucalipto pode propiciar uma melhor interface entre fibra e matriz. Os resultados encorajam também a substituição parcial das fibras sintéticas (como por exemplo, as fibras de PP) por fibras celulósicas de polpa de Eucalipto na produção do fibrocimento.

Branqueamento da polpa: Fibras branqueadas são menos resistentes mecanicamente que as fibras não-branqueadas devido às reações de depolimerização ocorridas durante o processo de branqueamento. Fibras não-branqueadas apresentam uma fina camada rica em lignina e extrativos na superfície das fibras, que agem como uma barreira física e química à penetração do cimento dentro das fibras. A menor contribuição polar para a energia de superfície das fibras não-branqueadas sugere que essas fibras são menos hidrofílicas do que as fibras branqueadas. As medições com AFM revelaram as mudanças ocorridas na superfície das fibras após o branqueamento. O branqueamento das fibras tornou sua superfície mais fibrilada, mais rugosa e mais permeável a líquidos devido à remoção da lignina e extrativos da madeira. A consequência foi a melhoria das ligações interfaciais (principalmente por ligações de hidrogênio) entre fibra e cimento quando usando fibras branqueadas, embora possa ocorrer mineralização acelerada da fibra em relação à polpa não-branqueada. As avaliações da microestrutura dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as fibras na polpa não-branqueada foram menos suscetíveis à re-precipitação do cimento dentro das fibras (lúmens), e portanto, apresentando uma mineralização mais lenta nos compósitos de fibrocimento.

Refino da polpa celulósica: O refino (tratamento mecânico) da polpa celulósica melhorou a interface entre fibra e matriz, melhorando a microestrutura dos compósitos (porosidade aparente, empacotamento das partículas e retenção de sólidos durante a manufatura) e o desempenho mecânico inicial (após 28 dias de cura) devido ao aumento das possibilidades de ancoragem e de ligação por pontes de hidrogênio. Entretanto o refino acelerou a degradação das fibras na matriz cimentícia, devido ao corte das fibras e aos danos causados em suas paredes celulares. Fibras refinadas apresentaram acelerada mineralização dentro dos compósitos e por isso os compósitos reforçados com polpa não-refinada e não-branqueada de Eucalipto apresentaram desempenho superior (maiores valores de MOR e TE) após serem submetidos a ciclos de envelhecimento acelerado. Apesar das polpas de Pinus serem sempre refinadas para o uso na produção de fibrocimento, as propriedades morfológicas da polpa não-branqueada de Eucalipto (fibras mais curtas e maior densidade de fibras por grama de polpa) pode tornar o refino dispensável, sem prejudicar o processamento dos compósitos.

Efeito da autoclavagem: Em compósitos autoclavados, as fibras foram menos preenchidas por produtos de hidratação do cimento decorrentes do processo de dissolução/re-precipitação de íons de cálcio. A hidratação eficiente decorrente da autoclavagem no período de inicial de cura do compósito, também diminuiu os processos de dissolução/re-precipitação de produtos de hidratação do cimento ao redor das fibras. Portanto a interface entre fibra e matriz nestes compósitos foi mais porosa. Contudo, o desempenho mecânico foi pouco influenciado pela menor mineralização das fibras e pela interface mais porosa.

Modificação da superfície das fibras: Os resultados obtidos com medições de ângulo de contato nas fibras com água e com líquidos de diferentes polaridades indicaram que a polpa modificada com APTS tornou-se mais hidrofílica, com mais possibilidade de aderência por pontes de hidrogênio, devido ao aumento da contribuição polar na energia de superfície das fibras, enquanto que a polpa modificada com MPTS apresentou diminuição da componente dispersiva. Os compósitos com polpa modificada com APTS apresentaram os lúmens das fibras preenchidos por produtos de hidratação do cimento, ou seja, a mineralização destas fibras foi acelerada. Já nos compósitos com polpa MPTS, as fibras estão livres de produtos de hidratação em seu interior. Apesar de não evitar a fragilização dos compósitos após envelhecimento acelerado, fibras menos mineralizadas permitiram um melhor desempenho mecânico (maiores valores de TE e deflexão específica final) do que os compósitos com fibras mais mineralizadas.

Finalizando, conclui-se que as fibras curtas de Eucalipto são uma alternativa interessante para as novas tecnologias em fibrocimento, e que as observações realizadas na presente pesquisa, através de diferentes técnicas de caracterização, são muito úteis para entender a contribuição de diferentes condições das fibras celulósicas (composição química, morfologia, resistência mecânica e propriedades de superfície) para os mecanismos de aderência entre fibra e matriz, de mineralização das fibras e de degradação dos compósitos de fibrocimento.

REFERÊNCIAS

- 1 IKAI, S., REICHERT, J. R.; RODRIGUES, A. V., ZAMPIERI, V. A. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 171-180, 2010.
- 2 ALMEIDA, F. N.; ARAÚJO JUNIOR., I. T.; ANDRADE, W. G. **Study on the market and competitiveness of fibre-cement composite products reinforced with sisal and other vegetable fibres**. Paraíba :Empresa Brasileira de Consultoria e Projetos Ltda,2007. 71 p. Relatório técnico Sebrae/PB .
- 3 KURPIEL, F. T. Diffusion of cellulose fiber–cement siding and roofing into North America. In: MOSLEMI, A. A. (Ed.), INORGANIC-BONDED WOOD AND FIBER COMPOSITE MATERIALS. Idaho, USA. **Proceedings...** Idaho, USA, p. 41-44, 1998.
- 4 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.
- 5 NEGRO, C.; BLANCO, A.; SAN PÍO, I.; TIJERO, J. Methodology for flocculant selection in fibre-cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, p. 90-96, 2006.
- 6 COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 518-526, 2005.
- 7 STUDINKA, J. B. Asbestos substitution in the fibre cement industry. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 2, p. 73-78, 1989.
- 8 DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 140-146, 2010.
- 9 WILLDEN, E. (editor). **A guide to the art of asbestos cement**. London: J. E. Williden Publishers, 1986.
- 10 BEZERRA, E. M.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents

on properties of cement based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, p. 555-563, 2006.

11 SAVASTANO JUNIOR, H. **Zona de transição entre fibras e pasta de cimento Portland**: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito. São Paulo, 1992. 249p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1992.

12 GRAM, H. E. Natural fibre concrete roofing. In: SWAMY, R.N., (Ed). **Natural fibre reinforced cement and concrete**. Glasgow: Blackie, 1988. p. 256-85. (Concrete Technology and Design, 5)

13 ILLSTON, J. M.; DINWOODIE, J. M.; SMITH, A. A. **Concrete, Timber and Metals**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979, 663p.

14 PEIJS, T.; BAILLIE, C. (editors). Eco-Composites: a special issue of 14 publications devoted to cellulose-based composite materials. **Composite Science and Technology**, v. 63, n. 9, 2003.

15 DUFRESNE, A. (editor). A special issue devoted to cellulose-based composites. **Composite Interfaces**, v. 12, 1-22. 2005.

16 SAVASTANO JUNIOR, H; WARDEN, P. G. (editors). Special theme issue: Natural fibre reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 517-624, 2005.

17 SABU, T.; POTHAN, L. **Cellulose Fibre Reinforced Polymer Composites**. Philadelphia: Old City Publishing, 2008.

18 COUTTS, R. S. P.; WARDEN, P. G. Sisal pulp reinforced cement mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 14, p.17-21. 1992.

19 TOLÊDO FILHO, R. D. Materiais compósitos reforçados com fibras naturais vegetais. In: MATERIAIS NÃO CONVENCIONAIS PARA CONSTRUÇÕES RURAIS 2. Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: UFPB/SBEA, 1997. p. 49-82.

20 MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber–cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1240-1251, 2006.

- 21 TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M-A.; BILBA, K.; SAVASTANO JUNIOR, H. Performance and durability of cement based composites reinforced with refined sisal pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, p. 149-156, 2007.
- 22 EL-ASHKAR, N. H.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Effect of moisture state on mechanical behavior and microstructure of pulp fiber-cement mortars. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, n. 8, p. 691-699. 2007.
- 23 ROMA JR., L. C.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JUNIOR, H. Evaluation of mechanical, physical and thermal performance of cement-based tiles reinforced with vegetable fibers. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 668-674, 2008.
- 24 MACVICAR, R.; MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J. Aging mechanism in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, p. 189-96, 1999.
- 25 CAMPBELL, M. D.; COUTTS, R. S. P. Wood fibre-reinforced cement composites. **Journal of Materials Science**, v. 15, p. 1962-1970, 1980.
- 26 COUTTS, R. S. P.; WARDEN, P. G. Effect of compaction on the properties of air-cured wood fibre reinforced cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 12, p. 151-156, 1990.
- 27 COUTTS, R. S. P.; NI, Y. Autoclaved bamboo pulp fibre reinforced cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 17, 99-106, 1995.
- 28 SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 379-384. 2000.
- 29 SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Potential of alternative fibre cements as building materials for developing areas. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 6, p. 585-592, 2003.
- 30 TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JUNIOR, H. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193-201, 2010.

31 AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, **ACI544-1R: state-of-the-art report on fiber reinforced concrete**. Detroit, 1996.

32 BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. 2nd ed. London, New York: Taylor & Francis, 2007.

33 AKKAYA, Y.; PICKA, J.; SHAH, S. P. Spatial distribution of aligned short fibers in cement composites. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 12, n. 3, 272-279, 2000.

34 AKKAYA Y.; SURENDRA P. SHAH, S. P.; ANKENMAN, B. Effect of fiber dispersion on multiple cracking of cement composites. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 127, n. 4, p. 311-316, 2001.

35 CHUNG, D. D. L. Dispersion of Short Fibers in Cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 17, n. 4, p. 379-383, 2005.

36 FAEZ, M. S.; BASSA, A. Eucalyptus fibre for fibre-cement composites. In: INTERNATIONAL INORGANIC BONDED FIBER COMPOSITES CONFERENCE 10, São Paulo, 2006, **Proceedings...** São Paulo, 2006.

37 TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Academic press, 475p., 1990.

38 RAMACHANDRAN, V. S. Concrete Science, cap. 1. In: RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Eds.). **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – principles, techniques and applications**. New Jersey: Noyes Publication; and New York: Willian Andrew Publishing, LLC, 1999, 934p.

39 ROSSETTO, H. L. **Contribuições para a ciência e engenharia dos materiais cimentícios: processamento, durabilidade e resistência mecânica**. São Carlos, 2007, 124 f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

40 NÄGELE, E. W. The transient zeta potential of hydrating cement. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 8, p. 1637-1645, 1989.

- 41 YANG, M.; NEUBAUER, C. M.; JENNINGS, H. M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, p. 1-7, 1997.
- 42 PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER, S. A.; BÖHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1385-1393, 2008.
- 43 PADE, C.; GUIMARAES, M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 9, p. 1348-1356, 2007.
- 44 ROSSETTO, H. L.; DE SOUZA, M. F.; PANDOLFELLI, V. C.. Adesão em materiais cimentícios: "in-built nanotechnology". **Cerâmica**, v. 55, p. 199-205, 2009.
- 45 JEFFREY, G. A. **An introduction to hydration bonding**. New York: Oxford. University Press. Inc. 1997.
- 46 COUTTS, R.S.P. Wood fibre reinforced cement composites. In: SWAMY, R.N. (Ed.). **Natural fibre reinforced cement and concrete**. Glasgow, Blackie, 1988. p. 208-42. (Concrete Technology and Design, 5)
- 47 SHAH, S. P. Fiber Reinforced Concrete. In: KONG, F. K.; COHEN, E.; ROLL, F. (Eds.). **Handbook of Structural Concrete**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1984.
- 48 AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: uso de fibras vegetais**. São Paulo, 1991. 204 f. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- 49 SAVASTANO JUNIOR, H.; DANTAS, F. A. Z.; AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras: correlação entre a zona de transição fibra-matriz e as propriedades mecânicas**. São Paulo: IPT/Pini, 1994. 56p. (Publicação IPT 2158 - Boletim 67)
- 50 AKERS, S. A. S.; STUDINKA, J. B. Ageing behavior of cellulose fibre cement composites in natural weathering and accelerated tests. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 2, p. 93-97, 1989.

51 TOLÊDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 2, p. 127-43, 2000.

52 JOHN, V. M.; AGOPYAN, V.; PRADO, T. A. Durability of cement composites and vegetable fibres for roofing. In: IBERO-AMERICAN SYMPOSIUM ON ROOFING FOR HOUSING 3, 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Cyted/USP, 1998. p. 51-9.

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

54 AGOPYAN, V.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 527-536, 2005.

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

56 HACHMI, M. H.; MOSLEMI, M. A. Correlation between wood–cement compatibility and wood extractives. **Forest Products Journal**, v. 39, n. 6, p. 55–58, 1989.

57 NANKO, H.; ASANO, S.; OHSAWA, J. Shrinkage behavior of pulp fibers during drying. In: TAPPI INTERNATIONAL PAPER PHYSICS CONFERENCE, 1991, Kona. **Proceedings...** Kona: 1991, p. 365-374.

58 GUSTAFSSON, J.; CIOVICA, L.; PELTONEN, J. The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Polymer**, v. 44, p. 661-670, 2003.

59 TONOLI, G. H. D.; FUENTE, E.; MONTE, C.; SAVASTANO JUNIOR, H.; ROCCO LAHR, F.A.; BLANCO, A. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre–cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 1017-1022, 2009.

60 SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Evaluation of pulps from natural fibrous material for use as reinforcement in cement product. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 19, n. 5, p. 963-978, 2004.

61 CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, v. 59, p. 102-107, 2005.

62 COUTTS, R. S. P. Autoclaved beaten wood fibre reinforced cement composites. **Composites**, v. 15, n. 2, 1984.

63 TOLÊDO FILHO, R. D.; SANJUÁN, M. A. Effect of low modulus sisal and polypropylene fibres on the free and restrained shrinkage of mortars at early age. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1597-1604. 1999.

64 MANGAT, P. S.; AZARI, M. M. Shrinkage of steel fibre reinforced cement composites. **Materiaux at construsions**, v. 21, p. 163-71, 1988.

65 BALAGURU, P. N.; SHAH, S. P. **Fiber reinforced cement composites**. New York, McGraw-Hill, 1992.

66 BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 2, p. 114-121, 2005.

67 PLUEDDEMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 272p. 1991.

68 FELIX, J. M.; GATENHOLM, P.; SCHREIBER, H. P. Controlled interactions in cellulose-polymer composites. I: effect on mechanical properties. **Polymer Composites**, v. 14, n. 6, p. 449, 1993.

69 CAZAURANG, M. M.; FRANCO, H. P.; GONZALEZ-CHI, P. I.; AGUILAR-VEGA, M. P. Physical and mechanical properties of henequen fibers. **Applied Polymer Science**, v. 43, p. 749, 1991.

70 ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 7-8, p. 1627-1639, 2007.

71 XU, Y.; CHUNG, D. D. L. Silane-treated carbon fiber for reinforcing cement. **Carbon**, v.39, p. 1995-2001, 2001.

72 BLANKENHORN, P. R.; BLANKENHORN, B. D.; SILSBEE, M. R.; DICOLA, M. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of wood fiber–cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1049-1055, 2001.

73 PEHANICH, J. L.; BLANKENHORN, P. R.; SILSBEE, M. R. Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 59-65, 2004.

74 ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUARTE, A. P.; BEN SALAH, A.; GANDINI, A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, p. 43-54, 2004.

75 ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A.; GANDINI, A. Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, p. 974-984, 2005.

76 MERKLEY, D. J.; LUO, C. **Fiber cement composite materials using sized cellulose fibers**. United States Patent 6,676,745. 2004.

77 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: cimento Portland de alta resistência inicial, especificação. Rio de Janeiro, Brazil, 1983. 5p.

78 SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **SCAN C 1:77**: Kappa Number. Stockholm, Sweden, 1977.

79 LAINE, J.; STENIUS, P.; CARLSSON, G.; STRÖM, G. Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. **Cellulose**, v. 1, n. 2, p. 145-60, 1994.

80 TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Useful method T 204 cm-97**: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta, GA, USA, 1997.

81 SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **SCAN CM 15:99**: Viscosity in cupriethylenediamine solution. Stockholm, Sweden, 1999.

82 MORFITRAC morphology fiber and shive analyzer. pulptec MFA-5000: user manual. Säfte, Sweden :BTG, Pulp & Paper Sensors AB,., 2006.

83 STATMORFI, Software to MorfiTrac. Pulpotec MFA-5000. Operation manual. **BTG Instruments** AB, Säffle, Suécia, 2007.

84 WÄTZIG, D. Most modern online fiber analysis adds value to the papermaking process. In: PROCEEDINGS OF MODELING AND SIMULATION IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 2008, Madrid. **Proceedings...** Madrid: UCM, 2008. p. 116-126.

85 TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Useful method T 248 sp-00**: Laboratory Beating of Pulp (PFI Mill Method). Atlanta, GA, USA, 2000.

86 COUTTS, R. S. P.; RIDIKAS, V. Refined wood fibre-cement products. **Appita**, v. 35, n. 5, p. 395-400, 1982.

87 TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Useful method T 227 om-99**: Freeness of pulp (Canadian standard method). Atlanta, GA, USA, 1999.

88 TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Useful method T 273 pm-95**: Wet zero-span tensile strength of pulp. Atlanta, GA, USA, 1995.

89 TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Useful method T 231 om-96**: Zero-span breaking strength of pulp (dry zero-span tensile). Atlanta, GA, USA, 1996.

90 PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Surface esterification of cellulose fibres: processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 193-201, 2008.

91 COWAN TECHNOLOGIES INC. **Z-Span 4000**: reference manual. Pulmac International. Montpelier, Vermont, USA, 2008.

92 DIGITAL Instruments: instruction manual for multimode scanning probe microscope - version 4.22, 11-29. Santa Barbara: 1996.

93 OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1741-1747, 1969.

94 BLANCO, A.; FUENTE, E.; NEGRO, C.; TIJERO, J. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 734-740, 2002.

95 NEGRO, C.; BLANCO, A.; FUENTE, E.; SÁNCHEZ, L. M.; TIJERO, J. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fibre cement composites by the Hatschek process. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 11, p. 2095-2103, 2005b.

96 NEGRO, C.; ALONSO, A.; BLANCO, A.; TIJERO, J. Breaking load and bending strength prediction in manufacture of fibre cement composites using artificial neural networks and a flocculation sensor. **Composites Part A – Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 12, p. 1617-1626, 2005c.

97 NEGRO, C.; SÁNCHEZ, L. M.; FUENTE, E.; BLANCO, A.; TIJERO, J. Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 8, p. 2522-2532, 2006.

98 BLANCO, A.; FUENTE, E.; ALONSO, A.; NEGRO, C. Optimal use of flocculants on the manufacture of fibre cement materials by the Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 158-164, 2010.

99 BLANCO, A.; FUENTE, E.; NEGRO, C.; MONTE, M. C.; TIJERO, J. Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation. **Tappi Journal**, v. 1, n. 10, 14-20, 2002b.

100 BELGACEM, M. N.; CZEREMUSZKIN, G.; SAPIEHA, S.; GANDINI, A. Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography. **Cellulose**, v. 2, p. 145-152, 1995.

101 ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 3203-3208, 2002.

102 DELVASTO, S.; BOTACHE, C. A.; ALBÁN, F.; GUTIÉRREZ, R. M.; PERDOMO, F.; SEGOVIA, F.; AMIGÓ, V. Effect of fique fiber surface chemical treatments on the physical and mechanical properties of the fiber subjected to aggressive mediums. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE MATERIAIS E TECNOLOGIA NÃO-

CONVENCIONAIS: HABITAÇÕES E INFRA-ESTRUTURA DE INTERESSE SOCIAL – Brasil Nocmat 2004. Pirassununga. **Anais...** Pirassununga: FZEA-USP, 2004. CD-ROM.

103 TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Useful method UM 256**: water retention value. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, GA, USA, 1981.

104 EUSEBIO, D. A.; CABANGON, R. J.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. The Manufacture of Wood Fibre Reinforced Cement Composites from Eucalyptus pellita and Acacia mangium Chemithermomechanical Pulp. In: PACIFIC RIM BIO-BASED COMPOSITES SYMPOSIUM 4. Philippines. **Proceedings...** Philippines: Bogor Agricultural University, 1998. p. 428-436.

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

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

107 REUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DES RECHESCHES SR LEX MATERIAUX ET LES CONSTRUCTIONS (RILEM). RILEM 49TFR: testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Materiaux et Constructions**, v. 17, n. 102, p. 441-456. 1984.

108 TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO JUNIOR, H.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; ROCCO LAHR, F. A. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, 2009.

109 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.

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

111 KUDER, K. G.; SHAH, S. P. Effects of pressure on resistance to freezing and thawing of fiber-reinforced cement board. **ACI Materials Journal**, v. 100, n. 6, p. 463-468, 2003.

112 NITA, C.; JOHN, V. M.; DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JUNIOR, H; TAKEASHI, M. S. Effect of metakaolin on the performance of PVA and cellulose fibers reinforced cement. In: ASCE ENGINEERING MECHANICS CONFERENCE 17, 2004, Newark. **Proceedings...** Newark: University of Delaware, 2004. 11p.

113 MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete**: microstructure, properties, and materials. 3rd ed.; New York: McGraw Hill, 2006; 659p.

114 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15498**: placa plana cimentícia sem amianto - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, Brazil, 2007. 26p.

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

116 BROWN, G.; DAWE, R. Effects of metal ions on oxygen delignification of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Tappi Press, p. 383-390, 1996.

117 BEGHELLO, L.; EKLUND, D. Some mechanisms that govern fiber flocculation. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 12, n. 2, p. 119-123, 1997.

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

119 SOMBOON, P.; KANG, T.; PAULAPURO, H. Disrupting the wall structure of high-freeness TMP pulp fibres and its effect on the energy required in the subsequent refining. **Pulp and Paper Canada**, v. 108, n. 10, p. 30-34, 2007.

120 SOROUSHIAN, P.; SHAH, Z.; WON, J-P. Optimization of wastepaper fiber–cement composites. **ACI Materials Journal**, v. 92, n. 1, p. 82-92, 1995.

121 SMOOK, G. A. **Handbook for Pulp & Paper Technologists**. 2nd Ed. Vancouver: Angus Wilde publications Inc. 1992, 419p.

122 BEGHELLO, L. The influence of carboxymethylation on the fibre flocculation process. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 13, n. 4, p. 269-273, 1998.

123 PAGE, D. H.; TYDEMAN, P. A. In: BOLAM, F., (Ed.). **Formation and Structure of Paper**. Tech. Sect. British Paper and Board Makers Association, London. 1962.

124 FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 1984, 613p.

125 MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of thermomechanical pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 8, p. 1646-1649, 2005.

126 ÖSTERBERG, M.; SCHMIDT, U.; JÄÄSKELÄINEN, A-S. Combining confocal Raman spectroscopy and atomic force microscopy to study wood extractives on cellulose surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects**, v. 291, n. 1-3, p. 197-201, 2006.

127 BÖRÅS, L.; GATENHOLM, P. Surface Properties of Mechanical Pulps Prepared under Various Sulfonation Conditions and Preheating Time. **Holzforschung**, v. 53, p. 429-434, 1999.

128 KOLJONEN, K.; ÖSTERBERG, M.; JOHANSSON, L-S.; STENIUS, P. Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 228, n.1-3, p. 143-158, 2003.

129 JOHANSSON, L-S. Monitoring Fibre Surfaces with XPS in Papermaking Processes. **Mikrochimica Acta**, v. 138, p. 217-223, 2002.

130 GUSTAFSSON, J. S.; HORTLING, B.; PELTONEN, J. Scanning probe microscopy and enhanced data analysis on lignin and elemental-chlorine-free or oxygen-delignified pine kraft pulp. **Colloid Polymer Science**, v. 279, p. 221-231, 2001.

131 SIMOLA, J., MALKAVAARA, P., ALEN, R.; PELTONEN, J. Scanning probe microscopy of pine and birch kraft pulp fibres, **Polymer**, v. 41, p. 2121-2126, 2000.

132 KATZ, S.; SCALLAN, A. M. Ozone and caustic soda treatments of mechanical pulp, **Tappi Journal**, v. 66, n. 1, p. 85-87, 1983.

133 KAJANTO, I.; NISKANEN, K. Dimensional stability. In: NISKANEN, K. (Ed.), **Paper Physics**. Helsinki: Fapet Oy & Tappi Press, 1998. p. 223-259. Papermaking science and technology. Book 16

134 COUTTS, R. S. P.; KIGHTLY, P. Bonding in wood fiber-cement composites. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 3355-3359, 1984.

135 MOHR, B. J., HOOD, K. L., KURTIS, K. E. Mitigation of alkali-silica expansion in pulp fiber-mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 9, p. 677-681, 2009.

136 BELGACEM, M. N., GANDINI A. Natural fibre-surface modification and characterization, In: SABU, T.; POTHAN, L. (Ed.). **Cellulose fibre reinforced polymer composites**. Philadelphia: Old City Publishing, 2008. cap. 3.

137 XU, Y.; CHUNG, D. D. L. Improving the workability and strength of silica fume concrete by using silane treated fume. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 3, p. 451-453.

138 CASTELLANO, M.; GANDINI, A.; FABBRI, P.; BELGACEM, M. N. Modification of cellulose fibres with organosilanes: under what conditions does coupling occur? **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 505-511, 2004.

139 BILBA, K.; ARSENE, M-A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. **Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing**, v. 39, 1488-1495, 2008.

140 BATIC, O. R.; MILANESI, C. A.; MAIZA, P. J.; MARFIL, S. A. Secondary ettringite formation in concrete subjected to different curing conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1407-1412, 2000.

141 MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K.E. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1531-1543, 2007.

APÊNDICE A

Valores médios e desvios-padrão de tensão no limite de proporcionalidade (LOP), no módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE), tenacidade (TE), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) dos compósitos reforçados com polpas não-branqueadas e branqueadas de Eucalipto e Pinus. Compósitos testados após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento.

Compósitos	Condição	LOP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m ²)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
Eucalipto não-branqueada	28 dias	4,5 ± 0,7	8,1 ± 1,9	6,3 ± 1,3	3,25 ± 1,29	23,6 ± 1,8	1,48 ± 0,06	35,0 ± 1,3
Eucalipto branqueada		5,5 ± 1,2	9,4 ± 2,2	7,6 ± 1,3	4,00 ± 1,26	23,8 ± 2,3	1,48 ± 0,07	35,2 ± 1,7
Pinus não-branqueada		4,8 ± 0,7	9,5 ± 1,4	8,6 ± 1,3	4,70 ± 0,57	22,7 ± 1,4	1,48 ± 0,05	33,5 ± 1,0
Pinus branqueada		5,7 ± 1,4	9,4 ± 1,4	10,0 ± 0,5	3,47 ± 1,09	21,1 ± 1,2	1,57 ± 0,04	33,0 ± 1,2
Eucalipto não-branqueada	200 ciclos	6,8 ± 1,6	13,0 ± 2,9	11,3 ± 1,7	2,98 ± 1,29	21,5 ± 2,2	32,9 ± 1,9	1,53 ± 0,07
Eucalipto branqueada		5,7 ± 1,1	7,8 ± 1,5	9,1 ± 1,7	1,19 ± 0,02	23,2 ± 2,9	34,1 ± 2,6	1,48 ± 0,08
Pinus não-branqueada		6,5 ± 0,9	7,3 ± 1,3	12,8 ± 1,1	0,34 ± 0,08	19,9 ± 0,8	31,1 ± 0,7	1,56 ± 0,03
Pinus branqueada		5,5 ± 0,8	6,4 ± 0,7	14,5 ± 3,1	0,27 ± 0,12	21,1 ± 1,3	33,4 ± 1,3	1,59 ± 0,03

APÊNDICE B

Valores médios e desvios-padrão de limite de proporcionalidade (LOP), módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE), tenacidade (TE), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) dos compósitos reforçados com polpas não-branqueadas refinadas e não-refinadas de Eucalipto. Compósitos testados após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento.

	Condição	LOP (MPa)	MOP (MPa)	MOE (GPa)	TE (kJ/m ²)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
Eucalipto não-branqueada refinada	28 dias	6,91 ± 1,19	11,28 ± 1,49	7,1 ± 1,1	4,44 ± 0,76	23,7 ± 0,9	35,8 ± 0,8	1,51 ± 0,02
Eucalipto não-branqueada não refinada		4,00 ± 0,82	8,20 ± 1,01	6,5 ± 0,8	4,04 ± 0,54	25,9 ± 1,5	37,3 ± 1,1	1,44 ± 0,04
Eucalipto não-branqueada refinada	200 ciclos	9,40 ± 0,48	11,60 ± 1,37	13,7 ± 0,4	0,77 ± 0,27	21,1 ± 1,6	33,4 ± 1,8	1,58 ± 0,04
Eucalipto não-branqueada não refinada		6,39 ± 0,73	13,53 ± 1,54	11,5 ± 1,7	4,92 ± 1,11	24,1 ± 2,4	35,7 ± 2,3	1,49 ± 0,06

APÊNDICE C

Valores médios e desvios-padrão de limite de proporcionalidade (LOP), módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE), tenacidade (TE), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) dos compósitos não-autoclavados e autoclavados, reforçados com polpas branqueadas de Eucalipto. Compósitos testados após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento.

Compósitos	Condição	LOP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	TE (kJ/m ²)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
Eucalipto branqueada	28 dias	5,5 ± 1,2	9,4 ± 2,2	7,6 ± 1,3	4,00 ± 1,26	23,8 ± 2,3	1,48 ± 0,07	35,2 ± 1,7
Eucalipto branqueada (autoclavados)		6,2 ± 0,6	8,7 ± 1,0	7,7 ± 0,4	2,66 ± 0,72	25,7 ± 1,3	1,43 ± 0,04	36,7 ± 0,9
Eucalipto branqueada	200 ciclos	5,7 ± 1,1	7,8 ± 1,5	9,1 ± 1,7	1,19 ± 0,02	23,2 ± 2,9	34,1 ± 2,6	1,48 ± 0,08
Eucalipto branqueada (autoclavados)		5,6 ± 0,8	8,0 ± 1,5	7,5 ± 1,6	1,55 ± 0,22	25,6 ± 2,1	36,4 ± 1,7	1,42 ± 0,05

APÊNDICE D

Valores médios e desvios-padrão de tensão no limite de proporcionalidade (LOP), do módulo de ruptura (MOR), do módulo de elasticidade (MOE), de tenacidade (TE), de absorção de água (AA), de porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) de compósitos reforçados com polpas não-branqueadas de Eucalipto (não-refinada, CSF mL) e Pinus (refinada, CSF mL) em conjunto com fibras sintéticas de polipropileno (0,5% ou 1,0% de PP). Compósitos testados após 28 dias de cura e após 100 ciclos de envelhecimento.

	Condição	LOP (MPa)	MOP (MPa)	MOE (GPa)	TE (kJ/m ²)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
Eucalipto não-branqueada + 1,0% PP	28 dias	4,61 ± 0,49	7,06 ± 0,46	6,5 ± 0,8	3,63 ± 0,35	30,7 ± 1,1	43,0 ± 0,7	1,40 ± 0,03
Eucalipto não-branqueada + 0,5% PP		4,51 ± 0,76	7,48 ± 1,33	7,7 ± 0,7	3,84 ± 0,85	31,8 ± 1,0	46,1 ± 4,9	1,45 ± 0,11
Pinus não-branqueada + 1,0% PP		4,11 ± 0,67	6,71 ± 1,61	7,4 ± 0,7	3,21 ± 0,55	27,4 ± 0,8	40,7 ± 0,7	1,48 ± 0,02
Pinus não-branqueada + 0,5% PP		4,73 ± 0,26	7,25 ± 1,42	8,2 ± 0,8	3,26 ± 0,60	26,1 ± 1,0	39,7 ± 0,9	1,52 ± 0,02
Eucalipto não-branqueada + 1,0% PP	100 ciclos	5,76 ± 1,68	9,05 ± 0,94	10,7 ± 2,5	3,88 ± 0,96	25,1 ± 0,4	36,3 ± 0,4	1,45 ± 0,01
Eucalipto não-branqueada + 0,5% PP		3,70 ± 0,38	8,71 ± 1,86	12,4 ± 4,3	3,22 ± 1,33	24,7 ± 1,3	36,1 ± 0,9	1,46 ± 0,04
Pinus não-branqueada + 1,0% PP		5,75 ± 0,83	8,73 ± 1,54	11,9 ± 2,3	3,50 ± 1,08	22,5 ± 0,5	34,2 ± 0,1	1,52 ± 0,01
Pinus não-branqueada + 0,5% PP		4,48 ± 2,17	6,95 ± 0,69	16,5 ± 4,4	1,25 ± 0,19	20,8 ± 0,6	32,6 ± 0,6	1,57 ± 0,02

APÊNDICE E

Valores médios e desvios-padrão de tensão no limite de proporcionalidade (LOP), do módulo de ruptura (MOR), do módulo de elasticidade (MOE), de tenacidade (TE), de absorção de água (AA), de porosidade aparente (PA) e de densidade aparente (DA) de compósitos reforçados com polpas não-modificadas e modificadas com MPTS e APTS. Compósitos testados após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento.

	Condição	LOP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	TE (kJ/m ²)	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)
Não-modificada		6,9 ± 1,1	9,9 ± 1,4	13,3 ± 1,2	0,86 ± 0,25	16,4 ± 0,9	29,0 ± 1,0	1,77 ± 0,04
MPTS	28 dias	6,5 ± 1,0	10,7 ± 1,3	16,3 ± 1,7	0,83 ± 0,46	17,7 ± 1,3	30,8 ± 1,5	1,75 ± 0,04
APTS		7,8 ± 1,3	12,1 ± 1,4	16,3 ± 2,5	0,82 ± 0,29	16,7 ± 0,8	29,9 ± 1,0	1,79 ± 0,03
Não-modificada		6,3 ± 0,9	7,5 ± 0,5	17,7 ± 1,1	0,13 ± 0,07	15,2 ± 1,2	26,5 ± 1,9	1,75 ± 0,03
MPTS	200 ciclos	7,2 ± 0,9	8,0 ± 1,0	18,6 ± 4,6	0,30 ± 0,12	16,2 ± 1,7	27,9 ± 2,4	1,72 ± 0,08
APTS		6,9 ± 1,7	8,3 ± 1,0	18,4 ± 3,8	0,13 ± 0,07	13,5 ± 0,5	24,6 ± 0,7	1,83 ± 0,03