

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

WELLES JÚNIOR DE OLIVEIRA

O efeito da celulose microfibrilada no fibrocimento

São Paulo
2022

WELLES JÚNIOR DE OLIVEIRA

O efeito da celulose microfibrilada no fibrocimento

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia de
Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

São Paulo

2022

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.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Oliveira, Welles Júnior de
O efeito da celulose microfibrilada no fibrocimento / W. J. Oliveira --
versão corr. -- São Paulo, 2022.
105 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Fibrocimento 2.Celulose 3.Celulose microfibrilada I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

OLIVEIRA, Welles Júnior de

Título: O efeito da celulose microfibrilada no fibrocimento

Dissertação apresenta à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 08/12/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: aprovado

Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias

Instituição: Universidade Federal da Bahia

Julgamento: aprovado

Prof. Dr. Christian Gauss

Instituição: University of Waikato

Julgamento: aprovado

Dedico esta dissertação ao meu pai, que cursou até a terceira série do Ensino Fundamental, e a minha mãe, formada no Ensino Fundamental.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, João Batista de Oliveira e Marcia Fonseca Tiago Oliveira, por sempre acreditar e incentivar a minha formação.

Agradeço à prof. Dra. Leila Motta pelo carinho e orientação durante o curso de graduação em Engenharia Civil na Universidade Federal de Uberlândia.

Agradeço ao prof. Dr. Vanderley John pelas oportunidades e orientação no mestrado.

Agradeço ao pesquisador Dr. Fábio Cardoso e ao aluno de doutorado Ms. Pedro Abraão pela contribuição neste projeto.

Agradeço à Tecn. Beatriz Silva e à Ms. Daniele Pessutto pela amizade e contribuição nos ensaios laboratoriais.

Agradeço ao prof. Dr. Holmer Savastano e ao Eng. Zaqueu pelas orientações e suporte em procedimentos experimentais de pesquisa no Laboratório de Construções Rurais e Ambiente FZEA- USP.

Agradeço à Dra. Liz Zanchetta pelas imagens de microscopia óptica e imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço aos técnicos Mario Takeashi, Jéssica Bragatti e Renata Montes pelo suporte laboratorial.

Agradeço à empresa Suzano pelo financiamento do projeto e pelo fornecimento das fibras de celulose microfibriladas.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo (FUSP) pela bolsa de mestrado e financiamento do projeto.

RESUMO

Oliveira, Welles Júnior de. **O efeito da celulose microfibrilada no fibrocimento**. 2022. 105 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Esta dissertação teve por objetivo principal avaliar o efeito da incorporação de celulose microfibrilada (MFC) nas propriedades de placas de fibrocimento reforçadas com fibras de PVA. Para isso, foram estudadas as propriedades reológicas, no estado fresco, e propriedades físicas, mecânicas e microestrutura, no estado endurecido. Por conseguinte, a incorporação de celulose microfibrilada em suspensões cimentícias resultou no retardo da hidratação do cimento. O fibrocimento com polpa refinada e floculante (PR_f), apresentou menor fluidez, no estado fresco, e atenuação das propriedades físicas e mecânicas em razão da microestrutura pouco coesa formada, no estado endurecido. O fibrocimento com substituição parcial de polpa celulósica por celulose microfibrilada (PR_mfcA) possuiu melhor capacidade de conformação no processo de prensagem, o que resultou em uma microestrutura mais coesa, melhorando as propriedades físicas e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Fibrocimento. Celulose. Celulose microfibrilada.

ABSTRACT

Oliveira, Welles Júnior de. **The effect of microfibrillated cellulose on fiber cement**. 2022. 105 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

This dissertation had as main objective to evaluate the incorporation of microfibrillated cellulose (MFC) in the properties of fiber cement reinforced with PVA fibers. For this, were analyzed in fiber cements, rheological properties, in the fresh state, and physical, mechanical properties and microstructure, in the hardened state. Therefore, the incorporation of microfibrillated cellulose in cementitious suspensions resulted in a delay in the hydration of the cement. Fiber cement with refined pulp and flocculant (PR_f) showed lower flowability in the fresh state and attenuation of physical and mechanical properties due to the poorly cohesive microstructure formed in the hardened state. Fiber cement with partial replacement of cellulosic pulp by microfibrillated cellulose (PR_mfcA) had better conformation capacity in the pressing process, resulting in a more cohesive microstructure, improving physical properties and, consequently, mechanical properties.

Keywords: Fiber cement. Cellulose. Microfibrillated cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Venda de fibrocimento pela empresa Eternit entre os anos de 2011 e 2019.....	20
Figura 2 – Produtos comerciais de fibrocimento: (a) placas planas; (b,c) telhas onduladas; (d,e,f) cumeeiras; (g) calha.....	21
Figura 3 – Esquema simplificado de produção de fibrocimento em máquina Hatschek, em destaque a etapa de preparo das fibras.....	22
Figura 4 – Curva tensão × deformação e energia complementar (área sombreada) (a) e análise de fissuração por baixa energia complementar, onde as fibras deslizam para fora ou rompem na seção da fenda média (b) e alta energia complementar, onde as fibras permanecem intactas à medida que a fissura se propaga sob uma tensão constante	26
Figura 5 – Comportamento mecânico por flexão em materiais cimentícios	27
Figura 6 – Curvas de tensão versus flecha específica de fibrocimentos reforçados com fibras de polivinil-álcool (PVA), polipropileno (PP) e amianto.....	27
Figura 7 – Estrutura de uma fibrila de celulose.....	28
Figura 8 – Micrografias de celuloses microfibriladas ilustrando (a) a sua elevada área de superfície específica e (b) o diâmetro das fibras em escala nanométrica.....	30
Figura 9 – Quantidade de artigos indexados na plataforma SCOPUS e patentes registradas no Google Patents contendo o termo “nanocelulose” entre os anos de 2006 e 2009.....	31
Figura 10 – Diagrama bibliográfico sobre nanocelulose.....	31
Figura 11 – Estrutura hierárquica das fibras de madeira e características das fibrilas de celulose. Observe as ricas ligações de hidrogênio intercadeias entre as cadeias moleculares de celulose vizinhas.....	35
Figura 12 – Mecanismo previsto de endurecimento em nível molecular de nanopapel de celulose. A falha envolve uma cascata de eventos de formação, quebra e reformação de ligações de hidrogênio, que dissipam uma quantidade significativa de energia, levando a uma resistência à fratura muito aprimorada	35
Figura 13 – Curvas de perda de massa (a) e derivadas de perda de massa (b) do ensaio de termogravimetria do cimento (a) e fíler calcário (b)	38

Figura 14 – Fibras de PVA aglomeradas (a), dispositivo de dispersão do PVA com entrada para jato de ar comprimido e tela de 75 μm (b) e fibras de PVA dispersas (c)	39
Figura 15 – Micrografia óptica de fibras de PVA.....	39
Figura 16 – Dispersão da polpa celulósica de eucalipto: (a) tanque de dispersão; (b) folhas de celulose rasgadas antes da dispersão; (c) polpa celulósica durante a dispersão	40
Figura 17 – Esquema do sistema para refino da celulose com detalhe do disco	41
Figura 18 – Fragmentos de folhas de celulose de eucalipto (a) antes e (b) depois do processo desagregação em liquidificador	41
Figura 19 – Curvas de perda de massa e derivadas de perda de massa do ensaio de termogravimetria das polpas celulósicas refinadas pinus (a) e eucalipto (b).....	42
Figura 20 – Micrografia óptica de uma fibra de celulose de pinus.....	43
Figura 21 – Micrografia óptica de uma fibra de eucalipto.....	43
Figura 22 – Micrografia óptica de uma suspensão de polpa de celulósica (pinus e eucalipto) dispersa.....	44
Figura 23 – Micrografia óptica de fibras de celulose desintegrada no liquidificador.....	44
Figura 24 – Curvas de perda de massa e derivadas de perda de massa do ensaio de termogravimetria das celulosas microfibriladas	46
Figura 25 – Grau de drenabilidade das celulosas microfibriladas	47
Figura 26 – Micrografias óptica de celulose microfibrilada MFCA.....	48
Figura 27 – Micrografia eletrônica de varredura de celulose microfibrilada MFC A	49
Figura 28 – Calorimetria isotérmica de pastas cimentícias: adição da pasta cimentícia na ampola (a), vedação da ampola (b) e locação da ampola dentro do equipamento (c).....	51
Figura 29 – Misturador de baixa energia, misturador de alta energia, misturador planetário e bomba de recirculação	53
Figura 30 – Aparato para filtragem da suspensão de fibrocimento e tamis com abertura de 0,4 mm	53
Figura 31 – Aparato de moldagem de fibrocimentos (a) com aplicação de vácuo, (b) retirada do soquete plástico, (c) adensamento com soquete metálico, (d) acabamento, (e) retirada da caixa superior e tamis e (f) sobreposição de três camadas para formar a placa de fibrocimento.....	54

Figura 32 – Sistema de moldagem de fibrocimento com aparato de filtragem por tamis, sucção à vácuo por bomba e central de vácuo e caixa d'água para resfriamento da bomba	55
Figura 33 – Ensaio de flexão em quatro pontos no corpo de prova de fibrocimento	56
Figura 34 – Squeeze-flow em placa de fibrocimento fresca	58
Figura 35 – Suporte com as amostras PR_f e PR_mfcA acopladas no MEV	59
Figura 36 – Fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) de suspensões cimentícias com diferentes teores de floculante e relação água cimento 0,48	61
Figura 37 – Fluxo de calor máximo por grama de cimento (a) e tempo de início de pega (b) em suspensões cimentícias com relação água/cimento 0,48 com diferentes teores de floculante .	62
Figura 38 – Fluxo de calor nas primeiras 36 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) MFC A, (b) MFC B e (c) MFC H nos teores de 1, 1,5 e 2%	63
Figura 39 – Calor acumulado nas primeiras 72 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) MFC A, (b) MFC B e (c) MFC H nos teores de 1, 1,5 e 2%	64
Figura 40 – Fluxo de calor nas primeiras 36 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) 1%, (b) 1,5% e (c) 2% de celuloses microfibriladas	65
Figura 41 – Calor acumulado nas primeiras 72 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) 1%, (b) 1,5% e (c) 2% de celuloses microfibriladas	65
Figura 42 – Cinética de hidratação de suspensões cimentícias: (a) taxa de reação no período de aceleração, (b) máximo calor, (c) calor acumulado após 72 h e (d) tempo de início de pega..	66
Figura 43 – Espessura dos corpos de prova das formulações de fibrocimento	68
Figura 44 – Porosidade dos corpos de prova das formulações de fibrocimento	69
Figura 45 – Densidade aparente dos corpos de prova das formulações de fibrocimento.....	70
Figura 46 – Absorção de água dos corpos de prova das formulações de fibrocimento	70
Figura 47 – Curvas tensão × flecha do ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento.....	71
Figura 48 – Limite de proporcionalidade em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento.....	73
Figura 49 – Módulo de elasticidade em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento.....	73

Figura 50 – Módulo de ruptura em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento	75
Figura 51 – Tenacidade em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento	76
Figura 52 – Vista superior de placas de fibrocimento (a) PR_f e (b) PR_mfcA, no estado fresco, após ensaio de squeeze-flow nas velocidades de 0,1 mm/s e 5 mm/s	77
Figura 53 – Comportamento reológico das placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA na velocidade de 0,1 mm/s.....	78
Figura 54 – Comportamento reológico das placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA na velocidade de 5 mm/s.....	78
Figura 55 – Deslocamento máximo em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s	79
Figura 56 – Carga medida para deslocamento de 1 mm em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s	79
Figura 57 – Carga medida para deslocamento de 2 mm em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s	80
Figura 58 – Carga medida para deslocamento de 3 mm em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s	80
Figura 59 – Imagens de (a) elétrons retroespalhados e (b) secundária de elétrons retroespalhados de fibrocimento PR_mfcA. Largura das imagens: 110,6 μm	81
Figura 60 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) de duas seções transversais de fibrocimento PR_f. Largura das imagens: 20 mm	82
Figura 61 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) de duas seções transversais de fibrocimento PR_mfcA. Larguras das imagens: 20 mm.....	82
Figura 62 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento (a,b) PR_F e (c,d) PR_mfcA. Largura das imagens: 2,21 mm	83
Figura 63 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) da seção transversal de fibrocimento PR_f com alguns detalhes ao longo da sua espessura. Largura das imagens: (a) 2,21 mm; (b,c,d) 553 μm ; (e) 276 μm	85

Figura 64 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) da seção transversal de fibrocimento PR_mfcA com alguns detalhes ao longo da sua espessura. Largura das imagens: (a) 2,21 mm; (b,c,d) 553 μm ; (e) 276 μm	86
Figura 65 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 553 μm	88
Figura 66 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm	89
Figura 67 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 55,3 μm	90
Figura 68 – Mapas composicionais por EDS para Si, Ca, Mg, Al e C dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita sobrepostos às imagens de elétrons retroespalhados. Largura das imagens: 276 μm	92
Figura 69 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita correspondentes aos mapas químicos composicionais. Largura das imagens: 276 μm	99
Figura 70 – Mapas composicionais por EDS para Si, Ca, Mg, Al e C dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm	100
Figura 71 – Mapas composicionais por EDS, para o elemento magnésio, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm	101
Figura 72 – Mapas composicionais por EDS, para o elemento alumínio, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm	102
Figura 73 – Mapas composicionais por EDS, para o elemento cálcio, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm	103
Figura 74 – Mapas composicionais por EDS, para o elemento carbono, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas do cimento e do fíler calcário	36
Tabela 2 – Composição química do cimento determinada por fluorescência de raios X	37
Tabela 3 – Fases minerais do cimento calculadas por Bogue	37
Tabela 4 – Fases mineralógicas do cimento detectadas por difração de raios X	37
Tabela 5 – Compostos identificados no cimento e fíler calcário por análise termogravimétrica	38
Tabela 6 – Descrição industrial das suspensões de celulose microfibrilada.....	45
Tabela 7 – Composições dos fibrocimentos em proporção de massa de sólidos (%).....	52

LISTA DE SIGLAS

CH	hidróxido de cálcio
CICS	Centro de Inovação em Construção Sustentável
CSH	silicato de cálcio hidratado
EDS	espectrometria por energia dispersiva
LOP	limite de proporcionalidade
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEVT	microscopia eletrônica de varredura por transmissão
MO	microscopia óptica
MOR	módulo de ruptura
PVA	acetato de poli (vinil álcool)
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVO.....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	FIBROCIMENTO HATSCHEK	20
2.1.1	<i>Processo produtivo do fibrocimento.....</i>	<i>21</i>
2.1.2	<i>Floculante em fibrocimento.....</i>	<i>23</i>
2.1.3	<i>Propriedades mecânicas dos fibrocimentos.....</i>	<i>25</i>
2.2	FIBRAS VEGETAIS	28
2.2.1	<i>Celulose microfibrilada.....</i>	<i>29</i>
2.2.2	<i>Celulose microfibrilada em compósitos.....</i>	<i>32</i>
3	MATERIAIS: CARACTERIZAÇÃO E PREPARO	36
3.1	CIMENTO E FÍLER	36
3.1.1	<i>Caracterização física</i>	<i>36</i>
3.1.2	<i>Caracterização química e mineralógica</i>	<i>37</i>
3.2	FIBRAS DE PVA.....	38
3.2.1	<i>Dispersão das fibras de PVA.....</i>	<i>38</i>
3.2.2	<i>Microscopia óptica das fibras de PVA</i>	<i>39</i>
3.3	POLPAS CELULÓSICAS.....	40
3.3.1	<i>Refino das polpas celulósicas</i>	<i>40</i>
3.3.2	<i>Grau de drenabilidade das polpas celulósicas.....</i>	<i>42</i>
3.3.3	<i>Termogravimetria das polpas celulósicas</i>	<i>42</i>
3.3.4	<i>Microscopia óptica das polpas celulósicas</i>	<i>43</i>
3.4	CELULOSES MICROFIBRILADAS	45
3.4.1	<i>Termogravimetria das celulosas microfibriladas.....</i>	<i>45</i>
3.4.2	<i>Grau de drenabilidade das MFC's</i>	<i>47</i>
3.4.3	<i>Microscopia óptica das celulosas microfibriladas</i>	<i>48</i>
3.4.4	<i>MEV das celulosas microfibriladas</i>	<i>49</i>
4	MÉTODOS DE ENSAIO	50
4.1	CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO EM SUSPENSÕES CIMENTÍCIAS	50
4.2	PRODUÇÃO DOS FIBROCIMENTOS.....	51
4.2.1	<i>Formulações.....</i>	<i>52</i>
4.2.2	<i>Mistura dos materiais</i>	<i>52</i>

4.2.3	<i>Filtragem</i>	53
4.2.4	<i>Prensagem</i>	55
4.2.5	<i>Cura térmica</i>	55
4.2.6	<i>Corte</i>	55
4.3	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FIBROCIMENTOS	56
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FIBROCIMENTOS	56
4.5	REOLOGIA DOS FIBROCIMENTOS	57
4.6	MICROESTRUTURA DOS FIBROCIMENTOS	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO EM SUSPENSÕES CIMENTÍCIAS	61
5.1.1	<i>Efeito do floculante</i>	61
5.1.2	<i>Efeito da celulose microfibrilada</i>	62
5.2	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FIBROCIMENTOS	68
5.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FIBROCIMENTOS	71
5.4	REOLOGIA DOS FIBROCIMENTOS	77
5.5	MICROESTRUTURA DOS FIBROCIMENTOS	81
6	CONCLUSÕES	93
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A – MICROSCOPIA DOS FIBROCIMENTOS PR_F E PR_MFCA	99
	ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES DO FABRICANTE SOBRE AS FIBRAS DE PVA 105	

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios apresentam comportamento mecânico frágil, resultado da limitada capacidade de deformar plasticamente. Nesse sentido, a celulose microfibrilada mostra-se como alternativa de reforço de materiais cimentícios devido às suas propriedades físicas e mecânicas (FONSECA *et al.*, 2016, 2019; HISSEINE; TAGNIT-HAMOU, 2020b; SIRÓ; PLACKETT, 2010a). A celulose microfibrilada é um material de ampla disponibilidade, baixo custo, obtido de fonte renovável e atóxico.

As celulosas microfibriladas (MFC) são fibrilas de celulose com partes amorfas e cristalinas produzidas por desintegração mecânica. As MFC's possuem dimensão transversal de 5 a 100 nm, comprimento longitudinal superior a 1 μm , área superficial específica de cerca de 257 - 263 m^2/g e razão de aspecto de 100-150 (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016a; SIRÓ; PLACKETT, 2010a). A produção de celulose microfibrilada depende principalmente da homogeneização na etapa de desfibrilação, na qual ocorre em condições de alta pressão, alta velocidade e alto cisalhamento (KIAN *et al.*, 2019a). Ademais, dependendo da matéria-prima e do grau de processamento, podem ser aplicados tratamentos químicos e enzimáticos antes da desfibrilação mecânica, o que reduz a energia necessária para a microfibrilação (SIRÓ; PLACKETT, 2010a)

No contexto dos materiais cimentícios, o fibrocimento é uma interessante opção para o setor da construção civil, principalmente em construções de interesse social, devido ao seu baixo custo, leveza, fácil manuseio e diversidade de aplicação. Placas de fibrocimento para vedação em sistemas *steel frame* e telhas onduladas de fibrocimento para coberturas são amplamente utilizadas em edifícios residenciais, comerciais e industriais.

O fibrocimento é um compósito formado por uma matriz cimentícia reforçada com fibras minerais, vegetais, sintéticas ou pela combinação destas. As fibras como reforço em placas cimentícias são responsáveis por aumentar a resistência à tração, proporcionar maior resistência ao impacto, maior absorção de energia e reduzir/ impedir a propagação de fissuras (ALMEIDA *et al.*, 2010; SOUZA, 2013). A utilização de fibras macro, micro e nanométrica, atua como reforço em escalas correspondentes as suas dimensões (DA COSTA CORREIA *et al.*, 2018).

1.1 Objetivo

Este trabalho teve por objetivo principal avaliar o efeito da incorporação de celulose microfibrilada (MFC) nas propriedades de placas de fibrocimento reforçadas com fibras de PVA.

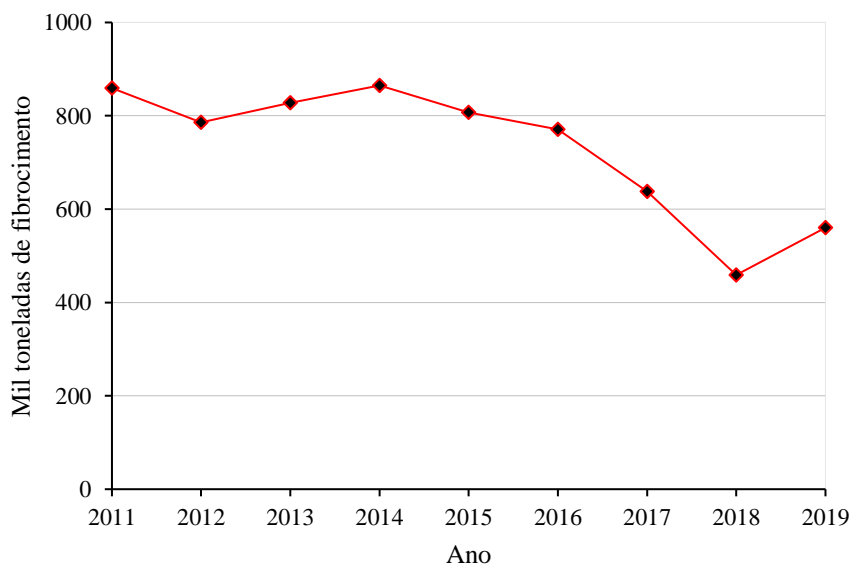
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O fibrocimento

O fibrocimento é um material de construção civil formado por uma matriz cimentícia reforçada com fibras. O amianto foi a primeira fibra natural a ser utilizada como reforço nos compósitos cimentícios (OLIVEIRA, 2010), por ser um mineral fibroso com composição silicosa e possuir alta afinidade em matrizes cimentícias. Entretanto, o processo de mineração e manuseio deste material é prejudicial à saúde, o que fez que sua comercialização fosse proibida em vários países, incluindo o Brasil, que banuiu o uso de amianto em 2017.

A empresa Brasilit do grupo Saint-Gobain produziu no Brasil, entre os anos de 2002 e 2006, cerca de 1,6 milhão de toneladas de produtos cimentícios sem amianto, o que representa cerca de 200 milhões de metros quadrados de material de cobertura (IKAI et al., 2010). No ano de 2014 a empresa Eternit era responsável por 32% do mercado de fibrocimento brasileiro (ETERNIT, 2014) (Figura 1). Em seguida, o ano de 2015 foi marcado pela crise econômica no Brasil, aumento da taxa de desemprego e inflação, entre outros fatores que levou a redução das vendas de materiais de construção civil (ETERNIT, 2015). Ao longo do ano de 2018, a Eternit deixou de utilizar o amianto como matéria-prima na produção de fibrocimento, adaptando as suas fábricas para a produção exclusivamente com a adição de fibras sintéticas (ETERNIT, 2018).

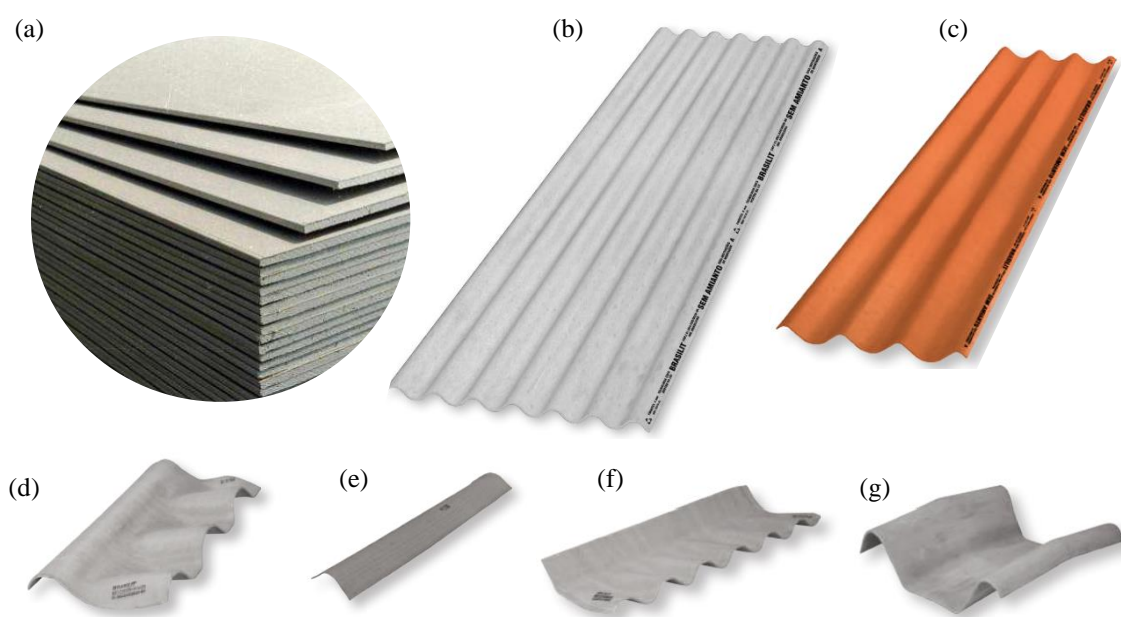
Figura 1 – Venda de fibrocimento pela empresa Eternit entre os anos de 2011 e 2019



Fonte: Adaptado (ETERNIT, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019)

A diversidade de produtos de fibrocimento disponíveis no mercado de construção civil é um atrativo deste material (Figura 2). Placas de fibrocimento podem ser utilizadas em paredes de vedação em sistemas construtivos *steel frame*. Esse sistema consiste na fixação de placas em perfis leves de aço, possibilitando praticidade e otimização da construção. Telhas onduladas de fibrocimento são amplamente usadas em coberturas de edifícios residenciais, comerciais e industriais, por serem materiais leves e de baixo custo, o que possibilita menores esforços na estrutura do telhado.

Figura 2 – Produtos de fibrocimento: (a) placas planas; (b,c) telhas onduladas; (d,e,f) cumeeiras; (g) calha



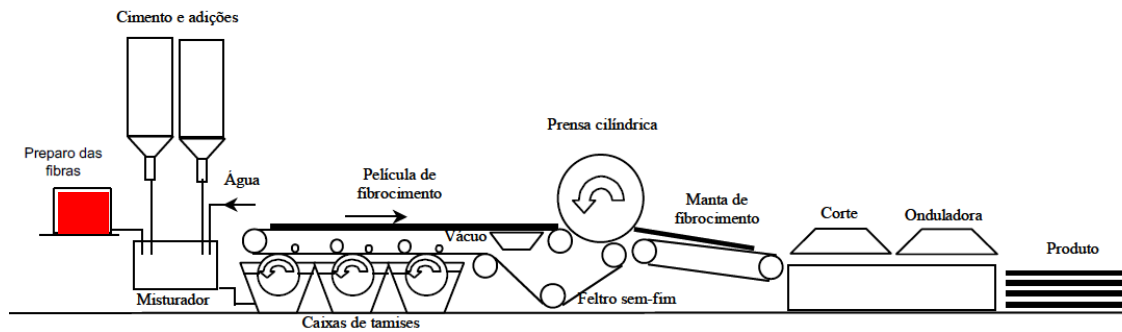
Fonte: Adaptado (BRASILIT, 2016; IMBRALIT, 2020)

2.1.1 Processo produtivo do fibrocimento

O processo de produção de fibrocimento mais utilizado é o método Hatschek, patenteado por Ludwig Hatschek em 1900 (OLIVEIRA, 2010). Neste processo, as placas são formadas através da sobreposição de monocamadas filtradas em caixas de tamises e prensadas em prensa cilíndrica (Figura 3).

As etapas de produção de placas de fibrocimento são: dispersão das fibras; mistura da suspensão; filtração da suspensão através do tamis para formação da monocamada; compactação e sobreposição das monocamadas; compactação da manta fresca; conformação; cura. Neste contexto, a celulose microfibrilada entraria, no processo produtivo, na etapa de preparo das fibras, junto com as polpas celulósicas refinadas e fibras sintéticas, previamente dispersas.

Figura 3 – Esquema simplificado de produção de fibrocimento em máquina Hatschek, em destaque a etapa de preparo das fibras



Fonte: (DIAS, 2011).

A dispersão adequada das fibras na matriz é necessária para obter o desempenho necessário ao fibrocimento, fator condicionante para o processo de fabricação pelo método Hatschek (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). As fibras devem ter a função de reter finos durante a filtração, e não podem sedimentar ou aglomerar em suspensão cimentícia (SOUZA, 2013).

Nas últimas décadas houve uma tendência de substituição do amianto por fibras sintéticas como fibras de polipropileno (PP) e poli álcool vinílico (PVA). As fibras de PVA apresentava alto custo de produção e problemas de disponibilidade o que acarretou o desenvolvimento de uma fibra local de PP, com alta tenacidade, melhor interface de atrito, melhor dispersão e afinidade com a matriz de cimento Portland (IKAI et al., 2010). Segundo a análise do ciclo de vida, a substituição do amianto por fibra de polipropileno em telhas de fibrocimento tem a vantagem de diminuir os impactos ambientais negativos, sobretudo perante as categorias de riscos à saúde (MARQUES; GOMES; KERN, 2016).

O cimento Portland é a matéria-prima usada em maior proporção na produção de fibrocimento. A polpa celulósica tem função fundamental na deposição da camada de material sólido sobre o feltro e propriedades do componente cimentício produzido, como: influência nas características de filtração e retenção de partículas no processo; deformabilidade do material fresco para a etapa de conformação; retenção de água para hidratação do cimento; reforço mecânico e redução da rigidez da matriz cimentícia (SOUZA, 2013).

A principal causa de problemas na produção industrial pelo método Hatschek está ligada à retenção de partículas de cimento nos tamises (KUNITZ, 2017). Os flocculantes químicos adicionados não conseguem aglutinar todos os materiais sólidos, o que acarreta à perda de materiais nos tamises, especialmente as partículas mais finas.

O ciclo de água no processo de fabricação do fibrocimento é fechado, ou seja, a água excedente no processo de filtração e compactação retorna para o misturador, entretanto retorna com concentrações residuais de floclulantes. Isso altera continuamente a proporção dos insumos, bem como o empacotamento das partículas e, conseqüentemente, o desempenho no estado fresco e endurecido (SOUZA, 2013).

2.1.2 Floclulante em fibrocimento

No processo Hatschek a água tem função de transporte dos insumos do fibrocimento, além de contribuir para a hidratação do cimento Portland. As matérias-primas são misturadas em água, formando uma suspensão de sólidos bem diluída, facilitando o processo de bombeamento na máquina de produção (COOKE, 2002). No Brasil, em máquinas Hatschek, o circuito de água é fechado. Desta forma, na presença das matérias-primas como o cimento e o fíler calcário, a água do circuito fica saturada de íons OH^- , apresentando índice de pH maior que 12 (KUNITZ, 2017).

Os floclulantes são macromoléculas poliméricas hidrossolúveis que são amplamente utilizados na indústria de fibrocimento, devido à alta eficiência de agregação de partículas de pequenas dimensões (NEGRO et al., 2005a; OWEN; FAWELL; SWIFT, 2007). A classificação dos floclulantes pode ser feita quanto à natureza (sintéticos ou naturais), quanto à carga (catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros), quanto à hidrofobicidade, massa molar e estrutura (RODRIGUES, 2010).

A suspensão de fibrocimento diluída em água é saturada de hidróxido de cálcio, composto de íons Ca^{+2} e OH^- , modificados pelos íons cátions Na^+ , K^+ e ânions SO_4^{-2} . As matérias-primas do fibrocimento desenvolvem, predominantemente, uma carga positiva ou um potencial zeta positivo em função das características da água do processo de mistura (COOKE et al., 2010). Desta forma, floclulantes aniônicos tendem a ser mais eficientes na formulação de fibrocimentos (KUNITZ, 2017).

As principais funções do floclulante no processo de produção de fibrocimento através de máquinas Hatschek são: retenção de sólidos nas caixas de tamis e precipitação nos cones de decantação (WINTER et al., 2012). Maximizar a retenção de sólidos nas caixas de tamises possibilita a formação de uma monocamada com maior espessura, o que aumenta a eficiência da utilização da matéria-prima e diminui o tempo para a produção da placa cimentícia (KUNITZ, 2017). Ademais, acelerar o retorno dos sólidos que passam pela tela do tamis reduz a chance de que as partículas percam a sua reatividade (KUNITZ, 2017).

O processo de floculação envolve as etapas de mistura entre o polímero e as partículas, adsorção das moléculas do polímero sobre a superfície das partículas, reconformação das moléculas do polímero sobre a superfície das partículas, floculação das partículas e quebra dos flocos devido ao cisalhamento de mistura (KUNITZ, 2017). A atuação do floculante pode ser influenciada por fatores como o pH, temperatura e força iônica da solução; massa molar, concentração, dosagem, grupo funcional, densidade de carga, maturação e envelhecimento do floculante; concentração e tamanho das partículas; agitação do sistema e forças de cisalhamento (AKERS, 2012; COOKE et al., 2010; NEGRO et al., 2005a; OWEN; FAWELL; SWIFT, 2007; RODRIGUES, 2010; WINTER et al., 2012; ZHOU; FRANKS, 2006).

O enrugamento e a delaminação são dois problemas associados ao tipo de floculante e a sua dosagem no processo de formação das placas de fibrocimento (NEGRO et al., 2006). Em suspensões com altos teores de partículas finas e formação da manta no estado fresco com alta umidade é possível que ocorra o enrugamento. Por outro lado, caso a umidade seja muito baixa, é possível acontecer a delaminação das camadas que formam a placa cimentícia. Por conseguinte, quando se deseja maior velocidade nas máquinas Hatschek, os floculantes com média massa molar e menor carga iônica têm se mostrado mais adequados (NEGRO et al., 2006).

A formação de grandes flocos tem como resultado o aumento do teor de água no interior do floco. Conseqüentemente, após a cura do compósito, a porosidade será maior e a densidade reduzida, acarretando na atenuação das propriedades mecânicas (NEGRO et al., 2005b). Antagonicamente, caso a sejam formados flocos menores, haveria mais grupos de ligação para interagir com as partículas de cimento, conseqüentemente, haveria menor quantidade de água nos flocos, menor teor de vazios, maior densidade e melhor propriedades mecânicas dos fibrocimentos (NEGRO et al., 2005b).

2.1.3 Propriedades mecânicas dos fibrocimentos

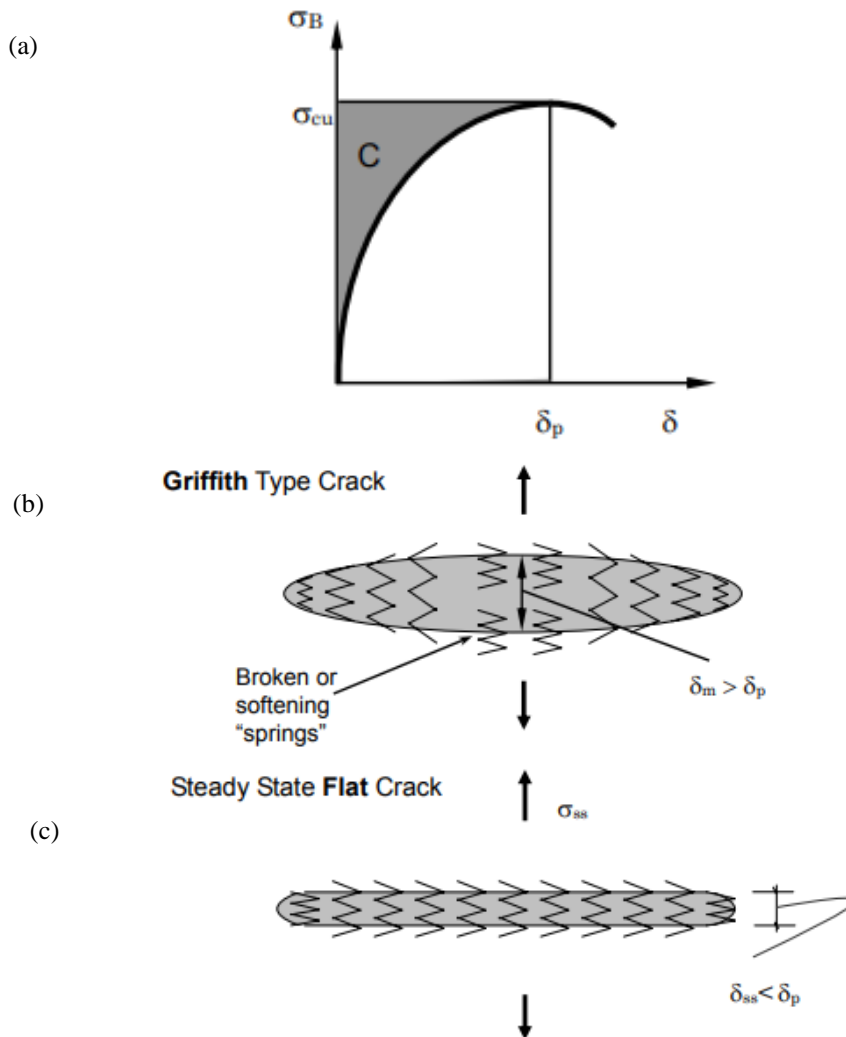
Os fibrocimentos são materiais compósitos e suas propriedades mecânicas são resultantes das propriedades das fibras, matriz e interface fibra/matriz. As propriedades mecânicas também são influenciadas pelas: características físicas, químicas e mecânicas dos materiais componentes; proporção entre os materiais componentes; quantidade e distribuição do tamanho dos poros; arranjo, orientação e dispersão das fibras; características da interface dos materiais; geometria das fibras, seção transversal e comprimento (SAVASTANO JR; SANTOS, 2017).

As propriedades mecânicas e a durabilidade de fibrocimentos podem ser melhoradas por diferentes tratamentos: adições pozolânicas na composição ou utilização de cimentos pozolânicos; cura por carbonatação; refino das polpas celulósicas; tratamento das fibras por hornificação (ciclos de molhagem e secagem) ou tratamentos químicos de superfície (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

A curva tensão \times deformação ($\sigma \times \delta$), obtida em um ensaio de flexão, descreve o comportamento de molas não lineares conectando as superfícies opostas de uma fissura; as fibras agem como pontes de resistência contra a abertura da fissura quando o compósito é carregado por tensão (LI, 2003). O perfil da curva $\sigma \times \delta$ é governado pela fração volumétrica de fibras, diâmetro, comprimento, resistência e módulo de elasticidade, ademais dos parâmetros de interação fibra/matriz: química interfacial e propriedade de aderência (LIN; KANDA; LI, 1999).

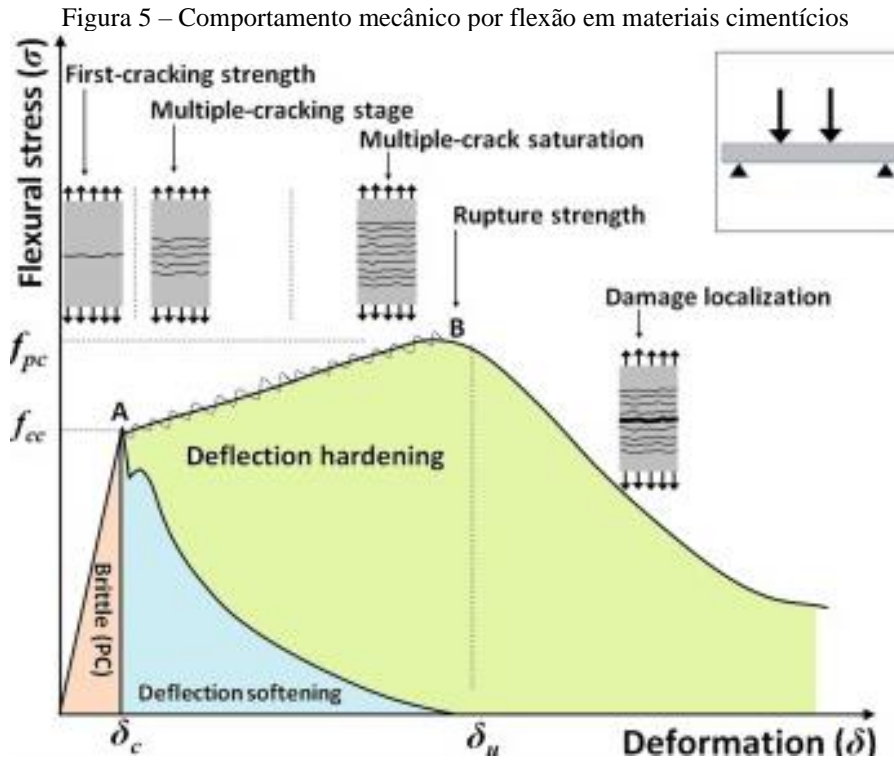
Quando a interface fibra / matriz é muito fraca, ocorre o *pull-out* (arrancamento) das fibras, resultando em uma curva $\sigma \times \delta$ com baixa resistência σ_{cu} . Quando a interface é muito forte, as fibras não podem se deformar, resultando em ruptura e um pequeno valor de abertura crítica δ_p . A energia complementar, representada como a área sombreada C, será pequena em ambos os casos e a fissura se comportará como uma Fenda de Griffith. Conforme a trinca se propaga, o descarregamento das fibras ocorrerá no meio da fissura, onde a abertura é máxima ($\delta_m > \delta_p$) (Figura 4). Entretanto, caso a energia complementar for alta, a fissura permanecerá plana conforme se propaga e manterá a capacidade de resistência à tração ($\delta_{ss} < \delta_p$). Desta forma, a carga pode ser transferida do plano da fissura para a matriz e promover a formação de outra fissura, a qual pode se iniciar a partir de um defeito na matriz. A repetição deste processo acarreta um fenômeno de multi fissuração (LI, 2003).

Figura 4 – Curva tensão × deformação e energia complementar (área sombreada) (a) e análise de fissuração por baixa energia complementar, onde as fibras deslizam para fora ou rompem na seção da fenda média (b) e alta energia complementar, onde as fibras permanecem intactas à medida que a fissura se propaga sob uma tensão constante



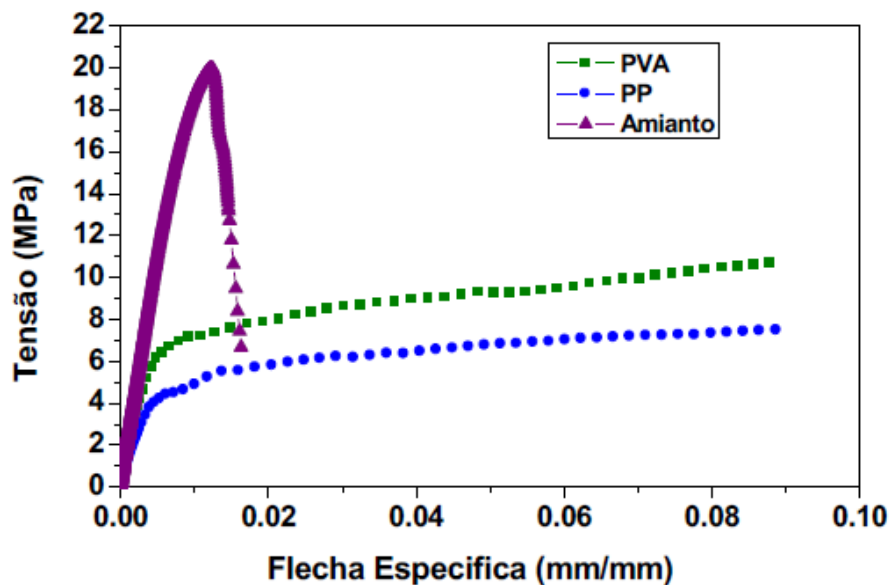
Fonte: (LI, 2003)

Uma matriz cimentícia quando submetida a carga de flexão apresenta: (i) uma ruptura frágil, (ii) quase frágil ou (iii) pseudo-ductil (HISSEINE; TAGNIT-HAMOU, 2020a). No primeiro caso, a ruptura é limitada pela resistência a fissuração (σ_{cc}), comportamento apresentado no concreto simples. Nos dois últimos casos, a resposta à tração é delimitada pela resistência pós-pico (σ_{pc}), desta forma a condição de $\sigma_{pc} \geq \sigma_{cc}$ deve ser satisfeita. O comportamento pós-pico pode ser caracterizado por amolecimento por deformação ou endurecimento por deformação (Figura 5). No endurecimento por deformação haverá um estágio de múltiplas fissuras como característica intrínseca que se manifesta por um aumento significativo na deformação (δ_u) antes que haja a ruptura e amolecimento da resposta. Caso contrário, ocorrerá uma ruptura quase frágil caracterizada pelo amolecimento imediato por deformação.



A Figura 6 apresenta o comportamento mecânico de três fibrocimentos comerciais reforçados com diferentes fibras: amianto, PVA e PP. O compósito reforçado com amianto apresenta maior módulo de ruptura e menor tenacidade em relação aos compósitos reforçados com PVA ou PP. O fibrocimento com amianto comporta-se como um material frágil, enquanto os fibrocimentos reforçados com PVA e PP apresentam comportamento pseudo-dúctil.

Figura 6 – Curvas de tensão versus flecha específica de fibrocimentos reforçados com fibras de poli (vinil álcool) (PVA), polipropileno (PP) e amianto



2.2 Fibras vegetais

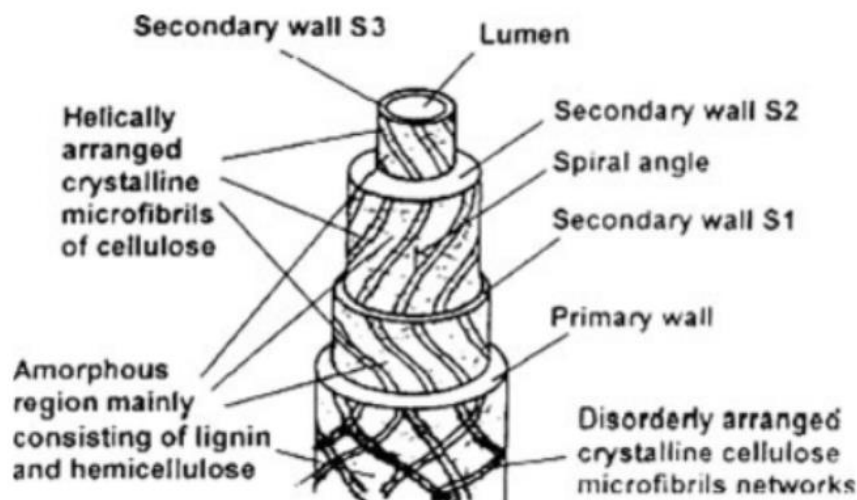
As fibras vegetais são compostas, em escala microscópica, por celulose, hemicelulose, lignina, cera e pectina. A celulose influencia nas propriedades de tração das fibras, a hemicelulose e a lignina atuam como uma matriz que protege a fibrilas de celulose, a cera serve como uma barreira à água e aos insetos, e a pectina consiste em heteropolissacarídeos que fornece a propriedade mecânica de flexibilidade das fibras (KIAN et al., 2019b).

As fibras de lignocelulose em matrizes cimentícias podem perder parcial/totalmente a sua performance nas propriedades mecânicas, por sofrerem degradação quando expostas ao intemperismo (MÁRMOL; SAVASTANO, 2017). A presença de lignina na superfície das fibras influencia no calor de hidratação do cimento Portland, retardando o tempo de pega, devido ao efeito inibidor na reação química (NAZERIAN; GOZALI; DAHMARDEH, 2011).

As fibras vegetais são formadas por uma estrutura complexa em camadas (Figura 7). A camada superficial consiste em uma parede primária delgada, a qual é a primeira camada depositada durante o crescimento celular. A parede secundária é composta em três camadas: a camada S1 possui estrutura reticulada, a camada S2 é constituída por microfibrilas, orientadas por um ângulo microfibrilar, e a camada S3 também formada por microfibrilas em espiral (WEI; MEYER, 2015). No interior das fibras está o lúmen, com seção elíptica (WEI; MEYER, 2015).

As microfibrilas de celulose são altamente cristalinas, compostas de múltiplas cadeias de α -celulose ligadas por pontes de hidrogênio (KUNITZ, 2017). Essas microfibrilas possuem tipicamente diâmetro aproximado de 10 a 30 nm e são responsáveis pela resistência mecânica das fibras (JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

Figura 7 – Estrutura de uma fibrila de celulose



Fonte: (JOHN; ANANDJIWALA, 2008)

As propriedades mecânicas e físicas das fibras vegetais, assim como a maioria dos produtos naturais, variam consideravelmente, por serem determinadas pela composição química e estrutural, a qual depende do tipo de fibra e suas circunstâncias de crescimento (BLEDZKI, 1999).

O refino da polpa celulósica causa um aumento na área superficial específica por fibrilação das camadas externas das fibras, levando a uma amplificação da capacidade de ligação (MUTJÉ et al., 2005). O processo de refino também resulta no aumento da capacidade de absorver água pelas fibras, conseqüentemente em variação dimensional (MUTJÉ et al., 2005).

No processo Hatschek, a celulose tem funções de promover a filtração e retenção dos materiais particulados, contribuir para a resistência à tração da manta no estado fresco, reter água para a hidratação do cimento Portland e reforço do placa de fibrocimento no estado endurecido (KUNITZ, 2017).

2.2.1 Celulose microfibrilada

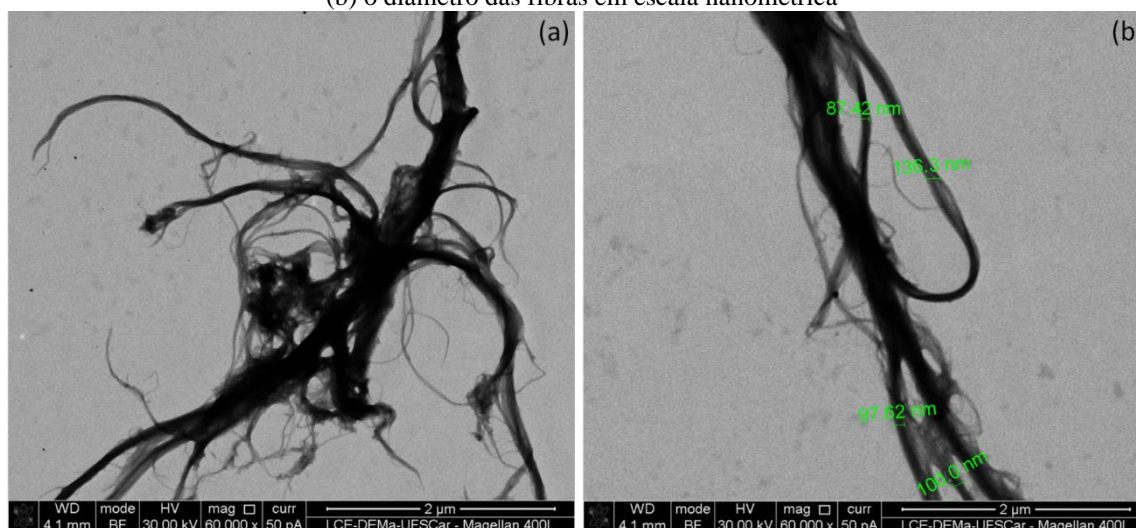
A nanocelulose pode ser obtida de uma ampla variedade de fontes de celulose, como madeira (madeira dura e madeira macia), fibras de sementes (algodão, fibra de coco), fibras (linho, cânhamo, juta, kenaf, rami), gramíneas (bagaço, bambu), animais marinhos (tunicado), algas, fungos, invertebrados e bactérias (BLANCO et al., 2018). Existem diferentes tipos de nanocelulose, que podem se dividir basicamente em nanocristais de celulose (CNC), nanowhiscker de celulose (CNW) e celulose microfibrilada (MFC). Nesse trabalho será discutido o uso de celulose microfibrilada (MFC).

Os CNC's são cristais de celulose obtidos por hidrólise ácida. Esse processo dissolve a região amorfa gerando elementos semelhantes a uma agulha, com estrutura altamente cristalina (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016b). Os CNW's são nanopartículas alongadas em forma de bastonete, também obtidos por hidrólise ácida (KIAN et al., 2019b). As MFC's são fibrilas de celulose com partes amorfas e cristalinas produzidas por desintegração mecânica, apresentam diâmetro de 5 a 100 nm, comprimento superior a 1000 nm e área de superfície específica de cerca de 257 - 263 m²/g (KIAN et al., 2019b); (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016b).

Na produção de celulose microfibrilada, a técnica de processamento depende principalmente da homogeneização na etapa de desfibrilação da celulose, na qual ocorre em condições de alta pressão, alta velocidade e alto cisalhamento (KIAN et al., 2019b). Na Figura 8 são apresentadas duas imagens de celulose microfibrilada, obtidas por processo de microfibrilação mecânica. Ademais, dependendo da matéria prima e do grau de processamento, podem ser aplicados tratamentos químicos e enzimáticos antes da fibrilação mecânica, o que reduz a energia necessária para a microfibrilação (SIRÓ; PLACKETT, 2010b). O tratamento alcalino das fibras é recomendado para aumentar a área superficial específica da fibra, rugosidade e reatividade, assim a produção de nanofibrilas é facilitada (KUNDU et al., 2018).

A celulose é um polissacarídeo formado por várias unidades de glicose. As celulasas são enzimas capazes de quebrar as ligações químicas entre as unidades de glicose que formam a celulose (WRIGHT; WYMAN; GROHMANN, 1988). As endoglucanases são um tipo de celulase que tem capacidade de catalisar a hidrólise das ligações 1,4-b-glicosídicas das regiões amorfas da celulose (BISPO et al., 2018). As endoglucanases podem ser utilizadas como pré-tratamento para facilitar a desintegração mecânica da celulose, obtendo como produto MFC com maior massa molar média e maior razão de aspecto (HENRIKSSON et al., 2007; TEIXEIRA et al., 2015).

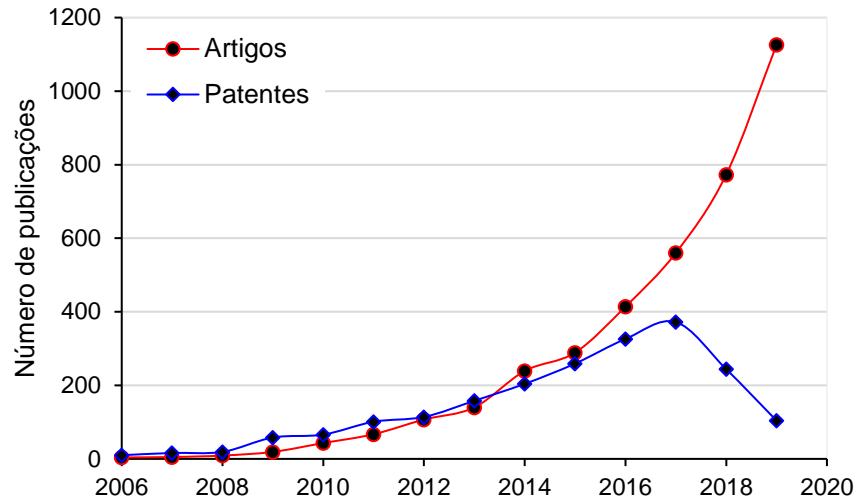
Figura 8 – Micrografias de celuloses microfibriladas ilustrando (a) a sua elevada área de superfície específica e (b) o diâmetro das fibras em escala nanométrica



Fonte: (EMBRAPII, 2017)

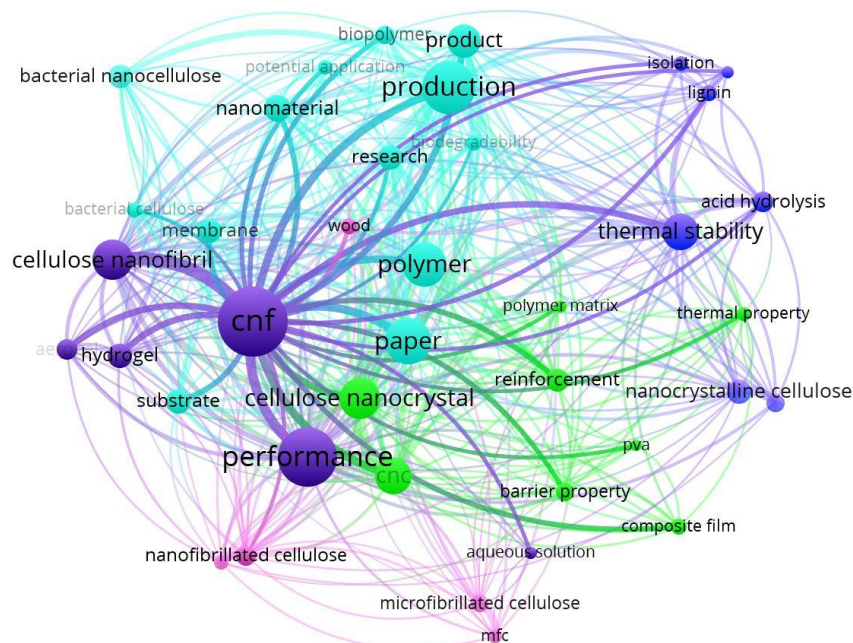
Nos últimos anos houve um crescente aumento em estudos com nanocelulose em diferentes setores industriais, conforme pode ser visualizado na Figura 9 a quantidade de artigos publicados indexados na plataforma Scopus e patentes registradas no Google Patents contendo a palavra-chave “nanocelulose” entre os anos de 2006 e 2019.

Figura 9 – Quantidade de artigos indexados na plataforma SCOPUS e patentes registradas no Google Patents contendo o termo “nanocelulose” entre os anos de 2006 e 2009



A análise bibliométrica realizada por meio de uma busca de artigos indexados na plataforma Scopus com o termo “nanocelulose” entre os anos de 2006 e 2019 e processamento de dados no *software* VOSviewer versão 1.6.11 é apresentada na Figura 10. O diagrama resultante da análise bibliométrica apresenta as palavras-chaves com maior correlação aos trabalhos com o termo “nanocelulose”; quanto maior o tamanho da fonte e espessura da linha, maior a correlação entre os termos dos trabalhos publicados na plataforma.

Figura 10 – Diagrama bibliográfico sobre nanocelulose



2.2.2 Celulose microfibrilada em compósitos

Compósitos híbridos reforçados com fibras de diferentes dimensões apresentam resposta sinérgica, proporcionando um empacotamento denso e estabilidade dimensional (BANTHIA; NANDAKUMAR, 2003). A utilização de fibras macro, micro e nanométrica, atuam como reforços em escalas correspondentes as suas escalas dimensionais (DA COSTA CORREIA et al., 2018). Desta forma, é possível produzir compósitos com maiores teores de fibras (10% em massa), maior volume de filamentos proporcional e boa ancoragem das fibras na matriz (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2003).

Entretanto, o aumento no teor de celulose microfibrilada em compósitos cimentícios pode implicar em maiores absorção de água e volume de vazios aparente. Isso acontece devido a hidrofília das MFC's, estas tem capacidade de absorver íons alcalinos do cimento e dependendo da concentração podem ser dissolvidos por hidrólise (FONSECA et al., 2019). A formação de aglomerados de MFC's também podem gerar defeitos e vazios na microestrutura dos compósitos (FONSECA et al., 2016).

Em compósitos híbridos (8% polpa de bambu + 1% NFC de bambu, em massa), extrudados e curados por carbonatação, o desempenho mecânico foi superior a compósitos reforçados apenas com polpa celulósica de bambu (9% em massa) (DA COSTA CORREIA et al., 2018). Esses teores de fibras foram suficientes para a formação de pontes de transferência de tensões nas nano e microfissuras. Contudo, após envelhecimento acelerado, a nanocelulose não contribuiu para o aumento da tenacidade (DA COSTA CORREIA et al., 2018).

Compósitos cimentícios extrudados e reforçados com nanocelulose de juta apresentaram maiores absorção de água e volume de vazios, em relações a formulações reforçadas com fibras de juta (FONSECA et al., 2019). Os compósitos com 2% de NFC apresentaram maior limite de proporcionalidade e módulo de ruptura após 28 dias de cura, envelhecimento natural e envelhecimento sob exposição as intemperes, em relação a formulações com 0%, 0,5% e 1% de NFC e para os mesmos teores reforçados com fibras de juta (FONSECA et al., 2019).

Em argamassas cimentícias reforçadas com celulose nanofibrilada de sisal houve melhora tanto no módulo de elasticidade quanto no módulo de ruptura, em comparação a argamassas reforçadas com fibras de sisal (comprimento de 1,14 mm). A alta área superficial específica das NFC's fornece uma interação fibra-matriz melhorada, assim como um aumento

de grupo de hidroxilas de celulose, disponíveis para ligações de hidrogênio com a matriz cimentícia, tornando o composto frágil (COUTTS, 2005).

Em pastas cimentícias com a incorporação de celulose microfibrilada e aditivo modificador de viscosidade pode-se ter melhoramento nas propriedades mecânicas, como resistência à compressão, módulo de elasticidade, resistência à flexão e tenacidade (HISSEINE et al., 2019). Em exceção da tenacidade, as propriedades mecânicas são aprimoradas em formulações com baixo teor de incorporação de celulose microfibrilada (0,05 - 0,10 %), teores em que a dispersão das fibras são mais evidentes (HISSEINE et al., 2019). A melhoria na tenacidade é observada em pastas com teores maiores de celulose microfibrilada, relacionada a contribuição das fibras no comportamento de microfissuração da matriz (HISSEINE et al., 2019).

O aperfeiçoamento das propriedades mecânicas pode ser relacionado também com melhorias na microestrutura da matriz cimentícia, por meio do aumento do grau de hidratação das partículas de cimento. Devido a hidrofiliabilidade e higroscopicidade da celulose fibrilada, a fibra tem capacidade de reter e posteriormente fornecer água para as reações de hidratação do cimento (HISSEINE et al., 2019).

A nanocelulose possibilita melhorar as propriedades da matriz e interface, aumentando o módulo de elasticidade da matriz e promovendo um efeito de endurecimento por deformação significativo. Conseqüentemente, concede maior energia complementar e menor tenacidade da ponta de trinca, levando a uma maior ductilidade do compósito, em relação a matriz sem reforço (HISSEINE; TAGNIT-HAMOU, 2020b). Enquanto a matriz suporta a maior parte da carga aplicada, as pequenas partículas dispersas impedem ou dificultam o movimento de discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica fica restrita de tal modo que os limites de escoamento e de resistência à tração sejam melhorados.

As microtrincas nos materiais frágeis resultam na amplificação das tensões de tração aplicadas e são responsáveis por resistências à fratura (resistências à flexão) relativamente baixas. As deformações plásticas em materiais frágeis são resultado do movimento de discordâncias; cujo número de sistemas de escorregamento é limitado. As fibras, dispersas em uma matriz, podem inibir a propagação das trincas: defletindo as extremidades das trincas; formando ligações através das faces das trincas; absorvendo energia durante o arrancamento, conforme as fibras se deslocam da matriz; redistribuindo as tensões nas regiões adjacentes às extremidades das trincas.

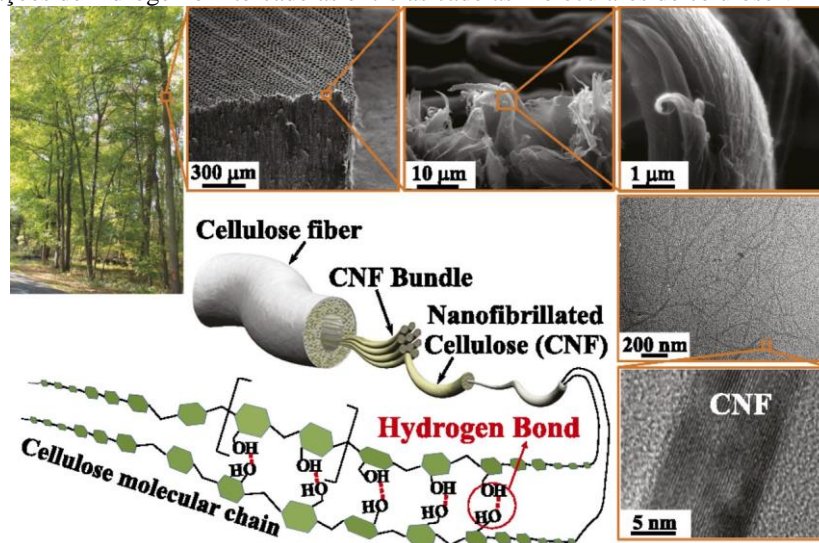
A presença da NFC melhora significativamente a resistência à tração em biocompósitos de celulose, uma vez que, o dano da fibra de celulose é atrasado para deformações mais altas, devido à transferência de tensões de fibra para fibra, aumentada na região de endurecimento por deformação (SEHAQUI et al., 2011). A NFC melhora a ligação interfibras reduzindo o comprimento característico de pull-out, potencializando, assim, a transferência de tensões (SEHAQUI et al., 2011).

A alta área superficial específica da NFC promove mais formações de ligações de hidrogênio nas fibras, em biocompósitos à base de fibras produzidos pela secagem suspensões aquosas (ALCALÁ et al., 2013). A distribuição da NFC na matriz forma uma rede nanométrica incorporada entre as fibras maiores, preenchendo microporos e formando uma rede de fibras mais compactas, embora a NFC também se adsorva às superfícies de celulose (ALCALÁ et al., 2013). A dispersão em biocompósitos de celulose é um dos principais fatores por trás do efeito de reforço do NFC. Tem-se que quanto mais NFC é adicionado na pasta, a aplicação de mais energia é necessária para alcançar a dispersão e interação entre as nanofibrilas (ALCALÁ et al., 2013).

A tenacidade é a capacidade do material de dissipar altas tensões locais por meio de deformação. Conseqüentemente, os materiais frágeis têm baixa capacidade de deformação e os materiais dúcteis possuem maior capacidade de deformação. Os mecanismos que governam a tenacidade podem ser divididos em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos (ZHU et al., 2015). O endurecimento intrínseco acontece antes de uma ponta de trinca para suprimir a sua propagação, está principalmente relacionado à elasticidade e, portanto, é a principal fonte de tenacidade à fratura em materiais frágeis. O endurecimento extrínseco atua principalmente atrás da ponta de trinca para reduzir a força motriz da trinca por mecanismos microestruturais.

As fibras de madeira (20-50 μm de espessura), principal fonte natural de celulose, são compostas por milhares de fibras de celulose nanofibrilada (5-50 nm de diâmetro). As nanofibrilas podem ser desintegradas em fibrilas elementares mais finas que consistem em cadeias moleculares de celulose (Figura 11). A molécula de celulose é uma cadeia linear de moléculas de glicose em anel, com uma unidade de repetição ligados por uma ligação covalente ($2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). As hidroxilas presentes nas moléculas de celulose permitem a fácil formação de ligações de hidrogênio, tanto intracadeia, quanto intercadeia. As ligações de hidrogênio intracadeia resulta na configuração linear da cadeia de celulose; as ligações intercadeia entre moléculas de celulose influenciam na deformação e no comportamento de falha de materiais à base de celulose (ZHU et al., 2015).

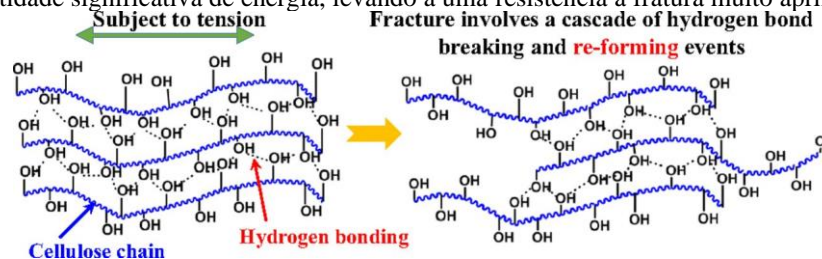
Figura 11 – Estrutura hierárquica das fibras de madeira e características das fibrilas de celulose. Observe as ricas ligações de hidrogênio intercadeias entre as cadeias moleculares de celulose vizinhas.



Fonte: Zhu et al. (2015)

Na fabricação de nanopapel, tanto a resistência à tração quanto a tenacidade aumentam significativamente conforme o diâmetro da fibra de celulose diminui (ZHU et al., 2015). O aumento na resistência à tração é atribuído ao tamanho reduzido do defeito intrínseco à medida que o tamanho da fibra constituinte diminui (ZHU et al., 2015). O aumento simultâneo na tenacidade resulta da maior capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre as fibras de celulose à medida que seu diâmetro diminui (ZHU et al., 2015). Os grupos de hidroxila ao longo das cadeias moleculares de celulose permitem a reformação de ligações de hidrogênio entre as cadeias moleculares vizinhas, aumentando a resistência e a dissipação de energia durante o deslizamento da fibra intercelulose (Figura 12).

Figura 12 – Mecanismo previsto de endurecimento em nível molecular de nanopapel de celulose. A falha envolve uma cascata de eventos de formação, quebra e reformação de ligações de hidrogênio, que dissipam uma quantidade significativa de energia, levando a uma resistência à fratura muito aprimorada



Fonte: Zhu et al. (2015)

3 MATERIAIS: CARACTERIZAÇÃO E PREPARO

Os materiais utilizados foram: cimento CP V ARI, fíler calcário (Procarb 5), celulose microfibrilada, polpa celulósica de eucalipto e pinus, fibra sintética de PVA, floculante e água. O floculante utilizado foi o Praestol, com teor de sólidos de 30%.

3.1 Cimento e fíler

3.1.1 Caracterização física

O fíler calcário é um material inerte e possui características físicas semelhantes ao cimento (Tabela 1). A densidade do cimento e do fíler foi determinada em picnômetro de gás hélio (*Multipycnometer Quantachrome MVP 5DC*).

A distribuição do tamanho de partículas do cimento e do fíler foi determinada por difração a laser (*Helos/KR, Sympatec*) com as partículas dispersas em água deionizada (*SUCCELL, Sympatec*). A proporção de sólidos foi de 1/25, misturado por 60 s em 1000 rpm em um misturador rotatório de alta energia. A agitação e bombeamento foram fixados em 40% e 50%, respectivamente. Foi feita dispersão em ultrassom durante 120 s, imediatamente antes do início do teste.

A área superficial específica do cimento e do fíler foi medida pelo método BET (*Belsorpmax, Bel Japan*) por adsorção de gás nitrogênio, em pressão de vapor de 95 kPa. O fator de forma do cimento e do fíler foi calculado pela razão entre a área superficial específica e a área superficial teórica obtida pela difração a laser (HUNGER; BROUWERS, 2009). O fator de forma quanto mais próximo a um, a morfologia da partícula tende a ser mais semelhante a uma esfera, desta forma o cimento possui morfologia mais heterogênea em relação ao fíler.

Tabela 1 – Características físicas do cimento e do fíler calcário

Parâmetros	Cimento	Fíler calcário
ρ_s (g/cm ³) ^a	3,05	2,74
D ₁₀ (μm)	2,0	1,74
D ₅₀ (μm)	11,5	10,50
D ₉₀ (μm)	31,6	27,45
ASE _{LD} (m ² /g) ^b	0,41	0,50
ASE _{BET} (m ² /g) ^c	1,54	1,16
VSE _{BET} (m ² /cm ³) ^d	4,70	3,18
Fator de forma (ξ) ^e	3,73	2,32

^a Densidade real obtida via picnômetro de hélio;

^b Área superficial específica obtida via granulometria por difração a laser;

^c Área superficial específica obtida pelo método BET;

^d Área superficial volumétrica VSE_{BET} e ρ_s ;

^e Fator de forma calculado a partir de ASE_{BET} e ASE_{LD}.

3.1.2 Caracterização química e mineralógica

A composição química do cimento foi determinada em pastilha fundida com tetraborato de lítio, por espectrômetro de fluorescência de raios X (*X - Zetium PANalytical*), no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP. A partir da composição química foi possível estimar as fases minerais calculadas pelo método de Bogue (NEVILLE, 1997). A composição química e as fases mineralógicas do cimento são mensuradas na Tabela 2 e Tabela 3, respectivamente.

Tabela 2 – Composição química do cimento determinada por fluorescência de raios X

SiO ₂	18,73 %
Al ₂ O ₃	4,67 %
Fe ₂ O ₃	2,65 %
CaO	61,63 %
MgO	1,17 %
Na ₂ O	0,41 %
Perda ao fogo	5,44 %

Tabela 3 – Fases minerais do cimento calculadas pelo método de Bogue

C ₄ AF	8,06 %
C ₃ A	7,89 %
C ₃ S	64,89 %
C ₂ S	4,74 %

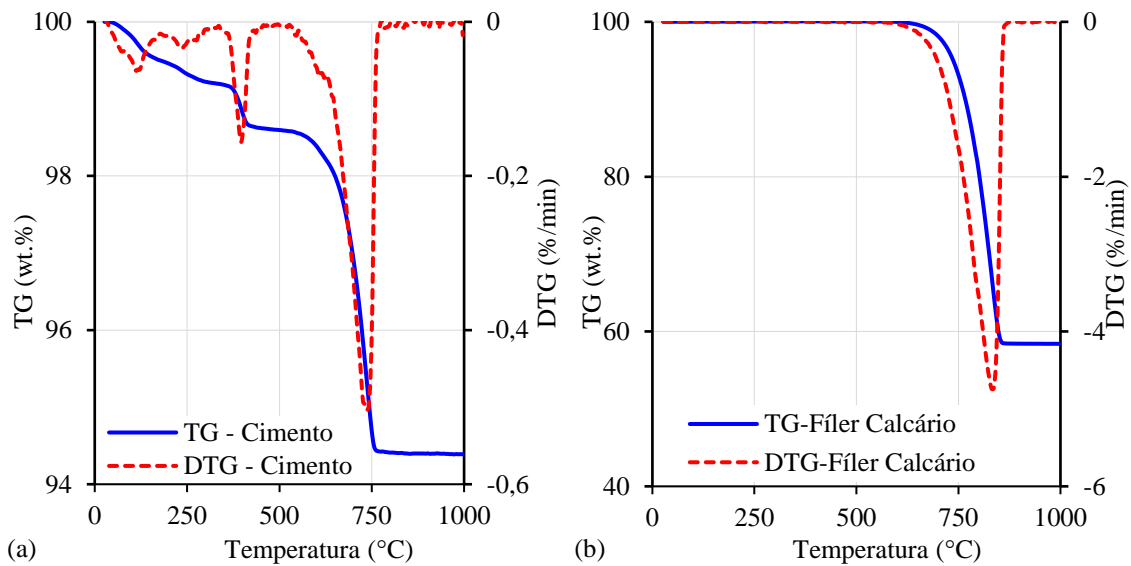
A composição mineralógica do cimento foi obtida por difração de raios X (*X'Pert MPD PANalytical*), detector PW3011/10, no Laboratório de Matérias Primas (LMP) da USP. As fases mineralógicas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Fases mineralógicas do cimento detectadas por difração de raios X

Fases detectadas	Ficha consultada
Alita	96-900-9266
Belita	96-901-2791
C ₃ A	96-100-0040
C ₄ AF	96-900-3351
Gipsita	96-901-3165
Bassanita	96-901-2210
Quartzo	96-101-1177
Portlandita	96-100-8782
Calcita	96-900-0096

A termogravimetria do cimento e do fíler foi feita em termobalança, marca NETZSCH, modelo TG 209 (Figura 13). O cadinho utilizado é de alumina, a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 60 ml/min. A partir das perdas de massa identificadas pelas TG e massa molar dos compostos, foram calculados os teores de Gipsita, Portlandita e Carbonato de Cálcio (Tabela 5).

Figura 13 – Curvas de perda de massa (a) e derivadas de perda de massa (b) do ensaio de termogravimetria do cimento (a) e fíler calcário (b)



A gipsita [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] perde a sua água combinada entre 100 e 140 °C transformando-se em hemidrato [$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$] e entre 140 e 150 °C, faixa em que o hemidrato perde água transformando-se em anidrita [CaSO_4] (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). A portlandita sofre desidroxilação entre 350 e 450 °C (QUARCIONI, 2008). A descarbonatação do carbonato de cálcio acontece entre 600 e 800 °C (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

Tabela 5 – Compostos identificados no cimento e fíler calcário por análise termogravimétrica

Material	Gipsita (%)	Portlandita (%)	Carbonato de cálcio (%)
Cimento	2,59	2,33	9,10
Fíler Calcário	-	-	94,53

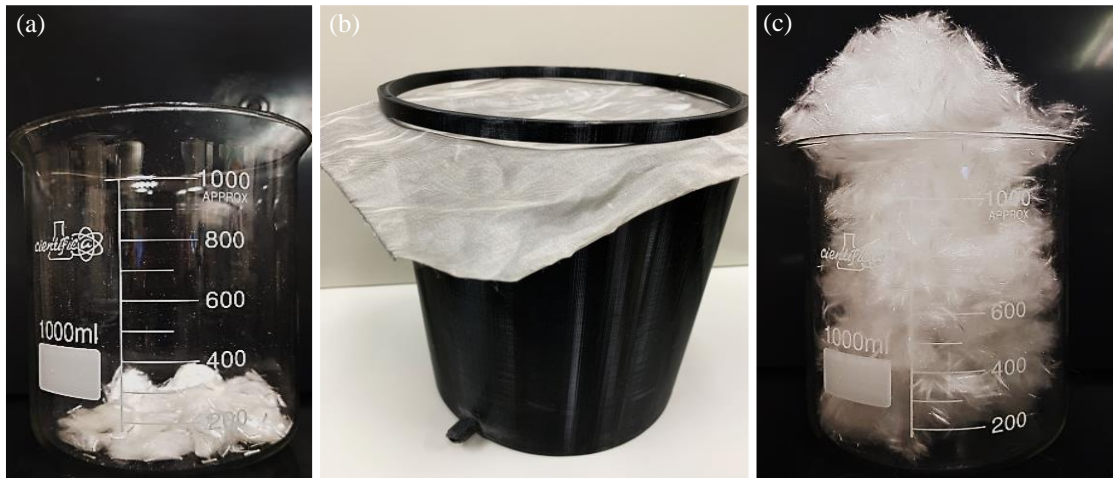
3.2 Fibras de PVA

As fibras de poli (vinil álcool) (PVA) possuem 6 mm de comprimento, densidade de 1,3 g/cm³ e origem da China. Os resultados da caracterização das fibras de PVA fornecidas pelo fabricante são apresentadas no Anexo A.

3.2.1 Dispersão das fibras de PVA

A dispersão das fibras de PVA foi realizada em um dispositivo confeccionado em impressora 3D, no qual se injeta um jato de ar comprimido à uma pressão de 1 MPa durante 30 s. Na parte superior do compartimento tem uma tela com abertura de 75 µm que retém as fibras Figura 14.

Figura 14 – Fibras de PVA aglomeradas (a), dispositivo de dispersão do PVA com entrada para jato de ar comprimido e tela de 75 μm (b) e fibras de PVA dispersas (c)



3.2.2 Microscopia óptica das fibras de PVA

A micrografia das fibras de PVA foi realizada no Centro de Inovação em Construção Sustentável (CICS) da Universidade de São Paulo (USP). As imagens foram feitas em Microscópio óptico marca Zeiss, modelo Axioplan2, com o uso do software Zen da Zeiss. Na Figura 15 é apresentada a micrografia das fibras de PVA, é possível observar um feixe de fibras aglomeradas e várias fibras dispersas em torno do feixe. O comprimento das fibras foi medido e coincide com o valor de 6 mm fornecido pelo do fabricante.

Figura 15 – Micrografia óptica de fibras de PVA



3.3 Polpas celulósicas

As fibras de eucalipto branqueada (fibra curta) e fibras de pinus não branqueada (fibra longa) foram adquiridas na fábrica da INFIBRIA, produzida pela Suzano S.A. e refinada no Laboratório de Construções Rurais e Ambiente (CONSTRAMBI/ZEB) da Universidade de São Paulo no campus de Pirassununga.

3.3.1 Refino das polpas celulósicas

O refino das polpas celulósicas é um processo físico-mecânico que tem como finalidade o aumento de volume, área superficial e maleabilidade/flexibilidade (KUNITZ, 2017). Esse tratamento da celulose possibilita aperfeiçoamento das propriedades de resistência em razão do melhor entrelaçamento das fibras (CARDOSO, 2009).

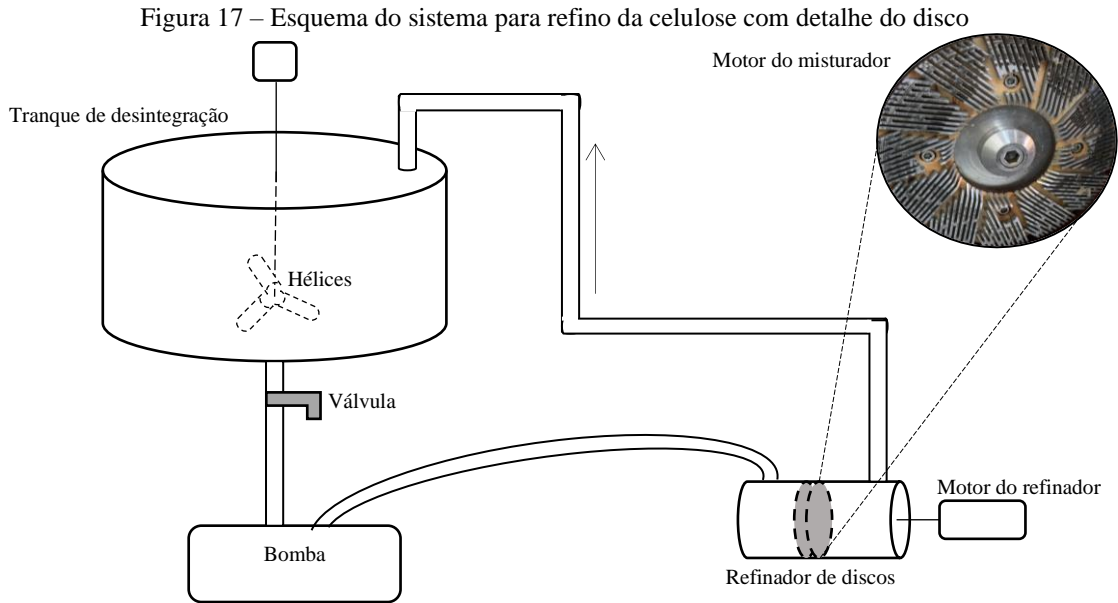
As fibras de eucalipto foram refinadas separadamente das fibras de pinus, utilizando o mesmo processo. As folhas de celulose, com dimensões de 900 por 640 mm, foram rasgadas em pedaços com dimensões de cerca de 50 mm de lado. A umidade das folhas foi determinada em estufa à 80° C, até consistência de massa. A umidade das fibras era de 7% em massa.

As fibras de celulose foram dispersas durante 1 h em um tanque com três hélices, sem corte, acoplada em um motor de 1720 rpm. Foram refinados 2500 g de celulose seca em 200 litros de água para se obter a polpa com concentração de celulose de aproximadamente 13 g/l (Figura 16).

Figura 16 – Dispersão da polpa celulósica de eucalipto: (a) tanque de dispersão; (b) folhas de celulose rasgadas antes da dispersão; (c) polpa celulósica durante a dispersão

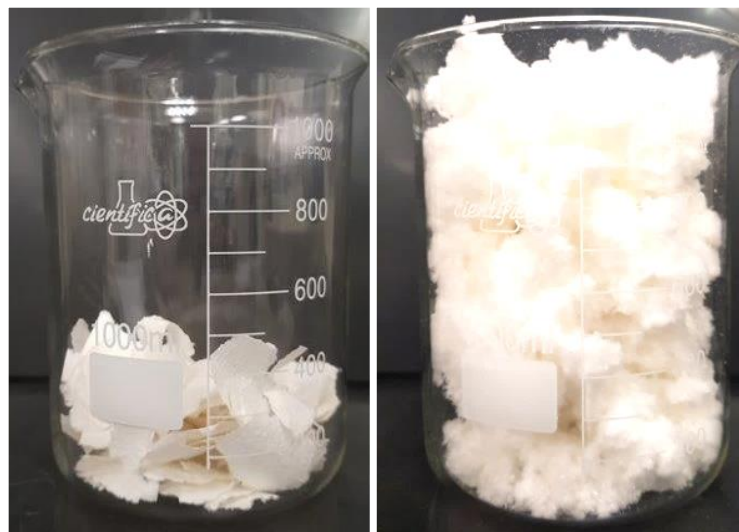


Após a dispersão, as fibras de celulose foram refinadas durante 30 min em um refinador de discos paralelos, acoplado em um motor de 1760 rpm. O refinador possui lâminas conforme ilustrado na Figura 17.



Ademais, neste trabalho, a caráter comparativo, foi utilizada a celulose de eucalipto não refinada. As folhas de celulose foram rasgadas em pequenos pedaços e processada em um liquidificador com seis hélices, potência de 1400 W, durante 60 s. O processamento em liquidificador foi feito a fim de desagregar as folhas de celulose (Figura 18).

Figura 18 – Fragmentos de folhas de celulose de eucalipto (a) antes e (b) depois do processo desagregação em liquidificador



3.3.2 Grau de drenabilidade das polpas celulósicas

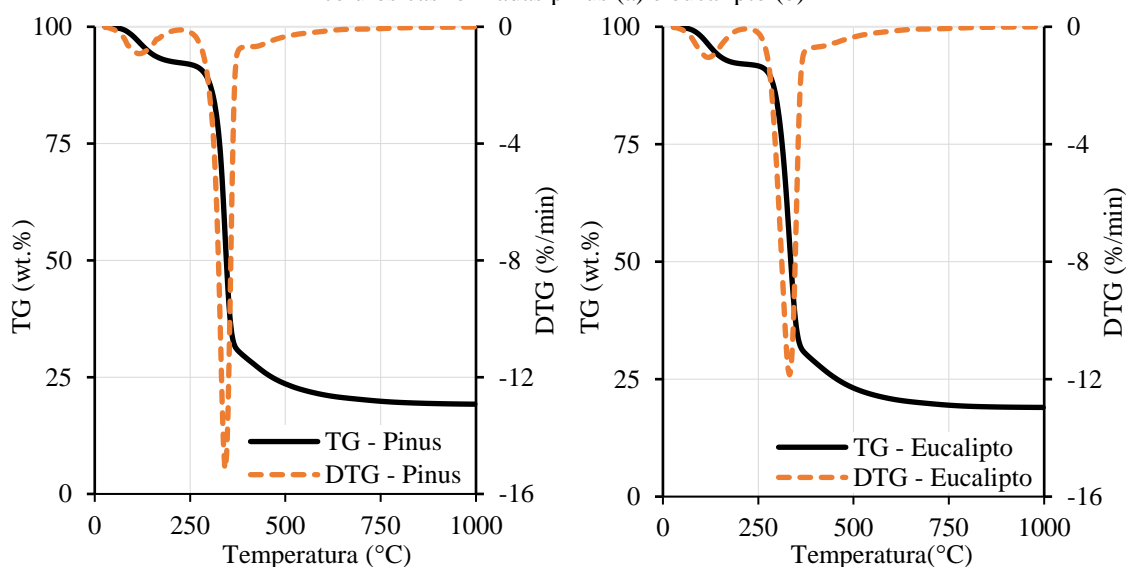
O grau de drenabilidade das polpas celulósicas refinadas (pinus e eucalipto) e da polpa não refinada (eucalipto) foi determinado pelo método *Canadian Standard Freeness*, conforme ABNT NBR 14344:2003, no Laboratório de Construções Rurais e Ambiente (CONSTRAMBI/ZEB) no campus da USP em Pirassununga. Os resultados foram convertidos para índice de Schopper Riegler.

As fibras de celulose de eucalipto não refinadas apresentaram grau de drenabilidade de 16° SR. As fibras de celulose refinadas de eucalipto e de pinus apresentaram grau de Schopper Riegler de 45° e 70° SR, respectivamente. O grau de drenabilidade é utilizado na indústria para avaliar o grau de refino das fibras celulósicas, proporcionalmente.

3.3.3 Termogravimetria das polpas celulósicas

As termogravimetrias das polpas celulósicas (pinus e eucalipto) foram realizadas em termobalança (*Netzsch STA 409 PG*), com cadinho de alumina. A amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. As curvas de perda de massa por termogravimetria são apresentadas na Figura 19. A polpa refinada de pinus apresentou maior pico de perda de massa de celulose (250 a 400 °C), em relação a polpa refinada de eucalipto.

Figura 19 – Curvas de perda de massa e derivadas de perda de massa do ensaio de termogravimetria das polpas celulósicas refinadas pinus (a) e eucalipto (b)



3.3.4 Microscopia óptica das polpas celulósicas

As micrografias das polpas celulósicas refinadas (pinus e eucalipto) e da polpa não refinada (eucalipto) foram realizadas no Centro de Inovação em Construção Sustentável (CICS) da Universidade de São Paulo (USP). As imagens foram feitas em Microscópio óptico marca Zeiss, modelo Axioplan2, com o uso do software Zen da Zeiss.

Nas Figura 20 e Figura 21 são apresentadas micrografias ópticas de fibras de celulose de pinus e eucalipto, respectivamente. A celulose de pinos é caracterizada como fibra longa e a celulose de eucalipto como fibra curta.

Figura 20 – Micrografia óptica de uma fibra de celulose de pinus

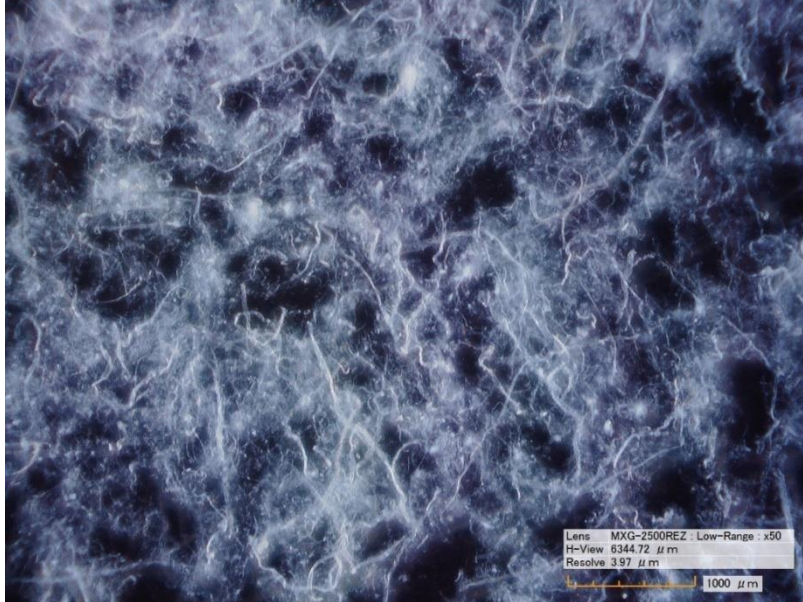


Figura 21 – Micrografia óptica de uma fibra de eucalipto



Na Figura 22 é apresentada uma micrografia de uma suspensão de polpa celulósica refinada (pinus e eucalipto) em simulação ao processo de dispersão empregado na produção dos fibrocimentos. A dispersão em água foi realizada em um misturador de alta energia, 10000 rpm, durante 5 min. Após dispersão uma alíquota foi transferida para o microscópio óptico.

Figura 22 – Micrografia óptica de uma suspensão de polpa de celulósica (pinus e eucalipto) dispersa



Na Figura 23 é apresentada uma micrografia óptica de fibra de celulose de eucalipto desintegrada em liquidificador. O processo de desagregação mecânica em liquidificador mostrou-se limitado na separação das fibrilas de celulose. Essa limitação pode ser refletida nas propriedades mecânicas de fibrocimentos com polpa não refinada.

Figura 23 – Micrografia óptica de fibras de celulose desintegrada no liquidificador



3.4 Celuloses microfibriladas

As celuloses microfibriladas foram fornecidas em suspensão pela Suzano S. A. em lotes com diferentes graus de refino, indicado pela relação finos/área, e diferentes tipos de produção: padrão, catalisada e polpa não branqueada.

A determinação do teor de sólidos das celuloses microfibriladas foi feita por diferença de massa após secagem em estufa a 50 °C durante 48 h. O teor de sólidos das amostras ficou em uma faixa similar de valores, variando entre 3,5 % e 4,2 % (Tabela 6). A densidade das celuloses microfibriladas é 1,5 g/cm³.

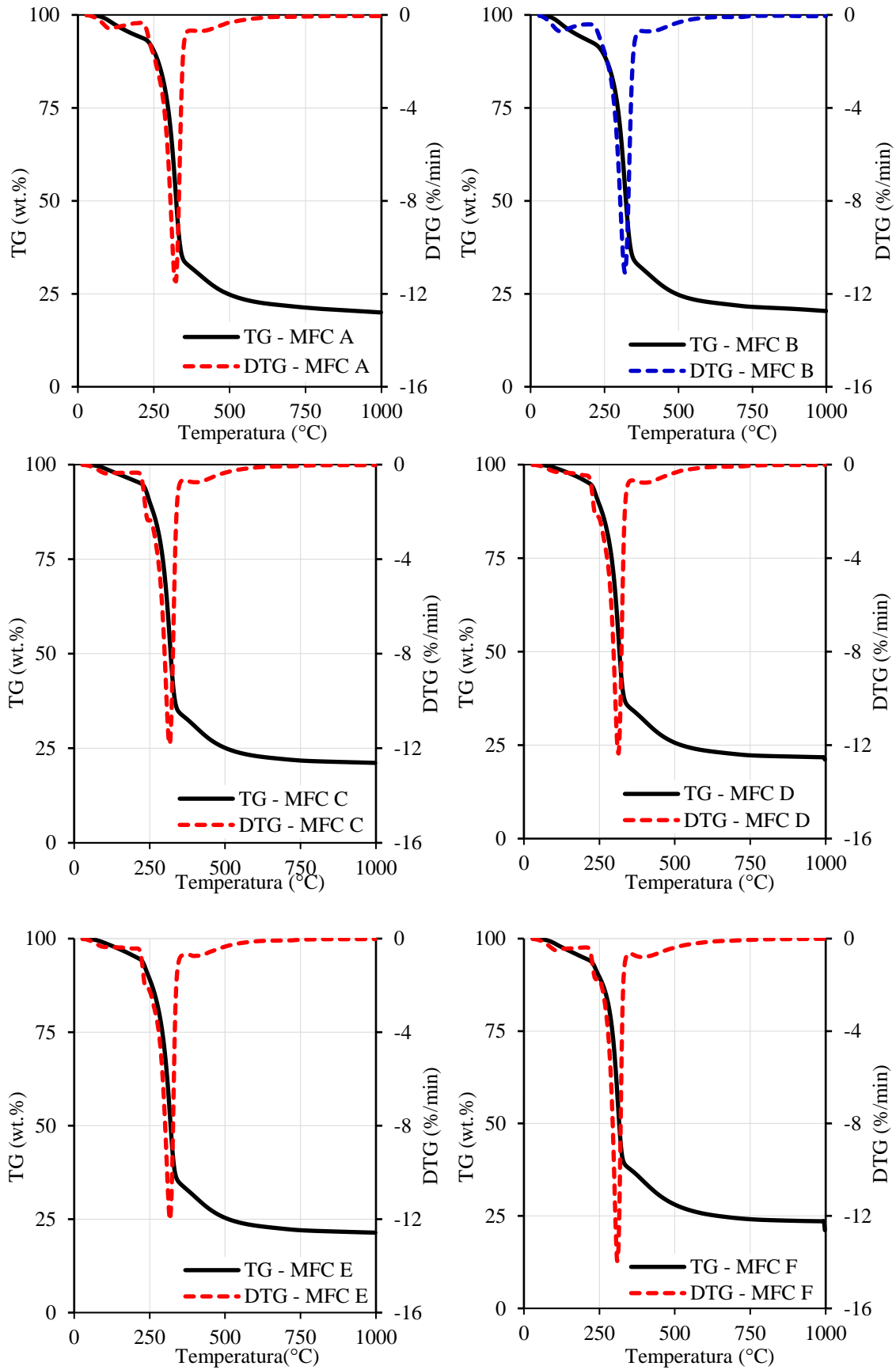
Tabela 6 – Descrição industrial das suspensões de celulose microfibrilada

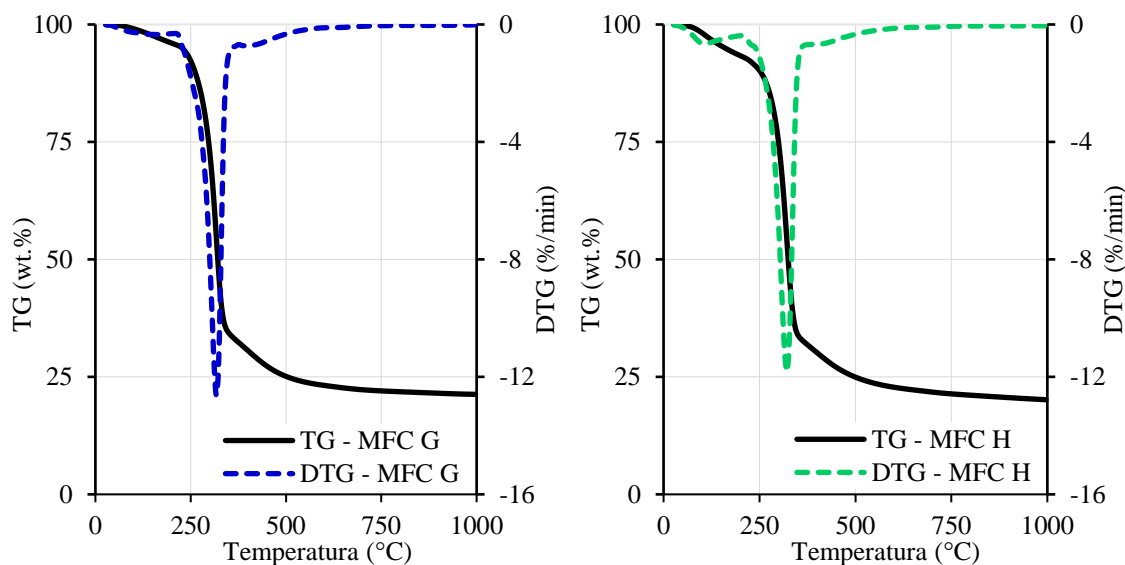
Fibra	MFC A	MFC B	MFC C	MFC D	MFC E	MFC F	MFC G	MFC H
Finos/área	39 %	40 %	53 %	66 %	89 %	93 %	95 %	96 %
Produção	Padrão	Catalisada	Padrão	Padrão	Padrão	Padrão	Catalisada	Polpa não branqueada
Teor de sólidos	3,90 %	3,50 %	4,15 %	4,20 %	4,00 %	3,75 %	3,70 %	4,15 %

3.4.1 Termogravimetria das celuloses microfibriladas

A termogravimetria das celuloses microfibriladas foi realizada em termobalança (*Netzsch STA 409 PG*), com cadinho de alumina. A amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. As curvas de perda em massa por termogravimetria das celuloses microfibrilada são apresentadas na Figura 24. As celuloses microfibriladas não apresentaram diferença significativa de perda de massa na termogravimetria.

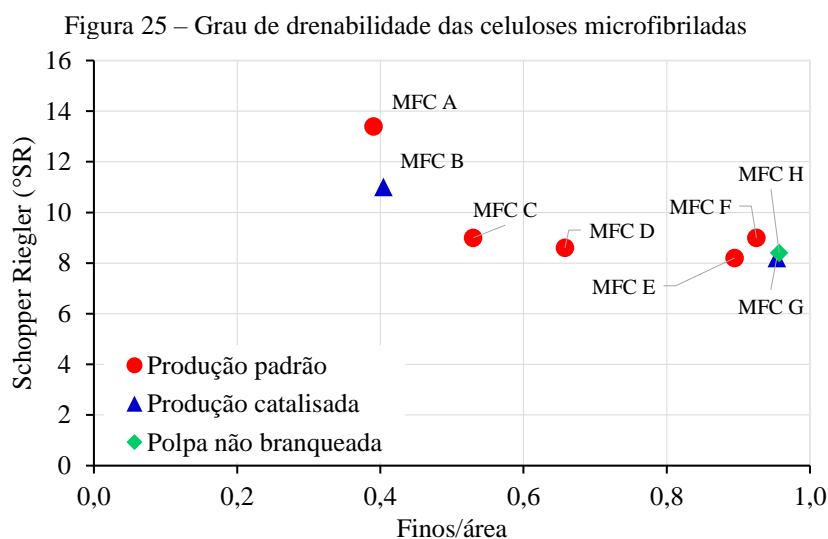
Figura 24 – Curvas de perda de massa e derivadas de perda de massa do ensaio de termogravimetria das celulosas microfibriladas





3.4.2 Grau de drenabilidade das MFC's

O grau de drenabilidade de água dos diferentes tipos de celulose microfibrilada foi determinado pelo método *Canadian Standard Freeness*, conforme ABNT NBR 14344:2003, no Laboratório de Construções Rurais e Ambiente (CONSTRAMBI/ZEB) no campus da USP em Pirassununga. Os resultados foram convertidos para índice de Schopper Riegler (Figura 25).

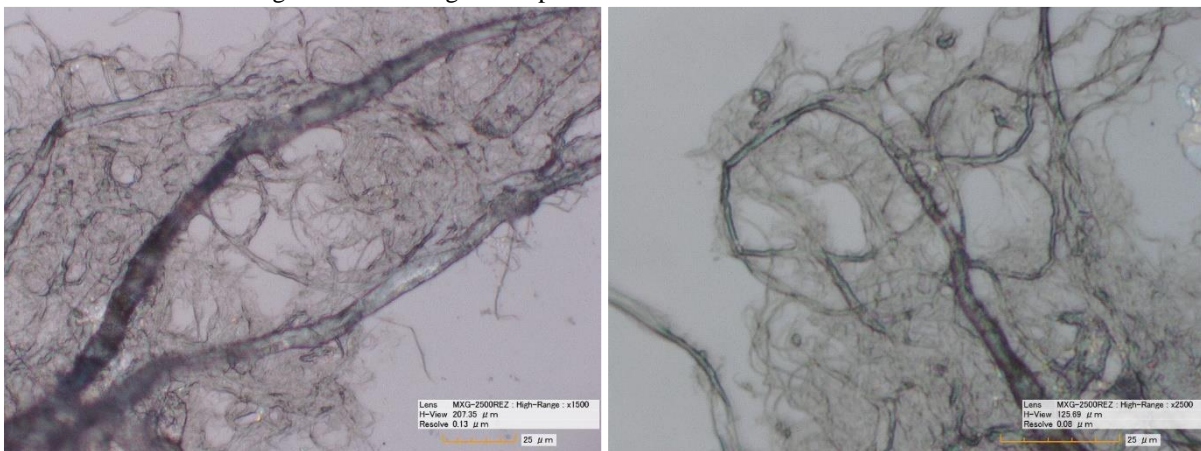


As celuloses microfibriladas, utilizadas neste estudo, não apresentaram diferença significativa no grau de drenabilidade. Desta forma, a MFC A, MFC B e MFC H foram selecionadas para dar continuidade no trabalho. As escolhas justificam-se por representarem uma amostra de cada tipo de produção (padrão, catalisada e não branqueada), ponderando-se o menor teor de finos/área; uma vez que quanto menor essa relação, menor é a energia necessária no processo de microfibrilação industrial.

3.4.3 Microscopia óptica das celulosas microfibriladas

As micrografias da celulose microfibrilada MFC A, úmida, foram realizadas no Centro de Inovação em Construção Sustentável (CICS) da Universidade de São Paulo (USP). As imagens foram feitas em Microscópio óptico marca Zeiss, modelo Axioplan2, com o uso do software Zen da Zeiss. A microscopia óptica apresenta limitações para realizar imagens da celulose microfibrilada, uma vez que o calor emitido pelo feixe de luz desintegra as microfibrilas. Entretanto, foi possível observar as microfibrilas na Figura 26, com diâmetro na ordem de nanômetros.

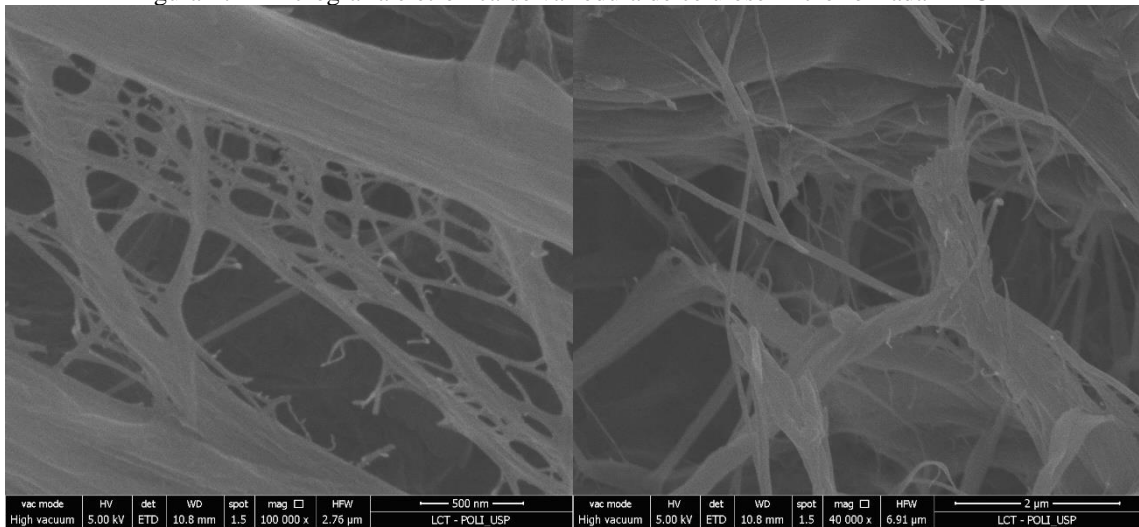
Figura 26 – Micrografias óptica de celulose microfibrilada MFCA



3.4.4 MEV das celulosas microfibriladas

As micrografias eletrônicas de varredura das fibras de celulose microfibrilada MFC A foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP. As imagens foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura marca Thermo Fisher Scientific (antiga FEI), modelo Quanta 650 FEG. Na Figura 27 é possível observar um filme formado pela celulose microfibrilada, tornando-se necessário a dispersão das fibrilas de celulose para o emprego em fibrocimentos.

Figura 27 – Micrografia eletrônica de varredura de celulose microfibrilada MFC A



4 MÉTODOS DE ENSAIO

Após caracterização e preparo dos materiais, foram escolhidas três celuloses microfibriladas, em razão da rota de produção: padrão (MFC A), catalisada (MFC B) e não branqueada (MFC H). Inicialmente foi avaliada a cinética de hidratação em suspensões cimentícias com a adição de celulose microfibrilada e adição de floculante.

Por conseguinte, o efeito de substituição parcial da polpa celulósica por celulose microfibrilada nas propriedades física e desempenho mecânico de placas de fibrocimento reforçadas com fibras de PVA foi analisado pelo ensaio de flexão em quatro pontos. Foram utilizados dois tipos de polpa celulósica: refinada (50% pinus e 50% eucalipto, em massa) e não refinada (100% eucalipto - desintegrada em liquidificador). A fim de simular as composições empregadas na indústria de fibrocimento, foi utilizado floculante em algumas formulações.

O estudo então continua em comparação as formulações PR_f e PR_mfcA quanto a reologia das placas no estado fresco e avaliação da microestrutura dos fibrocimentos. A formulação PR_f é uma formulação de fibrocimento com polpa refinada e floculante, utilizada na indústria nacional de fibrocimento. A formulação PR_mfcA é objeto de estudo para avaliar a substituição parcial da polpa celulósica por celulose microfibrilada.

4.1 Cinética de hidratação em suspensões cimentícias

O efeito da celulose microfibrilada na cinética de hidratação de suspensões cimentícias foi avaliado por calorimetria isotérmica, em calorímetro Thermometric, modelo TAMAir, de oito canais. Foram testados três celulose microfibrilada: MFC A (produção padrão), MFC B (produção catalisada) e MFC H (produção não branqueada). As amostras foram preparadas com relação água/cimento de 0,6 e variando o teor de MFC em 0%, 1%, 1,5% e 2% em relação à massa de cimento.

As misturas das pastas cimentícias foram feitas seguindo a ordem: dispersão mecânica da MFC em água em 10000 rpm por 60 s; adição do cimento por 30 s; mistura manual com espátula por 50 s; dispersão mecânica em 10000 rpm por 90 s. Introduziu-se 15 g de pasta na ampola para o calorímetro (Figura 28). A mensuração do calor liberado começou cerca de 10 min após o primeiro contato do pó com a água e, portanto, o pico de molhagem não foi avaliado.

Figura 28 – Calorimetria isotérmica de pastas cimentícias: adição da pasta cimentícia na ampola (a), vedação da ampola (b) e locação da ampola dentro do equipamento (c)



Fonte: Mário Takeashi

A influência do teor de floculante no calor de hidratação do cimento também foi avaliada. Foram preparadas pastas cimentícias com relação água/cimento de 0,48 e variando os teores de floculante em 0% (REF), 0,025%, 0,05%, 0,075% e 0,15% em relação a massa de cimento.

A mistura das pastas cimentícias foram feitas seguindo a ordem: adição de água e floculante no pó em cinco segundos; mistura manual com espátula por 50 s; dispersão mecânica em 10000 rpm por 90 s. Introduziu-se 15 g de pasta na ampola para o calorímetro. A mensuração do calor liberado começou cerca de 10 min após o primeiro contato do pó com a água e, portanto, o pico de molhagem não foi avaliado.

O tempo de início de pega foi determinado conforme a norma ASTM C1679-13, definido como o tempo de hidratação ao se atingir 50% do valor máximo do pico principal da reação.

4.2 Produção dos fibrocimentos

A produção das placas de fibrocimento foi feita de forma a tentar simular o processo industrial Hatschek. A moldagem das placas foi realizada em conformidade com o método descrito por (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2005), em exceção a utilização de papel filtro no processo de filtração. Neste trabalho, na filtração, utilizou-se tamis semelhante ao empregado na indústria nacional de fibrocimento.

4.2.1 Formulações

As composições das placas de fibrocimento foram definidas a partir de uma formulação genérica utilizada na indústria, contendo polpa celulósica refinada e floculante (PR_f). A critério de comparação foi utilizada a polpa não refinada, apenas processada em liquidificador, indicada pela sigla “PnR”. A polpa de celulose refinada, indicada pela sigla “PR”, é composta por 50% pinus e 50% eucalipto, em massa. As composições com adição de floculante, indicadas pela sigla “f”, apresentam teor de floculante de 0,05% em relação à massa de cimento. As formulações indicadas pela sigla “mfc” possuem substituição parcial de polpa celulósica (refinada ou não refinada) por celulose microfibrilada no teor de 13,8%; e a composição com a sigla “2mfc” no teor de 27,6%.

O estudo da substituição parcial da polpa celulósica refinada por celulose microfibrilada se iniciou com a MFC A, por ser obtida a partir de produção padrão e menor grau de refino, apresentando menor custo de produção. Por conseguinte, a fim de comparação foram testadas a MFC B (produção catalisada), a MFC F (produção padrão e 93% finos/área) e a MFC H (produção não branqueada). As composições são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Composições dos fibrocimentos em proporção de massa de sólidos (%)

Formulações	Cimento	Fíler calcário	PVA	Celulose não refinada	Celulose refinada	Celulose microfibrilada	Floculante
PnR_f	63,0	31,9	1,85	3,48	-	-	0,028
PnR_mfcA	63,0	31,9	1,85	3,00	-	0,48	-
PnR_mfcA_f	63,0	31,9	1,85	3,00	-	0,48	0,028
PR	63,0	31,9	1,85	-	3,48	-	-
PR_f	63,0	31,9	1,85	-	3,48	-	0,028
PR_mfcA	63,0	31,9	1,85	-	3,00	0,48	-
PR_mfcB	63,0	31,9	1,85	-	3,00	0,48	-
PR_mfcF	63,0	31,9	1,85	-	3,00	0,48	-
PR_mfcH	63,0	31,9	1,85	-	3,00	0,48	-
PR_2mfcA	63,0	31,9	1,85	-	2,52	0,96	-

4.2.2 Mistura dos materiais

A polpa celulósica (refinada ou não refinada) foi dispersa em água por um misturador de alta energia, 10000 rpm, durante 5 min. Em paralelo a celulose microfibrilada foi dispersa em água por um misturador de alta energia, 10000 rpm, durante 5 min. Concomitante, o floculante foi disperso em água por um misturador de baixa energia, 293 rpm, durante 5 min.

Em um misturador planetário de bancada foi adicionado a água de mistura concentrada; o misturador foi ligado; adicionaram-se o cimento e o fíler calcário, previamente homogeneizados; a mistura ocorreu durante 5 min. Em seguinte, a polpa celulósica dispersa (refinada ou não refinada) e a celulose microfibrilada dispersa (quando presente na composição)

foram adicionadas; a mistura ocorreu por 5 min. O flocculante disperso em água foi adicionado na mistura (quando presente na composição); misturou-se por 5 min. Por fim, foi adicionada a fibra de PVA; a mistura ocorreu por mais 5 min.

Após a homogeneização no misturador planetário, a mistura concentrada foi transferida para um misturador com bomba de recirculação, 2000 rpm, no qual já estava com a água restante. A mistura da suspensão cimentícia, por recirculação dos materiais na bomba, ocorreu durante 5 min. Os misturadores utilizados no preparo das suspensões de fibrocimento são apresentados na Figura 29.

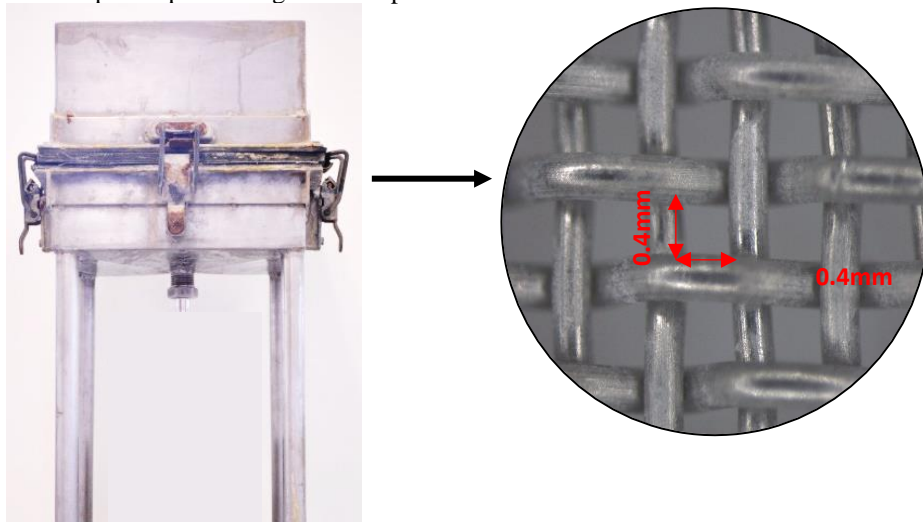
Figura 29 – Misturador de baixa energia, misturador de alta energia, misturador planetário e bomba de recirculação



4.2.3 Filtragem

Após a mistura na bomba de recirculação foram coletadas frações da suspensão de fibrocimento em um béquer e medida a massa em uma balança digital. As frações da suspensão foram vertidas em um aparato de filtragem com tamis de abertura de 0,4 mm (Figura 30).

Figura 30 – Aparato para filtragem da suspensão de fibrocimento e tamis com abertura de 0,4 mm



A filtragem para retirada de excesso de água no fibrocimento foi realizada sob efeito de vácuo a 200 mmHg, durante 3 min, e por meio da compressão manual com o uso de um soquete (Figura 31). Após a filtragem no tamis, as mantas de fibrocimento, ainda frescas, são sobrepostas em três camadas e encaminhadas para prensagem a fim de retirar o excesso de água e formação da placa de fibrocimento.

Figura 31 – Aparato de moldagem de fibrocimentos (a) com aplicação de vácuo, (b) retirada do soquete plástico, (c) adensamento com soquete metálico, (d) acabamento, (e) retirada da caixa superior e tamis e (f) sobreposição de três camadas para formar a placa de fibrocimento



O vácuo no aparato de moldagem das mantas de fibrocimento é aplicado por uma bomba Dosivac, acoplada a uma central de vácuo. O resfriamento da bomba é feito por troca de calor com água, para isso a bomba é ligada a uma caixa d'água de 1000 l (Figura 32).

Figura 32 – Sistema de moldagem de fibrocimento com aparato de filtragem por tamis, sucção à vácuo por bomba e central de vácuo e caixa d'água para resfriamento da bomba



4.2.4 Prensagem

Após a filtragem no tamis, as camadas de fibrocimento frescas foram sobrepostas em três camadas e prensadas para formar as placas de fibrocimento. As placas foram compactadas em uma prensa eletromecânica, marca EMIC, com célula de carga de 100 kN. Utilizou-se tensão de compressão de 3,2 MPa durante 2 min. As placas apresentaram, após prensagem, 5 mm de espessura, aproximadamente.

4.2.5 Cura térmica

A cura térmica das placas de fibrocimento prensadas foi realizada em estufa à 60 °C, durante 10 dias. As placas foram envolvidas por um filme plástico para evitar perda de água de hidratação do cimento. O tempo de cura adotado assemelha-se ao tempo de expedição em fábricas de fibrocimento.

4.2.6 Corte

Após a cura das placas de fibrocimento, foram extraídos corpos de prova com dimensões de 160 mm × 40 mm (comprimento × largura). O corte foi feito nas placas saturadas utilizando serra de disco diamantada.

4.3 Propriedades físicas dos fibrocimentos

As propriedades físicas dos fibrocimentos foram avaliadas nos corpos de prova usados no ensaio de flexão. Determinou-se a porosidade (Equação 1), densidade aparente (Equação 2) e absorção de água (Equação 3) dos fibrocimentos, conforme as especificações da norma ASTM C948 – 81 (2016). As mensurações da massa saturada e massa imersa se deu após a imersão das amostras em água durante 48 h. A aferição da massa seca se deu após secagem em estufa à 50 °C por 24 h.

$$P = \frac{m_{sat} - m_{seca}}{m_{sat} - m_{im}} \times 100 \quad (1)$$

$$D_{ap} = \frac{m_{seca}}{m_{sat} - m_{im}} \quad (2)$$

$$Ab = \frac{m_{sat} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

P : porosidade (%);

D_{ap} : densidade aparente (g/cm³);

Ab : absorção de água (%);

m_{sat} : massa saturada (g);

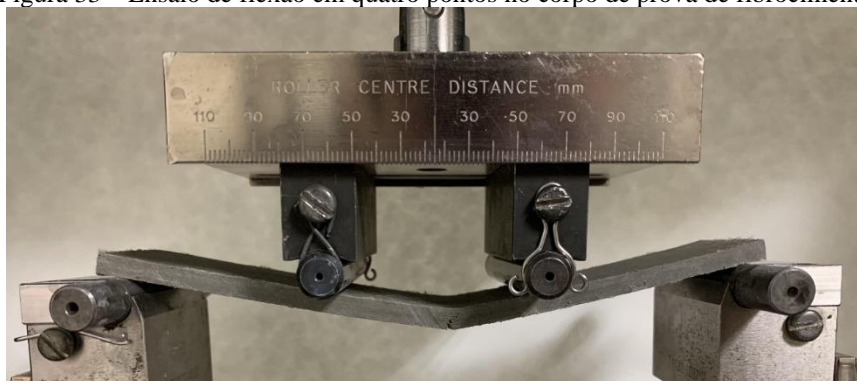
m_{seca} : massa seca (g);

m_{im} : massa imersa (g).

4.4 Propriedades mecânicas dos fibrocimentos

As propriedades mecânicas dos fibrocimentos foram determinadas pelo ensaio de flexão em quatro pontos utilizando uma prensa eletromecânica, marca Instron, modelo 5569, com célula de carga de 1 kN e com velocidade de deslocamento de 2 mm/min (Figura 33). A escolha da configuração de flexão de quatro pontos se deu por ser o método mais apropriado para compósitos cimentícios celulósicos fabricados em placas de pequena espessura (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

Figura 33 – Ensaio de flexão em quatro pontos no corpo de prova de fibrocimento



Os corpos de prova foram ensaiados saturados após cura térmica. As dimensões dos corpos de prova foram aferidas com um paquímetro digital. O término do ensaio foi determinado pela ruptura do corpo de prova, quando a carga medida pelo equipamento é nula ou deslocamento máximo de 5 mm.

A partir das dimensões dos corpos de prova, carga e deformação durante o ensaio foram determinadas as propriedades mecânicas: limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (Equação 4), módulo de ruptura (MOR, Equação 5), e tenacidade (Equação 6).

$$E = \frac{23 \cdot L^3}{1296 \cdot I} \cdot \left(\frac{P}{\delta}\right) \quad (4)$$

Em que:

E : módulo de elasticidade (MPa);

L : distância entre os cutelos (mm);

I : momento de inércia da seção transversal, dado por $\frac{b \cdot e^3}{12}$ (mm⁴);

P/δ : coeficiente angular do trecho elástico da curva carga *versus* deslocamento (N/mm).

$$MOR = \frac{P_{m\acute{a}x} \cdot L}{b \cdot e^2} \quad (5)$$

Em que:

MOR : módulo de ruptura (MPa);

$P_{m\acute{a}x}$: carga máxima de ensaio (N);

L : distância entre os cutelos (mm);

b : largura do corpo de prova (mm);

e : espessura do corpo de prova (mm).

$$\xi = \frac{A_{p-\delta}}{b \cdot e} \quad (6)$$

Em que:

ξ : tenacidade (kJ/m²);

$A_{p-\delta}$: área sob a curva carga *versus* deformação (N·mm);

b : largura do corpo de prova (mm);

e : espessura do corpo de prova (mm).

4.5 Reologia dos fibrocimentos

O comportamento reológico das placas de fibrocimento foi avaliado pelo método squeeze-flow, com um procedimento adaptado da norma ABNT NBR 15839:2010. O método consiste na compressão da placa no estado fresco para descrever o comportamento de deformação do material com a aplicação de carga (Figura 34).

Figura 34 – Squeeze-flow em placa de fibrocimento fresca



O ensaio foi realizado em prensa eletromecânica, marca Instron, modelo 5569, célula de carga de 1 kN, placa superior com diâmetro de 25,4 mm e velocidades de deslocamento da placa superior de 0,1 mm/s e 5 mm/s. O comportamento reológico, carga \times deformação, foi aferido em dez pontos distribuídos na placa de fibrocimento fresca. Os limites de ensaio adotados foram: carga máxima de 1 kN e deslocamento máximo de 5 mm.

4.6 Microestrutura dos fibrocimentos

A microestrutura dos fibrocimentos foi analisada por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria por energia dispersiva MEV-EDS (ZANCHETTA, 2021). A avaliação da microestrutura foi realizada nos fibrocimentos PR_f e PR_mfcA. Para isso, foram escolhidos dois corpos de provas, para cada composição, com comportamentos mecânicos mais próximos da média.

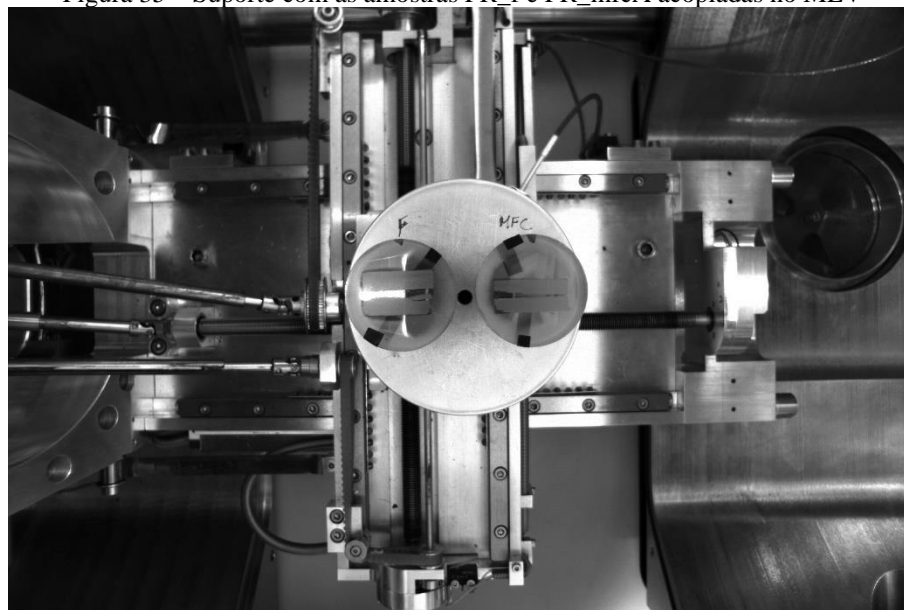
Os corpos de prova escolhidos, após o ensaio de flexão, foram revestidos por resina epóxi, marca Epofix, fabricante Struers. As amostras foram polidas em politriz da marca Struers, modelo RotoPol-15, sem o uso de água. As etapas de desbaste são feitas com lixas d'água e querosene desodorizado. As etapas de polimento são feitas com querosene desodorizado e diamante em pó em diferentes tamanhos (variando de 0,5 a 12 μm). A limpeza das seções polidas entre cada etapa de desbaste e polimento foi feita com banho de ultrassom com álcool isopropílico.

As seções polidas das amostras foram cobertas por carbono utilizando metalizador Coating System, marca Bal-tec, modelo SCD-050. As amostras polidas foram mantidas em dessecador a vácuo antes e após as sessões de microscopia (MO e MEV). Na Figura 35 são apresentadas as seções polidas com duas amostras de fibrocimento PR_f e duas amostras PR_mfcA em suporte para técnica de MEV.

As MO's foram realizadas no Centro de Inovação em Construção Sustentável (CICS) da Universidade de São Paulo (USP). As imagens foram feitas em Microscópio óptico marca Zeiss, modelo Axioplan2, com o uso do software Zen da Zeiss.

As MEV's foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP. As imagens foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura marca Thermo Fisher Scientific (antiga FEI), modelo Quanta 650 FEG. Acoplado ao MEV foi utilizado detector de EDS, tecnologia SDD, da marca Bruker, modelo XFlash 6-60 (com janela de 60 mm² e resolução de 126 eV no MnK α) e software analisador Esprit, também da Bruker.

Figura 35 – Suporte com as amostras PR_f e PR_mfcA acopladas no MEV



As imagens de elétrons retroespalhados obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram tratadas no programa de manipulação de imagem GIMP 2.10.24 (revisão 3). As composições de imagens foram realizadas no software Image Composite Editor, versão 2.0.3.0 (64bit) da Microsoft Corporation. As composições foram feitas com sobreposição (auto overlap) de 20%.

O detector EDS acoplado no microscópio eletrônico de varredura imprimiu imagens de mapa químico das seções transversais dos corpos de prova de fibrocimento. Foram obtidas imagens de mapa químico com sobreposição de imagem de elétrons retroespalhados. Ademais foram impressos mapas químicos dos elementos silício (Si), cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al) e carbono (C). As cores dos mapas químicos foram escolhidas com a finalidade de apresentarem composições de cores que permitissem a identificação de compostos formados nos fibrocimentos.

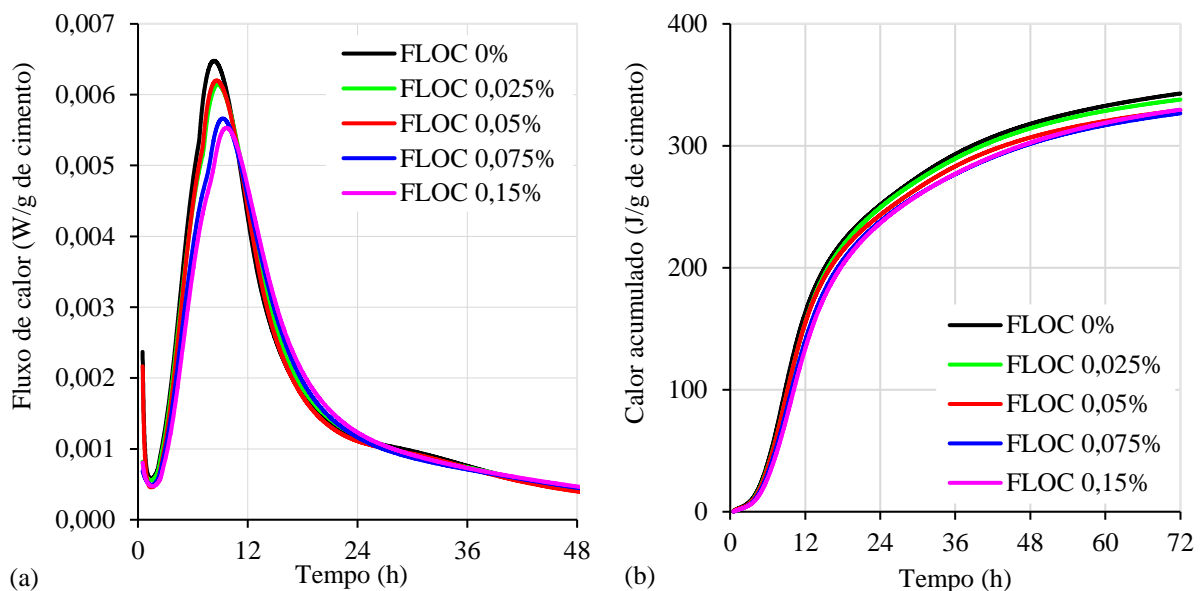
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cinética de hidratação em suspensões cimentícias

5.1.1 Efeito do floculante

As curvas de fluxo de calor na hidratação de suspensões cimentícias com adição de floculante, nos teores de 0 a 0,15%, nas primeiras 72 h, são apresentadas na Figura 36. A adição progressiva de floculante resultou em uma redução do calor acumulado. A redução na cinética de hidratação já era um resultado esperado, pois o floculante proporciona a formação de flocos entre as partículas de cimento, reduzindo a área superficial disponível para reação/dissolução dessas partículas em água, processo este responsável pela liberação de calor.

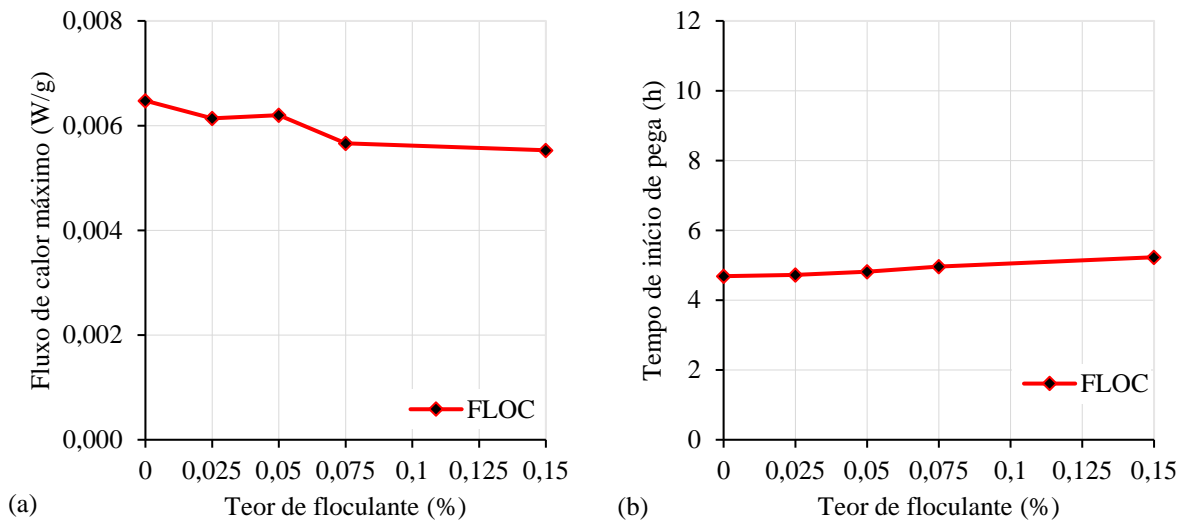
Figura 36 – Fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) de suspensões cimentícias com diferentes teores de floculante e relação água cimento 0,48



O período de indução, a taxa de reação e o período de desaceleração apresentaram pouco ou nenhum impacto devido a incorporação de floculante. Por outro lado, a progressiva adição de floculante foi responsável por uma redução gradual no pico de fluxo de calor máximo (Figura 37 – a).

A variação no teor de floculante (0 a 0,15%) em suspensões cimentícias acarretou pequenos retardos progressivos no tempo de início de pega, com retardo máximo de 30 min no teor de 0,15% (Figura 37 – b). Esses pequenos retardos podem estar correlacionados com o aumento do tamanho dos flocos formados pela interação molecular do floculante nas partículas de cimento, o que dificulta a dissolução dessas partículas.

Figura 37 – Fluxo de calor máximo por grama de cimento (a) e tempo de início de pega (b) em suspensões cimentícias com relação água/cimento 0,48 com diferentes teores de floculante



5.1.2 Efeito da celulose microfibrilada

A fim de facilitar a discussão dos resultados, inicialmente são apresentados os gráficos de fluxo de calor e calor acumulado, por tempo, para cada tipo de celulose microfibrilada, MFC A, MFC B e MFC H, variando o teor de adição da celulose microfibrilada. Em segundo, os mesmos resultados são apresentados em gráficos de fluxo de calor e calor acumulado para o mesmo teor de adição de celulose microfibrilada, 1%, 1,5% e 2%, variando o tipo de celulose microfibrilada adicionada. Em seguida, os resultados da cinética de hidratação das suspensões cimentícias são apresentados em gráficos quantitativos de taxa de reação, calor máximo liberado, calor acumulado e tempo de início de pega, variando o teor de adição e o tipo de celulose microfibrilada. Por fim é feita uma discussão dos resultados obtidos com os disponíveis na literatura.

A curva de fluxo de calor da suspensão cimentícia com a adição de 1% de MFC A manteve a inclinação do período de aceleração e o pico de calor máximo em relação à referência (Figura 38-a). Entretanto, para adição de 1,5% e 2% houve uma diminuição na inclinação do período de aceleração da reação e redução do pico de calor máximo. A inclinação do período de desaceleração foi coincidente para as curvas de fluxo de calor das suspensões cimentícias com os três teores de adição de MFC A e para a referência. A adição gradual do teor de adição de MFC A na suspensão cimentícia teve como resultado a redução progressiva das curvas de calor acumulado (Figura 39-a).

A adição gradual de MFC B na suspensão cimentícia resultou no retardo progressivo do período de indução das reações (Figura 38-b). As suspensões com adição de 1 e 1,5% de MFC B mantiveram a taxa de reação no período de aceleração e sofreram um pequeno aumento no pico de calor máximo em relação à referência. A curva de fluxo de calor da suspensão com 2% de MFC B apresentou uma diminuição na inclinação no período de aceleração e redução do pico de calor máximo, em relação as demais curvas. Nas primeiras horas de reação de hidratação da suspensão cimentícia houve um retardo progressivo no desenvolvimento do calor acumulado (Figura 39-b). Após 72 h de reação o calor acumulado para a adição de 1 e 1,5% de MFC B foi próximo da referência. Entretanto, a suspensão com 2% de MFC B apresentou menor calor acumulado dentre as demais suspensões.

As curvas de fluxo de calor apresentam deslocamento e redução da taxa de reação progressivos com a adição gradual de MFC H (Figura 38-c). O pico de calor máximo foi reduzido gradualmente com a adição de 1% e 1,5% de MFC H. A suspensão com 2% de MFC H apresentou pico de calor máximo semelhante a adição de 1,5%. As curvas de calor acumulado apresentaram deslocamento gradual nas primeiras horas de reação com a adição de MFC H (Figura 39-c). A adição de 1% teve calor acumulado máximo após 72 h de reação próximo da referência, enquanto as suspensões com adição de 1,5 e 2% apresentaram redução do calor acumulado.

Figura 38 – Fluxo de calor nas primeiras 36 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) MFC A, (b) MFC B e (c) MFC H nos teores de 1, 1,5 e 2%

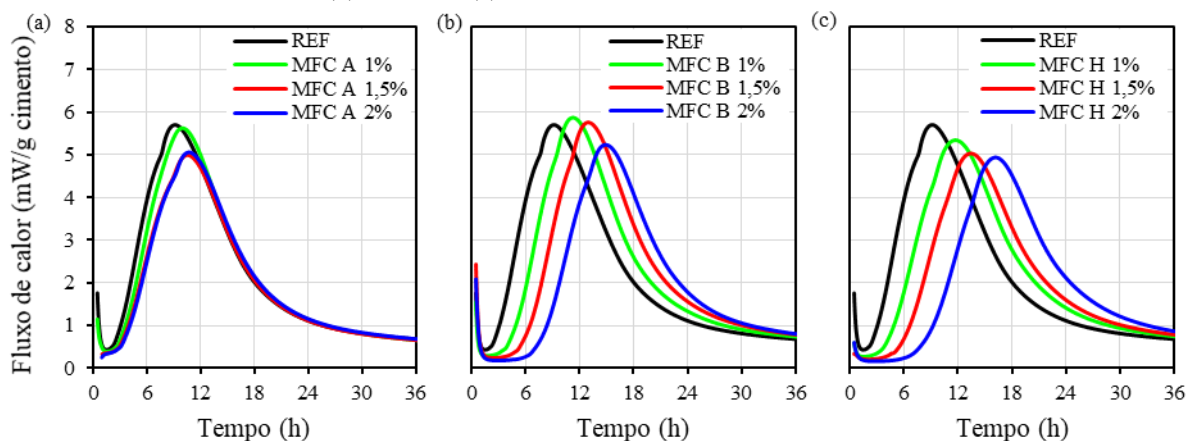
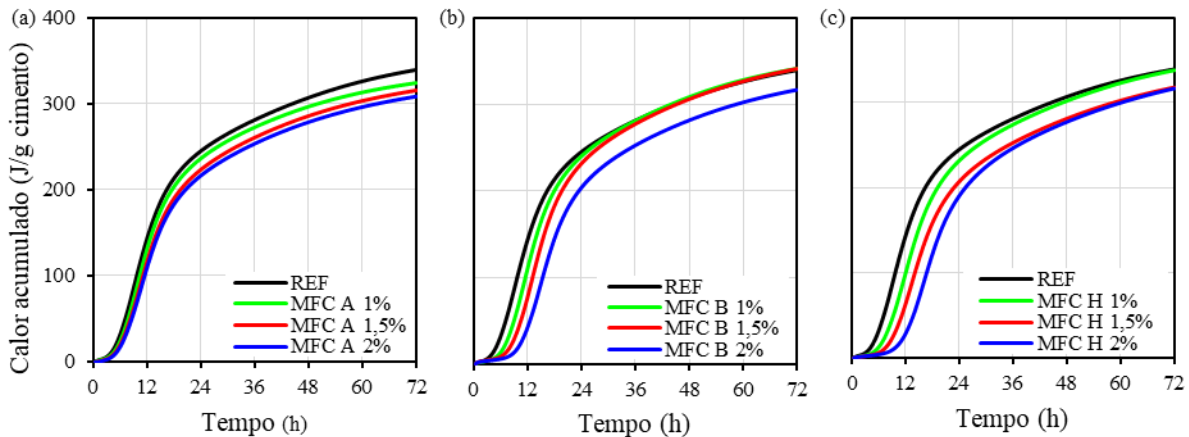


Figura 39 – Calor acumulado nas primeiras 72 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) MFC A, (b) MFC B e (c) MFC H nos teores de 1, 1,5 e 2%



A suspensão cimentícia com adição de 1 % de MFC A apresentou taxa de reação no período de aceleração e pico máximo de calor semelhantes à referência (Figura 40-a). Enquanto a suspensão com 1% MFC B teve um aumento no pico de calor máximo e a suspensão teve uma redução no pico de calor máximo. As suspensões com a adição de 1 % de MFC B e MFC H apresentaram um retardo no período de indução, deslocando o pico principal de fluxo de calor para a direita. A suspensão com adição de MFC A apresentou o menor calor acumulado após 72 h de reação, dentre as adições de 1 % de celulose microfibrilada (Figura 41-a).

A adição de 1,5 % de celulose microfibrilada na suspensão cimentícia resultou na diminuição da inclinação das curvas de fluxo de calor no período de aceleração (Figura 40-b). A suspensão com 1,5 % de C apresentou pico de calor máximo semelhante à referência, enquanto a adição de 1,5 % de MFC A e MFC H apresentaram diminuição do pico de calor máximo. Houve um pequeno retardo no período de indução na suspensão com 1,5 % MFC A e um alto retardo nas suspensões com 1,5 % MFC B e MFC H. O calor máximo de reação após 72h para a suspensão com adição de 1,5 % de MFC B foi semelhante a referência, enquanto para a adição do mesmo teor de MFC A e MFC H apresentaram redução no calor acumulado após 72 h de reação (Figura 41-b).

As maiores diferenças no retardo do período de indução das suspensões cimentícias são notadas com a adição de 2% de celulose microfibrilada (Figura 40-c). A adição de 2% de MFC's reduziu o pico de calor máximo da reação. O pico de reação da suspensão com 2% de MFC B foi superior as demais suspensões com o mesmo teor de adição de celulose microfibrilada. O retardo na cinética de hidratação de suspensões com o teor de 2% de celulose microfibrilada se deu mais acentuado na seguinte ordem: MFC A, seguido da MFC B e, por fim, a MFC H. O calor acumulado sofreu um pequeno deslocamento nas primeiras horas na

suspensão com adição de 2% de MFC A, enquanto para a adição de 2% de MFC B e MFC H esse retardo foi maior (Figura 41-c). O calor acumulado após 72 h foi menor nas suspensões cimentícias com a adição das celuloses microfibriladas em relação à referência.

Figura 40 – Fluxo de calor nas primeiras 36 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) 1%, (b) 1,5% e (c) 2% de celuloses microfibriladas

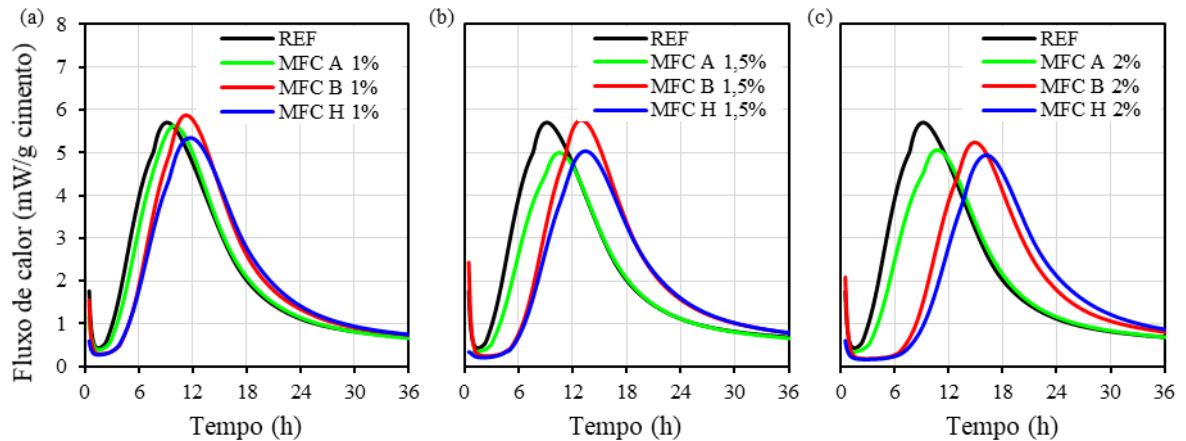
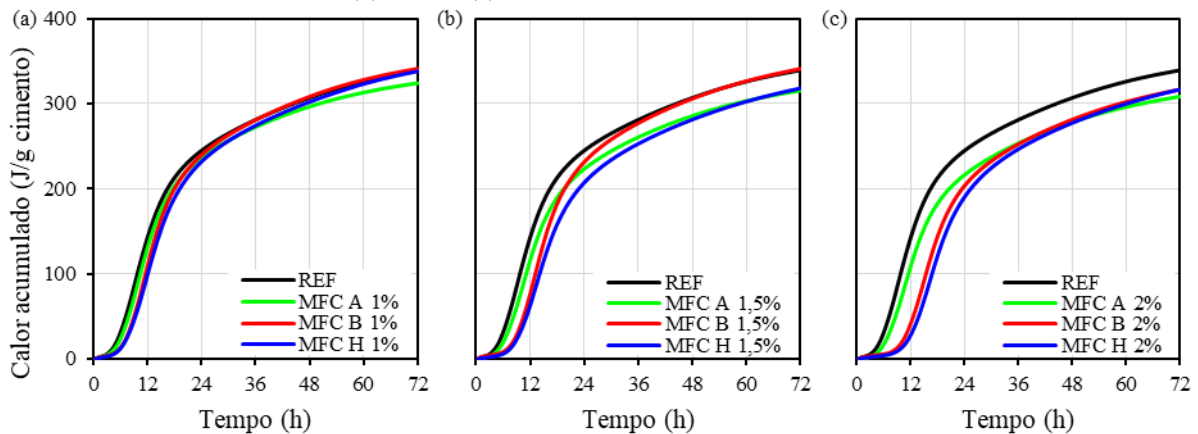


Figura 41 – Calor acumulado nas primeiras 72 h de reação de suspensões cimentícias com a adição de (a) 1%, (b) 1,5% e (c) 2% de celuloses microfibriladas



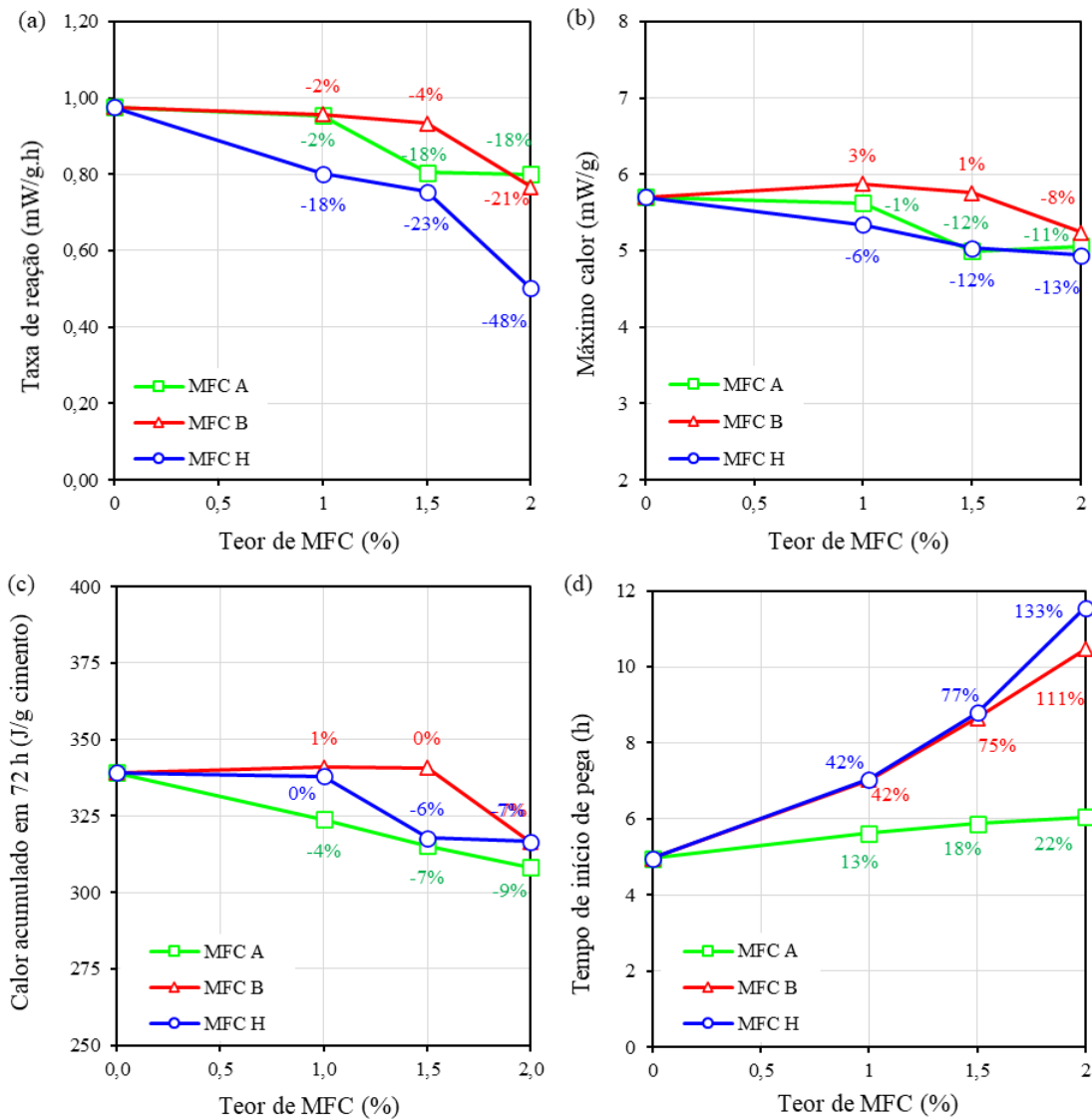
A taxa de reação de hidratação do cimento reduziu para todas as suspensões com MFC (Figura 42-a). As maiores reduções de taxa de reação aconteceram com a adição de 2 % de celulose microfibrilada. O aumento gradual de adição de MFC H na suspensão cimentícia resultou nas menores taxas de reação em relação as outras celuloses microfibriladas.

A adição de 1,5 e 2 % de MFC A na suspensão cimentícia resultou em uma redução do pico de calor máximo da reação, enquanto com a adição de 1 % o pico praticamente se manteve em relação à referência (Figura 42-b). O pico de calor máximo sofreu aumento de 3 % e 1 % com a adição de 1 e 1,5 % de MFC B e redução de 8 % para o teor de 2 % de MFC B. A adição gradual de MFC H teve como resultado a redução progressiva do pico de calor máximo.

O calor acumulado em suspensões cimentícias com adição de 1 e 1,5 % de MFC A foi praticamente igual a referência, quanto a adição de 2 % resultou em uma queda de 7% no calor acumulado após 72 h de reação (Figura 42-c). A adição de 2 % resultou em uma queda de 7% no calor acumulado após 72 h de reação (Figura 42-c). A adição de 1 % de MFC B não alterou o calor acumulado total, embora a adição de 1,5 e 2 % de MFC B resultou na redução do calor acumulado após 72 h. O aumento gradual do teor de adição de MFC H na suspensão cimentícia teve como resposta a diminuição progressivo do calor acumulado total.

As suspensões com MFC A apresentaram um pequeno aumento gradativo do tempo de início de pega com o aumento do teor adicionado na suspensão cimentícia (Figura 42-d). As suspensões com adição de MFC B e de MFC H tiveram um alto retardo no tempo de início de pega, chegando a ser maior que o dobro do tempo da suspensão referência quando adicionado 2 % de MFC B ou MFC H.

Figura 42 – Cinética de hidratação de suspensões cimentícias: (a) taxa de reação no período de aceleração, (b) máximo calor, (c) calor acumulado após 72 h e (d) tempo de início de pega



A adição de maior quantidade de MFC's acarreta redução no pico de calor e maior atraso no tempo de início de pega do cimento. A MFC com menor tamanho resulta em maior atraso no tempo de início de pega em relação a MFC de maior comprimento (GWON; CHOI; SHIN, 2021). O tamanho dos poros de compósitos é diminuído com a adição de MFC's, atribui-se a isso à nucleação das fases hidratadas e posterior hidratação devido à liberação de água presente nas fibras (GWON; CHOI; SHIN, 2021). A lignina presente nas fibras de celulose geralmente retarda o tempo de pega do cimento, devido à hidrólise e solubilização de seus componentes (GWON; CHOI; SHIN, 2021).

Na hidratação do cimento, os produtos hidratados ocupam menor volume que os materiais constituintes, cimento e água, resultando em uma retração do volume da pasta de cimento. Devido a essa mudança no volume a pasta de cimento absorverá imediatamente a água em seu entorno, quando disponível (LURA; WINNEFELD; KLEMM, 2010). A hidrofiliçidade e a tendência de formar uma rede de filamentos das MFC's são responsáveis pelo seu efeito de modificador de viscosidade em compósitos cimentícios (HISSEINE et al., 2019). As hidroxilas e carboxilas presentes na MFC são hidrofílicos e os átomos de oxigênio presentes nesses grupos podem reagir com os íons de cálcio e formar um grupo hidrofílico que se adsorve nas partículas de cimento (JIAO et al., 2016). Dessa forma, o número de sítios ativos entre as partículas de cimento e água diminui e a distância entre as partículas de cimento aumentam (JIAO et al., 2016). As MFC's, devido a sua alta área de superfície específica e disponibilidade de grupo hidroxilas de se ligarem aos íons de cálcio, se adsorvem no cimento diminuindo as taxas de formação de C-S-H e CH, produzindo o fenômeno de retardamento (DAI et al., 2015).

O processo de fabricação da MFC B por produção catalisada é realizado com a adição de enzimas, que tem a finalidade de quebrar as cadeias poliméricas da celulose, o que potencializa a microfibrilação mecânica das fibras (ANKERFORS, 2012). Entretanto, essas enzimas podem ser responsáveis pelo retardo do início de pega das suspensões cimentícias, retardando a hidratação do cimento.

O pré-tratamento para tornar as fibras branqueadas ou sem lignina tem efeitos negativos de custo de produção e rendimento (CHEN et al., 2018). A MFC H é produzida pela microfibrilação mecânica de celulose não branqueada. Desta forma, a MFC H possui concentração residual de lignina, uma vez que não passou pelo processo de branqueamento das fibras (LENGOWSKI et al., 2018). Entretanto, a lignina em suspensões cimentícias tem como efeito retardar a hidratação do cimento (AKERS, 2012; KOCHOVA et al., 2017).

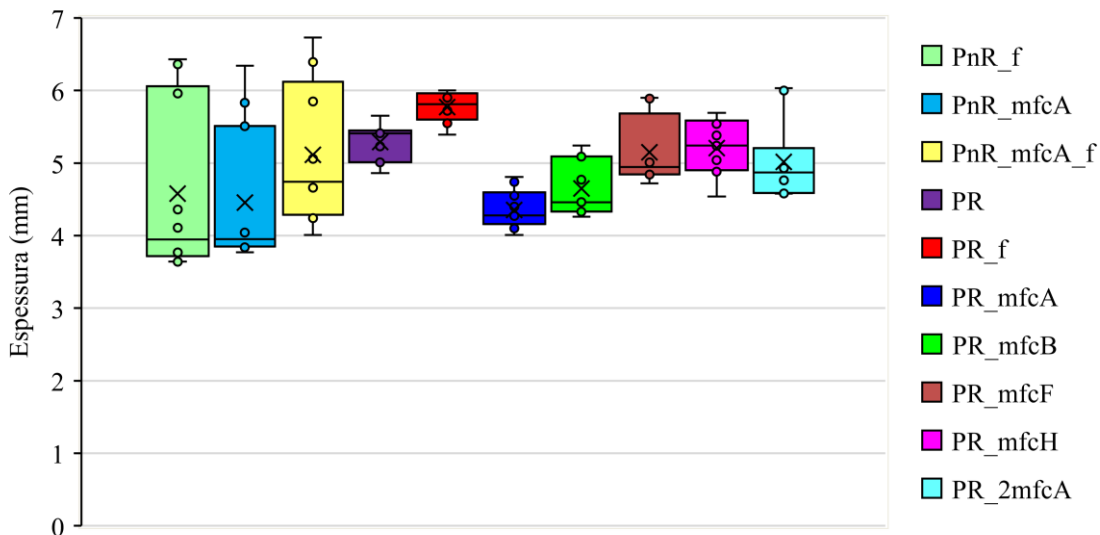
5.2 Propriedades físicas dos fibrocimentos

Os corpos de provas extraídos das placas de fibrocimento apresentaram espessura variável, após o corte (Figura 43). Inicialmente, desejava-se obter corpos de prova com espessura de 6 mm. Entretanto, a variação na espessura decorre em razão da prensagem das placas no estado fresco ser realizada de forma não confinada.

Os corpos de prova das composições de fibrocimento com polpa celulósica não refinada (PnR_f, PnR_mfcA e PnR_mfcA_f) apresentaram maior variação de espessura em razão das placas terem sido moldadas em camada única. Não foi possível moldar as placas com polpa não refinada em camadas com espessura menor, e posterior sobreposição de camadas, em virtude da baixa capacidade de retenção de sólidos da polpa não refinada.

Os corpos de prova das composições de fibrocimento com polpa celulósica refinada apresentaram menor variação de espessura. Esses fibrocimentos foram formados pela sobreposição de três camadas de manta em estado fresco e prensagem para retirada do excesso de água. As formulações com a substituição parcial de polpa celulósica refinada por celulose microfibrilada apresentaram corpos de prova com menor espessura, em consequência da plasticidade no estado fresco. Destaca-se a diferença de espessura entre as composições PR_f e PR_mfcA, sendo discutida à frente por ensaio de squeeze-flow.

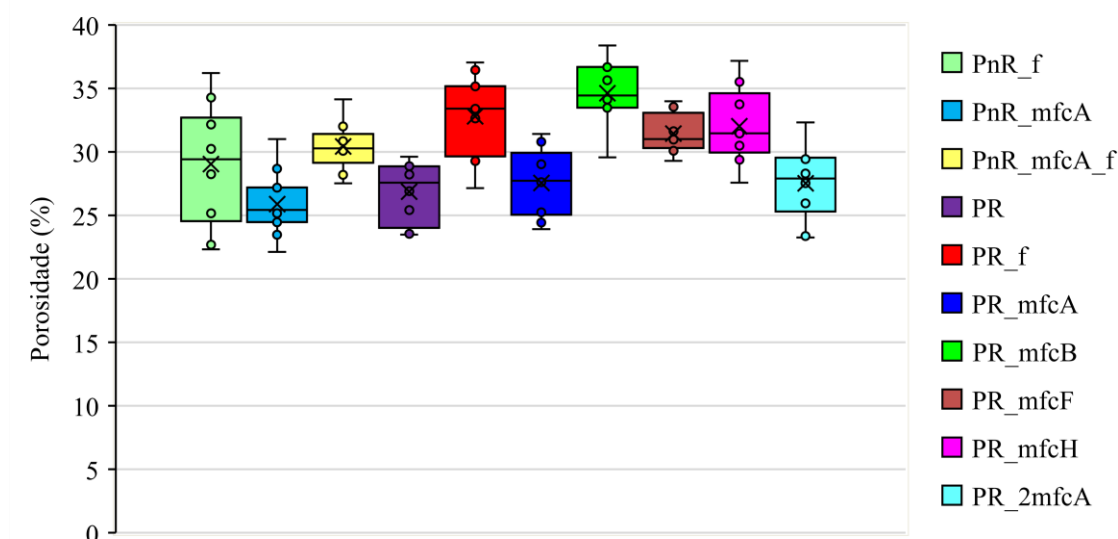
Figura 43 – Espessura dos corpos de prova das formulações de fibrocimento



Dentre as formulações de fibrocimento avaliadas, a composição PnR_f apresentou maior variação de porosidade, assim como maior variação de espessura (Figura 44). Em relação as composições PnR_mfcA e PnR_mfcA_f houve um aumento de 17% na média da porosidade, quando adicionado o floculante. Em comparação das formulações PR e PR_f, nota-se que a adição do floculante na composição de fibrocimento com polpa refinada teve como resultado um incremento de 18% na média da porosidade dos corpos de prova.

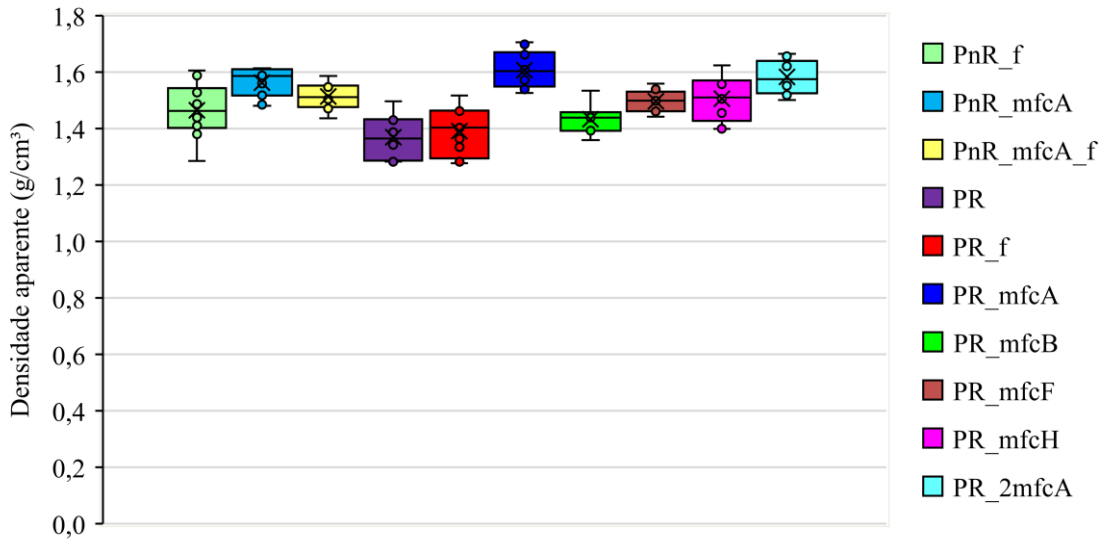
Comparando-se as composições PR_mfcA e PR_2mfcA, tem-se que, ao se dobrar o teor de substituição parcial de polpa celulósica refinada por celulose microfibrilada MFC A não houve diferença significativa na porosidade dos corpos de prova.

Figura 44 – Porosidade dos corpos de prova das formulações de fibrocimento



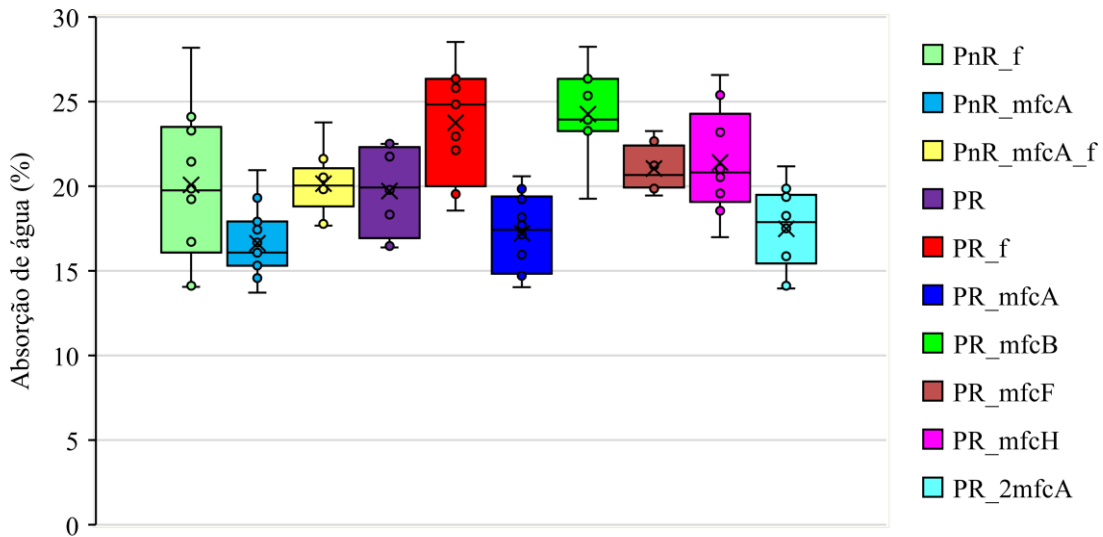
Os corpos de prova das formulações de fibrocimento avaliadas nesse estudo apresentaram densidade aparente de 1,3 a 1,7 g/cm³ (Figura 45). A composição PR_mfcA teve como resultado a maior densidade aparente média, em relação às demais composições. A composição PR_2mfcA, com o dobro do teor de substituição parcial de polpa celulósica refinada por celulose microfibrilada MFC A, apresentou densidade aparente similar à composição PR_mfcA. Os corpos de prova das formulações com substituição parcial de polpa celulósica por celulose microfibrilada tiveram maior densidade aparente em relação as formulações sem a MFC.

Figura 45 – Densidade aparente dos corpos de prova das formulações de fibrocimento



As composições de fibrocimento estudadas apresentaram alta variação de absorção de água (Figura 46). As formulações PnR_mfcA, PR_mfcA e PR_2mfcA, com substituição parcial de polpa celulósica por celulose microfibrilada MFC A, apresentaram as menores médias de absorção de água em relação às demais composições de fibrocimento.

Figura 46 – Absorção de água dos corpos de prova das formulações de fibrocimento

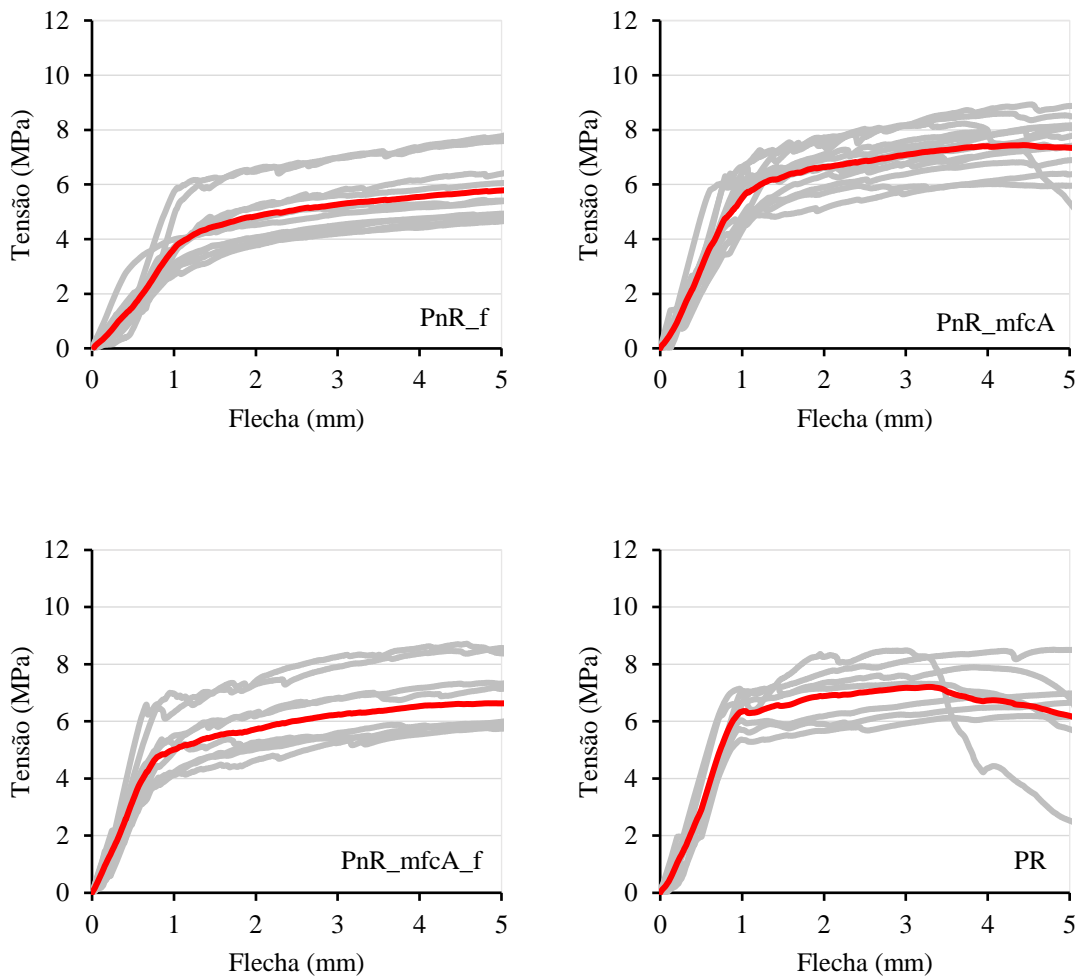


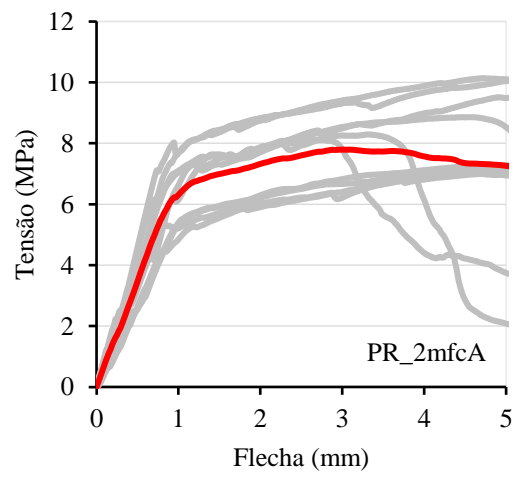
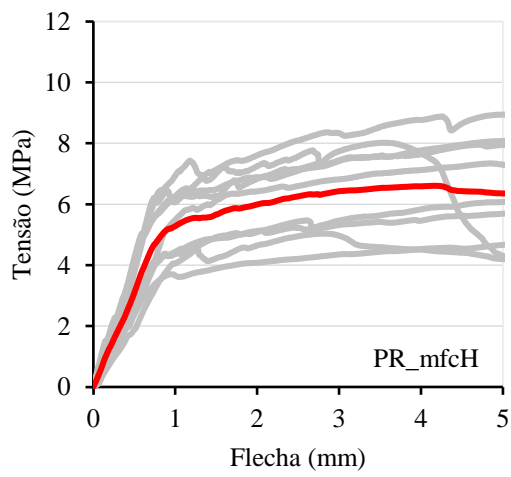
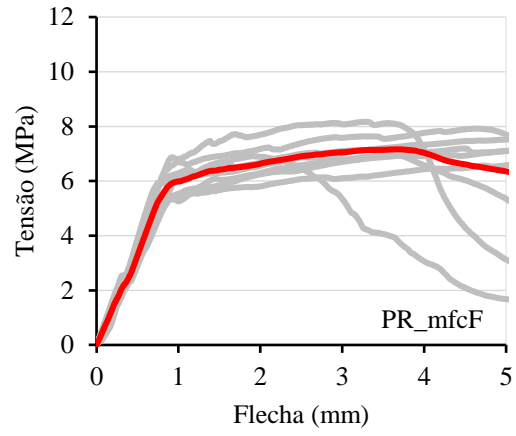
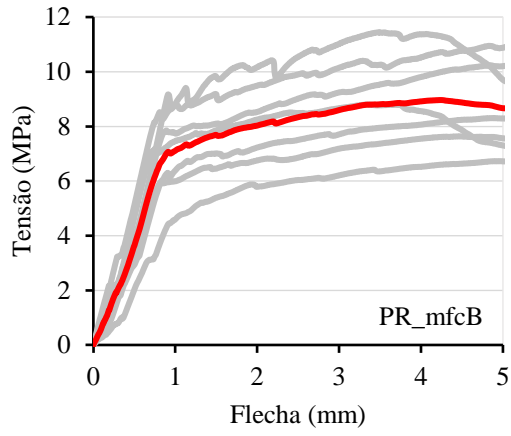
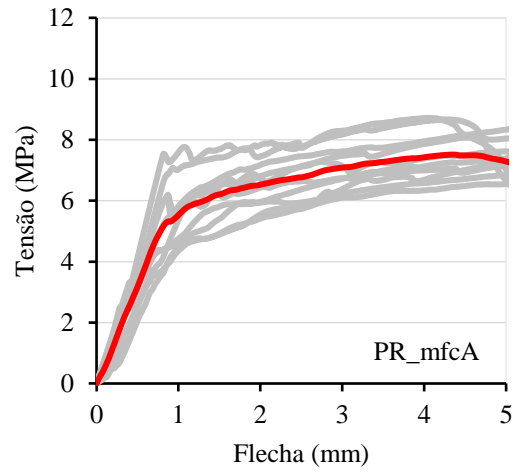
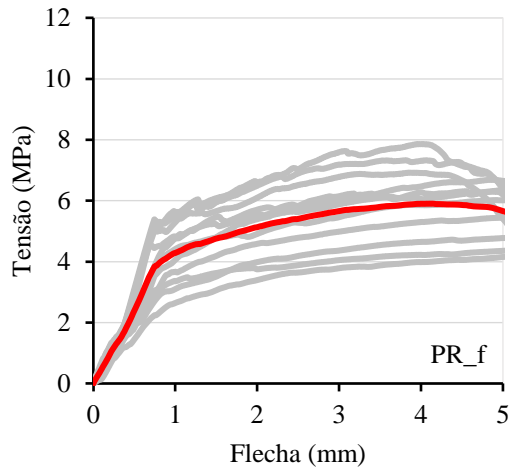
5.3 Propriedades mecânicas dos fibrocimentos

A partir dos dados de deformação e carga obtidos como resposta mecânica no ensaio de flexão em quatro pontos e as dimensões da seção transversal de cada corpo de prova foi possível traçar as curvas de tensão \times flecha para cada formulação de fibrocimento (Figura 47). Curvas médias de tensão \times flecha, em destaque, para cada formulação, foram traçadas com finalidade ilustrativa. A fim de efeito comparativo as curvas de tensão \times flecha foram limitadas na flecha máxima de deformação de 5 mm.

No trecho elástico foi determinado o módulo de elasticidade. No limite entre o trecho elástico e o trecho plástico foi determinado o limite de proporcionalidade (LOP). No trecho plástico, no ponto de maior tensão, foi determinado o módulo de ruptura (MOR). E, integrando a área sob a curva tensão \times flecha determinou-se a tenacidade dos corpos de provas das composições de fibrocimento.

Figura 47 – Curvas tensão \times flecha do ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento





O limite de proporcionalidade e o módulo de elasticidade são grandezas diretamente proporcionais (Figura 48 e Figura 49). Dentre as formulações de fibrocimento com polpa celulósica não refinada, a PnR_f apresentou menor limite de proporcionalidade e menor módulo de elasticidade. A substituição parcial da polpa celulósica não refinada por celulose microfibrilada, PnR_mfcA, teve como resultado um aumento nestas propriedades. A adição do floculante na formulação PnR_mfcA_f teve como resultado, no módulo de elasticidade e o limite de proporcionalidade, valores entre as composições PnR_f e PnR_mfcA. Comportamento semelhante ocorreu nas composições com polpa refinada: em comparação a PR e a PR_f, a adição de floculante na composição resultou na redução do limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade.

Figura 48 – Limite de proporcionalidade em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento

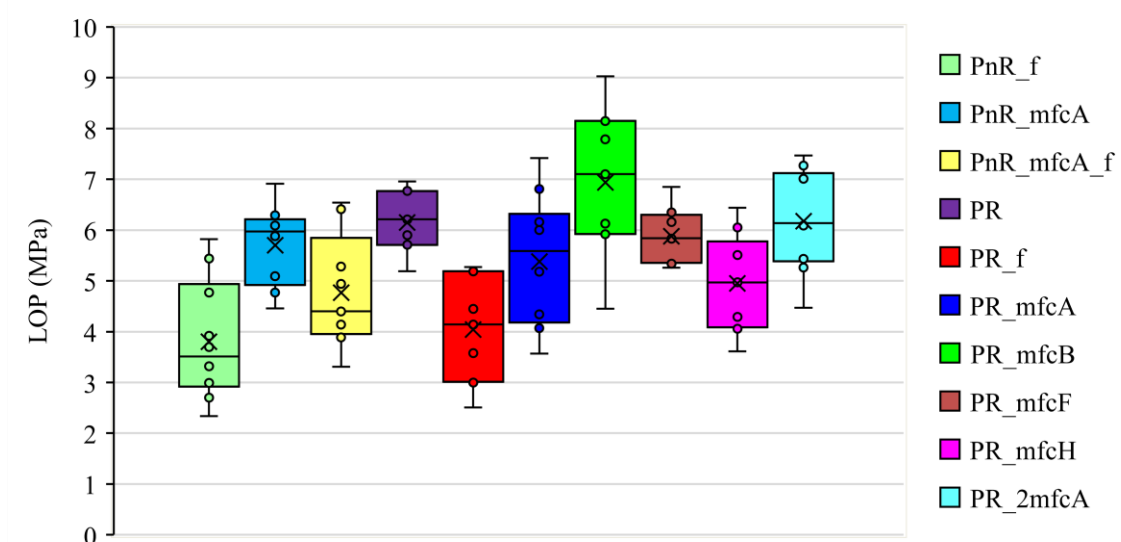
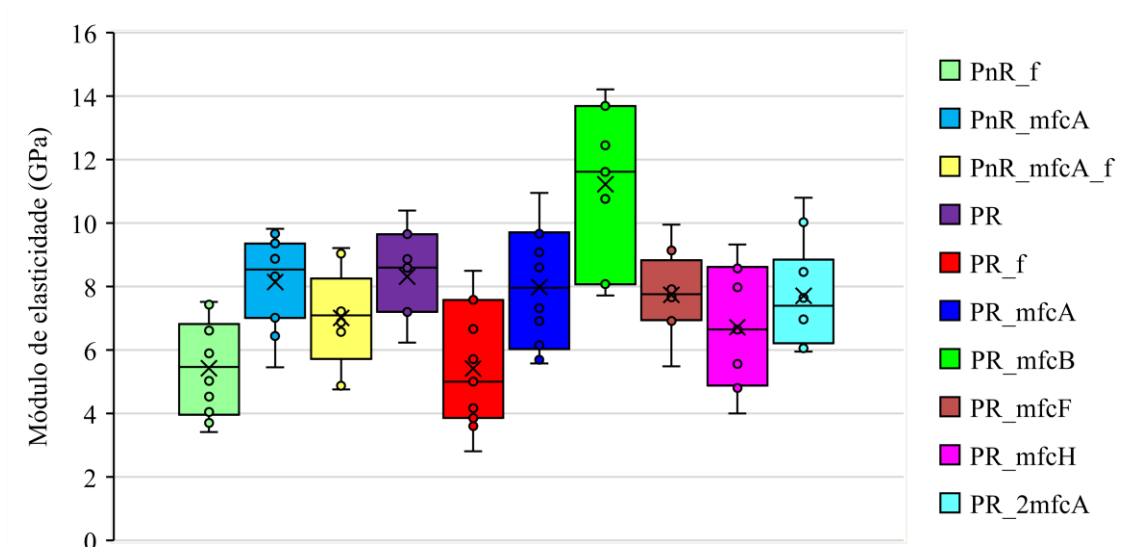


Figura 49 – Módulo de elasticidade em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento



Nas composições com substituição parcial de polpa refinada por celulose microfibrilada de produção padrão (PR_mfcA, PR_mfcF e PR_2mfcA), as propriedades mecânicas de LOP e módulo de elasticidade se mantiveram próximas da média e mediada. A MFC F é a celulose microfibrilada de produção padrão com maior grau de refino (finos/área) e a composição PR_2mfcA tem o dobro de substituição parcial de polpa refinada por MFC A.

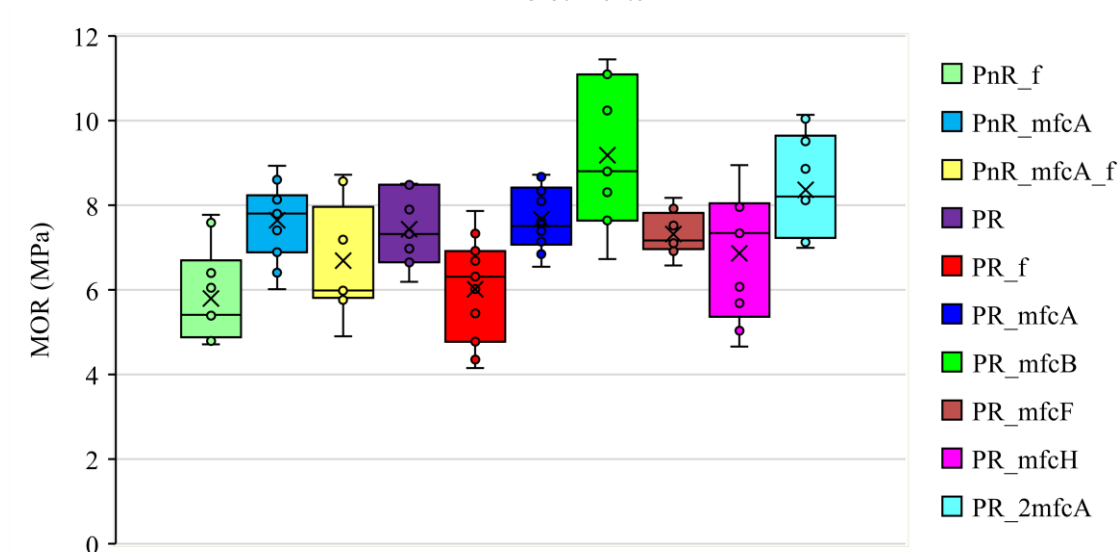
O fibrocimento com substituição parcial de polpa refinada por celulose microfibrilada de produção catalisada, PR_mfcB, apresentou maior limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade em relação às demais composições com polpa refinada e celulose microfibrilada. Por outro lado, a formulação com substituição parcial de polpa celulósica por celulose microfibrilada de produção não branqueada, PR_mfcH, resultou nas menores propriedades mecânicas elásticas dentre as demais composições de fibrocimento com polpa refinada.

Nas formulações de fibrocimento produzidas, os corpos de prova apresentaram módulo de ruptura (MOR) diretamente proporcional ao limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade (Figura 50). O MOR dos corpos de prova de fibrocimento, conforme ilustrado pelas curvas de tensão \times flecha da Figura 47, é delimitado pela resistência pós-pico (σ_{pc}), superior à resistência à fissuração (σ_{cc}). O comportamento pós-pico nos fibrocimentos é caracterizado pelo endurecimento por deformação. Neste caso, há um estágio de múltiplas fissuras como característica intrínseca que se manifesta por um aumento significativo na deformação, antes que haja a ruptura e amolecimento do corpo de prova.

Os corpos de prova das composições com o floculante, tanto para a polpa não refinada, quanto para a polpa refinada, apresentaram as piores resistências à tração na flexão. Esse comportamento também foi visto no limite de proporcionalidade e no módulo de elasticidade. Dessa forma, relaciona-se o floculante como agente redutor das propriedades mecânicas dos fibrocimentos.

Conforme visto anteriormente na Figura 44 a porosidade em corpos de prova com formulação contendo o floculante é elevada. A porosidade pode ser um dos fatores relacionados à redução das propriedades mecânicas dos fibrocimentos com o floculante. De acordo com Negro *et al.* (2005b), o floculante forma grandes flocos, de forma que a ligação entre esses flocos acontece em distância maiores, tendo como resultado o aumento do teor de água no interior dos flocos. Portanto, a porosidade é aumentada, diminuindo a densidade e consequentemente atenuando as propriedades mecânicas.

Figura 50 – Módulo de ruptura em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento

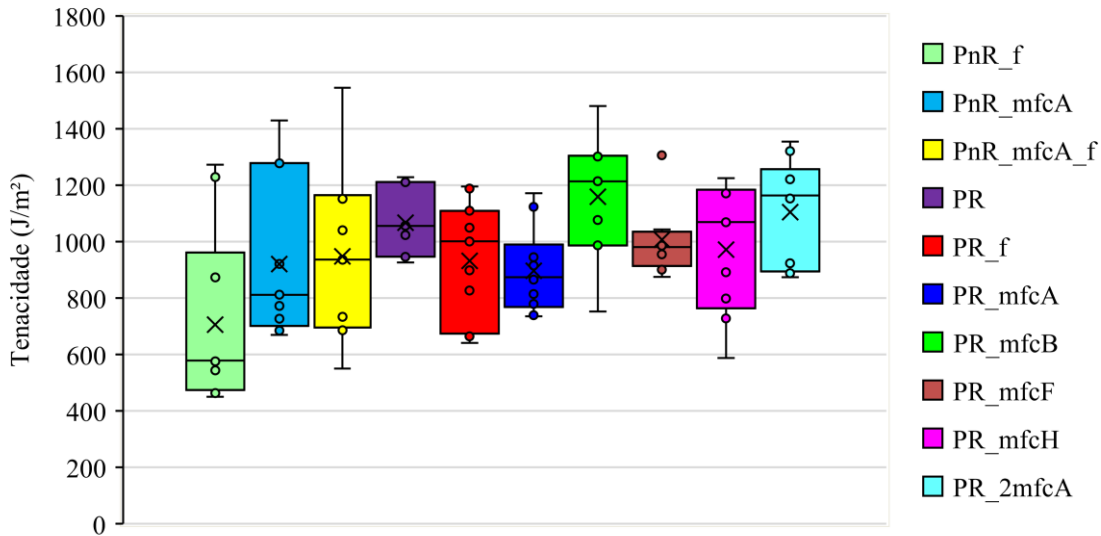


Ao comparar-se as formulações PR_mfcA e PR_2mfcA, tem-se que, ao se dobrar o teor de substituição parcial de polpa celulósica refinada por celulose microfibrilada MFC A, o MOR médio aumentou em 9%. O singelo aumento na resistência à tração pode ser atribuído ao tamanho reduzido do defeito intrínseco à medida que o tamanho da fibra constituinte diminui. Ademais, a distribuição da celulose microfibrilada na matriz forma uma rede nanométrica incorporada entre as fibras maiores da polpa celulósica, preenchendo microporos e formando uma rede de fibras mais compactas (ALCALÁ et al., 2013).

Por conseguinte, a tenacidade é representada pela energia específica de dissipação de tensões por meio de deformação (Figura 51). O endurecimento por deformação atua principalmente atrás da ponta de trinca para reduzir as tenções de propagação da fissura por mecanismos microestruturais. Ressalta-se que, os resultados de tenacidade obtidos apresentam alta variabilidade em razão do processo de moldagem empregado, não havendo a orientação das fibras dispersas na matriz.

As formulações de fibrocimento com a adição de floculante, PnR_f e PR_f apresentaram redução na tenacidade média dos corpos de prova. Conforme discutido anteriormente, os fibrocimentos com formulações que tem presente o floculante apresentam maior porosidade e menor densidade aparente. A maior presença de discordâncias na matriz dificulta a dissipação de tensões, formando caminhos críticos de propagação de fissuras.

Figura 51 – Tenacidade em ensaio de flexão em quatro pontos dos corpos de prova das formulações de fibrocimento



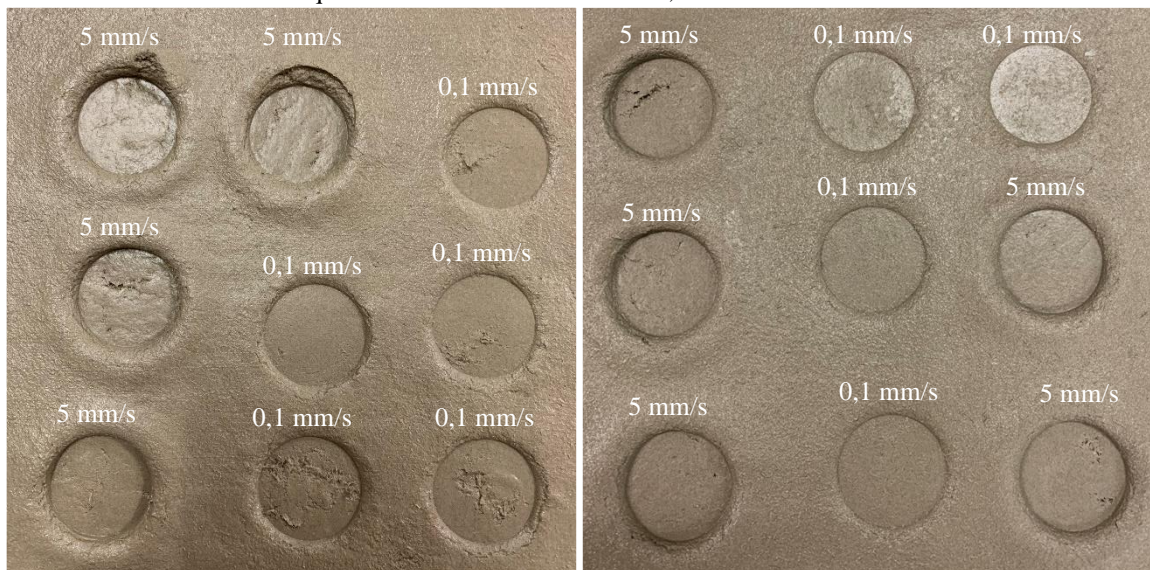
Em comparação das formulações PR_mfcA e PR_mfcF, ambas possuem o mesmo teor em massa de substituição de polpa celulósica refinada por celulose microfibrilada, e ambas as MFC's são de produção padrão. Entretanto, a celulose microfibrilada MFC F possui maior grau de refino (finos/área). A formulação PR_mfcF apresentou tenacidade média 12% maior que a PR_mfcA. A medida que o grau de refino da celulose microfibrilada aumenta, resulta em uma maior capacidade de formação e reformação de ligações de hidrogênio entre as fibrilas de celulose, aumentando a dissipação de energia durante o deslizamento da fibrila intercelulose (ZHU et al., 2015).

5.4 Reologia dos fibrocimentos

A reologia dos fibrocimentos no estado fresco foi determinada pelo método de squeeze-flow. Para os fibrocimentos PR_f e PR_mfcA foi ensaiada uma placa com pontos de aplicação de carga nas velocidades de 0,01 mm/s e 5 mm/s (Figura 52). O ensaio de squeeze-flow visou simular o processo de compressão das placas de fibrocimento no rolo compressor para eliminação do excesso de água e sua conformação. Entretanto, ressalta-se que, na indústria a compactação é contínua com orientação das fibras e, nesse ensaio comparativo a aplicação de carga foi pontual.

Observa-se na vista superior das placas de fibrocimentos no estado fresco, após o ensaio de squeeze-flow, que a formulação PR_f apresentou mais pontos de segregação, principalmente na velocidade de carga de 5 mm/s. Enquanto, a formulação PR_mfcA apresentou melhor uniformidade após a aplicação de carga pontual, com a exceção de dois pontos na velocidade de carga de 5 mm/s.

Figura 52 – Vista superior de placas de fibrocimento (a) PR_f e (b) PR_mfcA, no estado fresco, após ensaio de squeeze-flow nas velocidades de 0,1 mm/s e 5 mm/s



As curvas carga \times deformação representam o comportamento reológico das placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA, no estado fresco, nas velocidades de aplicação de carga de 0,1 mm/s (Figura 53) e 5 mm/s (Figura 54). Observa-se que, na velocidade de 0,1 mm/s as curvas da placa PR_mfcA apresentaram menor dispersão para pequenas deformações. Na velocidade de aplicação de carga de 5 mm/s as curvas carga \times deformação da placa PR_f atingiram a carga máxima de ensaio (1000 N) em menores deformações.

Figura 53 – Comportamento reológico das placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA na velocidade de 0,1 mm/s

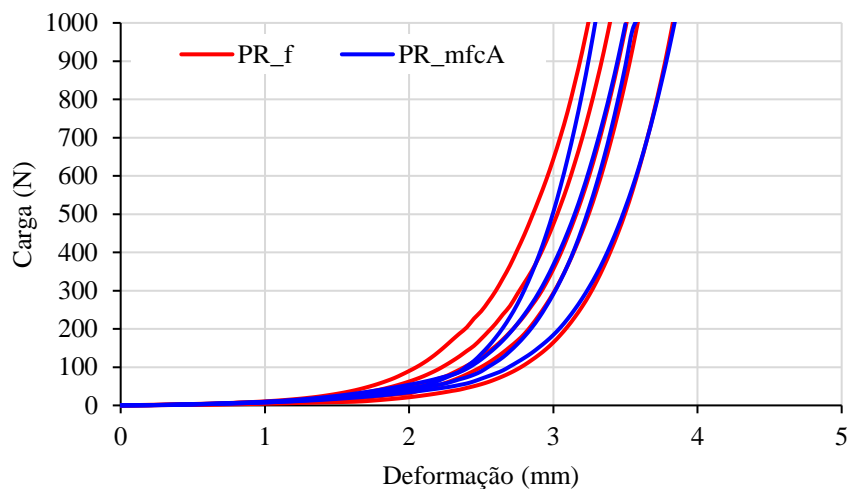
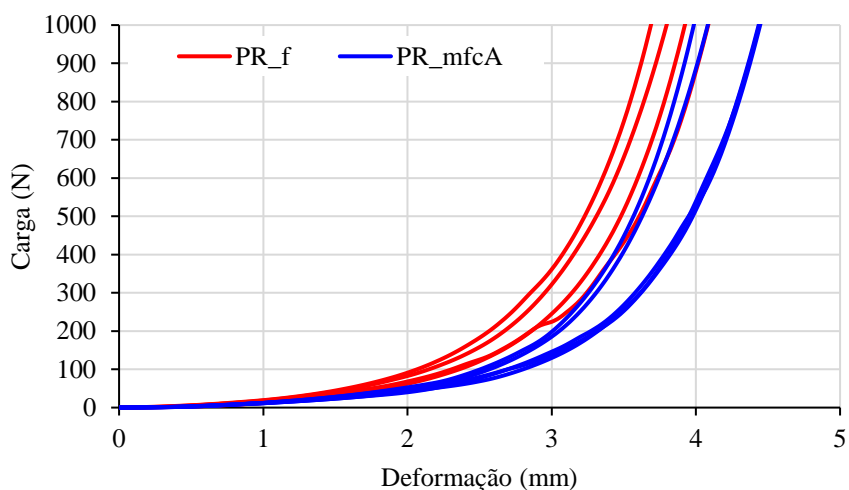
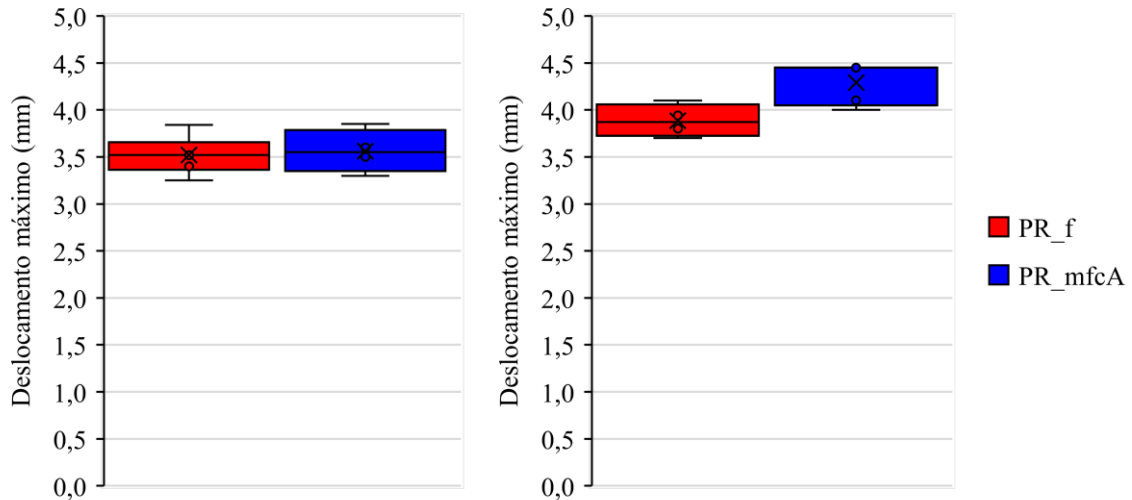


Figura 54 – Comportamento reológico das placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA na velocidade de 5 mm/s



A fim de facilitar a visualização do comportamento reológico foram traçados gráficos comparativos de deslocamento máximo nas velocidades de 0,1 mm/s e 5 mm/s (Figura 55). Na velocidade de 0,1 mm/s o deslocamento máximo foi semelhante para ambas as placas. Na velocidade de 5 mm/s os pontos de aplicação de carga na placa PR_mfcA apresentaram maior deslocamento máximo, indicando uma maior fluidez na placa de fibrocimento no estado fresco.

Figura 55 – Deslocamento máximo em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s



Para um mesmo deslocamento de 1 mm, tanto na velocidade de 0,1 mm/s, quanto na velocidade 5 mm/s, os pontos de aplicação de carga na placa de PR_f apresentaram maior variação de carga solicitada (Figura 56). Na velocidade de 5 mm/s a carga necessária para deformação de 1 mm foi menor para a placa PR_mfcA em relação à placa PR_f. Esses mesmos comportamentos ocorreram para uma deformação de 2 mm (Figura 57) e 3 mm (Figura 58). Isso indica que, a placa PR_f apresenta maior dificuldade de escoamento e acomodação dos grãos quando solicitada por compressão no estado fresco. O floculante, cuja função é floculação dos grãos, tende a formar flocos maiores que se travam entre si, promovendo maiores discordâncias na matriz cimentícia.

Figura 56 – Carga medida para deslocamento de 1 mm em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s

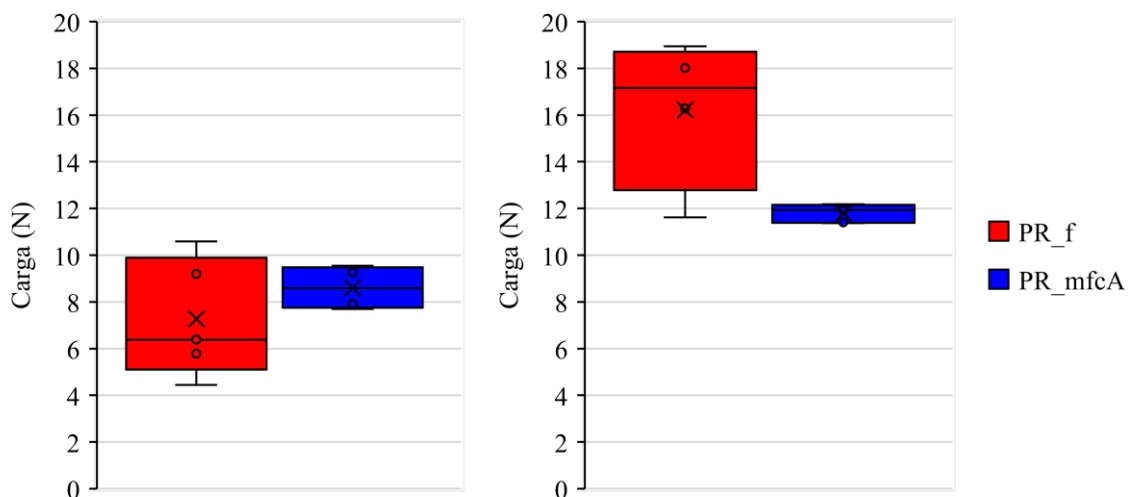


Figura 57 – Carga medida para deslocamento de 2 mm em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s

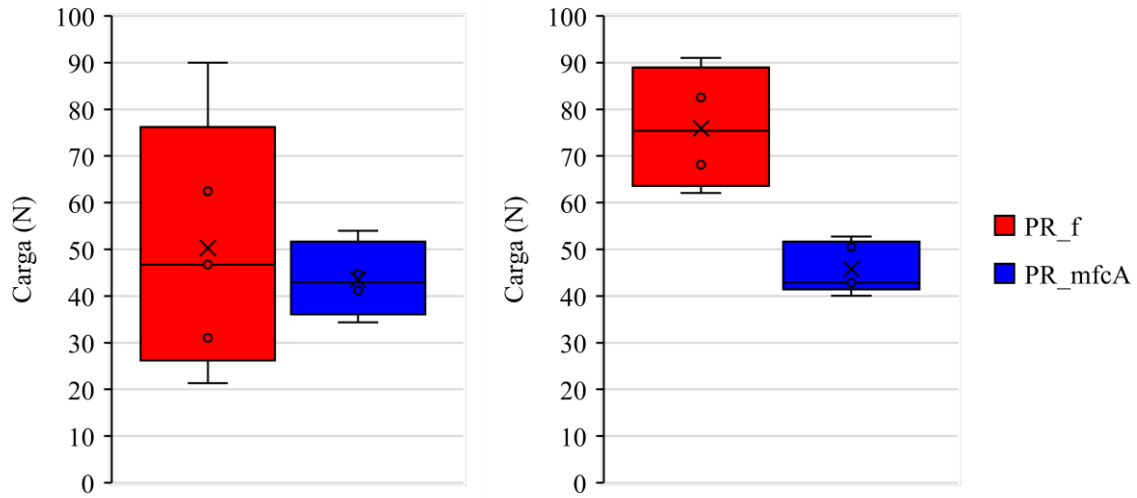
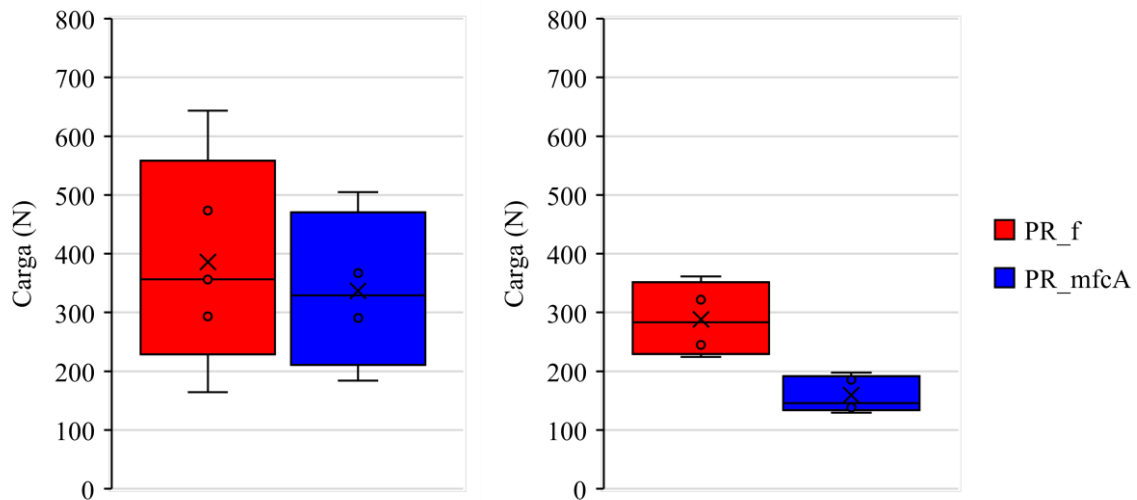


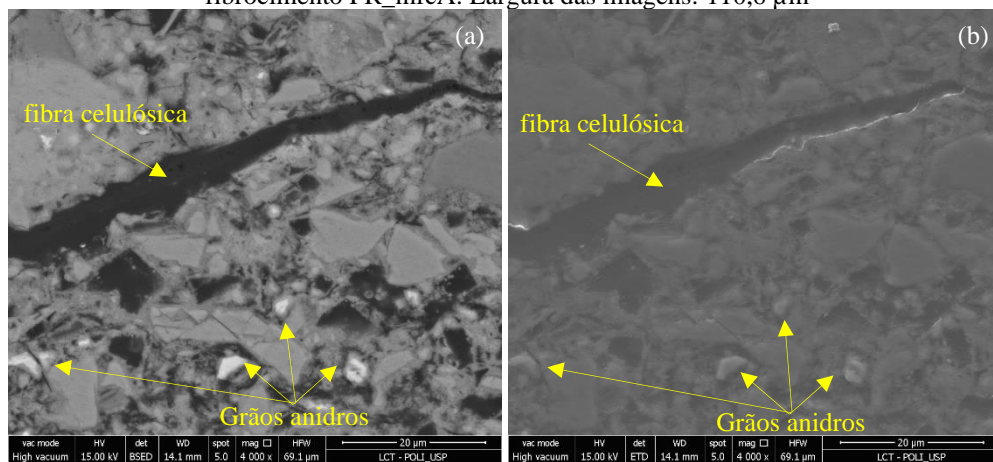
Figura 58 – Carga medida para deslocamento de 3 mm em placas de fibrocimento PR_f e PR_mfcA no ensaio de squeeze-flow nas velocidades (a) 0,1 mm/s e (b) 5 mm/s



5.5 Microestrutura dos fibrocimentos

Inicialmente, pondera-se que o polimento da seção transversal forma um plano, onde não há formação de relevos e fissuras. Entretanto, pequenas elevações podem ocorrer em pontos de grãos anidros, devido a sua maior dureza. Isso é verificado na imagem secundária de elétrons retroespalhados (Figura 59-b). Ressalta-se que, os trabalhos de MEV presentes na literatura, geralmente, apresentam imagens feitas na seção de ruptura do corpo de prova. Nesse trabalho, foram realizadas imagens de elétrons retroespalhados em seção polida, localizada entre a região de ruptura e a extremidade do corpo de prova.

Figura 59 – Imagens de (a) elétrons retroespalhados e (b) secundária de elétrons retroespalhados de fibrocimento PR_mfcA. Largura das imagens: 110,6 μm



A microestrutura das seções transversais de fibrocimentos PR_f e PR_mfcA foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As duas imagens de seções transversais da PR_f foram compostas por 44 imagens de elétrons retroespalhados, cada uma (Figura 60). As duas imagens de seção transversal da formulação PR_mfcA foram compostas por 33 imagens de elétrons retroespalhados (Figura 61). Ressalta-se que, cada imagem de seção transversal foi obtida de corpo de prova diferente, logo, têm-se dois corpos de prova do fibrocimento PR_f e dois corpos de prova PR_mfcA.

As placas de fibrocimento com polpa refinada foram moldadas com a sobreposição e prensagem de três camadas no estado fresco. Na Figura 60-b é possível observar uma delaminação ocorrida no processo de polimento da seção transversal da amostra. A delaminação ocorreu justamente na interface de sobreposição entre camadas, região mais frágil do corpo de prova. Nas quatro imagens de elétrons retroespalhados das seções transversais analisadas é possível identificar as regiões intercamadas.

Figura 60 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) de duas seções transversais de fibrocimento PR_f.
Largura das imagens: 20 mm

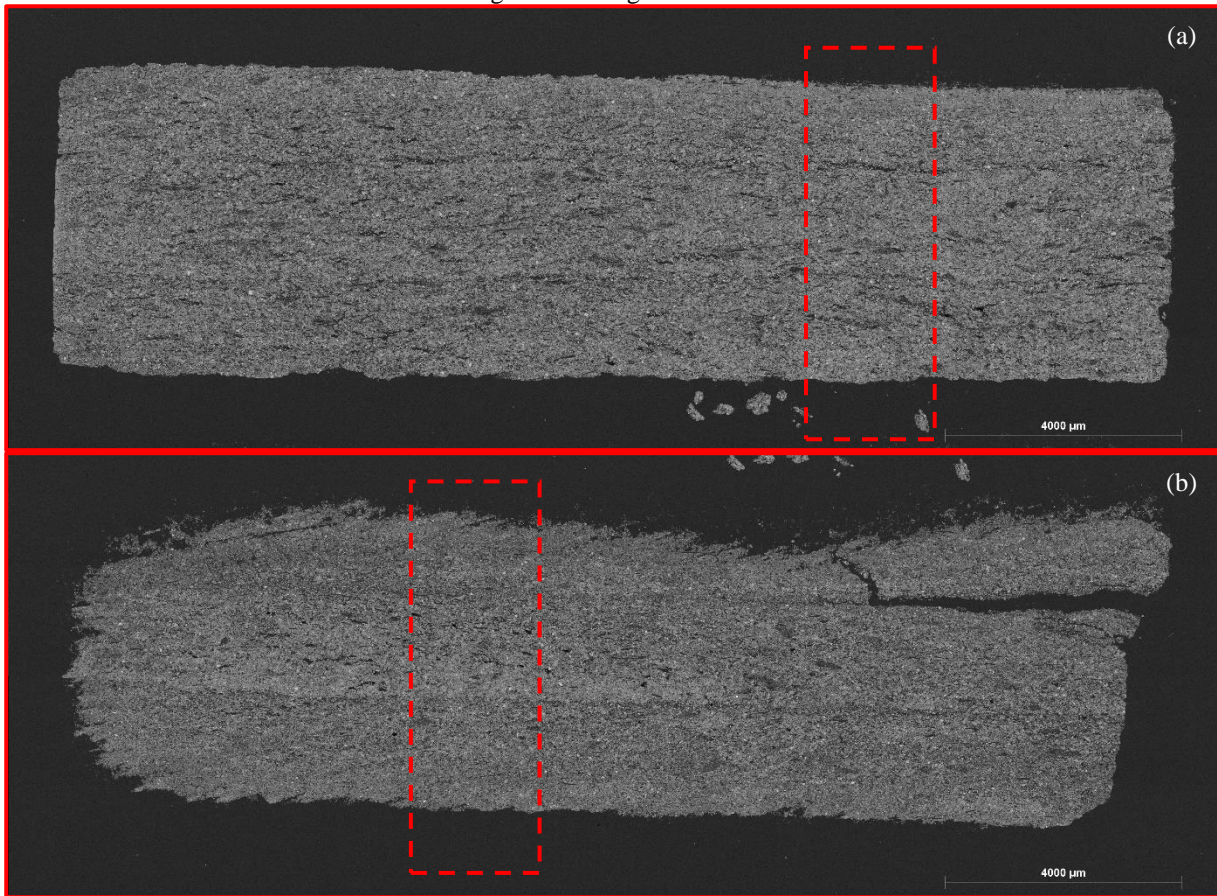
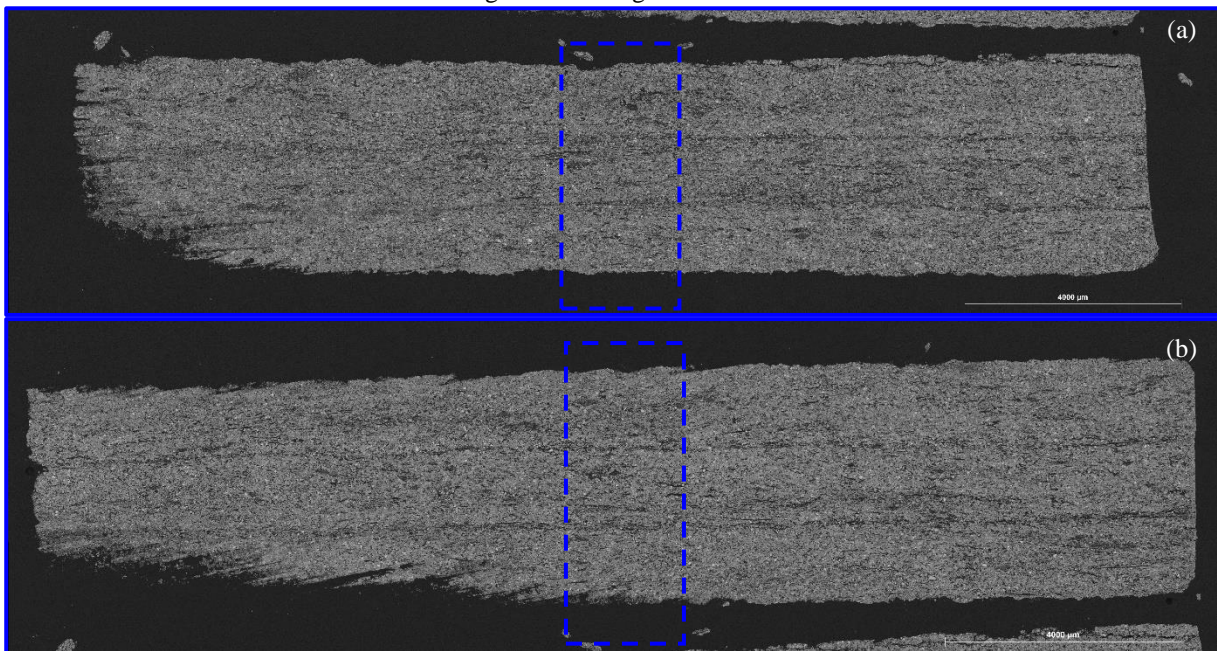


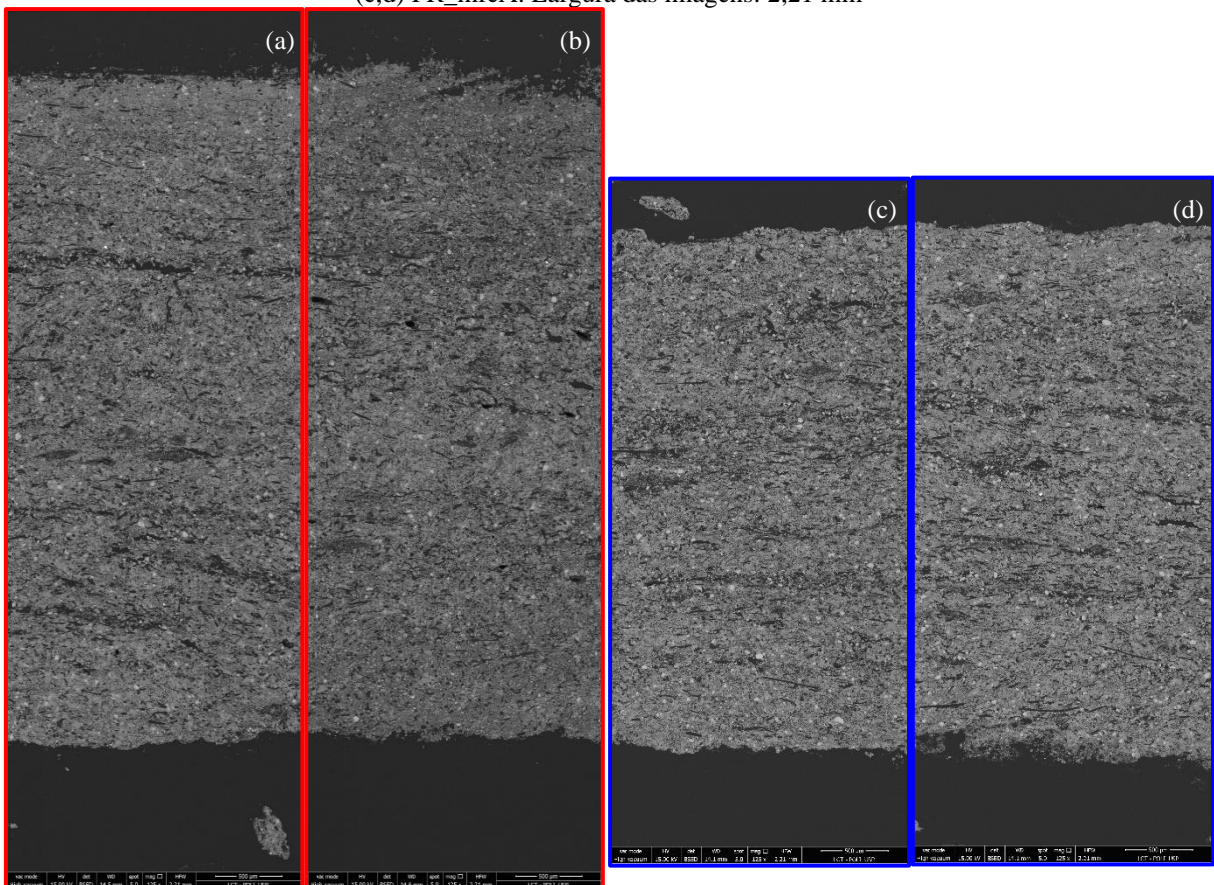
Figura 61 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) de duas seções transversais de fibrocimento PR_mfcA.
Larguras das imagens: 20 mm



A partir das seções transversais da Figura 60 e Figura 61 foram feitos recortes, identificados pelas margens tracejadas, com maior aumento de imagem. Na Figura 62 são comparadas as espessuras das seções transversais de dois corpos de prova PR_f e as seções transversais de dois corpos de prova PR_mfcA. As seções transversais PR_f são compostas por uma colagem de coluna com quatro imagens e a as seções transversais PR_mfcA são compostas por uma colagem de coluna com três imagens. As seções transversais, para cada formulação de fibrocimento, embora representem corpos de prova diferentes, apresentaram espessura semelhantes.

Conforme discutido anteriormente nas propriedades físicas dos fibrocimentos, os corpos de prova do fibrocimento PR_mfcA apresentaram menor espessura e maior densidade no estado endurecido, em relação ao fibrocimento PR_f. A menor espessura se deu em razão do aumento da fluidez das mantas de fibrocimento no estado fresco ao serem prensadas sob tensão constante para eliminação do excesso de água.

Figura 62 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento (a,b) PR_F e (c,d) PR_mfcA. Largura das imagens: 2,21 mm



A seção transversal do fibrocimento PR_f, Figura 62-a, é reapresentada na Figura 63 com detalhes, em aumento, demarcados pelos contornos definidos. A fim de comparação, a seção transversal do fibrocimento PR_mfcA, Figura 62-c, é reapresentada na Figura 64 com detalhes, em aumento, demarcados também pelos contornos definidos.

A Figura 63-b, Figura 63-c e Figura 63-d são detalhes de três regiões da Figura 63-a. A Figura 63-e é um detalhe em aumento da Figura 63-d. Na Figura 63-a é possível observar um defeito na matriz justamente na região de sobreposição de camadas no terço superior da seção transversal. Na Figura 63-b, Figura 63-c e Figura 63-d nota-se a distribuição das fibras na matriz; é possível identificar: seções transversais das fibras de PVA com formato elíptico e forma bem definida; seção longitudinal de uma fibra de PVA; seções longitudinais e transversais de fibra celulósica longa (pinus). Na Figura 63-e, no contorno superior, há a presença de uma fibrila de celulose incorporada à matriz cimentícia.

A Figura 64-b, Figura 64-c e Figura 64-d são detalhes de uma região na parte superior, central e inferior da Figura 64-a. A Figura 64-e é um detalhe em aumento da Figura 64-d. A Figura 64-b apresenta um defeito localizado na matriz, possivelmente, surgido no processo de moldagem da placa cimentícia. Na Figura 64-C é possível observar uma melhor uniformidade da matriz e a distribuição das fibras sintéticas de PVA e fibras celulósicas. Na Figura 64-d, e mais bem detalhado na Figura 64-e, é possível visualizar a seção longitudinal de uma fibra longa de pinus.

Na Figura 65, Figura 66 e Figura 67 são apresentadas, de forma comparativa, imagens de elétrons retroespalhados em seção polida de fibrocimentos PR_f, à esquerda (contorno em vermelho), e PR_mfcA, à direita (contorno em azul). Cada figura é composta por oito imagens, sendo duas imagens na seção transversal de cada corpo de prova. Ressalta-se que a Figura 65, Figura 66 e Figura 67 apresentam 553 μm , 276 μm e 55,3 μm de largura de imagem, respectivamente.

Figura 63 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) da seção transversal de fibrocimento PR_f com alguns detalhes ao longo da sua espessura. Largura das imagens: (a) 2,21 mm; (b,c,d) 553 μm ; (e) 276 μm

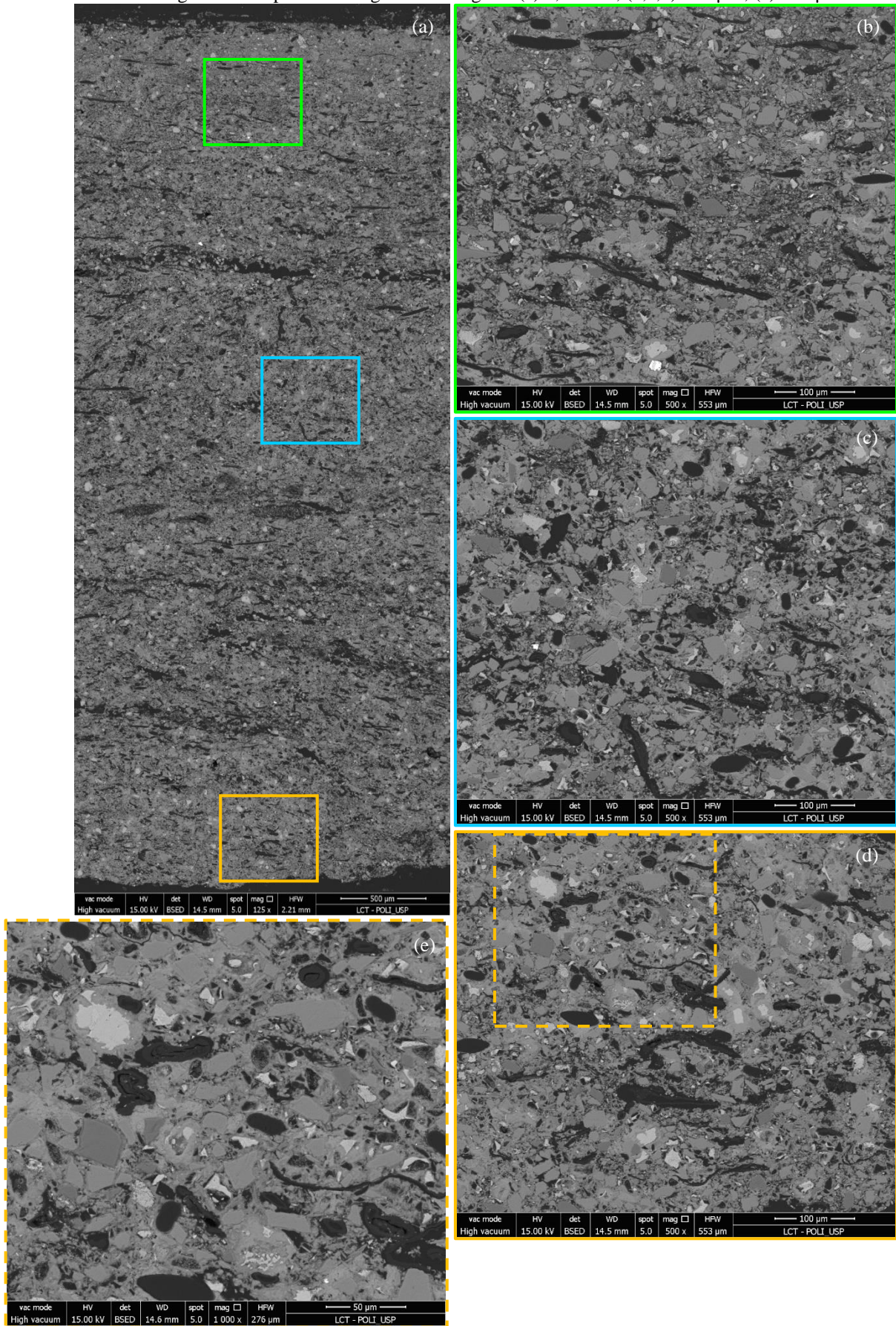
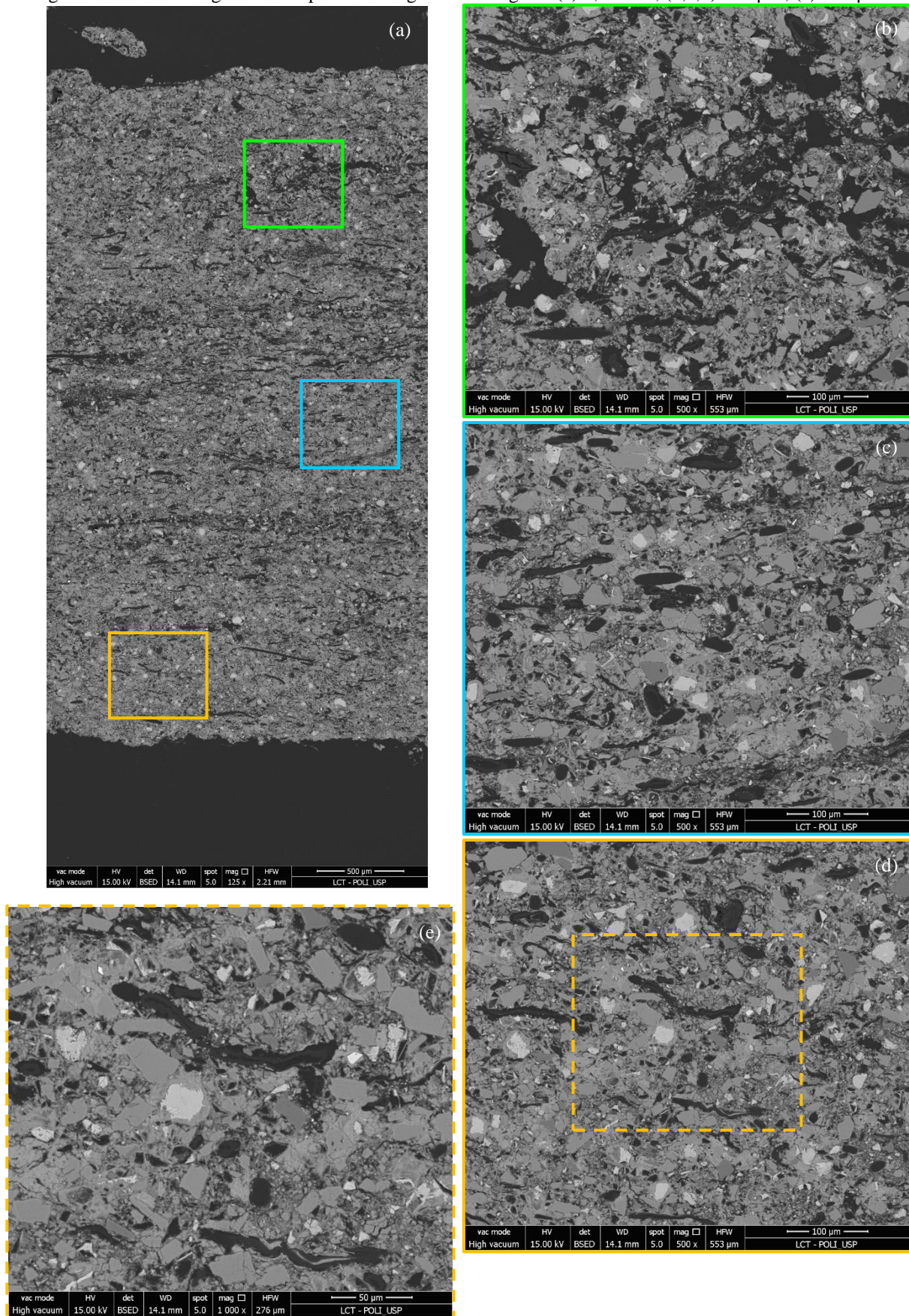


Figura 64 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) da seção transversal de fibrocimento PR_mfcA com alguns detalhes ao longo da sua espessura. Largura das imagens: (a) 2,21 mm; (b,c,d) 553 μm ; (e) 276 μm



Na Figura 65, as imagens de elétrons retroespalhados, com largura de 553 μm , das seções polidas do fibrocimento PR_f aparentam uma matriz descontínua, com grãos segregados. Enquanto, as imagens das seções polidas do fibrocimento PR_mfcA apresentam uma melhor continuidade da matriz, com coesão da matriz cimentícia. A maior diferença das imagens com largura de 553 μm entre as matrizes dos fibrocimentos PR_f e PR_mfcA pode ser notada comparando-se a Figura 65-e com a Figura 65-f.

Conforme pode ser visualizado nas imagens de elétrons retroespalhados com largura de 276 μm , em especial na comparação da Figura 66-e e Figura 66-g em relação a Figura 66-f e Figura 66-h, a matriz cimentícia do fibrocimento PR_mfcA apresentou microestrutura com melhor coesão dos grãos. A matriz cimentícia do fibrocimento PR_f exibe uma matriz pouco coesa o que implica em uma descontinuidade de transferência de tensões quando solicitada, resultando na atenuação das propriedades mecânicas.

Por conseguinte, nas imagens de elétrons retroespalhados com largura de 55,3 μm observa-se com maior ampliação de detalhes a formação de precipitados nos vazios da matriz cimentícia. É possível identificar também a carbonatação dos fibrocimentos, uma vez que é visto uma linha de contorno no perímetro dos grãos, resultando em uma melhor densificação da matriz cimentícia. Ademais, o que é mais ressaltado é a comparação da microestrutura do fibrocimento PR_f (Figura 67-g) e a microestrutura do fibrocimento PR_mfcA (Figura 67-h). Na Figura 67-g é nítida a segregação dos grãos formados, enquanto na Figura 67-h é visualizado uma matriz mais densificada. Por fim, ainda é possível identificar na Figura 67-h a presença de uma microfibrila de celulose no centro da imagem, contornando os grãos e reforçando a matriz cimentícia.

Figura 65 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 553 µm

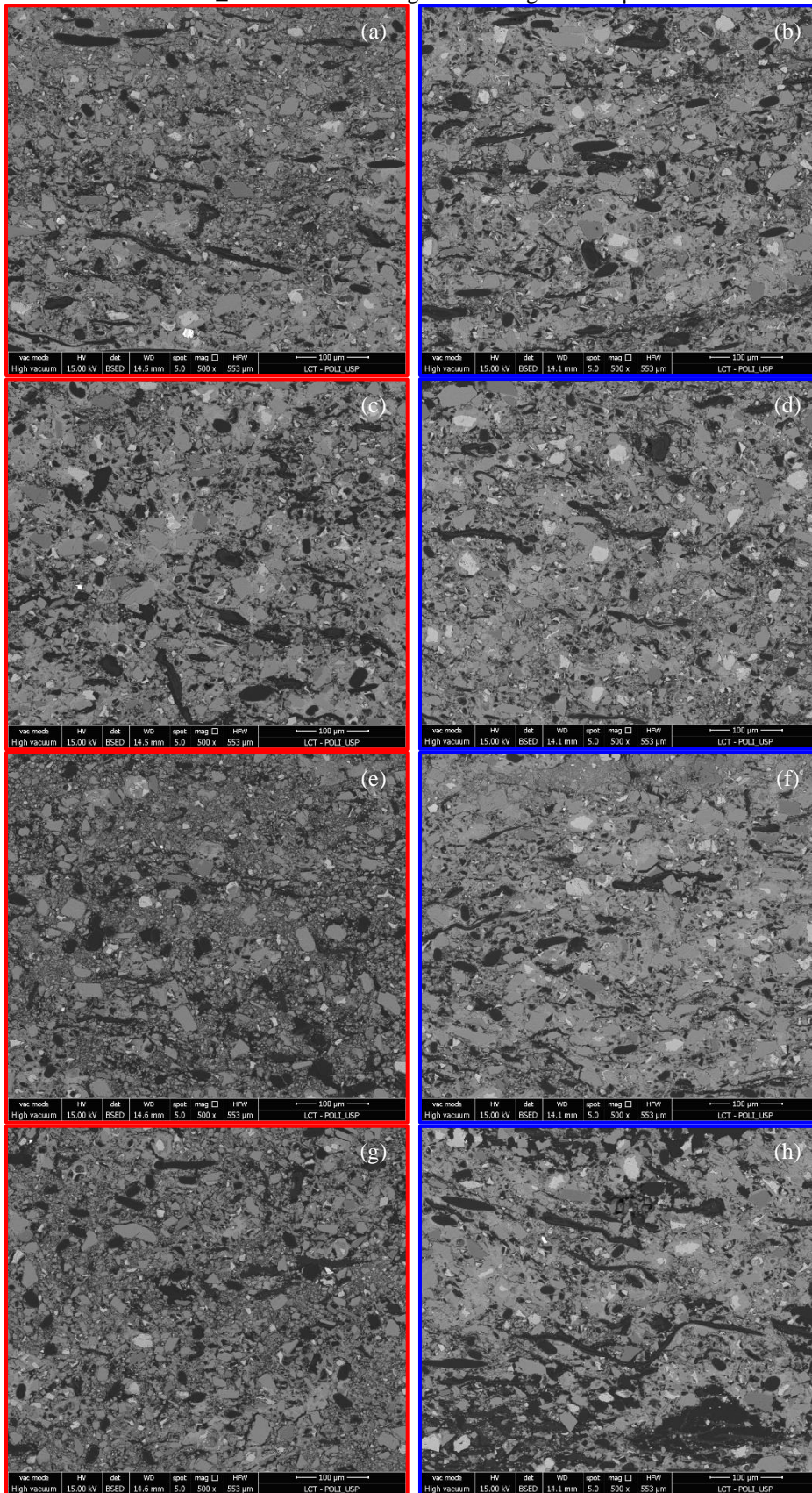


Figura 66 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μ m

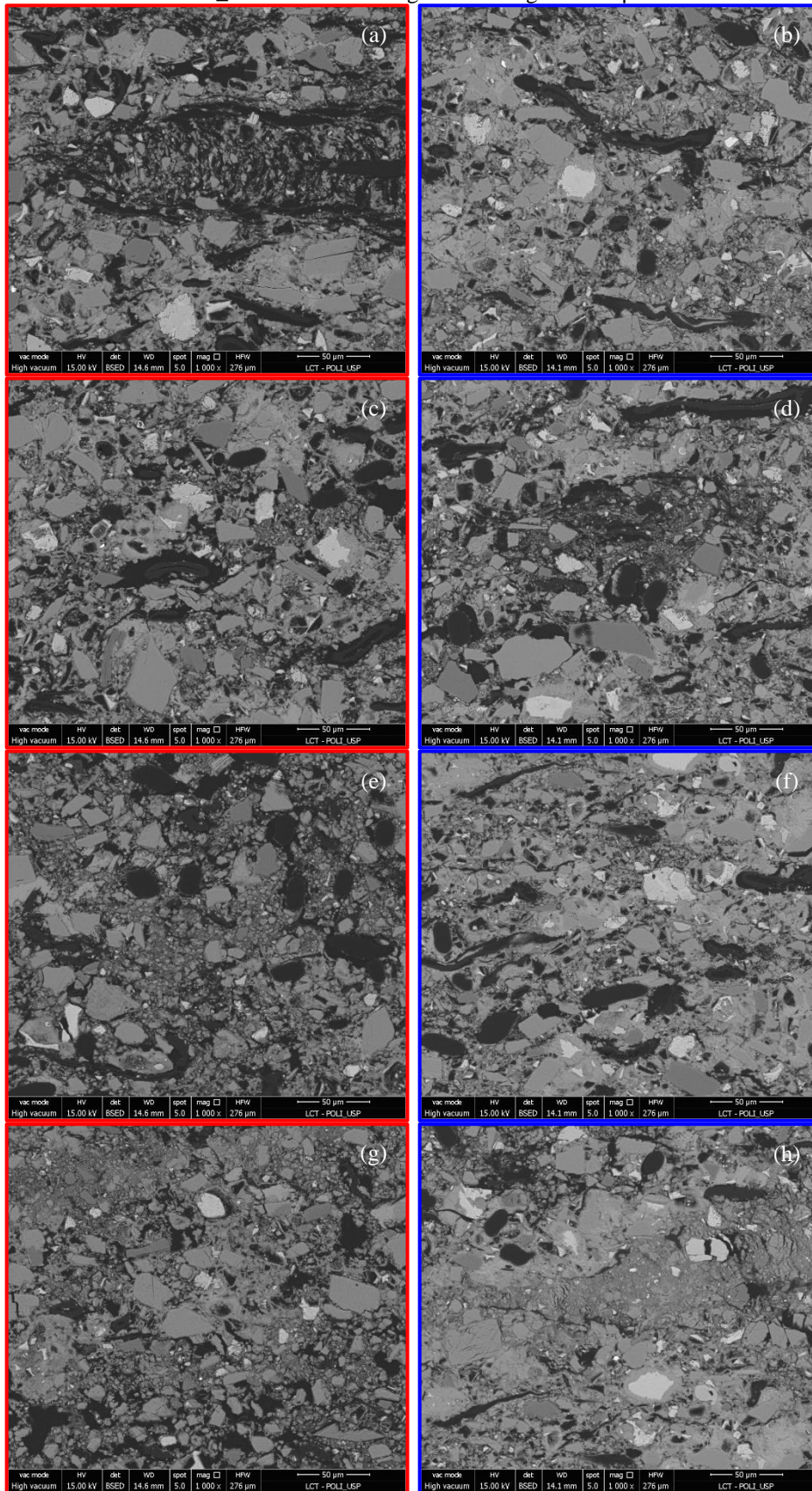
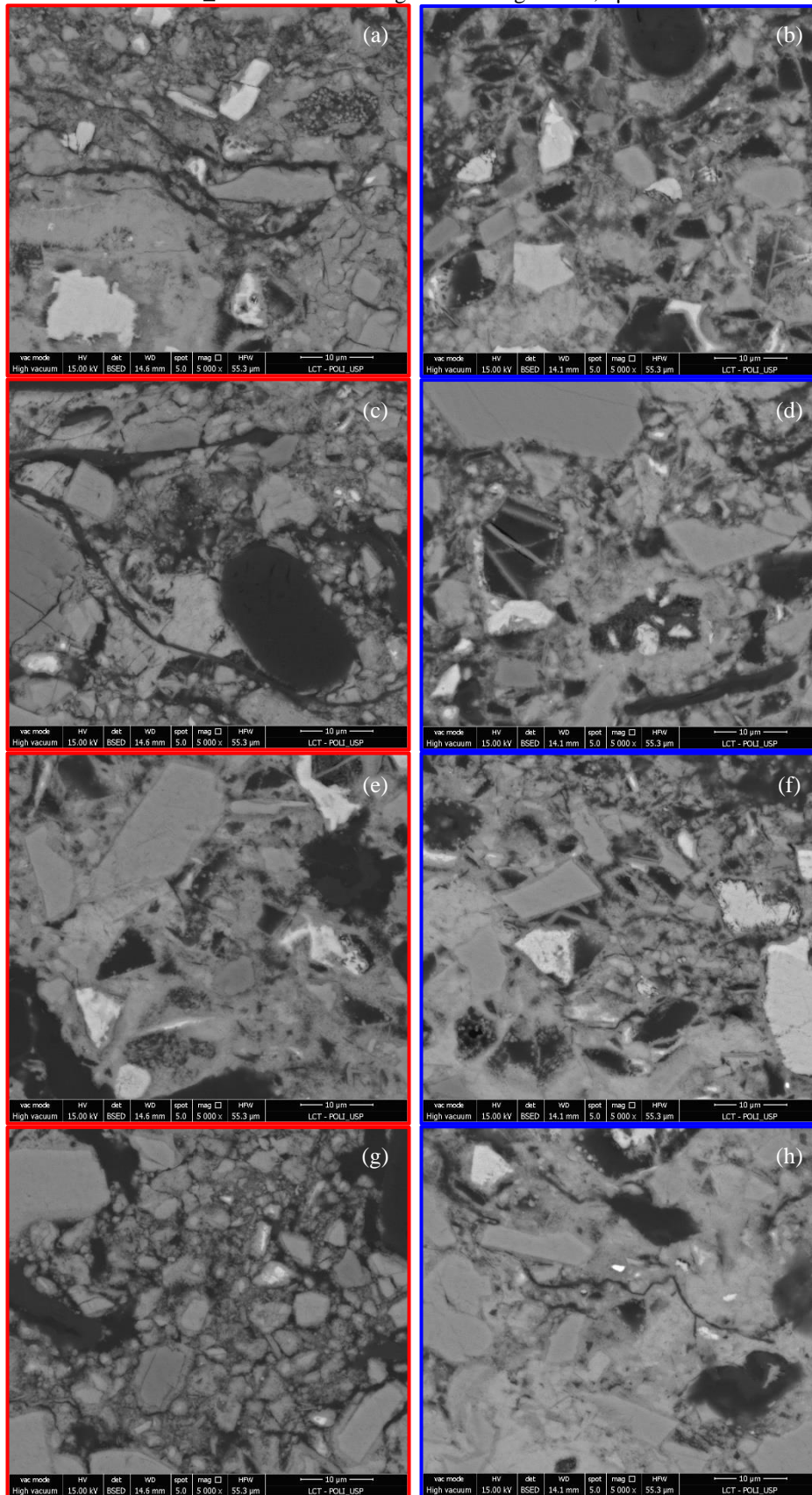


Figura 67 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das seções transversais de fibrocimento PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 55,3 μm



As imagens obtidas por EDS acoplado no microscópio eletrônico de varredura, sobrepostas às imagens de elétrons retroespalhado, são apresentadas na Figura 68. A sobreposição das imagens foi realizada com os mapas composicionais dos elementos silício (Si), cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al) e carbono (C). As cores dos mapas químicos foram escolhidas com a finalidade de apresentarem composições de cores que permitissem a identificação de compostos formados nos fibrocimentos.

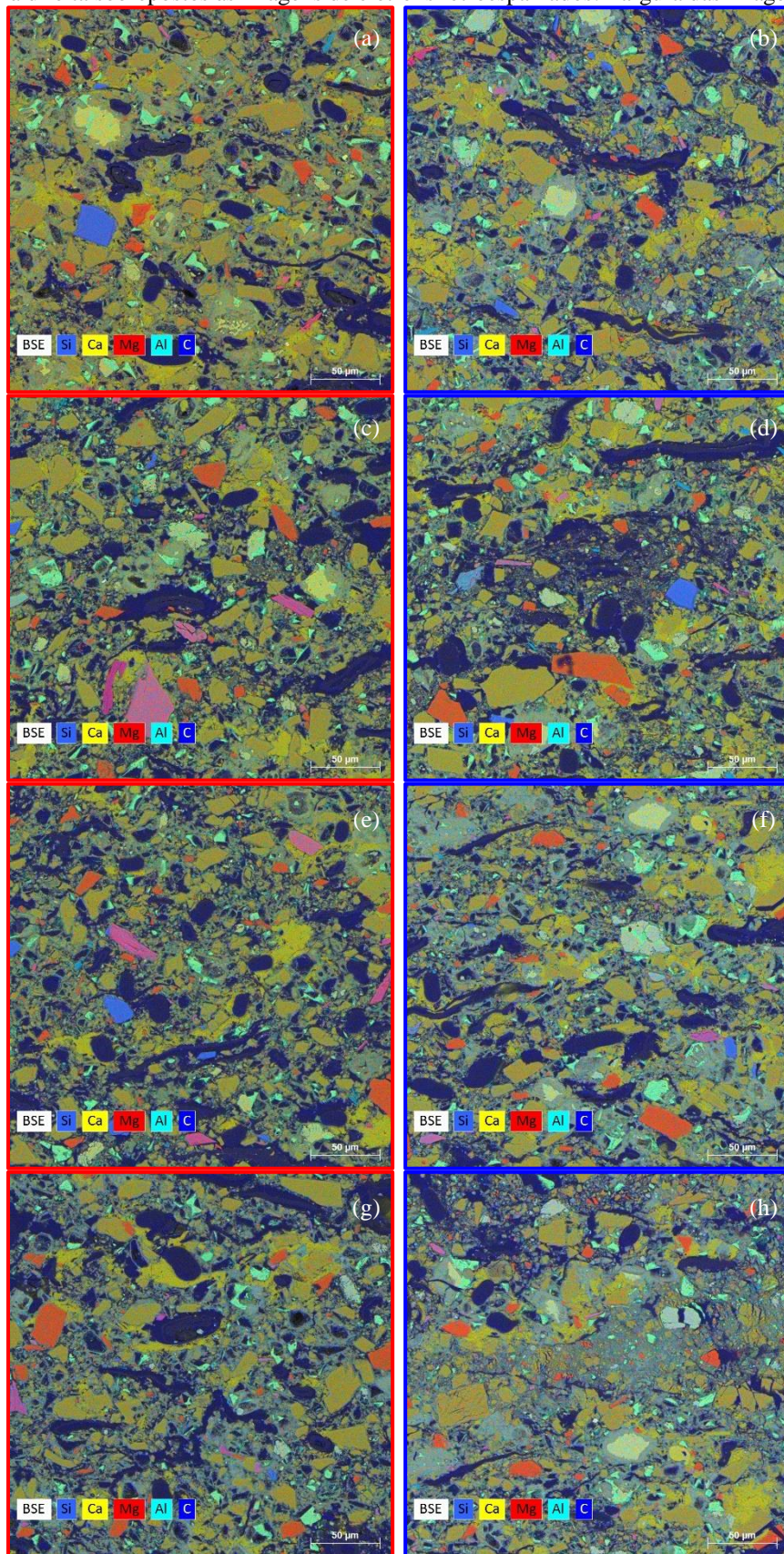
No Apêndice A - Microscopia dos fibrocimentos PR_f e PR_mfcA são apresentadas: as imagens de elétrons retroespalhados (BSE) dos fibrocimentos correspondentes aos mapas químicos composicionais; mapas composicionais por EDS para Si, Ca, Mg, Al e C dos fibrocimentos; imagens composicionais por EDS, para o elemento magnésio; imagens composicionais por EDS, para o elemento alumínio; imagens composicionais por EDS, para o elemento cálcio; imagens composicionais por EDS, para o elemento carbono. Ressalta-se que todas as imagens presentes no Apêndice A possuem largura de 276 μm .

Os fibrocimentos PR_f e PR_mfcA têm duas fontes de fíler, uma do fíler calcário, utilizado como material de preenchimento, e outra do cimento CPV. Nas imagens de EDS, o fíler calcítico tem coloração castanha e possui forma e ângulos bem definidos. O fíler dolomítico é alaranjado, devido à composição do cálcio (amarelo) e magnésio (vermelho).

No mapa químico do carbono, podem-se identificar, em azul escuro, as fibras de PVA, as fibras celulósicas e a resina, por ter altas concentrações de carbono. No mapa do carbono a resposta no detector de elétrons é melhor para o PVA e para a resina. As fibras celulósicas sofrem deterioração pelo feixe de elétrons. Nas imagens de composição química sobreposta as imagens de elétrons retroespalhados é possível diferenciar a fibra celulósica da resina, podendo identificar o lúmen da fibra; a resina apresenta tonalidade mais escura, enquanto a celulose apresenta uma tonalidade de azul mais claro. As fibras de PVA apresentam seção transversal elíptica e contorno bem definido.

Áreas monolítica ligando os grãos são silicatos de cálcio hidratados (CSH). Nos CSH predominam as cores do silício e do cálcio. Em amarelo é identificada a portlandita, formada por hidróxido de cálcio. A portlandita não apresenta forma definida. Há também a presença de grãos de quartzo, representados pela cor azul do silício. Na cor verde-água, com presença de alumínio, e azul com tom esbranquiçado, com maior concentração de cálcio, são apresentados os grãos anidros do cimento. Diante do exposto, de forma qualitativa, não é possível afirmar diferença significativa de composição química das imagens analisadas.

Figura 68 – Mapas compositionais por EDS para Si, Ca, Mg, Al e C dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita sobrepostos às imagens de elétrons retroespalhados. Largura das imagens: 276 μm



6 CONCLUSÕES

A incorporação de celulose microfibrilada resultou no retardo do início da hidratação da pasta de cimento. Esse retardo foi proporcional ao teor de MFC incorporada. O efeito foi ainda maior para a celulose microfibrilada de produção catalisada e de produção não branqueada. O aumento progressivo do teor de floculante em suspensão cimentícia acarretou a redução do pico de fluxo de calor máximo e um pequeno retardo no tempo de início de pega, induzindo a uma pequena redução da cinética de hidratação da suspensão cimentícia.

Ressalta-se que a metodologia de produção de placas de fibrocimento desenvolvida nesse trabalho utiliza o tamis para retenção do fibrocimento sob sucção à vácuo. Assim, formulações com polpa celulósica não refinada precisaram ser moldadas em camada única, devido baixa retenção de sólidos, o que resultou em maior variabilidade das propriedades físicas no estado endurecido. Destaca-se também que, em laboratório, foi possível produzir placas de fibrocimento com sobreposição de camadas sem a adição de floculante. Ademais, a celulose microfibrilada de produção padrão e baixo teor de finos/área (MFC A), em substituição parcial da polpa refinada na composição, resultou em um fibrocimento com menor espessura, menor porosidade, maior densidade e menor absorção de água. Ao se dobrar o teor dessa substituição, as propriedades mecânicas se mantiveram semelhantes.

O fibrocimento com substituição parcial de polpa celulósica por celulose microfibrilada de produção padrão e baixa relação finos/área (PR_mfcA) apresentou maior capacidade de fluidez e maior conformação da placa no estado fresco, em relação ao fibrocimento com polpa refinada e floculante (PR_f). Essa reologia no estado fresco impactou nas propriedades físicas e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas dos corpos de prova no estado endurecido.

O fibrocimento com polpa refinada e floculante apresentou, qualitativamente, uma microestrutura pouco coesa, em razão do processo de floculação das partículas cimentícias. Por outro lado, o fibrocimento com substituição parcial de polpa celulósica por celulose microfibrilada de produção padrão e baixa relação finos/área (PR_mfcA) apresentou uma matriz mais densificada. A uniformidade da matriz cimentícia envolvendo as fibras de reforço no fibrocimento é essencial para a distribuição de tensões quando solicitado.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C948-81 (2016)**: Standard 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. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14344**: Pasta celulósica - Determinação da drenabilidade - Método Canadian Standard freeness. Rio de Janeiro, p. 14. 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15839**: Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método squeeze-flow. Rio de Janeiro, p. 6. 2010.
- AKERS, S. A. Fibre cement Hatschek technology using synthetic and cellulose fibres. **Akers Consulting GmbH**, 2012.
- ALCALÁ, M. et al. All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2909–2921, dez. 2013.
- ALMEIDA, A. E. F. DE S. et al. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 4, p. 233–246, dez. 2010.
- ANKERFORS, M. **Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties**. Licentiate Thesis—Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2012.
- ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 115–128, mar. 2015.
- BANTHIA, N.; NANDAKUMAR, N. Crack growth resistance of hybrid fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 1, p. 3–9, jan. 2003.
- BISPO, A. S. R. et al. Utilization of agroindustrial by-products as substrate in endoglucanase production by *Streptomyces diastaticus* PA-01 under submerged fermentation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 429–440, jun. 2018.
- BLANCO, A. et al. Nanocellulose for Industrial Use. In: **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 74–126.
- BLEDZKI, A. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, maio 1999.
- BRASILIT. **Catálogo de produtos BRASILIT**, 2016. Disponível em: <<https://www.brasilit.com.br/>>. Acesso em: 27 jul. 2020
- CARDOSO, G. S. Fabricação de Celulose: Fabricação de Celulose. In: 2. ed. Curitiba: SENAI, 2009.
- CHEN, Y. et al. Effect of high residual lignin on the properties of cellulose nanofibrils/films. **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6421–6431, nov. 2018.
- COOKE, A. M. Formation of films on Hatschek machines. **Inorganic bonded wood and fibre composites**, 2002.
- COOKE, A. M. et al. Selection and performance of flocculants for Hatschek made air cured fibre cement. **International inorganic-bonded fiber composites conference**, 2010.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 518–526, maio 2005.

DA COSTA CORREIA, V. et al. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 376–384, jan. 2018.

DAI, H. et al. **Nanometer cellulose fiber reinforced cement-based material**, 23 dez. 2015.

DIAS, C. M. R. **Fibrocimentos com gradação funcional**. Tese (Doutorado)—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011.

EMBRAPII. **1ª Macroentrega - Projeto Identificação de potenciais aplicações de nanofibras e whiskers de celulose em materiais cimentícios**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2017.

ETERNIT. **Central de resultados**, 2014. Disponível em: <ps://ri.etsnit.com.br/listresultados.aspx>. Acesso em: 27 jul. 2020

ETERNIT. **Central de resultados**, 2015. Disponível em: <ps://ri.etsnit.com.br/listresultados.aspx>. Acesso em: 27 jul. 2020

ETERNIT. **Central de resultados**, 2016. Disponível em: <ps://ri.etsnit.com.br/listresultados.aspx>. Acesso em: 27 jul. 2020

ETERNIT. **Central de resultados**, 2017. Disponível em: <ps://ri.etsnit.com.br/listresultados.aspx>. Acesso em: 27 jul. 2020

ETERNIT. **Central de resultados**, 2018. Disponível em: <ps://ri.etsnit.com.br/listresultados.aspx>. Acesso em: 27 jul. 2020

ETERNIT. **Central de resultados**, 2019. Disponível em: <ps://ri.etsnit.com.br/listresultados.aspx>. Acesso em: 27 jul. 2020

FONSECA, C. S. et al. MICRO/NANOFIBRILAS CELULÓSICAS DE EUCALYPTUS EM FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS. **CERNE**, v. 22, n. 1, p. 59–68, mar. 2016.

FONSECA, C. S. et al. Jute fibers and micro/nanofibrils as reinforcement in extruded fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 517–527, jun. 2019.

GWON, S.; CHOI, Y. C.; SHIN, M. Effect of plant cellulose microfibrils on hydration of cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 267, p. 121734, jan. 2021.

HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, ago. 2007.

HISSEINE, O. A. et al. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 84–96, maio 2019.

HISSEINE, O. A.; TAGNIT-HAMOU, A. Development of ecological strain-hardening cementitious composites incorporating high-volume ground-glass pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117740, mar. 2020a.

HISSEINE, O. A.; TAGNIT-HAMOU, A. Nanocellulose for ecological nanoengineered strain-hardening cementitious composites incorporating high-volume ground-glass pozzolans. **Cement and Concrete Composites**, v. 112, p. 103662, set. 2020b.

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of water–powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 39–59, jan. 2009.

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

IMBRALIT. **Placa cimentícia IMBRALIT**, 2020. Disponível em: <<https://www.imbralit.com.br/>>. Acesso em: 27 jul. 2020

JIAO, L. et al. Natural Cellulose Nanofibers As Sustainable Enhancers in Construction Cement. **PLOS ONE**, v. 11, n. 12, p. e0168422, 22 dez. 2016.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 2, p. 187–207, fev. 2008.

KIAN, L. K. et al. A review on processing techniques of bast fibers nanocellulose and its polylactic acid (PLA) nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 1314–1328, jan. 2019a.

KIAN, L. K. et al. A review on processing techniques of bast fibers nanocellulose and its polylactic acid (PLA) nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 1314–1328, jan. 2019b.

KOCHOVA, K. et al. Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 268–275, set. 2017.

KUNDU, S. P. et al. Effectiveness of the mild alkali and dilute polymer modification in controlling the durability of jute fibre in alkaline cement medium. **Construction and Building Materials**, v. 174, p. 330–342, jun. 2018.

KUNITZ, P. E. **Otimização de processo hatschek pelo uso de polímeros floculantes na produção de fibrocimento**. Dissertação (mestrado)—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

LENGOWSKI, E. C. et al. Morphological, physical and thermal characterization of microfibrillated cellulose. **Revista Árvore**, v. 42, n. 1, 13 ago. 2018.

LI, V. On Engineered Cementitious Composites (ECC) A Review of the Material and Its Applications. *Journal of Advanced Concrete Technology*. v. 1, n. 3, p. 215–230, 2003.

LIN, Z.; KANDA, T.; LI, V. C. On interface property characterization and performance of fiber reinforced cementitious composites. *RILEM J. Concrete Science and Engineering*. v. 1, p. 173–184, 1999.

LURA, P.; WINNEFELD, F.; KLEMM, S. Simultaneous measurements of heat of hydration and chemical shrinkage on hardening cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 3, p. 925–932, set. 2010.

MÁRMOL, G.; SAVASTANO, H. Study of the degradation of non-conventional MgO-SiO₂ cement reinforced with lignocellulosic fibers. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 258–267, jul. 2017.

MARQUES, V. M.; GOMES, L. P.; KERN, A. P. Avaliação ambiental do ciclo de vida de telhas de fibrocimento com fibras de amianto ou com fibras de polipropileno. **Ambiente Construído**, v. 16, n. 1, p. 187–201, jan. 2016.

- MUTJÉ, P. et al. A comparative study of the effect of refining on organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 10, p. 1125–1129, jul. 2005.
- NAZERIAN, M.; GOZALI, E.; DAHMARDEH, M. The Influence of Wood Extractives and Additives on the Hydration Kinetics of Cement Paste and Cement-bonded Particleboard. **Journal of Applied Sciences**, v. 11, n. 12, p. 2186–2192, 1 jun. 2011.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, dez. 2016a.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, dez. 2016b.
- NEGRO, C. et al. Effects of flocculants and sizing agents on bending strength of fiber cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 11, p. 2104–2109, nov. 2005a.
- NEGRO, C. et al. 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, nov. 2005b.
- NEGRO, C. et al. Methodology for flocculant selection in fibre–cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 1, p. 90–96, jan. 2006.
- NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 4th and final ed., reprint. ed. Harlow, Essex: Longman, 1997.
- OLIVEIRA, A. B. DE. **Melhoria do processo Hatschek, por meio de tratamento de dados históricos, para fabricação de telhas onduladas**. Mestrado em Engenharia Química—São Paulo: Universidade de São Paulo, 15 set. 2010.
- OWEN, A. T.; FAWELL, P. D.; SWIFT, J. D. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 84, n. 1–4, p. 3–14, out. 2007.
- QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - estudo em pasta**. Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana—São Paulo: Universidade de São Paulo, 4 abr. 2008.
- RODRIGUES, C. O. **Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas flocculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação**. Tese (Doutorado)—[s.l.] Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 3, p. 311–319, abr. 2003.
- SAVASTANO, 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, maio 2005.
- SAVASTANO JR, H.; SANTOS, S. F. **MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO E PRINCÍPIOS DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2017. v. 2

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (EDS.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 0. ed. [s.l.] CRC Press, 2018.

SEHAQUI, H. et al. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 3, p. 382–387, fev. 2011.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, jun. 2010a.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, jun. 2010b.

SOUZA, R. B. DE. **Estudo da retração em fibrocimento reforçado com fibra polimérica**. Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana—São Paulo: Universidade de São Paulo, 7 nov. 2013.

TEIXEIRA, R. S. S. et al. Combining biomass wet disk milling and endoglucanase/ β -glucosidase hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 128, p. 75–81, set. 2015.

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

WINTER, R. et al. Dual flocculant selection in the fiber cement process. **International inorganic-bonded fiber composites conference**, 2012.

WRIGHT, J. D.; WYMAN, C. E.; GROHMANN, K. Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose: Process evaluation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 18, n. 1, p. 75–90, ago. 1988.

ZANCHETTA, L. M. **Efeito do teor de fíler calcário na microestrutura de materiais cimentícios - uma análise multiescala**. Tese (Doutorado)—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2021.

ZHOU, Y.; FRANKS, G. V. Flocculation Mechanism Induced by Cationic Polymers Investigated by Light Scattering. **Langmuir**, v. 22, n. 16, p. 6775–6786, 2006.

ZHU, H. et al. Anomalous scaling law of strength and toughness of cellulose nanopaper. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 29, p. 8971–8976, 21 jul. 2015.

APÊNDICE A – Microscopia dos fibrocimentos PR_f e PR_mfcA

Figura 69 – Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita correspondentes aos mapas químicos composicionais. Largura das imagens: 276 μm

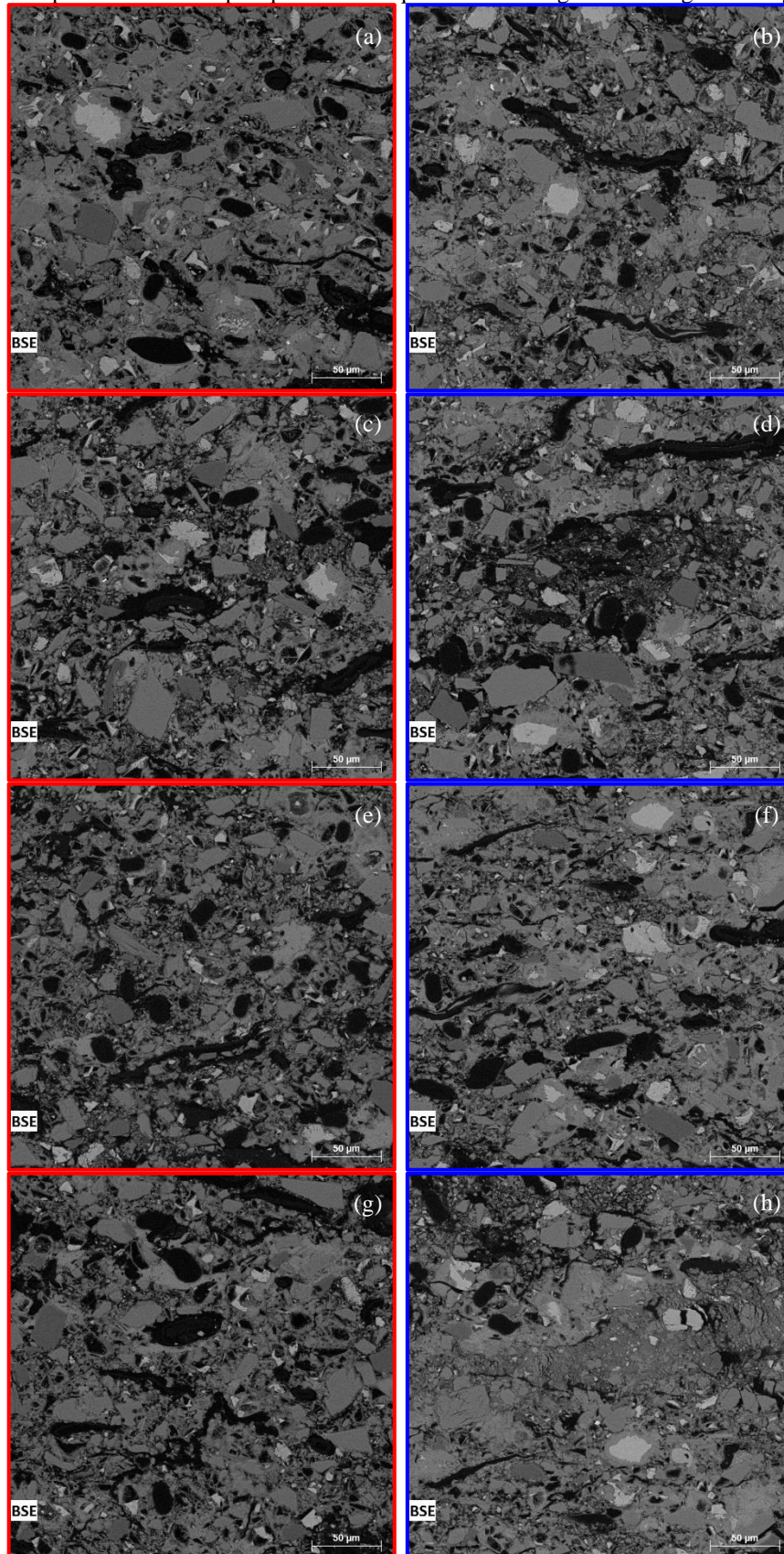


Figura 70 – Mapas composicionais por EDS para Si, Ca, Mg, Al e C dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm

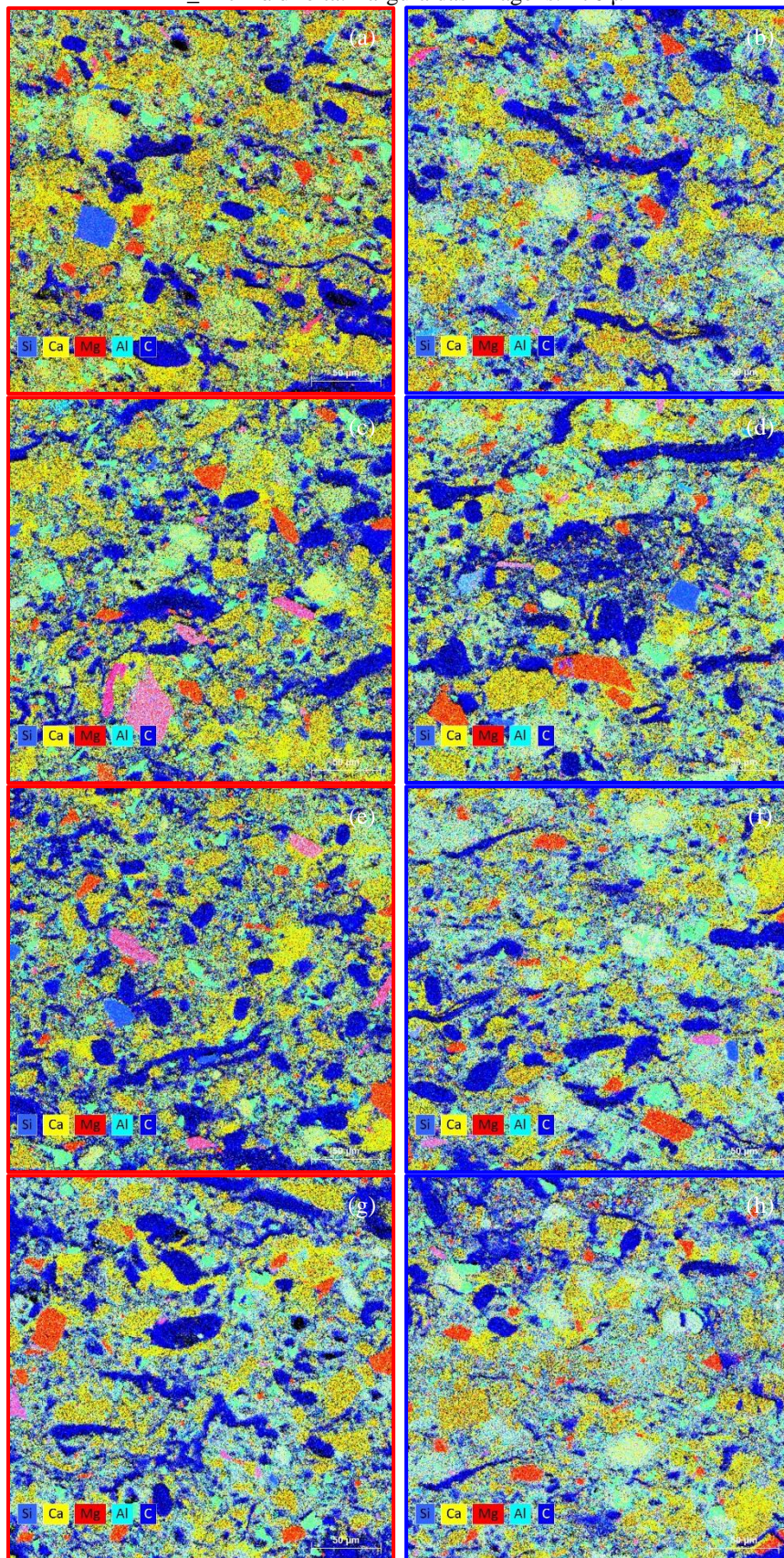


Figura 71 – Mapas composicionais por EDS, para o elemento magnésio, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm

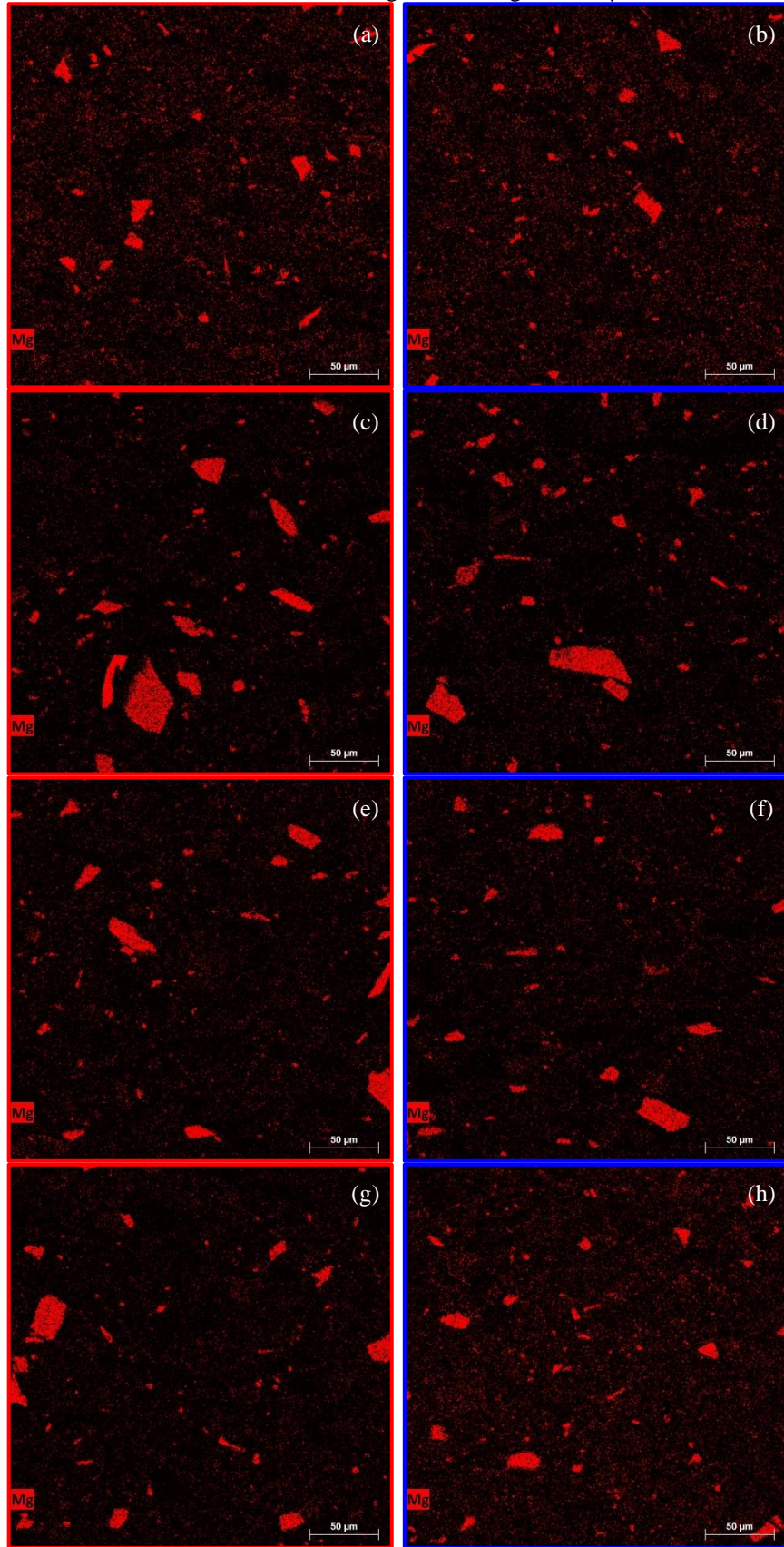


Figura 72 – Mapas composicionais por EDS, para o elemento alumínio, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm

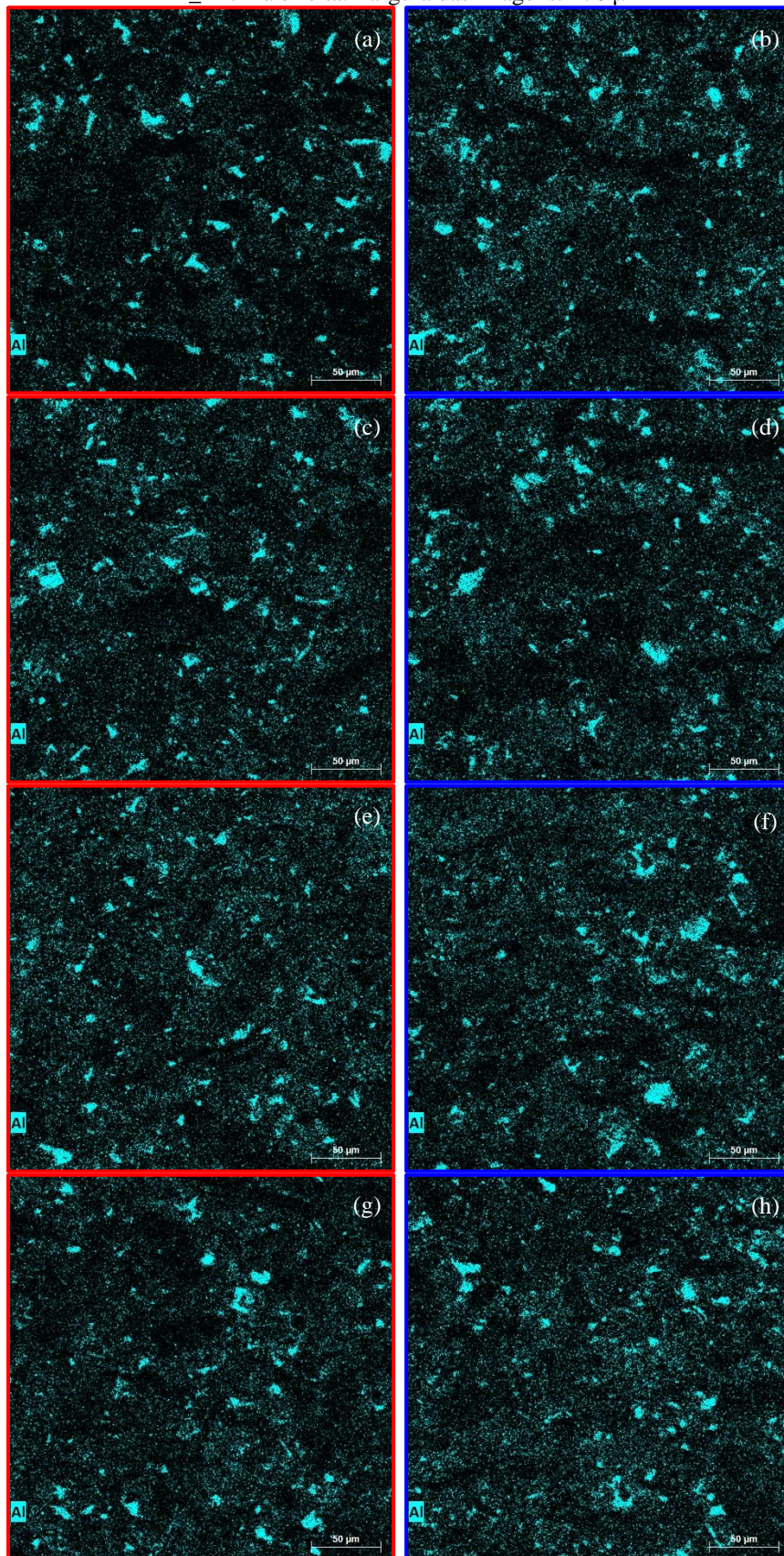


Figura 73 – Mapas compositionais por EDS, para o elemento cálcio, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 µm

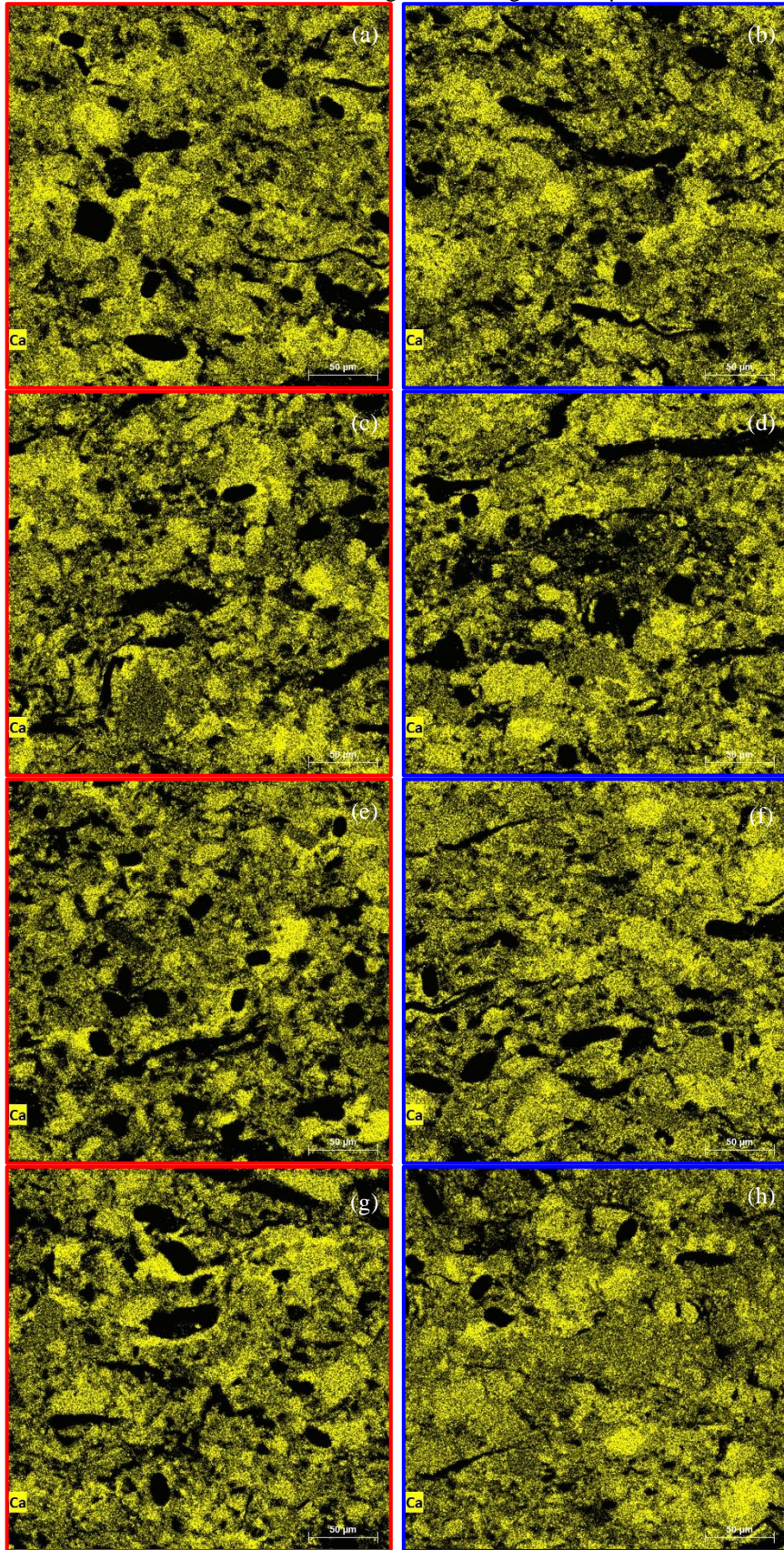
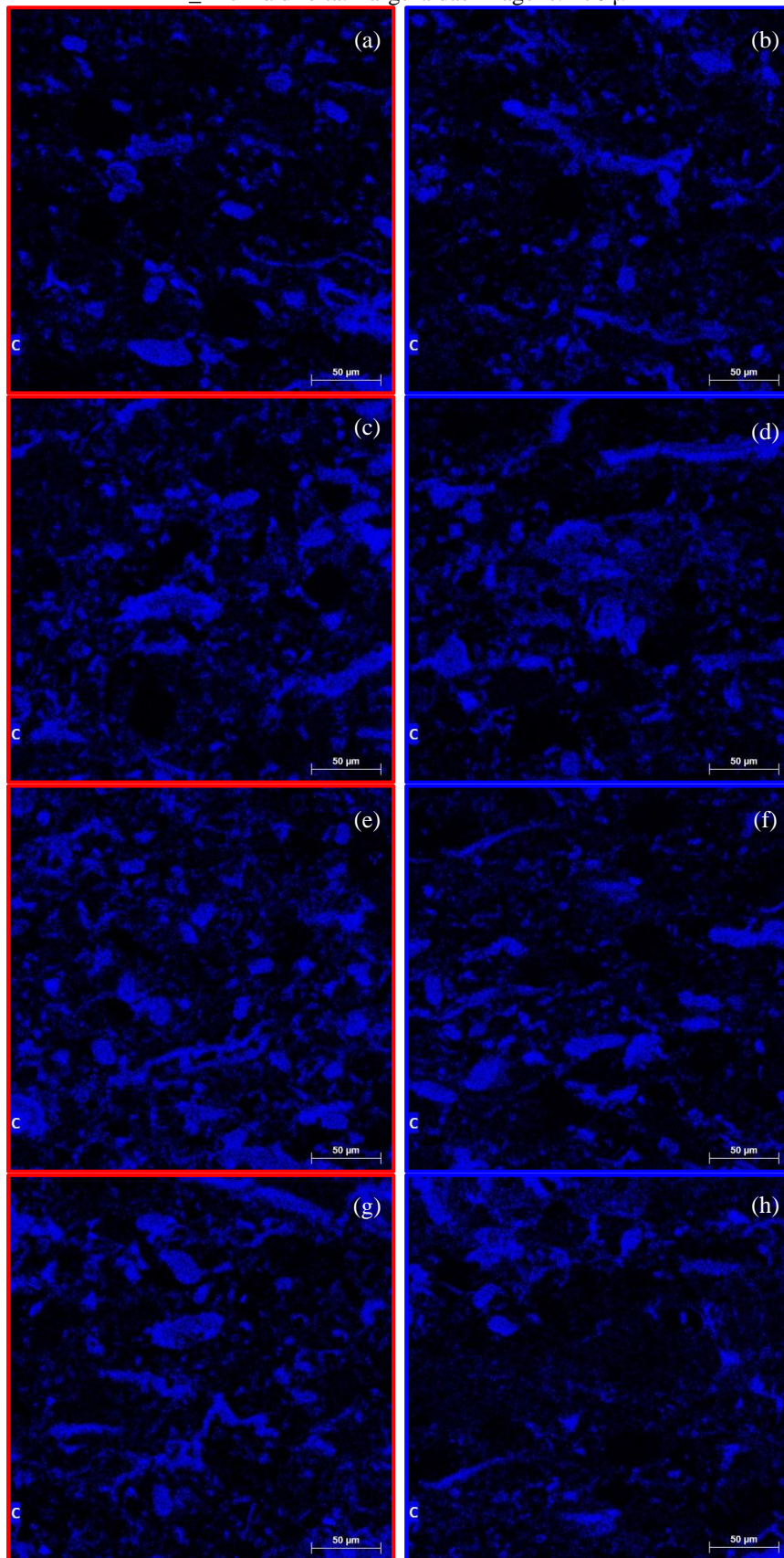


Figura 74 – Mapas composicionais por EDS, para o elemento carbono, dos fibrocimentos PR_f à esquerda e PR_mfcA à direita. Largura das imagens: 276 μm



ANEXO A – Especificações do fabricante sobre as fibras de PVA

SINOPEC CHONGQING SVW CHEMICAL CO., LTD.,

CHONGQING CHINA

ANALYSIS

DATE: JUN, 2019

Commodity: PVA FIBRE Q-13

Grade	Q-13	Q-13
Titer (dtex)	2,12	2,04
Dry breaking tenacity (cN/dtex)	13,6	13,5
Dry breaking Elongation (L/L)	6,7	6,8
Initial modulus (cN/dtex)	300	302
Oiling (%)	0,13	0,13
PDSC Initial Temperature (°C)	111,0	110,2
PDSC Peak Temperature (°C)	117,1	116,6
Dispersion	2	2
Batch No.	383	384
Quantities (bags)	128	128