

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

EDUARDO OLIVEIRA CRUZ

Fibras de celulose funcionalizadas por graftização de pré-polímeros de poliuretano para o uso em compósitos cimentícios: fibrocimento e argamassas de revestimento

Pirassununga
2023

EDUARDO OLIVEIRA CRUZ

Fibras de celulose funcionalizadas por graftização de pré-polímeros de poliuretano para o uso em compósitos cimentícios: fibrocimento e argamassas de revestimento

(Versão corrigida)

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em: Engenharia e Ciência de Materiais.

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

Orientador:
Prof. Dr. Holmer Savastano Junior

Pirassununga
2023

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

C961f Cruz, Eduardo
Fibras de celulose funcionalizadas por
graftização de pré-polímeros de poliuretano para o
uso em compósitos cimentícios: fibrocimento e
argamassas / Eduardo Cruz ; orientador Holmer
Savastano Junior. -- Pirassununga, 2023.
131 f.

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

1. Graftização. 2. Poliuretano. 3. Fibras de
celulose. 4. Fibrocimento. 5. Argamassas. I.
Junior, Holmer Savastano , orient. II. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

EDUARDO OLIVEIRA CRUZ

Fibras de celulose funcionalizadas por graftização de pré-polímeros de poliuretano para o uso em compósitos cimentícios: fibrocimento e argamassas de revestimento

Banca Examinadora:

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

2º Examinador
Profa Dra. Elisabete Frollini - IQSC - USP

3º Examinador
Dr. Gustavo Rocha de Paula – Infibra S.A.

4º Examinador
Dr. Jean-Paul Lecomte – The Dow Chemical Company - Belgium

5º Examinador
Dr. Jouko Vyörykkä – The Dow Chemical Company - Germany

Resultado final: **Aprovado**

Pirassununga, 07 de Dezembro de 2023.

“Dedico este trabalho à minha amada família, esposa Cristiane e filhos Lorenzo e Raul, pelo incentivo e apoio. Também quero homenagear meus pais, que não mediram esforços para que eu pudesse estudar”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, aos Orixás e meus guias protetores!

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

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

À Dow Química Brazil S.A. e à Dow Deutschland Anlagengesellschaft mbH por acreditar no meu desenvolvimento profissional, pelo suporte e apoio financeiro na execução deste trabalho em especial aos meus líderes e colegas.

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

Aos colegas do Laboratório de Construções Rurais e Ambiente pela colaboração em especial: Carlos Fioroni, Zaqueu Dias de Freitas e Ronaldo Teixeira.

“You are never too old to set another goal or to dream a new dream.”

C.S. Lewis.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
2.	Originalidade e Justificativa do tema	6
3.	Objetivos.....	9
4.	Hipótese.....	9
5.	Revisão da literatura.....	10
5.1	Fibrocimento	10
5.1.1	Processo de produção	10
5.1.2	Processo de cura ao ar	12
5.2	Argamassas de revestimento modificada com fibras celulósicas	13
5.3	Mecanismos de degradação da fibra de celulose	15
5.3.1	Mineralização da fibra de celulose	15
5.3.2	Remoção alcalina da lignina e da hemicelulose.....	16
5.3.3	Cura por carbonatação acelerada	17
5.3.4	Impregnação por agentes bloqueadores de água.....	17
5.4	Tratamento da superfície das fibras de celulose	18
5.4.1	Tratamentos físicos: Jato de plasma.....	19
5.4.2	Tratamento químico: Alcalino	19
5.4.3	Tratamento químico: Anidrido de ácido alquenil succínico (ASA) e dímero de alquil ceteno (AKD).....	20
5.4.4	Tratamento químico: Silanização	20
5.4.5	Tratamento químico: Acilação	22
5.4.6	Tratamento químico: Acetilação.....	22
5.4.7	Tratamento químico: Ácido anidrido maléico	23
5.4.8	Tratamento químico: Graftização	23
5.5	Poliuretanos.....	24
5.5.1	Polióis.....	25
5.5.2	Isocianatos	25
5.5.3	Pré-polímeros de PU.....	27
5.5.4	Espumas de poliuretanos.....	27
5.5.5	<i>Insights</i> sobre o mercado de poliuretanos.....	30
5.6	Comentários finais sobre a revisão bibliográfica.....	31
6.	Materiais e métodos.....	32
6.1	Características das matérias-primas e formulações	34
6.1.1	Caracterização dos materiais inorgânicos.....	34
6.1.2	Fibras de celulose	35
6.1.3	Pré-polímeros de poliuretano (PU).....	35

6.2	Preparo da fibra de celulose modificada	36
6.2.1	Graftização dos grupos PU na superfície da fibra	37
6.2.2	Limpeza da fibra celulose-PU	39
6.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	39
6.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	40
6.2.5	Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS)	41
6.2.6	Dispersão das fibras de celulose convencional e graftizadas com pré-polímeros de PU	42
6.2.7	Drenabilidade de pastas celulósicas – Canadian standard freeness (CSF) 43	
6.2.8	Estudo do caráter hidrofílico das fibras celulose modificadas com grupos PU através da cromatografia gasosa inversa (IGC)	44
6.3	Estudo da cinética de hidratação do cimento Portland modificado com fibras celulósicas (calorimetria)	47
6.4	Estudo da retenção de sólidos e floculação do fibrocimento	48
6.5	Preparo do fibrocimento em laboratório – Etapa 1	50
6.5.1	Preparo da pasta cimentícia	50
6.5.2	Moldagem das placas cimentícias: método sucção e prensagem	51
6.5.3	Cura do compósito cimentício	51
6.6	Avaliação dos compósitos fibrocimento	52
6.6.1	Propriedades mecânicas	52
6.6.2	Propriedades físicas	53
6.6.3	Retração e perda de massa	53
6.6.4	Envelhecimento acelerado	54
6.6.5	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva	55
6.7	Preparo das argamassas cimentícias em laboratório	56
6.7.1	Propriedades do estado à fresco: Determinação do índice de consistência 57	
6.7.2	Propriedades do estado fresco: Densidade (g/ml)	58
6.7.3	Propriedades do estado endurecido: preparos dos corpos de prova e cura 59	
6.7.4	Propriedades do estado endurecido: Resistência à tração na flexão	60
6.7.5	Propriedades do estado endurecido: Resistência à compressão	61
6.7.6	Propriedades do estado endurecido: Ensaio da absorção de água por capilaridade ascendente	61
6.7.7	Propriedades do estado endurecido: Ensaio de retração	62
6.8	Análises estatísticas	63
7.	Resultados e discussão	64

7.1	Efeitos da graftização das fibras de celulose com pré-polímeros de PU	64
7.1.3	Cálculo estequiométrico da reação PU formado na superfície da fibra de celulose preparada com MDI PAPI™ 27	74
7.1.4	Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS)	76
7.2	Propriedades mecânicas e físicas dos compósitos de fibrocimento – Etapa 1	78
7.2.1	Ensaio mecânicos	79
7.2.2	Caracterização física	83
7.3	Discussão sobre os primeiros ensaios realizados com as fibras celulose-PU em fibrocimento – Etapa 1	84
7.4	Etapa 2: Ajuste da composição dos pré-polímeros de PU e formulação do fibrocimento para aprimoramento das propriedades mecânicas	86
7.4.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) realizado fibras cellulose-PU, amostras Run7 e Run8	87
7.4.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	89
7.4.3	Dispersão das fibras de celulose controle e funcionalizadas com pré-polímeros de PU	90
7.4.4	Drenabilidade de pastas celulósicas – Canadian standard freeness	91
7.4.5	Estudo do caráter hidrofílico das fibras celulose modificadas com grupos PU através da cromatografia gasosa inversa (IGS)	92
7.5	Impacto na cinética de hidratação do cimento pelas fibras celulose graftizadas com pré-polímeros de PU (calorimetria)	94
7.6	Retenção de sólidos e floculação: fibrocimento	96
7.7	Resultados da moldagem Placas Fibrocimento – etapa 2	99
7.7.1	Dados da moldagem: retenção de água	100
7.8	Fibrocimento - Propriedades mecânicas e físicas na condição inicial e após envelhecimento acelerado – Etapa 2	101
7.8.1	Propriedades mecânicas: Ensaio de tração na flexão	101
7.8.2	Propriedades físicas (ASTM C 9481-81)	104
7.8.3	Estabilidade dimensional: retração e perda de massa	105
7.8.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva	107
7.9	Resultados estudo argamassa cimentícia modificada com fibras	111
7.9.1	Estado à fresco: resultados dos ensaios de densidade e espalhamento	111
7.9.2	Estado endurecido: resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão	113
7.9.3	Estado endurecido: resultados da absorção de água por capilaridade ascentente	114
7.9.4	Estado endurecido: resultados dos ensaios de retração	116

8.	Conclusões	117
8.1	Graftização realizada na superfície da fibra celulose	117
8.2	Propriedades relacionadas a interação fibra-água	118
8.3	Aplicações da fibra celulose-PU em compósitos fibrocimento	118
8.4	Aplicações da fibra celulose PU em argamassas de revestimento:	120
8.5	Comentários finais.....	120
9.	Sugestões para trabalhos Futuros	121
10.	Referências bibliográficas.....	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Tratamentos físicos e químicos realizados na fibra de celulose.	4
Figura 2 Molécula de celulose em destaque monômero β -glucose e três grupos hidroxilas.....	4
Figura 3 a.Reação do grupo isocianato do MDI com um grupo hydroxila de uma cadeia de celulose, gerando um grupo carbamato ou uretano; b. Reação da formação do poliuretano a partir do MDI com um diol.	5
Figura 4 Tamanho mercado global de produtos fibrocimento.	7
Figura 5 Representação do processo de produção Hatschek. 1. Tanque para preparo da pasta cimentícia; 2-3-4-5. Adição componentes da pasta; 6. Tammis; 7. Peneira rotativa; 8-9. Formação lastra cimentícia; 10. Rolo acumulador; 11. Corte; 12. Corrugação.	11
Figura 6 Ilustração da interface da matriz de fibra de celulose: (A) controle ou não carbonatado e (B) carbonatado. Detalhes do fluxo de produtos de hidratação e re-precipitações. Ettringita; Monossulfoaluminato (Afm); Monocarboaluminato (Mc) e portlandita (CH).....	16
Figura 7 Reação dos produtos AKD e ASA com celulose.	20
Figura 8 Estrutura do silano.	20
Figura 9 Reação dos silanos com as hidroxilas presentes na fibra da celulose: Hidrólise e condensação.....	21
Figura 10 Reação de um isocianato com álcool para formação do uretano.	24
Figura 11 Síntese do poliuretano a partir de um isocianato e poliéster diol.	25
Figura 12 Isômeros do TDI e MDI disponíveis comercialmente.....	26
Figura 13 Estrutura química do diisocianato de tolueno (TDI), difenilmetano diisocianato (MDI) e MDI polimérico.	26
Figura 14 Formação do pré-polímero de PU a partir de diisocianato e oligodiol.....	27
Figura 15 Formação do pré-polímero de PU a partir de diisocianato e oligodiol.....	27
Figura 16 Classificação dos poliuretanos em função da densidade de reticulação e rigidez.	28
Figura 17 Reação do poliuretano, a partir de um di-isocianate e oligo polioliol de funcionalidade = 3.....	29
Figura 18 Estruturas de reticulação de espumas PU rígidas e flexíveis.	30
Figura 19 Projeção de crescimento do mercado de poliuretanos nos Estados Unidos, 2016-2028.....	31
Figura 20 Fluxograma do projeto. Etapa1: Avaliação dos pré-polímeros comerciais; Etapa 2: Desenvolvimento de novos pré-polímeros de PU; Etapa 3: aprofundamento do estudo das fibras de celulose-PU em compósitos cimentícios: fibrocimento e argamassa revestimento.....	33
Figura 21 Reator de vidro encamisado com carbonato de propilenos, pré-polímeros e fibras de celulose.	38
Figura 22 Limpeza da celulose-PU. a: bomba de pressão negativa e funil de Büncher; b: remoção do solvente cloreto de metileno e pré-polímero em excesso.	39
Figura 23 A. Grau de dispersão fibras padrão Kuraray, 1, 2, 3 e 4, da melhor para a fibra com pior dispersão; B. Configuração do funil de Buchner coberto com papel filtro e tecido preto para filtragem da suspensão de celulose em água alcalina.	43
Figura 24 A. Dispersão das fibras de celulose; B. Suspensão das fibras de celulose em água previa ao ensaio CSF; C. Equipamento CSF.	44

Figura 25 Princípio da cromatografia gasosa inversa (IGC), baseado em uma diferença de tempo de retenção. t_0 é o sinal do marcador inerte para determinação do volume morto, t_r é o tempo de retenção do analito da sonda	45
Figura 26 Detalhamento dos materiais utilizados na cânula de aço inoxidável onde as fibras foram acondicionadas; A. Coluna de aço inoxidável; B. Coluna empacotada com diferentes conexões preparada para ser anexada à cromatografia gasosa (GC); C. Equipamento GS com a cânula de aço empacotada.	47
Figura 27 Cone Imhoff montado para o ensaio de retenção de sólidos na pasta cimentícia.	49
Figura 28 Preparo da pasta cimentícia. a: dispersão do cimento/calcário; b: dispersão da fibra de celulose.	51
Figura 29 (A) adição da pasta cimentícia na câmara de moldagem; (B) nivelamento manual (C) desague com vácuo; (D) posicionamento das placas metálicas para prensagem; (E) prensagem (F) placas de FC embaladas para cura ao ar.	51
Figura 30 A. Relógio comparador Mitutoyo Absolute; B. Detalhe do corpo de prova para apoio do relógio comparador.....	54
Figura 31 Corpos de provas embutidos na resina epóxi* após processo de polimento para de espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....	56
Figura 32 Determinação do índice de consistência das argamassas cimentícias na mesa de fluxo.	58
Figura 33 A. Corpos de prova durante 48 h após o preparo. B. Corpos de prova durante a cura térmica.....	59
Figura 34 Dispositivo de carga para determinação da resistência à tração na flexão em argamassas.....	60
Figura 35 Dispositivo de carga para determinação da resistência à compressão em argamassas.....	61
Figura 36 Ensaio de absorção de água por capilaridade. A. Corpos prismáticos após aplicação do selante; B. Corpos prismáticos com a superfície de fratura imersa em água.	62
Figura 37 Ensaio de retração realizados durante o período de cura das argamassas.	63
Figura 38 Espectros de IR da celulose (azul), amostra Run1 (laranja) e MDI PAPI™ 27 (rosa).....	66
Figura 39 Espectros de IR das amostras Run3 (laranja) and Voramer™ 1143 (azul).	67
Figura 40 Espectro de IR das amostras Run4 (rosa) and Voramer™ 1215 (verde)..	68
Figura 41 Espectros IR amostras: Run3 (laranja), Run4 (roxo) e Run2 (azul).	69
Figura 42 Espectros de varredura de fotoelétrons XPS das fibras de celulose não modificadas (controle). Os dois picos agudos correspondem aos fotoelétrons dos orbitais 1s do carbono e do oxigênio.....	70
Figura 43 Espectro de carbono 1s de alta resolução das fibras de celulose; 3 picos diferentes estão presentes no espectro pertencente às ligações C-C, C-O / C-O-C e O-C-O.....	70
Figura 44 Espectro da varredura realizado na celulose modificada Run 2. Como apresentado na figura, um pico adicional em ~ 400 eV é visível, o que corresponde à presença de nitrogênio na superfície.	71
Figura 45 Deconvolução do espectro do pico de carbono 1s para identificar os diferentes ambientes químicos de carbono presentes na superfície das fibras.	72

Figura 46 Deconvolução do espectro de nitrogênio mostrando a presença de dois grupos funcionais diferentes na superfície. O pico em ~ 400 eV é o grupo de isocianato reagido e o pico em ~ 402 eV é provavelmente de algum isocianato não reagido. ...	73
Figura 47 Intensidade do pico CN-; análise estatística Tukey-Kramer.	77
Figura 48 Imagens de íons da celulose controle (a); (a.1) soma dos picos relacionados à celulose; (a.2) sobreposição do sinal CN-; Imagens de íons da celulose-PU Run 2 (b); (b.1) soma dos picos relacionados à celulose; (b2) sobreposição do sinal CN-. 78	78
Figura 49 Gráfico de tensão x deformação dos compósitos cimentícios preparados com fibras celulose-PU, amostras Run1, Run2, Run3 e Run4; comparados com compósito preparado com fibra celulose sem modificação (celulose controle).....	80
Figura 50 Comparação das propriedades mecânicas MOE vs. EE.	81
Figura 51 Estrutura MDI polimérico (PAPI™ 27) – destaque nas três funcionalidades - NCO.....	82
Figura 52 Estrutura ilustrativa da fibra de celulose PU reticulada preparada com 2-4 MDI e polióis com funcionalidade superior (3).	82
Figura 53 Comparativo das propriedades físicas: absorção de água (AA) e densidade aparente (DA).	84
Figura 54 Estrutura hipotética de fibra de celulose-PU preparada com 4-4 MDI e polióis dióis com funcionalidade (2).	85
Figura 55 Espectral de IR da celulose-PU Run8 modificada com EXP2000 (laranja) e do pré-polímero EXP 2000 (azul).....	88
Figura 56 Espectral de IR da celulose-PU Run7 modificada com EXP 8000 (azul) e do pré-polímero EXP 8000 (rosa).	89
Figura 57 Resultado da dispersão de fibras celulósicas em água alcalina (pH 11): fibra controle e fibra funcionalizada com pré-polímeros de PU.....	91
Figura 58 Resultados de drenabilidade (°CSF) celulose controle (não modificada) e celulose graftizadas com pré-polímeros de PU (celulose-PU).....	92
Figura 59 Determinação de Kd com 3-metil-1-butanol como analito sonda em condições de diluição infinita na fase gasosa. A: Celulose controle; B: Celulose-PU.	93
Figura 60 Determinação da entalpia de sorção com 3-metil-1-butanol como analito sonda em condições de diluição infinita na fase gasosa. A: Celulose controle; B: Celulose-PU.....	94
Figura 61 Curvas de fluxo de calor representado por linhas contínuas e calor cumulativo pelas linhas pontilhadas. Pasta cimentícia prepada sem adiação de fibras celulósicas (vermelho); pasta preparadas com fibras de celulose não modificadas (azul) e pastas cimentícias preparadas com celulose-PU (azul).....	95
Figura 62 Valores-p do modelo estatístico calculado para a retenção de sólidos através do software JMP Pro™ 17.	98
Figura 63 Modelo de predição criado no software JMP Pro™ 17 em função das variáveis contínuas teor de fibra e teor de polímero floculante. A. Retenção de sólidos; B Volume de água; C Sólidos decantado e D Volume de sólidos em função do modelo de predição.	99
Figura 64 Curvas tensão vs. deformação específica. A. Resultados dos ensaios na condição inicial, após 8 d de cura térmica; B. Resultados obtidos no ensaios após 200 ciclos de imersão e secagem.....	102
Figura 65 Propriedades mecânicas: MOR, LOP, EE e MOE.	103
Figura 66 Variação de massa: compósitos preparados com fibra celulose controle (azul) e fibras graftizadas com pré-polímeros de PU (preto).....	106

Figura 67 Variação de comprimento: compósitos preparados com fibra celulose controle (azul) e fibras grafitizadas com pré-polímeros de PU (preto).	107
Figura 68 Imagens de magnitude 50 microns; A. Compósito preparado com celulose sem tratamento (controle); B. Compósito preparado com celulose-PU.....	108
Figura 69 A. Compósitos de fibrocimento preparados com fibras controle aos 28 d; B. Compósitos de fibrocimento preparados com fibra controle após 200 ciclos de envelhecimento; C. Compósitos de fibrocimento preparados com fibras celulose-PU aos 28 d; D. Compósitos de fibrocimento preparados com fibra celulose-PU após os 200 ciclos de envelhecimento.	109
Figura 70 Imagens de elétrons retroespalhados realizados mapa atômico (figura inferiores) de cálcio (vermelho), oxigênio (azul), dos compósitos com superfície polida; fibrocimento preparado com fibras controle após 200 ciclos de imersão e secagem.	110
Figura 71 Imagens de elétrons retroespalhados realizados mapa atômico (figura inferiores) de cálcio (vermelho), oxigênio (azul), dos compósitos com superfície polida; fibrocimento preparado com fibras controle após 200 ciclos de imersão e secagem.	111
Figura 72 Valores de resistência à tração na flexão e resistência à compressão em função do teor água-cimento.....	114
Figura 73 Resultados de absorção de água por capilaridade ascendente.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Análise química por fluorescência de raios-X para as matérias-primas particuladas (% em massa) e PF.....	34
Tabela 2 Propriedades da fibra Pinecel™.....	35
Tabela 3 Características dos pré-polímeros PU Voramer™ 1413, VORAMER™ MR 1215 e PAPI™ 27.....	36
Tabela 4 Cálculo da razão [NCO]/[OH], teórico e real; Amostras Run1, Run2, Run3 e Run4.....	38
Tabela 5 Comprimentos de onda das ligações covalentes presentes em PU e materiais celulósicos.....	40
Tabela 6 Energia de ligação característica para diferentes estados químicos do carbono.....	41
Tabela 7 Parâmetros utilizados para os ensaios de SIMS.....	42
Tabela 8 Conjunto de experimentos para a avaliação da retenção de sólidos.....	49
Tabela 9 Fórmulas do fibrocimento preparadas em laboratório. Run1 fibras de celulose tratadas 3% excesso de MDI PAPI™ 27; Run2 fibra de celulose tratadas com 31% excesso de MDI PAPI™ 27; Run3 fibras de celulose tratadas com 10% excesso de Voramer™ 1442; Run4 fibras de celulose tratadas com 10% excesso de Voramer™ 1215.....	50
Tabela 10 Argamassas cimentícias preparadas sem fibras e formulações com fibras celulósicas controle (sem modificação) e fibras grafitizadas com pré-polímeros de PU.....	56
Tabela 11 Concentrações atômicas das amostras de controle em comparação com as duas reações diferentes envolvendo MDI PAPI™ 27.....	71
Tabela 12 Concentrações atômicas de superfície das amostras Run 3 e da Run 4 reagidas com Voramer 1413™ e Voramer 1215™ respectivamente.....	73
Tabela 13 Resultados propriedades mecânicas: MOR, LOP, MOE e EE.....	79
Tabela 14 Resultados de absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA), aos 28 dias.....	83
Tabela 15 Teor de NCO e viscosidade dos pré-polímeros experimentais EXP 2000 e EXP 8000.....	86
Tabela 16 Protótipos das fibras de celulose-PU, preparadas com pré-polímeros EXP8000 (maior viscosidade) e EXP2000 (menor viscosidade).....	87
Tabela 17 %N, %C e %O identificados na superfície das fibras de celulose modificadas com pré-polímero experimental EXP8000 (Run7) e EXP2000 (Run8), comparados com fibra de celulose sem modificação.....	90
Tabela 18 Classes de dispersão de celulose (controle) em comparação com fibras de celulose-PU.....	90
Tabela 19 Resultados de Kd em diferentes temperaturas e entalpia.....	94
Tabela 20 Resultados da retenção de sólidos, volume de água, volume de sólidos e massa do sólido.....	97
Tabela 21 Fórmulas do fibrocimento preparadas em laboratório – Etapa 2.....	100
Tabela 22 Dados de retenção de água dos compósitos fibrocimento coletados antes e após prensagem.....	100
Tabela 23 Caracterização física dos compósitos preparados com fibra celulose (controle) e fibra cellulose-PU: AA, DA e PA.....	104
Tabela 24 Resultados propriedades à fresco: densidade e espalhamento.....	112
Tabela 25 Resultados mecânicos: Resistência à tração na flexão e compressão..	113
Tabela 26 Resultados de absorção de água por capilaridade ascendente.....	115
Tabela 27 Resultados dos ensaios de retração aos 10, 14 e 28 d.....	116

RESUMO

CRUZ, E.O. **Fibras de celulose funcionalizadas por graftização de pré-polímeros de poliuretano para o uso em compósitos cimentícios: fibrocimento e argamassas de revestimento** 2023. 131 f. Tese doutorado - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

Este trabalho tem como objetivo geral, avaliar o uso de fibras longas de espécies coníferas pinus de celulose modificadas com pré-polímeros de poliuretanos (PU) na sua superfície em compósitos de fibrocimento e argamassas cimentícias de revestimento, ambos materiais amplamente utilizados na construção civil. Realizou-se a graftização dos pré-polímeros de PU na superfície das fibras de celulose em carbonato de propileno como meio de reação, seguido da etapa de limpeza com o cloreto de metileno para a remoção dos pré-polímeros que não reagiram. As análises de FTIR, XPS e SIMS identificaram átomos de nitrogênio e ligações C=O presente no grupo carbamato, na superfície das fibras, confirmando a efetividade do processo de síntese proposto. Estima-se que 55% da fibra foi coberta com grupos uretanos. As fibras modificadas apresentaram maior taxa de drenabilidade, redução do caráter hidrofílico, confirmado pelos ensaios de cromatografia inversa, e se observou a deterioração da dispersão das fibras em água, apresentando maior quantidade de aglomerados de fibras durante os ensaios propostos, devido à redução dos grupos hidroxilas presentes na superfície da fibra. Avaliou-se, também, o desempenho das fibras graftizadas em compósito de fibrocimento e em formulação de argamassas de revestimento. Os compósitos de fibrocimento foram preparados em laboratório, utilizando-se um processo de mistura, seguida de extração do excesso de água por sucção e prensagem e curadas ao ar saturado, pressão ambiente e temperatura 60°C (6 dias), avaliadas antes e após ciclos de imersão e secagem. Argamassas de revestimento foram preparadas em laboratório com a relação areia/cimento 3:1, 1% de fibras de celulose foi incorporada na formulação; prepararam-se formulações com 1% de fibras celulósicas graftizadas com PU e sem tratamento, além de uma formulação sem adição de fibras. Ensaios das propriedades mecânicas e físicas foram realizadas após seis dias de cura térmica. Fibrocimento preparado com as fibras de celulose-PU apresentaram menor absorção de água entre 10-15%, comparados com o compósito de fibrocimento preparado com fibras de celulose não modificadas. Entretanto, as propriedades mecânicas do compósito aferidas pelos ensaios de flexão, especialmente MOE e EE, foram negativamente impactadas (~75%), devido à piora

da dispersão da fibra na matriz cimentícia. Um estudo da microestrutura do compósito comprovou que a graftização química protege a fibra da degradação alcalina e preserva a interface fibra/matriz cimentícia. Não se observaram impactos no mecanismo de floculação, por causa do tratamento de graftização realizado nas fibras celulósicas. Potenciais benefícios relacionados ao uso das fibras graftizadas no processo produtivo do fibrocimento são inferidos a partir da maior taxa de drenabilidade da água, o que reduz o peso da manta no processo e, assim, evita quedas da máquina, especialmente em produtos de maior espessura (acima de 2,5 cm). Além disso, devido à redução do caráter hidrofílico da fibra e menores resultados de absorção de água, o uso das fibras graftizadas permitiria a redução da dosagem de aditivos hidrofugantes ou bloqueadores de água, em ambos casos, apresentando vantagens econômicas aos produtos de fibrocimento. Os resultados do estudo em argamassas de revestimento confirmaram que fibras de celulose incorporadas na formulação das argamassas controlam a retração higrotérmica das argamassas, evitando a formação de fissuras nos revestimentos. Além de apresentar uma redução significativa na relação água/cimento para o espalhamento desejado, melhorando as propriedades mecânicas da argamassa e uma melhora significativa na absorção de água por capilaridade (70%), comparado com fibras não tratadas.

Palavras-chave: Graftização. Poliuretano. Fibras de celulose. Fibrocimento. Argamassas.

ABSTRACT

CRUZ, E.O. **Cellulose fibers functionalized by grafting polyurethane prepolymers for use in cementitious composites: fiber cement and rendering mortars** 2023. 131 f. Doctoral thesis - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

The general objective of this work is to evaluate the use of long cellulose fibers from pine coniferous species modified with polyurethane (PU) prepolymers on their surface in fiber cement composites and coating mortars, both materials widely used in civil construction. The PU prepolymers were grafted onto the surface of the cellulose fibers in propylene carbonate as a reaction medium, followed by a cleaning step with methylene chloride to remove the unreacted pre-polymer. FTIR, XPS and SIMS analyses identified nitrogen atoms and C=O bonds present in the carbamate group on the surface of the fibers, confirming the effectiveness of the proposed synthesis process. It is estimated that 55% of the fiber was covered with urethane groups. The modified fibers showed a higher rate of drainability, a reduction in hydrophilic character, confirmed by inverse chromatography tests, and a deterioration in the dispersion of the fibers in water was observed, with a greater number of fiber agglomerates during the proposed tests, due to the reduction in hydroxyl groups present on the fiber surface. The performance of the grafted fibers in fiber cement composites and in rendering mortar formulations was also evaluated. The fiber cement composites were prepared in the laboratory using a mixing process, followed by extraction of excess water by suction and pressing, and cured in saturated air, ambient pressure and at a temperature of 60°C (6 days), evaluated before and after soaking and drying cycles. Rendering mortars were prepared in the laboratory with a 3:1 sand/cement ratio, 1% cellulose fibers were incorporated into the formulation; formulations were prepared with 1% cellulose fibers grafted with PU and untreated fibers (control), as well as a formulation without the addition of fibers. Mechanical and physical property tests were carried out after six days of heat curing. Fiber cement prepared with PU-cellulose fibers showed lower water absorption of 10-15% compared to fiber cement composites prepared with unmodified cellulose fibers. However, the mechanical properties of the composite measured by flexural tests, especially MOE and EE, were negatively impacted (~75%), due to the worsening dispersion of the fiber in the cement matrix. A study of the composite's microstructure showed that chemical grafting protects the fiber

from alkaline degradation and preserves the fiber/cementitious matrix interface. No impact on the flocculation mechanism was observed as a result of the grafting treatment carried out on the cellulose fibers. Potential benefits related to the use of graphitized fibers in the fiber cement production process are inferred from the higher water drainage rate, which reduces the weight of the blanket in the process and thus prevents machine falls, especially in thicker products (over 2.5 cm). In addition, due to the reduction in the hydrophilic nature of the fiber and lower water absorption results, the use of grafted fibers would allow a reduction in the dosage of water-repellent or water-blocking additives, in both cases presenting economic advantages to fiber cement products. The results of the study on rendering mortars confirmed that cellulose fibers incorporated into the mortar formulation control the hygrothermal shrinkage of the mortars, preventing the formation of cracks in the coatings. In addition to showing a significant reduction in the water/cement ratio for the desired slump, improving the mechanical properties of the mortar and a significant improvement in water absorption by capillarity (70%), compared to untreated fibers.

Keywords: Grafting. Polyurethane. Cellulose fibers. Fiber cement. Mortars.

1. INTRODUÇÃO

Fibra de celulose é um material de baixo custo, origem renovável e amplamente disponível. As fibras de celulose são incorporadas em compósitos de fibrocimento como um auxiliar de processo nas formulações curadas ao ar, a fim de reter materiais mais finos, cimento, ou como a principal fibra de reforço na formulação curada em autoclave (SOYDAN et al., 2018; WINTER et al., 2012; ZHOU et al., 2011).

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

O principal método utilizado mundialmente para a produção do fibrocimento é o processo Hatschek, o qual utiliza o princípio básico da filtração de uma suspensão diluída de cimento, agregados e fibras por uma peneira cilíndrica rotativa. A fina camada do fibrocimento é obtida através da coleta do material floculado na peneira rotativa e transferido para a prensa cilíndrica, até atingir a espessura desejada. Para a produção de fibrocimento de nova tecnologia (NT) no qual o compósito é reforçado de fibras celulósicas e/ou sintéticas, são empregados os processos de cura ao ar e cura em ambiente com pressão de vapor elevada, conhecido como autoclave. No processo de cura em autoclave, a matriz cimentícia é reforçada em sua maioria com fibras de celulose; é utilizado especialmente para a produção de placas planas (COOKE; AKERS, 2008). Por outro lado, no processo de cura ao ar fibras sintéticas alcali-resistentes são adicionadas na matriz cimentícia para o reforço mecânico, usualmente empregado para a produção de telhas corrugadas e placas planas (IKAI et al., 2010).

Entretanto, as fibras de celulose incorporadas na matriz cimentícia apresentam algumas desvantagens, como a instabilidade dimensional quando submetidos a mudanças na concentração de umidade, fenômeno este associado a sensibilidade das fibras de celulose à água. Assim, quando exposto às intempéries, por conta da alta permeabilidade, o fibrocimento irá absorver e liberar água. Em razão do caráter hidrofílico das fibras de celulose acontece o inchamento e ao perderem água acontece a retração dessas fibras. Esse fenômeno impacta na adesão fibra/compósito,

potencializando assim a mineralização da fibra (MOHR; NANKO; KURTIS, 2005; TONOLI et al., 2016).

Portanto, o principal óbice ao uso de fibras de celulose no fibrocimento refere-se à degradação dessas fibras em decorrência da mineralização no ambiente alcalino da matriz de cimento Portland. Esse processo causa a fragilização da fibra, além da retração que ocorre durante a mineralização afetando negativamente a adesão entre fibra/matriz cimentícia e consecutivamente quedas das propriedades mecânicas do compósito, diminuindo assim a vida útil do material (CANOVAS; SELVA; KAWICHE, 1992; COUTTS; KIGHTLY, 1984; TONOLI et al., 2016).

Diversos tratamentos foram desenvolvidos com o objetivo de minimizar os efeitos da degradação das fibras de celulose em meio alcalino, melhorando o desempenho do fibrocimento e a durabilidade. Uma das estratégias propõe a redução das bases livres da matriz, através do desenvolvimento de ligantes de baixa alcalinidade, incorporando subprodutos industriais e minerais (FILHO; SILVA; TOLEDO FILHO, 2013; MOHR; BIERNACKI; KURTIS, 2007). Além disso outras abordagens como uso de nanofibras de celulose a partir de fibras vegetais e uso da carbonatação acelerada na cura também se destacam (FILOMENO et al., 2020; FIORONI et al., 2020; HOYOS et al., 2019; OH et al., 2022).

Outra aplicação abordada neste estudo são argamassas de revestimentos, constituídas por uma mistura de um ou mais aglutinantes, como cimento Portland, cal, agregados e água (JESUS et al., 2019). Este produto é a solução construtiva mais popular para revestimento de paredes externas na América Latina. Os revestimentos desempenham um papel importante no fornecimento da camada sacrificial de proteção contra ações climáticas externas, como temperatura e umidade o que induz consideravelmente à variações dimensionais (FERNANDA et al., 2022; FREIRE et al., 2013).

A incorporação de fibras melhora o comportamento pós-craqueamento devido a maior tenacidade à fratura, resistência à flexão e resistência ao impacto das argamassas (ERDOGMUS, 2015). Os benefícios do reforço de fibras em materiais cimentícios dependem do tipo de fibra, da sua geometria e da respectiva razão de volume e distribuição (GRĂDINARU et al., 2016). A utilização de fibras naturais em comparação com fibras artificiais tem obtido benefícios ambientais, energéticos e de conservação de recursos (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016).

Porém, a incorporação de fibras naturais nas formulações de argamassas cimentícias apresenta como efeito negativo uma maior absorção de água, em razão do alto caráter hidrofílico da fibra e consecutivamente ao aumento da demanda de água necessária para proporcionar uma melhor trabalhabilidade, podendo impactar negativamente nas propriedades mecânicas, especialmente resistência à compressão (MARKESSET; HILLERBORG, 1995; MARVILA; AZEVEDO; MONTEIRO, 2020; MONTE; BARROS; FIGUEIREDO, 2018; RAO, 2001).

Os tratamentos realizados na superfície da fibra de celulose foram amplamente encontrados na literatura como uma tentativa de interromper o processo de degradação provocado pela admissão de água alcalina (carregada de íons e minerais) no interior da fibra. A diminuição da absorção de água contribui para a melhoria da estabilidade dimensional e para o aumento da resistência da fibra ao meio alcalino, evitando ou minimizando a degradação da hemicelulose, remoção da lignina no caso de fibras não branqueadas, e mineralização das paredes e lúmens da fibra. O uso de hidrorrepelentes aplicados nas fibras de celulose pode reduzir a absorção de água e a absorção de álcali livre. Estudos com o revestimento de fibras com anidrido de ácido alquenil succínico, dímero de alquil ceteno (AKD), silanização, acilação, acetilação, tratamento de plasma, eterificação, agentes de acoplamento maleados, enxerto ou graftização com epóxi, policaprolactona (PCL) entre outros foram realizados com o objetivo de reduzir o caráter hidrofílico da fibra de celulose. A Figura 1 apresenta um resumo dos tratamentos realizados nas fibras de celulose, no âmbito físico e químico. (CUNHA; GANDINI, 2010; MOHIT; ARUL MOZHI SELVAN, 2018).

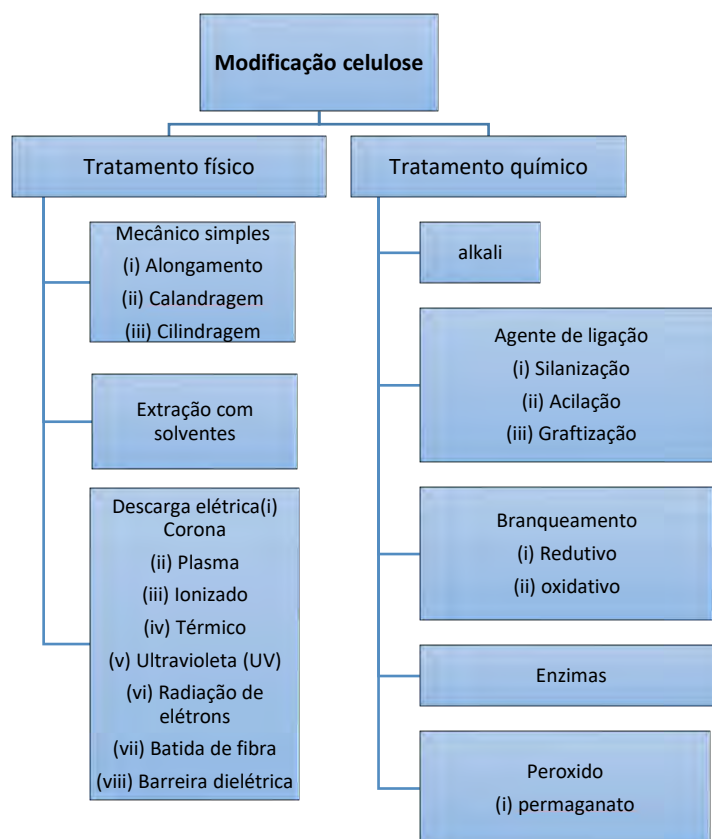


Figura 1 Tratamentos físicos e químicos realizados na fibra de celulose.
Fonte: adaptado de (AHMAD; HAMID; OSMAN, 2019).

Do ponto de vista estrutural, as fibras de celulose são compostas por um feixe de células individuais conhecidas como fibrilas, que, por sua vez, compõem-se de microfibrilas dispostos em camadas de diferentes espessuras e ângulos de orientação. As microfibrilas são compostas por moléculas de celulose, um polímero natural hidrofílico de alto grau de polimerização que consiste em repetições do monômero de glucose (β -glucose) ligados uns aos outros nas posições C1 e C4. A Figura 2 apresenta a estrutura química da celulose, em destaque o monômero de glucose e os três grupos hidroxilas que se projetam de ambos os lados da cadeia (BRINCHI et al., 2013; JAKOB et al., 2022).

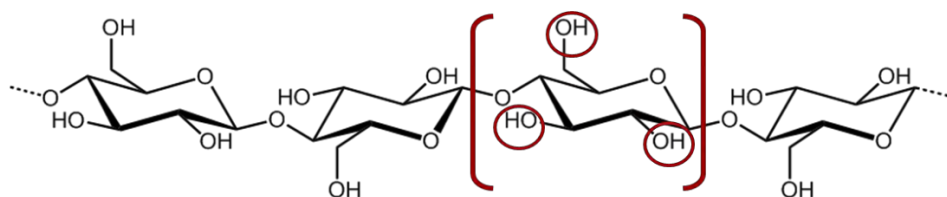


Figura 2 Molécula de celulose em destaque monômero β -glucose e três grupos hidroxilas.
Fonte: adaptado de (JAKOB et al., 2022).

A presente pesquisa contribui para o entendimento dos impactos nas propriedades mecânicas e físicas provocados pela modificação da superfície das fibras de celulose com pré-polímeros de poliuretano (PU) em compósitos de fibrocimento e argamassas cimentícias, ambos submetidos ao processo de cura ao ar.

No escopo desta proposta estão os produtos comerciais utilizados, MDI PAPI™ 27, e os pré-polímeros Voramer™ 1215, Voramer™ 1413, e pré-polímeros protótipos, os quais foram preparados especificamente para adequar as necessidades de aplicação em compósitos de fibrocimento. Os pré-polímeros de PU foram grafitizados na superfície da fibra de celulose por meio de uma simples proposta de síntese em escala laboratorial, veja Figura 3.

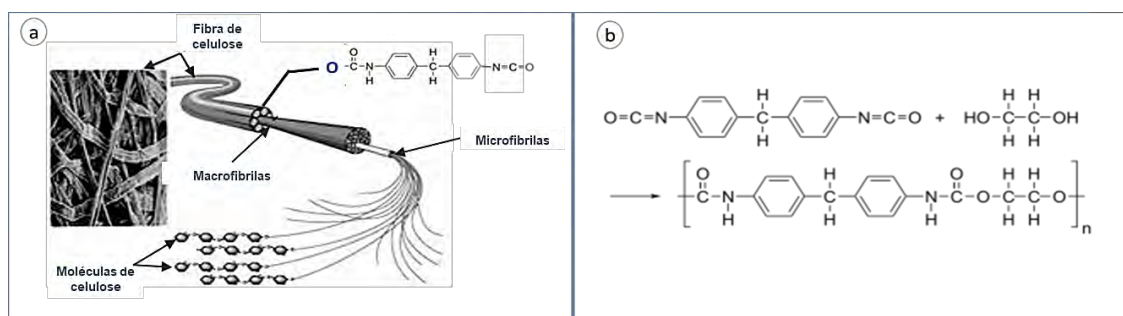


Figura 3 a.Reação do grupo isocianato do MDI com um grupo hidroxila de uma cadeia de celulose, gerando um grupo carbamato ou uretano; **b.** Reação da formação do poliuretano a partir do MDI com um diol.

Fonte: adaptado de (DUTTA, 2018).

A reação de graftização dos grupos de PU na superfície da fibra de celulose foi realizada através da reação de condensação dos grupos -N=C=O presentes nos pré-polímeros de PU com as hidroxilas disponíveis na superfície nas fibras, preservando a estrutura e a morfologia cristalina da fibra, ambas responsáveis pelo reforço mecânico (PRATAVIERA et al., 2018; YAO et al., 2014).

Desta forma, a cristalinidade da fibra será preservada para garantir o reforço mecânico, enquanto os grupos de PU presentes na superfície da fibra irão reduzir o caráter hidrofílico, diminuindo a absorção de água e consecutivamente preservando-a da degradação causada pela mineralização da fibra, mecanismo provocado precipitação de íons nos vazios das fibras (parede celular e lúmen) detalhado no item 5.3.1.

2. ORIGINALIDADE E JUSTIFICATIVA DO TEMA

A originalidade do trabalho pode ser considerada sob dois principais aspectos. O primeiro se refere à utilização de um método simples e eficaz para a graftização dos pré-polímeros de PU na superfície das fibras celulósicas. O segundo ponto é a utilização das fibras celulose-PU em compósitos cimentícios, com um enfoque das consequências da redução do caráter hidrofílico das fibras celulose-PU, em argamassas de revestimento e no processo produtivo do fibrocimento.

O fibrocimento é utilizado principalmente em telhados, revestimentos internos e externos e em aplicações de acabamentos, com usos em bancadas, materiais de contenção de fogo e revestimento de paredes internas. A demanda por esses produtos varia consideravelmente entre as regiões e países. Por exemplo, coberturas de fibrocimento são extremamente populares no Brasil e na Índia, mas representam apenas uma parcela muito pequena da demanda total de coberturas nos EUA, onde o fibrocimento é amplamente utilizado em placas planas, *sidings* e acabamentos, principalmente em aplicações externas.

O crescimento da demanda está sendo impulsionado pelos atributos de desempenho superior do fibrocimento (como a capacidade de resistir às intempéries sem o apodrecimento ou empenamento, com baixa necessidade de manutenção e características à prova de fogo) o que permite aumentar sua participação no mercado de construção civil onde compete com outros materiais, como madeira e placas de gesso acartonado. O mercado de fibrocimento global em 2016 foi de USD 14 Bi. ou 3 Bi. m², compreendido em aplicações como telhas corrugadas, coberturas, e placas planas, *sidings*, incluindo aplicação em ambientes internos como uso em áreas úmidas ou pisos, mercado que cresce com maior intensidade 6% (Figura 4). A taxa de crescimento anual composta (CAGR) do mercado de fibrocimento em sua totalidade de aplicações e produtos é de 5% em valor e 4% em volume (FREEDONIA, 2015).

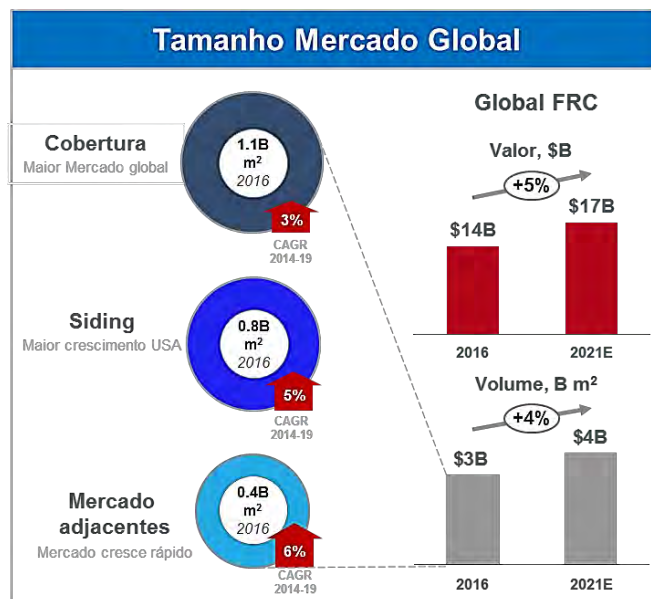


Figura 4 Tamanho mercado global de produtos fibrocimento.

Fonte: adaptado de (FREEDONIA, 2015).

Aprimoramentos do desempenho físico e mecânico destes materiais, bem como o aumento da durabilidade do compósito, são fatores importantes para contribuir na expansão do uso fibrocimento na construção civil, seja em aplicações interiores ou exteriores, onde a exigência por desempenho é ainda maior. Assim, identificar métodos para tratamento das fibras de celulose, reduzindo o seu caráter hidrofílico e promovendo maior durabilidade do compósito, poderá contribuir para indústria e ganhar espaço frente a outras tecnologias e métodos construtivos tradicionais.

Tonoli et al. (2013a) propuseram um tratamento na superfície das fibras de celulose com isocianatos alifáticos para uso em compósitos cimentícios, onde notou-se a densificação da zona de transição entre matriz cimentícia e fibras celulose, maiores valores de MOR, além da redução da absorção de água e porosidade aparente.

A vantagem da graftização dos pré-polímeros de PU na superfície das fibras de celulose, proposta neste trabalho, em comparação a trabalhos anteriores com isocianatos alifáticos, é que as fibras aprimoradas com os pré-polímeros de PU poderão ser oferecidas aos produtores dos compósitos cimentícios a um menor custo, uma vez que isocianatos alifáticos são produtos de alto valor agregado quais apresentam propriedades como elevado brilho, resistência à intempéries e mecânicas, propriedades valorizadas em aplicações de alto valor agregado como indústria automobilística (BOUTIN et al., 2004; FAZENDA, 2009), o que poderá impactar na viabilidade econômica dessa tecnologia em compósitos cimentícios.

No que tange à produção do compósito, a redução do caráter hidrofílico das fibras celulósicas poderá refletir em ganhos de produtividade e homogeneidade do fibrocimento, durante o processamento. Atualmente, devido a alta retenção de água da lastra verde, se faz necessário aumento do vácuo para produtos produzidos pelo processo Hatschek, o que causa uma segregação da película com maior concentração de cimento na superfície em contato com feltro e maior concentração de fibras na parte superior da lastra. Ainda sobre os possíveis benefícios de uma lastra mais “seca” como consequência de maior drenabilidade, no processo produtivo flow-on, qual permite a produção de placas de maior espessura (3 cm), a grande retenção de água na lastra verde significa mais peso na máquina o que eventualmente provoca a queda da manta recém formada e paradas de produção, impactando no custo de produção do material.

A argamassa de revestimento cimentícia aplicada em paredes externas, é a solução construtiva mais popular no Brasil para revestimento de paredes externas (FREIRE et al., 2013). As patologias e falhas presentes nos revestimentos cimentícios são observados em sua grande maioria nas fachadas das edificações, devido sua maior exposição à agentes agressivos. As fissuras geométricas estão entre as principais manifestações patológicas encontradas nos revestimentos e podem ser causadas, por exemplo, por movimentos de construção, sobrecarga de alvenaria e recalques. Em geral, as fissuras geométricas encontradas nas fachadas são relacionadas diretamente com a argamassa podem ser causadas pela retração higrotérmica de componentes ou nas interfaces de uma base composta por diferentes elementos (SAHADE; MACHADO; CAVANI, 2013). Assim, referente à argamassas de revestimento, este estudo apresenta uma solução alternativa para o controle de retração das argamassas e redução da ocorrência de fissuras geométricas, com uso das fibras celulósicas graftizadas com pre-pólimeros de PU, que devido a redução do caráter hidrofílico das fibras modificadas contorna os problemas do aumento da demanda de água requerida para mesma trabalhabilidade e reduz significativamente a absorção de água do revestimento cimentício após o período de cura.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal apresentar uma proposta de redução do caráter hidrofílico das fibras de celulose através da graftização de grupos poliuretanos na superfície das fibras celulósicas de pinus. Especificamente os objetivos são:

- a) Estudo da rota química para a síntese das fibras celulose-PU, realizadas com diferentes pré-polímeros de poliuretano.
- b) Avaliação da eficácia do método proposto para graftização das fibras de celulose, a homogeneidade dos grupos PU e estimativa de cobertura da superfície, através de estudos realizados nas fibras modificadas com uso de técnicas analíticas como, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS).
- c) Investigação do desempenho mecânico, físico e durabilidade dos compósitos de fibrocimento curados ao ar, nas idades iniciais e após ensaios de durabilidade, bem como propriedades de processamento da pasta cimentícia reforçada com as fibras de celulose-PU, com um olhar crítico para os possíveis benefícios na aplicação no processo produtivo.
- d) Avaliação dos impactos da graftização PU nas fibras celulósicas na retenção de sólidos, floculação da pasta cimentícia e elaboração da modelagem para previsão do comportamento da pasta ao variar fatores como teores de polímero e de fibra na formulação.
- e) Estudo das fibras de celulose-PU no desempenho físico e mecânico das argamassas cimentícias utilizada no revestimento de edificações, comparadas com fibras de celulose sem modificação.

4. HIPÓTESE

A modificação da superfície das fibras de celulose com grupos poliuretânicos reduz o caráter hidrofílico da celulose e com isto protege a fibra da degradação alcalina e previne o mecanismo de mineralização, aprimorando o desempenho físico do compósito, e a durabilidade do material. Além de contribuir para o aumento da drenabilidade da água o que pode ser benéfico para o processo produtivo do fibrocimento.

5. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura foi dividida por assuntos de interesse abordados neste trabalho. O item 5.1 apresenta uma revisão dos temas relacionados ao fibrocimento, como processo produtivo e cura. Após, no item 5.2, encontra-se uma revisão bibliográfica do uso de fibras celulósicas em argamassas de revestimento, com ênfase no propósito e principais dificuldades encontradas na incorporação de fibras celulósicas nas formulações das argamassas cimentícias. O item 5.3 apresenta uma revisão dos principais mecanismos de degradação das fibras celulósicas incorporadas em compósitos cimentícios. O item 5.4, apresenta as principais técnicas encontradas na literatura com objetivo de mitigar ou reduzir os mecanismos de degradação das fibras celulósicas. Ao final, uma revisão abrangente sobre poliuretanos é apresentada no item 5.5, abordando aspectos da produção, principais aplicações, alguns dados referentes à projeção de mercado.

5.1 FIBROCIMENTO

5.1.1 Processo de produção

O processo de produção Hatschek utiliza o princípio da filtração de uma suspensão diluída de cimento e auxiliados por um agente floculante, normalmente poliacrilamida aniônica, com a função de aumentar a retenção de sólidos no Tamis e deste modo a eficiência da formação da película durante o processo produtivo Hatschek (KUNITZ, 2017).

O processo é composto por diversas etapas. A primeira etapa é o preparo da pasta cimentícia (1), o que consiste na mistura em proporção adequada dos materiais sólidos como cimento (2), calcário/sílica (4), fibras sintéticas/celulose (3), e outros aditivos com água (5), em baixa concentração de sólidos cerca 10-15% do total da massa. Após esta suspensão é transportada para as caixas (6) com peneiras cilíndricas rotativas (7), onde o material sólido é depositado. Posteriormente, o feltro (8) remove o material depositado nas peneiras rotativas, formando a manta verde. Vácuo (9) é aplicado a fim de remover água da manta verde antes de passar pela prensa cilíndrica (10) onde é acumulada até a espessura final desejada. Finalmente a manta verde (F) é cortada (11), corrugada ou não, a depender do produto, (12) e

enviada para o processo de cura (DIAS; JOHN; SAVASTANO, 2010), veja Figura 5 abaixo, onde é possível identificar as etapas descritas no texto:

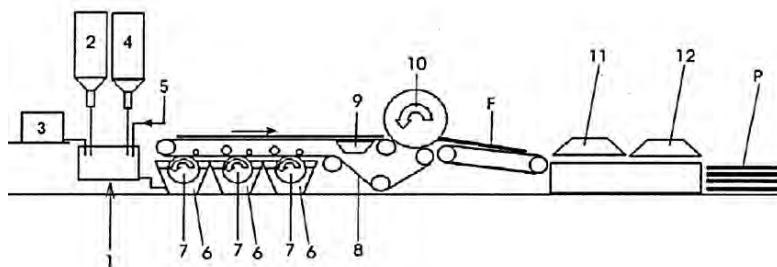


Figura 5 Representação do processo de produção Hatschek. 1. Tanque para preparo da pasta cimentícia; 2-3-4-5. Adição componentes da pasta; 6. Tamis; 7. Peneira rotativa; 8-9. Formação lastra cimentícia; 10. Rolo acumulador; 11. Corte; 12. Corrugação.

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

A água é um insumo utilizado no processo como meio de transporte das matérias-primas, assim após o preparo da pasta cimentícia através da dispersão dos seus constituintes, a pasta é bombeada até o processo Hatschek. A água também promove uma pressão hidrostática dentro das caixas Tamis, direcionando os sólidos para a tela metálica, onde ficam aderidos e formam a monopelícula que posteriormente formará a lastra cimentícia (COOKE, 2002). Além das funções de processo, a água tem papel fundamental na hidratação do cimento Portland, responsável pela aglomeração dos constituintes da formação e desenvolvimento da resistência mecânica das placas ou telhas cimentícias (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Garantir a retenção do cimento no processo produtivo é fundamental para a qualidade dos produtos de fibrocimento produzidos pelo processo Hatschek. Neste processo produtivo, a água é utilizada em um circuito fechado e saturada de hidróxido de cálcio, íons de Ca^{2+} e OH^- , quais são modificados pelos ânions de sulfato (SO_4^{2-}) presentes na água de processo. Estes ânions atraem íons com carga oposta e repelem íons de mesma carga, desenvolvendo uma carga positiva ou potencial beta positivo (COOKE et al., 2010).

Desta forma, o potencial beta predominantemente positivo dos insumos e características da água, explica o fato de flocculantes aniônicos serem mais eficazes no processo de flocculação e retenção de sólidos do fibrocimento. Pois se ligam fortemente às partículas que compõem a suspensão cimentícia, além de outros fatores

como massa molar, e estrutura do polímero, quais também podem afetar o desempenho no processo produtivo (WINTER et al., 2012).

A celulose utilizada no processo, desempenha um importante papel na filtração e retenção dos particulados, além de contribuir para o reforço da lastra fresca, garante água para a hidratação do cimento (BENTUR; MINDESS, 2007). O grau de refino também é muito importante para garantir a retenção dos materiais finos e normalmente utilizado por volta de 55-65 °SR para processo Hatschek curado ao ar 30-45 °SR curado em autoclave. A refinação da celulose é realizada após a dispersão da fibra e tem por finalidade provocar mudanças na estrutura das fibras, como aumento de volume, da área e aumento da flexibilidade, o que influi significativamente no processamento do fibrocimento, uma vez que altera a trama fibrosa que será formada na tela de Tamis para a formação da monopelícula (TONOLI et al., 2009a).

O produto final é formado em camadas, as quais são acumuladas no equipamento até a espessura desejada, após atingido a espessura é realizada a prensagem, por uma prensa hidráulica e passa ou não por um processo de corrugação, seguida do empilhamento em moldes metálicos para posterior cura. Estima-se que 85% do fibrocimento comercializado mundialmente é produzido através deste processo (IKAI et al., 2010).

5.1.2 Processo de cura ao ar

Fibrocimento curado ao ar saturado (umidade relativa ~100%), produzido na Europa, é composto por cimento, celulose, fibra sintética, sílica ativa, aditivos e água. No Brasil, a sílica fume não é utilizada e carbonato de cálcio é introduzido na formulação. O tempo de cura é de 28 dias e algumas fábricas utilizam vapor sem pressão ou temperatura, abaixo de 80°C, para acelerar o período de cura e liberação dos produtos. No Brasil as placas cimentícias são curadas entre 10-15 dias, densidade atingida neste período é de 1.4-1.5 g/cm³ (AKERS; BELL, 2009).

O desenvolvimento da tecnologia de produção do fibrocimento NT (nova tecnologia) foi iniciado na metade final dos anos 1980 em algumas cidades da Europa e alguns países da América Latina, numa tentativa de produzir placas corrugadas utilizando polpa de celulose sem fibras sintéticas e especialmente sem fibras de amianto. Apesar dos requisitos de tensão atingidos em níveis aceitáveis, o produto demonstrou um certo enrijecimento com o passar do tempo e quando submetido a

ciclos de umidade/secagem, apresentava aparecimento de fissuras. A tentativa de produzir fibrocimento sem fibras sintéticas foi abandonada no final da década de 1980. A combinação de fibras de celulose e fios sintéticos parecia bem promissora, especialmente após o envelhecimento do produto. A celulose é utilizada no processo de produção Hatschek como um auxiliar da retenção de finos, com pouco aporte de propriedades mecânicas. As fibras sintéticas são utilizadas para o reforço mecânico e durabilidade a longo prazo. Dentre as tecnologias estudadas à época estavam: fibra PVA poli (vinil álcool), fibra PAN (poliacrilonitrila) e fibra PP (polipropileno). Fibras PAN apresentam valores de tensão similares ao PVA, entretanto em consequência do enrijecimento e do aparecimento de fissuras, no longo prazo, este produto foi desconsiderado como opção para a produção do fibrocimento NT (STEPHEN, 2014).

5.2 ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO MODIFICADA COM FIBRAS CELULÓSICAS

Uma edificação pode ser considerada com um conjunto de elementos básicos, que compõe sua estrutura, como a vedação exterior, os elementos que dividem o espaço interno e fazem parte do sistema construtivo. A argamassa de revestimento pode ser utilizada como um dos componentes de vedação das paredes externas das edificações, que tem a função de proteger as edificações de agentes agressivos, auxiliar na vedação de isolantes térmicos, acústicos, regularizar a superfície de vedação, além de contribuir para a estética da fachada (CLAISSE, 2016; FERNANDA et al., 2022; LOPEZ-REBOLLO et al., 2023).

Ao aplicar as argamassas cimentícias em um substrato poroso, as variações dimensionais do revestimento cimentício são restringidas e poderá induzir a uma elevada tensão. Caso esta tensão causada for maior que a resistência da argamassa, fissuras irão ocorrer (BALAYSSAC et al., 2011). Em caso de patologias como fissuras, o desempenho dos edifícios é seriamente comprometido. As principais causas de fissuras nos revestimentos são as deformações térmicas e efeitos da retração plástica. A retração em idade precoce das matrizes cimentícias é o resultado de vários fenômenos físicos-químicos, como gradientes de umidade encontrado no centro da camada aplicada e a superfície argamassa durante a cura (WILK; BRATASZ; KOZLOWSKI, 2010).

A incorporação de fibras celulósicas ou sintéticas é uma potencial solução considerada para a redução dos efeitos da retração e conseqüentemente do aparecimento de fissuras nos revestimentos (PEDERNEIRAS; VEIGA; DE BRITO, 2019; STEVULOVA; HOSPODAROVA, 2020; STEVULOVA; VACLAVIK; HOSPODAROVA, 2021). O efeito negativo da incorporação de fibras celulósicas em argamassas de revestimento pode estar associado a elevada absorção de água devido ao caráter hidrofílico elevado da fibra e consecutivamente maior demanda de água necessária para proporcionar ideais condições de trabalhabilidade (MONTE; BARROS; FIGUEIREDO, 2018).

Em estudos de concreto, a resistência à compressão é inversamente proporcional à relação água-cimento segundo a lei de Abrams (SEAR et al., 1996). Esta lei descreve que a resistência do concreto diminui à medida que o teor de água aumenta, portanto, se a mistura estiver suficientemente consolidada, menos água poderá ser utilizada para produzir concreto de melhor qualidade. Assim, utilizando uma quantidade menor de água na mistura, pode-se obter maior resistência e rigidez com menor fluidez, retração e trincas. Uma menor proporção de água para material cimentício também melhora a adesão entre o concreto e a armadura embutida. Matematicamente, a Lei de Abrams pode ser escrita como:

$$C = \frac{K_1}{K_2 \bar{c}} \quad (\text{Equação 1})$$

Na Equação (1): C é a resistência à compressão do concreto, w/c é a relação água-cimento, K_1 e K_2 são constantes definidas a partir das diferentes proporções de mistura (agregado/cimento), idade do concreto e condições de cura (SEAR et al., 1996).

Mas vale ressaltar que a argamassa e o concreto são materiais com estruturas, composições e funções diferentes. Poucos estudos avaliaram o efeito da relação água-cimento na resistência das argamassas. Marketset e Hillerborg (1995) estabeleceram algumas correlações entre as propriedades mecânicas de diferentes misturas de argamassa, como resistência à compressão, resistência à flexão e módulo de elasticidade. Observou-se também que a dependência da resistência à compressão com a relação água/cimento é razoavelmente bem descrita por uma função de potência. Appa Rao (2001) avaliou o efeito dos materiais constituintes e

várias proporções de mistura na resistência à tração e resistência de argamassas e observou que a lei generalizada de Abrams vale para argamassas com uma relação água-cimento maior que 0,40. Marvila et al. (2020), avaliaram o efeito da relação água-cimento utilizando três diferentes traços de argamassas, proporções 1:1:6, 1:2:9 e 1:0:3 (cimento:cal:areia) e concluíram que a relação água-cimento afeta consideravelmente as propriedades mecânicas das argamassas.

5.3 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA FIBRA DE CELULOSE

A água absorvida pelas fibras de celulose gera uma região com elevada relação de água/aglomerante ao redor da fibra, a qual apresenta maior porosidade após a hidratação do cimento. Este fato é provocado pela expansão úmida da fibra que após a desidratação, retraem-se e descolam-se da matriz cimentícia, provocando uma microfissuração na zona de interface entre fibra e matriz (TONOLI et al., 2009b)

Mecanismos de degradação da fibra de celulose, bem como o impacto na durabilidade do compósito e os principais tratamentos realizados na matriz cimentícia para controlar o problema serão apresentados nos subitens a seguir.

5.3.1 Mineralização da fibra de celulose

Tonoli et al. (2016) propuseram uma ilustração esquemática da zona de transição da matriz cimentícia/fibra celulose em placas de fibrocimento não carbonatadas (controle) e em comparação com as placas carbonatadas. Os autores sugerem que a mineralização das fibras de celulose é maior nas placas de fibrocimento não carbonatadas (Figura 6), causada pelos íons livres da cura saturada e da hidratação secundária do cimento Portland, como segue:

- Primeiro ocorre a difusão dos íons livres para espaços vazios na matriz em massa e acúmulo na zona de transição fibra/matriz cimentícia;
- Re-precipitação nos poros e penetração dos íons na parede celular da fibra;
- Penetração na cavidade da fibra (lúmen), levando, em alguns casos, a nova precipitação de diferentes fases sólidas alcalinas.

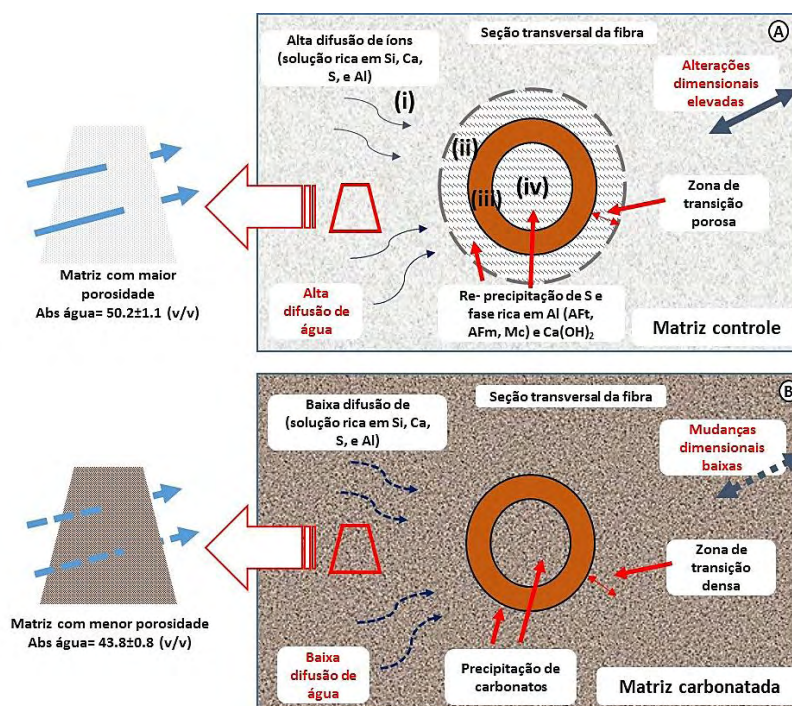


Figura 6 Ilustração da interface da matriz de fibra de celulose: (A) controle ou não carbonatado e (B) carbonatado. Detalhes do fluxo de produtos de hidratação e re-precipitações. Ettringita; Monossulfoaluminato (Afm); Monocarboaluminato (Mc) e portlandita (CH).

Fonte: adaptado de Tonoli et al.(2016).

Essa nova precipitação de sólidos nos vazios das fibras (parede celular e lúmen) induz a fragilização dessas fibras de celulose pelo ataque de íons alcalinos liberados, reduzindo o desempenho mecânico e a durabilidade dos compósitos cimentícios (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; VO; NAVARD, 2016).

O fenômeno da mineralização é indesejado, pois poderá causar prejuízos importantes a algumas propriedades do fibrocimento como perda da tenacidade do compósito e da resistência a prazos mais longos (SANTOS et al., 2015).

5.3.2 Remoção alcalina da lignina e da hemicelulose

Mesmo polpas celulósicas, uma pequena quantidade de lignina e hemicelulose ainda é presente e a remoção deste material poderá levar à degradação da fibra, ainda que secundário e menos severo que a mineralização, devido a elevada alcalinidade da matriz. Quando em contato com hidróxido de cálcio presente na matriz cimentícia, os materiais amorfos existentes na superfície da fibra como ceras, hemiceluloses e ligninas são removidos. Como a hemicelulose e lignina são responsáveis pela ligação da estrutura das microfibrilas, sua remoção leva à degradação da fibra de celulose e

consequentemente a redução das suas propriedades mecânicas (FILHO; SILVA; TOLEDO FILHO, 2013).

Algumas abordagens apresentadas nos itens a seguir, foram investigadas em compósitos cimentícios objetivando-se mitigar o processo de mineralização de fibras como a cura por carbonatação acelerada e revestimento/ impregnação das fibras de celulose utilizando agentes bloqueadores de água.

5.3.3 Cura por carbonatação acelerada

O tratamento de cura em ambiente saturado de CO₂, conhecido como carbonatação acelerada é realizado em placas de fibrocimento com o objetivo de melhorar a durabilidade dos compósitos de fibrocimento. A carbonatação acelerada reduz a alcalinidade da matriz cimentícia, diminuindo o pH para valores inferiores a 9, tornando o ambiente menos agressivo à celulose. Além disso, o tratamento de carbonatação acelerada aumenta a densidade das placas, reduz a porosidade e a permeabilidade, melhorando a estabilidade dimensional do produto final (FILOMENO et al., 2020; FIORONI et al., 2020; PIZZOL et al., 2014).

5.3.4 Impregnação por agentes bloqueadores de água

Canovas et al.(1992) propuseram uma selagem dos poros do compósito cimentício através do uso de compostos orgânicos derivados da madeira, reduzindo a alcalinidade e a absorção de água nas argamassas e fibras.

Tratamentos realizados com resinas de silicones adicionados na pasta cimentícia durante a etapa de dispersão ou nos vasos Tammis, adicionados até 0,5% em massa, reduz a tendência da matriz cimentícia em absorver água, o que também contribui para redução da eflorescência (LECOMTE et al., 2016).

Resinas de silicones, puras ou combinadas com polímeros acrílicos, tem se mostrado um tratamento eficaz para a redução da absorção de água em compósitos de fibrocimento. Os silicones utilizados no tratamento dos compósitos cimentícios podem ser formulados com dispersão de polímeros acrílicos formadores de filme para melhor proteção das placas de cimento, especialmente contra eflorescência. O benefício das formulações que combinam as tecnologias como acrílicos e silicones utilizados no tratamento para proteção da superfície as placas planas ou das bordas

das telhas corrugadas excedem o benefício da química individual de cada componente (LECOMTE et al., 2018).

O uso de polímeros estireno-acrílicos emulsionados adicionado ao compósito fibrocimento, 5% em massa, pode ser uma técnica eficaz no controle da mineralização da fibra de celulose. A modificação polimérica realizada em compósitos de fibrocimento, melhora as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos, em razão do preenchimento dos poros capilares da matriz cimentícia (0,04 - 200 μm), o que modifica a microestrutura causando a densificação da matriz e assim reduz a absorção de água em 50% após os ciclos de imersão e secagem. Além, a adição de polímeros sintéticos na matriz cimentícia proporciona uma proteção às fibras de celulose reduzindo a incidência dos mecanismos de degradação das fibras, mantendo-as aderidas à matriz após os ciclos de imersão/secagem, conferindo uma coesa zona de transição de interface entre fibra e matriz cimentícia (CRUZ et al., 2021).

Portanto, reduzir a entrada de água que pode dissolver as fibras de celulose e lidar com a mineralização das fibras de celulose, parece essencial para abordar a durabilidade do fibrocimento preservando as fibras e evitando o inchaço e retração das fibras que impulsionam a mineralização das fibras.

5.4 TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS DE CELULOSE

O tratamento de superfície da fibra de celulose é amplamente reportado na literatura como uma tentativa de interromper o processo de degradação provocado pela entrada de água no interior da fibra. O uso de repelentes de água nas fibras de celulose pode reduzir a absorção de água e a absorção de álcali livre. Estudos prévios de tratamento da superfície como reação com silanos, graftização de compostos químicos como anidrido de ácido alquenil succínico (ASA), dímero de alquil ceteno (AKD), anidrido maléico entre outros foram realizados com o objetivo de reduzir a hidrofiliabilidade da fibra (HUANG et al., 2017; SEKI et al., 2018).

Uma breve revisão dos principais tratamentos físicos e químicos realizados na fibra de celulose é apresentada nas seções seguintes, quais foram propostos para remover parte de materiais não celulósicos da polpa, aumentar a cristalinidade da fibra ou reduzir o caráter hidrofílico da fibra.

5.4.1 Tratamentos físicos: Jato de plasma

Esta técnica faz uso de um gás parcialmente ionizado, composto pela mistura de espécies eletricamente carregadas e fótons, gerados pela excitação das moléculas do gás por uma fonte elétrica. O tratamento com jato de plasma atmosférico, executado como um pré-tratamento com etanol, foi realizado na superfície da fibra de rami para aumentar a compatibilidade da fibra de celulose com resina de polipropileno. O tratamento com plasma aumentou a rugosidade da fibra em função do ataque de plasma que melhorou o intertravamento mecânico, aumentando em 50% a resistência ao cisalhamento interfacial das fibras tratadas na matriz de polipropileno (ZHOU et al., 2011).

Fibras de sisal foram tratadas pela técnica de polimerização com plasma frio de metano, a fim de reduzir a hidrofiliabilidade natural das fibras, preservar suas propriedades mecânicas e aumentar sua durabilidade em meio alcalino. A polimerização com plasma frio de metano possibilita o enxerto de grupos funcionais ou a deposição de um filme polimérico fino de caráter hidrofóbico na superfície da fibra, visando protegê-la contra o ataque alcalino da matriz cimentícia. Fibras de sisal tratadas com plasma frio de metano durante 10 e 20 min apresentaram maior durabilidade em meio alcalino, quando comparadas com não tratadas, devido à redução da hidrofiliabilidade da fibras, aferidas através das medidas dos ângulos de contato pelo método Wilhelmy, apresentando os seguintes resultados: ângulo de contato 77° fibras de sisal sem tratamento, 122,6° e 106,1 respectivamente para os tratamento de durante 10 min e 20 min (BARRA et al., 2015).

5.4.2 Tratamento químico: Alcalino

O tratamento alcalino é comumente realizado na celulose para remoção de ceras e materiais não-celulósicos, além da hidrólise das cadeias de celulose nos domínios não cristalinos, o que contribui positivamente para o aumento do índice de cristalinidade da polpa de celulose (SEKI et al., 2018).

5.4.3 Tratamento químico: Anidrido de ácido alquenil succínico (ASA) e dímero de alquil ceteno (AKD)

Os tratamentos com os produtos anidrido de ácido alcenil succínico (ASA) e dímero de alquil ceteno (AKD), são amplamente utilizados para o aumento da hidrofobicidade das fibras. Usualmente, ambos produtos são adicionados na forma de emulsão à uma suspensão preparada com as fibras de celulose. AKD tem sido utilizado para preparar papéis hidrofóbicos. A Figura 7 apresenta a reação da celulose com os polímeros AKD e ASA (CUNHA; GANDINI, 2010).

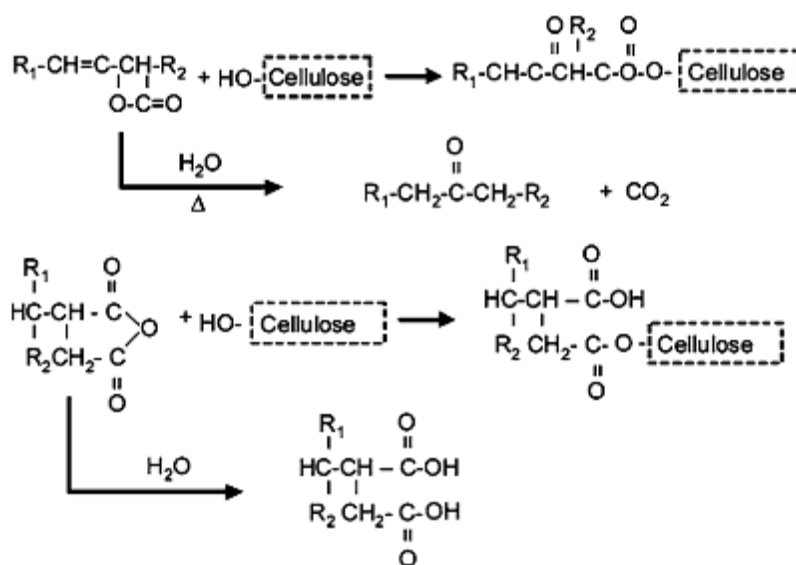


Figura 7 Reação dos produtos AKD e ASA com celulose.

Fonte: adaptado de (CUNHA; GANDINI, 2010).

5.4.4 Tratamento químico: Silanização

Silanos são compostos formados por um grupo orgânico e grupo alcóxi, tipicamente metóxi ou etóxi com capacidade de reagir com substratos inorgânicos, como ilustrado na Figura 8.

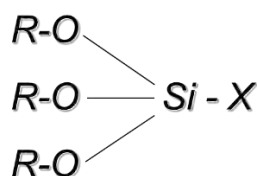


Figura 8 Estrutura do silano.

Fonte: adaptado de (LECOMTE et al., 2016).

Onde R-O é um grupo alcóxi, tipicamente metóxi ou etóxi, com a capacidade de reagir com substratos e X é um grupo orgânico e dependendo de sua estrutura pode apresentar uma fração repelente de água ou uma interface organicamente compatível e reativa.

Silanos podem ser utilizados para a compatibilização através do aumento da adesão entre interface fibra/polímeros com caráter hidrofóbico, como por exemplo, polipropileno, epóxi e fenol (MENDES et al., 2015).

González et al. (2012) propuseram uma estratégia para o tratamento da celulose, através da ativação dos grupos alcóxi, formando grupos silanóis mais reativos, os quais posteriormente reagem com a celulose através da condensação, reagindo com grupos hidroxilas presentes na superfície da fibra (Figura 9).

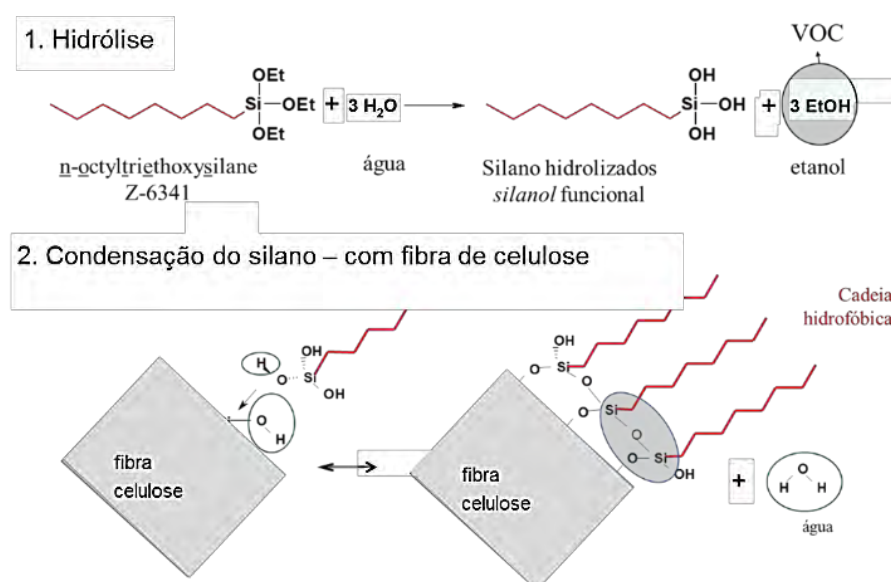


Figura 9 Reação dos silanos com as hidroxilas presentes na fibra da celulose: Hidrólise e condensação.

Fonte: adaptado de (GONZÁLEZ; SANTOS; PARAJO, 2012).

Para hidrolisar totalmente um mol de silano em silanol, são necessários três moles de água. As reações de hidrólise e condensação de silanol são afetadas pelas condições do meio, como temperatura, pH, solvente e concentração de silanos. Uma vez formado o grupo silanol na solução, ocorre a condensação entre os grupos silanóis, gerando o polímero siloxano (-Si-O-Si) na solução. Portanto, a solução evolui para a formação de um sistema difásico tipo gel contendo uma fase líquida e uma fase

sólida, também chamada de solução sol-gel (DÍAZ-BENITO et al., 2010; PANTOJA et al., 2009).

Robles et al. (2018) realizaram um tratamento da nanocelulose com 3-aminopropiltriétoxissilano (ATS) e constataram que, ao aumentar o teor de ATS, percebeu-se uma repercussão substancial na cristalinidade das nanofibrilas devido à adição de componentes amorfos à unidade cristalina; além disso, o silano melhora o caráter hidrofóbico das nanofibrilas de celulose, reduzindo 90% da polaridade da fibra quando os silanos foram adicionados às fibras.

5.4.5 Tratamento químico: Acilação

A reação de acilação pode ser usada para aumentar a compatibilidade das fibras de celulose com os polímeros hidrofóbicos, cobrindo sua superfície hidrofílica sem reduzir a capacidade de reforço mecânico fornecido pela estrutura cristalina da celulose e sua morfologia. Scandola e Zini (2003) descrevem a cinética da reação de acilação nas fibras de linho; no referido trabalho os autores mostraram que a reação de acilação realizada na superfície da fibra de celulose segue uma cinética de primeira ordem e após a reação de valerilação as fibras mantêm a estrutura cristalina da celulose I nativa e o grau de cristalinidade original, demonstrando que a reação ocorre apenas nas cadeias de polissacarídeos superficiais presentes na fibra (ZHU et al., 2013; ZINI; SCANDOLA; GETENHOLM, 2003).

5.4.6 Tratamento químico: Acetilação

A acetilação é um método proposto para modificar a superfície das fibras de celulose tornando-as menos hidrofílicas. Trata-se de introduzir um grupo acetil funcional em um composto orgânico, assim revestindo os grupos hidroxilas (-OH) responsáveis pela hidrofiliabilidade da fibra (HARRISSON et al., 2011).

Ashori et al. (2014) estudaram a modificação química de nanofibras de celulose (CNFs) utilizando anidrido acético na presença de piridina como catalisador, a fim de alterar propriedades de superfície. A cristalinidade da fibra diminuiu como resultado da esterificação, a estabilidade térmica foi ligeiramente aumentada e as propriedades hidrofóbicas foram conferidas em razão do aumento do ângulo de contato observado nas fibras acetiladas.

5.4.7 Tratamento químico: Ácido anidrido maléico

O tratamento com o ácido anidrido maléico permite a produção de compósitos de polipropileno preparados com fibra de celulose. A principal diferença com outros tratamentos químicos é que o anidrido maléico não é usado apenas para modificar a superfície da fibra, mas também a matriz polimérica, aumentando a compatibilidade entre a fibra e a matriz, aumentando assim as propriedades mecânicas dos compósitos (MALKAPURAM; KUMAR; SINGH NEGI, 2009; RAMESH, 2016).

5.4.8 Tratamento químico: Graftização

A graftização é uma técnica amplamente utilizada para a introdução de grupos funcionais na celulose que serve como estrutura polimérica principal para as cadeias poliméricas laterais que são ligadas quimicamente. O caráter hidrofílico das fibras de celulose pode ser reduzido enxertando compostos hidrofóbicos na superfície da celulose (HUANG et al., 2017; PAQUET et al., 2010).

A graftização do óleo polimérico de soja epoxidado (ESO), material renovável e de baixo custo, foi relatado como um método eficiente para potencializar a hidrofobicidade das fibras, atingindo ângulo de contato de 145°. O processo de enxerto ocorreu por meio de polimerização de abertura do anel epoxidico, em que os grupos hidroxila presentes na superfície da celulose promovem uma ligação éter com os grupos épxi, na presença do catalisador SnCl₄, ligando as fibras de celulose e ESO via ligação éter covalente (HUANG et al., 2017).

A reação de enxerto com PCL (policaprolactona) foi realizada na superfície da fibra, utilizando-se uma condição de não intumescimento, a fim de limitar a reação de graftização apenas na superfície da fibra. Três etapas para a reação foram propostas, primeiro uma das duas extremidades do PCL foi bloqueada por isocianato de fenil e o produto da reação (aduto 1) foi subsequentemente reagido com diisocianato de 2,4-tolueno (aduto 2) para fornecer uma função NCO, capaz de reagir com os grupos hidroxilas presentes na superfície da celulose. As medições do ângulo de contato mostraram que a superfície se tornou tão hidrofóbica quanto o próprio PCL, atingindo 95° de ângulo de contato celulose tratada versus 40° de fibras de celulose não tratadas (PAQUET et al., 2010).

Zhao et al. (2010) propuseram a modificação da superfície da celulose em duas etapas, primeiro β -ciclodextrina (β -CD) foi covalentemente enxertado na superfície da fibra, em seguida, poli (ϵ -caprolactona) (PCL) foram ligados à celulose através do (β -CD), em uma reação de segundo passo. O ângulo de contato e as medições de TGS constaram o aumento na hidrofobicidade. Em comparação com outros métodos de graftização, as duas etapas apresentam vantagens de natureza modular, que é o controle preciso do comprimento da cadeia dos polímeros e sua concentração na superfície da fibra de celulose.

Tratamento com fibras de celulose com isocianatos alifáticos e uso em compósitos de fibrocimento foi reportado na literatura como uma técnica promissora para redução do caráter hidrofóbico das fibras de celulose, com redução da absorção de água do compósito e maiores valores de LOP e MOE, o que evidencia maior adesão entre fibra/matriz cimentícia (TONOLI et al., 2013a).

5.5 POLIURETANOS

Poliuretano (PU) é um polímero que compreende uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas. Os grupos uretanos -NH-COO- são ésteres de ácido carbâmico, uma substância hipoteticamente instável e impossível de obter em condições normais. É possível sintetizar os grupos uretanos por vários métodos, mas o mais importante é a reação entre um isocianato e um álcool, Figura 10 (FAŁTYNOWICZ et al., 2022; IONESCU, 2005; WOODS, 1988).

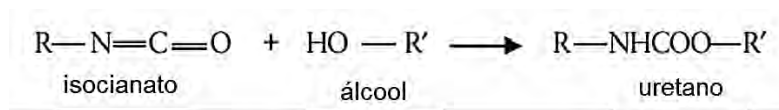


Figura 10 Reação de um isocianato com álcool para formação do uretano.

Fonte: adaptado de (IONESCU, 2005).

O primeiro uretano sintetizado por esta rota foi em 1849 por Wurtz (SZYCHER, 1999; ULRICH, 1996). Em 1937, após intensivos trabalhos de pesquisa realizados na IG Farbenindustrie, na Alemanha, o Dr. Otto Bayer sintetizou o primeiro poliuretano, pela reação de um diisocianato com um poliéster com dois grupos hidroxila terminais chamado poliéster diol, Figura 11 (FAŁTYNOWICZ et al., 2022).

De fato, Dr. Otto Bayer inventou um novo método para a síntese de compostos macromoleculares, a reação de poliadição, que é um caso especial de policondensação, com a diferença que o produto final da reação é exclusivamente o polímero. Na reação de policondensação clássica, os produtos envolvidos são: o polímero de condensação e um composto de baixo peso molecular (MW), como água e álcoois.

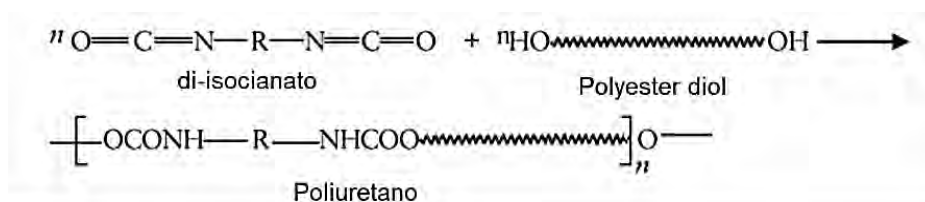


Figura 11 Síntese do poliuretano a partir de um isocianato e poliéster diol.
 Fonte: adaptado de (IONESCU, 2005).

5.5.1 Polióis

Os principais polióis utilizados na produção dos poliuretanos são, poliéter ou poliéster. Polióis de poliéter são produzidos pela reação de epóxi com compostos que possuem átomos de hidrogênio ativo. Polióis de poliéster são produzidos a partir da reação de policondensação do ácido carboxílico multifuncional e compostos de polihidroxila (DUTTA, 2018).

O peso molecular (PM) dos oligopolióis utilizados na síntese dos poliuretanos varia entre 300 - 10000 daltons. Os polióis podem ser classificados de acordo a seu uso final, polióis de peso molecular mais alto, com pesos moleculares entre 2000 -10000 daltons são usados na produção de poliuretanos flexíveis, enquanto polióis de peso molecular mais baixo são utilizados na produção de produtos mais rígidos (WOODS, 1988).

5.5.2 Isocianatos

Isocianato é um grupo funcional que apresenta a seguinte fórmula R-N=C=O. O grupo isocianato é altamente reativo a grupos com hidrogênio livre no sistema, como por exemplo tintas de poliuretano bi-componente, onde o isocianato reage com hidroxilas (OH), formando ligações uretânicas (FAZENDA, 2009).

Os isocianatos utilizados no preparo dos compostos de PU, possuem dois ou mais grupos -NCO em cada molécula. Os isocianatos mais comumente usados são os

diisocianatos aromáticos como o diisocianato de Tolueno (TDI) e o Difenilmetano diisocianato (MDI) (YUEN; OTHMER, 2016).

TDI a MDI são geralmente materiais mais baratos e reativos que outros isocianatos. O grau industrial de TDI e MDI são misturas de seus dos 2,4 e 2,6 isômeros e normalmente o MDI contém algum material polimérico em sua composição, veja Figura 12.

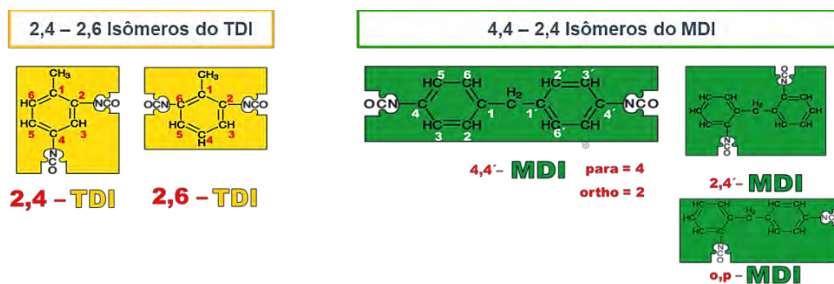


Figura 12 Isômeros do TDI e MDI disponíveis comercialmente.

Fonte: Dow Química S/A.

Eles são utilizados como materiais base na produção de espumas flexíveis, normalmente utilizadas em colchões ou espumas rígidas utilizadas como isolante térmico em geladeiras ou ainda elastômeros utilizados em solas de sapatos (JUNCO, 2020).

A Figura 13 apresenta as principais estruturas de isocianatos TDI, MDI e MDI polimérico, utilizados no preparo dos poliuretanos rígidos e flexíveis.



Figura 13 Estrutura química do diisocianato de tolueno (TDI), difenilmetano diisocianato (MDI) e MDI polimérico.

Fonte: Dow Química S/A.

5.5.3 Pré-polímeros de PU

Os pré-polímeros de PU são formados pela reação de um diisocianato com um oligo-poliol, na razão molar [diisocianato]/[grupo OH] de 1:1, de fato apenas um grupo de diisocianato reage com um grupo hidroxila do polioliol (SZYCHER, 1999).

A Figura 14 apresenta a reação de formação de um pré-polímero de PU, a partir da reação de um isocianato com oligodioliol.

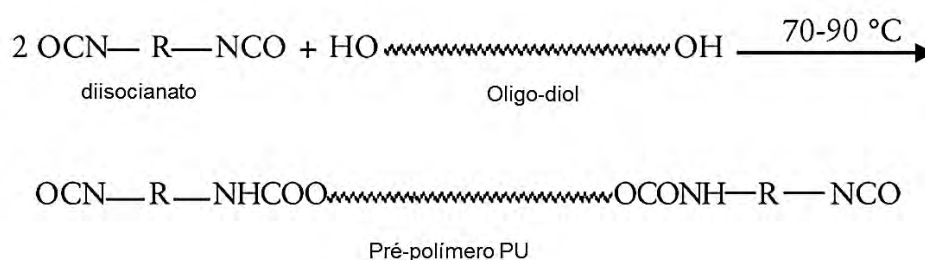


Figura 14 Formação do pré-polímero de PU a partir de diisocianato e oligodioliol.
 Fonte: adaptado de (IONESCU, 2005).

O peso molecular dos pré-polímeros de PU podem ser aumentados através do uso de extensores de cadeia como etileno-glicol, di-etileno glicol, 1,4 butano diol ou diaminas (Figura 15).

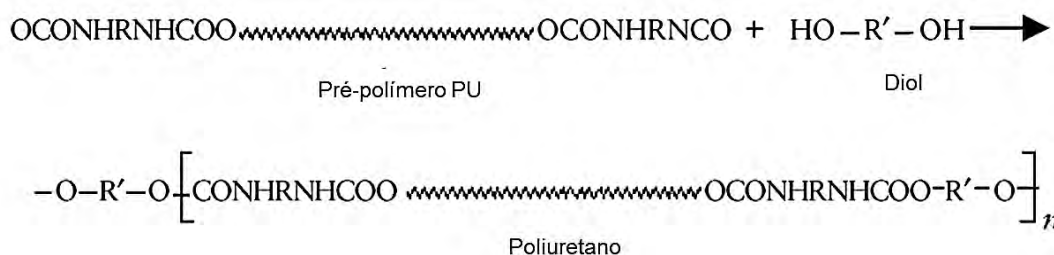


Figura 15 Formação do pré-polímero de PU a partir de diisocianato e oligodioliol.
 Fonte: adaptado de (FAŁTYNOWICZ et al., 2022).

5.5.4 Espumas de poliuretanos

A espuma de PU é material compósito sólido-gás. A fase contínua é o polímero de poliuretano, enquanto a fase descontínua é gasosa. Os poliuretanos compreendem um grupo de polímeros extremamente versátil, produzidos em uma ampla gama de densidade, níveis de reticulação e rigidez, desde estruturas muito macias até

estruturas muito duras, dependendo da finalidade, conforme apresentado na Figura 16.

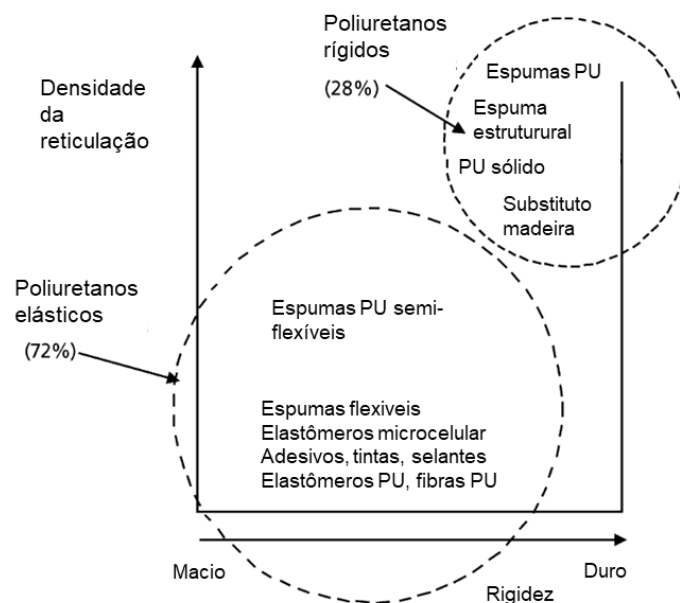


Figura 16 Classificação dos poliuretanos em função da densidade de reticulação e rigidez.
Source: adaptado de (IONESCU, 2005).

Considerando-se razões práticas e de aplicação os polímeros poliuretanos podem ser divididos em duas categorias principais: poliuretanos elásticos e poliuretanos rígidos, esta classificação baseia-se principalmente na estrutura oligo poliol e na reação geral para síntese do PU, veja Figura 17.

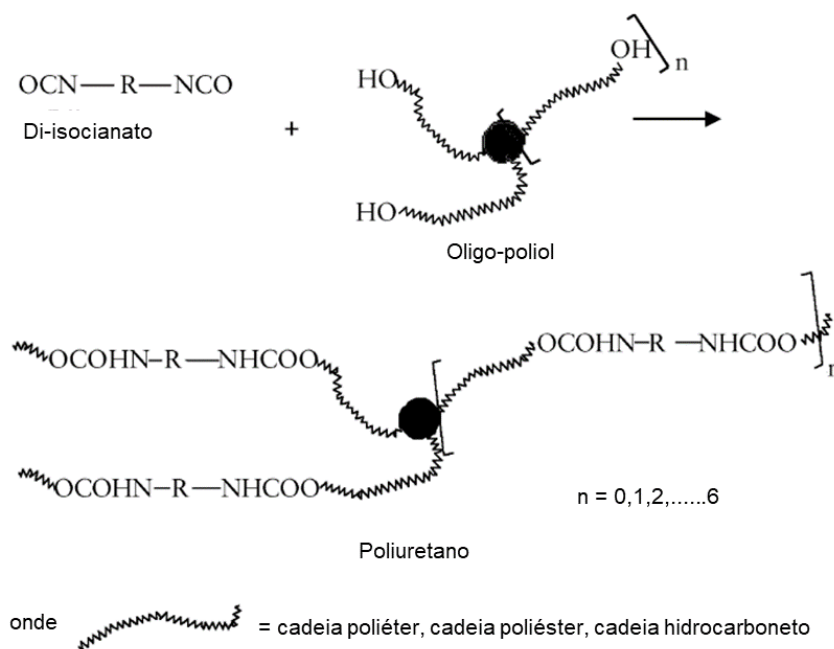


Figura 17 Reação do poliuretano, a partir de um di-isocianato e oligo poliol de funcionalidade = 3.

Fonte: adaptado (IONESCU, 2005).

O peso molecular (PM) dos políols utilizados na síntese dos produtos poliuretanos pode variar entre 300 - 10000 daltons, na região dos polímeros de baixo PM, sendo o número de hidroxilas, ou funcionalidade geralmente na faixa de 2 - 8 grupos OH/mol.

Um poliol de baixa funcionalidade, com cerca de 2 - 3 grupos OH/mol e com um alto PM (2000 - 10000) daltons, leva a um poliuretano elástico e, ao contrário, um oligo-poliol de baixo PM de 300 - 1000 daltons, com uma alta funcionalidade de cerca de 3 - 8 grupos OH/mol leva a um poliuretano reticulado rígido, veja Figura 18 (FAŁTYNOWICZ et al., 2022).

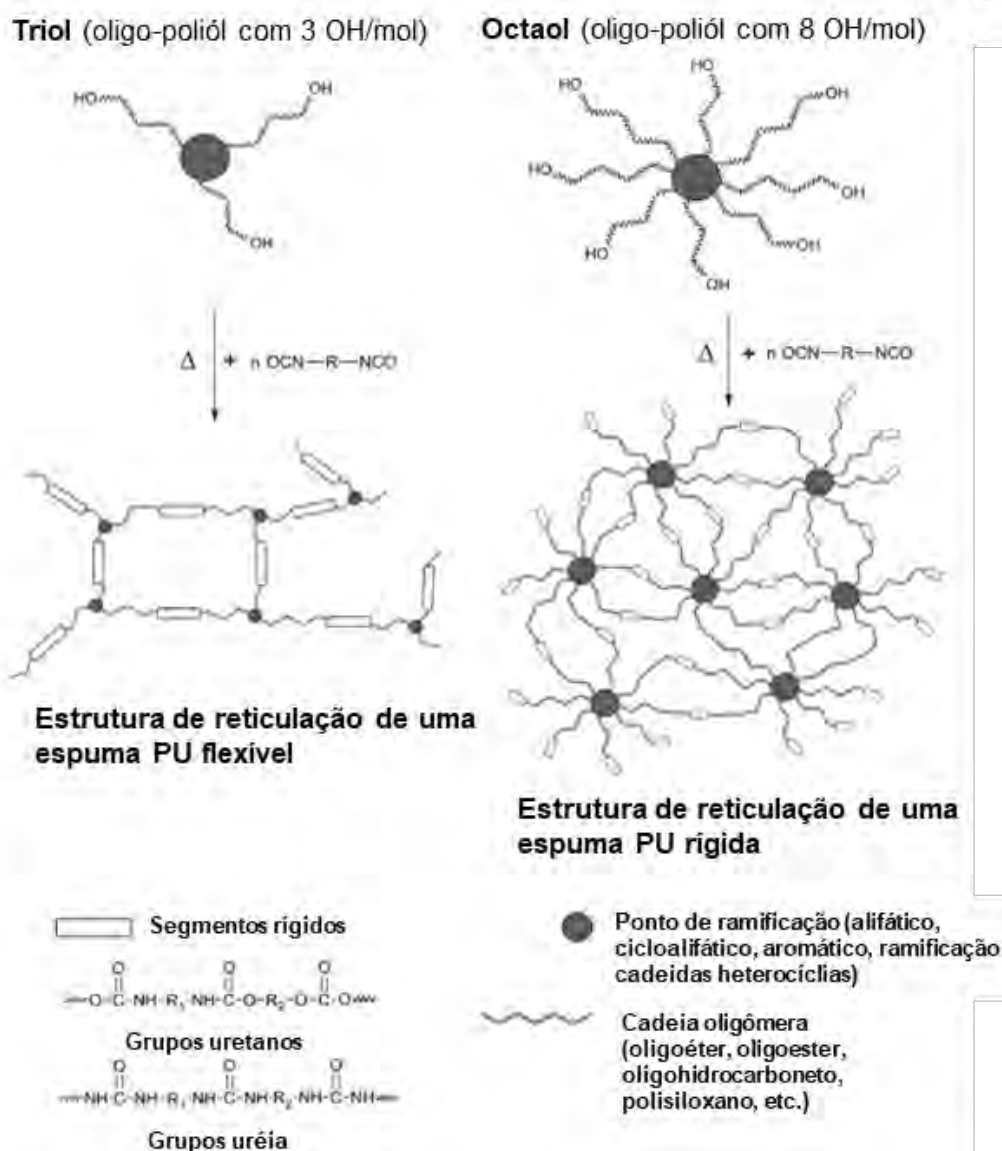


Figura 18 Estruturas de reticulação de espumas PU rígidas e flexíveis.

Fonte: adaptado de (FAŁTYNOWICZ et al., 2022; IONESCU, 2005).

5.5.5 Insights sobre o mercado de poliuretanos

O tamanho do mercado global de poliuretano foi avaliado em US\$ 70.67 bilhões em 2022 e deve crescer a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 3,8% de 2021 a 2028. Nos pouco mais de 85 anos de existência, o crescimento dos poliuretanos foi constante e a previsão para o futuro é muito otimista devido a novos mercados abertos na Europa Oriental, Ásia e América do Sul.

A Figura 19 apresenta projeção do mercado de poliuretanos nos Estados Unidos, 2016-2028, separado por diferentes aplicações.

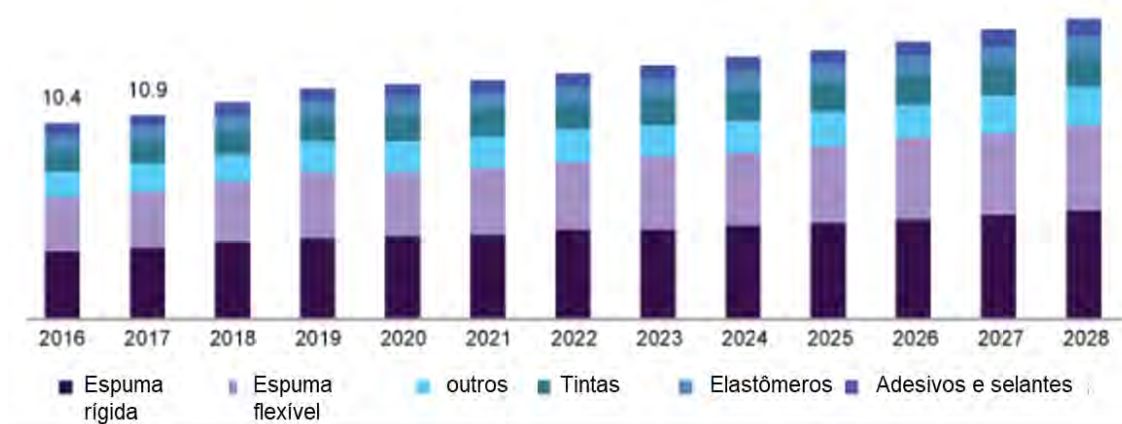


Figura 19 Projeção de crescimento do mercado de poliuretanos nos Estados Unidos, 2016-2028.

Fonte: adaptado de (GRAND VIEW RESEARCH, 2021).

As principais tendências do mercado apontam para o desenvolvimento de materiais sustentáveis, como o reuso de espumas de colchões ou refrigeradores, para a sustentabilidade de empreendimentos imobiliários ou residenciais e no desenvolvimento de materiais mais eficientes em termos energéticos. Esses edifícios não oferecem apenas oportunidades lucrativas, mas também são aceitáveis pelas regulamentações ambientais e federais, fornecendo uma resposta significativa às crescentes expectativas dos consumidores em relação à sustentabilidade (GRAND VIEW RESEARCH, 2021).

5.6 COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresentou as informações essenciais ao entendimento do processo de fabricação e cura do fibrocimento NT em escala industrial, mecanismos de degradação da fibra de celulose e impactos nas propriedades do compósito. Referente as argamassas de revestimentos, ficou evidente que o uso de fibras celulósicas é uma alternativa para o controle de retração e desenvolvimento de fissuras, porém apresenta algumas desvantagens como o aumento da demanda de água para o ajuste da trabalhabilidade, causando quedas das propriedades mecânicas.

Tratamentos para prevenção da degradação alcalina e os tratamentos realizados na superfície das fibras de celulose, bem como uma revisão sobre a tecnologia dos pré-polímeros de PU e dados de mercado, reportados em literatura, também constam nesta revisão.

Ainda que novas propostas tenham sido realizadas com o objetivo de melhorar o desempenho mecânico e físico dos compósitos, existe muito a ser explorado no sentido de aprimorar as propriedades dos compósitos e sua durabilidade. Duas principais alternativas podem ser exploradas para a proteção das fibras de celulose, a redução da alcalinidade da matriz cimentícia, tornando-a menos agressiva ou o aprimoramento das fibras de celulose através da redução do caráter hidrofílico, promovendo maior durabilidade do material.

Observou-se a necessidade de avaliar a durabilidade dos compósitos preparados com as fibras de celulose modificadas. Assim, neste trabalho adotou-se a interpretação de resultados dos ensaios físicos e mecânicos, tanto nas idades iniciais (8 dias de cura térmica) como após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (imersão e secagem).

Sobre a aplicação das fibras celulósicas em argamassas de revestimentos, notou-se a importância da quantidade de água utilizada no preparo das argamassas modificadas com fibras, apontada como o principal fator na queda das propriedades mecânicas e assim, limitando o uso de fibras naturais no controle da retração e eventuais fissuras no revestimento das fachadas dos edifícios. Desta forma, comparou-se as propriedades mecânicas das argamassas preparadas com fibras controle e grafitizadas, quais demandaram distintas quantidades de água no preparo.

Portanto, a avaliação dos tópicos apresentados nestas seções serviu de base para definição dos experimentos adotados durante o desenvolvimento da pesquisa. Ficou clara a necessidade de estudar mecanismos para redução do caráter hidrofílico das fibras de celulose, definição da rota química para o tratamento da superfície das fibras e seus efeitos no desempenho físico e mecânico dos compósitos cimentícios em diferentes aplicações, a saber fibrocimento e argamassas de revestimento.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho contempla o estudo da síntese das fibras de celulose-PU, no qual foi proposto uma rota para produção através da graftização dos pré-polímeros de PU. Em seguida foi realizada a limpeza da fibra e a remoção dos pré-polímeros de PU não reagidos através de um processo de lavagem empregando o solvente cloreto de metileno, com o auxílio de um funil de Büchner e bomba de sucção.

Foram realizadas estudos de aplicações das fibras celulose-PU em compósitos de fibrocimento e argamassas cimentícias de revestimento, comparando os diferentes protótipos de fibras celulose-PU com a celulose não modificada, veja o fluxograma do desenvolvimento do projeto (Figura 20).

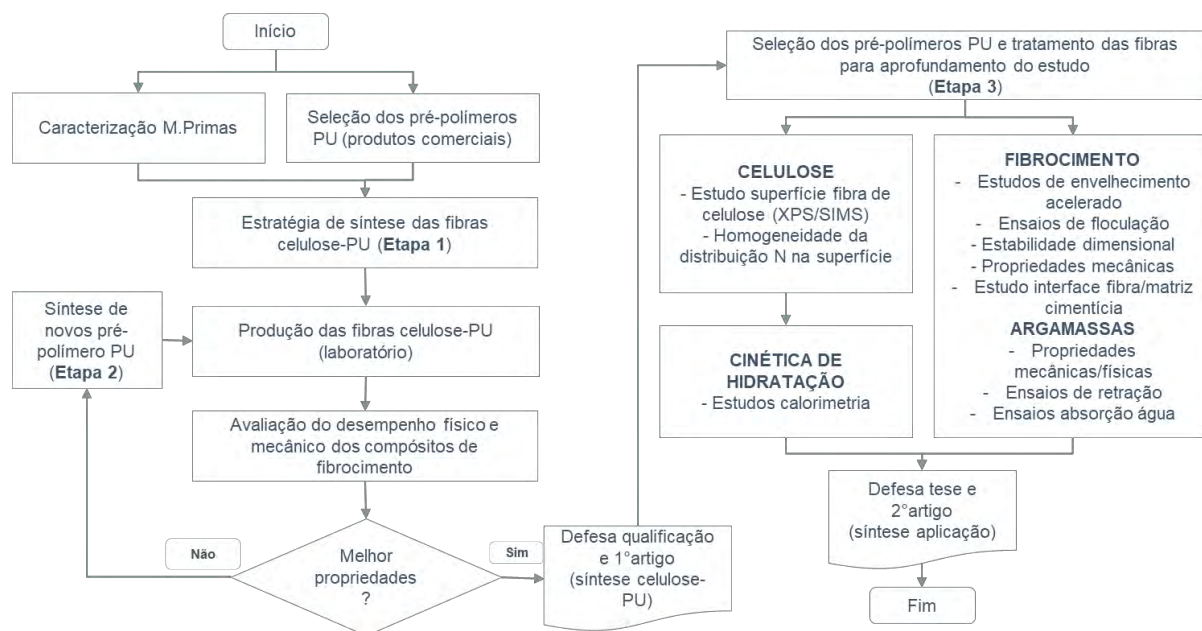


Figura 20 Fluxograma do projeto. Etapa1: Avaliação dos pré-polímeros comerciais; Etapa 2: Desenvolvimento de novos pré-polímeros de PU; Etapa 3: aprofundamento do estudo das fibras de celulose-PU em compósitos cimentícios: fibrocimento e argamassa revestimento.

Assim, pode-se dividir o trabalho em duas Etapas. Na primeira, foram avaliados pré-polímeros de PU disponíveis comercialmente no portfólio de produtos da Dow Química para o tratamento de graftização. Na segunda etapa foram empregados novos pré-polímeros de PU elaborados a partir de polióis e isocianatos utilizados no preparo de espumas flexíveis, a fim de reduzir os efeitos negativos nas propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios preparados, especialmente a EE.

Nesta mesma fase, realizou-se um aprofundamento na caracterização das fibras celulose-PU, estudos no compósito de fibrocimento preparado em laboratório como o envelhecimento acelerado, estabilidade dimensional, estudo da interface fibra/matriz cimentícia e os impactos na cinética de hidratação do cimento, quando preparado com fibras de celulose-PU, comparando-as com as fibras não modificadas.

Um estudo de retenção de sólidos também foi realizado neste trabalho, com o objetivo avaliar o impacto da modificação da superfície da fibra celulose com pré-polímeros de PU na flocculação da pasta cimentícia. As fibras de celulose não

passaram por nenhum processo de refino, e foram utilizadas após a dispersão, apesar de não ser a condição ideal, pôde-se obter uma avaliação comparativa entre fibras modificadas com pré-polímeros de PU e fibras sem modificação denominadas controle.

Finalmente, foi realizado um estudo da aplicação das fibras de celulose grafizadas em argamassas de revestimento cimentícios preparadas com fibras celulose-PU e fibras não modificadas, a fim de indentificar os benefícios da uso das novas fibras modificadas no atendimento das exigências e requisitos da aplicação.

6.1 CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS E FORMULAÇÕES

6.1.1 Caracterização dos materiais inorgânicos

A Tabela 1 apresenta a análise química de fluorescência de raios-X em composição de óxidos do cimento Portland e do calcário moído. Os teores apresentados foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1, relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca MalvernPanalytical, modelo Zetium. Os valores foram normalizados a 100%. A perda ao fogo (PF) foi realizada a 1020°C por 2 h. O cimento utilizado foi do tipo CPV ARI (equivalente a ASTM C 150 Tipo III), Blaine $\geq 3000 \text{ cm}^2/\text{g}$, finura na peneira #200 $\leq 6,0 \%$, fornecido pela LafargeHolcim e o calcário pela Calcário Agrícola Itaú.

Tabela 1 Análise química por fluorescência de raios-X para as matérias-primas particuladas (% em massa) e PF.

Amostra	Cimento CPV	Calcário
	(%)	(%)
MgO	0,39	11,2
Al ₂ O ₃	3,82	0,39
SiO ₂	14,2	0,94
P ₂ O ₅	0,22	0,05
SO ₃	6,59	0,13
CaO	65,2	41,5
TiO ₂	0,27	0,02
MnO	0,11	0,06
Fe ₂ O ₃	3,73	0,29
SrO	0,33	0,04
*PF	4,01	45,2

*PF = Perda ao fogo; 0,01% limite de quantificação FRX

6.1.2 Fibras de celulose

As fibras de celulose foram fornecidas pela empresa Klabin S/A, comercializadas sob a marca PineCel™. Trata-se de uma polpa branqueada de fibras longas de espécies coníferas como o pinus. A Tabela 2 apresenta as características das fibras.

Tabela 2 Propriedades da fibra Pinecel™.

Propriedades da fibra	especificação	método
Comprimento da fibra, mm	2,5 – 3,0	ISO 160665-2
Coarseness, mg/100m	20,0 – 30,0	TAPPI T-271 pm 91
Propriedades da polpa		
Propriedades da polpa	especificação	método
Extrativos em acetona, %	≤ 0,30	ISO 14453:14
Teor de cinzas, %	≤ 0,50	ISO 1762:01
umidade, %	≤ 15	ISO 638:08
pH, de extratos aquosos	4,5-7,5	ISO 6588-1:12

Fonte: Pinecel™ ficha técnica.

O índice de cristalinidade não é divulgado na ficha técnica do produto, porém reportado na literatura valor de 74% para polpa Kraft branqueada (AZEVEDO, 2011; PIMENTA, 2005).

6.1.3 Pré-polímeros de poliuretano (PU)

Os dois pré-polímeros de PU utilizados neste trabalho foram fornecidos pela empresa Dow Química S/A, a saber, Voramer™ 1413 é um isocianato (NCO) difuncional, de média viscosidade e livre de solventes, o material é um pré-polímero de cura por umidade e usado principalmente para aplicações de moldagem de borracha e o VORAMER™ MR 1215 isocianato é um pré-polímero curado por umidade com base em MDI com três funcionalidades -NCO, recomendado para a produção de superfícies moldadas pré-fabricadas utilizando borracha reciclada ou grânulos de EPDM; também pode ser usado para ligar grânulos de cortiça ou misturas cortiça e borracha.

PAPI™ 27 é um polifenilisocianato de polimetileno com diisocianato difenilmetano (MDI). Este produto tem uma estreita distribuição de peso molecular e uma alta reatividade, recomendado para processos de produção de espumas e compatível com poliéster rígido e polióis de poliéster, tornando-o adequado para uma gama completa

de espumas semi-rígidas, de alta densidade e espumas rígidas. Os materiais foram utilizados como recebidos. O conteúdo de NCO, viscosidade e densidade de cada componente estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 Características dos pré-polímeros PU Voramer™ 1413, VORAMER™ MR 1215 e PAPI™ 27.

Parâmetros	Voramer™ 1413	Voramer™ 1215	PAPI™ 27	Métodos
NCO, %	12	10,3	31,4	ASTM D 5155
Viscosidade, MPa.s, 20°C	3000	3125	150-260	ASTM D 4889
density, g/ml, 20°C	1,09	1,01	1,23	ASTM D 891

Fonte: Dow Química S/A.

As avaliações do desempenho dos pré-polímeros de PU como modificadores da superfície das fibras de celulose para uso em compósitos cimentícios foram divididas em duas etapas. Na primeira etapa, utilizou-se os pré-polímeros de PU listados acima e disponíveis comercialmente na Dow Química, destinados para diferentes aplicações como pisos de borracha recicladas e espumas rígidas. Desta maneira, foi possível desenvolver e validar o processo de graftização das fibras de celulose além de entender as limitações técnicas dos produtos, sendo possível ajustar a formulação dos pré-polímeros de PU para atender os requisitos da aplicação em compósitos cimentícios.

Os ensaios de aplicação das fibras celulose-PU, realizados em compósitos de fibrocimento e argamassas de revestimento cimentícios, preparadas com os novos pré-polímeros experimentais desenvolvidos com base nos resultados de aplicação da primeira Etapa, são apresentados e discutidos na seção 9.

6.2 PREPARO DA FIBRA DE CELULOSE MODIFICADA

A celulose foi fornecida em folhas de tamanho (1,5 x 1,0) m². A primeira etapa da preparação de celulose consistiu em reduzir o tamanho das folhas em pequenos pedaços de aproximadamente (2,0 x 2,0) cm² e dispersão em solvente com forte cisalhamento para abertura das fibras. Em seguida, transferiu-se a celulose para o reator de vidro pré-aquecido, com o solvente e o pré-polímero de PU. Após o tempo de reação, 60 min, descarregou-se o reator de vidro e iniciou-se a etapa de limpeza

das fibras com auxílio de um funil de Büchner e bomba de vácuo. Os detalhes são apresentados nas sessões a seguir.

6.2.1 Graftização dos grupos PU na superfície da fibra

A graftização das fibras de celulose foram realizadas em dois passos. Primeiramente, a reação de condensação dos grupos hidroxilas presentes na superfície das fibras com os isocianatos presentes nos pré-polímeros de PU, seguido da limpeza e remoção do isocianato não reagido.

Assim, realizou-se a dispersão da celulose em carbonato de propileno, solvente sem cor e inodoro com alto ponto de ebulição (241,6°C) e fusão (116°C), num equipamento tipo *caw/es* de forte cisalhamento, Dispermat CN-10-BYK, no referido solvente (20 mg/L) a 3000 rpm durante 1 h.

Em seguida, ao completar a dispersão das fibras, em outro recipiente, um reator de vidro encamisado com volume de 6 L (Figura 21), adicionaram-se 4 L de carbonato de propileno, aquecido por uma mistura de água e glicol que passa na camisa do reator de vidro a 70°C. Ao atingir a temperatura de 60°C, adicionou-se o pré-polímero (5 mg/L solvente) ao solvente e deixaram-se por 15 min. Depois disso, adicionaram-se as fibras de celulose no reator de vidro com um excesso de razão $[NCO]/[OH]$, apresentado na Tabela 4.

O solvente carbonato de propileno foi selecionado devido ao alto ponto de ebulição, muito maior do que a temperatura de reação, o que reduz riscos de acidentes durante a operação. Além do mais, apresenta um baixo risco à saúde quando comparado com os outros solventes, como o DFM (N,N-Dimetilformamida), utilizado em trabalhos anteriores onde foram abordados a graftização de uretanos em fibras celulósicas (CHUNG et al., 2015; PRATAVIERA et al., 2018; YAO et al., 2014)



Figura 21 Reator de vidro encamisado com carbonato de propilenos, pré-polímeros e fibras de celulose.

Para fins de cálculo, utilizou-se a conjuntura de que apenas 1% dos grupos hidroxila de celulose são acessíveis na superfície para graftização dos grupos poliuretanos, isso leva a um número total de 18,5 mmol OH por 100 g de celulose (PAQUET et al., 2010). Uma estimativa do % de grupos hidroxilas revestidas por grupos poliuretânicos é apresentado na seção 8.1.3.

Tabela 4 Cálculo da razão $[NCO]/[OH]$, teórico e real; Amostras Run1, Run2, Run3 e Run4.

Material	eq gram / (%)	Run1 (MDI PAPI 27) 3% excesso		Run2 (MDI PAPI 27) 31% excesso		Run3 (Voramer 1443) 10% excesso		Run4 (Voramer 1215) 10% excesso	
		teórico (g)	real (g)	teórico (g)	real (g)	teórico (g)	real (g)	theoretical (g)	real (g)
Celulose (Pinecel™)	18,5 mmol OH/100g (10,4 mg KOH/g)	25	25	25	25	25	25	25	25
PAPI™ 27	31,2 (%)	0,62	0,64	0,62	0,81	-	-	-	-
Voramer™ 1143	10 (%)	-	-	-	-	1,92	2,15	-	-
Voramer™ 1215	10 (%)	-	-	-	-	-	-	1,92	2,15
$[NCO]/[OH]$ excess (%)	-	3,1		31,3		10,4		10,4	

6.2.2 Limpeza da fibra celulose-PU

Ao completar o tempo de reação (60 min), descarregou-se o reator de vidro e removeu-se o solvente carbonato de propileno do material celulósico em um funil de Büchner, conforme mostrado na Figura 22.

Após a remoção do carbonato de propileno, adicionaram-se 500 mL de cloreto de metileno (PAQUET et al., 2010) ao funil de Büchner, acionou-se a sucção por pressão negativa e removeu-se e o solvente novamente, após repetiu-se o procedimento mais uma vez.

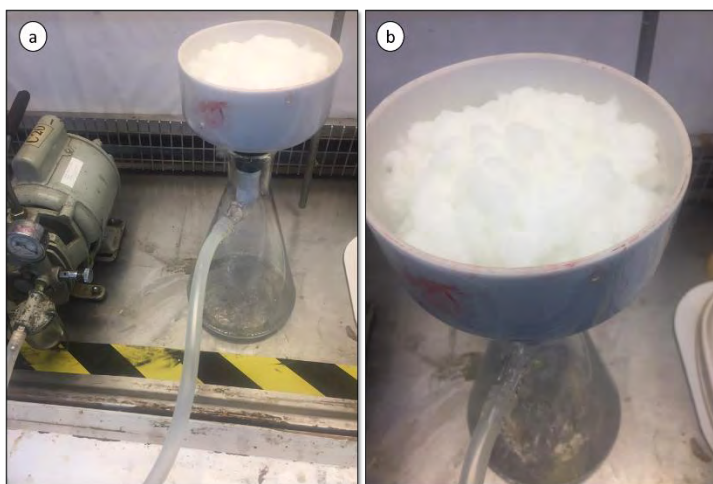


Figura 22 Limpeza da celulose-PU. a: bomba de pressão negativa e funil de Büchner; b: remoção do solvente cloreto de metileno e pré-polímero em excesso.

6.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica do infravermelho é baseada na radiação eletromagnética localizada em um comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1} onde se obtém a absorção da substância. A radiação infravermelha é um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que o da luz visível, mas menor que o comprimento de onda das microondas. Num espectro de absorção, a energia de cada pico corresponde à frequência de vibração de uma parte da molécula, permitindo assim a identificação qualitativa de certos tipos de ligação na amostra. As análises de infravermelho foram realizadas em equipamento espectrofotômetro de infravermelho FTIR Spectrum 100, utilizando célula de seleneto de zinco (ZnSe). A Tabela 5 apresenta os valores de absorção das principais ligações covalentes apresentadas em grupos poliuretanos e na celulose.

Tabela 5 Comprimentos de onda das ligações covalentes presentes em PU e materiais celulósicos.

Comprimento onda (cm ⁻¹)	Banda	Referência
3520 – 3350	NH, OH alongamento	(RANGEL-VAZQUEZ; SÁNCHEZ-LÓPEZ; FELIX, 2014; WONG; BADRI, 2012)
3400 – 3330	OH alongamento de álcoois, fenóis e ácidos	(GONULTAS; CANDAN, 2018; WONG; BADRI, 2012)
2970 – 2820	C-H alongamento em grupos metil e metileno	(GONULTAS; CANDAN, 2018)
2270	NCO região	(PANDA et al., 2017)
1790 – 1715	C=O alongamento em cetonas não conjugadas, carbonilas, aldeídos e grupos éster	(GONULTAS; CANDAN, 2018; KIM et al., 2020; RANGEL-VAZQUEZ; SÁNCHEZ-LÓPEZ; FELIX, 2014; WONG; BADRI, 2012)
1470 – 1460	C-H deformação (assimétrica)	(GONULTAS; CANDAN, 2018)
1370 – 1365	CH ₂ flexão em celulose e hemicelulose	(GONULTAS; CANDAN, 2018)
1255 – 1156	C-O-C vibração em celulose e hemicelulose	(GONULTAS; CANDAN, 2018; RANGEL-VAZQUEZ; SÁNCHEZ-LÓPEZ; FELIX, 2014; WONG; BADRI, 2012)
1035 – 1029	C-H e C-O deformações	(GONULTAS; CANDAN, 2018)
897	C-H deformação de celulose e hemicelulose	(GONULTAS; CANDAN, 2018)

6.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma técnica espectroscópica quantitativa sensível à superfície, baseada no efeito fotoelétrico que pode identificar os elementos que existem dentro de um material (composição elementar) ou que estão cobrindo sua superfície, bem como seu estado químico, estrutura eletrônica geral e densidade dos estados eletrônicos do material. Enquanto a resolução de profundidade exata depende de vários parâmetros, incluindo a densidade do material, composição elementar é sondada em profundidades típicas de ~10 nm. Para os experimentos XPS, foi utilizado um PHI Versaprobe II com uma fonte Al K α , tamanho de ponto de (200 x 200) μm^2 e energia de passagem de 29,35 eV. Varreduras de pesquisa para identificação elementar também foram coletadas em uma energia de passagem de 187,5 eV. Os experimentos foram executados em uma câmara de vácuo ultra-alto (UHV), com um vácuo final se aproximando de 1E-7 Pa. As fibras de celulose foram embutidas em folha de Índio para evitar problemas com a análise de dados. Os neutralizadores de elétrons e íons foram ajustados para automáticos durante o experimento. Os dados foram analisados e quantificados com

uso do software CasaXPS. O resultado primário de um experimento XPS é a intensidade dos fotoelétrons com uma certa energia cinética (EC). A EC pode ser subtraída da energia do feixe de raios-X de entrada para calcular a energia de ligação dos elétrons. A energia de ligação (EL) é a quantidade de energia necessária para ejetar um elétron de um orbital. ELs para orbitais de diferentes elementos foram caracterizados por várias décadas e são utilizados como impressões digitais para identificação de elementos. A intensidade dos fotoelétrons é diretamente proporcional à concentração de elementos na superfície e, portanto, a técnica também pode ser utilizada como uma ferramenta quantitativa. As energias de ligação características para diferentes ambientes e estados químicos de carbono são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 Energia de ligação característica para diferentes estados químicos do carbono.

Estado químico / ligação	Energia de ligação (eV)
C-C / C=C / C-H	~284,8
C-O / C-O-C	~286
O-C-O	~288
C=O	~289

Fonte: ("Thermo Scientific XRay", 2021).

6.2.5 Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS)

Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) é uma técnica usada para analisar a composição de superfícies sólidas e filmes finos pulverizando a superfície da amostra com um feixe de íons primários focalizado, coletando e analisando íons secundários ejetados. As razões massa/carga desses íons secundários são medidas com um espectrômetro de massa para determinar a composição elementar, isotópica ou molecular da superfície a uma profundidade de 1 a 2 nm. O SIMS é a técnica de análise de superfície mais sensível, com limites de detecção elementar variando de partes por milhão a partes por bilhão (WILSON; STEVIE; MAGEE, 1989).

Dados SIMS de íons negativos foram coletados em três regiões separadas de cada amostra usando as condições descritas na Tabela 7. O SIMS sonda os 1-2 nm mais externos da amostra, utilizando um feixe de íons de alta energia para espalhar materiais da superfície. As partículas pulverizadas que obtêm uma carga são atraídas

para o espectrômetro de massa. O feixe de íons é focado em um ponto com cerca de 1 μm de tamanho e é escaneado sobre a superfície em um padrão raster (matrix de pixels organizados em linhas e colunas) quadrado. As proporções massa-carga (m/z) dos íons detectados são registradas junto com a posição do raster em um arquivo bruto para que as imagens possam ser geradas retrospectivamente a partir dos dados brutos. O instrumento utilizado nesta análise foi um ION-TOF V, empregando o modo de extração retardada que permite maior profundidade de campo, o que é importante neste caso dada a topografia da amostra (TRZYNA-SOWA et al., 2022). As amostras foram analisadas conforme recebidas, agrupadas em fita de cobre. Nesta análise, como apenas 256 x 256 pixels foram registrados na área de análise de 500 x 500 μm^2 , a resolução espacial efetiva é de cerca de 2 μm .

Tabela 7 Parâmetros utilizados para os ensaios de SIMS.

Instrumento	Ion-ToF V
Fonte de íons	Bi_3^+
Análise de energia iônica	30 keV
Taxa de repetição de pulso de análise	150 μsec
Raster tamanho / tipo	500 μm / random
Densidade do pixel	256 x 256
Tempo de coleta de espectros	50 scans
Modo de íon primário	Delayed Extraction
Compensação de carga	on
Versão do software	Surface Lab 7.1

6.2.6 Dispersão das fibras de celulose convencional e graftizadas com pré-polímeros de PU

O ensaio de dispersão das fibras de celulose foi realizado misturando-se um volume (0,0612 g/0,040 cm^3) da fibra em 1 L de água alcalina (pH = 11). A mistura foi dispersa por agitação mecânica, 3000 rpm durante 3 min e filtrada sobre um pano escuro para obtenção da amostra de fibra em um Funil Buncher (Figura 24). Em seguida, o pano escuro é colocado em estufa a 100°C por 10 min e a amostra é coberta com filme plástico. Determinou-se assim o grau de dispersão classificada entre os níveis 1, 2, 3 e 4 - da melhor (1) para a pior dispersão (4), Figura 23 (MEJIA et al., 2016).

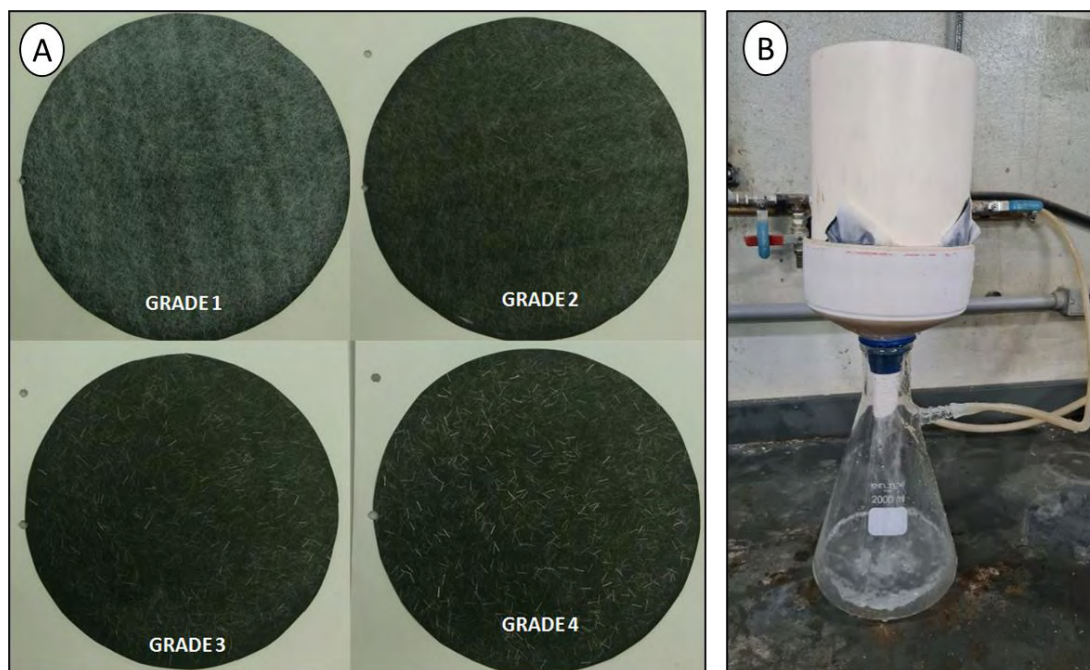


Figura 23 A. Grau de dispersão fibras padrão Kuraray, 1, 2, 3 e 4, da melhor para a fibra com pior dispersão; B. Configuração do funil de Buchner coberto com papel filtro e tecido preto para filtragem da suspensão de celulose em água alcalina.

Fonte: adaptado de (MEJIA et al., 2016).

6.2.7 Drenabilidade de pastas celulósicas – Canadian standard freeness (CSF)

A drenabilidade das pastas de celulose é considerada o índice mensurável da eficiência do processo de refinação, que é um dos estágios mais importantes do processo de fabricação do papel, pois consome muita energia e influencia diretamente na formação da folha e suas propriedades físicas; portanto seu controle é indispensável (ELRHAYAM et al., 2023; NAGL et al., 2022).

O ensaio Canadian standard freeness (CSF) é mundialmente utilizado para determinação da drenabilidade de pastas celulósicas, no qual mede-se a taxa de drenagem de uma suspensão de polpa diluída em água. O método é reconhecido e muito utilizado por produtores de fibrocimento (MEJIA et al., 2016). A taxa de drenagem está relacionada com a condição da superfície e o intumescimento das fibras de celulose. Para a determinação da drenabilidade das pastas celulósicas, preparadas com as fibras controle e fibras submetidas à graftização dos pré-polímeros de PU em sua superfície, pesou-se 3 g da celulose úmida. Em seguida, a celulose foi agitada em 800 ml de água em um desintegrador de polpa (Marconi, MA, Brazil) na

velocidade de 1000 RPM por cerca de 5 min. Após agitação, a solução foi transferida para um cilindro de vidro graduado e adicionou-se água até completar 1000 mL (polpa + água). Em seguida, a solução foi agitada com bastão de vidro e vertida rapidamente no equipamento CSF (Regmed, CF21, Brazil). A água coletada na saída do equipamento é colocada em um béquer de vidro de 1000 mL e os volumes foram registrados; o ensaio foi realizado em triplicata, ver Figura 24 (ISO, 2001).

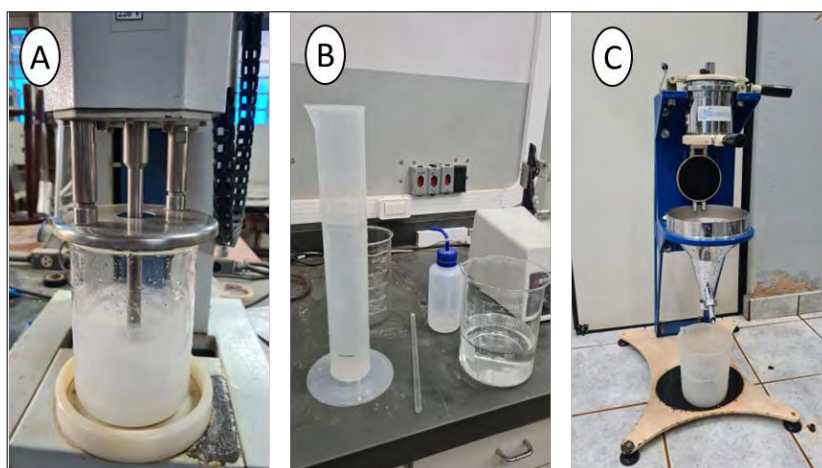


Figura 24 A. Dispersão das fibras de celulose; B. Suspensão das fibras de celulose em água previa ao ensaio CSF; C. Equipamento CSF.

6.2.8 Estudo do caráter hidrofílico das fibras celulose modificadas com grupos PU através da cromatografia gasosa inversa (IGC)

A cromatografia gasosa inversa (IGC) é uma técnica aplicada para caracterização de materiais, mencionada por Kiselev em 1960. “Inversa” refere-se à análise da fase estacionária empacotada na coluna e não da amostra injetada, como faz a cromatografia gasosa (CG) convencional. A coluna empacotada é examinada com líquidos ou gases conhecidos (sondas). A técnica é baseada em uma diferença de tempo de retenção, portanto, um marcador inerte, como metano ou nitrogênio, também é injetado para a determinação do volume morto (BUTLER; WILLIAMS; MEASUREMENT, 2000).

A partir da diferença do tempo de retenção entre a sonda e o marcador inerte, conforme ilustrado na Figura 25, multiplicado pelo fluxo da coluna e pelo fator de compressibilidade, obtém-se o volume líquido de retenção (V_N). A partir de V_N , obtém-se então o volume específico de retenção (V_g), conforme descrito nas Equações (2) e (3) (LENFANT et al., 2002).

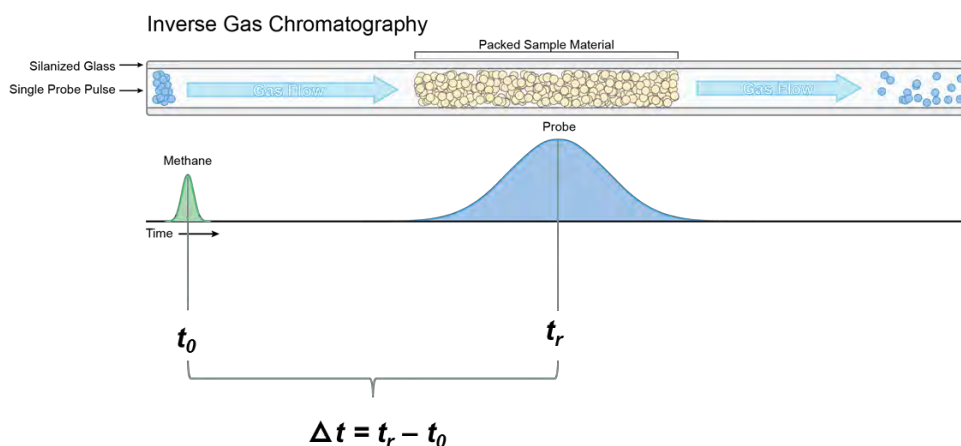


Figura 25 Princípio da cromatografia gasosa inversa (IGC), baseado em uma diferença de tempo de retenção. t_0 é o sinal do marcador inerte para determinação do volume morto, t_r é o tempo de retenção do analito da sonda

Fonte: adaptado de (CARES et al., 2014).

As amostras para os experimentos de IGC foram preparadas em uma concentração que se aproxima da diluição infinita. O V_g e o V_N combinados com a diluição infinita, onde a retenção segue a região da lei de Henry (linear) e ocorrem apenas interações sorventes do sorbato (MADER et al., 2016), é o que permite a estimativa de parâmetros termodinâmicos, como a constante de partição entre as fases sólida e gasosa (K_d) e entalpia de sorção (ΔH_s).

$$V_g = \frac{273 * F * j}{m * T} * \Delta t \quad \text{(Equação 2)}$$

$$V_N = V_g * \frac{T * m}{273} = j * F * \Delta t \quad \text{(Equação 3)}$$

Nas Equações (2) e (3), Δt denota o tempo de retenção medido, F é o fluxo de gás, m a massa de fibra empacotada em gramas e T a temperatura da coluna, j é o fator de compressibilidade de James-Martin. O tempo de retenção foi determinado pela aplicação do “método do ponto de meia massa” (BARAJAS et al., 2017). A partir do V_g calculado, a entalpia de sorção relevante é derivada com R (constante do gás) e a temperatura absoluta T como demonstra a Equação (4).

$$\Delta H_s = -R * T * \ln V_g \quad \text{(Equação 4)}$$

O $\ln V_g$ é plotado contra $1/T$ e a inclinação da regressão linear é aplicada para a determinação da entalpia de sorção (DRITSAS; KARATASOS; PANAYIOTOU, 2009; KUNAVER; PLANINSEK; SRCIC, 2004; LENFANT et al., 2002).

Além disso, K_d , uma medida da afinidade da substância de teste para o material embalado correspondente, pode ser calculada a partir da razão de V_N para o volume da fase sólida (celulose) V_p . Como a massa empacotada é conhecida, aplicando a ρ (a densidade do material), então o V_p pode ser determinado. Como pode ser visto na Equação (5), K_d (LENFANT et al., 2002) aumenta com o aumento da sorção.

$$K_d = \frac{V_N}{V_p} \quad \text{(Equação 5)}$$

Neste trabalho, as colunas foram empacotadas com fibras de celulose não tratadas (controle) e fibras de celulose grafitizadas com pré-polímeros de PU (celulose-PU), acopladas a um detector de ionização de chama (FID) para análise.

Preparação de amostra e montagem experimental

O preparo da amostra começa com o empacotamento da celulose na coluna (BGB Analytik AG, Böckten, Suíça), 0,09 g para o controle de celulose e 0,1 g para as fibras de PU de celulose. 3-metil-1-butanol foi usado como analito de sonda. Uma solução estoque a 404,5 mg/L em água foi preparada. Uma solução secundária da solução estoque foi preparada em água para produzir uma concentração de 101,12 mg/L no líquido. Dez mililitros foram usados como volume de amostra no frasco de 20 mL de headspace (HS). A amostra foi preparada em uma concentração próxima à diluição infinita na fase gasosa (aprox. 0,3 mg/L a 1 mg/L).

Um tubo de diâmetro interno 0,32 mm, comprimento 40 cm foi conectado à entrada do GC, com uma coluna GC comum, e utilizado para conectar a cânula de aço inoxidável ao injetor. A outra extremidade do tubo foi unida à cânula de aço inoxidável (no “topo”, não na extremidade da cânula) com um conector Swagelok contendo uma virola de Teflon PTFE de 1/8” (Restek, Bad Homburg, Alemanha). A cânula da coluna de aço inoxidável foi conectada ao detector FID com o sistema de conexão comum. A Figura 26 apresenta a configuração experimental.

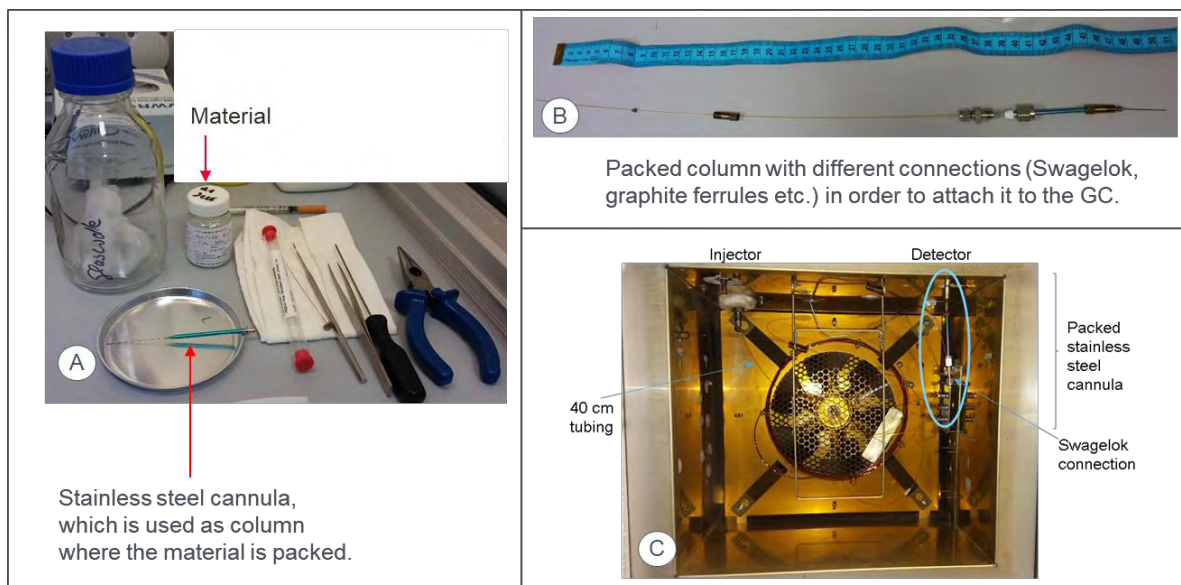


Figura 26 Detalhamento dos materiais utilizados na cânula de aço inoxidável onde as fibras foram acondicionadas; **A.** Coluna de aço inoxidável; **B.** Coluna empacotada com diferentes conexões preparada para ser anexada à cromatografia gasosa (GC); **C.** Equipamento GS com a cânula de aço empacotada.

Todas as medições foram realizadas usando um cromatógrafo a gás Agilent G1530 (GC) acoplado a um detector de ionização de chama (FID). A injeção foi realizada em um injetor *split/splitless* (S/SL) a 200 °C no modo split em uma razão *split* de 5. 20 µL. 3.5 µL de metano, fornecido pela empresa Linde, foi utilizado como marcador inerte; 500 µL do *headspace* do analito da sonda (HS) foram utilizados para injeção, ambos injetados manualmente. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados em um fluxo de coluna constante de 12 mL min⁻¹ e a temperatura da coluna variou de 313,15 K, 333,15 K a 363,15 K. A temperatura do FID foi ajustada em 260 °C com uma taxa de amostragem de 20 Hz. O reprocessamento dos dados foi realizado com uma macro MatLab. Cada temperatura foi medida em duplicata.

6.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND MODIFICADO COM FIBRAS CELULÓSICAS (CALORIMETRIA)

A hidratação do cimento Portland comum (CPI 52.5) puro e modificado com fibras de celulose foi medida via fluxo de calor por calorimetria adiabática no equipamento Thermometric TAM AIR™ (LINDEROTH; WADSÖ; JANSEN, 2021; MIRANDA et al., 2023; MORAIS et al., 2023). As amostras foram preparadas misturando-se 300 g de

cimento com água ($a/c = 0,4$) em um equipamento de mistura manual Siemens™ Power 450 W. As pastas de cimento modificadas com fibras foram preparadas misturando-se 600 g de cimento com água ($a/c = 0,4$) e 7,5 % de celulose controle (sem tratamento), e celulose tratadas com pré-polímeros de PU. Em seguida, as amostras foram acondicionadas no equipamento de calorimetria adiabática e mantidas durante 72 h, após este período, a caixa adiabática foi aberta e os dados foram transferidos para o software.

6.4 ESTUDO DA RETENÇÃO DE SÓLIDOS E FLOCULAÇÃO DO FIBROCIMENTO

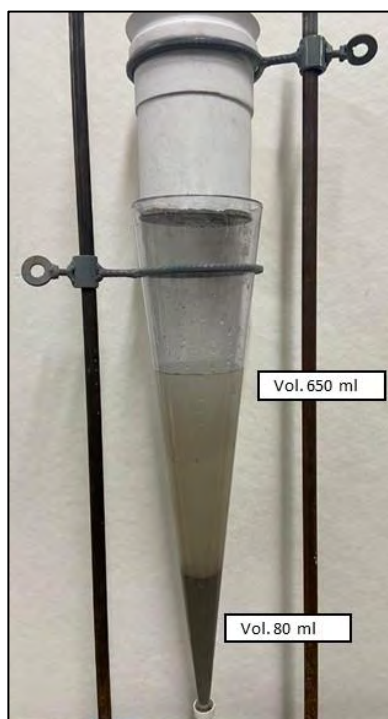
Os ensaios para determinação da retenção de sólidos, em escala laboratorial, foram baseados no método de inversão proposto por Cooke e colaboradores (2010). Neste método, dois béqueres são utilizados, no primeiro é adicionada a suspensão de fibrocimento e no segundo a solução de floculante, previamente preparada. A suspensão cimentícia é vertida no béquer que contém a solução de floculante, o conteúdo é então devolvido ao primeiro béquer e assim por diante até que a suspensão e a solução de floculante estejam bem misturadas, este processo é repetido por 10 vezes. Após a homogeneização, a suspensão é vertida em uma peneira com abertura similar a tela utilizada nos vasos Tamises (malha 18; 1 mm abertura), o volume filtrado é coletado e medido após um determinado tempo, ao final retenção de sólidos é calculada. Segundo Cooke e colaboradores (2010), os resultados obtidos por esta técnica em escala laboratorial apresentam resultados diferentes dos obtidos em escala industrial, porém há uma relação consistente entre eles, podendo fornecer boas indicações da taxa de drenagem e da retenção de partículas finas formadas no processo Hatschek, além de uma técnica efetiva para comparar diferentes tipos de floculantes utilizados no processo produtivo.

A Tabela 8 apresenta o conjunto de experimentos realizados para a determinação da retenção de sólidos. Os ensaios de retenção foram realizados nas pastas cimentícias preparadas com fibras de celulose graftizadas com pré-polímeros de PU e fibras controle, em teores de 3,50, 5,75 e 8,00%. O polímero floculante aniônico utilizado foi um copolímero de acrilamida e ácido acrílico, também conhecido como poliacrilamida (27% carga iônica), marca SNF 5327 fornecido pela empresa SNF. Foram estudadas três diferentes dosagens, a saber, 0, 80 e 160 ppm.

Tabela 8 Conjunto de experimentos para a avaliação da retenção de sólidos.

Form#	%	%	%
Cimento CPV	70	70	70
Calcário	26,5	24,25	22
Celulose: Controle e Celulose-PU	3,5	5,75	8
Polímero floculante (ppm)	0 - 80 - 160		

Para a execução dos ensaios, primeiro dispersou-se a celulose em água (20 g/L) durante 5 min a 3000 rpm, após, cimento e calcário foram adicionados durante 2 min a 2000 rpm, formando uma pasta. Em seguida, verteu-se em uma única vez toda a pasta cimentícia (750 mL) no recipiente conectado ao funil decantador de vidro, uma malha #18 foi fixada na extremidade inferior para a filtragem e retenção dos sólidos. Após 5 min, anotou-se os valores do volume de água e do volume de sólidos coletados no funil decantador e calculou-se o % retenção de sólidos e massa do sólidos coletada no funil, Figura 27.

**Figura 27 Cone Imhoff montado para o ensaio de retenção de sólidos na pasta cimentícia.**

Uma modelagem matemática foi realizada com as múltiplas respostas coletadas neste experimento, a fim de prever o comportamento e estabelecer relações entre os fatores envolvidos no fenômeno da retenção de sólidos. Para esse fim, o software JMP

Pro™ 2017 foi utilizado, pôde-se determinar os valores-p, ou nível de significância do modelo estatístico, e as tendências no comportamento das respostas ao variar os fatores selecionados no plano de experimentos (OBERMILLER, 2010).

6.5 PREPARO DO FIBROCIMENTO EM LABORATÓRIO – ETAPA 1

As placas de fibrocimento foram preparadas em laboratório utilizando processo de mistura seguida de extração do excesso de água por sucção e prensagem, o qual simula o processo de produção Hatschek em escala industrial, e curadas sob a condição de cura ao ar, temperatura ambiente (8 dias cura térmica). Foram realizadas dois conjuntos de experimentos com as fibras de celulose-PU, na primeira etapa definiu-se uma formulação com teor de 5% de fibras incorporados na matriz cimentícia.

Posteriormente, realizaram-se ensaios com maiores concentrações de fibras de celulose na matriz cimentícia, teores de 8% (DA COSTA CORREIA; SANTOS; SAVASTANO, 2018). Os detalhes desta segunda etapa de experimentos são apresentados na Seção 7.7.

6.5.1 Preparo da pasta cimentícia

As placas de fibrocimento foram preparadas a partir das formulações secas (% em massa) apresentadas na Tabela 9. Primeiro dispersou-se fibra de celulose em 1600 mL de água durante 5 min a 3000 rpm, após cimento e calcário foram adicionados durante 2 min a 2000 rpm, formando uma pasta cimentícia, Figura 28.

Tabela 9 Fórmulas do fibrocimento preparadas em laboratório. Run1 fibras de celulose tratadas 3% excesso de MDI PAPI™ 27; Run2 fibra de celulose tratadas com 31% excesso de MDI PAPI™ 27; Run3 fibras de celulose tratadas com 10% excesso de Voramer™ 1442; Run4 fibras de celulose tratadas com 10% excesso de Voramer™ 1215.

Id.	Cimento		Calcário		celulose (seca)	
	Tipo	%	Tipo	%	Tipo	%
Celulose controle	CPV	70	CaCO ₃	25	Pinecel	5
Cel-PU Run1	CPV	70	CaCO ₃	25	Run1	5
Cel-PU Run2	CPV	70	CaCO ₃	25	Run2	5
Cel-PU Run3	CPV	70	CaCO ₃	25	Run3	5
Cel-PU Run4	CPV	70	CaCO ₃	25	Run4	5

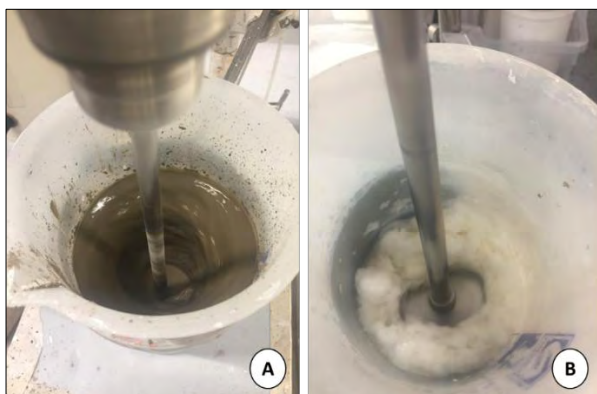


Figura 28 Preparo da pasta cimentícia. a: dispersão do cimento/calcário; b: dispersão da fibra de celulose.

6.5.2 Moldagem das placas cimentícias: método sucção e prensagem

Em seguida, o processo de desague ocorreu numa câmara de moldagem e aplicação de pressão negativa (200-300 mmHg). As placas de fibrocimento foram moldadas em uma camada e prensadas por 5 min a 3,2 MPa, veja Figura 29. Posteriormente, as placas de fibrocimento foram embaladas em filme de fluoreto de polivinilideno e levadas para uma câmara com umidade e temperatura controlada, detalhes da cura térmica são apresentados na Seção 6.3.3.

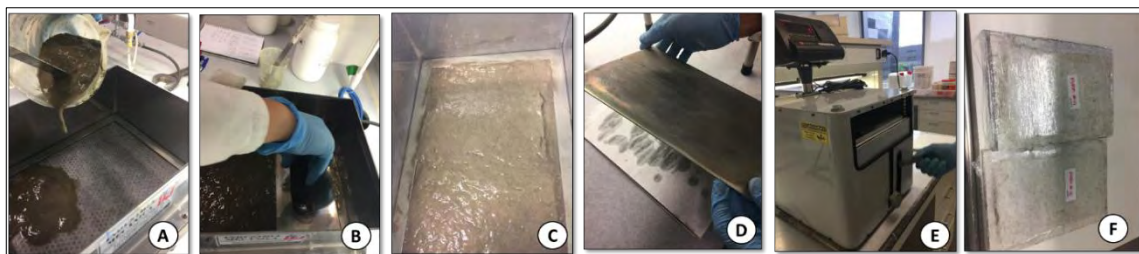


Figura 29 (A) adição da pasta cimentícia na câmara de moldagem; (B) nivelamento manual (C) desague com vácuo; (D) posicionamento das placas metálicas para prensagem; (E) prensagem (F) placas de FC embaladas para cura ao ar.

6.5.3 Cura do compósito cimentício

Realizou-se um tratamento de cura térmica nas placas de fibrocimento. Após as primeiras 48 h do preparo, o compósito permaneceu embalado em plástico à temperatura 25 °C, umidade 100 %. Então subiu-se a temperatura da câmara para 60° C, durante 6 dias. Completado o ciclo de cura térmica realizou-se o corte dos corpos de provas nas dimensões (160 x 40) mm² e submergiu-se em água 24 h antes dos ensaios de flexão no estado saturado (FIORONI et al., 2020).

6.6 AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS FIBROCIMENTO

6.6.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos compósitos foram determinadas por meio do ensaio de tração na flexão com quatro pontos, segundo as indicações da RILEM (Testing Methods for Fibre Reinforced Cement Based Composites), utilizando-se o equipamento INSTRON™ 5565 (Instron, Norwood-MA, EUA), com acessório para teste de flexão de 4 pontos equidistantes, distância entre apoios inferiores de 135 mm e superiores igual a 45 mm, velocidade de deslocamento de 5 mm/min, célula de carga de 5 kN e deflectômetro para medições de pequenas deformações de até 30 mm. Os testes de tração na flexão produzem uma curva tensão-deformação a partir da qual extraíram-se as propriedades mecânicas. Para determinar os valores representativos das propriedades módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) módulo de elasticidade (MOE), aplicaram-se as Equações (6), (7), (8), respectivamente (RILEM, 1994).

$$MOR = \frac{3 * P_{m\acute{a}x} * (L_{inf} - L_{sup})}{2 * b * d^2} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$LOP = \frac{3 * P_{Lop} * (L_{inf} - L_{sup})}{2 * b * d^2} \quad \text{(Equação 7)}$$

$$MOE = \frac{276 * (L_{inf})^3}{1296 * b * d^3} * \alpha \quad \text{(Equação 8)}$$

Onde: $P_{m\acute{a}x}$: carga máxima aplicada (Newton); P_{Lop} : carga máxima aplicada antes da curva carga x deslocamento desviar-se da linearidade (Newton); L_{inf} : distância entre apoios inferiores (mm); L_{sup} : distância entre apoios superiores (mm); b : largura do corpo de prova (mm); d : espessura do corpo de prova (mm); α : coeficiente angular da região linear da curva carga x deslocamento (ALMEIDA et al., 2013).

Energia específica (EE) é definida como a energia absorvida durante o teste de carga à flexão dividida pela área da seção transversal da amostra, veja a Equação 9,

onde b e d são respectivamente a largura e comprimento do corpo de prova; energia absorvida é obtida pela integral da área sob a carga versus tensão específica até o ponto de queda correspondente a 30% da carga máxima (DA COSTA CORREIA et al., 2018).

$$EE = \frac{\text{Energia absorvida}}{b*d} \quad \text{(Equação 9)}$$

6.6.2 Propriedades físicas

Determinaram-se as propriedades físicas, como absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente de acordo a norma ASTM C 948-82. Após o período de cura, imergiram-se os corpos de prova em água durante 24 h e, após este período, registraram-se as massas nas condições imersa e saturada. A seguir, levaram-se a estufa, 105 °C durante 24 h e registrou-se a massa seca. Calcularam-se os valores de absorção de água (%AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (%PA), de acordo com as Equações 10, 11, 12 abaixo:

$$\%AA = \frac{(\text{massa saturada} - \text{massa seca})}{(\text{massa seca})} * 100 \quad \text{(Equação 10)}$$

$$DA (g * cm^{-3}) = \frac{(\text{massa seca})}{(\text{massa saturada} - \text{massa imersa})} \quad \text{(Equação 11)}$$

$$\%PA (\%vv) = \frac{(\text{massa saturada} - \text{massa seca})}{(\text{massa saturada} - \text{massa imersa})} * 100 \quad \text{(Equação 12)}$$

6.6.3 Retração e perda de massa

Realizaram-se os ensaios de retração e perda de massa em uma câmara climática marca Thermotron™. Este equipamento gera um ambiente com temperatura e umidade relativa constante e controlada.

A primeira etapa do ensaio consiste na estabilização dos corpos de prova imersos em água durante 24 h. Após este período, o equipamento é programado para uma condição climática de 23 °C e umidade relativa de 50 % durante 14 dias. Assim, foi definido uma hora do dia para coleta de dados dos corpos de provas, como a

massa, numa balança Adventurer Ohaus™ e imediatamente coletado medidas de comprimento, utilizando relógio comparador Mitutoyo Absolute™. A variação de absorção de água (% perda de massa) variação no comprimento (% retração), em função do tempo, foram calculados de acordo com as Equações 13 e 14 abaixo (ALMEIDA et al., 2013; TONOLI et al., 2016).

$$\text{Perda de massa}(\%) = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

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

$$\text{Retração}(\%) = \frac{(C_t - C_0)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Onde C_0 e C_t são os comprimentos nos tempos inicial e tempo t respectivamente (Figura 30).

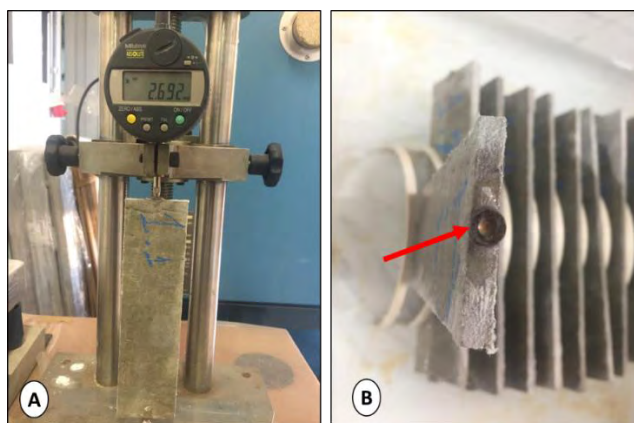


Figura 30 A. Relógio comparador Mitutoyo Absolute; B. Detalhe do corpo de prova para apoio do relógio comparador.

6.6.4 Envelhecimento acelerado

Ciclos de imersão-secagem foram realizados com o objetivo de estudar os efeitos do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos preparados com as fibras de celulose modificadas e sem modificação. Este procedimento, adaptado da norma EN 494 (2012), simula as condições naturais envolvendo repetidas exposições à chuva e raios solares. Realizaram-se os ciclos de imersão e secagem em uma câmara automática de envelhecimento acelerado. Os compósitos foram inseridos à imersão completa em água durante 170 min. Após foram

aquecidos até (60 ± 5) °C por igual período de 170 min para secagem dos sistemas de poros capilares. Repetiu-se o procedimento durante 200 ciclos (DA COSTA CORREIA et al., 2018; FILOMENO et al., 2020)..

6.6.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Microscópio eletrônico de varredura equipado com detector de elétrons retroespalhados foi utilizado para caracterização da interface fibra/matriz cimentícia em compósitos cimentícios com fibras de celulose controle e fibras de celulose submetidas ao tratamento de grafitação com pré-polímeros de PU, antes e após os ciclos de envelhecimento acelerado, com o objetivo de identificar o processo de mineralização da fibra associado à reprecipitação de produtos da hidratação do cimento e consecutivo enrijecimento, como descrito por Mohr et al. (2005), bem como o descolamento da fibra da matriz, como reportados em trabalhos anteriores (CRUZ et al., 2021).

As fases presentes no compósito foram reconhecidas através do contraste de elementos químicos, utilizando imagem de elétrons retroespalhados. Áreas escuras e claras foram relacionadas com menor e maior número atômico dos elementos químicos presentes no compósito respectivamente. Mapeamento atômico de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) foi realizado a fim de localizar átomos de oxigênio (azul) e cálcio (vermelho) nos corpos de prova embutidos na resina epóxi, após o processo de polimento (TONOLI et al., 2013b).

Uma pequena parte de uma placa de fibrocimento foi cortada manualmente com uma serra. Posteriormente, as amostras foram embutidas em resina epóxi de baixa viscosidade (EpoFix). Após 24 h de cura a 20 °C, as amostras foram polidas de acordo as seguintes etapas: I) o polimento mecânico inicial com dois tamanhos de grãos: 600 e 1200 (MD-Piano da Struers™) durante 4 min cada, utilizando água como lubrificante; II) polimento final utilizando compostos de diamante para polimento de granulometria, 9 µm, 3 µm, 1 µm, durante 6 min cada, Figura 31.

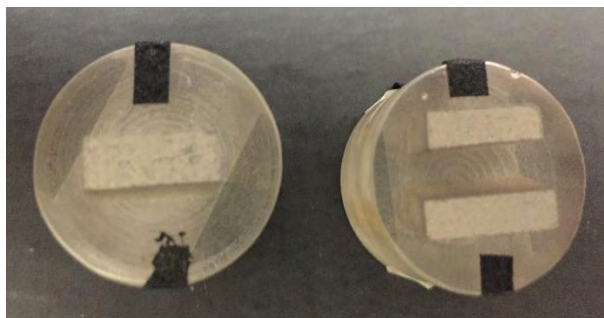


Figura 31 Corpos de provas embutidos na resina epóxi* após processo de polimento para de espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

*diâmetro dos corpos de prova 2 cm.

As amostras polidas foram revestidas usando Ir-metal por 15 s a 45 mA (EMITECH K575X Turbo Sputter Coater, E.M. Technologies LTD.). As imagens de MEV foram obtidas com Apreo (Thermo Fisher Scientific) operado em modo de alto vácuo, Optiplan com 10 kV e corrente de 0,4 nA. As imagens MEV foram registradas usando o detector de elétrons retrodispersos T1. O mapeamento elementar EDS foi realizado utilizando o detector XFlash™ 6 | 30 (BRUKER) a 15 kV e 1,6 nA.

6.7 PREPARO DAS ARGAMASSAS CIMENTÍCIAS EM LABORATÓRIO

A Tabela 10 apresenta o conjunto de experimentos planejado para a avaliação das fibras de celulose grafitizadas com pré-polímeros de PU em argamassas cimentícias, além de uma formulação preparada com fibras de celulose Pinecel sem modificação (controle) e uma formulação típica de argamassa para revestimento, sem a incorporação de fibras.

Tabela 10 Argamassas cimentícias preparadas sem fibras e formulações com fibras celulósicas controle (sem modificação) e fibras grafitizadas com pré-polímeros de PU.

Id.	Argamassa sem fibras	Celulose (controle)	Celulose-PU
Raw material	%	%	%
CEM I 42.5	25	25	25
Areia quartzo 0,2 - 1 mm	74,9	73,9	73,9
Fibra celulose (Pinecel)	-	1,0	-
Fibra celulose-PU	-	-	1,0
Éter de celulose	0,10	0,10	0,10
Total	100	100	100

O cimento utilizado nas formulações foi o CEM I 42.5 fornecido pela empresa Holcim GmbH, da planta de Lägerdorf, Alemanha. Areia quartzo de tamanho de

partícula 0,2-1,0 mm foi fornecida pela empresa Quarzwerke GmbH. A proporção de cimento/areia utilizada para o preparado das argamassas cimentícias foi de 1:3 em peso (STEVULOVA; VACLAVIK; HOSPODAROVA, 2021).

O teor de fibras incorporado nas formulações de argamassas de revestimento é limitado principalmente pelo efeito nas condições reológicas da argamassa, assim, dosagens acima de 1% em peso, causam dificuldades na trabalhabilidade (MONTE; BARROS; FIGUEIREDO, 2018). A formulação identificada como controle, foi preparada com fibra de celulose Pinecel, como apresentada no item 6.1.2. A celulose-PU utilizada neste experimento foi a celulose identificada como Run8 na seção 7.4, para facilitar a leitura e discussão, os resultados serão simplesmente discutidos como celulose controle e celulose-PU.

Éteres de celulose incorporados nas formulações estudadas foram fornecidos pela empresa Dow Química S/A. Neste trabalho foi utilizado o produto MKW 20000 PP 01, viscosidade 20,000 cPs (2% água, Haake rotovisco RV 100, cisalhamento 2.55 s^{-1} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$), tamanho de partícula $< 0.20 \text{ mm}$, sem modificação. Estes aditivos são sistematicamente introduzidos em formulações de argamassa para melhorar a trabalhabilidade e a capacidade de retenção de água do material no estado fresco (BRUMAUD et al., 2013; BÜLICHEN; KAINZ; PLANK, 2012; MARLIERE et al., 2012; PATURAL et al., 2011). Eles também podem ter um efeito positivo nas propriedades de adesão da argamassa no estado endurecido (PETIT; WIRQUIN, 2013). No entanto, os éteres de celulose são conhecidos por retardar a hidratação do cimento (POINOT et al., 2015). Os éteres de celulose são geralmente introduzidos em pequenas quantidades nas formulações de argamassas, ou seja, menos de 0,5% em peso da formulação.

6.7.1 Propriedades do estado à fresco: Determinação do índice de consistência

Determinou-se a consistência das argamassas, segundo as indicações da norma ABNT NBR 13276 (2005a). A determinação do índice de consistência da argamassa consiste em preparar a mistura seca e em seguida, dosar água até o atingimento do espalhamento desejado, através da mesa de fluxo, modelo Aimil (AIM 410).

Inicialmente, colocou-se a água no recipiente do misturador Hobart modelo N50-5, após incorporou-se a argamassa seca de modo contínuo em um período de

30 s. Misturaram-se os materiais durante 30 s em baixa velocidade. Após desligou-se o misturador, retirou-se a pá de mistura e raspou-se toda a superfície da cuba de mistura interna com o auxílio de uma espátula, ao final recolocou-se a pá de mistura; toda esta tarefa foi executada em 60 s. Em seguida, misturou-se novamente os materiais durante 30 segundos em baixa velocidade (ABNT, 2005a).

Após o preparo, levou-se a argamassa recém produzida para a mesa de fluxo e determinou-se o espalhamento. Primeiro umidificou-se a superfície da mesa de fluxo e a parede interna do cone, com auxílio de um pano úmido. Em seguida, colocou-se o cone no meio da mesa e gradualmente adicionou-se a argamassa fresca. Compactou-se a primeira camada de argamassa 15 vezes, a segunda camada 10 vezes e a terceira camada 5 vezes com uma vareta compactadora. Removeu-se o cone e a mesa de fluxo e iniciou-se o equipamento, até completar 30 golpes. Após a parada automática da mesa de fluxo, mediu-se o diâmetro da argamassa em três posições diferentes, Figura 32. Definou-se a quantidade de água para este projeto, com a quantidade necessária para atingir um espalhamento de diâmetro médio de 165-170 mm (STEVULOVA; VACLAVIK; HOSPODAROVA, 2021).



Figura 32 Determinação do índice de consistência das argamassas cimentícias na mesa de fluxo.

6.7.2 Propriedades do estado fresco: Densidade (g/ml)

Determinou-se a densidade da argamassa no estado fresco de acordo com a norma Brasileira NBR 13278 (2005b). O ensaio consiste em determinar a quantidade,

em massa, de argamassa necessária para preencher um recipiente de volume conhecido. Para determinar a densidade úmida aplicou-se a Equação (15) abaixo.

$$d = \frac{m_c - m_v}{v_r} * 1000 \quad \text{(Equação 15)}$$

Onde,

m_c é a massa do recipiente cilíndrico contendo a argamassa de ensaio, em gramas;

m_v é a massa do recipiente vazio, em gramas;

v_r é o volume do recipiente, em centímetro cúbicos.

6.7.3 Propriedades do estado endurecido: preparos dos corpos de prova e cura

Realizaram-se os ensaios no estado endurecido após o preparo (ABNT, 2005c) e cura térmica dos corpos de provas prismáticos (16 x 16 x 4) cm³. Para o preparo dos corpos de provas, utilizou-se a mesma quantidade de água encontrada para atingir o espalhamento definido, 165-170 mm. Realizou-se tratamento de cura térmica dos corpos de prova. Após as primeiras 48 h do preparo, o compósito permaneceu embalado em plástico à temperatura 25 °C, umidade 100 %. Então subiu-se a temperatura da estufa para 50 °C, durante 6 dias. Completado o ciclo de cura térmica submergiu-se em água 24 h antes dos ensaios de flexão no estado saturado, Figura 33 (FIORONI et al., 2020).



Figura 33 A. Corpos de prova durante 48 h após o preparo. B. Corpos de prova durante a cura térmica.

6.7.4 Propriedades do estado endurecido: Resistência à tração na flexão

Ensaio de resistência à tração na flexão foram realizados, segundo as indicações da norma brasileira NBR 13279 (2005c), utilizando-se o equipamento Toni Technik Modelo 1210 APA 5K, com acessório para teste 3 pontos (Figura 34).

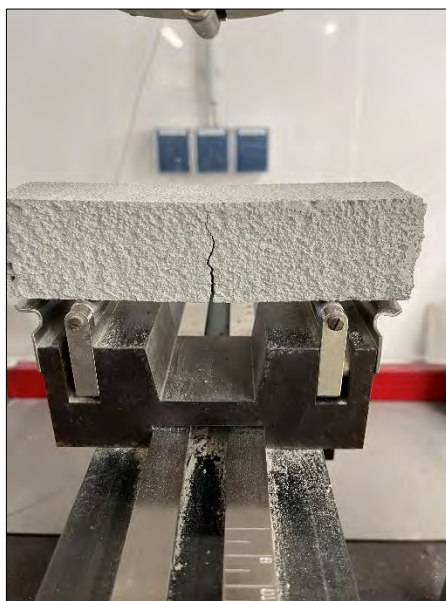


Figura 34 Dispositivo de carga para determinação da resistência à tração na flexão em argamassas.

Colocou-se a amostra de argamassa prismática endurecida em uma prensa, fazendo com que a metade longitudinal da amostra de argamassa frature. Aplicou-se uma carga na taxa de (50 ± 10) N/s até que o rompimento da amostra. Calculou-se a resistência à flexão através da Equação (16) onde (R_f) é a resistência à flexão em Mega Pascal (MPa), (F_f) é a carga aplicada verticalmente ao centro do prisma em Newtons (N) e (L) é a distância entre os apoios do aparelho em milímetros (mm). Ao término dos ensaios realizados em triplicatas, geraram-se seis corpos de prova com formato semelhante a um cubo. Finalmente, esses seis cubos foram submetidos a ensaios de resistência à compressão.

$$R_f = \frac{1,5 * F_f * L}{40^3} \quad \text{(Equação 16)}$$

6.7.5 Propriedades do estado endurecido: Resistência à compressão

Realizaram-se os ensaios de resistência à compressão, segundo as indicações da norma brasileira NBR 13279 (2005c), utilizando-se o equipamento Toni Technik model 2060 (Figura 35).



Figura 35 Dispositivo de carga para determinação da resistência à compressão em argamassas.

Para a realização do ensaio, posicionou-se a amostra de argamassa cúbica endurecida dentro da prensa e aplicou-se uma carga de (500 ± 50) N/s até a ruptura da amostra. A resistência à compressão é calculada através da Equação (17) onde (R_c) é a resistência à compressão em Mega Pascal (MPa) e (F_c) é a carga máxima aplicada em Newtons (N).

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad \text{(Equação 17)}$$

6.7.6 Propriedades do estado endurecido: Ensaio da absorção de água por capilaridade ascendente

Realizaram-se ensaios de absorção por capilaridade com a metade dos prismas cimentícios obtidos após os ensaios de resistência à flexão de acordo com a

norma EN 1015-18 (2002). Para o preparo, primeiro aplicou-se um selante nas faces longitudinais dos primas. Após 24 h de cura do selante, inseriu-se os corpos prismáticos com a superfície de fratura para baixo em um recipiente com água, com o nível de 5 a 10 mm. Garras metálicas foram posicionadas em um suporte para garantir o contato perfeito com a água. Manteve-se o nível da água constante durante a execução do ensaio, Figura 36.

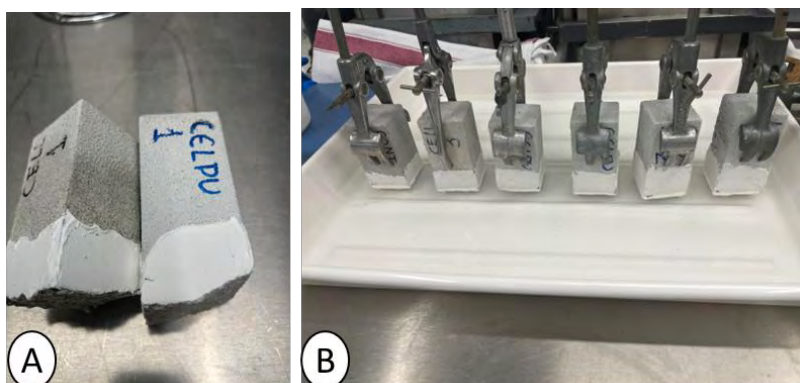


Figura 36 Ensaio de absorção de água por capilaridade. A. Corpos prismáticos após aplicação do selante; B. Corpos prismáticos com a superfície de fratura imersa em água.

Determinou-se o coeficiente de absorção capilar de água (C) a partir da diferença dos dois valores de peso medidos após 10 (m_1) e 90 min (m_2), conforme a Equação (18).

$$C = 100 * (m_2 - m_1) \quad \text{(Equação 18)}$$

6.7.7 Propriedades do estado endurecido: Ensaio de retração

Ensaio de retração foram realizados através de um procedimento adaptado da norma ASTM C 596 (2018). Primeiro, preparou-se a argamassa com a quantidade de água determinada para o espalhamento (165-170 mm), após depositou-se a argamassa recém produzida em um recipiente de metal e conectou-se à um parafuso na extremidade oposta do relógio comparador para coleta dos dados da extensão de retração no caso de valores negativos, ou da expansão se o valor fosse positivo, Figura 37. A retração da argamassa foi acompanhada no decorrer dos 28 dias de cura, com medidas realizadas aos 7, 14 e 28 dias; durante o ensaio o conjunto ficou

armazenado em condições de temperatura e umidade controladas (23 ± 2 °C / 60 ± 2 %).



Figura 37 Ensaio de retração realizado durante o período de cura das argamassas.

6.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração na flexão, módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo elástico (MOE), energia específica (EE) além dos testes físicos como absorção de água foram submetidos a análise de variância ANOVA ($p < 0,05$) através do software JMP Pro™ 17.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O item 7.1 apresenta os resultados dos ensaios realizados nas fibras de celulose modificadas com pré-polímeros de PU, como FTIR, XPS e SIMS. Em seguida, no item 7.2 são apresentados os resultados das primeiras avaliações realizadas nos compósitos de fibrocimento produzidos com as fibras celulose-PU. Após, o item 7.3 apresenta uma breve discussão sobre os primeiros ensaios realizados nos compósitos de fibrocimento, denominado Etapa 1, bem como uma alternativa para contornar os problemas encontrados nos primeiros ensaios. O item 7.4 apresenta os ajustes realizados no preparado das fibras de celulose-PU, especialmente relacionados ao preparo dos pré-polímeros de PU utilizados na graftização das fibras celulósicas, denominado Etapa 2. O item 7.5 discute o impacto da graftização PU realizada na superfície da fibra celulósica na cinética de hidratação do cimento.

O item 7.6 apresenta os resultados dos ensaios de retenção de sólidos e floculação realizados nas pastas cimentícias preparadas com as fibras celulose-PU e controle (sem modificação), além da modelagem matemática desenvolvida com o objetivo de prever as respostas relacionadas à retenção de sólidos ao variar fatores como teores de polímero floculante e os teores de fibras celulósicas incorporadas na formulação do compósito. No item 7.7 estão apresentados resultados da retenção de água das placas, coletados durante o preparado das placas de fibrocimento para avaliação das propriedades mecânicas e físicas. O item 7.8 discute os resultados mecânicos e físicos apresentados pelos compósitos de fibrocimento preparados com fibras celulose-PU e comparado com fibras não modificadas. Finalmente, o item 7.9 apresenta os resultados de aplicação das fibras celulose-PU em argamassas de revestimento modificadas com fibras, realizados no estado fresco e endurecido.

7.1 EFEITOS DA GRAFTIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE COM PRÉ-POLÍMEROS DE PU

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, realizados nas fibras de celulose graftizadas com pré-polímeros de PU e fibras de celulose não modificadas.

7.1.1 Resultados Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Figura 38 apresenta os espectros de micro-IR do MDI PAPI™ 27 (perfil espectral rosa) em comparação com a celulose não modificada e a fibra de celulose modificada com MDI, amostra Run1 (perfil espectral azul e laranja). A banda em 1789 cm^{-1} é atribuída à deformação de alongamento da ligação covalente C=O, relacionado ao grupo carbamato presente no poliuretano (GONULTAS; CANDAN, 2018; PORTO et al., 2023), esta banda é apresentada no espectro da celulose reagida com o MDI (difenilmetano di-isocianato), amostra Run1, indicando que o PU se formou na superfície da celulose.

Além disso, a intensa banda na região de $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ apresentada no espectro MDI é atribuída ao grupo NCO (PANDA et al., 2017), esta banda não foi observada no espectro da celulose amostra Run1, sugerindo que o procedimento de limpeza realizado com cloreto de metileno foi eficaz em retirar o excesso de MDI não reagido, desempenho similar encontrado em outros trabalhos (ZHAO et al., 2010).

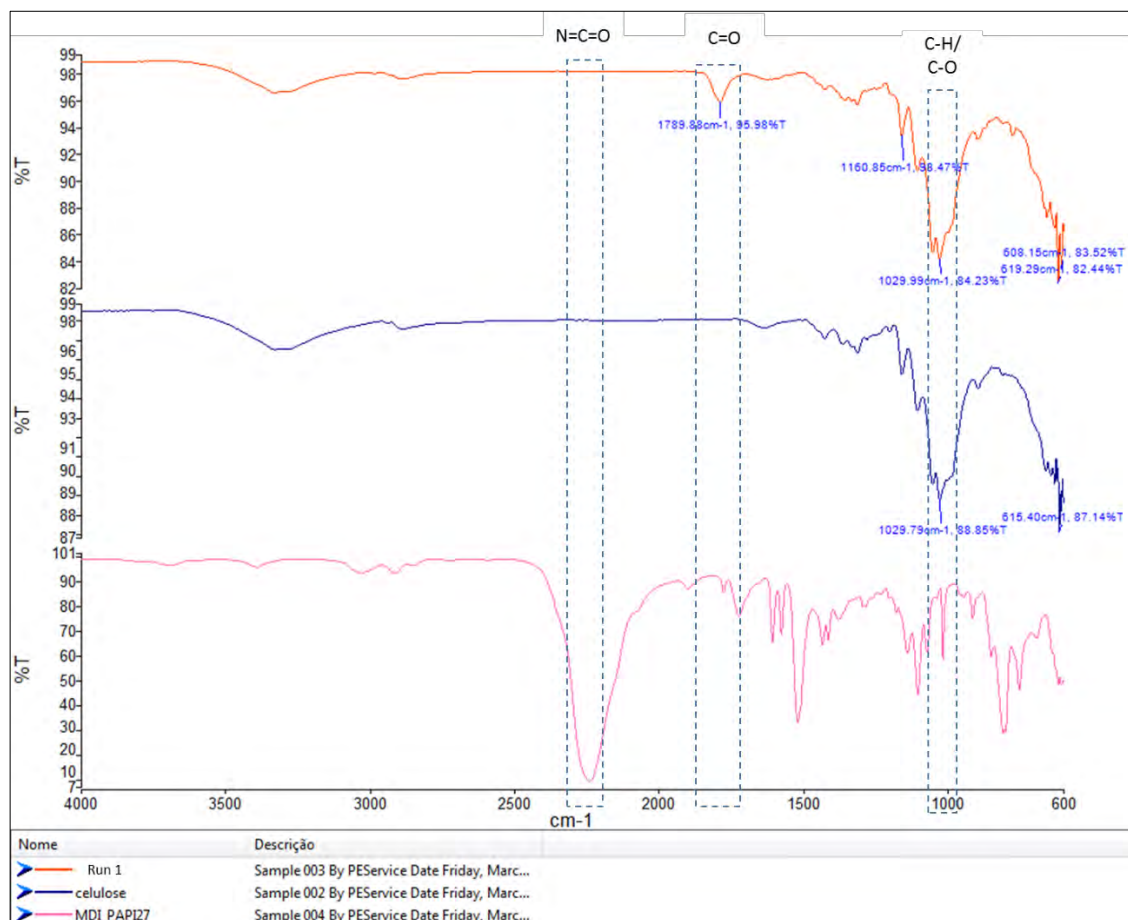


Figura 38 Espectros de IR da celulose (azul), amostra Run1 (laranja) e MDI PAPI™ 27 (rosa).

A Figura 39 apresenta os espectros de micro-IR da fibra de celulose (perfil espectral azul) e amostra Run3, a fibra de celulose reagida com Voramer™ 1143 (perfil espectral laranja). A banda de baixa intensidade em 1793 cm^{-1} é atribuído à deformação por alongamento C=O, presente no grupo carbamato, confirmando que a reação de condensação ocorreu na superfície da fibra de celulose. O procedimento de limpeza realizado com o cloreto de metileno foi eficaz, devido à ausência de sinais na região de $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, atribuídos ao NCO.

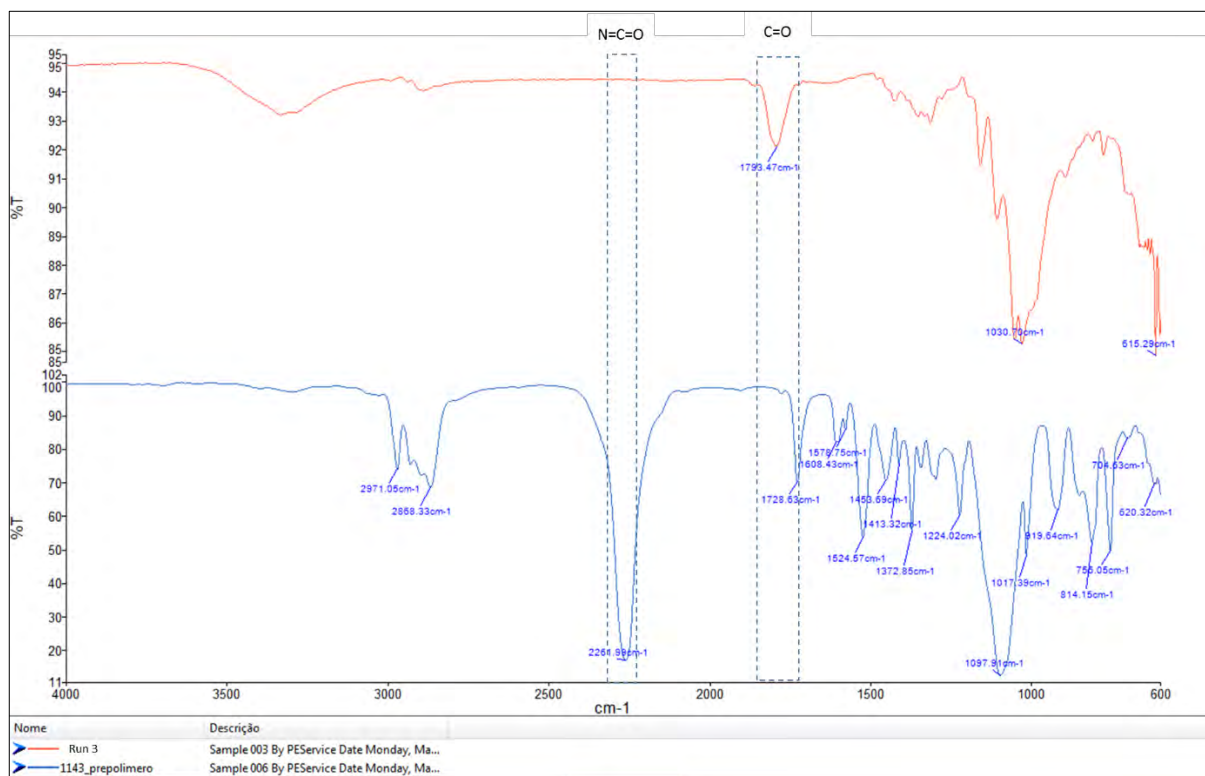


Figura 39 Espectros de IR das amostras Run3 (laranja) and Voramer™ 1143 (azul).

A Figura 40 apresenta os espectros de micro-IR de Voramer™ 1215 (perfil espectral verde) e amostra Run4, fibra de celulose reagida com o pré-polímero Voramer™ 1215 (perfil espectral rosa). A banda de baixa intensidade encontrado em 1787 cm^{-1} no perfil espectral da amostra Run 4, celulose preparada com Voramer™ 1215, é atribuído à deformação de alongamento da ligação covalente C=O presente no carbamato, confirmando a presença de grupos PU na superfície da celulose. Nenhum banda atribuída ao NCO foi encontrado no espectro da amostra Run4, na região de 2200-2300 cm^{-1} , comprovando a eficácia da etapa de limpeza realizada com cloreto de metileno.

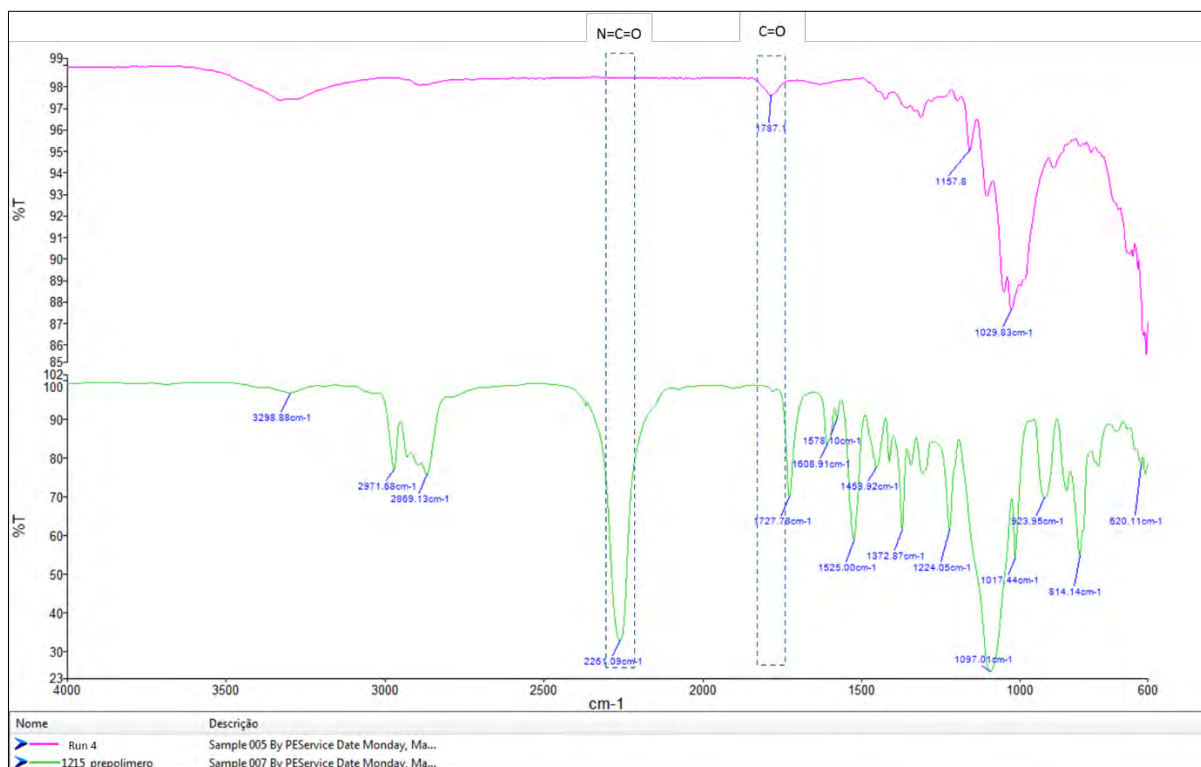


Figura 40 Espectro de IR das amostras Run4 (rosa) and Voramer™ 1215 (verde).

Figura 41 apresenta uma comparação entre o espectro micro-IR da amostra Run2, celulose reagida com MDI PAPI™ 27 (perfil espectral azul), da amostra Run3, fibras de celulose reagidas com Voramer™ 1143 (perfil espectral laranja) e da amostra Run4, fibras de celulose preparadas com Voramer™ 1215 (perfil espectral roxo).

Pode-se observar semelhanças, entre os espectros obtidos nas análises FTIR realizadas nas fibras celulose-PU preparadas com pré-polímeros Voramer™ e na fibra de celulose-PU preparada com o MDI PAPI™ 27. Os sinais encontrados nas regiões de frequência em torno de 1780-1790 cm^{-1} são atribuídos a ligação covante C=O, deformação, relacionado ao grupo carbamato presente nos poliuretanos, notado em todos os gráficos, porém com maior intensidade na fibra de celulose preparada com MDI PAPI™ 27, provavelmente em razão do maior teor de NCO 30% vs 10% presente nos pré-polímeros Voramer™.

As bandas fracas na região $\sim 3330 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a hidroxila (-OH), detectada no espectro de fibras de celulose preparadas com pré-polímeros Voramer™ (baixo teor de NCO), sugerindo a existência de grupos hidroxilas livres na superfície da fibra. Por outro lado, não foram identificados estes picos nas fibras reagidas com MDI

PAPI™ 27, maior teor de NCO, (perfil espectral azul) sugerindo que grande parte dos grupos OH, presentes na superfície das fibras, foram grafitizados por grupos NCO.

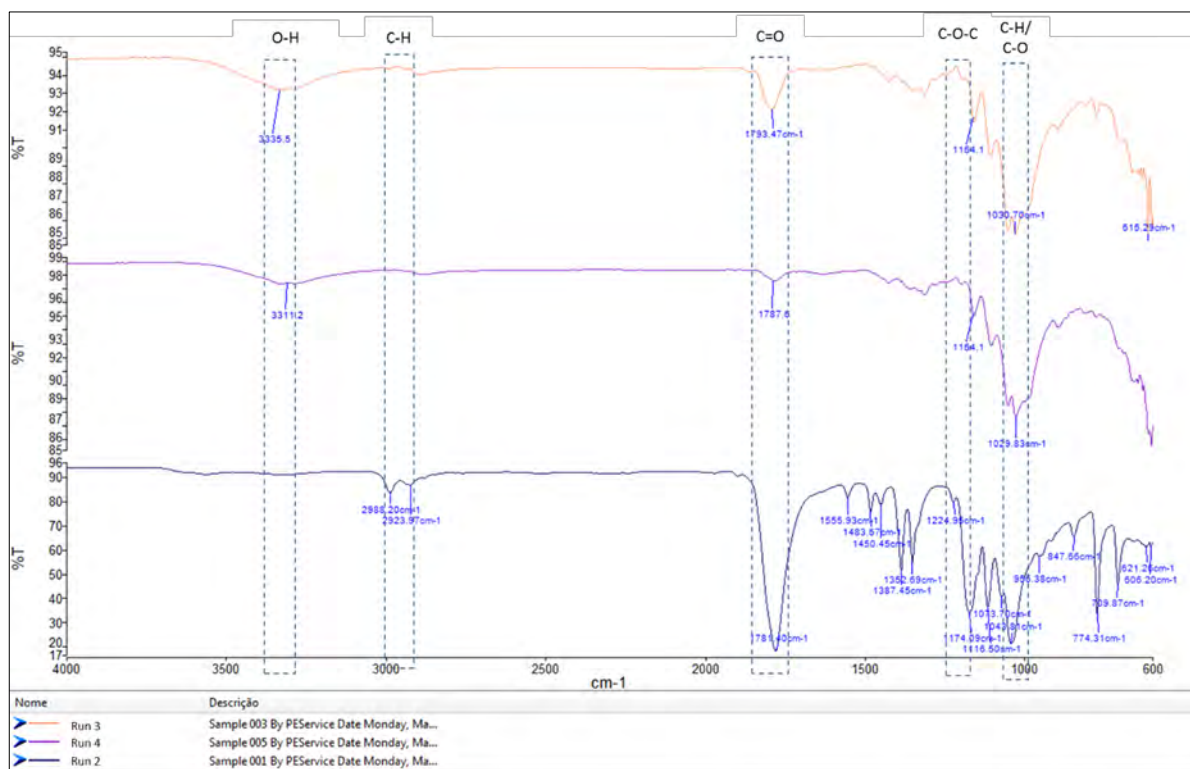


Figura 41 Espectros IR amostras: Run3 (laranja), Run4 (roxo) e Run2 (azul).

7.1.2 Resultados Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A Figura 42 apresenta uma varredura de fotoelétrons XPS realizada nas fibras de celulose não modificadas, abrangendo uma faixa de energia de ligação de 1200 eV e -5 eV. As varreduras são realizadas para identificar os elementos presentes na superfície dos materiais devido à grande sensibilidade, porém com menor precisão. Dois picos proeminentes são visíveis no espectro em energias de ligação de ~280 eV e ~530 eV – quais são atribuídos aos elétrons dos orbitais de Carbono 1s (C 1s) e Oxigênio 1s (O 1s), respectivamente, sugerindo que átomos de Carbono e Oxigênio são presentes na superfície da fibra de celulose.

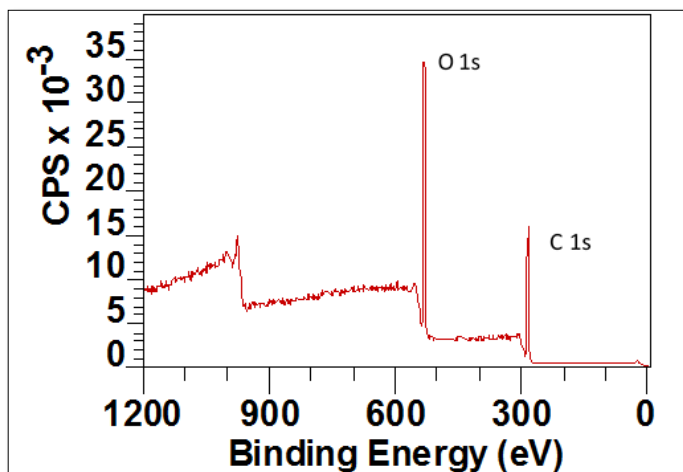


Figura 42 Espectros de varredura de fotoelétrons XPS das fibras de celulose não modificadas (controle). Os dois picos agudos correspondem aos fotoelétrons dos orbitais 1s do carbono e do oxigênio.

Utilizando-se varreduras de maior resolução, a concentração atômica total de carbono e oxigênio na superfície, podem ser calculadas. A proporção atômica total C:O detectada é 57,1: 42,9 que está em linha com a composição química esperada da celulose, proporção C:O = 55:45 (LEWIN, 2015). Todos os diferentes estados químicos associados à celulose e suas concentrações relativas podem ser extraídos por deconvolução de pico. As ligações C-C, C-O e O-C-O são visíveis no espectro C 1s e identificados de acordo com suas respectivas energias de ligação do pico definido no procedimento, veja Figura 43 abaixo.

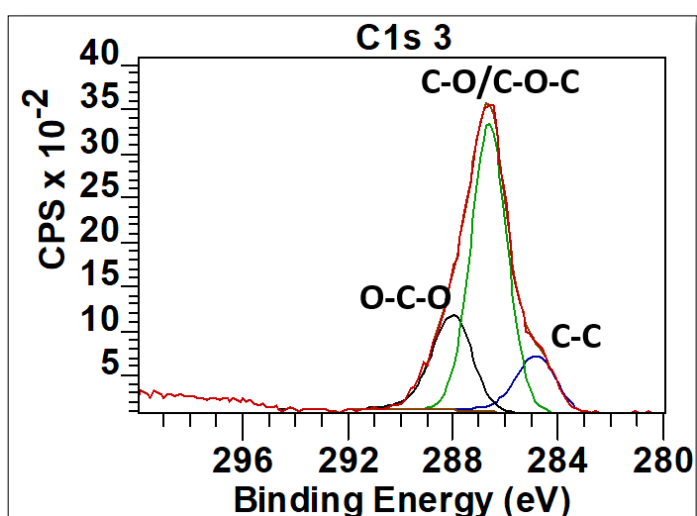


Figura 43 Espectro de carbono 1s de alta resolução das fibras de celulose; 3 picos diferentes estão presentes no espectro pertencente às ligações C-C, C-O / C-O-C e O-C-O.

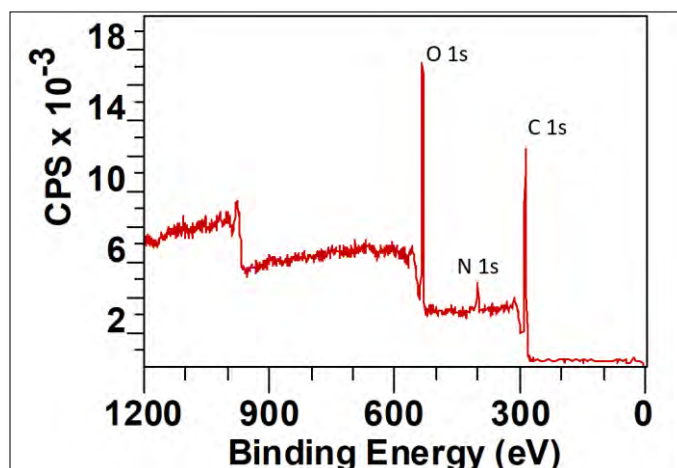


Figura 44 Espectro da varredura realizado na celulose modificada Run 2. Como apresentado na figura, um pico adicional em ~ 400 eV é visível, o que corresponde à presença de nitrogênio na superfície.

Comparando os espectros de varredura realizados na celulose-PU com os espectros obtidos nas análises realizadas nas fibras de celulose sem modificação, pôde-se notar a presença de fotoelétrons do orbital 1s de N (N 1s em ~400 eV) indicando a presença de nitrogênio, Figura 44. Isso confirma a presença de grupos funcionais -NCO associados aos pré-polímeros de PU na superfície e sustenta a afirmação da espectroscopia FTIR de que a reação foi bem-sucedida.

Pode-se utilizar como um indicador de sucesso da reação de graftização as proporções relativas de C:N:O e os estados químicos do carbono, quais são obtidos a partir de varreduras de resoluções mais altas (TONOLI et al., 2013a).

Tabela 11 Concentrações atômicas das amostras de controle em comparação com as duas reações diferentes envolvendo MDI PAPI™ 27.

Elemento	Controle	Run1	Run2
C	57,1 at%	54,9 at%	67,1 at%
O	42,9 at%	44,7 at%	29,2 at%
N	-	0,4 at%	3,7 at%

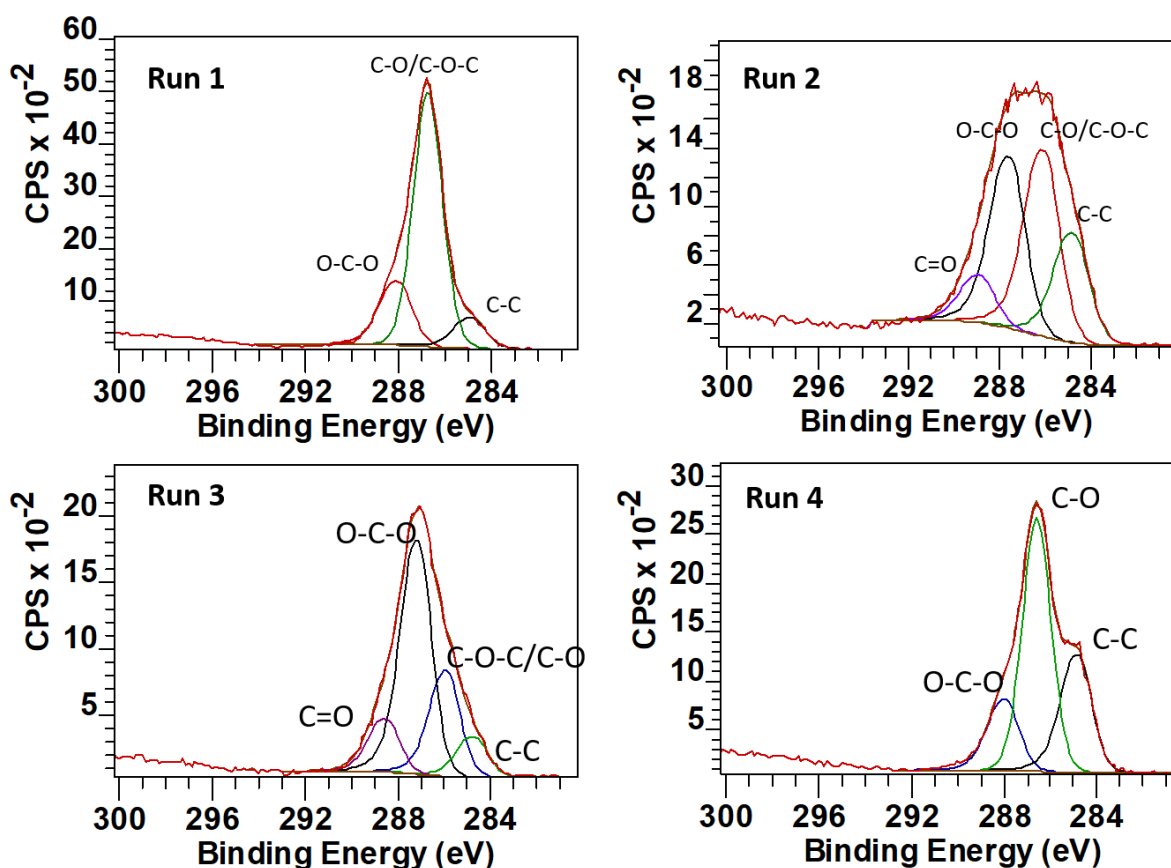


Figura 45 Deconvolução do espectro do pico de carbono 1s para identificar os diferentes ambientes químicos de carbono presentes na superfície das fibras.

A Tabela 11 apresenta as concentrações atômicas das amostras de celulose controle em comparação com as duas amostras celulose-PU preparadas com o MDI PAPI™. As amostras Run1 e Run2, foram preparadas com diferentes razões estequiométricas de NCO/grupos OH e apresentaram diferentes concentrações relativas de N na superfície da fibra. Quanto maior o excesso de MDI PAPI™ 27, maior a concentração de nitrogênio na superfície, implicando que mais do pré-polímero PU foi aderido à superfície das fibras de celulose.

No caso da amostra Run1, embora o MDI PAPI™ 27 tenha uma razão C:O maior do que a celulose, a razão C:O permanece a mesma observada nas fibras de celulose de controle, condição inicial pré-graftização. Este fato sugere que pode haver alguma irregularidade associada à graftização do MDI PAPI™ 27 na superfície, relacionada a baixa concentração estequiométrica utilizada nesta amostra.

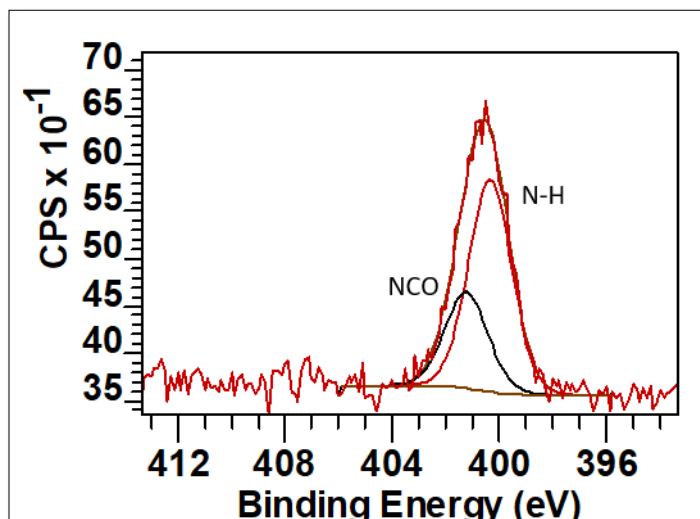


Figura 46 Deconvolução do espectro de nitrogênio mostrando a presença de dois grupos funcionais diferentes na superfície. O pico em ~ 400 eV é o grupo de isocianato reagido e o pico em ~ 402 eV é provavelmente de algum isocianato não reagido.

Pelo contrário, na amostra Run2, pôde-se observar mais carbono no espectro, bem como diferentes proporções de C-C, C-O-C, O-C-O. Além do mais, foi detectado a presença de ligações C=O na superfície (Figura 45, Run2).

Ao deconvoluir o espectro de nitrogênio, observamos que existem dois tipos de espécies de nitrogênio presentes no sistema - uma associada a sítios de isocianato reagidos e outra associada a sítios de isocianato não reagidos do MDI PAPI™ 27 (Figura 46). A partir dos espectros de FTIR realizadas na amostra Run2 (Figura 20) pôde-se observar a ausência da ligação N=C=O aparentemente visível no espectro, embora o XPS sugira a presença de uma pequena quantidade desses grupos presentes na fibra celulose-PU. Essa discrepância pode ser devido às profundidades de penetração e sensibilidades muito diferentes das duas técnicas, com XPS sendo muito mais sensível a pequenas concentrações e presença de grupos químicos mais próximos da superfície.

Tabela 12 Concentrações atômicas de superfície das amostras Run 3 e da Run 4 reagidas com Voramer 1413™ e Voramer 1215™ respectivamente.

Elemento	Run 3	Run 4
C	54,6 at%	59,3 at%
O	44,6 at%	39,5 at%
N	0,8 at%	1,2 at%

As amostras Run3 e a Run4 foram preparadas com diferentes pré-polímeros, Voramer™ 1143 e Voramer™ 1215 respectivamente. Em função da natureza complexa dos dois pré-polímeros, é difícil determinar outra coisa senão o fato de que há fixação do pré-polímero na superfície das fibras de celulose, note a presença dos átomos de nitrogênio, apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Com base nos resultados acima, pode-se concluir que há fixação superficial definitiva dos pré-polímeros de PU em todas as 4 amostras estudadas e a quantidade do material fixado é dependente da natureza do isocianato utilizado, bem como do excesso adicionado à mistura de reação. No caso da amostra Run2, uma fração do carbono da superfície está presente como ligações C=O que compreendem espécies de isocianato reagidas e não reagidas na superfície (como visto a partir do pico de deconvolução dos espectros de nitrogênio).

7.1.3 Cálculo estequiométrico da reação PU formado na superfície da fibra de celulose preparada com MDI PAPI™ 27

O nitrogênio detectado na superfície das fibras de celulose modificadas com pré-polímeros de PU através dos ensaios de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é um forte indicador de que a reação de graftização foi bem-sucedida.

Além disso, informações relacionadas à estequiometria da reação de graftização que ocorre entre as moléculas de uretanos e a fibra de celulose também podem ser inferidas através dos resultados da espectroscopia de XPS. Isso requer certas suposições e informações prévias, sendo que a principal é que a superfície da fibra tratada apresenta uma superfície plana, ao invés de uma curvatura. Essa conjectura resulta no fato de que pode-se calcular um limite superior de cobertura da superfície das fibras de celulose (PAYNTER, 2000).

A outra suposição é que pode-se estimar a intensidade total dos fotoelétrons (I) de cada componente atômico para uma superfície plana ideal. Isso geralmente é impraticável para muitas amostras relevantes, que teriam não-idealidades associadas a elas. Assim, adotando-se a premissa da superfície plana, pode-se utilizar a Equação (19):

$$I = \gamma A_O \Omega_0 D_0 F \left(\frac{E_0}{E} \right) \rho \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{1}{\cos(\theta)} \int e^{-\frac{z}{\lambda_e(E) \cos(\theta)}} \quad \text{(Equação 19)}$$

Onde $\gamma, A_0, \Omega_0, D_0, F\left(\frac{E_0}{E}\right)$, e $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ são parâmetros do próprio instrumento de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (PAYNTER, 2000). Como está sendo comparado a intensidade do mesmo fotoelétron em duas amostras, a função $F\left(\frac{E_0}{E}\right)$ permanecerá constante. As variáveis que dependem da própria amostra é a densidade do átomo (ρ), e $\lambda_e(E)$ o caminho livre médio inelástico (IMFP) (PENN; TANUMA; POWELL, 2003).

O estudo estequiométrico foi concentrado no átomo de nitrogênio, pois é conhecido a composição molecular do MDI PAPI™ 27 ($C_{15}O_2N_2H_{10}$) e da celulose aproximadamente $C_6H_{10}O_5$ (BARTON, 1999).

Assim, utilizou-se como objeto de estudo a amostra Run2, pois maior quantidade de grupos poluretânicos, inferidos pela concentração de átomos de nitrogênio, foram identificados na superfície das fibras através dos ensaios de espectroscopia de XPS.

Como todo o sinal de nitrogênio é proveniente do MDI, pode-se estimar a fração de intensidade da fase MDI, Equação (20):

$$\text{Fração de intensidade do MDI} = \frac{\%N \text{ (medido na celulose-PU)}}{\%N \text{ (presente no MDI)}} \quad \text{(Equação 20)}$$

O resultado do cálculo acima é 0,35, relacionado como a fração da intensidade proveniente do MDI. Assim, uma vez que a intensidade total é 1, pôde-se determinar por diferença a fração da intensidade correspondente à celulose, valor de 0,65.

Utilizando-se dos valores de fração de intensidade calculados para cada um dos componentes envolvidos na reação, pôde-se calcular a métrica, $A_{p,q} = I_p I_{q,\infty} / I_q I_{p,\infty}$ onde p refere-se ao MDI e q refere-se à celulose. A partir dos cálculos da intensidade de superfície plana, estima-se que $I_{q,\infty} = I_{p,\infty}$ e assim $A_{p,q} = \frac{0.35}{0.65} \approx 0.5$. Portanto, pôde-se estimar a cobertura parcial de MDI (p) na superfície da celulose (q) utilizando a Equação (21):

$$\Phi_p = \frac{A_{p,q} \lambda_{p,P}}{a_p} \cos(\theta) \quad \text{(Equação 21)}$$

Onde, $\lambda_{p,P}$ é o caminho livre médio inelástico de um fotoelétron de carbono no MDI (=1.02 nm), a_p é o tamanho aparente de uma molécula de MDI com base na densidade

de massa $a = \left(\frac{MW}{\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}}$ onde MW é o peso molecular e ρ é a densidade de massa e, por último $\cos(\theta)$ é o ângulo do analisador, $\cos(45^\circ)$ (SHARD, 2020).

Este cálculo resulta num valor de 0,55, indicando que 55% da superfície está recoberta com MDI. O valor é um limite superior pois foi utilizado a conjectura da superfície plana, porém fornece uma razoável estimativa da quantidade dos grupos uretanos presentes na superfície da celulose, relacionados a amostra Run2.

7.1.4 Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS)

Dados de SIMS foram coletados de três regiões separadas de cada amostra. Espera-se detectar íons em m/z 26 (CN-) e 42 (CNO-) de qualquer isocianato ou amida, referente ao tratamento realizado nas fibras de celulose. Infelizmente, a erucamida foi detectada na amostra de controle (celulose não graftizada) e na amostra Run3, provavelmente devido à contaminação da embalagem plástica, qual as fibras celulósicas foram acondicionadas. Como a erucamida parece contribuir proporcionalmente menos para o sinal CN- do que para o sinal CNO-, o CN- sozinho foi usado para gerar imagens do isocianato e para comparações de intensidade de pico. Também deve-se observar a presença de $C_2H_2^-$ que está sobrepondo-se ao sinal de CN-, contribuindo com fundo adicional além do CN- da erucamida. Além da erucamida, outros materiais inesperados foram detectados, incluindo um surfactante aniônico, sulfonato de alquil benzeno detectado principalmente na amostra de controle e Irgafos 168 principalmente na amostra da Run3, mas esses últimos contaminantes não devem influenciar os resultados de maneira significativa.

A Figura 47 indica maior concentração geral de Nitrogênio, nas amostras identificadas Run2 e Run4 como as únicas diferenciadas da amostra de controle em um teste de Tukey-Kramer com 90% de confiança nos resultados do SIMS. No geral, a amostra Run2 se destaca por ter consideravelmente mais sinal CN- do que as outras amostras.

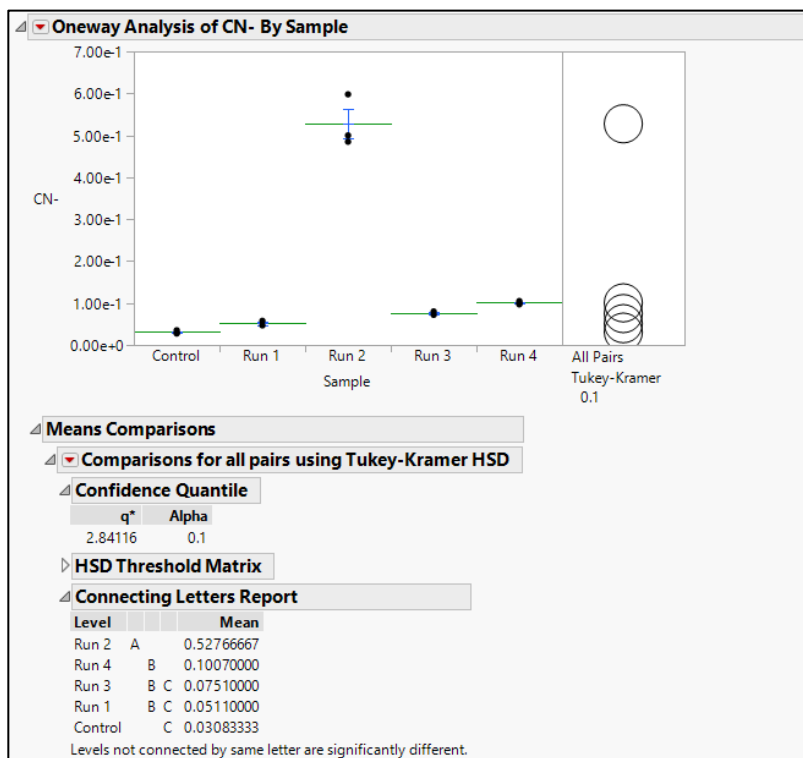


Figura 47 Intensidade do pico CN-; análise estatística Tukey-Kramer.

Como o sinal de fundo parece bastante baixo para as outras amostras, a amostra Run2 é provavelmente a única amostra com evidência clara de que o sinal (CN-) está dando uma indicação justa da distribuição de isocianato nas fibras. A Figura 48 contém imagens representativas de íons para uma região das amostras de controle e amostra Run 2. São fornecidas imagens contendo sinal devido à celulose (soma de vários picos) e uma sobreposição em que o sinal CN- é vermelho e o sinal da celulose é azul. A topografia e a química da superfície têm um grande efeito na aparência das imagens. Portanto, a sobreposição vermelha/azul é fornecida para ajudar a comparar a distribuição do isocianato na celulose. Para a amostra Run2, o roxo uniforme nas fibras pode ser interpretado como indicativo que o isocianato está uniformemente distribuído na celulose, pelo menos na resolução do método (~ 2 μm). Vale notar que não há nenhuma indicação clara de distribuição significativamente não homogênea de isocianato para qualquer uma das amostras.

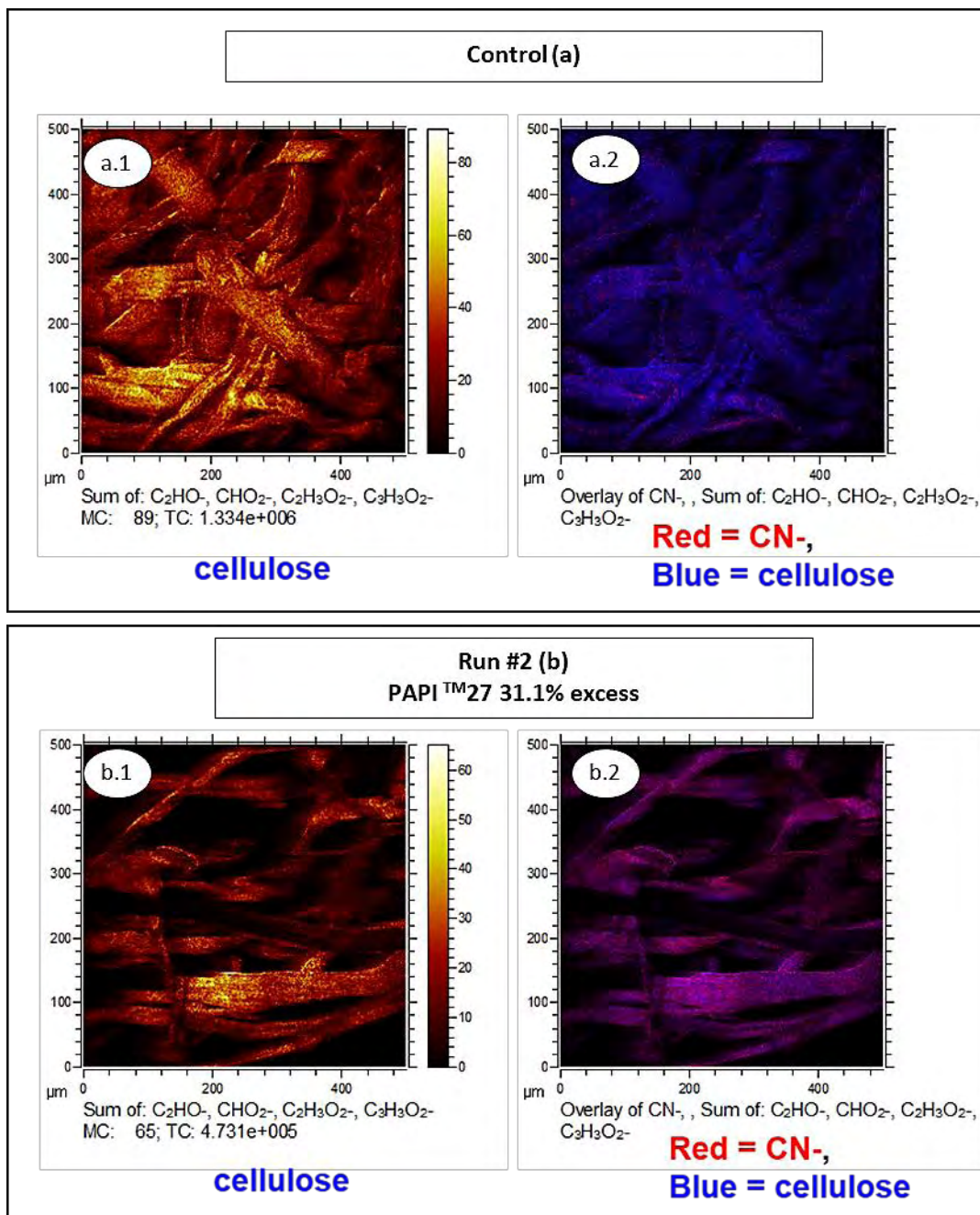


Figura 48 Imagens de íons da celulose controle (a); (a.1) soma dos picos relacionados à celulose; (a.2) sobreposição do sinal CN^- ; Imagens de íons da celulose-PU Run 2 (b); (b.1) soma dos picos relacionados à celulose; (b.2) sobreposição do sinal CN^- .

7.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DOS COMPÓSITOS DE FIBROCIMENTO – ETAPA 1

Nesta seção são apresentados os ensaios mecânicos e físicos realizados nos compósitos cimentícios preparados com as fibras celulose-PU e as fibras de celulose não modificadas.

7.2.1 Ensaio mecânicos

Tabela 13 apresenta os resultados mecânicos extraídos dos ensaios de tração realizados de acordo com a norma RILEM 49TFR. Dados mecânicos como módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) foram extraídos dos gráficos de tensão vs. deformação realizados em 5 corpos de prova, após período de 28 dias de cura e reportados como média.

MOR é a maior tensão atingida durante o ensaio mecânico e está relacionada à resistência da placa. EE é a energia total absorvida durante os testes de tensão vs. deformação, calculada integrando-se a área sob a curva, quanto menor o valor da EE, menor a tenacidade, levando o compósito à falha com menor deformação. LOP é a tensão mais alta em que a curva no diagrama de tensão *versus* deformação é uma linha reta, a partir deste ponto inicia-se o desvio da linearidade no gráfico e também marca o momento em que a primeira fissura aparece no corpo de prova. Finalmente, o MOE está relacionado à rigidez da placa, quanto maior o valor, mais rígido é o composto (CALLISTER, 2012; RILEM, 1994).

Tabela 13 Resultados propriedades mecânicas: MOR, LOP, MOE e EE.

Id.	Tratamento fibra	28 d			
		MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	EE (kJ/m ²)
Celulose controle	N/A	3,69 (± 0,49) A	1,96 (± 0,82) B	3,09 (± 0,88) B	2,16 (± 0,54) A
Run1	MDI PAPI 27 (3% excesso)	2,70 (± 0,76) A	2,19 (± 0,98) B	2,70 (± 0,82) B	0,51 (± 0,20) B
Run2	MDI PAPI 27 (31 % excess)	2,93 (± 0,82) A	2,45 (± 0,63) A	5,75 (± 1,50) A	0,22 (± 0,16) B
Run3	Voramere™ 1443 (10% excesso)	3,68 (± 0,89) A	3,18 (± 0,66) A	5,97 (± 1,08) A	0,49 (± 0,38) B
Run4	Voramere™ 1215 (10% excesso)	3,18 (± 1,06) A	2,46 (± 1,18) A	3,29 (± 1,26) B	0,86 (± 0,31) B

*Níveis não conectados pela mesma letra são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

A adição das fibras de celulose-PU na matriz cimentícia provocaram dois distintos fenômenos, o primeiro relacionado com a matriz cimentícia, qual apresentou aprimoramentos mecânicos, vide resultados de LOP e MOE. Comparando-se as duas formulações preparadas com os mesmos pre-polímeros de PU e diferentes concentrações, Run1 e Run2, observa-se um aumento nos valores de MOE e maiores valores de LOP, comparado com o compósito preparado com fibra controle. Isto sugere algum tipo de interação da fibra celulose-PU, com a matriz cimentícia quando

a fibra é preparada com maiores concentrações do agente PU, o que provoca maior índice de graftização na superfície da celulose. Ensaios de calorimetria isotérmica realizados posteriormente, indicaram uma aumento da reatividade do cimento Portland preparado com fibras celulose-PU e uma discussão esta apresentada na seção 7.5.

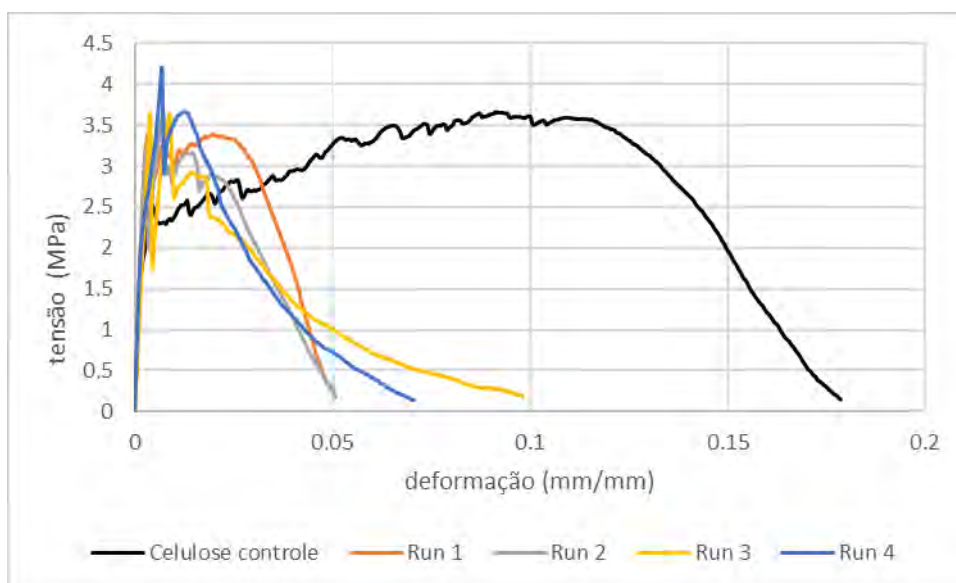


Figura 49 Gráfico de tensão x deformação dos compósitos cimentícios preparados com fibras celulose-PU, amostras Run1, Run2, Run3 e Run4; comparados com compósito preparado com fibra celulose sem modificação (celulose controle).

Figura 50 apresenta uma comparação entre as propriedades MOE e EE. Ao adicionar fibra de celulose não modificada, o MOE reduz e a EE aumenta, sugerindo boa interação entre fibra controle e a matriz cimentícia, nas primeiras idades.

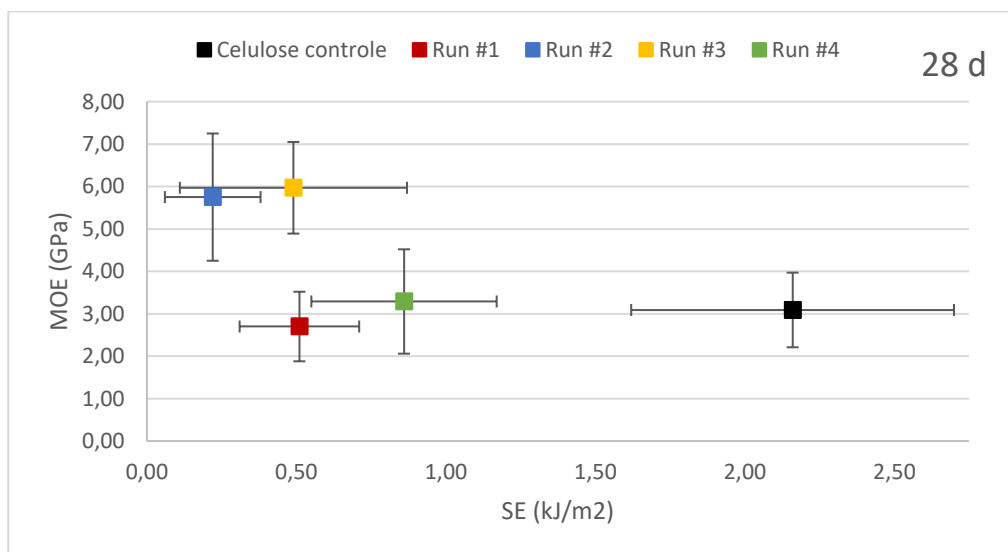


Figura 50 Comparação das propriedades mecânicas MOE vs. EE.

Por outro lado, compósitos preparados com fibras de celulose-PU apresentaram redução dos valores de EE. Esta redução pode estar relacionada com a alta adesão da fibra da matriz, baixa concentração de fibra celulósicas na matriz ou com a redução do caráter hidrofílico da celulose.

A redução do caráter hidrofílico da fibra, diminui a quantidade de hidroxilas disponíveis na superfície da fibra, o que causa uma redução da interação com os hidróxidos formados durante o período de cura do cimento, como o hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado (SCRIVENER et al., 2019). Outra consequência do tratamento esta relacionada com a maior hidrofobicidade aportada pela densa estrutura tridimensional dos pré-polímeros de PU formadas na superfície da fibra (DUTTA, 2018) e como impacto reduzindo a interação fibra/matriz cimentícia.

O MDI polimérico PAPI™ 27 utilizado nas amostras Run1 e Run2, apresenta funcionalidade=3 (3 grupos NCO/molécula), o que induz a uma maior reatividade quando em contato com as hidroxilas presentes na superfície da celulose, reduzindo assim a quantidade de grupos hidroxilas na superfície da fibra e consecutivamente a interação com a matriz cimentícia, veja Figura 51.

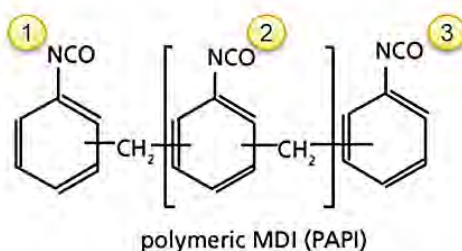


Figura 51 Estrutura MDI polimérico (PAPI™ 27) – destaque nas três funcionalidades -NCO.

Outro aspecto a ser considerado é quanto da rigidez dos pré-polímeros de PU utilizados para o tratamento das fibras de celulose. Os dois pré-polímeros utilizados nesta etapa do estudo, Voramer™ 1413 e Voramer™ 1215 são empregados na produção de placas de PU rígidos, utilizados para o isolamento térmico de refrigeradores ou na construção civil.

Ambos pré-polímeros são produzidos a partir de 2,4 MDI combinados com polióis de baixo peso molecular (MW) e alta funcionalidade (3-8 grupos hidroxilas por molécula), o que promove uma estrutura de reticulação densa (DUTTA, 2018) e ao final poderá aumentar a rigidez da fibra de celulose tratada, impactando nas propriedades mecânicas das placas cimentícias, veja Figura 49.

A Figura 52 apresenta uma ilustração da estrutura da fibra de celulose após tratamento com os pré-polímeros produzidos a partir de polióis de baixo peso molecular (MW) e alta reatividade, como Voramer™ 1413 e Voramer™ 1215, note a densa estrutura polimérica teoricamente formada na superfície da fibra.

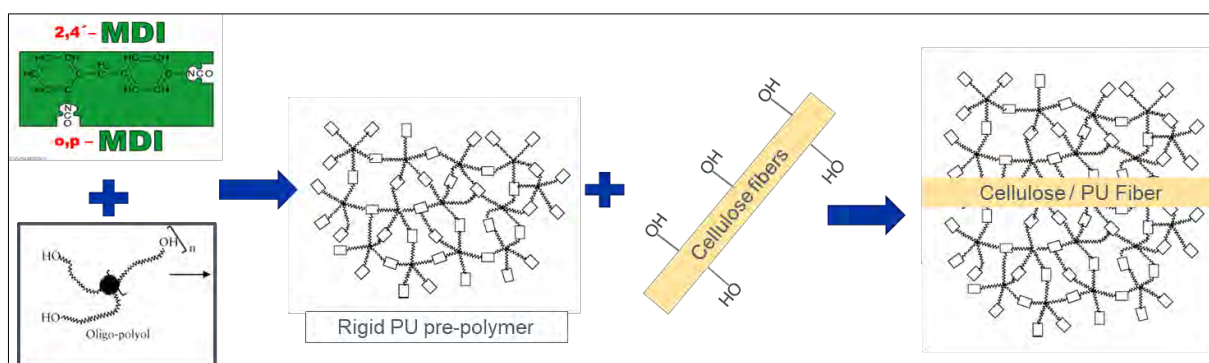


Figura 52 Estrutura ilustrativa da fibra de celulose PU reticulada preparada com 2-4 MDI e polióis com funcionalidade superior (3).

7.2.2 Caracterização física

Tabela 14 apresenta os resultados de absorção de água (%AA), densidade aparente (%DA) e porosidade aparente (%PA), após 28 dias de cura.

Compósitos preparados com as fibras de celulose grafitizadas com PU apresentaram resultados de absorção de água inferiores aos compósitos preparados com a fibra não modificada, cerca de 15% com significância estatística (amostra Run2 vs. celulose controle), sugerindo a eficácia do tratamento. Tonoli et al. (2013a) reporta desempenho similar de redução da absorção de água dos compósitos de fibrocimento preparados com fibras de celulose tratadas com isocianatos alifáticos.

Tabela 14 Resultados de absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA), aos 28 dias.

Id.	Tratamento fibra	AA (%w/w)	DA (g.cm-3)	PA (%v/v)
Celulose controle	n/a	22,48 (± 0,97) a	1,46 (± 0,01) b	33,36 (± 1,46) a
Cel-PU - Run1	PAPI™ 27 (3.1% excesso)	21,84 (± 0,45) ab	1,50 (± 0,04) b	33,27 (± 0,50) a
Cel-PU - Run2	PAPI™ 27 (31.1% excesso)	19,17 (± 0,94) b	1,66 (± 0,05) a	32,75 (± 2,77) a
Cel-PU - Run3	Voramer™ 1413 (10% excesso)	22,18 (± 0,48) ab	1,48 (± 0,06) b	33,56 (± 2,95) a
Cel-PU - Run4	Voramer™ 1215 (10% excesso)	21,04 (± 1,07) ab	1,46 (± 0,06) b	32,45 (± 3,06) a

*Níveis não conectados pela mesma letra são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

A Figura 53 apresenta uma comparação entre densidade aparente (DA) vs. absorção de água (AA). Ao produzir compósitos de fibrocimento com fibras de celulose grafitizadas com grupos PU, a absorção de água foi reduzida ~12%, e a densidade aparente apresentou um suscito aumento, especialmente na amostra Run2, qual o excesso de MDI PAPI™ 27 foi de 31%, aumentando assim a presença de grupos PU na superfície da fibra.

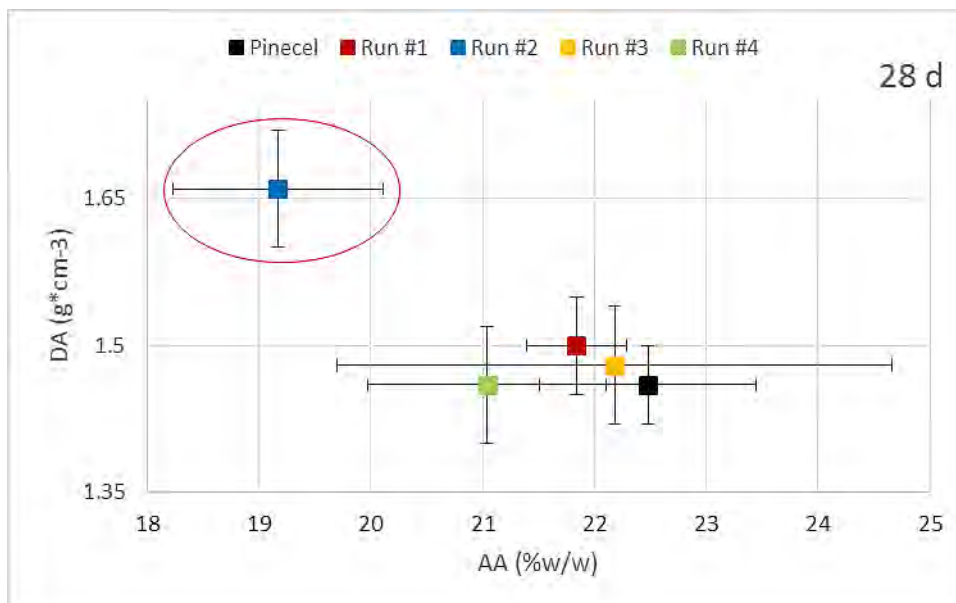


Figura 53 Comparativo das propriedades físicas: absorção de água (AA) e densidade aparente (DA).

Os resultados de porosidade aparente (PA) apresentados pelas formulações estudadas são estatisticamente equivalentes de acordo com o teste Tukey ($p < 0,05$). Portanto, a redução da absorção de água do compósito de fibrocimento atingida pela amostra Run2 pode ser inferida a redução do caráter hidrofílico das fibras de celulose devido ao recobrimento dos grupos hidroxilas presentes na superfície da fibra pelos pré-polímero de poliuretano.

7.3 DISCUSSÃO SOBRE OS PRIMEIROS ENSAIOS REALIZADOS COM AS FIBRAS CELULOSE-PU EM FIBROCIMENTO – ETAPA 1

A modificação da superfície das fibras de celulose com os pre-polímeros de poliuretano permitiu atingir o objetivo da redução da absorção de água dos compósitos de fibrocimento preparados em laboratório em aproximadamente 15% ($p < 0,05$) comparados com o compósito preparado com fibras de celulose não modificadas. Ensaio preliminares no compósito indicam que a matriz foi aprimorada devido a incorporação das fibras celulose-PU, vide os resultado de LOP e MOE, quais foram impactados pela modificação química das fibras da celulose.

Entretanto, os resultados da EE apresentaram quedas significativas, maior que 80%, comparado com as fibras de celulose sem tratamento. A queda dos valores da EE pode estar relacionado com três fatores, alta adesão da fibra da matriz com baixo

pull-out, baixa concentração de fibra na matriz ou efeitos negativos da graftização na dispersão da fibra na matriz, impactado pela redução do caráter hidrofílico da celulose.

Uma nova etapa de desenvolvimento das fibras de celulose-PU foi executada para endereçar os problemas mecânicos encontrados na aplicação final, mantendo a redução do caráter hidrofílico atingido nesta primeira avaliação. Assim, foram realizados ajustes na formulação dos pré-polímeros de PU, para o tratamento das fibras de celulose, denominado Etapa 2.

Nesta nova etapa, utilizaram-se polióis lineares de baixa funcionalidade (2 grupos hidroxilas por molécula) de maior peso molecular e o 4,4-MDI para o preparo dos pré-polímeros de PU, mesma tecnologia empregada nas espumas flexíveis de poliuretano (FAŁTYNOWICZ et al., 2022; IONESCU, 2005). O detalhamento do preparo dos novos pré-polímeros de PU, como condições de reação, tempo de mistura e outros aspectos de processo não serão abordados na tese por questões de sigilo industrial.

A Figura 54 apresenta uma ilustração hipotética da fibra de celulose PU preparada com pré-polímero de PU flexível, note a estrutura polimérica de menor densidade graftizada na superfície da celulose. Com esta nova estrutura de menor densidade, tem-se como principal objetivo reduzir os impactos negativos no desempenho mecânico do compósito e manter o aprimoramento do desempenho físico, atingido na primeira etapa de avaliação, relacionado com a redução do caráter hidrofílico da fibra de celulose.

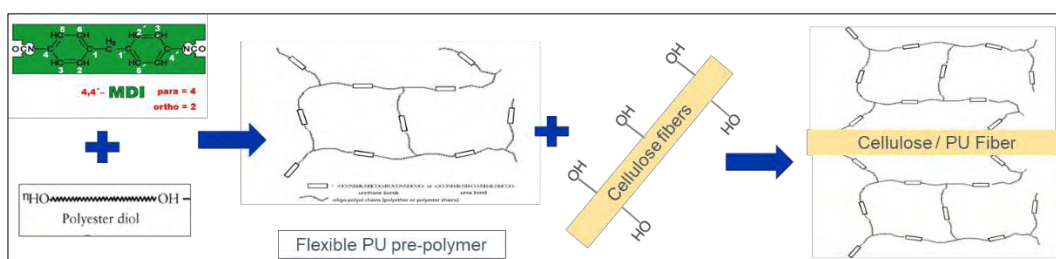


Figura 54 Estrutura hipotética de fibra de celulose-PU preparada com 4-4 MDI e polióis dióis com funcionalidade (2).

Adicionalmente, uma maior quantidade de fibras graftizadas foram produzidas para um aprofundamento no estudo da caracterização das fibras celulose-PU, a fim de entender as consequências da graftização em propriedades importantes do processo produtivo do compósito de fibrocimento, como dispersão em água, drenabilidade da

água, as alterações no caráter hidrofílico da fibra e possíveis impactos no mecanismo de floculação da pasta cimentícia.

Outros aspectos investigados foram referentes as consequências no tratamento de graftização realizado na fibra de celulose em compósitos de fibrocimento, como ensaios de imersão e secagem, avaliações da zona de interface fibra/matriz, ensaios de envelhecimento acelerado, ensaios de retenção da pasta cimentícia entre outros, resultados apresentados no item 7.4 ao 7.8. Da mesma forma, foi realizada uma avaliação do uso das fibras celulósicas graftizadas em argamassas cimentícias, em formulações similares às utilizadas no revestimento de fachadas dos edifícios, resultados estão apresentado no item 7.9.

7.4 ETAPA 2: AJUSTE DA COMPOSIÇÃO DOS PRÉ-POLÍMEROS DE PU E FORMULAÇÃO DO FIBROCIMENTO PARA APRIMORAMENTO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A fim de reduzir os impactos negativos no desempenho mecânico dos compósitos preparados com as fibras graftizadas, realizou-se ajuste na composição dos pré-polímeros de PU para o preparo das novas fibras de celulose-PU. Além disso, foi proposto um aumento no teor de fibras de celulose na pasta cimentícia de 5% para 8%, objetivando-se o aprimoramento do desempenho mecânico final do compósito.

Dois pré-polímeros de PU experimentais foram preparados para posterior graftização das fibras de celulose. O pré-polímero EXP 2000, à base de 4,4 MDI, poliéter-poliol de cura por umidade com peso molecular entre 1000-2000 g/mol e o pré-polímero EXP 8000, à base de 4,4-MDI, poliéter poliol de maior peso molecular entre 2.000-3.000 g/mol. A Tabela 15 abaixo apresenta as propriedades físicas dos dois materiais experimentais.

Tabela 15 Teor de NCO e viscosidade dos pré-polímeros experimentais EXP 2000 e EXP 8000.

Propriedade	unidade	Exp 2000	Exp 8000	Método
NCO	%	10	10	ASTM D5155
Viscosidade @25degC	cP	2.069	3.343	ASTM S4287

As fibras de celulose foram preparadas de acordo com o procedimento desenvolvido na primeira etapa do projeto e descrito no item 6.2. A Tabela 16 apresenta as dosagens utilizadas no preparo das novas fibras de celulose-PU,

denominadas como Run7, preparadas com o pré-polímero EXP 8000 e amostra Run8, preparadas com o pré-polímero de menor viscosidade EXP 2000.

Tabela 16 Protótipos das fibras de celulose-PU, preparadas com pré-polímeros EXP8000 (maior viscosidade) e EXP2000 (menor viscosidade).

Material	Viscosidade pré-polímero cP @ 25°C	eq. gram e (%NCO)	Run7 (EXP 8000) 10% excesso		Run8 (EXP 2000) 10% excesso	
			teórico (g)	real (g)	teórico (g)	real (g)
Cellulose	-	18,5 mmol OH/100 g (10,4 mgKOH/g)	25	25	25	25
EXP 8000	3.343	10 (%)	1,95	2,15	-	-
EXP 2000	2.069	10 (%)	-	-	1,95	2,15
[NCO]/[OH] excesso (%)	-	-	10,4		10,4	

7.4.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) realizado fibras celulose-PU, amostras Run7 e Run8

A Figura 55 apresenta os espectros de micro-IR da amostra de celulose-PU Run8 (perfil espectral laranja), posicionado abaixo no gráfico, em comparação com o pré-polímero de poliuretano EXP 2000 (perfil espectral cinza, acima). A banda em 1789 cm^{-1} é atribuída à deformação de alongamento da ligação C=O, relacionada ao grupo carbamato presente no poliuretano, formado na superfície da fibra de celulose, veja gráfico laranja. O sinal espectral encontrado na banda intensiva na região de ~2300 cm^{-1} apresentada no gráfico do pré-polímero EXP 2000 é atribuída ao NCO, esta banda não foi observada na amostra de celulose-PU, Run8 espectral laranja, o que reforça a eficácia na remoção do excesso de pré-polímero não reagido com as hidroxilas presentes na superfície da fibra de celulose.

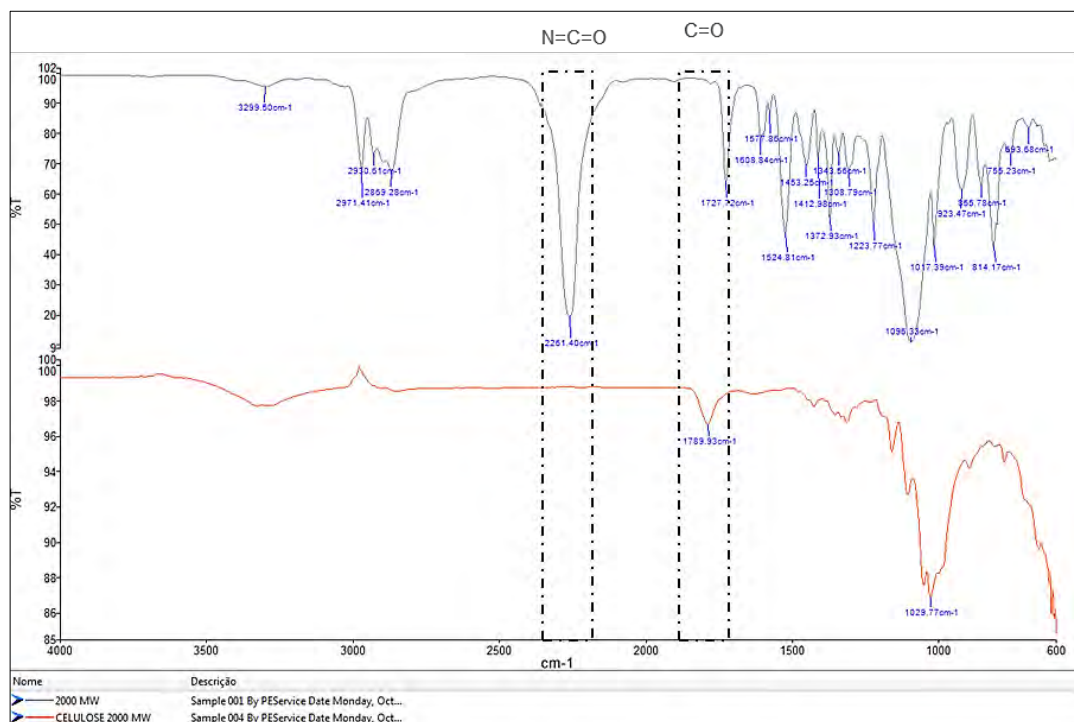


Figura 55 Espectral de IR da celulose-PU Run8 modificada com EXP2000 (laranja) e do pré-polímero EXP 2000 (azul).

A Figura 56 apresenta os espectros micro-IR do pré-polímero EXP 8000 (perfil espectral azul) e da celulose-PU amostra Run7, a fibra de celulose preparada com o pré-polímero experimental EXP 8000 (perfil espectral rosa). A banda de baixa intensidade em 1793 cm^{-1} é atribuído à deformação por alongamento da ligação C=O presente no grupo carbamato, confirmando que a reação foi realizada na superfície da fibra de celulose. O procedimento de limpeza realizado nas fibras de celulose com cloreto de metileno (2x) mostrou-se eficaz, devido à ausência de sinais na região de $2200\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$, atribuídos ao NCO.

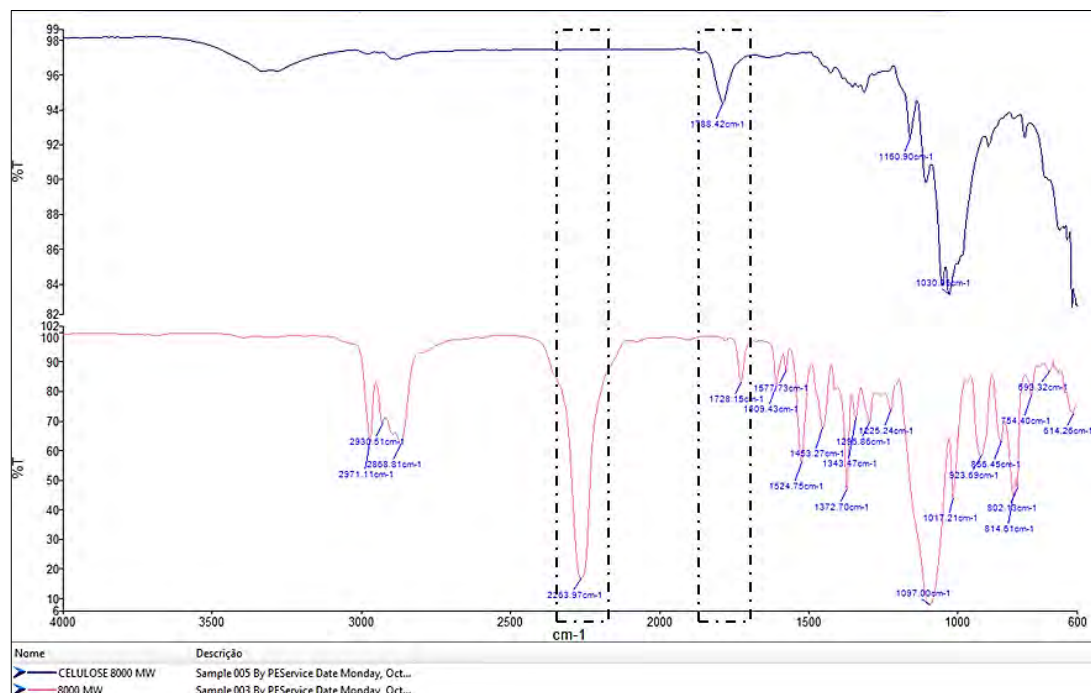


Figura 56 Espectral de IR da celulose-PU Run7 modificada com EXP 8000 (azul) e do pré-polímero EXP 8000 (rosa).

7.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A Tabela 17 apresenta os percentuais atômicos de N, C e O encontrados na superfície das fibras de celulose-PU. Ao reagir as fibras de celulose com pré-polímeros de PU, notou-se um aumento da concentração dos átomos de carbono na superfície da fibra. Maior quantidade de carbono foi detectada na fibra de celulose PU preparada com polioliol de maior peso molecular, amostra Run7, 69,6% vs. 67,3% encontrado na amostra Run8, preparada com pré-polímero EXP2000.

A concentração de Nitrogênio foi maior na fibra celulose-PU preparada com pré-polímero de menor viscosidade, EXP 2000, provavelmente devido à facilidade de acesso aos grupos hidroxila presentes na superfície e, portanto, maior disponibilidade para reação.

Tabela 17 %N, %C e %O identificados na superfície das fibras de celulose modificadas com pré-polímero experimental EXP8000 (Run7) e EXP2000 (Run8), comparados com fibra de celulose sem modificação.

Elemento	%atômico		
	Fibra celulose	Run 7 (EXP 8000)	Run 8 (EXP 2000)
C	57% (± 2.4)	69.6% (± 0.9)	67.3% (± 3.4)
O	43% (± 2.1)	29.5% (± 1.1)	31.4% (± 3.3)
N	-	0.9% (± 1.1)	1.3% (± 0.4)

O protótipo da fibra celulose-PU Run8 apresentou maior índice de grafitação de grupos PU, confirmado através da concentração do átomo de N encontrado na superfície da fibra. Por este motivo, esta fibra foi selecionada para um aprofundamento do estudo de caracterização, além dos ensaios adicionais realizados em aplicações de fibrocimento e argamassas de revestimento. Assim, nas próximas seções para melhor entendimento do leitor, a identificação do protótipo celulose-PU Run8, foi simplificada para celulose-PU.

7.4.3 Dispersão das fibras de celulose controle e funcionalizadas com pré-polímeros de PU

Tabela 18 apresenta os resultados de dispersão das fibras celulósicas controle (não tratada) e funcionalizadas com grupos PU (celulose-PU). Conforme observado, as fibras de celulose-PU apresentaram resultados inferiores (65% classe 1) de dispersão quando comparadas as fibras controle com dispersão de 95% classe 1.

Tabela 18 Classes de dispersão de celulose (controle) em comparação com fibras de celulose-PU.

Amostra	Classe 1*	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Celulose (controle)	95	5	0	0
Cellulose-PU	65	15	10	10

*Classe 1 representa o melhor e classe 4 o pior resultado.

As fibras celulósicas submetidas ao tratamento de grafitação com pré-polímeros de PU apresentaram resultados entre classes 2 e 3 com 15 e 10% respectivamente, enquanto a celulose não tratada (controle) apresentou cerca de 5% de fibras classificadas como 2 e nada nas classes 3 e 4. Este é um efeito adverso

causado pela modificação química, pois a superfície da fibra torna-se mais hidrofóbica, reduzindo sua dispersão em água, veja Figura 57.

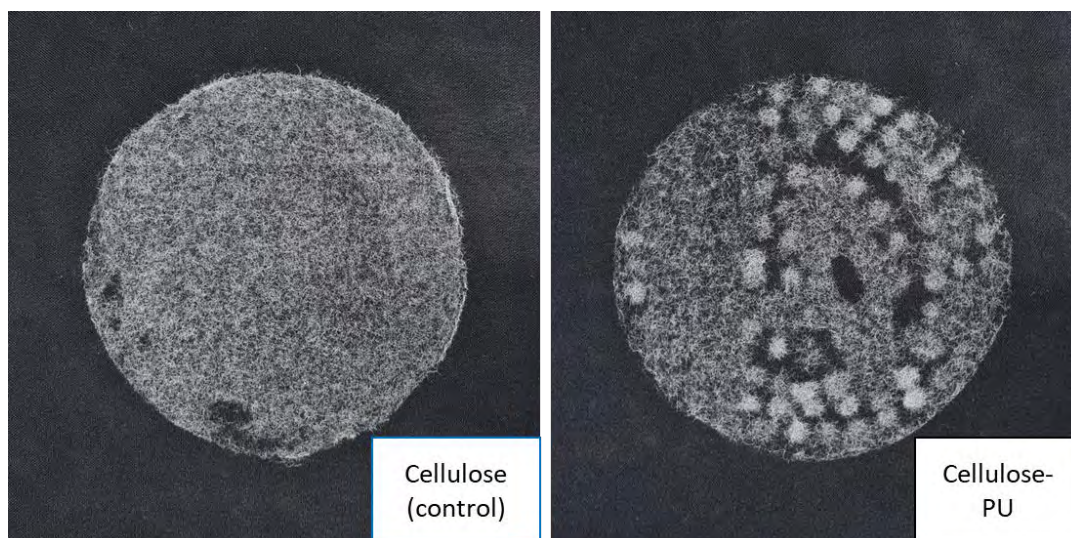


Figura 57 Resultado da dispersão de fibras celulósicas em água alcalina (pH 11): fibra controle e fibra funcionalizada com pré-polímeros de PU.

7.4.4 Drenabilidade de pastas celulósicas – Canadian standard freeness

Figura 58 mostra os resultados de drenabilidade apresentados pelas fibras não modificadas (controle) e fibras de celulose-PU, submetidas à reação de graftização, identificadas como celulose-PU. Fibras de celulose não modificadas apresentaram resistência à drenabilidade (13%) inferior, comparada com a fibra de celulose-PU.

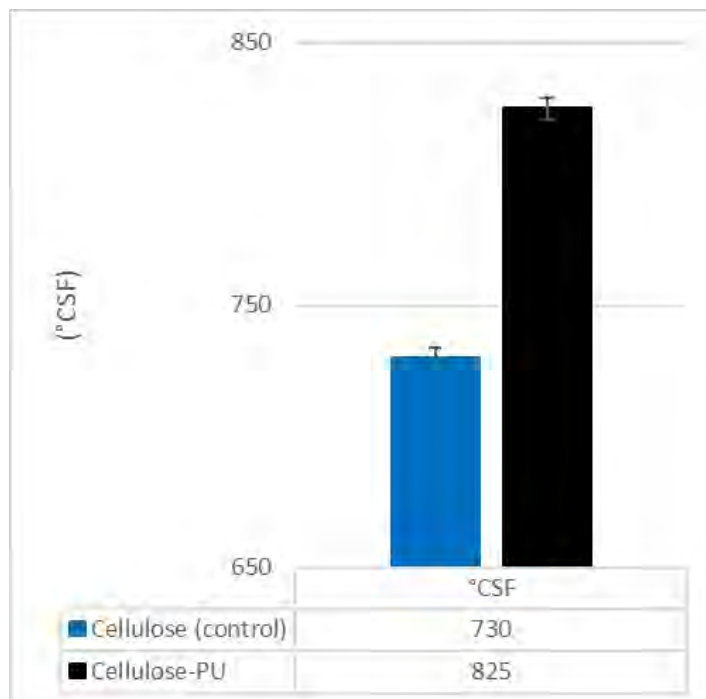


Figura 58 Resultados de drenabilidade (°CSF) celulose controle (não modificada) e celulose grafitizadas com pré-polímeros de PU (celulose-PU).

Dado que a mesma polpa, sem qualquer tratamento de físico e.g. refino, foi utilizada neste experimento, não se espera interferências nos resultados devido aos aspectos físicos da fibra, como comprimento ou diâmetro. Assim, a funcionalização PU inserida na superfície da fibra é o principal fator que influencia na drenabilidade, pois modifica a interação das fibras celulósicas com a água, diminuindo sua afinidade, e assim expulsando a água da polpa celulósica com maior facilidade durante a execução do ensaio (MORAIS et al., 2019).

7.4.5 Estudo do caráter hidrofílico das fibras celulose modificadas com grupos PU através da cromatografia gasosa inversa (IGS)

O comportamento de sorção, ambos fenômenos absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente, de solventes polares foi determinado por cromatografia gasosa inversa (IGC) na superfície de fibra de celulose não tratada (controle) e fibras de celulose funcionalizadas com pré-polímeros de PU por reação com pré-polímeros de poliuretano.

A Figura 59 apresenta os resultados de IGC utilizando o solvente 3-metil-1-butanol (polar) como composto sonda, o que indica que a deposição dos pré-

polímeros de PU sobre a superfície da fibra de celulose leva a uma diminuição significativa na afinidade de substâncias com baixo valor de $\log p$, conforme apresentado na Figura 60 (resultados de K_d). Altos valores de K_d indicam que uma grande quantidade da sonda está sorvida no material. Em contraste, as entalpias de sorção calculadas para as fibras de celuloses não tratadas, sugerem afinidade significativa de 3-metil-1-butanol (solvente polar) (BAHNERS et al., 2018).

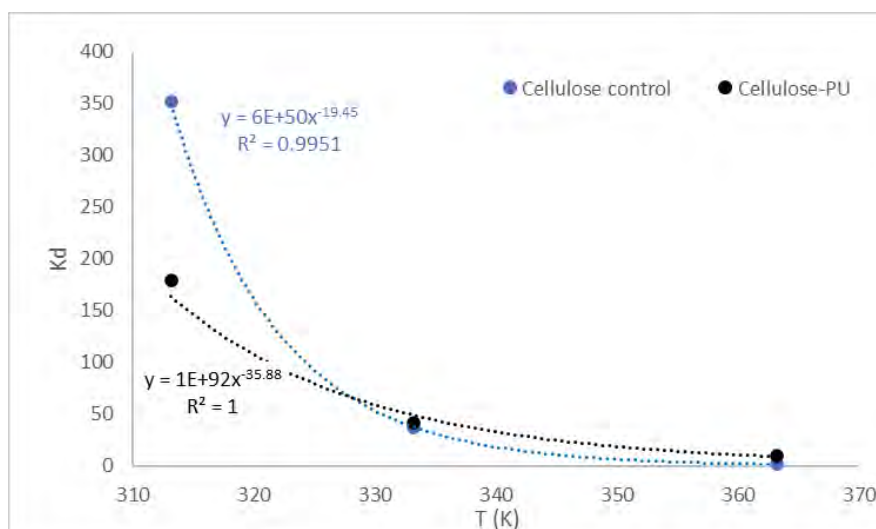


Figura 59 Determinação de K_d com 3-metil-1-butanol como analito sonda em condições de diluição infinita na fase gasosa. A: Celulose controle; B: Celulose-PU.

A Tabela 19 apresenta os resultados da entalpia de sorção (ΔH_s) calculados dentro da faixa de temperatura de 313,15 K a 363,15 K. A Figura 60 representa a determinação gráfica de ΔH_s para ambos os materiais utilizando o 3-metil-1-butanol como analito de sonda. A inclinação da regressão linear é usada para sua determinação. Quanto maior a inclinação, mais negativo será o ΔH_s ; ΔH_s mais negativo indica uma interação mais forte entre a sonda e o material (LENFANT et al., 2002), as fibras de celulose não tratadas apresentaram ΔH_s de -103,5, enquanto na celulose-PU o ΔH_s é significativamente maior, -57,5 kJ/mol.

Maiores valores de K_d indicam que uma grande quantidade da sonda é sorvida no material, em comparação com as fibras celulose controle, os valores de ΔH_s diminuíram para a celulose funcionalizada com PU, portanto, a hidrofiliicidade também diminuiu. A diminuição da hidrofiliicidade é melhor observada em temperatura mais baixa, 313,15 K / 40 °C.

Tabela 19 Resultados de K_d em diferentes temperaturas e entalpia.

Cellulose controle				Cellulose-PU			
T (°C)	T (K)	K_d	ΔH_s (kJ/mol)	T (°C)	T (K)	K_d	ΔH_s (kJ/mol)
40	313,15	352	-103,5	40	313,15	179	-57,5
60	333,15	37		60	333,15	42	
90	363,15	2		90	363,15	10	

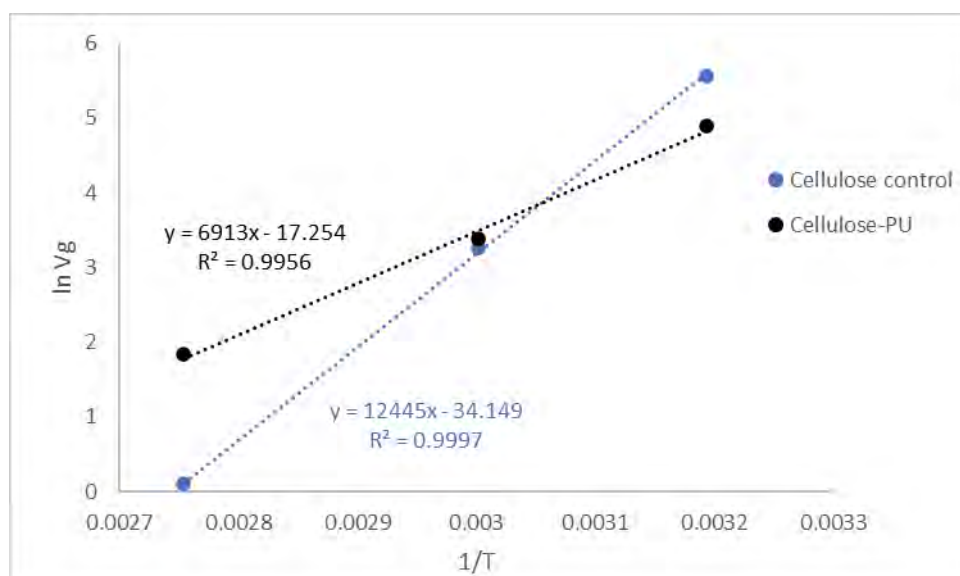


Figura 60 Determinação da entalpia de sorção com 3-metil-1-butanol como analito sonda em condições de diluição infinita na fase gasosa. A: Celulose controle; B: Celulose-PU.

7.5 IMPACTO NA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PELAS FIBRAS CELULOSE GRAFTIZADAS COM PRÉ-POLÍMEROS DE PU (CALORIMETRIA)

A Figura 61 apresenta os fluxos de calor de hidratação e os calores cumulativos da pasta de cimento puro (vermelho), cimento modificado com fibras celulose-PU (preto) e cimento modificado com fibras de celulose não modificadas (azul); A relação água/cimento foi fixada para as três amostras 0,42. A taxa de liberação de calor é representada como linhas contínuas e o calor cumulativo como linhas tracejadas.

O pico de fluxo de calor da pasta cimentícia sem adição de fibras foi atingido em ~9,7 h e liberou 2,49 mW/g de calor. A pasta cimentícia preparada com fibras de celulose apresentou seu pico de calor em 11,4 h, retardando-o em aproximadamente 18% e fornecendo a liberação de energia de aproximadamente 2,15 mW /g.

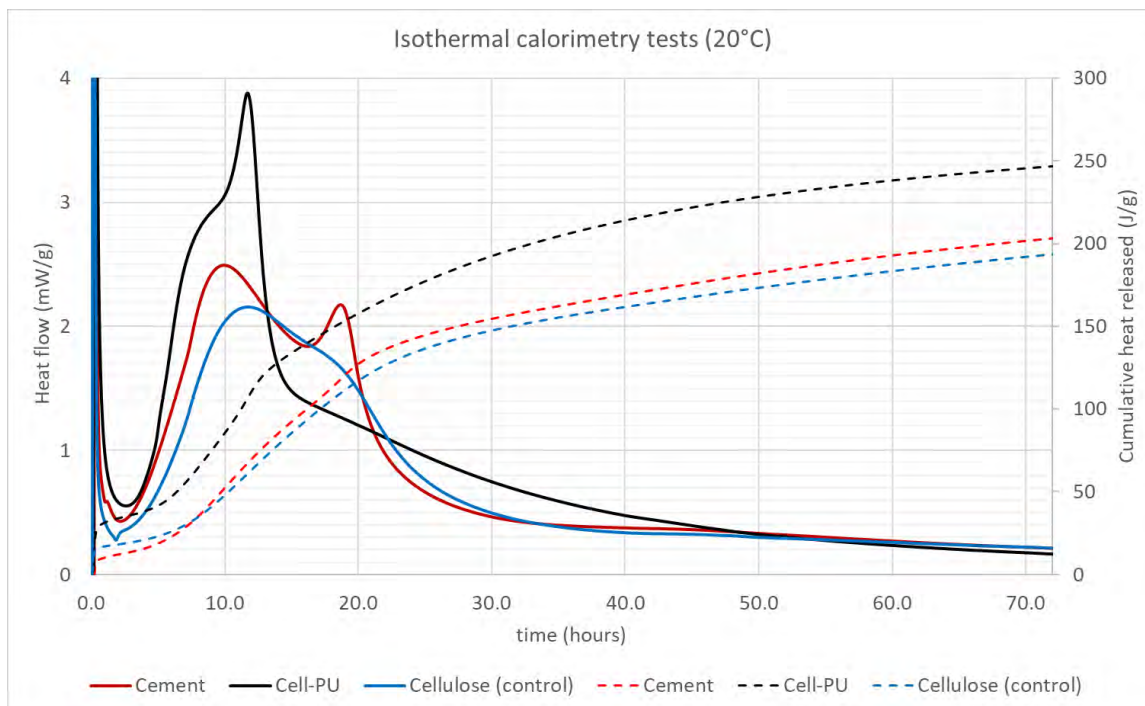


Figura 61 Curvas de fluxo de calor representado por linhas contínuas e calor cumulativo pelas linhas pontilhadas. Pasta cimentícia preparada sem adição de fibras celulósicas (vermelho); pasta preparadas com fibras de celulose não modificadas (azul) e pastas cimentícias preparadas com celulose-PU (azul).

As fibras naturais são comumente compostas por celulose, hemicelulose e lignina (BEZERRA et al., 2006; POLETTO; ORNAGHI JR; ZATTERA, 2015; SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012). A celulose é um polímero semicristalino, polissacarídeo formado pelas repetições do monômero de glicose (β -glicose) (BRINCHI et al., 2013; JAKOB et al., 2022).

Nos materiais à base de cimento, os poros contêm uma solução alcalina composta por vários íons em diferentes concentrações. Quando embebida em um ambiente alcalino, a celulose reage e gera ácido glicólico e lático. Esses compostos retardam a hidratação do cimento pela formação de sais nas superfícies dos produtos de hidratação por meio da reação com os íons hidróxido, produto da hidratação do cimento. Além disso, a reação da glicose com íons metálicos como Al^{3+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} gera complexos metálicos orgânicos insolúveis na superfície do cimento que retardam a reação de hidratação do cimento devido à menor formação de portlandita (GRÉE; YU; BROUWERS, 2017; YANG; MONTGOMERY, 1996).

Outro aspecto é quanto a absorção da água pela fibra de celulose. Em recente estudo publicado foi investigado a cura de compósitos cimentícios preparados com diferentes fibras naturais como fibras de abacá, cânhamo e juta a 0,5% em relação ao

peso do cimento e água de amassamento adicionada nos teores 2,91, 2,13 e 2,71%, respectivamente; notou-se um atraso nas reações de hidratação do cimento atribuído à alta absorção de umidade da fibra natural como a principal causa do retardo na pega do cimento, pois menor quantidade de água estava disponível para as reações de hidratação (CHOI, 2022).

Neste estudo, a pasta cimentícia preparada com fibra de celulose-PU não atrasou o tempo de pega do cimento, atingindo o pico em ~11,56 h e aumentou a quantidade de energia, fluxo de calor 3,84 mW/g vs. 2,49 mW/g alcançado pela pasta cimentícia sem fibras, um aumento de 54%.

Uma hipótese é os grupos poliuretanos graftizados na celulose protegem a superfície da fibra da degradação alcalina e posteriores reações com íons metálicos, deixando-os livres para precipitação dos hidratos. Além disso, a menor absorção de água pelas fibras, devido à redução do caráter hidrofílico da fibras, deixam mais água livre para reagir com o cimento, em ambos os casos, promovendo as reações de hidratação.

Trabalhos anteriores relatam comportamento semelhante ao adicionar compostos de PU em compósitos cimentícios, promovendo a hidratação do cimento (TANG et al., 2017); o oposto do encontrado ao adicionar alguns tipos de polímeros e.g. estireno-acrílatos em compostos cimentícios (LU et al., 2016). Os polímeros de estireno-butadieno (BAUEREGER; PERELLO; PLANK, 2015) ou EVA (BETIOLI et al., 2012) geralmente atrasam o período de indução e diminuem significativamente o fluxo de calor máximo. O retardo do cimento está relacionado ao sequestro dos íons cálcio da solução pelos grupos carboxílicos presentes no polímero após a saponificação ou os di-ácidos acabam por atrasar o pico exotérmico do cimento, mesmo mecanismo inferido pelo uso de polímeros poliácidos acrílicos. No entanto, estudos do impacto e uso das fibras graftizadas na hidratação do cimento são necessários para compreender completamente o mecanismo de hidratação.

7.6 RETENÇÃO DE SÓLIDOS E FLOCULAÇÃO: FIBROCIMENTO

A Tabela 20 apresenta os resultados da retenção de sólidos retido na peneira, volume de água, sólidos decantado e volume de sólidos coletados no funil de decantação. Na ausência de polímero flocculante, a retenção de sólidos apresentada pela fibra celulose-PU é de apenas 26%, enquanto a fibra não graftizada, apresentou

uma retenção de 77%, este comportamento pode ser inferido pela redução do caráter hidrofílico da fibra. Entretanto, ao adicionar 80 ppm do polímero floculante, ambas celuloses apresentaram a retenção de aproximadamente 99%, ou seja, a modificação proposta não interfere no mecanismo de floculação e retenção de sólidos.

Tabela 20 Resultados da retenção de sólidos, volume de água, volume de sólidos e massa do sólido.

Tipo celulose	Teor fibra (%)	dosagem polímero (ppm)	Volume água (mL)	Volume sólidos (mL)	Massa do sólido decantado (g)	Retenção dos sólidos (%)
			após 5 min			
Controle	3,5	0	650	130	50,9	54,76%
Controle	3,5	80	530	1,5	0,80	99,29%
Controle	3,5	160	540	0,5	0,23	99,80%
Controle	5,75	0	650	80	32,24	71,38%
Controle	5,75	80	640	1	0,52	99,54%
Controle	5,75	160	660	0,1	0,03	99,97%
Controle	8	0	680	60	25,91	76,97%
Controle	8	80	690	3	1,10	99,02%
Controle	8	160	700	0,4	0,26	99,77%
Celulose-PU	3,5	0	725	360	91,86	18,35%
Celulose-PU	3,5	80	440	11	3,73	96,68%
Celulose-PU	3,5	160	510	6	2,50	97,78%
Celulose-PU	5,75	0	760	340	88,73	21,13%
Celulose-PU	5,75	80	530	9,5	3,12	97,23%
Celulose-PU	5,75	160	590	4	1,50	98,67%
Celulose-PU	8	0	800	330	83,23	26,02%
Celulose-PU	8	80	660	4,5	1,65	98,53%
Celulose-PU	8	160	700	0,2	0,23	99,80%

A Figura 62 apresenta os valores-p, ou nível de significância do modelo estatístico elaborado pelo software JMP Pro™ 17; quanto menor o valor-p, maior a importância do fator nas respostas obtidas através dos experimentos realizados (OBERMILLER, 2010). O fator mais importante na criação do modelo da retenção de sólidos é a dosagem de polímero floculante, com um valor-p <0,001, realçando a importância do ajuste deste aditivo no processo produtivo do fibrocimento, para garantir uma boa retenção de sólidos. O segundo fator mais importante é a dosagem de fibra celulósica, independente do tipo de fibra utilizada, com valor-p de 0,0032. A interação fibra celulósica e polímero é o terceiro fator mais relevante, com valor-p de 0,013. O tipo de fibra, interação do teor de fibra e quantidade de polímero e interação do tipo de fibra

e dosagem de fibra tem impacto insignificante ou não estatisticamente significativo nas respostas estudadas.

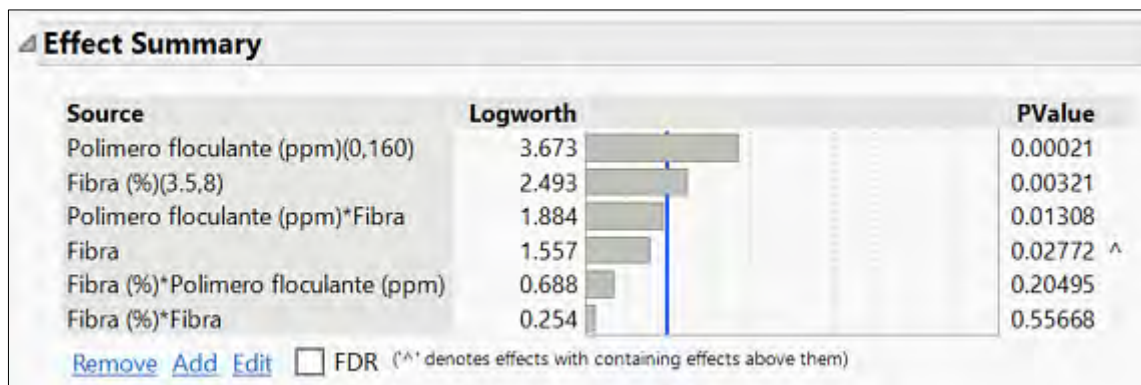


Figura 62 Valores-p do modelo estatístico calculado para a retenção de sólidos através do software JMP Pro™ 17.

A Figura 63 apresenta o gráfico do modelo de predição para cada uma das propriedades estudadas. As respostas retenção de sólidos, volume e massa de sólidos decantado apresenta comportamento semelhante, no qual, o teor de polímero floculante tem maior importância. A resposta volume de água é a propriedade mais impactada pelo teor de fibra, quanto mais fibra incorporada na pasta cimentícia, maior será a quantidade de água coletada no funil decantação, especialmente no caso da fibra celulose-PU, devido ao seu caráter hidrofílico reduzido.

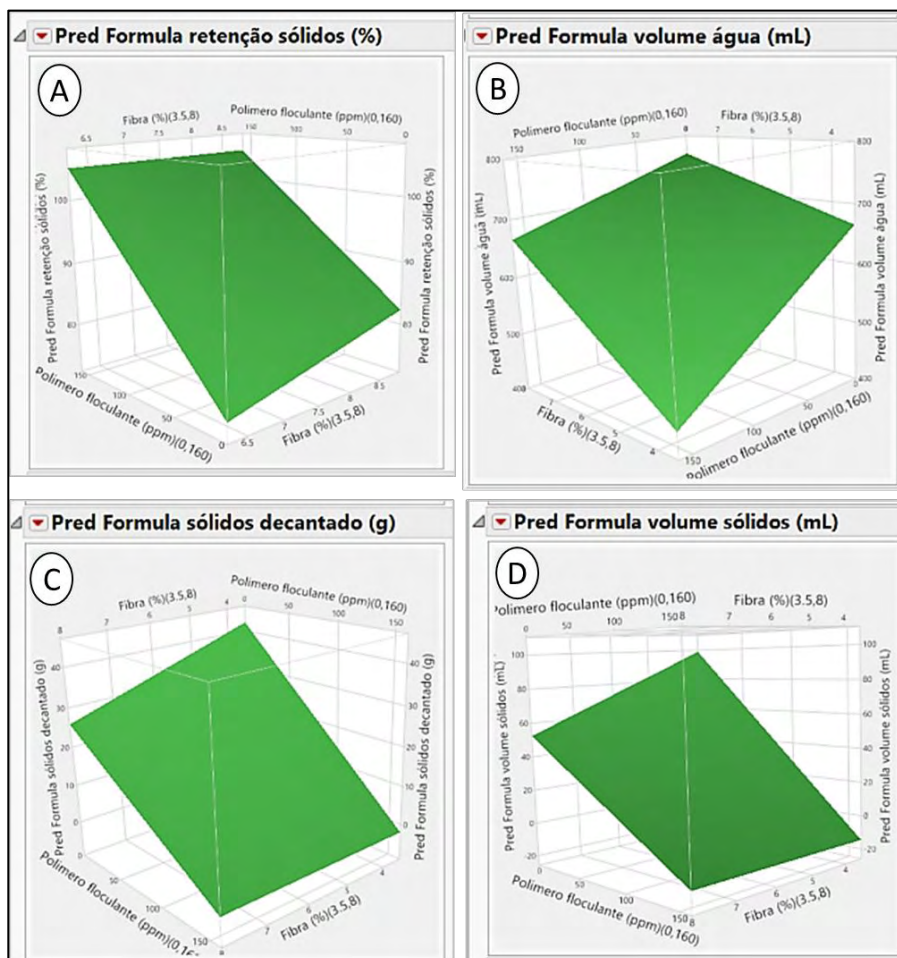


Figura 63 Modelo de predição criado no software JMP Pro™ 17 em função das variáveis contínuas teor de fibra e teor de polímero floculante. A. Retenção de sólidos; B Volume de água; C Sólidos decantado e D Volume de sólidos em função do modelo de predição.

Com o auxílio do modelo matemático desenvolvido, pôde-se prever o comportamento pasta cimentícia referente à retenção de sólidos, drenabilidade e consecutivamente seu desempenho no processo produtivo, através da variação dos teores de polímero floculante (poliacrilamida) e fibras de celulose utilizados na formulação do fibrocimento.

7.7 RESULTADOS DA MOLDAGEM PLACAS FIBROCIMENTO – ETAPA 2

As placas cimentícias foram preparadas conforme procedimento descrito no item 6.5. Primeiro realizou-se o preparo da pasta cimentícia através da dispersão dos componentes da formulação em água, seguido da extração do excesso de água por sucção e prensagem para a conformação dos corpos de provas. Nesta etapa, realizou-se um incremento no teor de celulose na pasta cimentícia, veja Tabela 21.

Tabela 21 Fórmulas do fibrocimento preparadas em laboratório – Etapa 2.

Form.	cimento		calcário		celulose (seca)	
	tipo	%	tipo	%	tipo	%
Controle	CPV	70	CaCO ₃	22	Pinecel	8
Celulose-PU	CPV	70	CaCO ₃	22	Run8	8

7.7.1 Dados da moldagem: retenção de água

Tabela 22 apresenta os resultados de retenção de água coletados individualmente (por placa) durante a moldagem. Menor retenção de água foi apresentada pelas fibras celulose-PU, antes e após a prensagem, uma redução de aproximadamente 26% antes da prensagem e cerca de 17% menos água retida pela placa recém moldada após a prensagem. Esta característica é devido ao redução caráter hidrofílico da fibra, o que diminui a interação do compósito recém moldado com a água, expelindo-a com mais facilidade; Este comportamento foi comprovado pelos resultados de drenabilidade da celulose em água alcalina, apresentado na seção 7.4.4.

Tabela 22 Dados de retenção de água dos compósitos fibrocimento coletados antes e após prensagem.

id.	#placa	antes da prensagem	depois da prensagem	Tempo sucção (seg)
		Relação de água / cimento	Relação de água / cimento	
Controle	1	0,43	0,32	40
	2	0,47	0,32	37
	3	0,48	0,33	33
	4	0,43	0,32	35
	5	0,41	0,32	37
Celulose PU	1	0,35	0,29	35
	2	0,31	0,27	39
	3	0,35	0,27	38
	4	0,32	0,24	36
	5	0,32	0,27	37

Do ponto de vista do processo produtivo, este comportamento pode ser benéfico, pois maior drenabilidade de água significa menos peso da lastra verde formada na máquina, o que é importante para o processo de produção tipo flow-on, pois neste tipo

de máquina são produzidos placas de até 1” (2,5 cm) espessura e menor peso pode significar menos chance da lastra recém formada cair da máquina.

Menor retenção de água também é favorável para outros processo produtivos com como o tipo Hatschek. Neste caso, o ganho esta na homegeneidade da lastra verde, pois maior drenabilidade permite redução no vácuo aplicado durante o processo produtivo. Este vácuo faz com que haja uma segregação dos finos na manta recém depositada no feltro, e ao final maior concentração de finos é encontrada na superfície de contato entre lastra/feltro e maior concentração de fibras na parte superior. Assim, essa heterogeneidade é negativa para estabilidade de qualidade do processo produtivo. Enfim, são possíveis benefícios que precisam ser validados em futuros estudos.

7.8 FIBROCIMENTO - PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS NA CONDIÇÃO INICIAL E APÓS ENVELHECIMENTO ACELERADO – ETAPA 2

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas e físicas realizados em placas de fibrocimento preparadas com fibras de celulose controle e graftizadas com pre-polímeros de PU, quais permitiram uma análise quantitativa e comparação de desempenho das fibras com e sem o tratamento proposto.

7.8.1 Propriedades mecânicas: Ensaio de tração na flexão

Comparação das curvas médias de tensão vs. deformação obtidas durante os ensaios mecânicos podem ser encontradas na Figura 64. Como pode ser visto, os compósitos preparados com fibras celulose-PU apresentaram menor deformação, comparado com o compósito preparado com a fibra de celulose sem tratamento (controle), na condição inicial, 8 dias após moldagem. Após os ciclos de envelhecimento acelerado, ambos compósitos apresentaram desempenho similar, baixa deformação e alta tensão.

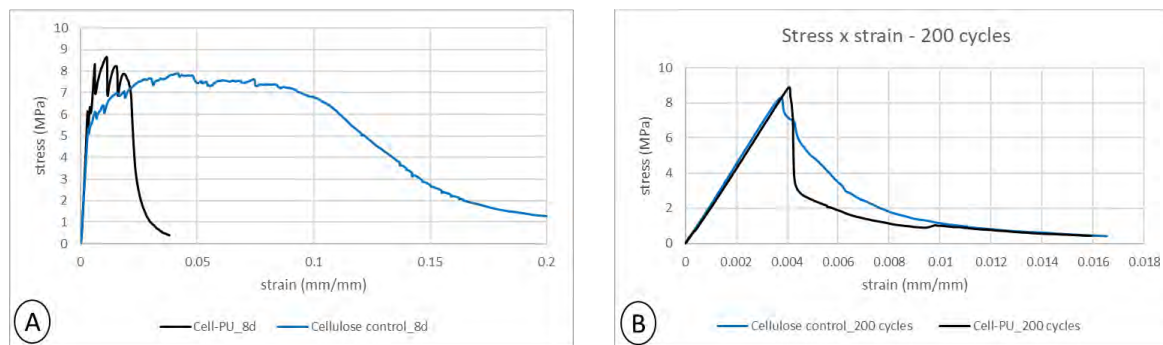


Figura 64 Curvas tensão vs. deformação específica. **A.** Resultados dos ensaios na condição inicial, após 8 d de cura térmica; **B.** Resultados obtidos no ensaios após 200 ciclos de imersão e secagem.

Resultados de MOR, LOP, MOE e EE estão apresentados na Figura 65. A graftização dos grupos PU na fibra de celulose, melhoraram a matriz cimentícia, apresentando maiores resultados do LOP e MOE. Os resultados de LOP apresentados pelo compósito preparado com a fibra celulose-PU foram aproximadamente 10% maiores nas condições inicial e após ciclos de imersão e secagem, o que sugere uma melhora na matriz cimentícia. Os resultados do MOE apresentados pelo compósito preparado com fibra celulose-PU, foi cerca de 28% maior na condição inicial e 21% maior na condição após envelhecimento acelerado, com significância estatística, comparado com fibras de celulose controle. A melhora no desempenho da matriz cimentícia, pode estar associado ao maior pico de calor observado nas curvas de calor de hidratação, realizado nas pastas cimentícias preparadas com as fibras celulose-PU e controle, o que promove as reações de hidratação do cimento como discutido na seção 7.5 e/ou com a maior densificação da matriz, devido ao maior desague provocado pela fibra celulose PU, veja resultados de densidade aparente na Tabela 23 .

Os resultados do MOR indicam a carga máxima suportada pelos compósitos durante os ensaios de tração na flexão. Compósito preparado com fibra controle apresentou um valor de 8,02 MPa na condição de cura inicial e uma queda de 11% após os ensaios de envelhecimento acelerado. Por outro lado, compósitos preparados com fibra celulose-PU, apresentaram um aumento de 14%, comparados com os resultados na condição inicial e após ensaios de imersão e secagem. Este comportamento indica que o tratamento de graftização realizado na fibra celulósica protegeu a fibra da hidrólise alcalina, pois é esperado uma queda nos valores do MOR após os ensaios de envelhecimento acelerado (FILHO; SILVA; TOLEDO FILHO, 2013;

ŠAVIJA; LUKOVIĆ, 2016). A preservação dos compósitos preparados com fibras de celulose pode ser atribuída ao menor caráter hidrofílico, confirmada pelos ensaios de cromatografia inversa (IGS) realizados nas fibras, proporcionado pelos grupos hidrofóbicos PU presentes na superfície da fibra de celulose, o que reduz a absorção da água alcalina e evita esse tipo de degradação.

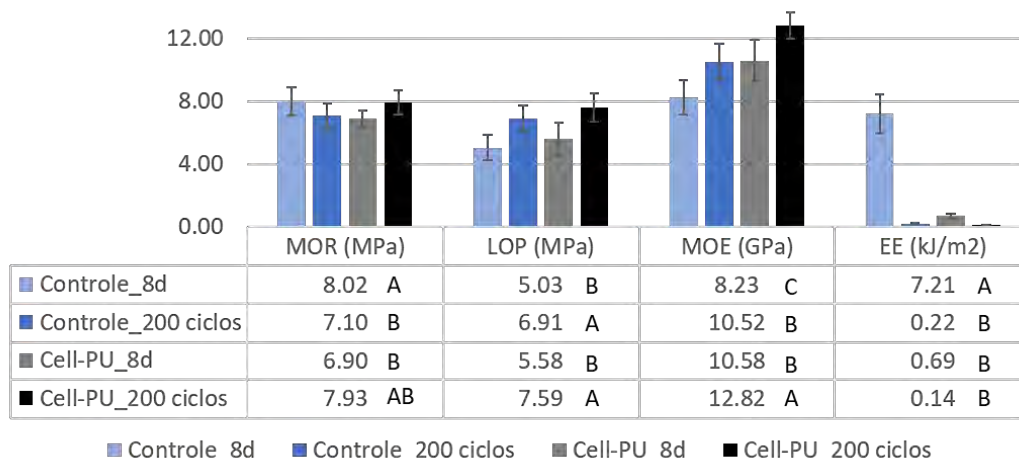


Figura 65 Propriedades mecânicas: MOR, LOP, EE e MOE.

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

O efeito negativo do tratamento de graftização realizado nas fibras de celulose está relacionado à redução da tenacidade dos compósitos preparados com a fibra de celulose PU. Os resultados de EE apresentados na condição inicial são muito baixos (0,22 MPa), comparados com os compósitos preparados com a celulose controle (7,21 MPa). Este comportamento pode estar relacionado com a redução da dispersão da fibra celulose-PU em água, o que promove uma distribuição menos homogênea na matriz, assim, reforçando inadequadamente o compósito cimentício e como consequência a redução da tenacidade e o aumento da rigidez da placa, indesejado pelos produtores de compósitos de fibrocimento.

Após o envelhecimento acelerado é esperado a redução dos valores da EE (BALLESTEROS et al., 2019). Neste estudo a redução dos valores de EE foi de aproximadamente 97% apresentada pelos compósito preparados com a fibra celulose (controle) e 80% pelo compósito preparado com a fibra de celulose-PU. Este fenômeno se deve ao contínuo processo de hidratação do cimento à medida que espaços vazios e poros são preenchidos pelos produtos da hidratação, quais se depositam ao redor das fibras, modificando sua interface, levando a um material mais

rígido. Vale ressaltar que o reforço mecânico não é a principal atribuição da fibra celulósica e, para esse propósito em produtos fibrocimento curado ao ar, fios sintéticos são incorporados na formulação (MEJIA et al., 2016).

7.8.2 Propriedades físicas (ASTM C 9481-81)

Tabela 23 apresenta os valores médios e desvio padrão das propriedades físicas, absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA), obtidos nos compósitos após a cura térmica de 8 dias e os 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

Tabela 23 Caracterização física dos compósitos preparados com fibra celulose (controle) e fibra cellulose-PU: AA, DA e PA.

Sample id.	AA (%w/w)	DA (g.cm-3)	PA (%v/v)
Controle_8 d	20,88 (± 0,26) A	1,55 (± 0,01) B	32,51 (± 0,29) A
Controle_200 ciclos	19,69 (± 0,26) B	1,58 (± 0,01) B	31,23 (± 0,29) B
Cell-PU_8 d	19,29 (± 0,29) B	1,69 (± 0,01) A	33,11 ± (0,35) A
Cell-PU_200 ciclos	17,78 (± 0,26) C	1,73 (± 0,01) A	31,22 (± 0,29) B

Obs. Grupos não conectados pela mesma letra são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Quando o cimento é misturado à água, ocorrem reações químicas que resultam na formação de produtos de hidratação; as duas fases de silicato C_3S e C_2S formam géis de silicato de cálcio hidratado C-S-H (50-60%) e cristais de hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ (20-25%) como produtos de hidratação, além da etringita, resíduos menores de cimento em sua forma anidra e resíduos de água na pasta fresca, quais preenchem os espaços vazios. O gel C-S-H é amorfo e coloidal, contém poros de alguns nanômetros de tamanho, chamados de poros de gel é o principal componente da pasta de cimento. É o responsável pela resistência e microestrutura da pasta cimentícia. Depois que o grão de cimento é totalmente hidratado, o volume do gel C-S-H requer 60% mais espaço que o volume original do grão de cimento não hidratado e essa expansão se move para os poros capilares, diminuindo a porosidade do composito (ALIGIZAKI, 2006; CORREIA et al., 2017).

À medida que a hidratação prossegue, a quantidade e a distribuição dos poros capilares e de gel mudam consideravelmente. O volume dos poros capilares é reduzido pois são preenchidos com produtos de hidratação como o C-S-H, portlandita

(Ca(OH)₂), etringita, monossulfoaluminato, etc. O volume dos poros de gel aumenta à medida que mais gel é formado. Portanto, há uma redução significativa na porosidade total (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Neste estudo, os ensaios de envelhecimento acelerado realizados nos compósitos de fibrocimento impactaram significativamente a absorção de água (AA) e a porosidade aparente (PA), assim como observado em trabalhos anteriores (CORREIA et al., 2014). AA apresentada pelos compósitos de fibrocimento preparados com a fibra celulose controle foi reduzida em 5,6% após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado, e para compósitos preparados com fibra cellulose-PU, a redução foi de 7,8%, com diferença estatística comparando as condições inicial e envelhecida. Ao comparar os resultados apresentados pelos compósitos preparados com diferentes fibras na condição inicial, notou-se uma redução de aproximadamente 10% nos valores de AA ao utilizar a fibra celulose-PU, devido à redução do caráter hidrofílico ocasionado pelo tratamento de graftização.

Os valores de PA foram reduzidos após os ensaios de imersão e secagem, para compósitos preparados com fibra celulose controle e fibra cellulose-PU em 3,9% e 5,7% respectivamente, em ambos os casos com diferenças estatísticas. A redução da PA é atribuída ao maior desague provocado pela fibras tratadas.

A maior vantagem pelo uso da fibra celulose graftizada com pré-polímeros de PU, do ponto de vista das propriedades físicas, esta relacionado com redução da absorção de água do compósito aos 8 dias, apresentando valores com significância estatística comparado com compósitos preparados com fibra controle após os ciclos de imersão e secagem, comprovando que a hidroflicidade reduzida da fibra pôde reduzir a AA do compósito em idades precoces.

7.8.3 Estabilidade dimensional: retração e perda de massa

A Figura 66 apresenta a variação de massa (%) produzida pelas placas de fibrocimento preparadas com fibras de celulose não modificada (controle), e fibra de celulose que foi submetida ao tratamento de graftização com pré-polímeros de PU (Cell-PU), submetidos à primeira secagem após 8 dias de cura térmica. A variação de massa do compósito de fibrocimento preparado com fibras de celulose-PU é menor quando comparado com o fibrocimento preparado com fibras controle. Este fato pode estar associado à menor AA apresentada pelas placas de fibrocimento preparadas

com fibra celulose-PU, pois uma menor quantidade de água é admitida nos corpos de prova na condição inicial (90% saturado), portanto, menos água estará disponível para deixar os corpos de prova durante a secagem à 50% de umidade relativa.

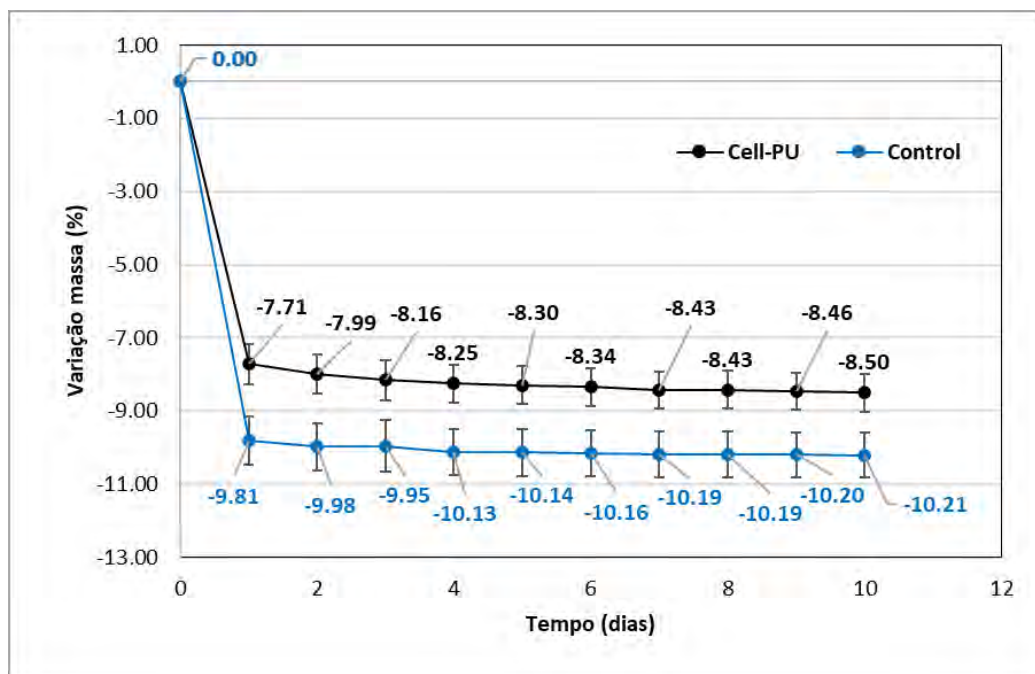


Figura 66 Variação de massa: compósitos preparados com fibra celulose controle (azul) e fibras grafitizadas com pré-polímeros de PU (preto).

A variação de comprimento (mm/m) de compósitos de fibrocimento preparados com fibras não modificadas (controle) e fibras de celulose submetidas ao tratamento de grafitização de PU (celulose-PU) estão apresentados na Figura 67. Os valores de comprimento de ambos os corpos de prova de fibrocimento diminuíram em relação à condição inicial (90% de saturação de vapor d'água).

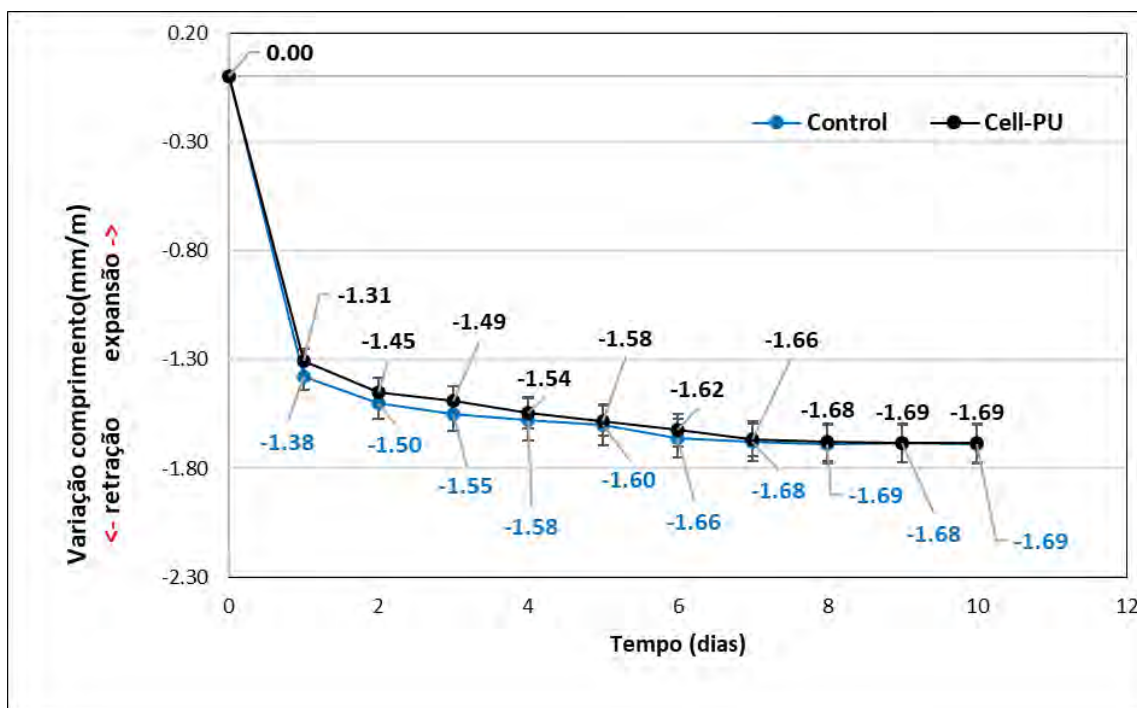


Figura 67 Variação de comprimento: compósitos preparados com fibra celulose controle (azul) e fibras grafitadas com pré-polímeros de PU (preto).

Compósitos de fibrocimento preparados com fibras celulose-PU apresentaram retração ligeiramente menor, em torno de 5% nos primeiros dias, após este período o comportamento de retração apresentado foi similar em ambos compósitos, independente do tipo de fibra utilizado na preparação, apesar da menor variação de massa. Este fato pode estar associado ao pior trabalho fibra/matriz provocado pela incapacidade de reforço mecânico da fibra celulósica grafitada, devido ao recobrimento dos grupos hidroxilas e menor interação fibra/matriz cimentícia (RAABE et al., 2022).

7.8.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A Figura 68 apresenta imagens eletrônicas retroespalhadas de compósitos de fibrocimento polido preparados com fibras de celulose não modificadas (controle) e celulose grafitadas com grupos PU na superfície (celulose-PU), no estágio inicial 28 d e após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

A imagem de contraste do MEV (elétrons retroespalhados) fornece variação de composição elementar. A eficiência de produção de elétrons retroespalhados é

proporcional ao número atômico médio do material da amostra, o que resulta em maior contraste da imagem em função da composição. A cor brilhante corresponde ao maior número atômico médio. As imagens dos cortes transversais das amostras de fibrocimento mostram um claro contraste entre as fibras de celulose e a resina epóxi que aparecem escuras, enquanto o material inorgânico é representado por áreas cinzas e brilhantes. Imagens da visão geral de baixa ampliação mostram teor de fibra significativamente maior para o controle em comparação com a amostra de fibrocimento preparada com fibras celulose-PU, confirmando pior dispersão da fibra na matriz cimentícia.

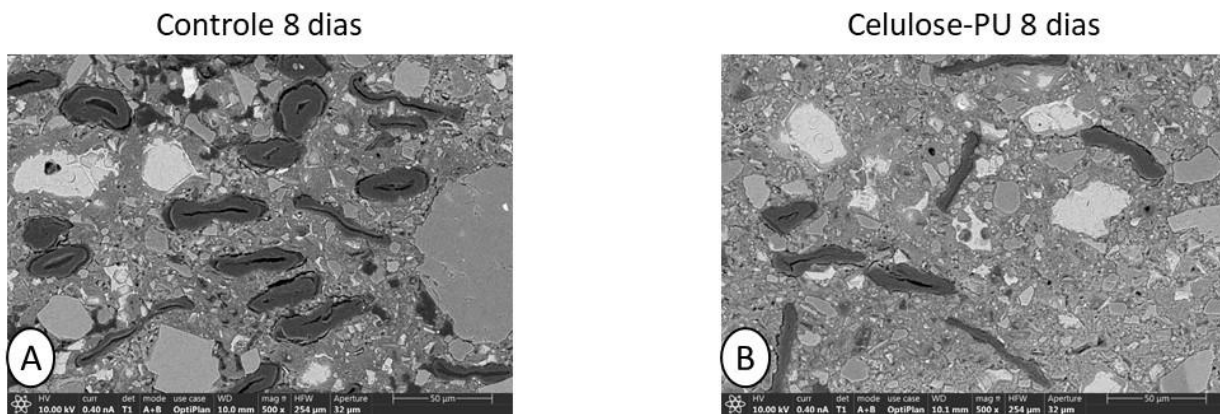


Figura 68 Imagens de magnitude 50 microns; A. Compósito preparado com celulose sem tratamento (controle); B. Compósito preparado com celulose-PU.

A Figura 69 B, apresenta a imagem das amostras de fibrocimento preparadas com fibras celulose sem tratamento superficial (controle) após os 200 ciclos de imersão e secagem. Imagens de maior ampliação revelam que a resina epóxi (áreas mais escuras nas imagens MEV) preencheu todos os vazios entre a matriz cimentícia e as fibras de celulose. A amostra controle após 200 ciclos apresenta maiores vazios (delaminação) em comparação com o compósito preparado com as fibras controle, realizadas aos 28 d de cura, devido ao intumescimento e retração provocado pelos ciclos de imersão e secagem.

Por outro lado, os corpos de prova de fibrocimento preparados com a celulose-PU, parecem mais aderidos à matriz cimentícia, apresentando uma densa fase de transição de interface fibra/matriz, o que contribui para a durabilidade da fibra, interrompendo a degradação da celulose conforme proposto por Mohr et al. (MOHR; NANKO; KURTIS, 2005). Pequenas fissuras visíveis nas fibras controle, após 200

ciclos do envelhecimento indica a degradação da fibra de celulose, como consequência do estresse provocado pelo ciclos de umidade e secagem. Ambas as amostras de fibrocimento preparadas com as fibras celulose-PU aos 28 d e após 200 ciclos, apresentaram boa integridade da interface fibra/matriz cimentícia.

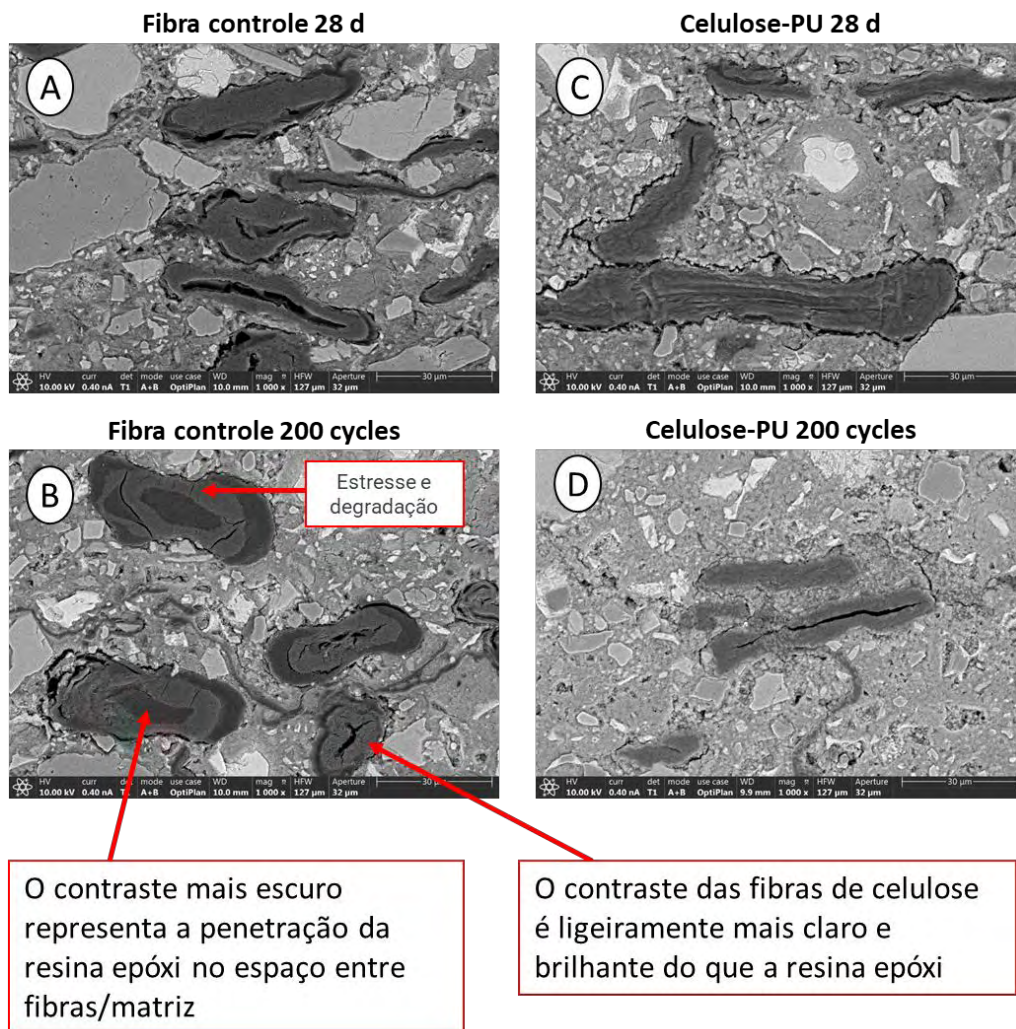


Figura 69 A. Compósitos de fibrocimento preparados com fibras controle aos 28 d; B. Compósitos de fibrocimento preparados com fibra controle após 200 ciclos de envelhecimento; C. Compósitos de fibrocimento preparados com fibras celulose-PU aos 28 d; D. Compósitos de fibrocimento preparados com fibra celulose-PU após os 200 ciclos de envelhecimento.

As Figuras 70 e 71 apresentam os mapas elementares, compostos pelos elementos cálcio (Ca) e oxigênio (O) quais demonstraram claramente o descolamento das fibras celulósicas sem tratamento (controle) da matriz cimentícia, por outro lado a

interface as fibras celulose-PU apresentaram uma interface de transição fibra/matriz é preservada e densa. A mineralização da fibra não foi observada nas amostras.

Fibras controle 200 ciclos

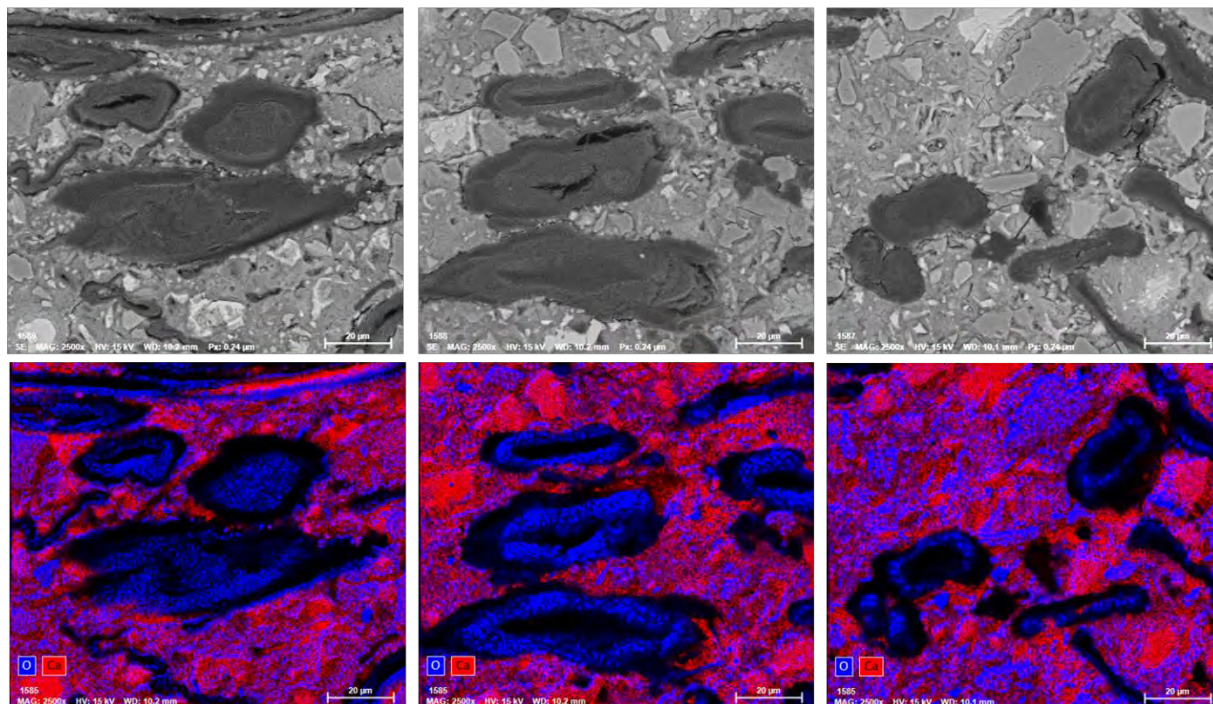


Figura 70 Imagens de elétrons retroespalhados realizados mapa atômico (figura inferiores) de cálcio (vermelho), oxigênio (azul), dos compósitos com superfície polida; fibrocimento preparado com fibras controle após 200 ciclos de imersão e secagem.

Um mapa de elementos mostra uma distribuição espacial de concentração dos elementos químicos. O gradiente de cor em uma imagem representa a concentração do elemento, assim, onde um mapa apresenta um aumento na intensidade de uma determinada cor está relacionado com um aumento no volume desse elemento. Assim, pôde-se notar uma alteração na zona de transição da matriz cimentícia nos compósitos de fibrocimento que não receberam o tratamento PU através do espaço entre fibras de celulose, quais possuem alta concentração de oxigênio (azul), e matriz cimentícia com alta concentração de cálcio (vermelho); este espaço entre fibra e matriz, foi ocasionado pelos ensaios de imersão e secagem, qual promove o intumescimento quando úmido e retração ou detumescência, quando seco o que após consecutivos ciclos provoca o descolamento da matriz, conforme inferido por Tonoli et al. (2016).

A Figura 71 apresenta imagens de elétrons retroespalhado e mapa atômico realizado na superfície de compósitos cimentícios preparados com fibras celulose-PU.

Neste caso, contrariamente aos compósitos preparados com fibras celulose controle (sem tratamento), notou-se uma zona de interface entre fibra/matriz mais densa e coesa, na qual a fibra de celulose permaneceu aderida a matriz após os ciclos de envelhecimento acelerado, o que pode contribuir para a durabilidade do compósito.

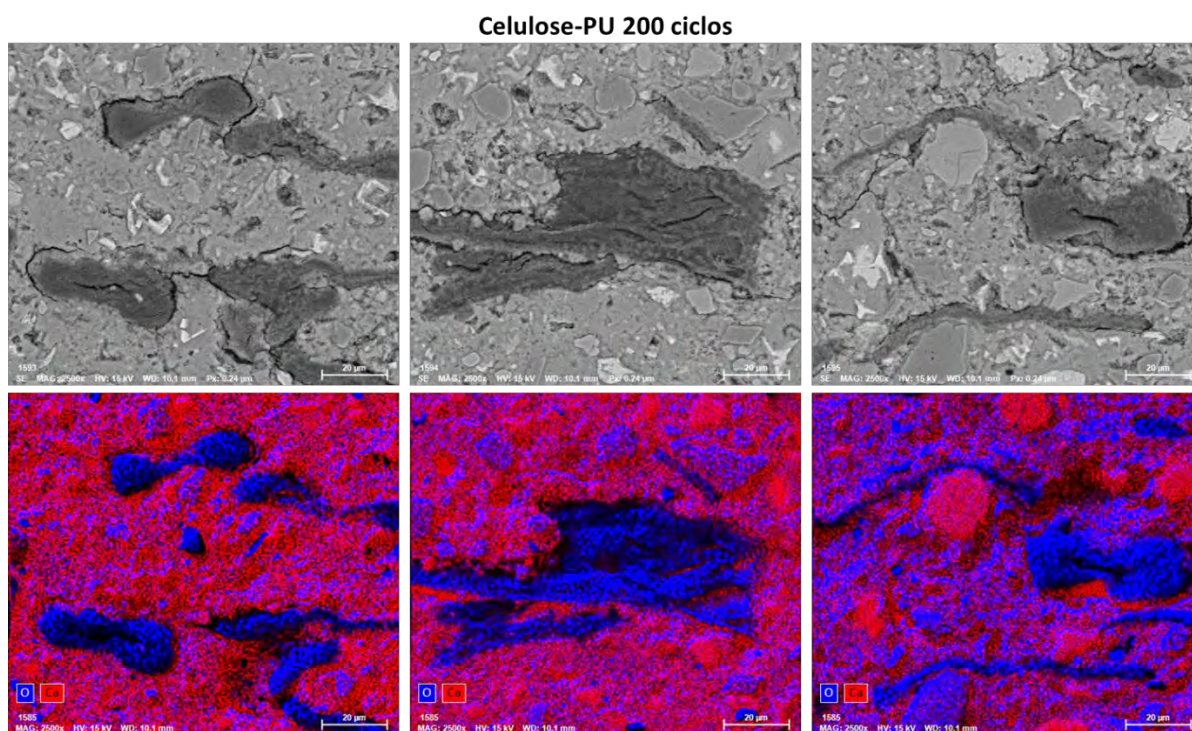


Figura 71 Imagens de elétrons retroespalhados realizados mapa atômico (figura inferiores) de cálcio (vermelho), oxigênio (azul), dos compósitos com superfície polida; fibrocimento preparado com fibras controle após 200 ciclos de imersão e secagem.

7.9 RESULTADOS ESTUDO ARGAMASSA CIMENTÍCIA MODIFICADA COM FIBRAS

7.9.1 Estado à fresco: resultados dos ensaios de densidade e espalhamento

A consistência das argamassas cimentícias no estado à fresco desempenha um papel importante na trabalhabilidade do material, relacionado com a facilidade de mistura e aplicação, nivelamento da superfície e nas propriedades do estado endurecido, como a resistência à compressão (SABBATINI, 1984). A trabalhabilidade é um conjunto de várias propriedades como consistência, plasticidade e coesão (PANARESE WC; KOSMATKA; RANDALL, 1991). Dado que a plasticidade e a coesão são propriedades difíceis de mensurar, a consistência é frequentemente utilizada como medida de trabalhabilidade. A relação água-cimento das argamassas determina

a consistência e garante que água estará disponível para as reações de hidratação do cimento Portland e consecutivamente atingirá o potencial total da resistência mecânica. Os resultados obtidos nos ensaios realizados no estado à fresco nas argamassas estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 Resultados propriedades à fresco: densidade e espalhamento.

Propriedades	Argamassa sem fibras	Celulose (controle)	Celulose-PU
água/cimento	0,61	1,01	0,77
densidade (g/ml)	1,726	1,560	1,663
Espalhamento (mm)	169	167	165

Para atingir o parâmetro estabelecido da consistência (espalhamento 165 - 170 mm), precisou-se ajustar a relação água/cimento devido a incorporação de fibras na formulação das argamassas cimentícias. Esse fenômeno corresponde às propriedades das fibras celulósicas incorporadas, como um material com superfície rugosa, capacidade de incorporação de ar, alta de absorção de água e baixa densidade aparente, que afetam significativamente a consistência das argamassas. As fibras absorvem maiores quantidades de água durante o amassamento e conseqüentemente, reduzem a consistência resultante da mistura fresca (SAWSEN et al., 2015).

Ao adicionar fibras de celulose (controle) na formulação, a relação água-cimento foi aumentada em aproximadamente em 65%, para atingir o espalhamento de 165 - 170 mm. Por outro lado, quando adicionado fibras grafitizadas com pré-polímeros de PU, a relação de água-cimento pode ser reduzida a um teor próximo da argamassa sem fibras, devido a redução do caráter hidrofílico e consecutivamente menor interação fibra-água. Os resultados apresentados demonstram o papel das fibras na indução da plasticidade e na redução da fluidez das argamassas frescas (CHAKRABORTY et al., 2013), entretando o efeito negativo na fluidez pôde ser reduzido através do tratamento de grafitização realizado na superfície das fibras celulósicas, reduzindo o caráter hidrofílico e consecutivamente a quantidade de água necessária para o espalhamento.

7.9.2 Estado endurecido: resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão

A Tabela 25 abaixo apresenta os resultados de resistência à tração na flexão e compressão. Ao incorporar fibras de celulose (controle), tanto os valores de resistência à tração na flexão como de resistência à compressão foram significativamente reduzidos, cerca de 45% e 61% respectivamente, comparados com valores obtidos nos ensaios da argamassa sem adição de fibras.

Esta queda pode ser explicada pela menor densidade, e maior quantidade de ar incorporado devido a adição das fibras celulósicas. Ainda que as bolhas de ar “enfraqueçam” a argamassa do ponto de vista mecânico, elas desempenham um papel importante para evitar a formação de fissuras. Bolhas de ar incorporadas na argamassa contribuem para diminuir a densidade, o que é diretamente proporcional ao módulo de elasticidade. Quanto menor o módulo de elasticidade, maior será a capacidade da argamassa endurecida de deformar e absorver tensões sem fissurar (MONTE; SILVA; FIGUEREIDO, 2011).

Tabela 25 Resultados mecânicos: Resistência à tração na flexão e compressão.

id	Flexão (N*mm ⁻²)	Compressão (N*mm ⁻²)
Argamassa sem fibras	1,45 ± 0,13	10,50 ± 0,25
Celulose (controle)	0,80 ± 0,04	4,06 ± 0,14
Celulose-PU	1,41 ± 0,04	8,73 ± 0,26

Outro aspecto a ser considerado é a relação água-cimento necessária para atingir o mesmo espalhamento. À medida que a relação água cimento diminuiu, os valores de resistência à compressão e à tração na flexão das argamassas aumentam significativamente. Argamassa preparada sem a adição de fibras, apresentaram maiores valores de resistência à tração na flexão e à compressão, 1,45 e 10,50 N*mm⁻², Figura 72.

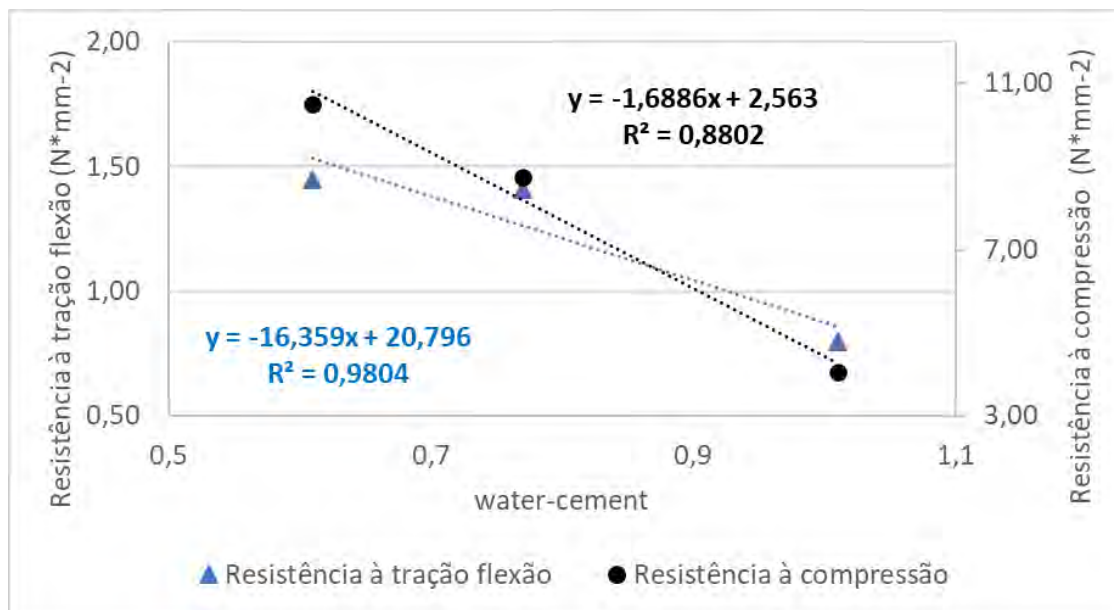


Figura 72 Valores de resistência à tração na flexão e resistência à compressão em função do teor água-cimento.

Este comportamento assemelha-se com resultados de trabalhos reportados na literatura quando autores investigaram diferentes relações de água-cimento e observaram a queda das propriedades mecânicas das argamassas, conforme aumentasse a quantidade de água (KIM et al., 2014; SCHULZE, 1999; ŽIVICA, 2009). O aumento na relação água-cimento significa que há mais água entre as partículas sólidas, o que causa mais vazios e o aumento da porosidade no estado endurecido, resultando em uma diminuição da resistência à compressão (HAACH; VASCONCELOS; LOURENÇO, 2011). Argamassa preparada com fibras celulose-PU, apresentaram ganhos de propriedades mecânicas, comparados com as fibras celulose controle, devido a redução do caráter hidrofílico e assim, menor demanda de água requerida para atingir o espalhamento desejado.

7.9.3 Estado endurecido: resultados da absorção de água por capilaridade ascendente

A Figura 73 e Tabela 26 apresentam os valores médios e desvio padrão dos resultados da absorção de água por capilaridade ascendente obtidos nos compósitos após a cura térmica de 8 dias. Argamassa preparada sem fibras, apresentou menores valores de absorção de água por capilaridade durante os intervalos observados. Ao final do ensaios, 24 h, o valor de água absorvida foi de 2,85 g.

Ao adicionar fibras de celulose na formulação da argamassa, devido ao aumento da porosidade - quanto maior quantidade de fibras na pasta cimentícia, maior a porosidade no estado endurecido (STEVULOVA; VACLAVIK; HOSPODAROVA, 2021) - e pela absorção da água das próprias fibras, foi observado um aumento de 85% nos valores de absorção de água por capilaridade ascendente.

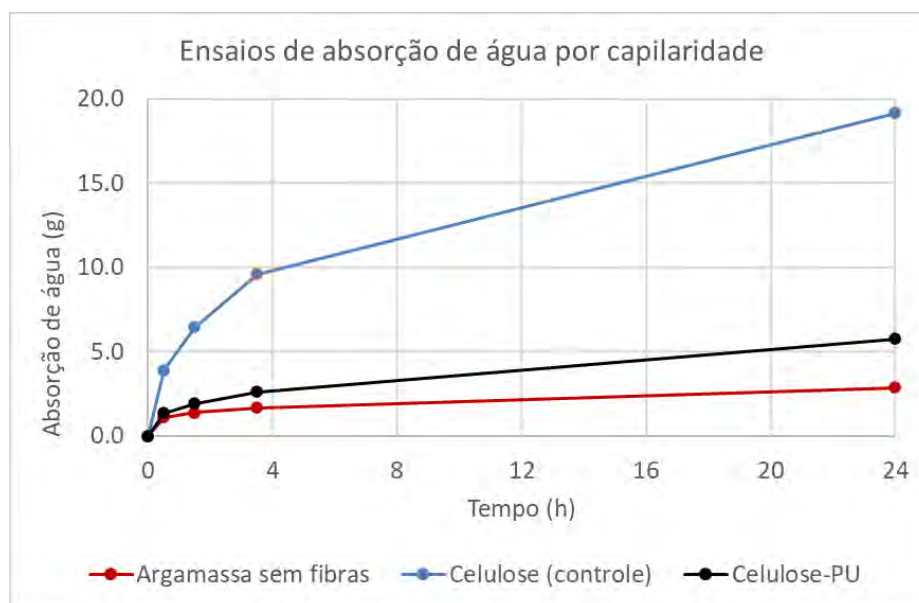


Figura 73 Resultados de absorção de água por capilaridade ascendente.

Por outro lado, argamassas preparadas com fibras de celulose graftizadas com pré-polímeros de PU apresentaram uma queda significativa nos valores de absorção de água por capilaridade ascendente, o que pode estar relacionado com a menor quantidade de poros no estado endurecido, devido a menor relação água-cimento utilizada no preparo, além da redução do caráter hidrofílico da fibra modificada.

Tabela 26 Resultados de absorção de água por capilaridade ascendente.

Tempo (h)	Argamassa sem fibras	Celulose (control)	Cellulose-PU
0	0,00	0,00	0,00
0.5	1,10 ± 0,05	3,90 ± 0,07	1,35 ± 0,02
1.5	1,37 ± 0,08	6,44 ± 0,09	1,92 ± 0,02
3.5	1,65 ± 0,11	9,58 ± 0,07	2,60 ± 0,02
24	2,85 ± 0,24	19,16 ± 0,23	5,75 ± 0,14

O acesso da água na matriz cimentícia, denominada como água intersticial presente nos poros da argamassa, poderá iniciar mecanismos de degradação, através da dissolução do hidróxido de cálcio presente na matriz cimentícia, qual forma uma solução tamponada de $\text{pH} > 13$. Muitos estudos publicados relacionam a presença deste hidróxido de cálcio com a degradação das fibras celulósicas e logo, uma menor durabilidade do compósito (AGOPYAN et al., 2005; FILHO et al., 2000, 2003). Portanto, reduzir o ingresso da água no compósito cimentício é uma alternativa para preservação das fibras celulósicas e consecutivamente ao aumento da durabilidade do material.

7.9.4 Estado endurecido: resultados dos ensaios de retração

A Tabela 27 apresenta os resultados de retração das argamassas preparadas sem e com adição de fibras de celulose (controle) e modificadas com pré-polímeros de PU (celulose-PU). Através dos ensaios executados, pôde-se confirmar a eficácia das fibras celulósicas no controle da retração das argamassas cimentícias. Aos 28 dias, argamassa sem incorporação de fibras apresentou uma retração de -0.049 mm, ao incorporar fibras celulósicas (sem modificação), a retração foi reduzida em aproximadamente 37%.

Tabela 27 Resultados dos ensaios de retração aos 10, 14 e 28 d.

Id.	7 d (mm)	14 h (mm)	28 d (mm)
Argamassa sem fibras	- 0,043	- 0,049	- 0,049
Celulose (controle)	- 0,028	- 0,031	- 0,031
Celulose-PU	- 0,008	- 0,012	- 0,012

Nas argamassas preparadas com fibras modificadas com pré-polímeros de PU, a redução na retração foi ainda maior, aproximadamente de 75%. A maior estabilidade dimensional pode ser inferida pela menor quantidade de água requerida para atingir o espalhamento e ao aumento da ductibilidade do material, aumentando a capacidade de absorção de energia e deformação (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015), causada pelo estresse da evaporação da água durante o período de cura.

8. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o desempenho físico-mecânico dos compósitos cimentícios, as reações de hidratação do cimento, a interação da fibra com água e a microestrutura dos compósitos são diretamente influenciados pela graftização dos grupos PU realizados na superfície das fibras celulósicas. Algumas considerações finais sobre cada estudo realizado no presente trabalho são apresentadas a seguir:

8.1 GRAFTIZAÇÃO REALIZADA NA SUPERFÍCIE DA FIBRA CELULOSE

- a) Rota de síntese química: a rota de síntese proposta utilizando o solvente carbonato de propileno como meio de reação seguida da limpeza com o solvente cloreto de metileno, apresenta-se como uma maneira simples e eficiente para a graftizar os grupos poliuretanos na superfície das fibras de celulose, pois a reação de condensação é realizada em reator não pressurizado e baixa temperatura (60°C). As análises de FTIR e espectroscopia de XPS identificaram a presença da ligação C=O, presente no grupo carbamato, e átomos de nitrogênio nas amostras de fibras celulose-PU, sugerindo que grupos poliuretânicos foram graftizados na superfície das fibras de celulose. Além disso, a ausência/ou baixa concentração dos compostos -NCO, confirma a eficiência do processo de limpeza proposto com cloreto de metileno para remoção dos pré-polímeros de PU não reagidos, mesmo nos casos em que um grande excesso de -NCO foi utilizado. Os ensaios de SIMS reforçam que a graftização dos pré-polímeros de PU foi bem-sucedida e ocorreu de maneira homogênea, pela presença uniforme dos íons de Nitrogênio distribuídos na superfície das fibras de celulose.

8.2 PROPRIEDADES RELACIONADAS A INTERAÇÃO FIBRA-ÁGUA

- a) Caráter hidrofílico da fibra celulose: a redução do caráter hidrofílico da fibra celulose foi confirmada pelos ensaios de cromatografia inversa, devido à presença dos grupos poliuretânicos hidrofóbicos grafitizados na fibra celulósica;
- b) Drenabilidade da água: fibras de celulose grafitizadas com pré-polímeros de PU apresentam maior taxa de drenabilidade, comparadas com fibras sem tratamento, devido a presença dos grupos hidrofóbicos na superfície da fibra, reduzindo a interação fibra-água;
- c) Dispersão em água alcalina: a grafitização realizada nas fibras apresenta como efeito negativo uma piora na dispersão das fibras celulósicas em água. Essa característica compromete a dispersão da fibra na matriz cimentícia e é apontada como responsável na queda do desempenho mecânico do compósito de fibrocimento.

8.3 APLICAÇÕES DA FIBRA CELULOSE-PU EM COMPÓSITOS FIBROCIMENTO

- a) Estudo propriedades físicas: observou-se uma redução de 10% da absorção de água ($p < 0.05$), no compósito cimentício preparado com a fibra celulose-PU, amostra Run8, comparado com o compósito preparado com a fibra de celulose sem modificação. Essa redução foi induzida pela maior quantidade de grupos PU grafitizados na superfície das fibras de celulose, vide resultados do %N apresentados e pela redução do caráter hidrofílico das fibras grafitizadas;
- b) Estudo das propriedades mecânicas: o uso de pré-polímeros de PU baseados em 4,4 MDI e polióis de estrutura linear de baixa funcionalidade utilizado para a grafitização das fibras celulósicas, não melhorou o desempenho mecânico dos compósitos cimentícios. Os grupos de hidroxilas presentes nas fibras celulósicas são cobertos pela grafitização química, o que impacta numa piora da dispersão das fibras na matriz cimentícia. Como consequência, as propriedades de EE e MOE são negativamente impactadas. Entretanto, vale ressaltar que as fibras celulósicas não

possuem função primária de reforço mecânico e a sua principal função no processo produtivo é reter partículas finas de cimento e agregados durante a formação da lastra cimentícia. Para o reforço mecânico dos compósitos fibrocimento fios sintéticos e.g., fibras de polipropileno ou poli-vinil álcool são incorporados na formulação;

- c) Retenção de sólidos e floculação: pode-se concluir que a graftização realizada nas fibras celulose com pré-polímeros de PU não interfere nos mecanismos de atuação do polímero floculante e pode ser utilizada no processo Hatschek, empregado para a produção do fibrocimento;
- d) Estudo da microestrutura: a graftização empregada nas fibras celulósicas se mostrou como uma alternativa eficaz na preservação da interface fibra/matriz, mantendo a fibra aderida à matriz após os ensaios de envelhecimento acelerado;
- e) Estabilidade dimensional: compósitos preparados com fibras celulósicas graftizadas com pré-polímeros de poliuretanos, apresentaram menor perda de massa durante os ensaios de secagem, comparado com o compósito preparado com fibras sem tratamento. Sobre os resultados de variação de comprimento, não foram observadas melhorias, devido ao tratamento realizado nas fibras;
- f) Potenciais ganhos no processo produtivo do compósito: no processo produtivo, potencialmente, as fibras com maiores taxas de drenabilidade podem ser uma alternativa para a solução de problemas encontrados durante a produção do fibrocimento, pela redução do peso da lastra verde, devido à menor concentração de água, evitando, assim, quedas e paradas durante a produção. Outra potencial vantagem esta relacionada com a maior densidade do produto final, devido ao maior desague, o que pode ser um benefício para produção de produtos densos, especialmente em regiões onde gelo e degelo são propriedades importantes, evitando ou reduzindo a necessidade de prensas durante o processo produtivo.

8.4 APLICAÇÕES DA FIBRA CELULOSE PU EM ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO:

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a incorporação das fibras celulose apresentam desempenho satisfatório em termos de comportamento mecânico, físico e no controle da retração quando incorporadas em argamassas de revestimento. Em geral, argamassas preparadas com fibras de celulose apresentaram uma redução da densidade e o aumento da relação água-cimento para a mesma trabalhabilidade, definida pela consistência. Entretanto, ao utilizar fibras celulose graftizadas com pré-polímeros de PU, a relação água-cimento diminuiu e se aproximou da argamassa sem a adição de fibras, resultando em melhorias nas propriedades mecânicas. Do ponto de vista das propriedades físicas, os valores da absorção de água por capilaridade ascendente foram reduzidos em aproximadamente 70% comparado com fibras sem modificação (controle), mostrando a efetividade das fibras graftizadas com pré-polímeros de PU em manter água afastada da matriz cimentícia, o que poderá impactar em maior durabilidade do compósito modificado com fibras vegetais. Finalmente sobre o controle de retração, as fibras modificados com pré-polímeros de PU apresentaram desempenho superior comparadas com fibras celulósicas sem modificação.

8.5 COMENTÁRIOS FINAIS

A graftização dos grupos poliuretanos nas fibras de celulose se apresenta com uma potencial alternativa para melhorias no processo produtivo do fibrocimento, seja pela redução de custos de produção devido aos potenciais menores números de paradas de máquina (processo flow-on) ou devido à homogeneidade da lastra cimentícia pela potencial redução do vácuo aplicado durante o processo produtivo (processo Hatschek), ambas propriedades referentes a maior taxa de drenabilidade da fibra. Além disso, a fibra graftizada apresenta benefícios na redução da absorção de água, devido ao menor caráter hidrofílico, permitindo a melhoria da qualidade do produto e redução de aditivos hidrofugantes e.g. silicones, ou no aumento da durabilidade do compósito pela preservação da celulose. Do ponto de vista reforço mecânico, a fibra celulose graftizada com pré-polímeros de PU, apresenta desvantagens devido à menor dispersão da fibra na matriz cimentícia, e portanto,

menor ductilidade foi observada. Em aplicações argamassas cimentícias, o tratamento de grafitização realizado é uma alternativa viável para o controle da retração em argamassas de revestimento, contornando os problemas mecânicos e físicos relacionados com o aumento da relação água-cimento, devido à incorporação de fibras, bem como à redução significativa da absorção de água por capilaridade e, possivelmente, o aumento da durabilidade do compósito.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo aprofundado do impacto da grafitização das fibras celulósicas nas reações de hidratação do cimento Portland.

Estudo da combinação das fibras celulose-PU com fibras sintéticas (PVOH ou PP), e impacto nas propriedades mecânicas.

Estudo aplicado do impacto das fibras de celulose-PU no processo produtivo do compósito fibrocimento: Hatschek e flow-on.

Estudo do impacto do refino realizado nas fibras de celulose-PU para contornar efeitos negativos da grafitização na dispersão das fibras celulósicas.

Estudo da impregnação de pré-polímeros PU nas fibras de celulose sem uso de solventes; através da aspersão do MDI polimérico diretamente nas fibras celulósicas.

Tratamento de celulose não branqueada (alto kappa) para uso em produto autoclavado (avaliar a remoção da lignina pela água alcalina).

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **NBR 13276:2005 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência**Rio de Janeiro Associação Brasileira de Normas técnicas, , 2005a.
- ABNT. **NBR 13278 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado**Rio de Janeiro Associação Brasileira de Normas técnicas, , 2005b.
- ABNT. **NBR 13279 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**Rio de Janeiro Associação Brasileira de Normas técnicas, , 2005c.
- AGOPYAN, V. et al. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 527–536, 2005.
- AHMAD, R.; HAMID, R.; OSMAN, S. A. Physical and chemical modifications of plant fibres for reinforcement in cementitious composites. **Advances in Civil Engineering**, v. 2019, 2019.
- AKERS, S.; BELL, A. G. Necessity is the mother of invention. **IIBCC - International Inorganic-Bonded fiber composites conferece**, p. 20, 2009.
- ALIGIZAKI, K. **Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements**. 1st. ed. [s.l.] Taylor and Francis, 2006.
- ALMEIDA, A. E. F. S. et al. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49–58, 2013.
- 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, 2015.
- ASHORI, A. et al. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 369–375, 2014.
- ASTM. ASTM C 596-18: Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement. v. 2, n. 4, p. 11–13, 2018.
- AZEVEDO, M. A. B. Diferentes Processos De Branqueamento Da Celulose E Seus Efeitos Nas Propriedades Físicas E Cristalinidade. **Doctoral thesis - Universidade Federal de Minas Gerais**, p. 158, 2011.
- BAHNERS, T. et al. Improvement of fibre–matrix adhesion in cellulose/polyolefin composite materials by means of photo-chemical fibre surface modification. **Cellulose**, v. 25, n. 4, p. 2451–2471, 2018.
- BALAYSSAC, J. P. et al. Influence of admixtures on the cracking sensitivity of mortar layers applied to a mineral substrate. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 6, p. 2828–2836, 2011.
- BALLESTEROS, J. E. M. et al. Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. **Construction and Building Materials**, v. 205, p. 52–60, 2019.
- BARAJAS, X. L. O. et al. Sorbent material characterization using in-tube extraction needles as inverse gas chromatography column. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 11, p. 2390–2397, 2017.
- BARRA, B. N. et al. Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 691–702, 2015.
- BARTON, A. F. M. **POLYMER DATA HANDBOOK**. Cincinnati: Oxford University

Press, Inc, 1999.

BAUEREGER, S.; PERELLO, M.; PLANK, J. Influence of carboxylated styrene-butadiene latex copolymer on Portland cement hydration. **Cement and Concrete Composites**, v. 63, p. 42–50, 2015.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. Taylor & F ed. [s.l: s.n.].

BETIOLI, A. M. et al. Effect of EVA on the fresh properties of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 2, p. 255–260, 2012.

BEZERRA, E. M. et al. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. v. 28, p. 555–563, 2006.

BOUTIN, M. et al. Identification of the isocyanates generated during the thermal degradation of a polyurethane car paint. v. 71, p. 791–802, 2004.

BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, 2013.

BRUMAUD, C. et al. Cellulose ethers and water retention. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 176–184, 2013.

BÜLICHEN, D.; KAINZ, J.; PLANK, J. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 953–959, 2012.

BUTLER, D.; WILLIAMS, D. R.; MEASUREMENT, S. PARTICULATE CHARACTERIZATION: INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY. p. 3609–3614, 2000.

CALLISTER, D. W. R. G. . **Materials Science and Engineering: an introduction**. 8. ed. [s.l: s.n.].

CANOVAS, M. F.; SELVA, N. H.; KAWICHE, G. M. New economical solutions for improvement of durability of Portland cement mortars reinforced with sisal fibres. **Materials and Structures**, v. 25, n. 7, p. 417–422, 1992.

CARES, M. et al. **Physicochemical characterization of D-mannitol polymorphs; generation and surface energy analysis by inverse gas chromatography**. [s.l: s.n.].

CHAKRABORTY, S. et al. Improvement of the mechanical properties of jute fibre reinforced cement mortar: A statistical approach. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 776–784, 2013.

CHOI, Y. C. Hydration and internal curing properties of plant-based natural fiber-reinforced cement composites. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, n. August, p. e01690, 2022.

CHUNG, Y. C. et al. Polyurethane membrane functionalization with the grafted cellulose derivatives to control water vapor permeability. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 3, p. 492–502, 2015.

CLAISSE, P. A. Mortars and grouts. In: **Civil Engineering Materials**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2016. p. 303–311.

COOKE, A.; AKERS, S. **The effect of aluminous additives on the properties of Autoclaved cellulose fibre cement**. IIBCC - International Inorganic-Bonded fiber composites conferece, 11th. **Anais...**Madri, Spain: 2008

COOKE, A. M. **Formation of Films on Hatschek Machines**. Inorganic bonded wood and fibre composites - Idaho. **Anais...**2002

COOKE, A. M. et al. SELECTION AND PERFORMANCE OF FLOCCULANTS FOR HATSCHEK MADE AIR CURED FIBRE CEMENT. **International inorganic-bonded fiber composites conference**, v. Aalborg, D, p. 158–179, 2010.

CORREIA, V. D. C. et al. Potential of bamboo organosolv pulp as a reinforcing element in fiber-cement materials. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 65–71,

2014.

CORREIA, V. DA C. et al. Utilization of vegetal fibers for production of reinforced cementitious materials. **RILEM Technical Letters**, v. 2, n. 2017, p. 145–154, 2017.

COUTTS, R. S. P.; KIGHTLY, P. Bonding in wood fibre-cement composites. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 10, p. 3355–3359, 1984.

CRUZ, E. O. et al. Fiber cement boards modified with styrene-acrylic copolymer: An approach to address dimensional stability and cellulose fiber preservation. **Journal of Composite Materials**, v. 55, n. 3, p. 437–452, 2021.

CUNHA, A. G.; GANDINI, A. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: A critical review. Part 1. Cellulose. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 875–889, 2010.

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, 2018.

DA COSTA CORREIA, V.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H. Vegetable fiber as reinforcing elements for cement based composite in housing applications - A Brazilian experience. **MATEC Web of Conferences**, v. 149, p. 1–7, 2018.

DIAS, C.; JOHN, V.; SAVASTANO, H. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 140–146, 2010.

DÍAZ-BENITO, B. et al. Hydrolysis study of bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane silane by NMR. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1–3, p. 53–56, 2010.

DRITSAS, G. S.; KARATASOS, K.; PANAYIOTOU, C. Investigation of thermodynamic properties of hyperbranched aliphatic polyesters by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 51, p. 8979–8985, 2009.

DUTTA, A. S. Polyurethane Foam Chemistry. In: **Recycling of Polyurethane Foams**. 1st. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. Chapter 2 17-28.

ELRHAYAM, Y. et al. Optimization of eucalyptus cellulose fiber using response surface methodology: effects of sulfur content and refining time on the mechanical characteristics of paper pulp. **Materials Chemistry and Physics**, p. 127767, 2023.

EN. **EN 1015-18: Methods of test of mortar for masonry - Part 18: Determination of of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar**, 2002.

EN 494. **Fibre-cement profiled sheets and fittings - Product specification and test methods - EN 494** Brussels EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, , 2012.

ERDOGMUS, E. Use of Fiber-Reinforced Cements in Masonry Construction and Structural Rehabilitation. **Fibers**, v. 3, p. 41–63, 2015.

FAŁTYNOWICZ, H. et al. Polyurethanes. In: **Handbook of Thermoset Plastics**. 4th editio ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2022. p. 231–262.

FAZENDA, J. M. R. Tintas ciências e tecnologia. In: BLUCHER (Ed.). . 4-Resina. ed. São Paulo: [s.n.]. p. 194–230.

FERNANDA, P. et al. Lightweight thermal insulating coating mortars with aerogel , EPS , and vermiculite for energy conservation in buildings. **Cement and Concrete Composites**, v. 125, n. September 2021, p. 104283, 2022.

FILHO, J. D. A. M.; SILVA, F. D. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement and Concrete Composites**, v. 40, p. 30–39, 2013.

FILHO, R. T. et al. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, p. 127–143, 2000.

- FILHO, R. T. et al. Development of vegetable fibre – mortar composites of improved durability. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 185–196, 2003.
- FILOMENO, R. H. et al. Optimizing the modified atmosphere parameters in the carbonation process for improved fiber-cement performance. **Journal of Building Engineering**, v. 32, n. July, p. 101676, 2020.
- FIORONI, C. A. et al. Cement-based corrugated sheets reinforced with polypropylene fibres subjected to a high-performance curing method. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120791, 2020.
- FREEDONIA. **EXECUTIVE SUMMARY: WORLD FIBER CEMENT TO 2019**. Disponível em: <www.freedoniagroup.com>. Acesso em: 20 fev. 2017.
- FREIRE, A. et al. Use of Cellulose Ethers in Brazilian Cement Render Formulations – Evaluation of the Effect on Cement Render Physicochemical Properties and Application Features. **RIC System**, n. 2013014110, p. 1–22, 2013.
- GONULTAS, O.; CANDAN, Z. Chemical characterization and ftir spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels. **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, v. 20, n. 3, p. 431–442, 2018.
- GONZÁLEZ, D.; SANTOS, V.; PARAJÓ, J. C. Silane-treated lignocellulosic fibers as reinforcement material in polylactic acid biocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 25, n. 8, p. 1005–1022, 2012.
- GRĂDINARU, C. M. et al. Investigations on the mechanical properties of concrete with sheep wool fibers and fly ash. **Bulletin of the Transilvania University of Braşov**, v. Series I:, 2016.
- GRAND VIEW RESEARCH. **Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Flexible Foam, Rigid Foam), By End Use (Construction, Electronics & Appliances), By Region (APAC, North America), And Segment Forecasts, 2021 - 2028** Grand View Research, , 2021. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>
- GRÉE, G. C. H. D. DE; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Assessing the effect of CaSO₄ content on the hydration kinetics , microstructure and mechanical properties of cements containing sugars. v. 143, p. 48–60, 2017.
- HAACH, V. G.; VASCONCELOS, G.; LOURENÇO, P. B. Influence of aggregates grading and water / cement ratio in workability and hardened properties of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 6, p. 2980–2987, 2011.
- HARRISSON, S. et al. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 1, p. 1364–1369, 2011.
- HOYOS, C. G. et al. Cellulose nanofibrils extracted from fique fibers as bio-based cement additive. **Journal of Cleaner Production**, v. 235, p. 1540–1548, 2019.
- HUANG, X. et al. Enhancement of hydrophobic properties of cellulose fibers via grafting with polymeric epoxidized soybean oil. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1619–1627, 2017.
- IKAI, S. et al. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 171–180, 2010.
- IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. Shropshire, UK: Rapra Technology Limited, 2005.
- ISO, I. S. ISO 5267-2 - Pulps — Determination of drainability — Part 2: “Canadian Standard” freeness method. **International Organization for Standardization**, v. 5267–2, p. 1–14, 2001.
- JAKOB, M. et al. The strength and stiffness of oriented wood and cellulose-fibre materials: A review. **Progress in Materials Science**, v. 125, n. September 2021, p.

100916, 2022.

JESUS, S. et al. Rendering mortars with incorporation of very fine aggregates from construction and demolition waste. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 116844, 2019.

JUNCO, C. Construction Applications of Polyurethane Foam Wastes. In: **Recycling of PU Foams**. 1st. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2020. p. 115–125.

KIM, H. N. et al. Double-crosslinked polyurethane acrylate for highly conductive and stable polymer electrolyte. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 1–10, 2020.

KIM, Y. et al. Effect of W / C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount. v. 2014, 2014.

KUNAVÉR, M.; PLANINSEK, O.; SRCIC, S. Inverse gas chromatography - A different approach to characterization of solids and liquids. n. September, 2004.

KUNITZ, P. E. **Optimization of the Hatschek process trough the use of flocculant polymers in the production of fiber cement (Otimização de processo Hatschek pelo uso de polímeros floculantes na produção de fibrocimento)**Santa CatarinaUniversidade Federal de Santa Catarina, , 2017.

LECOMTE, J. et al. USE OF SILICONE RESIN AS INTEGRAL WATER REPELLENT FOR MORTAR AND FIBRE REINFORCED CEMENT BOARDS (FRC). **IIBCC - International Inorganic-Bonded fiber composites conferece**, p. 1–12, 2016.

LECOMTE, J. et al. PROTECTION OF FIBER CEMENT BOARDS WITH SILICONE AND ACRYLIC MIXTURES. p. 139–151, 2018.

LENFANT, F. et al. Use of inverse gas chromatography to determine thermodynamic parameters of aroma – starch interactions. v. 969, p. 9–16, 2002.

LEWIN, M. **Handbook of Fibers**. 3rd editio ed. FL, USA: CRC Press, 2015.

LINDEROTH, O.; WADSÖ, L.; JANSEN, D. Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry. **Cement and Concrete Research**, v. 141, n. December 2020, 2021.

LOPEZ-REBOLLO, J. et al. Monitoring the thermal contribution of certain mortar additives as a way to optimize the energy performance of buildings. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 57, p. 8, 2023.

LU, Z. et al. Influences of styrene-acrylate latexes on cement hydration in oil well cement system at different temperatures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 507, p. 46–57, 2016.

MADER, A. et al. Surface properties and fibre-matrix adhesion of man-made cellulose epoxy composites - Influence on impact properties. **Composites Science and Technology**, v. 123, p. 163–170, 2016.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; SINGH NEGI, Y. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n. 10, p. 1169–1189, 2009.

MARKESSET, G.; HILLERBORG, A. Softening of concrete in compression — Localization and size effects. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 4, p. 702–708, 1995.

MARLIERE, C. et al. How water retention in porous media with cellulose ethers works. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 11, p. 1501–1512, 2012.

MARVILA, M. T.; AZEVEDO, A. R. G.; MONTEIRO, S. N. Verification of the application potential of the mathematical models of lyse, abrams and molinari in mortars based on cement and lime. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 7327–7334, 2020.

MEJIA, J. E. B. et al. EVALUATION OF FIBRE-CEMENT COMPOSITES REINFORCED WITH EXPERIMENTAL POLYPROPYLENE FIBRE KEYWORDS :

November 8th – 11th 2016 , Fuzhou Empark Exhibition Grand Hotel , Fuzhou , China Paper # 07. **IIBCC - International Inorganic-Bonded fiber composites conferece**, p. 1–12, 2016.

MENDES, R. F. et al. Modification of eucalyptus pulp fiber using silane coupling agents with aliphatic side chains of different length. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, n. 6, p. 1273–1280, 2015.

MIRANDA, L. R. M. D. et al. The evolution of the rheological behavior of hydrating cement systems: Combining constitutive modeling with rheometry, calorimetry and mechanical analyses. **Cement and Concrete Research**, v. 164, n. December 2022, 2023.

MOHIT, H.; ARUL MOZHI SELVAN, V. A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites. **Composite Interfaces**, v. 25, n. 5–7, p. 629–667, 2018.

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1531–1543, 2007.

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

MONTE, R.; BARROS, M. M. S. B.; FIGUEIREDO, A. D. DE. Evaluation of early age cracking in rendering mortars with polypropylene fibers. **Ambiente Construído**, v. 18, n. 2, p. 21–32, 2018.

MONTE, R.; SILVA, A. C. M. A.; FIGUEREIDO, A. D. Avaliação da influência do teor de ar no módulo de elasticidade de argamassas. **SBTA - Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas**, n. 1, p. 1–10, 2011.

MORAIS, A. et al. Study of the development of hydration of ternary cement pastes using X-ray computed microtomography , XRD-Rietveld method , TG / DTG , DSC , calorimetry and FTIR techniques. **Journal of Building Engineering**, v. 64, n. December 2022, p. 105616, 2023.

MORAIS, F. P. et al. Comparative characterization of eucalyptus fibers and softwood fibers for tissue papers applications. **Materials Letters: X**, v. 4, p. 100028, 2019.

NAGL, M. et al. Towards a better understanding of synergistic enzyme effects during refining of cellulose fibers. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 4, n. June, p. 100223, 2022.

OBERMILLER, D. J. **Multiple Response Optimization using JMP**®. SAS Technical Papers. **Anais...2010Disponível em:**
<<https://support.sas.com/resources/papers/proceedings/proceedings/sugi22/INFOVIS/PAPER178.PDF>>

OH, J. A. et al. Durable cement/cellulose nanofiber composites prepared by a facile approach. **Cement and Concrete Composites**, v. 125, n. February 2021, p. 104321, 2022.

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

PANARESE WC; KOSMATKA, S.; RANDALL, F. **Concrete masonry handbook for architects, engineers, builders**. 5th. ed. [s.l.] Portland Cement Association, 1991.

PANDA, S. S. et al. The castor oil based water borne polyurethane dispersion; Effect of -NCO/OH content: Synthesis, characterization and properties. **Green Processing and Synthesis**, v. 6, n. 3, p. 341–351, 2017.

PANTOJA, M. et al. Analysis of hydrolysis process of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane

- coatings on 6063 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 12, p. 6386–6390, 2009.
- PAQUET, O. et al. Surface modification of cellulose by PCL grafts. **Acta Materialia**, v. 58, n. 3, p. 792–801, 2010.
- PATURAL, L. et al. Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 46–55, 2011.
- PAYNTER, R. XPS Theory. **Lecture**, 2000.
- PEDERNEIRAS, C. M.; VEIGA, R.; DE BRITO, J. Rendering mortars reinforced with natural sheep's wool fibers. **Materials**, v. 12, n. 22, 2019.
- PENN, D. R.; TANUMA, S.; POWELL, C. J. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP- 2M IMFP predictive equation. **Surface and interface analysis**, v. 12, p. 8–11, 2003.
- PETIT, J. Y.; WIRQUIN, E. Evaluation of various cellulose ethers performance in ceramic tile adhesive mortars. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 40, p. 202–209, 2013.
- PIMENTA, M. T. B. Utilização de fluídos no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*. **Doctoral thesis - Instituto de Química de São Carlos**, p. 215, 2005.
- PIZZOL, V. D. et al. Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals Engineering**, v. 59, p. 101–106, 2014.
- POINOT, T. et al. Influence of the polysaccharide addition method on the properties of fresh mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 70, p. 50–59, 2015.
- POLETTI, M.; ORNAGHI JR, H.; ZATTERA, A. Thermal decomposition of natural fibers: kinetics and degradation mechanisms. **Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials**, v. 21, 2015.
- PORTO, D. S. et al. Polyurethane films formation from microcrystalline cellulose as a polyol and cellulose nanocrystals as additive: Reactions favored by the low viscosity of the source of isocyanate groups used. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 236, n. March, p. 124035, 2023.
- PRATAVIERA, R. et al. Nanocomposites based on renewable thermoplastic polyurethane and chemically modified cellulose nanocrystals with improved mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 45, p. 1–11, 2018.
- RAABE, J. et al. Impact of nanosilica deposited on cellulose pulp fibers surface on hydration and fiber-cement compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 326, n. February, p. 126847, 2022.
- RAMESH, M. Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) fibre based bio-materials: A review on processing and properties. **Progress in Materials Science**, v. 78–79, p. 1–92, 2016.
- RANGEL-VAZQUEZ, N.-A.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, C.; FELIX, F. R. Spectroscopy Analyses of Polyurethane / Polyaniline IPN Using Computational Simulation. v. 24, p. 453–463, 2014.
- RAO, G. A. Generalization of Abrams' law for cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. November 2000, 2001.
- RILEM. **RILEM 49 TFR: testing method for fiber reinforced cement based composites** France, 1994.
- ROBLES, E.; CSÓKA, L.; LABIDI, J. Effect of reaction conditions on the surface modification of cellulose nanofibrils with aminopropyl triethoxysilane. **Coatings**, v. 8, n. 4, 2018.
- SABBATINI, F. H. Processo construtivo de edifícios de alvenaria estrutural sílico-

- calcária. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo**, n. doi:10.11606/D.3.2017.tde-24082017-091234. Acesso em: 2023-07-23., 1984.
- SAHADE, R. F.; MACHADO, L. V.; CAVANI, G. D. R. Avaliação de sistemas de recuperação de fissuras em revestimentos de vedação. **X SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS**, p. 1–15, 2013.
- SANTOS, S. F. et al. Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, p. e041, 2015.
- ŠAVIJA, B.; LUKOVIĆ, M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 285–301, 2016.
- SAWSEN, C. et al. Effect of flax fibers treatments on the rheological and the mechanical behavior of a cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 229–235, 2015.
- SCHULZE, J. Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars. v. 29, p. 909–915, 1999.
- SCRIVENER, K. et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 124, n. June, p. 105823, 2019.
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.
- SEAR, L. K. A. et al. Abrams law, air and high water-to-cement ratios. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 3, p. 221–226, 1996.
- SEKI, Y. et al. Surface modification of new cellulose fiber extracted from Conium maculatum plant: a comparative study. **Cellulose**, v. 25, n. 6, p. 3267–3280, 2018.
- SHARD, A. G. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 38, n. 4, p. 041201, 2020.
- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, 2012.
- SOYDAN, A. M. et al. Air-Cured Fiber-Cement Composite Mixtures with Different Types of Cellulose Fibers. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, 2018.
- STEPHEN, A. FIBRE CEMENT INDUSTRY: A CRITICAL REVIEW OF CONVERSION FROM ASBESTOS CEMENT TO NEW TECHNOLOGY INCLUDING MARKETING TREND. **IIBCC - International Inorganic-Bonded fiber composites conferece**, 2014.
- STEVULOVA, N.; HOSPODAROVA, V. Physico-Mechanical Properties of Cellulose Fiber-Cement Mortars. n. April, 2020.
- STEVULOVA, N.; VACLAVIK, V.; HOSPODAROVA, V. Recycled Cellulose Fiber Reinforced Plaster. p. 1–26, 2021.
- SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of polyuretanes**. FL, USA: CRC Press, 1999.
- TANG, J. et al. Influence of cationic polyurethane on mechanical properties of cement based materials and its hydration mechanism. **Construction and Building Materials**, v. 137, p. 494–504, 2017.
- Thermo Scientific XRay**. Disponível em: <<https://xpssimplified.com/>>. Acesso em: 8 maio. 2021.
- TONOLI, G. H. D. et al. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre – cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 1017–1022, 2009a.
- TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046–2053, 2009b.

- TONOLI, G. H. D. et al. Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. **Holzforschung**, v. 67, n. 8, p. 853–861, 2013a.
- TONOLI, G. H. D. et al. Effects of Eucalyptus pulp refining on the performance and durability of fibre-cement composites. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 25, n. 3, p. 400–409, 2013b.
- TONOLI, G. H. D. et al. Rationalizing the impact of aging on fiber–matrix interface and stability of cement-based composites submitted to carbonation at early ages. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 17, p. 7929–7943, 2016.
- TRZYNA-SOWA, M. et al. Molecular speciation analysis of oxidized metal surfaces by TOF SIMS. **Applied Surface Science**, v. 577, 2022.
- ULRICH, H. **Chemistry and technology of isocyanates**. Chichester, UK: J.Wiley and Sons, 1996.
- VO, L. T. T.; NAVARD, P. Treatments of plant biomass for cementitious building materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 161–176, 2016.
- WILK, D.; BRATASZ, L.; KOZLOWSKI, R. **Reducing shrinkage cracks in Roman cement renders**. Preprints of 2nd Historic Mortars Conference & Rilem TC 203-RHM Repair Mortars for Historic Masonry Final Workshop. **Anais...Prague: 2010**
- WILSON, R. G.; STEVIE, F. A.; MAGEE, C. W. **Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis**. Wiley-Interscience, , 1989. Disponível em: <[https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Secondary Ion Mass Spectrometry%3A A Practical Handbook of Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis&publication_year=1989&author=Wilson%2CRG&author=Stevie%2CFA&author=Magee%2CCW#d=gs_cit&t=1685251797619&u](https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Secondary+Ion+Mass+Spectrometry%3A+A+Practical+Handbook+of+Depth+Profiling+and+Bulk+Impurity+Analysis&publication_year=1989&author=Wilson%2CRG&author=Stevie%2CFA&author=Magee%2CCW#d=gs_cit&t=1685251797619&u)>
- WINTER, R. L. et al. **DUAL FLOCCULANT SELECTION IN THE FIBER CEMENT PROCESS**. IIBCC - International Inorganic-Bonded fiber composites conference. **Anais...2012**
- WONG, C. S.; BADRI, K. H. Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer. **Materials Sciences and Applications**, v. 03, n. 02, p. 78–86, 2012.
- WOODS, G. **The ICI Polyurethanes book**. [s.l.] John Wiley and Sons Ltda., 1988. v. 29
- YANG, B. Y.; MONTGOMERY, R. Alkaline degradation of glucose: effect of initial concentration of reactants. v. 280, p. 27–45, 1996.
- YAO, X. et al. Simultaneous reinforcing and toughening of polyurethane via grafting on the surface of microfibrillated cellulose. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2497–2507, 2014.
- YUEN, D.; OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**. Vol. 11 ed. [s.l.] Vol. 11, 2016.
- ZHAO, Q. et al. Surface modification of cellulose fiber via supramolecular assembly of biodegradable polyesters by the aid of host?guest inclusion complexation. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 5, p. 1364–1369, 2010.
- ZHOU, Z. et al. Hydrophobic surface modification of ramie fibers with ethanol pretreatment and atmospheric pressure plasma treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 17–18, p. 4205–4210, 2011.
- ZHU, J. et al. Recent development of flax fibres and their reinforced composites based on different polymeric matrices. **Materials**, v. 6, n. 11, p. 5171–5198, 2013.
- ZINI, E.; SCANDOLA, M.; GETENHOLM, P. Heterogeneous acylation of flax fibers. Reaction kinetics and surface properties. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 3, p. 821–827,

2003.

ŽIVICA, V. **Effects of the very low water / cement ratio** **Construction and Building Materials**, 2009.