



**RAFAEL FARINASSI MENDES**

**DESEMPENHO DE FIBROCIMENTOS  
EXTRUDADOS PRODUZIDOS COM POLPAS  
CELULÓSICAS MODIFICADAS COM SILANOS**

**LAVRAS-MG  
2014**

**RAFAEL FARINASSI MENDES**

**DESEMPENHO DE FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS PRODUZIDOS  
COM POLPAS CELULÓSICAS MODIFICADAS COM SILANOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação  
em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de  
concentração Processamento e Utilização da Madeira,  
para obtenção do título de Doutor.

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

**LAVRAS - MG  
2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Mendes, Rafael Farinassi.

Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com  
poupas celulósicas modificadas com silanos / Rafael Farinassi  
Mendes. – Lavras : UFLA, 2014.

158 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Bibliografia.

1. Compósitos. 2. Fibrocimento - Durabilidade. 3. Extrusão. 4.  
Modificação química. 5. Reologia. I. Universidade Federal de  
Lavras. II. Título.

CDD – 674.8

**RAFAEL FARINASSI MENDES**

**DESEMPENHO DE FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS PRODUZIDOS  
COM POLPAS CELULÓSICAS MODIFICADAS COM SILANOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação  
em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de  
concentração Processamento e Utilização da Madeira,  
para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 20 de Fevereiro de 2014.

Dr. Giovanni Francisco Rabelo	UFLA
Dr. Holmer Savastano Junior	FZEA/USP
Dr. Juliano Fiorelli	FZEA/USP
Dra. Luciana Barbosa de Abreu	UFLA

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2014**

*À Família*

***DEDICO***

## AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos pais Fátima e Luiz, minha eterna gratidão pela vida, pela educação, pelo carinho, pelo exemplo de esforço e dignidade.

À minha irmã Juliana, ao Lourival e aos demais familiares pelo carinho e incentivo.

À Universidade Federal de Lavras – UFLA pela oportunidade oferecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Gustavo Henrique Denzin Tonoli, pelos ensinamentos, orientação e amizade.

Ao professor Holmer Savastano Junior pela contribuição dada ao trabalho e por ter aberto as portas do laboratório de Construções e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA da Universidade de São Paulo, para a realização da extrusão dos compósitos.

À Embrapa instrumentação de São Carlos - SP, pelo apoio em alguns ensaios.

À Rede Brasileira de Compósitos e Nanocompositos Lignocelulósicos (RELIGAR), ao Núcleo de Pesquisa em Materiais para Biossistema - Biosmat (FZEA / USP) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais (FAPEMIG – Processo APQ – 01188/11) pelo apoio financeiro.

Ao Ronaldo Teixeira e ao Danillo Wisky pela grande ajuda na realização das extrusões.

A todos os amigos da pós-graduação do programa de Ciência e Tecnologia da Madeira e da UEPAM. Em especial à Stefânia, Ticyane, Carolina, Fernanda, Marcela, Thiago Protássio e Wilson.

Enfim, a todos aqueles que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho físico-mecânico de compósitos fibrocimento extrudados, produzidos com polpa de celulose de eucalipto modificadas superficialmente com diferentes tipos de silanos, em diferentes concentrações e métodos de aplicação. Para a produção dos compósitos de fibrocimento foram utilizadas polpas celulósicas branqueadas de eucalipto obtidas pelo processo Kraft. Os silanos utilizados para a modificação da superfície das fibras de celulose foram metiltrimetoxissilano (MTMS), isobutiltrimetoxissilano (IBTMS) e n-octiltriethoxissilano (OTES). O tratamento da superfície das polpas de celulose foi realizado de duas formas, um por meio de hidrólise da solução, com concentrações de aplicações de 10, 25 e 50%, e outro por aplicação direta do produto na polpa de celulose, com concentração de aplicação de 25%. Após a produção dos compósitos, esses tiveram suas propriedades físicas e mecânicas avaliadas após 28 dias de cura e ao final de 200 e 400 ciclos de envelhecimento. Os resultados permitem concluir que: 1) os três tipos de silanos avaliados (MTMS, IBTMS E OTES) foram eficientes na modificação química das polpas, proporcionando inclusive menores valores médios de absorção de umidade; 2) as concentrações de 25 e 50% de silanos apresentaram os melhores resultados de modificação; 3) os tratamentos com as polpas modificadas, via aplicação direta, com os silanos IBTMS e MTMS inviabilizou a extrusão da mistura; 4) os compósitos produzidos com as polpas modificadas pelos silanos IBTMS e OTES aplicados via hidrólise apresentaram os melhores resultados para as propriedades absorção de água, porosidade aparente e retração quando ensaiados aos 28 dias de cura e após 200 e 400 ciclos de envelhecimento; 5) após o envelhecimento, as modificações químicas das polpas, independentemente do tipo de silano e da forma de aplicação, causaram aumento significativo das propriedades MOR, MOE e LOP; 6) os três tipos de silanos utilizados permitiram a melhora e a manutenção do desempenho mecânico do fibrocimento após 200 e 400 ciclos de envelhecimento acelerado, e; 7) a associação de polpa menos hidrofílicas com o processo de extrusão, que utiliza baixa relação de água-cimento e apresenta alta densificação e consequentemente melhor ligação fibra-matriz, permite a obtenção de um produto com boas características mecânicas por maior período de tempo.

Palavras-chave: Compósitos, Durabilidade, Extrusão, Modificação química, Reologia

## ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the physical-mechanical performance and the of fibercement composites produced with eucalyptus pulp surface-modified with different types of silanes at different concentrations and application methods. For the production of fibercement composites are used cellulose pulps bleached eucalyptus, obtained by the kraft process. The silanes used for surface functionalization of the cellulose fibers pulp were isobutyltrimethoxysilane (IBTMS), methyltrimethoxysilane (MTMS) and n-octyltriethoxysilane (OTES). The surface treatment of cellulose pulps is done in two ways, one by hydrolysis of the solution, with 10, 25 and 50% concentrations of application and another by direct application of the product in cellulose pulp with 25% concentration of application. After the composites production, these had their physical and mechanical properties evaluated after 28 days of curing and after 200 and 400 cycles aging. The results it can be concluded that: 1) The three types of silanes (MTMS, IBTMS And OTES) were efficient in the chemical modification of the cellulose pulps, providing lower mean values of moisture absorption, 2) The 25 and 50% concentrations of silanes showed the best results modification; 3) The treatment with cellulose pulps modified by direct application of the IBTMS and MTMS silanes prevented extruding the mixture; 4) The composites produced with the modified pulps by OTES and IBTMS silanes, applied via hydrolysis, showed the best results for water absorption, apparent porosity and shrinkage properties when tested after 28 days of curing and after 200 and 400 cycles accelerated aging; 5) After accelerated aging, chemical modifications of the pulps, regardless of the type of silane and application form, caused significant increase in MOR, MOE and LOP properties; 6) The three types of silanes used allowed the improvement and maintenance of the mechanical performance of the fibercement after 200 and 400 cycles accelerated aging; and 7) The combination of hydrophilic pulp with the extrusion process, using low water-cement ratio and shows high densification and consequently better fiber-matrix relation, allows to obtain a product with good mechanical properties for a longer period of time.

Keyword: Composites, Durability, extrusion, chemical modification, rheology

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática de um compósito de cimento sujeito ao esforço de flexão: a) compósito sem fibra; b) compósito com fibras; c) caminhamento da trinca: 1- descolamento; 2- interceptação; 3- arrancamento; 4- fratura da fibra.....	25
Figura 2	Partes funcionais de uma extrusora (SOTO, 2010).....	29
Figura 3	Reômetro extrusor, adaptado de Benbow, Jazayeri e Bridgwater (1991).....	31
Figura 4	Micrografia de MEV mostrando a deposição de produtos de hidratação do cimento no interior das fibras (mineralização), os espaços vazios e reprecipitações na interface fibra-matriz após o envelhecimento do fibrocimento.....	40
Figura 5	Esquema da modificação superficial da celulose com silano. Observação: Figura meramente ilustrativa, onde se verifica reações dos silanos com todos os grupos OH livres da celulose, o que normalmente não acontece.....	43
Figura 6	Distribuição aproximada do diâmetro de partículas do cimento Portland (CPV-ARI) e do calcário.....	47
Figura 7	Produção das placas cimentícias: a) mistura do material – bateadeira planetária; b) processo de extrusão.....	55
Figura 8	Espectro de FTIR para polpas de celulose antes e após a modificação química com as diferentes concentrações dos silanos: (a) e (b) IBTMS; (c) e (d) MTMS; e (e) e (f) OTES.....	64
Figura 9	Esquema de reação entre a polpa de celulose e os silanos IBTMS (a), MTMS (B) e OTES (c).....	66

Figura 10	Teor de Si obtido por medidas com MEV-EDS realizadas nas polpas de celulose. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	67
Figura 11	MEV com mapeamento de silício na polpa celulósica: A) Tratamento testemunha (sem modificação); B) IBTMS_50%; C) MTMS_50%; e D) OTES_50%.....	69
Figura 12	Ângulo de contato inicial obtido entre a água e as polpas celulósicas modificadas quimicamente. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	70
Figura 13	Evolução do ângulo de contato entre a água e as polpas tratadas com isobutiltrimetoxissilano (IBTMS) em diferentes concentrações.....	71
Figura 14	Evolução do ângulo de contato entre a água e as polpas tratadas com metiltrimetoxissilano (MTMS) em diferentes concentrações.....	72
Figura 15	Evolução do ângulo de contato entre a água e as polpas tratadas com n-octiltriethoxissilano (OTES) em diferentes concentrações.....	72
Figura 16	Absorção de umidade inicial (6 h) das polpas modificadas quimicamente. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	74
Figura 17	Absorção de umidade final (192 h) das polpas modificadas quimicamente. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	74

Figura 18	Absorção de umidade das polpas tratadas com o silano isobutyltrimethoxysilano (IBTMS) em diferentes concentrações.....	76
Figura 19	Absorção de umidade das polpas tratadas com o silano metiltrimetoxisilano (MTMS) em diferentes concentrações.....	76
Figura 20	Absorção de umidade das polpas tratadas com o silano n-octiltriethoxysilano (OTES) em diferentes concentrações .....	77
Figura 21	Tensão de cisalhamento obtida para os diferentes tratamentos avaliados nas diferentes velocidades de análise.....	84
Figura 22	A) Compactação da massa na saída da boquilha; e B) Separação da água da massa cimentícia .....	85
Figura 23	Mistura extrudável (OTES_aplicação direta).....	86
Figura 24	Mistura não extrudável (MTMS_aplicação direta) .....	86
Figura 25	Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	88
Figura 26	Valores médios e desvios padrão de absorção de água dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	90
Figura 27	Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	90
Figura 28	Retração dos compósitos reforçados com polpas sem e com modificação química com silanos .....	93

Figura 29	Valores médios e desvios padrão da retração total dos compósitos reforçados com polpas sem e com modificação química dos silanos. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	94
Figura 30	Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	97
Figura 31	Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	97
Figura 32	Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	98
Figura 33	Valores médios e desvios padrão da relação entre MOR/LOP após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	98
Figura 34	Valores médios e desvios padrão da tenacidade dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	99

Figura 35	Valores médios e desvios padrão da resistência à compressão dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	100
Figura 36	Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	102
Figura 37	Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	104
Figura 38	Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	104
Figura 39	Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	106
Figura 40	Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	106

Figura 41	Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	107
Figura 42	Valores médios e desvios padrão da relação MOR/LOP dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	107
Figura 43	Valores médios e desvio padrão da tenacidade dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	108
Figura 44	Valores médios e desvios padrão da resistência à compressão dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	108
Figura 45	Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	111
Figura 46	Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	112

Figura 47	Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	112
Figura 48	Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	114
Figura 49	Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	115
Figura 50	Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	115
Figura 51	Valores médios e desvios padrão da relação MOR/LOP dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	116
Figura 52	Valores médios e desvios padrão da tenacidade dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	116

Figura 53	Valores médios e desvios padrão da resistência à compressão dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	117
Figura 54	Efeito do envelhecimento acelerado sobre a densidade dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância. ....	120
Figura 55	Efeito do envelhecimento acelerado sobre a absorção de água dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.....	121
Figura 56	Efeito do envelhecimento acelerado sobre a porosidade dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância. ....	122
Figura 57	MEV da superfície de fratura dos compósitos testemunha após 28 dias de cura (A) e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado (B).....	124
Figura 58	Efeito do envelhecimento acelerado sobre o MOR dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância. ....	126
Figura 59	MEV da superfície de fratura demonstrando o rompimento das fibras mineralizadas e a perda de aderência entre as fibras e a matriz cimentícia dos compósitos testemunha após 400 ciclos de envelhecimento.....	128

Figura 60	Efeito do envelhecimento acelerado sobre o MOE dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	129
Figura 61	Efeito do envelhecimento acelerado sobre o LOP dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	130
Figura 62	Efeito do envelhecimento acelerado sobre a relação MOR/LOP dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	131
Figura 63	MEV da superfície de fratura dos compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES após ensaio de flexão aos 28 dias de cura (A) e após 400 ciclos de envelhecimento (B) .....	132
Figura 64	MEV da superfície de fratura dos compósitos testemunha. A) fibras arrancadas – 28 dias de cura e B) fibras quebradas – 200 ciclos de envelhecimento e piora da interface fibra-matriz .....	133
Figura 65	Efeito do envelhecimento acelerado sobre a tenacidade dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância .....	135
Figura 66	Efeito do envelhecimento acelerado sobre a resistência à compressão dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância. ....	136

## LISTA DE QUADRO E TABELAS

Quadro 1	Fórmula e estrutura molecular dos silanos avaliados .....	48
Tabela 1	Propriedades anatômicas, químicas e físicas da polpa celulósica .....	45
Tabela 2	Composição química do cimento e do calcário utilizados.....	46
Tabela 3	Modificação química das polpas de celulose .....	48
Tabela 4	Constituição elementar da polpa celulósica com e sem tratamento com silanos .....	79
Tabela 5	Grau de substituição das polpas modificadas com os silanos em diferentes concentrações .....	82
Tabela 6	Valores médios obtidos para a tensão de cisalhamento dos diferentes tratamentos avaliados .....	83

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	21
2	REVISÃO DE LITERATURA .....	25
2.1	Desenvolvimento de fibrocimento sem amianto .....	25
2.2	Processo de produção do fibrocimento .....	26
2.3	Processo de extrusão .....	28
2.3.1	Efeito da reologia da mistura no processo de extrusão .....	29
2.3.2	Variáveis que influenciam a extrusão .....	32
2.3.3	Principais benefícios da extrusão.....	35
2.4	Utilização de fibras vegetais no fibrocimento .....	35
2.5	Durabilidade do fibrocimento.....	38
2.6	Modificação química superficial da celulose .....	42
2.7	Comentário final sobre a revisão bibliográfica .....	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
3.1	Matéria-prima .....	45
3.1.1	Polpa celulósica .....	45
3.1.2	Matriz cimentícia, calcário e aditivos .....	46
3.2	Modificação química com silanos .....	47
3.3	Caracterização da modificação química da polpa celulósica .....	50
3.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	50
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	50
3.3.3	Avaliação do ângulo de contato .....	51
3.3.4	Avaliação de absorção de umidade .....	51
3.3.5	Análise elementar e grau de substituição.....	52
3.4	Produção dos compósitos .....	53
3.5	Ensaio de reologia.....	56
3.6	Caracterização dos compósitos .....	57

3.6.1	Envelhecimento acelerado.....	57
3.6.2	Propriedades mecânicas.....	58
3.6.3	Propriedades físicas.....	60
3.6.4	Propriedades microestruturais .....	62
3.7	Análise estatística .....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	63
4.1	Efeito da modificação superficial das fibras de polpa celulósica.....	63
4.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	63
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X (EDS).....	67
4.1.3	Ângulo de contato.....	70
4.1.4	Absorção de umidade.....	73
4.1.5	Análise elementar e grau de substituição.....	78
4.2	Efeito da aplicação dos silanos sobre a reologia da mistura .....	83
4.3	Efeito do tratamento com silanos sobre o desempenho dos compósitos aos 28 dias de cura.....	87
4.3.2	Propriedades mecânicas.....	95
4.4	Efeito do tratamento com silanos sobre o desempenho dos compósitos após envelhecimento.....	102
4.4.1	Após 200 ciclos de envelhecimento.....	102
4.4.1.1	Propriedades físicas.....	102
4.4.1.2	Propriedades mecânicas.....	106
4.4.2	Após 400 ciclos de envelhecimento.....	111
4.4.2.1	Propriedades físicas.....	111
4.4.2.2	Propriedades mecânicas.....	114
4.4.3	Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades dos compósitos .....	119

4.4.3.1	Propriedades físicas.....	119
4.4.3.2	Propriedades mecânicas.....	125
5	CONCLUSÕES .....	137
5.1	Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros .....	139
	REFERÊNCIAS .....	141
	APÊNDICE .....	155

## 1 INTRODUÇÃO

Os compósitos de cimento são tipicamente caracterizados como quebradiços e com uma baixa resistência à tração (COUTTS, 2005; LIMA et al., 2007; LOPES et al., 2011). No caso específico das matrizes cimentícias, a inclusão de fibras como reforço tem sido estudada, nas últimas décadas, para a melhoria da capacidade de absorção de energia de fratura do compósito, que sem o reforço das fibras falharia de maneira brusca, após iniciada a fissuração.

O amianto foi o primeiro material utilizado em escala industrial como reforço dos compósitos de fibrocimento, devido principalmente ao seu baixo custo e ao seu ótimo comportamento mecânico. Entretanto, a extração e o uso desse mineral podem estar associados a sérias doenças pulmonares para os trabalhadores desse setor, o que fez com que ocorresse o banimento do uso desse material em diversos países, forçando a busca por novos tipos de fibras (AZUMA et al., 2009; KUMAGAI; KURUMATANI, 2009; IKAI et al., 2010).

Neste contexto, ao longo dos últimos anos, muitos estudos relacionados com a substituição do amianto por outras matérias-primas foram publicados (DANIEL, 2002; COUTTS, 2005; TONOLI et al., 2013a). Estas centraram-se inicialmente em fibras sintéticas (HANNANT, 1995), no entanto, a substituição do amianto por diferentes tipos de fibras sintéticas promoveu um aumento significativo no custo de produção dos compósitos de fibrocimento (CRISOTILA BRASIL, 2012). Sendo assim, diferentes tipos de fibras vegetais têm despertado grande interesse, devido a fatores como baixo custo, disponibilidade, economia de energia no seu processamento por serem de fonte renovável, não tóxicas e também no que se refere às questões ambientais (BENTUR; MINDESS, 1990; MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999; SAVASTANO JR; WARDEN; COUTTS, 2003; TONOLI et al., 2010a; ABDUL KHALIL et al., 2012; BÖER; HOLLIDAY; KANG, 2013; KALIA et

al., 2013; BÖER; HOLLIDAY; KANG, 2014; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014).

Em vários países desenvolvidos, as fibras de celulose derivada a partir de madeiras de coníferas ou folhosas já estão sendo utilizadas para a produção de compósitos de cimento por adaptação dos antigos processos de produção de cimento-amianto (TONOLI et al., 2009a; TONOLI, 2010a; TONOLI et al., 2013b). No Brasil os estudos começaram a ser direcionados à celulose de eucalipto, em função da maior área de plantio, em torno de 4.873.851 hectares (ABRAF, 2014), e da tecnologia desenvolvida na área de produção de celulose de fibra curta, sendo o maior produtor mundial (BRACELPA, 2014). De acordo com Tonoli et al. (2010a) poucos são os trabalhos realizados com fibras de celulose de eucalipto para aplicação em fibrocimento, no entanto tais fibras apresentam-se com grande potencial de utilização.

Contudo, uma preocupação com a utilização de fibras vegetais em fibrocimento se deve a sua instabilidade dimensional, devido ao seu caráter hidrofílico e também a degradação alcalina da fibra proporcionada pela matriz cimentícia. Como consequências desses fatores ocorre uma perda de aderência na interface fibra-cimento e um aumento de micro e microfissuras, o que contribui para a diminuição da resistência e da durabilidade do compósito de fibrocimento com fibras celulósicas (JOHN; AGOPYAN; PRADO, 1998; TONOLI et al., 2013a).

Pensando nisso, algumas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de evitar tais problemas, sendo o enfoque atual direcionado para a modificação química superficial das fibras (XIE et al., 2010; BENZERZOUR et al., 2012; TONOLI et al., 2013b). Dentre os produtos avaliados para modificação química de superfície pode-se destacar os silanos, os quais são reconhecidos como eficientes agentes de acoplamento, apresentando estrutura bifuncional podendo, assim, ser acoplados à celulose através de reações específicas e depois se ligam

às cadeias inorgânicas que possuam grupos hidroxila. Como possuem grupos hidrofóbicos, a utilidade é dupla: promovem melhor adesão entre celulose e matriz cimentícia e agem como “hidrofugante”, impedindo o acesso de solução alcalina para dentro da fibra celulósica, evitando a mineralização da fibra e a sua movimentação dimensional.

Na literatura já são encontrados trabalhos que descrevem a utilização de silano para a modificação química da superfície da celulose como, por exemplo, os desenvolvidos por Delvasto et al. (2004), Abdelmouleh et al. (2004), Pehanich, Blankenhorn e Silsbee (2004); Bilba e Arsène (2008), Tonoli et al. (2009b), Lu et al. (2013) e Shi et al. (2013). No entanto, apesar do caráter inovador destas publicações, ainda há uma ausência relevante de informações. Como por exemplo, sobre o tipo de silano mais apropriado entre os vários tipos disponíveis; a melhor estratégia para se obter a adesão eficiente entre a fibra e a matriz cimentícia e a redução significativa do caráter hidrofílico das fibras; quais as melhores condições de enxerto que garantam uma boa aderência entre o reagente e a fibra; o efeito sobre a durabilidade da fibra no meio alcalino do compósito; e o efeito da modificação química de celulose de eucalipto sobre a durabilidade de fibrocimentos produzidos por extrusão, tema que até o momento não foi abordado na literatura. Estudos anteriores (TONOLI et al., 2009b) encontraram bons resultados de diminuição da mineralização com o tratamento de polpa celulósica de eucalipto com silanos, sendo assim vislumbrou-se a associação da modificação química das fibras com silanos juntamente com um processo com baixa relação água:cimento como o procedimento de extrusão, fato que pode vir a melhorar ainda mais a qualidade do compósito.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho físico-mecânico e a durabilidade de compósitos de fibrocimento extrudados e produzidos com polpa celulósica de eucalipto modificadas superficialmente com diferentes tipos de silanos, em diferentes concentrações e métodos de aplicação.

Tendo como objetivos específicos: (a) verificar o impacto da modificação química sobre as propriedades estruturais e físicas (absorção de água) da polpa de celulose de eucalipto; (b) avaliar a influência das modificações químicas na interface fibra-matriz e no desempenho físico-mecânico dos compósitos; (c) avaliar a influência da modificação química das polpas sobre as propriedades reológicas das misturas e; (d) avaliar a influência das modificações químicas no desempenho dos compósitos após ciclos de envelhecimento que simulam intempéries.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Desenvolvimento de fibrocimento sem amianto

As matrizes à base de cimento são frágeis e quebradiças e sob a ação de pequenos esforços de tração ou deformações por alongamento tendem à formação de fissuras. Com a adição de fibras (fibrocimento), a fissuração da matriz é reduzida (Figura 1), uma vez que as fissuras são interligadas pelas fibras e como resultado ocorre um aumento na tenacidade e na resistência à tração e ao impacto. Além disso, o compósito, ao invés de se romper subitamente após o início da fissuração da matriz, apresenta uma deformação plástica considerável, que o torna um material adequado para a construção (TOLEDO FILHO et al., 2003; LIMA et al., 2007).

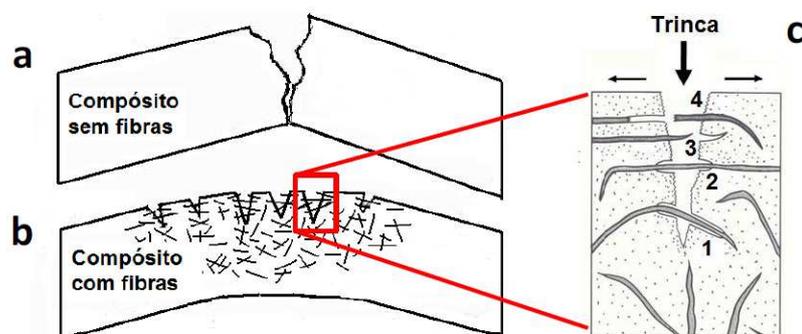


Figura 1 Representação esquemática de um compósito de cimento sujeito ao esforço de flexão: a) compósito sem fibra, b) compósito com fibras e c) caminhamento da trinca: 1- descolamento; 2- interceptação; 3- arrancamento; 4- fratura da fibra

Fonte: Adaptado de COUTTS (2005)

O amianto foi a primeira fibra utilizada para reforçar o compósito cimentício em escala industrial, devido principalmente ao seu baixo custo e ao

seu ótimo comportamento mecânico, sendo atualmente inserido no compósito na porcentagem de 8 a 15% (CRISOTILA BRASIL, 2012). Entretanto, a extração e o uso desse mineral podem estar associados a sérias doenças pulmonares, como o câncer e a asbestose, prejudicando pessoas ligadas ao processamento e ao transporte desse mineral (GIANNASI; THEBAUD-MONY, 1997; HARRISON et al., 1999; AZUMA et al., 2009; KUMAGAI; KURUMATANI, 2009; IKAI et al., 2010). O que fez com que hoje em dia o uso do amianto fosse proibido em 58 países. Enquanto que no Brasil, sete estados já criaram leis de limitações de utilização, sendo eles Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Pernambuco, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Espírito Santo e Pará (IBC, 2012).

Uma das principais desvantagens na substituição do amianto na produção de fibrocimento é o maior custo de produção do material substituto, sendo que atualmente no Brasil são utilizadas fibras do tipo polivinil (PVA), que são responsáveis pelo aumento de aproximadamente 40% do custo total (DIAS; SAVASTANO JR; JOHN, 2010).

Neste contexto, nos últimos anos, as pesquisas sobre a empregabilidade de fibras vegetais na construção civil como reforço em compósitos cimentícios, em substituição às fibras minerais e sintéticas, têm-se intensificado (AGOPYAN et AL., 2005; AKERS, 2010; TORRAL; JALALI, 2011).

## **2.2 Processo de produção do fibrocimento**

No Brasil, o setor de fibrocimento possui 17 fábricas distribuídas por 10 estados brasileiros que empregam mais de 5 mil pessoas diretamente para a produção de 1,3 milhões de toneladas de produtos por ano (ABREA, 2012). Dentre os produtos obtidos destacam-se as placas onduladas para telhados, placas planas para divisórias, revestimento de interiores ou exteriores, caixas d'água e tubos para água em baixa e alta pressão.

O processo Hatschek é o mais empregado na produção de placas planas e onduladas de fibrocimento. Uma suspensão bem diluída de fibras, cimento e aditivos é misturada em um grande tanque onde cilindros rotatórios captam essa pasta por meio de sucção, removendo a água da mistura até a obtenção de mantas com a espessura desejada (formadas por lâminas de aproximadamente 1 mm cada). A massa utilizada no processo Hatschek contém somente 20% de sólidos. As matérias-primas comumente utilizadas são: cimento Portland, sílica ativa, material carbonático, polpa de celulose, fibras poliméricas ou de amianto.

Além do processo Hatschek, outros métodos utilizados na produção de fibrocimento são o processo Mazza, processo Magnani e extrusão. O processo Mazza é utilizado para a fabricação de tubos de pressão feitos de cimento amianto, sendo uma modificação do processo Hatschek, que sob compressão são enrolados, formando um tubo rígido e resistente à tração e à compressão. Na produção via processo Magnani, a taxa sólidos/água está próxima a 0,5 e a mistura é aquecida e bombeada em um cinto onde a mesma é prensada e nivelada por rolamentos. Tanto os cintos quanto os rolamentos podem ser feitos de forma a se poder fabricar tanto folhas corrugadas quanto lisas, aplicadas em uma única camada sobre o molde, sendo este método utilizado para a produção de caixas d'água.

A extrusão, por sua vez, tem demonstrado grandes vantagens para a produção de compósitos de fibrocimento, com características mecânicas e físicas semelhantes ou ainda melhores que os oriundos do processo Hatschek e, ainda, com menor custo de investimento (SHAO et al., 2000; QIAN et al., 2003; TAKASHIMA et al., 2003). Tal fato se deve a alguns fatores: a) utilização de máquinas mais simples para produção contínua; b) produção livre de resíduos líquidos e sólidos; c) possibilidade de melhor alinharem as fibras, o que o torna vantajoso para certos produtos e; d) utilização de baixa relação água/cimento o

que promove uma maior compactação do compósito gerado, resultando em um produto mais resistente e durável às intempéries.

A implementação técnica do processo de extrusão no setor produtivo possibilitará a implantação de fábricas em regiões de baixa densidade demográfica, devido ao baixo custo de implementação da linha de produção, diferentemente do processo Hastcheck. Como efeito, a barreira de altos investimentos para a implementação de indústrias de fibrocimento seria quebrada com a viabilização do processo de extrusão, permitindo, assim, o surgimento de novos fornecedores no mercado, tornando-o mais competitivo. Por conseguinte, tal panorama beneficiaria os consumidores devido a uma competição mais acirrada, com melhores e mais diversificados produtos. Neste contexto, as atuais pesquisas cada vez mais utilizam o processo de extrusão para a produção do fibrocimento (SOTO, 2010; TEIXEIRA, 2010).

### **2.3 Processo de extrusão**

A extrusão é um processo de conformação contínua que consiste em forçar a passagem de uma mistura, com comportamento pseudoplástico, através de uma abertura, obtendo-se o fluxo desse material e atingindo uma configuração geométrica conferida pela boquilha (TEIXEIRA, 2010; TEIXEIRA et al., 2012).

O esquema básico de uma extrusora é apresentado na Figura 2. Sendo ela dividida em quatro partes principais: a) câmara de mistura - onde ocorre o processo de homogeneização da mistura; b) câmara de vácuo - processo que ajuda no fluxo da mistura; c) câmara de compactação - onde ocorre a compactação da matriz de cimento para a formação de um compósito bastante coeso e; d) boquilha - com a função de promover a compactação final da mistura cimentícia e formar a desejada geometria da seção transversal do produto.

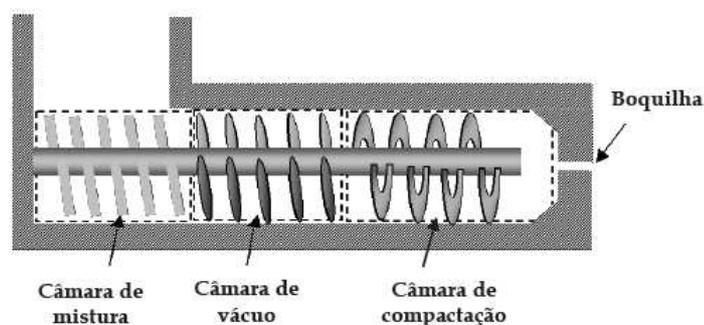


Figura 2 Partes funcionais de uma extrusora (SOTO, 2010).

A extrusão é um processo industrial bem estabelecido e amplamente utilizado no âmbito das indústrias de metal, plástico e argila. O processo contínuo permite obter elevadas taxas de produção para vários tipos de geometrias (canos, tijolos, painéis), mas tem um número limitado de aplicações na indústria do cimento. Apresentando apenas nesses últimos anos o interesse das pesquisas e dos setores produtivos (ALFANI; GUERRINI, 2005).

### 2.3.1 Efeito da reologia da mistura no processo de extrusão

O êxito do processo de extrusão depende do comportamento reológico da formulação, das características da máquina extrusora, da geometria da boquilha, da geometria e velocidade da rosca e da boa homogeneização das matérias-primas (QIAN et al., 2003; SHAO, 1995; TAKASHIMA et al., 2003). Sendo que para um material ser suscetível de ser extrudado ele deve ser plástico o suficiente para permitir seu fluxo, mas suficientemente rígido para manter a forma após sair da boquilha; a pressão necessária para a extrusão deve ser razoavelmente baixa, para controlar os custos de fabricação e a migração de fases do compósito e; o material deve ter forma estável (KUDER; SHAH, 2010).

Existem duas propriedades fundamentais na reologia para descrever se um material é apto para ser extrudado, sendo elas a tensão de escoamento e a viscosidade. A tensão de escoamento inicial é a tensão necessária para iniciar o escoamento. A viscosidade é a resistência apresentada pelo material opondo-se ao movimento do sistema.

Os equipamentos utilizados para a avaliação da reologia são definidos como reômetros, os quais aplicam uma taxa de cisalhamento ao material e realizam leituras da tensão de cisalhamento (SOTO, 2010). Dentre esses reômetros pode-se destacar o método proposto por Benbow e Bridgwater (1993), sendo a mistura avaliada por um extrusor de pistão com diferentes comprimentos de boquilha e auxílio de uma expressão semiempírica que descreve o fluxo do material durante a extrusão. A técnica do reômetro extrusor ou método benbow é capaz de caracterizar reologicamente as misturas de fibrocimento para a extrusão. Esse reômetro consiste de um barril com diâmetro de 38,1 mm, com comprimento de 150 mm e com capacidade aproximada de 120 mL. Este dispositivo de ensaio conta também com umas boquilhas com diâmetro interno de 12,7 mm e diferentes comprimentos (12,7 mm, 50,8 mm e 101,6 mm). O esquema geral de leitura de um reômetro pode ser visualizado na Figura 3.

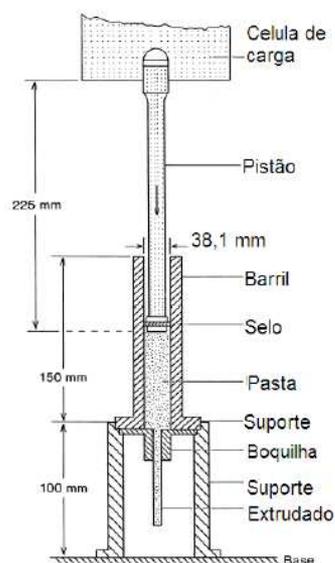


Figura 3 Reômetro extrusor, adaptado de Benbow, Jazayeri e Bridgwater (1991)

De forma geral, o comportamento reológico é influenciado principalmente pela formulação utilizada na produção do fibrocimento. Na formulação do fibrocimento pode-se destacar a porcentagem de fibra utilizada como reforço e suas características morfológicas e químicas, a quantidade de água utilizada na mistura, a porcentagem de cimento e calcário e, ainda, os modificadores reológicos (aditivos) que facilitam o processo de extrusão da mistura (SHAO; QIU; SHAH, 2001; TEIXEIRA et al., 2012).

Os aditivos com potencial de uso no processo de extrusão são aqueles que podem reter a água dentro da mistura quando a mesma está sendo submetida a tensões tangenciais e normais no processo. Outro tipo de aditivo útil no processo é aquele capaz de reduzir as tensões entre a parede da boquilha e a mistura, pois tensões elevadas geram imperfeições na superfície do produto elaborado. Para a retenção de água apresentam-se úteis os retentores de água como o Hidroxipropilmetilcelulose, Carboximetilcelulose e Poliacrilamida.

Esses aditivos não apenas retêm água na mistura como também promovem o comportamento pseudoplástico da fase contínua. Para a redução do atrito entre a parede da boquilha e a mistura são úteis os lubrificantes como o polipropileno glicol, poliéter carboxílico (ADVA) e o polietileno glicol (PELED; SHAH, 2003; QIAN et AL., 2003; SHEN, 2003).

### **2.3.2 Variáveis que influenciam a extrusão**

Para garantir a saída de produtos extrudados com bom acabamento é necessário evitar gradientes de velocidade da rosca, a fim de que as formulações cimentícias fluam uniformemente através da boquilha. Se elas fluírem com taxas de velocidade diferentes, geram-se gradientes de tensões durante o processo e o produto extrudado deformará assim que sair da boquilha (BURBIDGE; BRIDGWATER; SARACEVIC, 1995; CHEN; MURAKAMI, 2000).

Embora a resistência à tração e resistência de um produto à base de cimento pode ser melhorada pela adição de fibras na composição, sua utilização tem certas desvantagens, como o aumento da dificuldade em misturar, se apresentando como um obstáculo ao movimento da mistura durante o processo de extrusão. Sendo que à medida que a quantidade ou comprimento da fibra aumenta, a processabilidade do material é reduzido. No entanto, uma quantidade pequena de fibra tem efeitos muito limitados na melhoria da resistência à tração e à tenacidade dos produtos extrudados. Sendo, então, necessário a otimização da relação extrudabilidade/resistência, visando adicionar uma quantidade suficiente de fibras que melhore as características mecânicas do compósito sem que afete a extrudabilidade da mistura.

Inúmeras propriedades das fibras também afetam as propriedades do fibrocimento, tais como a resistência do material, a sua ligação com a matriz cimentícia (aderência), seu comprimento, diâmetro, volume, alinhamento e

dispersão (BENTUR, 1989; BALAGURU; SHAH, 1992; ALFANI; GUERRINI, 2005; SOTO, 2010).

O comprimento da fibra é um dos principais parâmetros, o qual afeta diretamente a extrudabilidade e a resistência do compósito (BENTUR, 1989). Compósitos com comprimentos de fibras inferiores ao crítico colapsam sem fraturar mediante o arrancamento das mesmas, contudo apresentaram melhores características para a extrusão (BENTUR; MINDESS, 1990). Enquanto que compósitos produzidos com fibras de maior comprimento promovem pior dispersão que as fibras de menor dimensão, afetando diretamente as propriedades mecânicas do compósito (SHAO; SHAH, 1997; AKKAYA; PELED; SHAH, 2000). De acordo com Tonoli et al. (2010b), ao utilizar fibras curtas é possível obter uma maior densidade de fibras por massa ou por volume, em relação às fibras longas e, portanto, pode-se reduzir a magnitude das áreas sem fibras, isto é, a distância entre as fibras. Por sua vez, Samarri e Elvery (1974) observaram a melhoria na resistência do fibrocimento com a redução do diâmetro da fibra, fato que foi justificado em função da redução do espaçamento entre as mesmas.

A dispersão das fibras se apresenta como aspecto crítico para proporcionar boa extrudabilidade e resistência à propagação de fissuras na matriz e depende muito da boa homogeneização dos materiais antes de entrarem na extrusora (MOHR, 2005), sendo que baixa dispersão das fibras pode ocasionar aglomeração das mesmas e, em alguns casos, impossibilitar o processo de extrusão. A tensão da primeira fissuração aumenta com a redução do espaçamento das fibras, o qual está associado ao volume e dimensões das fibras utilizadas (BENTUR, 1989; EL-ASHKAR, 2002). Quanto maior o volume de fibras maior a dificuldade no processo de extrusão, podendo não promover um alinhamento devido das fibras, assim como, também, aumentar a dificuldade da

homogeneização das fibras no produto final, haja visto a facilidade de acontecer aglomeração das mesmas (SHEN, 2003).

O incremento na aderência das fibras com a matriz cimentícia aumenta a resistência do compósito, porém diminui a tenacidade (BENTUR, 1989). A explicação para tal fato é que a tenacidade, que consiste na avaliação da resistência ao impacto, aumenta linearmente com o aumento do volume das fibras. No entanto, elevadas frações de volume das fibras podem aumentar a porosidade total da matriz, causando redução da aderência das fibras e do Módulo de ruptura e elasticidade do compósito produzido (LI et al., 1996).

A demanda de água das partículas e/ou fibras que compõem a formulação é outro parâmetro de grande importância no comportamento mecânico, físico e de durabilidade do fibrocimento (SOTO, 2010). A quantidade de água demandada deve fornecer uma camada de água ao redor das partículas e/ou fibras e preencher os espaços intergranulares do sistema (HUNGER; BROUWERS, 2009). O conteúdo de água, o grau de hidratação, assim como o tipo e a quantidade do cimento, são os principais responsáveis pelos poros capilares, o que é um indicador direto da durabilidade do compósito (NEVILLE, 1997). Sendo que a demanda de água, a área superficial, a consistência e o volume de vazios estão relacionados entre si (HUNGER; BROUWERS, 2009).

Neste sentido, adequar esses conjuntos de aspectos para viabilizar a extrusão não tem se mostrado tarefa trivial, dificultando a viabilização do processo na indústria nacional de compósitos cimentícios (SOTO, 2010). Podendo ocorrer alguns defeito durante a extrusão, sendo os mais comuns (SHAO, 1995; SHEN, 2003; SOTO, 2010):

- a) Migração da fase: onde a fase líquida abandona a fase sólida, levando a um congestionamento da boquilha, pois a mistura deixa

de ter um comportamento pseudoplástico. Isso acontece devido à deficiência na formulação da mistura em ter um comportamento reológico pseudoplástico, nas tensões a que é submetida;

- b) Defeitos de superfície no produto extrudado, isso acontece devido ao atrito que ocorre na interface entre a mistura e a boquilha;
- c) Defeitos por fluxo laminar entre dois setores do extrudado, isso acontece devido ao dimensionamento inadequado da boquilha que promove gradiente no fluxo.

### **2.3.3 Principais benefícios da extrusão**

Apesar das dificuldades na extrudabilidade de compósitos à base de cimento, podemos observar que existem algumas vantagens deste processo (além dos já citados no item 2.1.), sendo que os fibrocimentos produzidos pelo método de extrusão mostram um aumento significativo na resistência à tração e flexão em comparação ao processo Hatschek, devido principalmente à melhoria da interface da fibra com a matriz cimentícia (SHAO; SHAH, 1997; PELED; SHAH, 2003; QIAN et al., 2003; ZHOU; LI, 2012), assim como também o alinhamento das fibras, a menor porosidade devido à maior força de compressão aplicada na formação do compósito e a menor relação água/cimento (0,2 a 0,3), permitindo maior compactação da matriz e diminuindo a movimentação dimensional das fibras vegetais utilizadas em alguns casos (TAKASHIMA et al., 2003; KUDER; SHAH, 2010).

### **2.4 Utilização de fibras vegetais no fibrocimento**

A utilização de fibras vegetais como reforço de matrizes frágeis à base de materiais cimentícios tem despertado grande interesse nos países em

desenvolvimento, o que se deve ao seu baixo custo, disponibilidade, economia de energia no processamento, por serem de fonte renovável, não tóxicas, ajudar no isolamento térmico e também no que se refere às questões ambientais (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999). Além de permitir a obtenção de produtos com melhor isolamento térmico (KHEDARI, WATSANASATHAPORN; HIRUNLABH, 2005), com menor massa específica aparente e excelentes valores de resistência à tração e ao impacto, maior controle da fissuração e comportamento dúctil na ruptura (AGGARWAL, 1995; TEIXEIRA, 2010; TONOLI et al., 2013a), inclusive com melhores resultados que o produto antes comercializado somente reforçado com amianto, sendo até mais fácil para fixar e cortar (COUTTS, 2005).

No Brasil, inúmeras fibras naturais apresentam potencial para uso como elemento de reforço em compósitos, tais como as fibras de madeira, juta, sisal, linho, cânhamo (TOLEDO FILHO; SANJUÁN, 1999; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; TONOLI et al., 2007; JOHN; THOMAS, 2008; TONOLI et al., 2013a), bagaço de cana (BILBA; ARSENE; OUENSANGA, 2003; TEIXEIRA, 2010), coco, bambu e bananeira (SAVASTANO Jr.; WARDEN; COUTTS, 2000; SAVASTANO Jr.; WARDEN; COUTTS, 2003), palha de arroz e algodão (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005), entre outras. O emprego dessas fibras como reforço em compósitos pode ser feito isoladamente ou em compósitos híbridos, substituindo parcialmente as fibras sintéticas (DIAS; SAVASTANO JR; JOHN, 2010), sendo que a eficácia do reforço com a fibra vegetal depende de vários fatores, incluindo a propriedade da própria matriz, bem como a geometria das fibras, tipo, tamanho, volume e dispersão (KUDER; SHAH, 2010; TORRAL; JALALI, 2011).

No entanto, entre os tipos de materiais vegetais mais utilizados na produção do fibrocimento em escala industrial, está sendo utilizado a polpa de celulose (conjunto de fibras de celulose unidas, também definido como fibras

celulósicas), visto que são amplamente disponíveis na maioria dos países em desenvolvimento, a partir de madeira ou de plantas anuais e apresentam melhor dispersão dentro da matriz cimentícia (TONOLI et al, 2010a). Obtendo, ainda, várias vantagens interessantes, em particular a sua baixa densidade, sua disponibilidade a um custo modesto e uma variedade de morfologias, propriedades físicas e mecânicas, o que a torna uma opção bastante interessante como substituto econômico ao amianto na produção de fibrocimento (AGOPYAN et al., 2005; KHORAMI; GANJIAN, 2011; AZWA et al., 2013).

Outro motivo para a utilização da polpa de celulose ao invés das fibras vegetais (macrofibras), está relacionado ao fato de que as fibras vegetais apresentam maior interferência na hidratação e na cura da matriz cimentícia, podendo retardá-las por apresentar vários componentes orgânicos, em particular os açúcares e a lignina (TORRALBA; JALALI, 2011; AZWA et al., 2013). Neste ponto de vista, fibras produzidas pela polpação alcalina (processo Kraft) podem apresentar vantagens, já que grande parte da lignina e hemiceluloses (menos resistentes à alcalinidade da matriz cimentícia do que a celulose) são retiradas durante o processo de polpação (MOHR; NANKO; KURTIS, 2005; JOAQUIM et al., 2009).

Nos países desenvolvidos, o uso da celulose, obtida pelo processo Kraft, na produção de fibrocimento já está sendo realizado em escala industrial, graças a constantes aperfeiçoamentos das matérias-primas e dos processos produtivos (COUTTS, 2005; JOAQUIM et al., 2009). Sendo que hoje em dia, o fibrocimento com polpa celulósica pode ser encontrado em produtos como caixas d'água, telhas e componentes estruturais pré-fabricados (KUDER e SHAH, 2010).

Quase toda a polpa de celulose utilizada atualmente no processo de produção de fibrocimento é advinda de coníferas, principalmente do gênero pinus. Porém, como mencionado anteriormente, o Brasil apresenta inúmeros

tipos de material lignocelulósico, inclusive sendo o maior produtor mundial de celulose de eucalipto do mundo (BRACELPA, 2014).

Recentemente, vários estudos também mostraram as vantagens do uso de polpas celulósicas de madeiras de fibras curtas (eucalipto, por exemplo) em relação a polpas de madeiras de fibras longas (pinus, por exemplo), para produção do fibrocimento (TONOLI et al., 2009a; TONOLI et al., 2010a; TONOLI et al., 2010b). Dentre as vantagens está o menor custo relativo, devido ao crescimento mais rápido das espécies de eucalipto em relação às espécies de pinus e também pelo fato que utilizando fibras curtas é possível obter uma maior densidade de fibras em massa ou em volume, em relação às fibras longas e, portanto, se consegue reduzir as áreas sem fibras, isto é, a distância entre as fibras (TORGAL; JALALI, 2011).

O fato de o Brasil ser um dos maiores produtores de fibras celulósicas de eucalipto demonstra a grande expectativa em se adaptar o seu uso para reforço em matrizes cimentícias como uma alternativa ao uso tanto das fibras de amianto, como das fibras celulósicas de pinus que são amplamente utilizadas na produção de fibrocimentos para construções de baixo custo. No entanto, apesar da polpa de eucalipto estar sendo amplamente empregada na indústria papelreira pelo mundo, há informações limitadas na literatura científica em relação ao seu uso como reforço em fibrocimento, principalmente quando se refere a fibrocimento de eucalipto produzido por extrusão.

## **2.5 Durabilidade do fibrocimento**

Independentemente do processo e das fibras vegetais utilizadas na produção de fibrocimento, essa nova opção deverá atender aos requisitos mínimos de resistência, durabilidade, questão econômica e de ataques químicos e biológicos. Tarefa dificultada, no caso das fibras vegetais, devido a variação de

densidade e da composição química do material e também pelo seu caráter higroscópico (BLANCO et al., 2010; DITTENBER; GANGARAO, 2012).

Como o fibrocimento é utilizado na maioria das vezes em construções em ambiente externo, exposto a intempéries, tais como coberturas e revestimentos (KHORAMI; GANJIAN, 2011), o caráter higroscópico das fibras vegetais promove grande receio de utilização, devido principalmente a questão de sua durabilidade (BENTUR; AKERS, 1989). Agopyan et al. (2005), ao avaliarem telhas reforçadas apenas com fibras naturais, registraram perdas de 50% para o desempenho mecânico após um ano sob exposição ao tempo natural.

A durabilidade dos compósitos é também influenciada pelo tipo de fibra, composição química da fibra, tipos de matriz e métodos de envelhecimento (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999), sendo que a degradação dos compósitos pode ser estudada após envelhecimento acelerado, cuja vantagem é a de fornecer resultados em menor intervalo de tempo (SAVASTANO JUNIOR, 1992).

Um dos motivos da degradação dos compósitos expostos ao ambiente externo pode ser atribuído à mineralização e aos danos ocorridos na interface entre fibra e matriz (Figura 4). Esses danos na interface ocorrem devido às constantes mudanças dimensionais das fibras celulósicas pela absorção e liberação de água e, geralmente, promovem a perda da adesão na interface entre fibra e cimento, resultando no descolamento do elemento de reforço e na degradação das propriedades mecânicas do compósito (TONOLI et al., 2010b; TORRAL; JALALI, 2011; DITTENBER; GANGARAO, 2012).

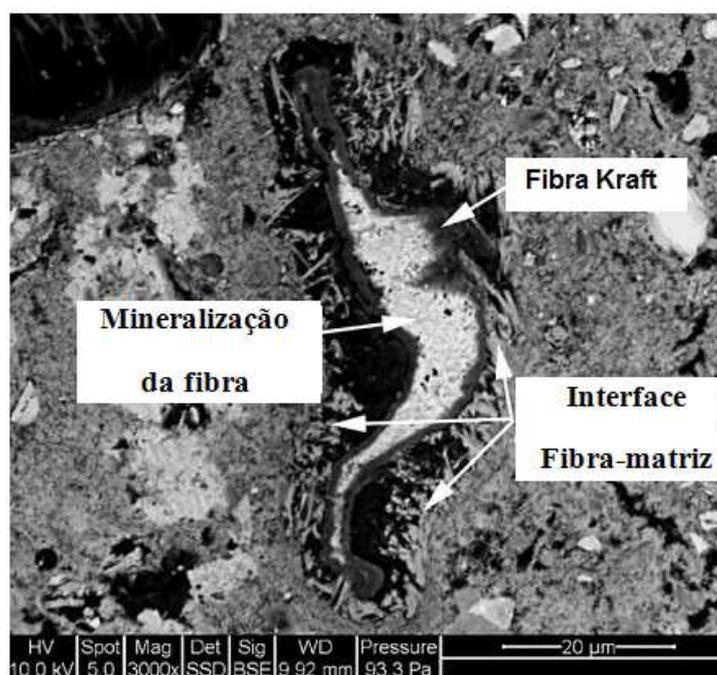


Figura 4 Micrografia de MEV mostrando a deposição de produtos de hidratação do cimento no interior das fibras (mineralização), os espaços vazios e reprecipitações na interface fibra-matriz após o envelhecimento do fibrocimento

Fonte: Mohr, Nanko e Kurtis (2005)

Outro aspecto importante é a evidência de que as fibras vegetais sofrem degradação alcalina dentro da matriz cimentícia, causando alterações no desempenho mecânico do fibrocimento, dependendo da idade do compósito e das condições de exposição (BLANCO et al., 2010). No caso dos países tropicais, a elevação da temperatura ambiente provoca sensível aceleração na velocidade de degradação das fibras. Esse fato leva à mineralização das fibras. A chamada mineralização das fibras é o processo de reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento em seu interior (lúmen das fibras). A região da matriz em torno da fibra (interface ou zona de transição) é caracterizada pela porosidade

elevada, permitindo o acúmulo de água e maior concentração de hidróxido de cálcio  $[Ca(OH)_2]$  (SAVASTANO JUNIOR; DANTAS; AGOPYAN, 1994).

Segundo Akers e Studinka (1989), a durabilidade do compósito é diminuída, como consequência da redução da resistência mecânica e da tenacidade. Esse comportamento está associado com a redução da força de arrancamento (*pull-out*) das fibras devido a combinação do enfraquecimento das fibras pelo ataque alcalino, à mineralização da fibra e à variação do volume devido à sua alta absorção de água (TOLEDO FILHO et al., 2000). As constantes mudanças dimensionais das fibras celulósicas, dentro do compósito submetido às intempéries, podem promover danos na interface entre fibra e matriz. Como consequência, tem sido observada a perda da adesão na interface entre fibra e cimento, resultando no descolamento do elemento de reforço e na degradação das propriedades mecânicas do compósito (JOHN; AGOPYAN; PRADO, 1998).

Neste sentido, estudos sobre o aumento da durabilidade das fibras vegetais como reforço em cimento têm sido avaliados por vários pesquisadores, incluindo estudos com avaliação de aglomerantes alternativos, impregnação das fibras com agentes bloqueadores e repelentes à água, tratamento com plasma, redução da alcalinidade da matriz e modificação química da superfície das fibras (LU; WU; McNABB JR, 2000; BLANKENHORN et al., 2001; ABDELMOULEH et al., 2002; DELVASTO et al., 2004; PEHANICH; BLANKENHORN; SILSBEE, 2002; MOHANTY; DRZAL; MISRA, 2005; MOTTA, 2005; TONOLI et al., 2009b; AZWA et al., 2013; TONOLI et al., 2013a).

## 2.6 Modificação química superficial da celulose

As modificações químicas da superfície das fibras e/ou das polpas celulósicas alteram propriedades como aderência e a absorção de umidade, modificando conseqüentemente a durabilidade dos fibrocimentos produzidos (LOPES et al., 2011; TONOLI et al., 2009b; TONOLI et al., 2013a, TONOLI et al., 2013b). Tal modificação química das fibras constitui uma forma bastante interessante de controlar a quantidade e a natureza dos grupos químicos presentes em sua superfície. Além disso, cria pontes covalentes entre as fibras e a matriz, garantindo, assim, melhores propriedades mecânicas ao compósito, devido à melhor interação fibra-matriz (ONESIPPE et al., 2010; HOIKKANENA et al., 2011; RAQUEZ et al., 2012).

Dentre os produtos utilizados para modificação química das fibras celulósicas pode-se destacar os anidridos, os isocianatos e os silanos. O uso de silanos é uma prática muito conhecida em compósitos de fibra de vidro (PLUEDDEMANN, 1991). Sendo que na literatura já são encontrados trabalhos que descrevem a utilização de silano para a modificação química da superfície da celulose, como, por exemplo, os desenvolvidos por Delvasto et al. (2004), Abdelmouleh et al. (2004), Castellano et al. (2004), Pehanich, Blankenhorn e Silsbee (2004); Bilba e Arsène (2008) e Tonoli et al. (2009b).

Esse tratamento aparece como bastante promissor no campo do fibrocimento. Esses agentes de acoplamento possuem estrutura semelhante às estruturas orgânicas, desta forma podem ser acoplados à celulose (Figura 5), através de reações específicas e depois podem se ligar a cadeias inorgânicas que possuam grupos hidroxila. Como possuem grupos hidrofóbicos, a utilidade é dupla: promovem melhor adesão entre celulose e matriz cimentícia e age como “hidrofugante”, impedindo o acesso de solução alcalina para dentro da fibra celulósica, evitando, assim, a sua mineralização. Normalmente, o tratamento

com silano é realizado com uma solução diluída de silano em 0,2% a 20% em peso (LU; WU; McNABB JUNIOR, 2000; PEHANICH; BLANKENHORN; SILSBEE, 2004).

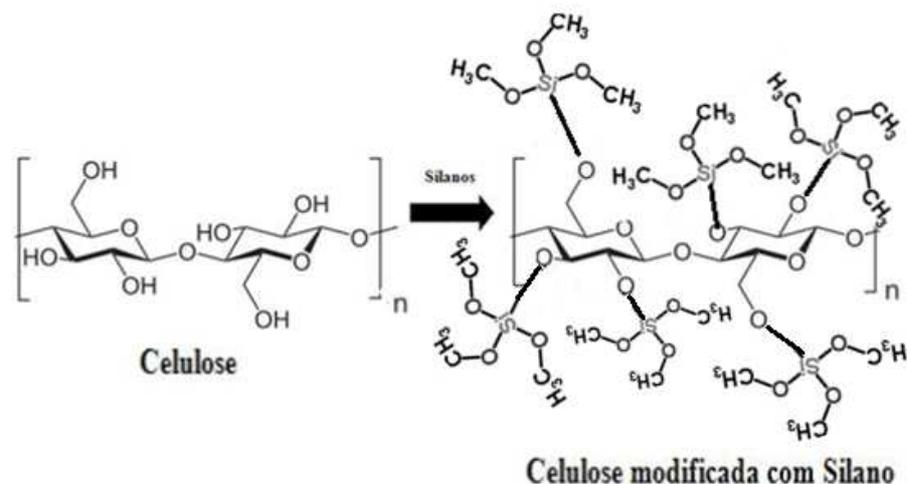


Figura 5 Esquema da modificação superficial da celulose com silano. Observação: Figura meramente ilustrativa, onde se verificam reações dos silanos com todos os grupos OH livres da celulose, o que normalmente não acontece

No entanto, apesar do caráter inovador dessas publicações, ainda há uma ausência relevante de informações (XIE et al., 2010; KABIR et al., 2012). Por exemplo, sobre o tipo de silano mais apropriado, dentre os vários tipos disponíveis; a melhor estratégia para se obter a adesão eficiente entre a fibra e a matriz cimentícia e a redução significativa do caráter hidrofílico das fibras; quais as melhores condições de enxerto que garantam uma boa aderência entre o reagente e a fibra; o efeito sobre a durabilidade da fibra no meio alcalino do compósito; e o efeito da modificação química de celulose de eucalipto sobre a durabilidade de fibrocimento produzido por extrusão, tema que até o momento não foi abordado na literatura.

## **2.7 Comentário final sobre a revisão bibliográfica**

Como verificamos com a revisão bibliográfica, vários estudos visam a substituição do amianto por outros tipos de fibras com potencial econômico. As fibras celulósicas de eucalipto são uma opção que apresenta importante potencial de utilização em fibrocimentos produzidos no Brasil. Contudo, se deve preocupar também com a durabilidade do compósito, visto que as fibras vegetais apresentam como desvantagem a sua rápida degradação em meio alcalino e mudanças na interface fibra-cimento, fazendo com que o compósito perca sua resistência mecânica.

No entanto, existem informações limitadas na literatura científica em relação ao uso de celulose de eucalipto como reforço em fibrocimento, principalmente quando se refere aos compósitos produzidos por extrusão e com as polpas modificadas quimicamente. Tema que até o momento não foi abordado na literatura e que pode ajudar na definição de algumas diretrizes para a obtenção de um fibrocimento com nova tecnologia, de melhor qualidade e com maior resistência à intempéries.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matéria-prima

##### 3.1.1 Polpa celulósica

Foi utilizada polpa celulósica branqueada de eucalipto (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*) com idade em torno de 7 anos, obtida pelo processo Kraft da empresa Fibria (Jacareí/SP, Brasil).

Os valores médios observados para as principais propriedades morfológicas, físicas, químicas e mecânicas da polpa celulósica encontram-se expostas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades anatômicas, químicas e físicas da polpa celulósica

Propriedades	Valores médios
Vasos, n° de vasos/g	61667
Finos (Britt Jar), %	11,5
Comprimento médio (mm)	0,640
Largura média (mm)	0,0179
Razão de aspecto	35,75
Coarseness (mg/m)	0,057
Teor de extrativos em Acetona, %	0,06
Teor de extrativos em DCM, %	0,03
Alpha celulose, %	92,15
Beta celulose, %	6,86
Gama celulose, %	0,99
Teor de Cinza, %	0,68
Insolúveis em HCl, %	0,13
Teor de Pentosanas, %	14,94
pH - Extrato à Frio	6,58
pH - Extrato à Quente	6,49
Índice de Retenção de Água,%	133,67

\* Dados fornecidos pela empresa Fibria

### 3.1.2 Matriz cimentícia, calcário e aditivos

Foram utilizados como matriz cimentícia o cimento Portland CPV-ARI (NBR 5733, ABNT 1983) e o calcário agrícola moído. Este cimento foi escolhido por não apresentar outras adições minerais em sua composição (como escória de alto forno ou materiais pozolânicos). O fato de não apresentar adições favorece o desenvolvimento de um ambiente mais agressivo para o estudo da degradação/mineralização da polpa celulósica. O calcário foi usado em substituição parcial do cimento Portland, com o objetivo de reduzir custos de produção do fibrocimento, como é normalmente empregado na indústria de fibrocimento (BEZERRA et al., 2006).

As composições químicas (% em massa de óxidos) do cimento e do calcário, determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 Composição química do cimento e do calcário utilizados

Matéria-prima	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
	% em massa										
<b>Cimento</b> <sup>1</sup>	63,5	3,1	19,4	4,1	2,3	0,2	1,1	3	-	-	-
<b>Calcário</b> <sup>2</sup>	39,1	8,9	9,0	2,2	1,2	0,1	0,4	-	<0,1	0,2	0,1

<sup>1</sup>Cimento Portland CPV-ARI (NBR 5733, ABNT 1983), <sup>1</sup>perda ao fogo (PF) a 1000°C = 3,3% em massa; <sup>2</sup>perda ao fogo (PF) a 1000°C = 39,0% em massa.

As distribuições do diâmetro de partículas do cimento e do calcário, determinadas em um equipamento Malvern Mastersizer S long bed versão 2.19, estão apresentadas na Figura 6. Observa-se que 50% das partículas são menores que 11,0 µm e 16,2 µm para o cimento e para o calcário, respectivamente. A maioria das partículas (90%) é menor que 27,3 µm e 64,4 µm para o cimento e para o calcário, respectivamente.

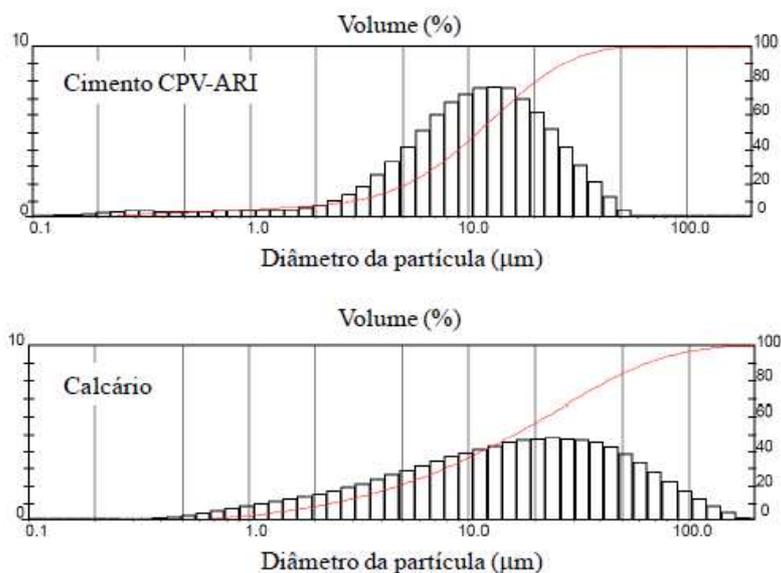


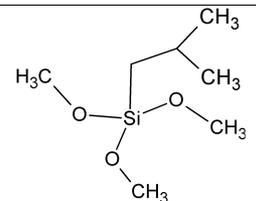
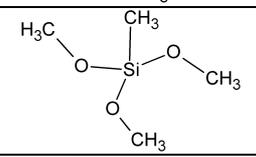
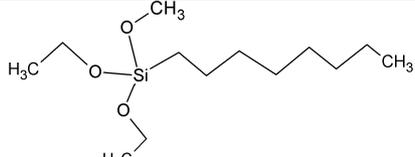
Figura 6 Distribuição aproximada do diâmetro de partículas do cimento Portland (CPV-ARI) e do calcário

Para auxiliar na reologia da mistura foram utilizados os aditivos Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poliéter carboxílico (ADVA). O HPMC foi doado pela empresa Aditex Ltda. e apresentava viscosidade entre 60000 a 70000 cP. Enquanto que o ADVA foi doado pela empresa Grace Brasil Ltda., e apresentava massa específica de 1,1 g/cm<sup>3</sup> e pH de 3,4.

### 3.2 Modificação química com silanos

Os silanos utilizados para a modificação da superfície das polpas de celulose foram o isobutiltrimetoxisilano (IBTMS), metiltrimetoxisilano (MTMS), e n-octiltriétoxissilano (OTES). Tais silanos foram obtidos por doação da empresa Dow Corning Corporation. A fórmula e a estrutura molecular de cada um dos silanos estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 Fórmula e estrutura molecular dos silanos avaliados

Silano	Fórmula molecular	Estrutura molecular
Isobutiltrimetoxisilano (IBTMS)	$C_7H_{18}O_3Si$	
Metiltrimetoxisilano (MTMS)	$C_4H_{12}O_3Si$	
n-octiltriethoxisilano (OTES)	$C_{14}H_{32}O_3Si$	

O delineamento experimental para a modificação química da polpa celulósica encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 Modificação química das polpas de celulose

Tratamentos	Tipos de silanos	Método de aplicação	Concentração (%)
1	-		-
2			10
3	IBTMS		25
4			50
5			10
6	MTMS	Hidrólise	25
7			50
8			10
9	OTES		25
10			50
11	IBTMS	Aplicação direta	25
12	MTMS		25
13	OTES		25

A modificação química da superfície da polpa de celulose foi realizada de duas formas, uma por meio de hidrólise da solução e outra por aplicação direta do produto. A escolha da polpa branqueada se deve ao fato de estarem livres de contaminantes superficiais (como lignina e extrativos) que poderiam prejudicar a ligação dos silanos com a superfície (BELGACEM et al., 1995; BELGACEM; GANDINI, 2005, 2008).

A pré-hidrólise foi realizada com a mistura de etanol e água destilada na proporção em massa de 50/50%. O pH da solução foi reduzido até o valor de 3, mediante a utilização de ácido acético. A quantidade de silano, calculada de acordo com cada tratamento, foi pré-hidrolisado por 2 horas sob agitação na mistura água-etanol, à temperatura ambiente e rotação de 2000 rpm. Posteriormente, a polpa de celulose foi adicionada ao silano pré-hidrolisado em uma concentração de 2,5% de suspensão de celulose em relação a solução líquida, permanecendo em agitação por 4 horas à temperatura ambiente e agitação de 4000 rpm.

No final da reação, a polpa foi filtrada e imediatamente submetida a tratamento térmico a 110°C por 12 horas, a fim de promover o acoplamento químico dos reagentes químicos, conforme metodologia proposta por Abdelmouleh et al. (2002).

No caso da aplicação direta, o produto foi vertido diretamente na polpa celulósica, com a quantidade calculada de acordo com cada tratamento especificado na Tabela 4, antes da produção dos compósitos. Sendo essa porcentagem definida após a escolha da concentração da modificação via hidrólise (item 4.1).

### **3.3 Caracterização da modificação química da polpa celulósica**

Para realizar a avaliação da modificação química da polpa celulósica, primeiramente a polpa seca foi individualizada em água e em agitação mecânica (2000 rpm), sendo posteriormente despejada em cadinho de porosidade n° 0 e então succionada para formação de uma matriz de celulose, a qual foi prensada em uma prensa hidráulica a uma pressão de 3,5 MPa para a formação da folha de papel com gramatura aproximada de 250g/m<sup>2</sup>. Posteriormente, com a intenção de verificar a efetiva modificação química da superfície da polpa de celulose foram realizados os seguintes testes:

#### **3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

As polpas de celulose não modificadas e modificadas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas no laboratório da Embrapa Instrumentação de São Carlos – SP, em um equipamento Digilab Excalibur FTS 3000, na faixa espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr.

#### **3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura**

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi realizada afim de se verificar a associação entre os silanos aplicados e as superfícies da polpa de celulose. Tal análise foi realizada na folhas de papel produzidas e descritas anteriormente.

As polpas passaram inicialmente por banho de carbono, sendo posteriormente avaliado mediante a utilização de um microscópio eletrônico de

varredura da marca Zeiss Modelo DSM 940A, com um filamento de tungstênio operando a 15 kV, pertencente ao Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras. Acoplado ao microscópio encontrava-se o sistema EDS - modelo 6742A JEOL - Ultradry silicone deriva, com uma área ativa de 10 mm<sup>2</sup> e 132 eV de resolução.

A porcentagem média de Si (% em massa) foi obtida depois de cinco avaliações por amostra.

### **3.3.3 Avaliação do ângulo de contato**

Medidas de ângulo de contato foram realizadas depositando gotas de água nas superfícies das polpas modificadas quimicamente, a fim de verificar a eficiência da modificação. A medição do ângulo de contato foi realizada em um equipamento do tipo KSV Instruments, equipado com uma câmera CCD de trabalho de até 200 imagens/s, pertencente a Embrapa Instrumentação (São Carlos/SP).

### **3.3.4 Avaliação de absorção de umidade**

O ensaio de absorção de umidade foi realizado segundo especificações da norma ASTM E-104-85 (1996). Para cada um dos tratamentos foram avaliadas três repetições, com dimensões de 2,0 x 1,0 x 0,1 cm (comprimento x largura e espessura, respectivamente).

Inicialmente as amostras foram secas em estufas na temperatura de 70°C por um período de 24 horas, sendo posteriormente dispostas em dessecador hermeticamente fechado e com umidade relativa de 99% e temperatura de 20 ± 2°C. No dessecador foi usada uma solução de sulfato de potássio saturado para manter a umidade relativa. A umidade absorvida pelas amostras ao longo do

tempo foi determinada pela pesagem sucessiva em balança de precisão de 0,0001 g. A avaliação se deu no período de 192 horas. A quantidade de umidade absorvida (UA) foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$UA (\%) = [(Mu - M0) / (M0)] \times 100$$

Onde:

UA = Umidade absorvida

Mu = Massa úmida (massa da amostra depois de  $x$  horas de exposição a 99% de umidade)

M0 = Massa inicial (antes da exposição à umidade)

### 3.3.5 Análise elementar e grau de substituição

Para a análise elementar, as polpas celulósicas tratadas e não tratadas foram moídas e peneiradas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 270 mesh. A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em relação à massa seca foi realizada em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube). O analisador utiliza como gás de arraste e ignição o hélio e o oxigênio, respectivamente. As amostras de 2 mg foram colocadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1.200°C. O teor de oxigênio foi obtido por diferença, de acordo com a equação abaixo:

$$O = 100 - C - H - N - S - A$$

Onde:

O é o teor de oxigênio (%)

C é o teor de carbono (%)

H é o teor de hidrogênio (%)

N é o teor de nitrogênio (%)

S é o teor de enxofre (%)

A é o teor de cinzas (%)

Os resultados da análise elementar foram também utilizados para determinar o grau de substituição (número de enxerto por unidade de anidrogucose (AGU) para cada silano, conforme equação abaixo:

$$\text{Grau de substituição (GS)} = \frac{72,07 - Cx162,14}{MASxC - MAC}$$

Onde:

C é o teor de carbono na amostra

72,07 é o peso molecular da unidade de anidrogucose

162,14 é a massa da unidade de anidrogucose

MAS é a massa atômica do silano avaliado

MAC é a massa atômica de carbono de cada silano avaliado

Eles foram corrigidos assumindo amostras não modificadas como celulose pura, conforme especificações de Siqueira, Bras e Dufresne (2010) e Tonoli et al. (2013a).

### 3.4 Produção dos compósitos

Os compósitos foram produzidos em escala laboratorial por procedimento de extrusão. A matriz cimentícia utilizada foi composta por cimento Portland CPV-ARI (NBR 5733, ABNT 1983) e “*filler*” carbonático

(calcário agrícola moído). Essas matérias-primas já são usualmente empregadas por empresas de fibrocimento. A formulação empregada na produção dos compósitos foi baseada em estudos anteriores (TEIXEIRA, 2010; TEIXEIRA et al., 2012; TONOLI et al, 2010b), sendo: 5,0% de polpa de celulose, 60% de cimento Portland CPV-ARI (NBR 5733, ABNT, 1983), 33% de calcário agrícola moído, 1% de HPMC (Hidroxipropelmetilcelulose) e 1% de ADVA (Aditivo poliéter carboxílico). Tendo relação água/cimento final de 0,4.

Os modificadores reológicos (HPMC e ADVA) foram utilizados para facilitar o processo de extrusão, garantindo comportamento pseudoplástico da mistura, o que viabilizou o processo de extrusão. Esses tipos de modificadores são citados na literatura como os que têm apresentado maior eficiência na produção de extrudados de fibrocimento (SHEN, 2003).

A mistura dos materiais foi realizada em uma bateadeira planetária (Figura 7A). Primeiramente o cimento, o calcário e o HPMC foram misturados em uma rotação de 140 rpm por um período de 2 minutos, posteriormente foi adicionada a polpa de celulose, ADVA e a água, permanecendo em rotação de 285 rpm por mais 5 minutos a fim de promover a distribuição homogênea da polpa celulósica na mistura formada.

A pasta cimentícia formada foi processada em uma extrusora helicoidal da marca Gelenski - modelo MVIG-05 (Figura 7B), com velocidade de rosca de aproximadamente 25 rpm, pertencente ao Laboratório de Construções e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA da Universidade de São Paulo, campus Pirassununga/SP. As placas foram produzidas com dimensões de 200 mm x 50 mm x 15 mm x (comprimento, largura e espessura, respectivamente).

Após a moldagem das placas, estas foram armazenadas em câmara com umidade saturada e em temperatura ambiente onde permaneceram por 28 dias. Após esse período as placas foram utilizadas para a caracterização das

propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos compósitos produzidos. Antes da caracterização física e mecânica, as placas foram imersas em água por um período de 24 horas.

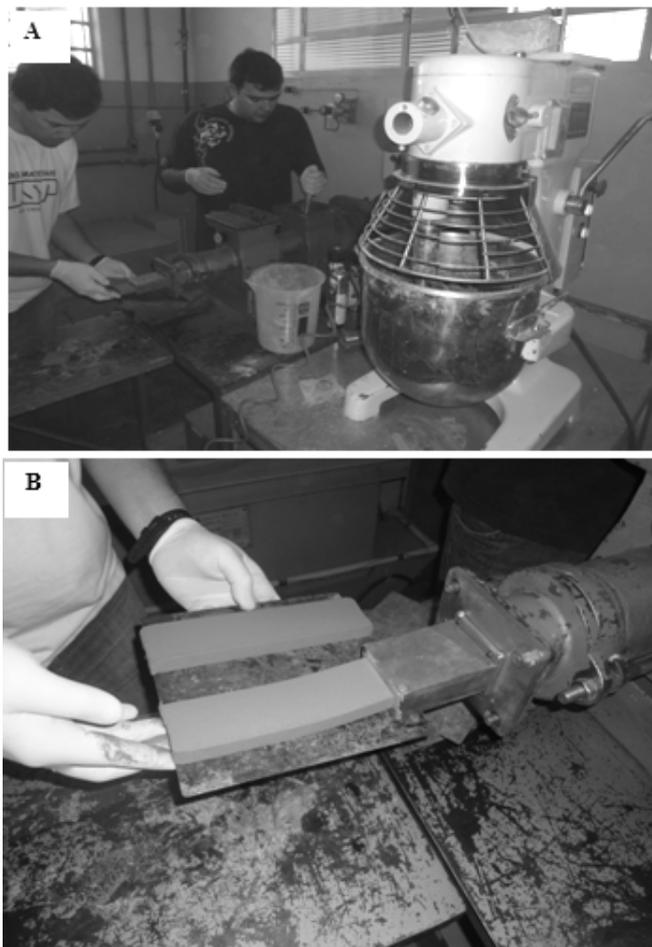


Figura 7 Produção das placas cimentícias. A) Mistura do material – Batedeira planetária; B) Processo de extrusão.

### 3.5 Ensaio de reologia

A técnica do reômetro extrusor foi utilizada para determinar os parâmetros de escoamento internos (cisalhamento entre as partículas) e externos (cisalhamento entre as partículas e a parede da boquilha), obtendo-se, assim, as pressões de extrusão.

O fluxo da mistura extrudada foi caracterizado usando o modelo de Benbow (BENBOW; JAZAYERI; BRIDGWATER, 1991), conforme a seguinte expressão:

$$P = 2 (\sigma_0 + \alpha V) \ln(D_0/D) + 4(\tau_0 + \beta V)(L/D)$$

Onde:

P = Pressão de cisalhamento em KPa

$\sigma_0$  = Tensão escoamento inicial do material para a velocidade zero

$\alpha$  = Parâmetro que caracteriza o efeito da velocidade na entrada da boquilha

V = Velocidade do material através da boquilha

D<sub>0</sub> = Diâmetro da célula da extrusora

D = Diâmetro da boquilha

$\tau_0$  = Tensão de cisalhamento de parede inicial

$\beta$  = Parâmetro que caracteriza o efeito da velocidade da boquilha

L = Comprimento da boquilha

Para cada tratamento foram avaliadas três repetições. Foram avaliadas as velocidades de 6,5 mm/s, 8,9 mm/s, 13,3 mm/s e 20,0 mm/s.

### **3.6 Caracterização dos compósitos**

Os compósitos foram submetidos aos ensaios mecânicos de compressão e de flexão estática (determinação do limite de proporcionalidade - LOP, módulo de ruptura - MOR e módulo de elasticidade - MOE e tenacidade); aos ensaios físicos de densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente e variação dimensional e aos ensaios microestruturais. Com exceção da variação dimensional, os testes foram realizados após 28 dias de cura em ambiente saturado. A variação dimensional foi avaliada após 7 dias de cura.

Além disso, os compósitos foram caracterizados após 200 e 400 ciclos de envelhecimento acelerado, para avaliação do efeito das variáveis estudadas no desempenho (mecânico, físico e microestrutural) do compósito após exposição a intempéries.

#### **3.6.1 Envelhecimento acelerado**

O envelhecimento acelerado de imersão-secagem tem por finalidade simular o comportamento do envelhecimento dos compósitos sob os efeitos de intempéries, estimulando o ataque da água alcalina dos poros nas fibras (por exemplo, condições envolvendo repetidas exposições à chuva e raios solares). Para esse propósito, uma câmara de envelhecimento acelerado através de imersão-secagem (EN 494, 1994) foi utilizada para execução de 200 e 400 ciclos de envelhecimento. Os corpos de prova foram para essa câmara após o período de 28 dias de cura.

Cada ciclo compreendeu uma imersão e uma secagem. Os compósitos foram submetidos à imersão completa em água por 170 minutos, sendo posteriormente, após a retirada da água, aquecidos até 70° C por igual período de 170 minutos para secagem.

Após o envelhecimento os corpos-de-prova foram destinados à caracterização mecânica (item 3.6.2), física (item 3.6.3) e microestrutural (item 3.6.4).

### 3.6.2 Propriedades mecânicas

Os testes mecânicos foram executados em uma máquina de testes universal da marca Arotec e equipada com célula de carga de 20 kN. Para o ensaio de flexão, uma configuração com três cutelos, vão de 140 mm e velocidade de ensaio de 1,5 mm/min foram empregados na determinação dos valores médios de MOR, MOE, LOP e tenacidade dos compósitos.

Os procedimentos adotados para a realização dos ensaios mecânicos se basearam nos procedimentos descritos em RILEM (1984). As equações utilizadas estão apresentadas a seguir:

$$\text{Módulo de ruptura (MPa)} = \frac{3 * C_{\text{máx}} * \text{vão}}{2 * b * d^2}$$

$$\text{Módulo de elasticidade (MPa)} = \frac{\text{vão}^3 * (C2 - C1)}{4(D2 - D1) * b * d^3}$$

$$\text{Limite de proporcionalidade (MPa)} = \frac{3 * C_{\text{lop}} * \text{vão}}{2 * b * d^2}$$

$$\text{Tenacidade (kJ/m}^2\text{)} = \frac{\text{energia absorvida}}{a}$$

$$\text{Ensaio de compressão (MPa)} = \frac{C_{\text{máx}}}{b \cdot d}$$

Onde:

$C_{\text{máx}}$  = carga máxima aplicada em Newton

$C_{\text{lop}}$  = carga máxima aplicada antes da curva carga-deformação, em Newton

$b$  = largura do corpo-de-prova em milímetros

$d$  = espessura do corpo-de-prova em milímetros

$C_1$  = Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a  $C_2$ , em Newton

$C_2$  = Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a  $C_1$ , em Newton

$D_1$  = Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a  $D_2$ , em milímetros

$D_2$  = Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a  $D_1$ , em milímetros

Energia absorvida = Energia na área sob a curva do gráfico, carga x deformação em Newton x milímetro

$a$  = área da seção transversal do corpo-de-prova em milímetro ao quadrado

### 3.6.3 Propriedades físicas

Os valores médios de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente foram obtidos seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (2001). Para a determinação dessas propriedades, os corpos-de-prova foram submersos em água destilada à temperatura ambiente por período

de 24 horas. Sendo determinada a massa imersa  $M_i$  (com a amostra dentro da

água) e a massa úmida  $M_u$  (retirando a amostra da água e enxugando levemente

sua superfície para a retirada do excesso de água). Após isso, foi realizada a secagem das amostras por período de 24 horas em uma estufa com circulação de ar na temperatura de  $105 \pm 5$  °C, sendo posteriormente pesadas para determinação

da massa seca  $M_s$ .

Para determinar as propriedades físicas foram utilizadas as seguintes equações:

$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} * \rho_w$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{Mu - Ms}{Ms} * 100$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} * 100$$

Onde:

Mu = Massa úmida

Mi = Massa imersa

Ms = Massa seca

$\rho_w$  = Densidade do líquido em que as amostras foram imersas

A variação dimensional foi avaliada conforme procedimentos da norma NBR 15498 (2007). Após a manufatura das placas cimentícias, elas ficaram por período de sete dias em câmara com ambiente saturado, sendo retiradas, medido o comprimento com relógio comparador digital (sensibilidade de 0,001 mm) e colocadas em sala climatizada na temperatura de  $22 \pm 2^\circ \text{C}$  e umidade relativa de  $65 \pm 5\%$ .

O comprimento e a massa dos compósitos foram determinados diariamente. Sendo as medições realizadas até a obtenção de massa constante. A determinação da variação dimensional foi avaliado conforme equação abaixo:

$$\text{Variação dimensional (\%)} = \frac{Lt - Lo}{Lo} * 100$$

Onde:

Lt = comprimento determinado em cada medição, em milímetros

$L_0$  = Comprimento inicial, em milímetros

### **3.6.4 Propriedades microestruturais**

As propriedades microestruturais foram avaliadas no fibrocimento sem e com envelhecimento acelerado, sendo verificadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tal caracterização foi realizada na superfície de ruptura das placas que foram ensaiadas por flexão estática. Essa observação visou avaliar o efeito da polpa de celulose nos ensaios mecânicos e físicos e identificar os mecanismos de degradação da fibra na matriz cimentícia, após os ciclos de envelhecimento.

As polpas passaram inicialmente por dois banhos de ouro, sendo posteriormente avaliado mediante a utilização de um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss Modelo DSM 940A pertencente ao Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

### **3.7 Análise estatística**

Quando pertinente, os dados foram avaliados em delineamento inteiramente casualizado, tendo sido realizados análise de variância e teste de média de Scott-Knott, ambos a 5% de significância.

Para avaliação das relações entre as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos após 28 dias de cura e após 200 e 400 ciclos de envelhecimento foi realizada análise de correlação de pearson.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção estão apresentados os resultados e discussões referentes aos itens: a) Efeito da modificação superficial das fibras de polpa celulósica (seção 4.1); b) Efeito da aplicação dos silanos sobre a reologia da mistura (seção 4.2); c) Efeito do tratamento com silanos sobre o desempenho dos compósitos aos 28 dias de cura (seção 4.3) e; d) Efeito do tratamento com silanos sobre o desempenho dos compósitos após envelhecimento (seção 4.4).

### **4.1 Efeito da modificação superficial das fibras de polpa celulósica**

#### **4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

A modificação química com os diferentes tipos de silanos (IBTMS, MTMS e OTES) nas diferentes concentrações (10, 25 e 50%) na polpa celulósica foram testados a fim de confirmar a reação química entre os vários agentes de acoplamento de silano e a polpa de celulose. A Figura 8 mostra os espectros obtidos para a polpa celulósica antes e depois do tratamento com os silanos.

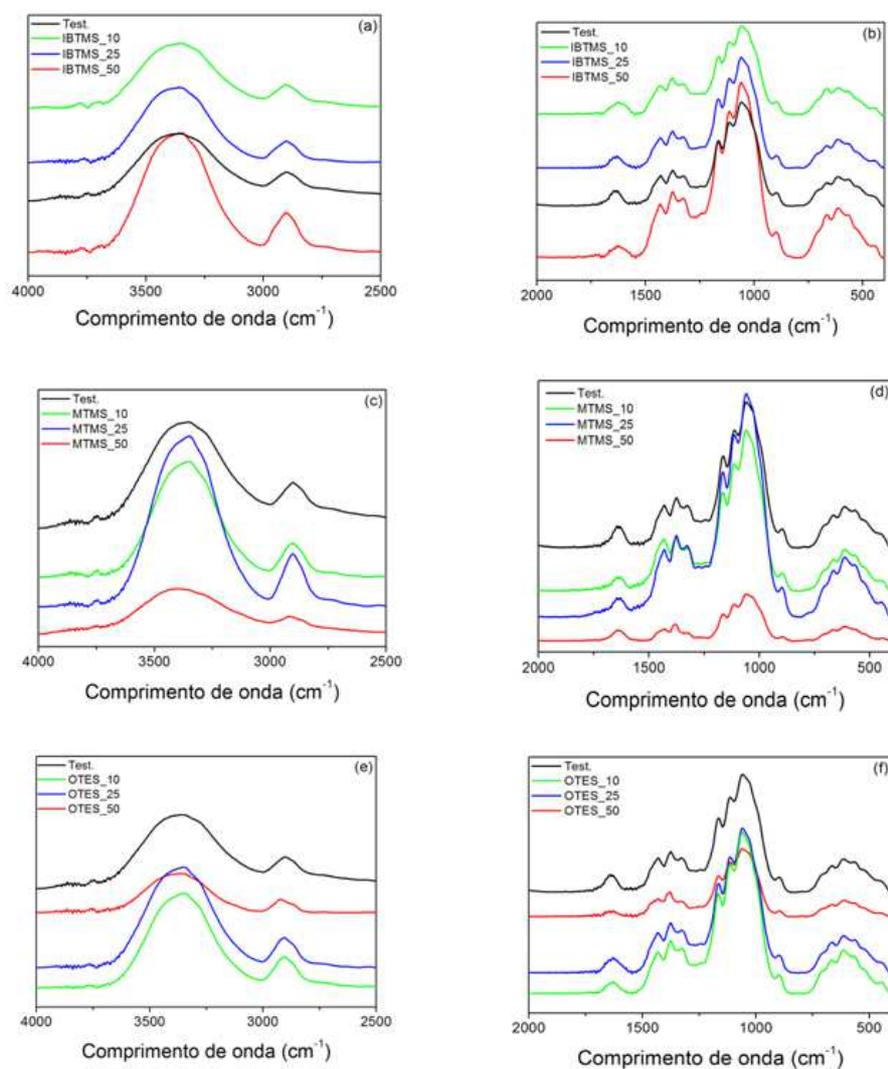


Figura 8 Espectro de FTIR para polpas de celulose antes e após a modificação química com as diferentes concentrações dos silanos: (a) e (b) IBTMS, (c) e (d) MTMS, e (e) e (f) OTES

Todos os espectros apresentaram uma banda larga na região entre 3600 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ , o que é característico de vibrações dos grupos OH presentes nas moléculas de celulose (MATIAS et al., 2000). Os espectros de FTIR de todas as

polpas mostram as três principais bandas típicas para silício, detectáveis nas regiões próximas de  $450\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas à vibração de alongamento de Si-O-Si, Si-O-Si e Si-OC, respectivamente (NAGHSH et al., 2012; LU et al., 2013).

Concentração mais elevada (50%) de MTMS e OTES levou à redução desse pico relacionado com a vibração dos grupos OH. Este resultado pode ser atribuído principalmente à redução do caráter hidrófilo fornecida pelos silanos na superfície da polpa (Figura 9). O pico  $2903\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com o alongamento de CH alifático de grupos metilo. O pico entre  $1800$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado com o alongamento de C=O de grupos carbonila encontrada em hemiceluloses ou a adsorção de água nas polpas de celulose (pico em  $1635\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas entre  $1350$ - $1150\text{ cm}^{-1}$  apresentaram picos relacionados com deformações de C-OH, CH e grupos C-O-C de celulose e hemicelulose. As alterações nessa região podem ser relacionadas com a remoção de hemiceluloses, uma vez que essa pode ter sido parcialmente solubilizada no meio de etanol, utilizado para realizar as reações. A presença desses picos sugere que houve a formação de forte ligação química entre a celulose e o silício após o enxerto da superfície (NASSAR et al., 2007; MACHADO et al., 2011; ASHORI et al., 2012; SHI et al., 2013).

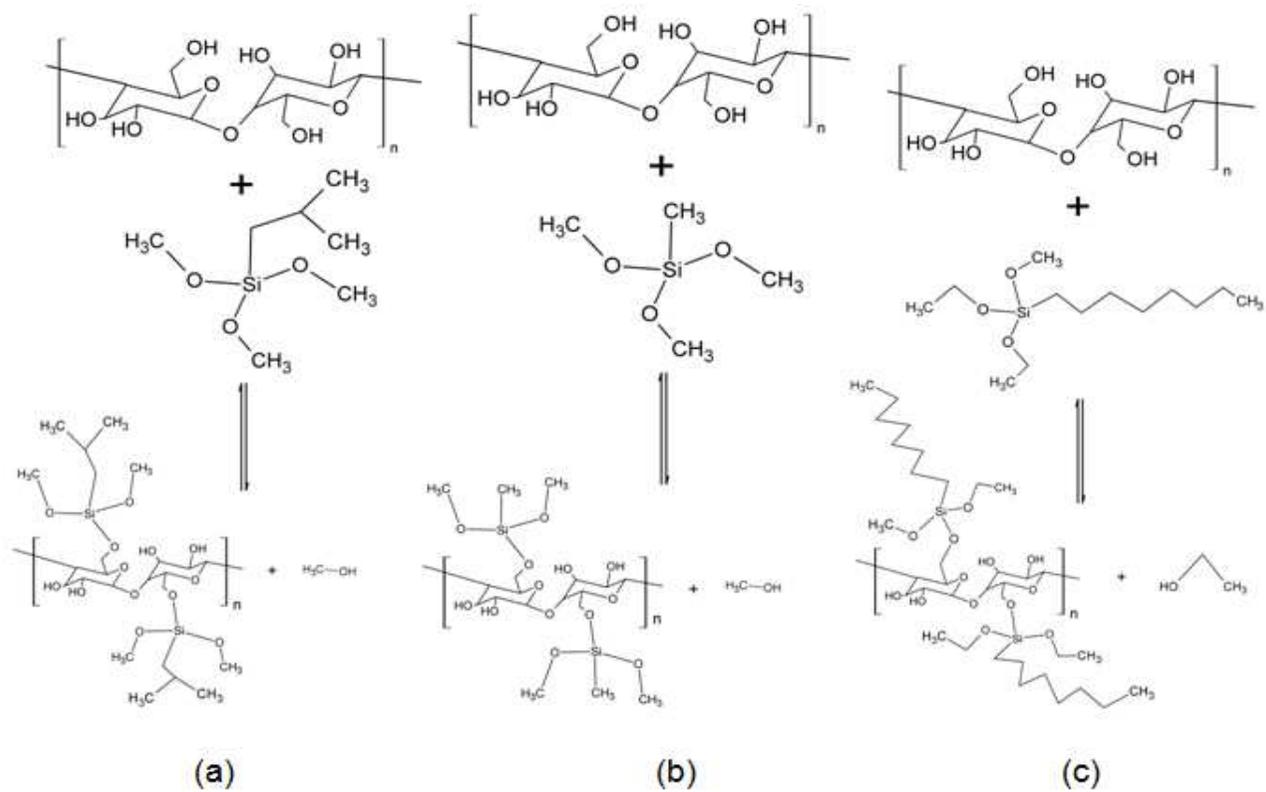


Figura 9 Esquema de reação entre a polpa de celulose e os silanos IBTMS (a), MTMS (B) e OTES (c)

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X (EDS)

Na Figura 10 estão destacados os valores médios da porcentagem de silício encontrada nas amostras sem tratamento e com tratamento com silanos nas diferentes concentrações.

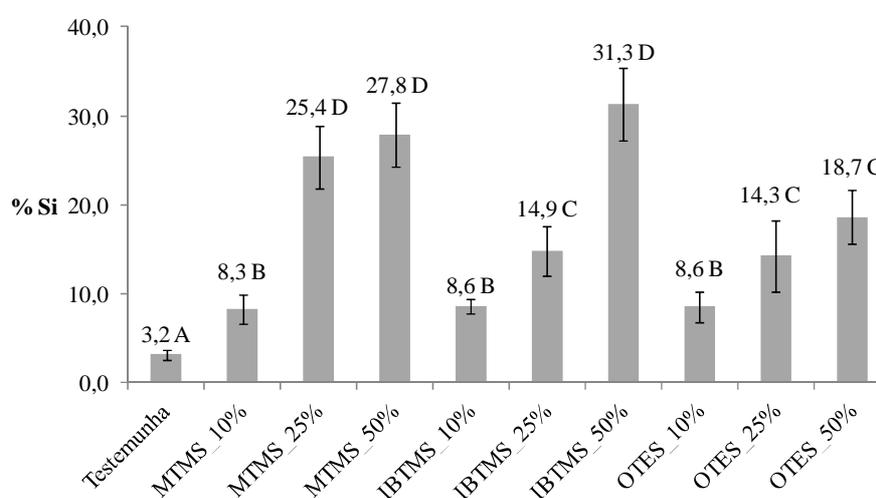


Figura 10 Teor de Si obtido por medidas com MEV-EDS realizadas nas polpas de celulose. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Observa-se que todos os tratamentos modificados com silanos apresentaram diferença significativa em relação a polpa celulósica sem modificação com silanos. O que nos permite concluir que ocorreu a enxertia entre os silanos avaliados e a polpa. Esse enxerto é causado pela hidrólise dos precursores de silano e subsequente condensação com os grupos de hidroxilas na superfície da polpa (XIE et al., 2010; TRIPATHI; SHAHI, 2011).

Os tratamentos MTMS 25 e 50% e IBTMS 50% foram os que apresentaram a maior porcentagem de silício, diferindo-se estatisticamente dos demais tratamentos. Não houve diferenciação estatística entre as porcentagens de 25 e 50% quando analisados os silanos do tipo MTMS e OTES. Tonoli et al. (2009b), avaliando a modificação química de polpa celulósica com 6% dos silanos metacriloxipropiltri-metoxisilano (MPTS) e aminopropiltri-etoxisilano (APTS), também observaram aumento dos valores médios de silício na polpa.

Na Figura 11 observa-se o mapeamento do silício sobre a superfície da polpa celulósica. Foi comparada uma polpa com pouco silício (testemunha) com as polpas modificadas com cada tipo de silano a 50% de concentração. Foi observado de forma visual o recobrimento das polpas com o silício.

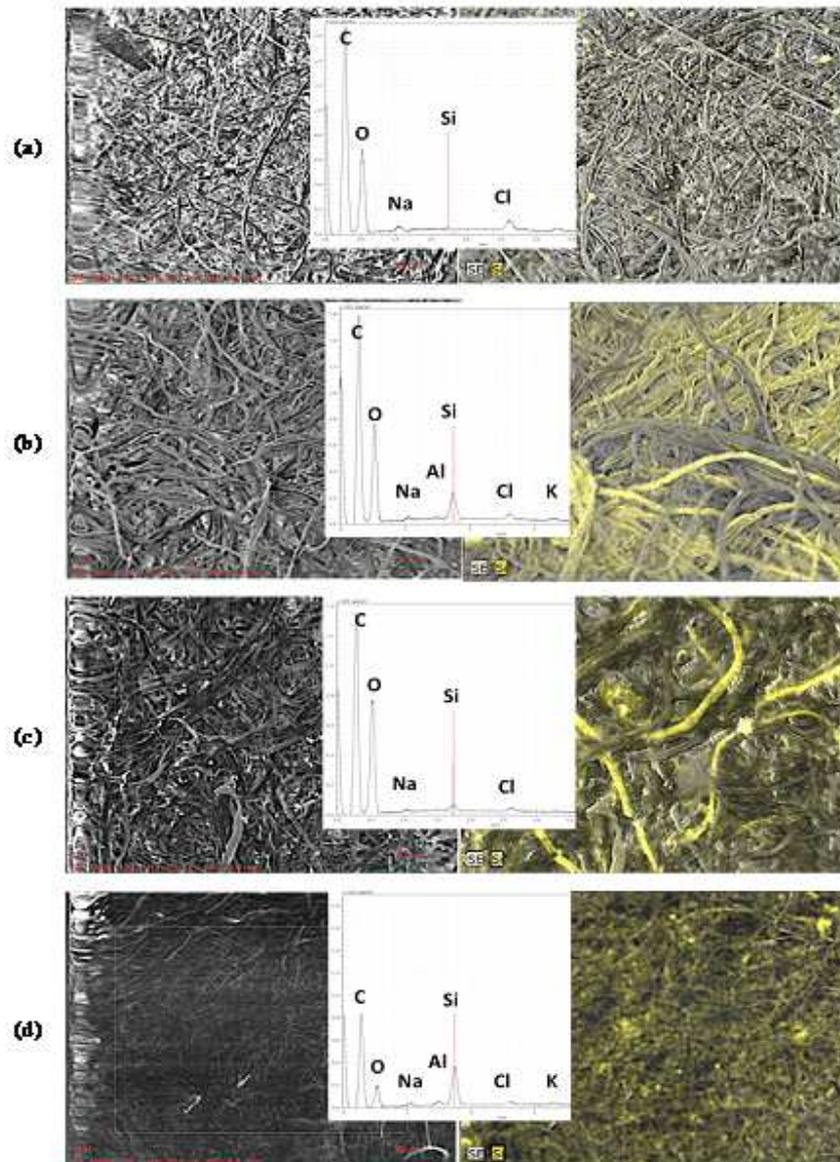


Figura 11 MEV com mapeamento de silício na polpa celulósica. A) Tratamento testemunha (sem modificação); B) IBTMS\_50%; C) MTMS\_50%; e D) OTES\_50%

### 4.1.3 Ângulo de contato

Os ângulos de contato médios iniciais, obtidos entre a água e as folhas celulósicas obtidas com polpas modificadas quimicamente com os diferentes silanos em diferentes concentrações, podem ser visualizados na Figura 12.

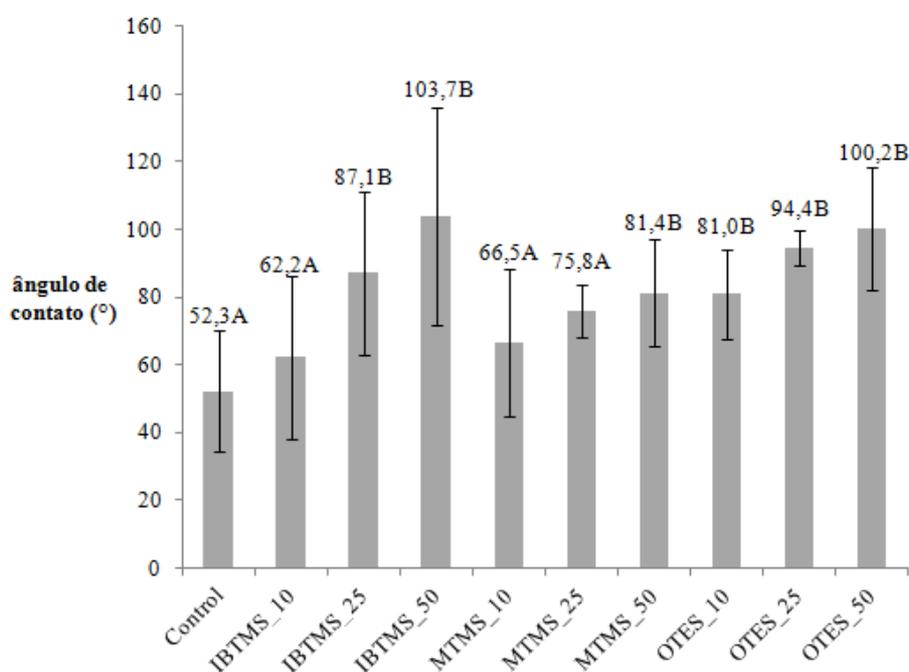


Figura 12 Ângulo de contato inicial obtido entre a água e as polpas celulósicas modificadas quimicamente. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Houve diferença estatística entre os tratamentos, sendo os tratamentos IBTMS 25 e 50%, MTMS 50% e OTES 10, 25 e 50% os que obtiveram os maiores valores médios de ângulo de contato, apresentando igualdade estatística entre si e diferenciando-se estatisticamente dos demais. Não houve diferença estatística significativa entre os demais tratamentos. No entanto, todas as polpas

tratadas com silanos obtiveram valores médios de ângulo de contato superiores a polpa sem tratamento, sendo os maiores valores médios de ângulo de contato entre as polpas e a água, obtidos com as maiores porcentagens de aplicação dos silanos, assim como observado em outros trabalhos da literatura (FREIRE et al., 2006; BEL-HASSEN et al., 2008; GAIOLAS et al., 2008; KROUIT; BELGACEM; BRAS, 2010). Tal fato prova a eficiência da modificação química das polpas, sendo um sinal de caráter hidrofóbico da superfície.

Uma análise conjunta das Figuras 10 e 12 permite concluir que de forma geral existe relação direta e positiva entre a porcentagem de silício na polpa e o ângulo de contato com água. O tratamento IBTMS\_50%, o qual obteve a maior porcentagem de silício, também obteve o maior ângulo de contato inicial com água.

A evolução do ângulo de contato com o passar do tempo das polpas modificadas com os silanos IBTMS, MTMS e OTES, em diferentes concentrações, pode ser observada nas Figuras 13, 14 e 15, respectivamente.

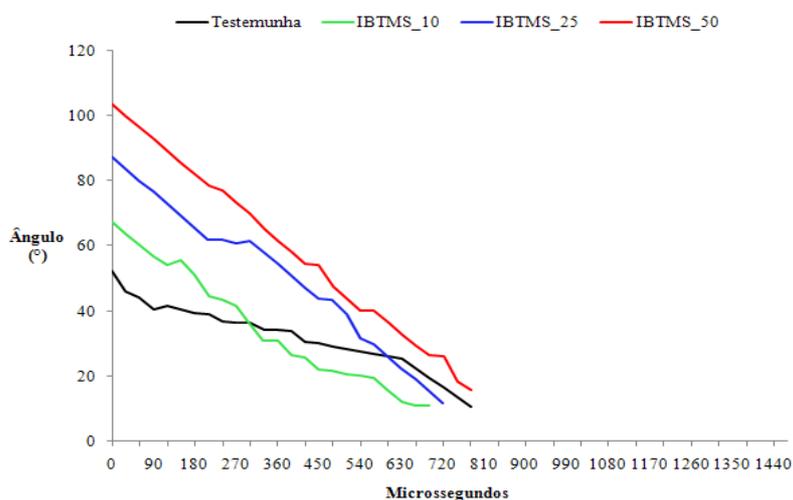


Figura 13 Evolução do ângulo de contato entre a água e as polpas tratadas com isobutiltrimetoxisilano (IBTMS) em diferentes concentrações

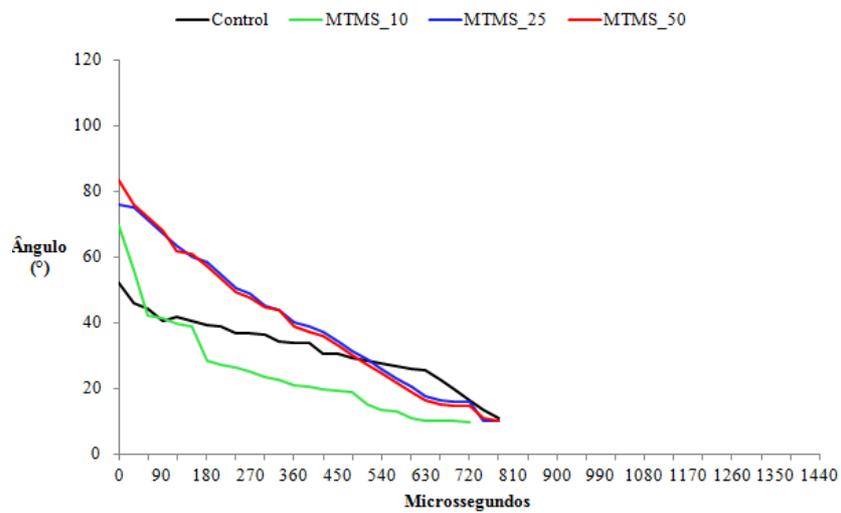


Figura 14 Evolução do ângulo de contato entre a água e as polpas tratadas com metiltrimetoxissilano (MTMS) em diferentes concentrações

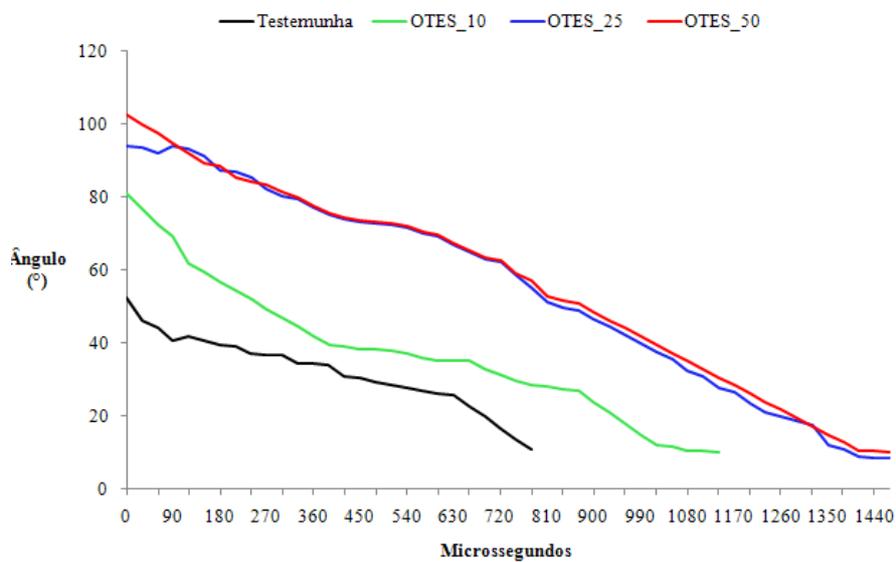


Figura 15 Evolução do ângulo de contato entre a água e as polpas tratadas com n-octiltrietoxissilano (OTES) em diferentes concentrações

Observa-se que a aplicação de 10% de silano não se mostrou satisfatória para o IBTMS e MTMS, sendo inclusive verificado menor ângulo de contato em relação à polpa sem tratamento com o passar do tempo de avaliação. Para a polpa tratada com o silano OTES na concentração de 10% observou-se aumento do ângulo de contato em relação a polpa sem tratamento químico.

De forma geral observa-se que as polpas tratadas com os três tipos de silanos avaliados (MTMS, IBTMS e OTES) nas concentrações de 25 e 50% apresentaram os maiores ângulos de contato. Apenas o silano IBTMS apresentou diferenciação clara entre as concentrações de 25 e 50%, sendo os maiores ângulos obtidos para a concentração de 50%. Não foi observado efeito das concentrações 25 e 50% quando avaliados os silanos MTMS e OTES. Essas relações estão associadas à própria porcentagem de Si fixada na polpa (Figura 10), onde foi verificada diferença estatística entre as porcentagens de 25 e 50% de concentração quando avaliado o silano IBTMS, mas não foi observada diferença significativa entre as médias obtidas para as concentrações de 25 e 50%, quando utilizados os silanos MTMS e OTES.

#### **4.1.4 Absorção de umidade**

Os valores de absorção de umidade inicial (6 horas de avaliação) e final (192 horas de avaliação) para as polpas celulósicas modificadas quimicamente, com os diferentes silanos em diferentes concentrações, podem ser visualizados nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

A absorção de água é uma importante característica dos compósitos reforçados por fibras vegetais, pois avalia o potencial destes para aplicações finais específicas. A elevada absorção de água pelas fibras pode ocasionar diminuição das propriedades mecânicas, ocasionar mudanças dimensionais e diminuir a durabilidade dos compósitos.

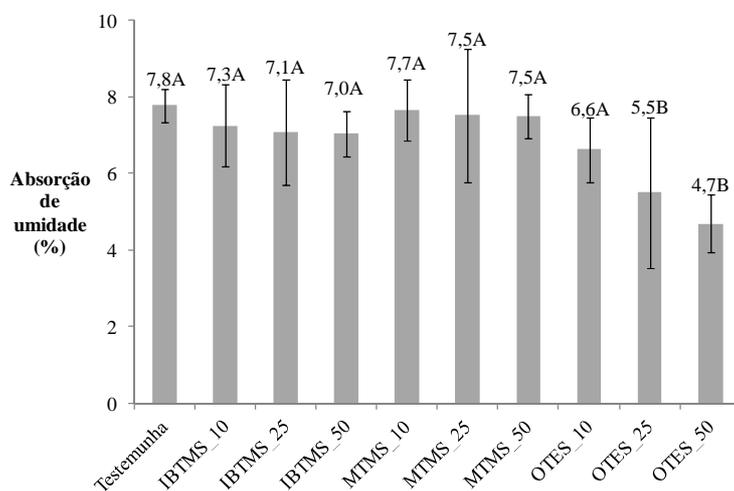


Figura 16 Absorção de umidade inicial (6 horas) das polpas modificadas quimicamente. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

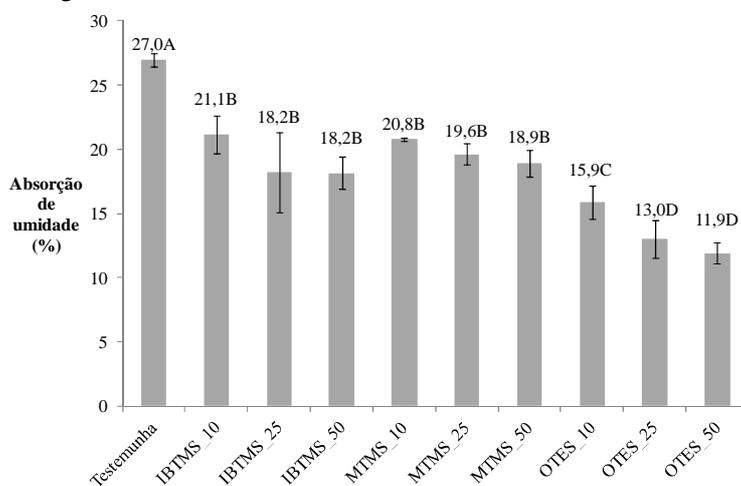


Figura 17 Absorção de umidade final (192 horas) das polpas modificadas quimicamente. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

As polpas tratadas com o silano OTES nas concentrações de 25 e 50% obtiveram os menores valores de absorção de umidade inicial (Figura 16), apresentando igualdade estatística entre si e diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos. Não houve diferença estatística entre os demais tratamentos, apesar de se observar diminuição dos valores médios das polpas modificadas quimicamente em relação à polpa sem tratamento.

Na avaliação da absorção de umidade final (após 192 horas) observou-se diferença estatística da polpa sem tratamento em relação às polpas com algum tipo de tratamento químico, sendo obtido o maior valor médio para a polpa sem tratamento. Evidenciando a eficiência do tratamento com silano sobre a absorção de umidade da polpa celulósica.

Não houve diferença estatística entre as distintas concentrações aplicadas com os silanos IBTMS e MTMS, apesar de se notar tendência da diminuição dos valores médios com o aumento da porcentagem aplicada. As polpas modificadas com o silano OTES aplicado na concentração de 25 e 50% obtiveram os menores valores médios de absorção de umidade final, sendo iguais estatisticamente e diferindo estatisticamente dos demais tratamentos.

Nas Figuras 18, 19 e 20 pode ser observada a evolução da absorção de umidade das polpas celulósicas modificadas quimicamente com os silanos IBTMS, MTMS e OTES, respectivamente.

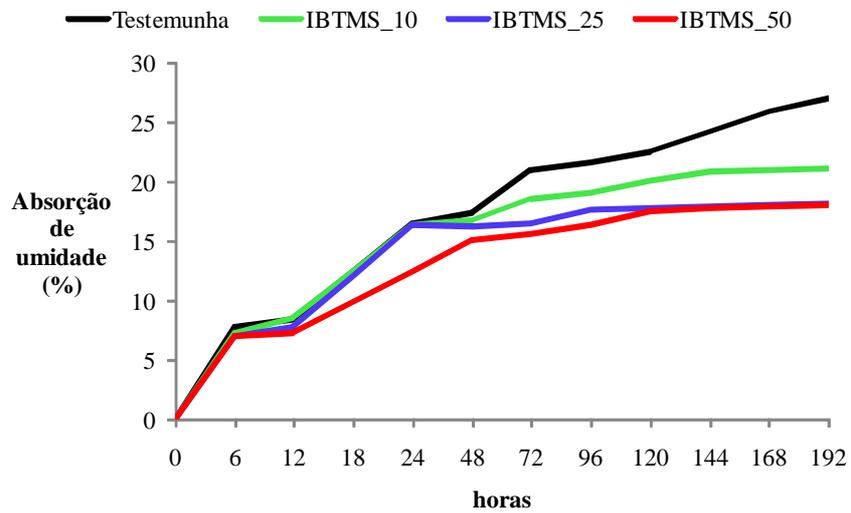


Figura 18 Absorção de umidade das polpas tratadas com o silano isobutyltrimethoxysilano (IBTMS) em diferentes concentrações

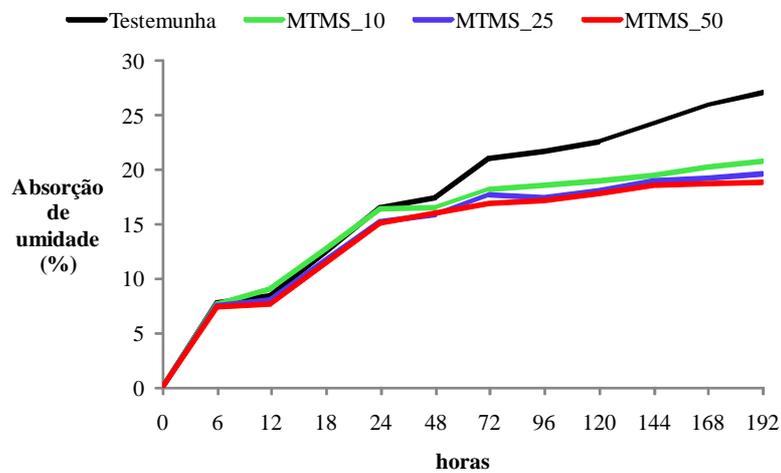


Figura 19 Absorção de umidade das polpas tratadas com o silano metiltrimetoxissilano (MTMS) em diferentes concentrações

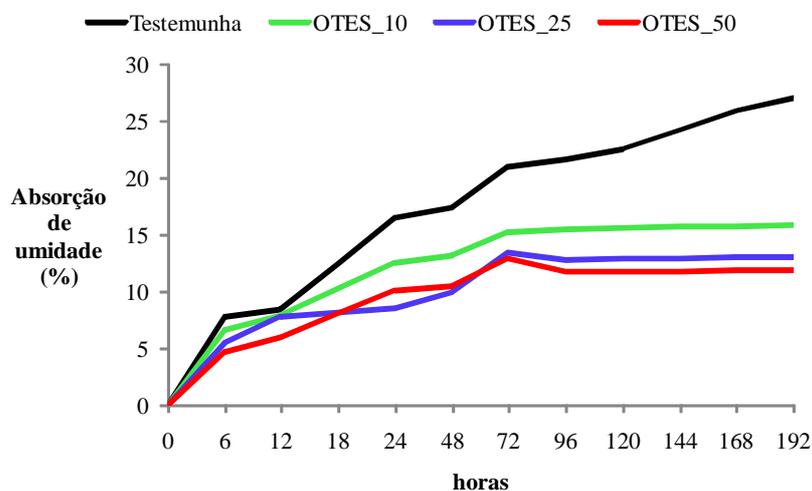


Figura 20 Absorção de umidade das polpas tratadas com o silano n-octiltrietoxissilano (OTES) em diferentes concentrações

Observa-se que as polpas sem tratamento químico não obtiveram estabilização da absorção de umidade após 192 horas de análises. Enquanto que as polpas tratadas com IBTMS e MTMS apresentaram certa estabilização após 144 horas e as polpas tratadas com OTES apresentaram estabilização após 96 horas. Além do próprio silano, que é um agente hidrofóbico, outro fator que pode ter diminuído a absorção da umidade das polpas tratadas foi a diminuição das hemiceluloses, uma vez que esta pode ter sido parcialmente solubilizada no meio de etanol utilizado para realizar as reações químicas, conforme observado na análise de FTIR (Figura 8). Não houve diferenciação entre as concentrações de 25 e 50%.

Uma análise conjunta entre os resultados de ângulo de contato (Figuras 13 a 15) e a absorção de umidade (Figuras 16 a 20) permite concluir que o silano OTES apresentou maior hidrofobicidade. A explicação para tal fato pode estar

relacionada a sua maior estrutura molecular (Quadro 1), permitindo, assim, um melhor recobrimento da polpa.

Morais e Campana Filho (1999), ao avaliarem a absorção de umidade de polpa de bagaço de cana de açúcar em ambiente com umidade relativa próxima de 100% observaram valor médio de umidade da polpa de 26%. Teixeira (2010) ao avaliar fibras de bagaço de cana tratadas quimicamente com silicato de sódio e sulfato de alumínio para a produção de fibrocimento, observaram valores de absorção de umidade das fibras de bagaço de cana, em ambiente com 90% de umidade relativa e período de 96 horas, variando entre 25 a 40%. De forma geral, os valores de absorção de umidade obtidos para as polpas de celulose de eucalipto, sem e com tratamento químico, se mostraram inferiores aos resultados encontrados em literatura.

#### **4.1.5 Análise elementar e grau de substituição**

A análise elementar foi usada pra confirmar a modificação química na polpa de celulose (Tabela 4) e para determinar o grau de substituição (Tabela 6). O grau de substituição foi calculado com os valores de C corrigidos (Tabela 4), conforme especificações de Siqueira, Bras e Dufresne (2010) e Tonoli et al. (2013a).

Tabela 4 Constituição elementar da polpa celulósica com e sem tratamento com silanos

Tratamentos	Valores experimentais				Valores corrigidos	
	N	C	H	O	C	O
	%					
Testemunha	0,99 (0,06) A	38,46 (0,28) B	5,87 (0,06) B	54,69 (0,40) B	44,47 (0,00)	49,36 (0,00)
IBTMS_10%	1,19 (0,03) B	38,75 (0,10) C	5,96 (0,02) B	54,10 (0,15) A	44,81 (0,12)	54,10 (0,15)
IBTMS_25%	0,99 (0,08) A	36,52 (0,54) A	5,55 (0,10) A	56,94 (0,57) C	42,23 (0,62)	56,94 (0,57)
IBTMS_50%	1,06 (0,07) A	36,84 (0,99) A	5,66 (0,15) A	56,45 (1,07) C	42,59 (1,14)	56,45 (1,07)
MTMS_10%	1,06 (0,03) A	38,03 (0,09) B	5,87 (0,01) B	55,05 (0,12) B	43,97 (0,10)	55,05 (0,12)
MTMS_25%	1,07 (0,08) A	38,85 (0,02) C	5,95 (0,02) B	54,14 (0,13) A	44,92 (0,03)	54,14 (0,13)
MTMS_50%	1,17 (0,03) B	37,93 (0,44) B	5,86 (0,05) B	55,05 (0,47) B	43,85 (0,51)	55,05 (0,47)
OTES_10%	1,08 (0,08) A	38,82 (0,14) C	5,92 (0,01) B	54,19 (0,07) A	44,88 (0,16)	54,19 (0,07)
OTES_25%	1,14 (0,02) B	39,15 (0,35) C	6,04 (0,07) C	53,68 (0,44) A	45,27 (0,40)	53,68 (0,44)
OTES_50%	1,05 (0,05) A	39,42 (0,66) C	6,06 (0,10) C	53,47 (0,81) A	45,58 (0,77)	53,47 (0,81)

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância. Valores dentro dos parênteses correspondem ao desvio-padrão. \*Não foram observados valores de enxofre (S).

Foi observada diferença significativa entre os tratamentos avaliados para os elementos químicos N, C, H e O. Apesar da diferenciação estatística dos tratamentos quando avaliado o elemento químico N, não se observou uma diferenciação entre as diferentes concentrações avaliadas.

Quanto aos valores médios de C, o silano OTES, nas três concentrações de aplicação, diferenciou-se estatisticamente da polpa sem tratamento químico, obtendo os maiores valores médios. Podendo destacar, ainda, a porcentagem de H avaliada, em que as polpas tratadas com o silano OTES nas concentrações de 25 e 50% obtiveram os maiores valores médios, apresentando igualdade estatística e diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos. Tal fato se deve à fórmula molecular desse silano (OTES -  $C_{14}H_{32}O_3Si$ ), a qual apresenta maior quantidade de C e H que os outros dois silanos (IBTMS -  $C_7H_{18}O_3Si$  e MTMS -  $C_4H_{12}O_3Si$ ).

Devido ao aumento dos valores médios de C e H da polpa tratada com o silano OTES houve a diminuição do O dessas polpas, haja visto que os elementos estão em uma análise proporcional de constituição, o que promoveu a diferenciação estatística dos tratamentos com silano OTES em relação ao tratamento testemunha.

Mediante as variações significativas observadas para constituição elementar das polpas tratadas com os silanos IBTMS e MTMS, em relação a polpa não tratada, pode-se inferir que houve modificação química das polpas tratadas. Contudo, não houve relação da constituição elementar com as porcentagens de silano utilizadas.

Siqueira, Bras e Dufresne (2010), ao avaliarem a modificação química de microfibrilas de celulose de sisal com 10% de n-octadecil isocianato (base massa seca das microfibrilas), obtiveram valores médios para análise elementar variando entre 43,4 a 47,6% para o carbono, entre 6,3 a 7,3% para o hidrogênio, entre 0,3 a 0,8% para o nitrogênio e entre 43,5 a 50,0% para o oxigênio. Assim

como o observado neste trabalho houve aumento significativo da porcentagem de carbono e hidrogênio e diminuição do oxigênio.

Tonoli et al. (2013a), ao avaliarem o recobrimento de polpa de celulose de eucalipto com 6% de isocianato (base massa seca de polpa de celulose), observaram valores médios para análise elementar de 0,30% de nitrogênio, entre 41,98 a 43,23% para o carbono, entre 6,21 a 6,48% para o hidrogênio e entre 48,33 a 49,59% para o oxigênio. Diferentemente do obtido neste estudo, não foi observada influência na modificação química da polpa celulósica sobre sua constituição elementar. Contudo, a concentração de isocianato utilizada foi inferior ao conteúdo de 25% de silano avaliado neste estudo.

Os valores obtidos para os diferentes elementos químicos elementares das polpas de celulose de eucalipto, sem e com tratamento químico, se mostraram condizentes aos resultados encontrados em literatura e citados acima.

Os valores de grau de substituição foram calculados com os valores corrigidos (Tabela 5), conforme especificação de Siqueira, Bras e Dufresne (2010). Sendo que tais valores poderiam ser avaliados mediante os resultados de carbono, oxigênio ou da proporção da massa de oxigênio e carbono. Para o presente trabalho optou-se por avaliar pela porcentagem de carbono, uma vez que é o elemento presente em maior quantidade nos silanos.

Observa-se que não houve influência das concentrações aplicadas sobre o grau de substituição. Os silanos IBTMS, MTMS e OTES proporcionaram grau de substituição médio de 0,91; 1,19 e 0,59; respectivamente. O grau de substituição (DS) da celulose é definido como o número médio de grupos hidroxilo substituídos por unidade de glicose, sendo assim o seu máximo valor teórico é de 3,0, em virtude dos três grupos OH disponíveis para ligação. Nesse contexto o silano MTMS conseguiu substituir mais de um grupo OH, enquanto que o silano OTES apresentou a menor substituição, fato associado à sua maior cadeia alifática o que dificulta a aproximação com a molécula de celulose e

consequente substituição (Figura 9). Contudo, quanto maior a cadeia melhor será o recobrimento da superfície da celulose, permitindo, assim, melhor recobrimento e menores valores de ângulo de contato e absorção de água, fato que foi observado nas Figuras 15 e 17.

Tonoli et al. (2013a) avaliaram a modificação da polpa de celulose de eucalipto com 18% de isocianato e obtiveram valores de grau de substituição entre 0,39 e 0,40. Siqueira, Bras e Dufresne (2010) ao avaliarem a modificação química de microfibrilas de celulose de sisal com 10% de n-octadecil isocianato (base massa seca das microfibrilas) obtiveram grau de substituição entre 0,06 a 0,09. Em comparação com os resultados obtidos neste trabalho, os valores de substituição obtidos na literatura apresentaram-se abaixo, o que é explicado pelas cadeias mais longas das moléculas de isocianato, dificultando o recobrimento da polpa de celulose. Contudo, os autores afirmaram que esse baixo grau de substituição já é suficiente para modificar a superfície das fibras.

Tabela 5 Grau de substituição das polpas modificadas com os silanos em diferentes concentrações

<b>Silanos</b>	<b>Concentração (%)</b>	<b>Grau de substituição</b>
IBTMS	10	0,91059
	25	0,91063
	50	0,91062
MTMS	10	1,18848
	25	1,18853
	50	1,18847
OTES	10	0,58913
	25	0,58911
	50	0,58910

Em uma análise conjunta de todos os testes utilizados para a avaliação da modificação química da polpa observa-se, de forma geral, que os três tipos de silanos avaliados (MTMS, IBTMS e OTES) foram eficientes na modificação química das polpas, proporcionando, inclusive, menores valores médios de absorção de umidade.

As concentrações de 25 e 50% de silanos apresentaram os melhores resultados de modificação. Como a utilização de maior porcentagem de silano resulta em maior custo de produção e como o efeito das duas porcentagens foi bastante parecido, optou-se por utilizar a concentração de 25% de silanos para as próximas etapas de avaliação.

#### 4.2 Efeito da aplicação dos silanos sobre a reologia da mistura

Nesta fase foram avaliados todos os tipos de silanos apenas na concentração de 25%. Foi avaliado o tratamento das polpas de forma direta e por hidrólise. A Tabela 6 e a Figura 21 mostram os valores de tensão de cisalhamento obtidos no ensaio de reologia para cada uma das misturas, em cada uma das velocidades de análise e a média das velocidades.

Tabela 6 Valores médios obtidos para a tensão de cisalhamento dos diferentes tratamentos avaliados

Velocidade	Test.	Aplicação via hidrólise			Aplicação direta		
		IBTMS	MTMS	OTES	IBTMS	MTMS	OTES
KPa							
6,5 mm/s	9,0	15,2	3,0	10,4	181,7	24,8	8,9
8,9 mm/s	9,2	14,9	3,0	10,5	169,3	42,1	8,7
13,3 mm/s	9,4	14,5	3,0	10,5	146,4	73,8	8,4
20 mm/s	9,7	13,9	3,0	10,6	111,6	122,1	7,9
<b>Média</b>	9,3	14,6	3,0	10,5	152,3	65,7	8,5

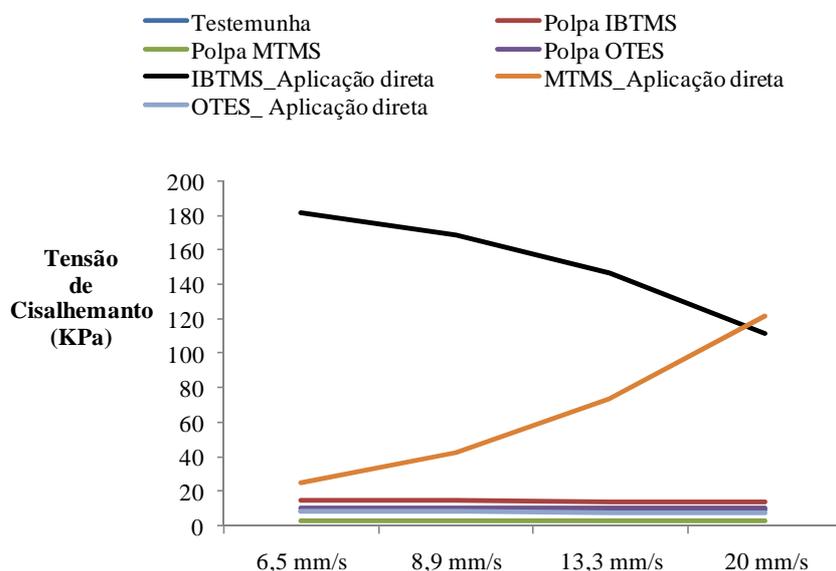


Figura 21 Tensão de cisalhamento obtida para os diferentes tratamentos avaliados nas diferentes velocidades de análise

Observa-se que apenas os tratamentos com as polpas modificadas, via aplicação direta, com os silanos IBTMS e MTMS apresentaram valores de tensão de cisalhamento acima de 20 KPa. Esse fato inviabilizou a extrusão da mistura, impedindo a passagem da mistura pela boquilha (Figura 22a), haja visto a necessidade do aumento de pressão para obter a conformação contínua das placas de fibrocimento e, ainda, causando a retirada da água da mistura (Figura 22b). Contudo, com o aumento da velocidade a modificação da polpa com o silano IBTMS aplicado de forma direta poderá ser viabilizado.

Essa separação de água da mistura pode estar associada à reação química do silano com o aditivo HPMC, o qual tem como função a manutenção da água dentro da pasta de cimento. Assim como também o silano, ao reagir com o cimento pode ter impedido que o cimento se ligasse com a água, promovendo essa separação de fases.

Verificou-se que a utilização dos silanos MTMS, aplicado via hidrólise e do OTES, aplicado de forma direta, promoveram a diminuição da tensão de cisalhamento necessária para a realização da extrusão da mistura. Enquanto que a aplicação do silano IBTMS e OTES via hidrólise, promoveram aumento da tensão de cisalhamento necessária para a realização da extrusão.

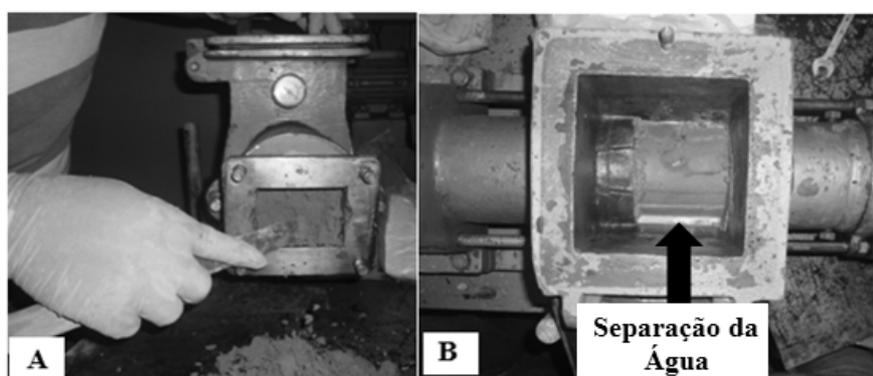


Figura 22 A) Compactação da massa na saída da boquilha e; B) Separação da água da massa cimentícia

Na Figura 23 observa-se a qualidade de um fibrocimento produzido com boas características de extrudabilidade, enquanto que na Figura 24 observa-se a baixa qualidade do fibrocimento produzido com tensão de cisalhamento acima de 20 KPa. A baixa qualidade do fibrocimento produzido com a aplicação direta dos silanos IBTMS e MTMS na polpa de celulose pode estar associada à retirada de água do sistema, gerando baixa coesão entre os materiais a serem extrudados.

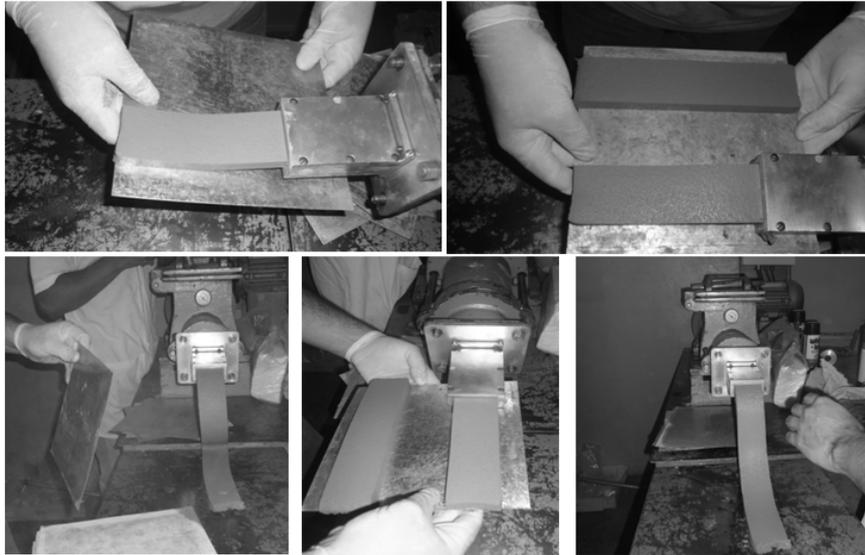


Figura 23 Mistura extrudável (OTES\_aplicação direta)

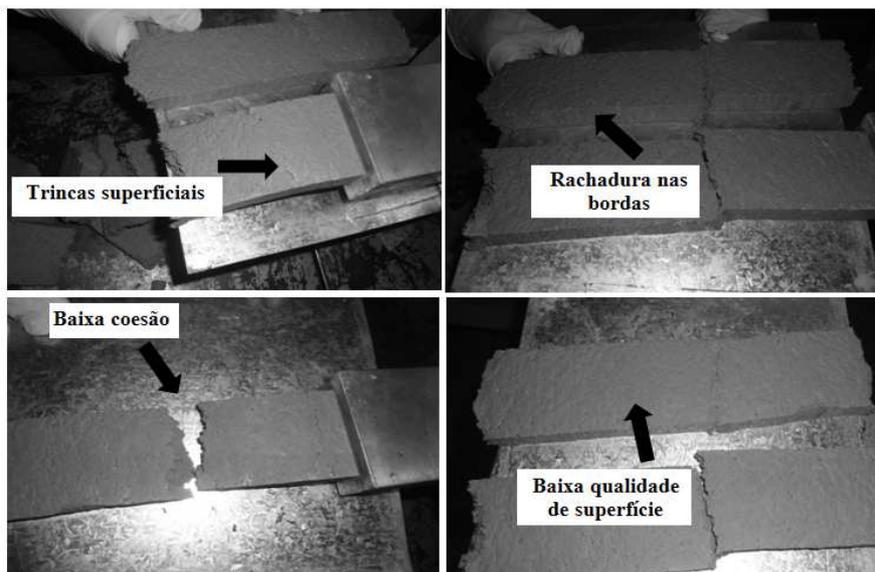


Figura 24 Mistura não extrudável (MTMS\_aplicação direta)

Zhou e Li (2005), ao avaliarem a técnica do reômetro extrusor para verificar a extrudabilidade de fibrocimento reforçados com fibras de vidro, utilizaram valores de tensão de cisalhamento variando entre 5 a 150 KPa. Alfani e Guerrini (2005), ao estudarem diferentes tipos de reômetros para avaliar a reologia de misturas cimentícias obtiveram valores de tensão de cisalhamento entre 10 a 15 KPa quando avaliado o método do reômetro extrusor. Os autores concluíram, ainda, que essa é uma faixa adequada para produção de fibrocimento. Shahriar e Nehdi (2012), ao avaliarem o efeito da dosagem de plastificantes sobre as propriedades reológicas das misturas de cimento, observaram valores de tensão de cisalhamento variando entre 5 a 60 KPa. Os valores de tensão de cisalhamento obtidos para os fibrocimentos que apresentaram boas características após a extrusão, se mostraram coerentes com os valores encontrados em literatura.

### **4.3 Efeito do tratamento com silanos sobre o desempenho dos compósitos aos 28 dias de cura**

#### **4.3.1 Propriedades físicas**

Nas Figuras 25, 26 e 27 estão apresentados os valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, respectivamente.

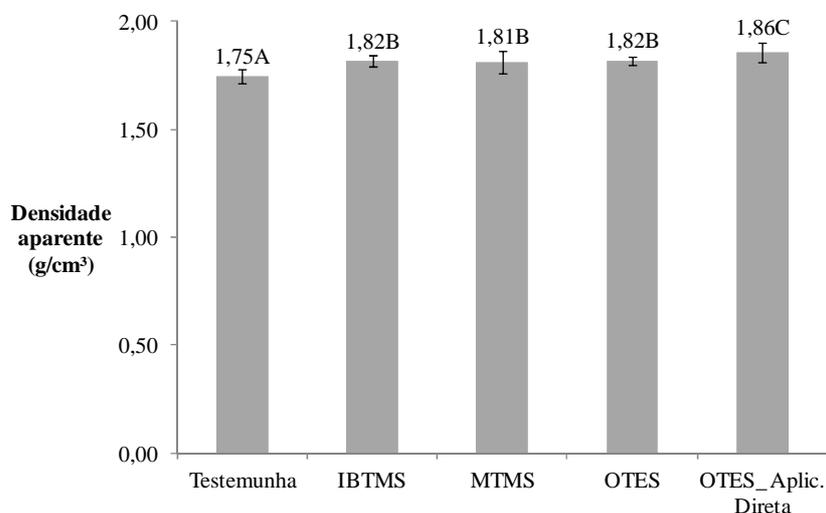


Figura 25 Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Observa-se que todos os tratamentos com silanos aumentaram significativamente a densidade dos compósitos (Figura 25). Tal fato pode ser explicado pela criação de ligações químicas entre a polpa de celulose tratada com silanos e a matriz cimentícia, garantindo, assim, melhor interação fibra-matriz e conseqüentemente maior densidade.

Quando avaliada a propriedade absorção de água (Figura 26) observou-se que os menores resultados foram obtidos para os compósitos produzidos com o tratamento da polpa via hidrólise com os silanos IBTMS e OTES. Tais tratamentos apresentaram igualdade estatística e diferenciaram estatisticamente dos demais. A menor absorção de água dos compósitos produzidos com a polpa modificada com os silanos IBTMS e OTES podem ser justificadas pela menor absorção de umidade dessas polpas (Figura 17).

Os compósitos produzidos com a polpa de celulose modificada com o silano MTMS obtiveram o maior valor médio de absorção de água, diferenciando-se estatisticamente dos compósitos produzidos com polpa sem tratamento químico. Esse resultado pode estar relacionado com a formação de poros, devido à má dispersão da polpa na matriz de cimento e que corrobora com os dados de menor tensão de cisalhamento, obtidos para esse tratamento em relação aos demais tratamentos com características de extrudabilidade (Tabela 6) e também com os resultados obtidos para a porosidade dos fibrocimentos (Figura 27).

Pode-se verificar, ainda, que as placas produzidas com a polpa modificada com o silano OTES por meio de hidrólise obtiveram melhores resultados que as placas produzidas com a polpa modificada com o silano OTES por meio de aplicação direta. O que nos permite concluir que a aplicação direta promoveu menor modificação química da polpa celulósica, permitindo que um número maior de grupos OH ficassem expostos para ligação com as moléculas de água.

Quando avaliada a porosidade aparente dos compósitos (Figura 27), observou-se a mesma tendência da absorção de água com os tratamentos produzidos com as polpas tratadas com os silanos IBTMS e OTES via hidrólise, os que apresentaram menores valores médios de porosidade, apresentando igualdade estatística entre si e diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos.

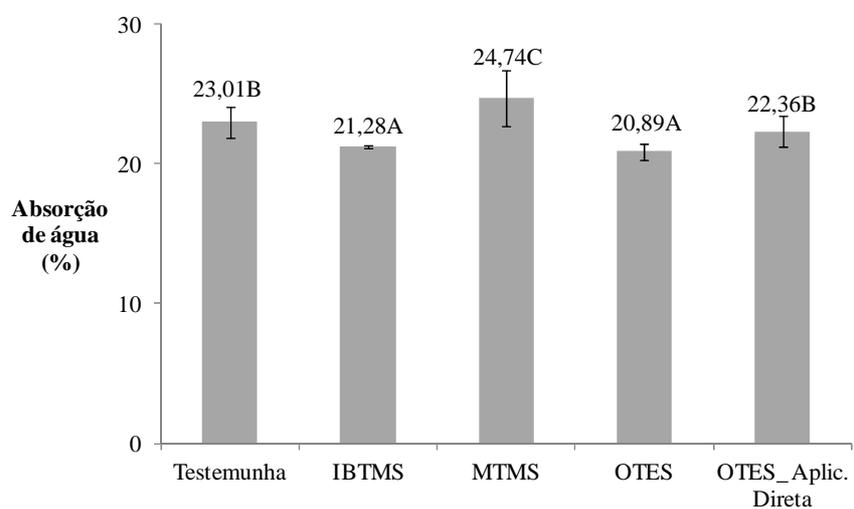


Figura 26 Valores médios e desvios padrão de absorção de água dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

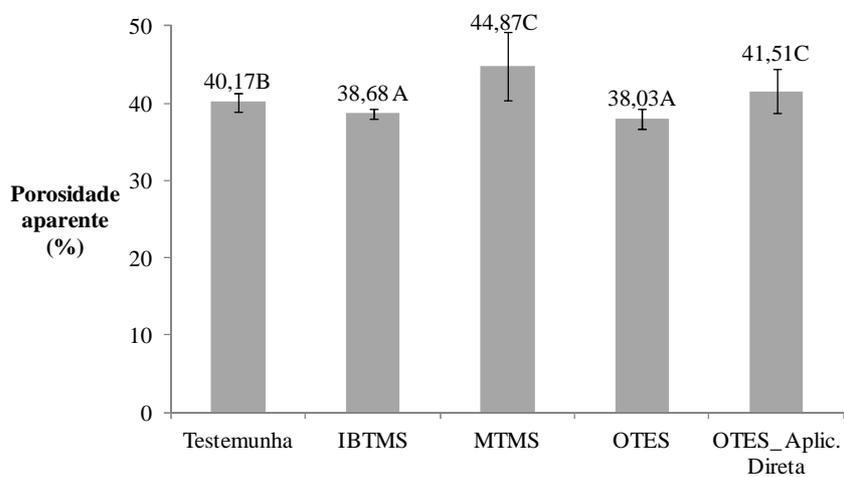


Figura 27 Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Em uma análise do ângulo de contato das polpas modificadas (Figuras 13 a 15) e da absorção de água final (Figura 17), observou-se que os silanos IBTMS e OTES foram os que obtiveram os menores valores de absorção de água. As propriedades da polpa refletiram também na qualidade do fibrocimento.

Xu e Chung (2001) também reportaram à menor porosidade dos compósitos reforçados com fibras de carbono, tratadas com silano (mistura de N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltri-metoxissilano e  $\gamma$ -glicidoxipropiltri-metoxissilano). Os autores atribuíram esse comportamento ao caráter hidrofílico do silano usado, que melhorou as ligações entre fibra e matriz.

Diferentemente do esperado, não foi observada relação entre a absorção de água e a porosidade dos compósitos com a densidade aparente dos mesmos (Apêndice – Tabela 1A). Observa-se, ainda, nesta tabela, que houve relação significativa entre a absorção de água e a porosidade aparente dos compósitos.

A diminuição da absorção de água dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES em relação ao tratamento testemunha, foram de 7,5 e 9,2%, respectivamente. Para a porosidade dos compósitos, as reduções foram de 3,7 e 5,3%, respectivamente.

Os compósitos produzidos com a polpa de celulose modificada pelo silano MTMS e pelo silano OTES via aplicação direta obtiveram o maior valor médio de porosidade aparente, apresentando igualdade estatística entre si e diferenciando-se estatisticamente dos compósitos produzidos com polpa sem tratamento químico.

Anjos, Ghavami e Barbosa (2003), ao avaliarem o nível de reforço entre 0 a 16% para produção de fibrocimento produzidos com polpa celulósica de bambu, observaram que o aumento da porcentagem de reforço promoveu aumento das propriedades absorção de água e porosidade aparente, sendo que não houve aumento significativo dos valores quando avaliados a porcentagens

de 4 a 8% de fibra. Os autores obtiveram valores médios variando entre 1,32 a 1,75 g/cm<sup>3</sup> para densidade aparente, entre 17,5 a 32,4% para absorção de água e entre 30,6 a 42,8% para porosidade aparente.

Tonoli et al. (2009b) ao avaliar o efeito da modificação química da celulose de eucalipto com os silanos metacriloxipropiltri-metoxisilano (MPTS) e aminopropiltri-etoxisilano (APTS) na concentração de 6% (base massa de celulose) para a produção de placas cimentícias, usando a técnica de drenagem à vácuo da mistura e posterior prensagem, obtiveram valores médios, após 28 dias de cura, para a densidade aparente entre 1,75 a 1,79 g/cm<sup>3</sup>, para a absorção de água entre 16,4 a 17,7% e para a porosidade aparente entre 29,0 a 30,8%. Diferentemente do obtido neste estudo, os autores não observaram efeito significativo da modificação química sobre essas três propriedades físicas. No entanto, observa-se que a porcentagem de silano utilizada foi menor do que a avaliada neste trabalho.

De forma geral, os valores obtidos neste estudo para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente se mostraram acima dos valores encontrados na literatura citada acima. Como referência, a norma NBR 12800 (ABNT, 1993) estabelece que a absorção de água máxima para telhas onduladas de fibrocimento deve ser de 37%. Com isto, a absorção de água apresentada pelos compósitos deste trabalho pode ser considerada satisfatória, pois nenhum deles excedeu esse valor. Estes resultados de menor absorção de água e porosidade aparente (Figuras 26 e 27) corroboram com os resultados obtidos para retração dos compósitos (Figura 28), já que fibras com menor absorção de água provocaram menores valores de retração (Apêndice – Tabela 1A).

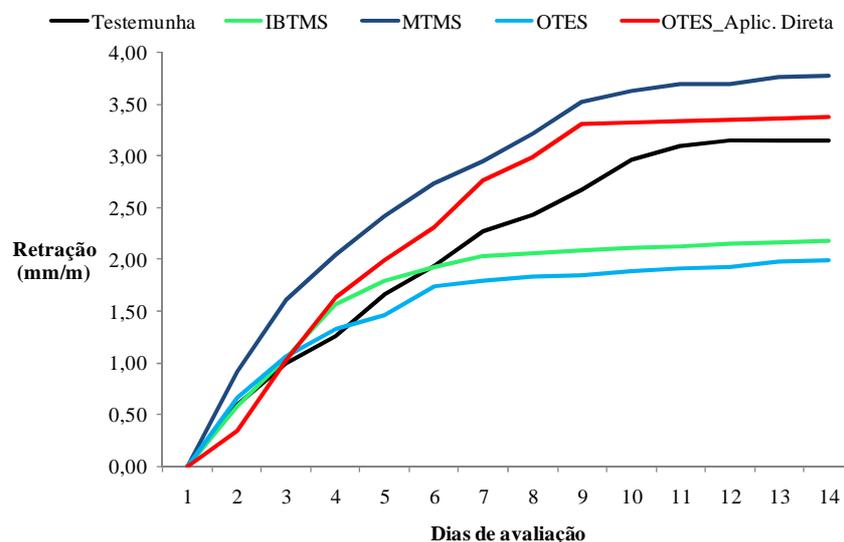


Figura 28 Retração dos compósitos reforçados com polpas sem e com modificação química com silanos

Com exceção dos fibrocimentos produzidos com a polpa de celulose tratada com o silano MTMS, os demais tratamentos apresentaram comportamento semelhante de retração até o quarto dia de avaliação. Após esse período houve diferenciação dos tratamentos, sendo aqueles produzidos com a polpa modificada com os silanos IBTMS e OTES os que obtiveram os menores valores médios de retração. Esses dois tratamentos apresentaram variação significativa da retração até o sétimo dia de avaliação, apresentando-se com retrações constantes após esse período.

Não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre as retrações totais dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com o silano IBTMS e OTES (Figura 29). Contudo, esses tratamentos apresentaram diferenciação estatística em relação aos demais tratamentos, obtendo os menores valores médios.

Não houve diferença estatística entre as retrações totais obtidas pelos compósitos produzidos com a polpa sem tratamento, com a polpa modificada com o silano MTMS e com a polpa modificada com o silano OTES mediante aplicação direta. A diminuição da retração dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES, em relação ao tratamento testemunha, foram de 31,1 e 36,8%, respectivamente.

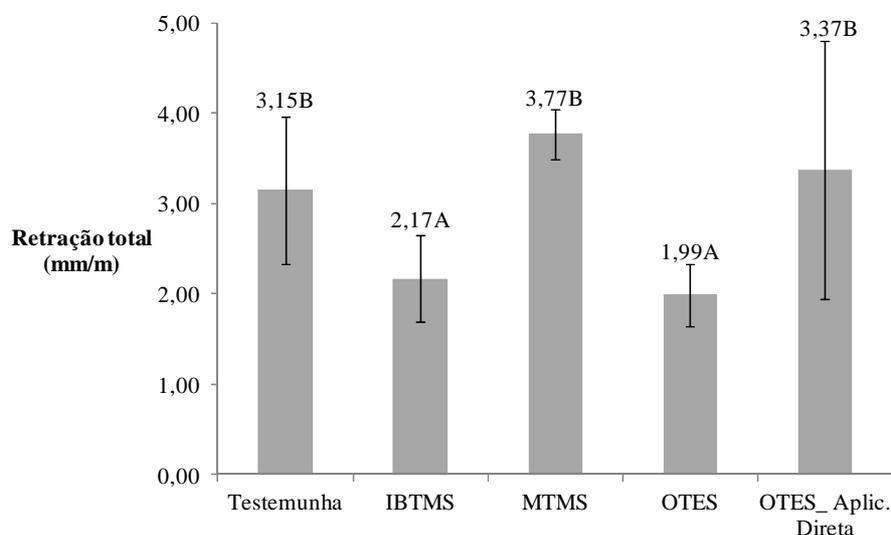


Figura 29 Valores médios e desvios padrão da retração total dos compósitos reforçados com polpas sem e com modificação química dos silanos. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Xu e Chung (2001), ao avaliarem compósitos reforçados com fibras de carbono tratadas com silano (mistura de N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano e  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxissilano), observaram valores de retração total entre 2,99 a 4,18 mm/m. A diminuição da retração dos compósitos tratados com silanos em relação aos compósitos sem tratamento foi de 5,2 a 11,2%. Giordano, Souza e John (2009), avaliando a influência do tipo de ligante

sobre a retração por secagem em fibrocimento produzidos com 2% de celulose de eucalipto, observaram valores médios de retração total de 2,11 e 5,68 para os compósitos produzidos com cimento CII F-32 e com o cimento CII F com adição de escória granulada de alto-forno, respectivamente. Os valores obtidos para a retração dos compósitos produzidos com polpas de celulose de eucalipto, sem e com tratamento químico, se mostraram condizentes com os resultados encontrados em literatura e citados acima.

#### **4.3.2 Propriedades mecânicas**

Nas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 estão apresentados os valores médios de MOR, MOE, LOP, relação MOR/LOP e tenacidade dos compósitos submetidos à flexão, respectivamente. Observa-se que as modificações químicas das polpas, independentemente do tipo de silano e da forma de aplicação, causaram aumento significativo das propriedades MOR, MOE, LOP e Tenacidade. Esse aumento se deve provavelmente a melhor interface entre as fibras celulósicas modificadas e a matriz cimentícia (TONOLI et al., 2012; TONOLI et al., 2013a).

Para as propriedades MOR e LOP à flexão (Figura 30 e 32, respectivamente), os compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS E OTES, via hidrólise, apresentaram os maiores valores médios, diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos. O aumento do MOR dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES, em relação ao tratamento testemunha, foram de 24,2 e 29,1%, respectivamente. Para o LOP, os aumentos foram de 26,6 e 31,8%, respectivamente.

Não houve efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP (Figura 33), fato que pode estar associado à boa interação fibra-matriz, o que promove a quebra das fibras sem que ocorra o deslizamento das

mesmas. Bilba e Arsene (2008) reportaram a diminuição do arrancamento de fibras de bagaço de cana tratadas com silanos (alkiltrialkoxisilano e dialkildialkoxisilano) em compósitos cimentícios.

Para a propriedade MOE à flexão (Figura 31), os compósitos produzidos com a polpa modificada por hidrólise com o silano OTES obtiveram o maior valor médio, diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos. Não foi observada diferença significativa entre os compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e MTMS. O aumento do MOE dos compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES, em relação ao tratamento testemunha, foi de 70,1%. Esse fato pode estar associado à menor absorção de água e porosidade desses compósitos (LI et al., 1996). Assim como também a maior ligação fibra/matriz proporcionada pela modificação das polpas com o silano (BILBA; ARSENE, 2008; TONOLI et al., 2012).

Não houve diferenciação estatística entre os diferentes tratamentos avaliados para a propriedade tenacidade (Figura 33). O mesmo foi observado por Tonoli et al. (2010b), o qual avaliou o efeito da modificação química da polpa de celulose com os silanos methacryloxypropyltri-methoxysilane (MPTS) e aminopropyltri-ethoxysilane (APTS) sobre o desempenho físico e mecânico de compósitos de fibrocimento produzido pelo processo vácuo-pressão.

Ainda em relação à tenacidade observa-se, de forma geral, uma tendência de diminuição dos valores médios para os compósitos produzidos com a polpa tratada com silanos. Tal diminuição é justificada pelo fato de que o incremento na aderência das fibras com a matriz cimentícia aumenta a resistência do compósito, porém diminui a tenacidade dos mesmos (BENTUR, 1989).

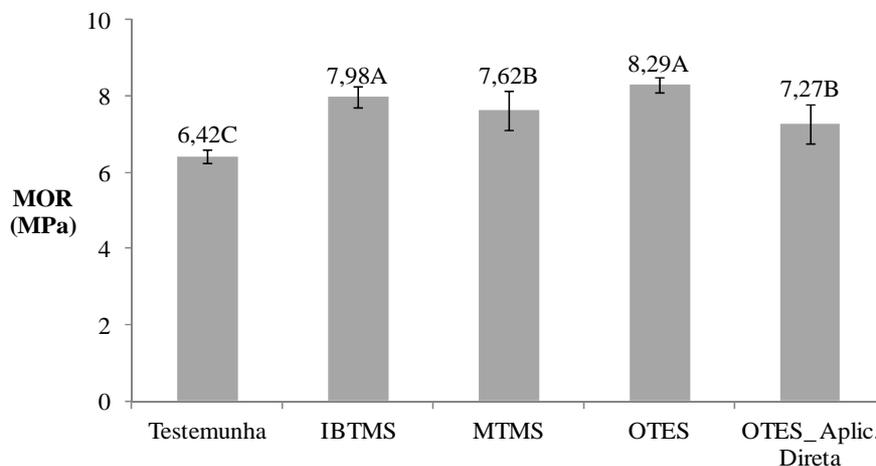


Figura 30 Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

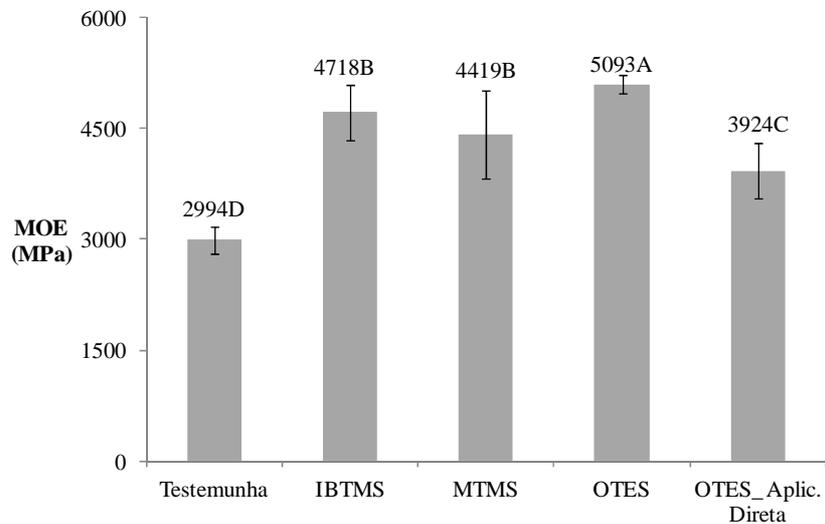


Figura 31 Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

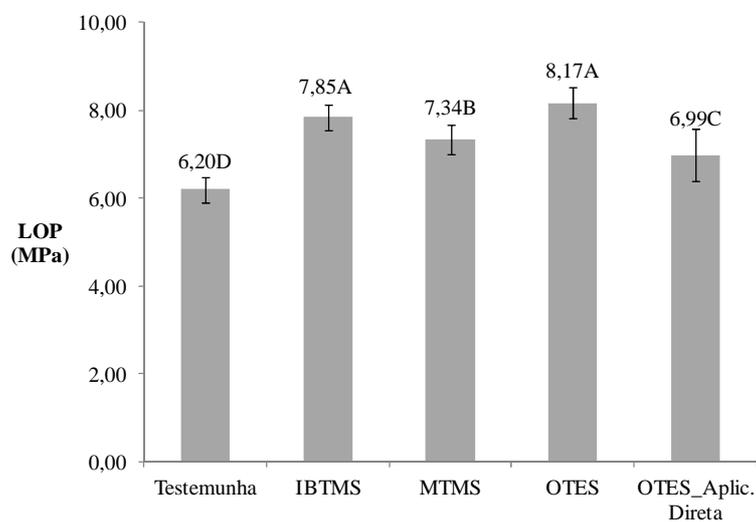


Figura 32 Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

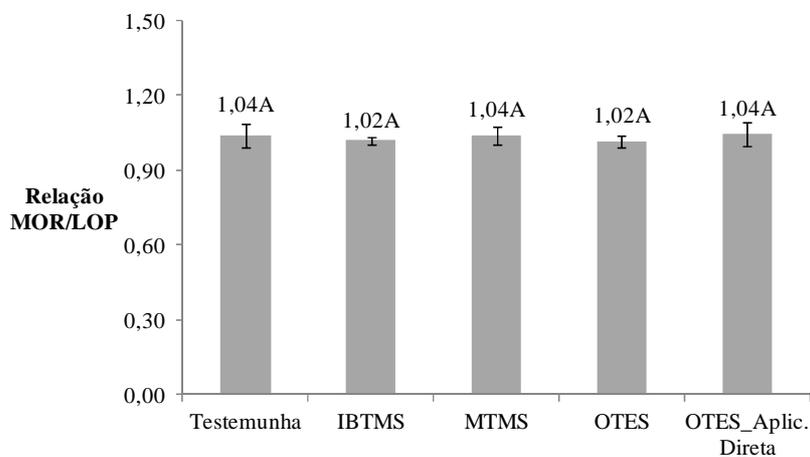


Figura 33 Valores médios e desvios padrão da relação entre MOR/LOP após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

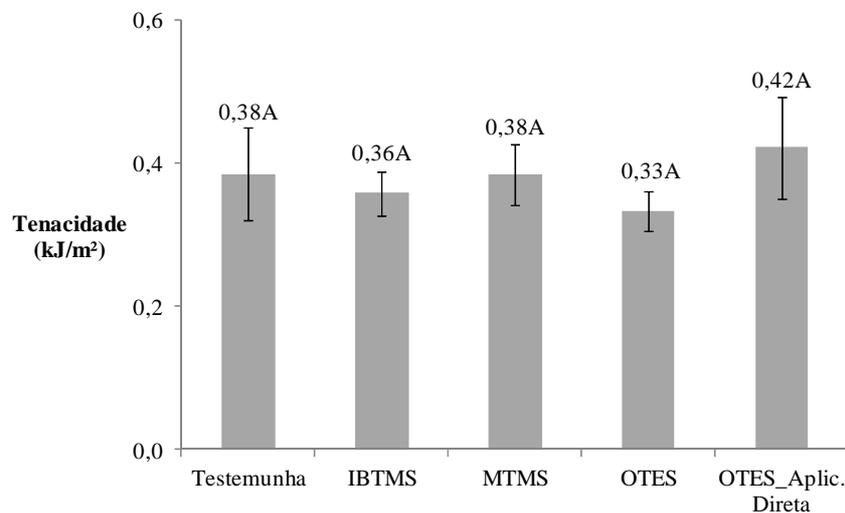


Figura 34 Valores médios e desvios padrão da tenacidade dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Para a resistência à compressão dos compósitos (Figura 35), também foi observada diferenciação significativa entre os tratamentos. Sendo os compósitos produzidos com as polpas IBTMS e OTES os que obtiveram os maiores valores médios, diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos. O aumento da resistência à compressão em relação aos compósitos testemunhas, foi da ordem de 45,9% e 35,5% para os compósitos com as polpas modificadas com o ITBMS e OTES, respectivamente.

Não houve diferença significativa entre os tratamentos testemunha com a polpa modificada com o silano IBTMS e com a polpa modificada com o silano OTES via aplicação direta.

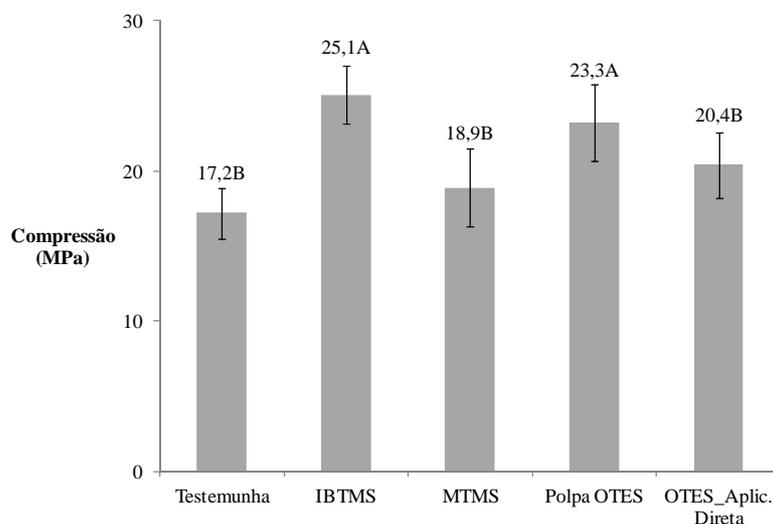


Figura 35 Valores médios e desvios padrão da resistência à compressão dos compósitos após 28 dias de cura. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

De forma geral, os dados obtidos para as propriedades mecânicas corroboram os resultados de menor absorção de água e porosidade, observados para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES via hidrólise (Figuras 26 e 27). Foi observada relação significativa e inversa entre a absorção de água e as propriedades MOR, MOE e Compressão dos compósitos avaliados (Apêndice – Tabela 1A).

Pehanich, Blankenhorn e Silsbee (2004), ao verificarem a modificação de celulose de coníferas com alquilalkoxissilano para a produção de fibrocimento, também obtiveram melhora significativa dos valores de MOR e MOE à flexão, sendo o aumento justificado pela melhor ligação das fibras com a matriz cimentícia. Os valores médios obtidos foram de 9,45 a 10,00 MPa para o MOR, entre 910 a 1669 MPa para o MOE e entre 32,8 a 52,4 MPa para compressão.

Tonoli et al. (2013a) estudaram o efeito da modificação química da polpa de celulose de eucalipto com isocianato na concentração de 18% (base massa de celulose) sobre a qualidade de fibrocimento produzido pelo sistema vácuo-pressão com 5% de polpa e, diferentemente deste trabalho, não observaram efeito significativo sobre as propriedades mecânicas. Os autores obtiveram valores após 28 dias de cura variando entre 11,3 a 13,2 MPa para o MOR, entre 15900 a 20500 MPa para o MOE, entre 7,5 a 8,5 MPa para o LOP e entre 2,5 a 3,0 kJ/m<sup>2</sup> para a Tenacidade.

A norma para a placa plana cimentícia sem amianto (NBR 15498, 2007) determina valores de MOR à flexão, para as placas ensaiadas em estado saturado, de 4 MPa para categoria 2, de 7 MPa para a categoria 3 e de 13 MPa para a categoria 4. De forma geral, os valores obtidos no presente trabalho apresentaram-se próximos ou inferiores aos valores encontrados em literatura e citados acima. No entanto, deve-se levar em consideração as especificidades de cada um dos trabalhos. Em comparação com a norma NBR 15498 (ABNT, 2007), os fibrocimentos produzidos com a polpa de celulose sem modificação química atenderam apenas a categoria 2, enquanto que os fibrocimentos com algum tipo de modificação química atenderam a categoria 3, ou seja, a modificação química proporcionou melhora de classe de qualidade dos compósitos.

#### 4.4 Efeito do tratamento com silanos sobre o desempenho dos compósitos após envelhecimento

##### 4.4.1 Após 200 ciclos de envelhecimento

##### 4.4.1.1 Propriedades físicas

Nas Figuras 36, 37 e 38 estão apresentados os valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, respectivamente.

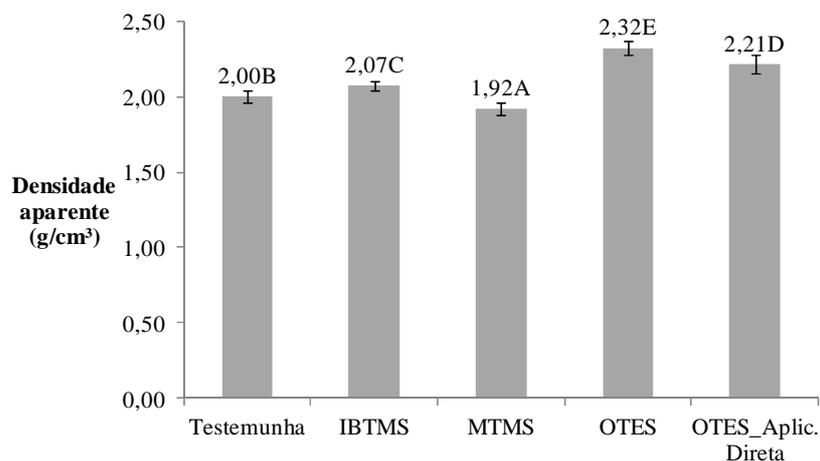


Figura 36 Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Houve diferenciação estatística entre todos os tratamentos quando avaliada a densidade dos compósitos, sendo o menor valor médio obtido para os fibrocimentos produzidos com a polpa tratada com o silano MTMS e o maior valor médio obtido para os fibrocimentos produzidos com a polpa tratada com o silano OTES via hidrólise.

Foi observada diferenciação estatística entre os tratamentos quando avaliadas as propriedades absorção de água (Figura 37) e porosidade aparente (Figura 38). Sendo os compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES via hidrólise os que obtiveram os menores valores médios para ambas as propriedades, apresentando igualdade estatística entre si e se diferenciando estatisticamente dos demais tratamentos.

A diminuição da absorção de água dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES, em relação ao tratamento testemunha, foram de 29,2 e 36,8%, respectivamente. Para a porosidade dos compósitos, as reduções foram de 21,8 e 26,6%, respectivamente.

No entanto, diferentemente do observado com os compósitos após cura de 28 dias foi observada relação entre a absorção de água e a porosidade dos compósitos com a densidade aparente dos mesmos (Apêndice – Tabela 2A), sendo observadas diminuição dos valores de absorção de água e porosidade com o aumento da densidade. Observa-se, ainda, na Tabela 2A (Apêndice), que houve relação significativa entre a absorção de água e a porosidade aparente dos compósitos.

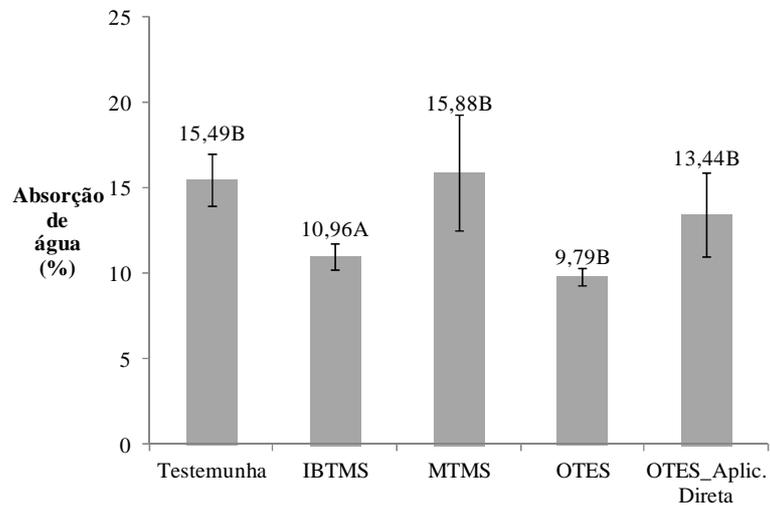


Figura 37 Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

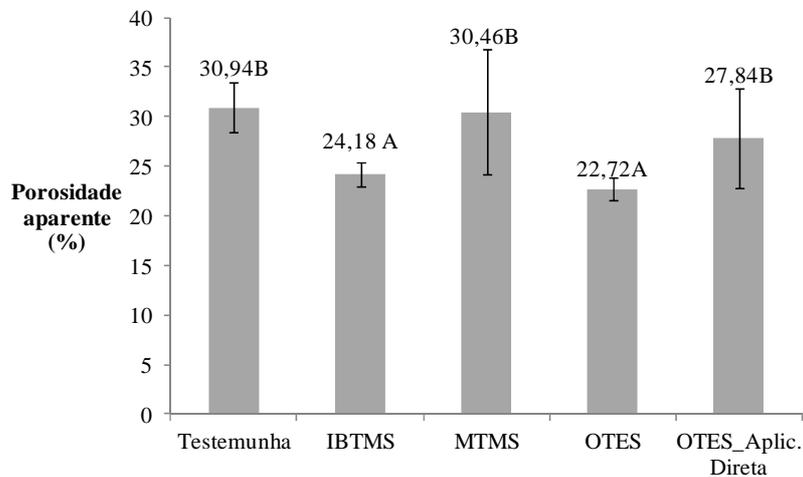


Figura 38 Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Tonoli et al. (2009b) ao avaliar o efeito da modificação química da celulose de eucalipto com os silanos methacryloxypropyltri-methoxysilane (MPTS) e aminopropyltri-ethoxysilane (APTS) na concentração de 6% (base massa de celulose) para a produção de placas cimentícias, usando a técnica de drenagem à vácuo da mistura e posterior prensagem obtiveram valores médios, após 200 ciclos de envelhecimento, para a densidade aparente entre 1,72 a 1,83 g/cm<sup>3</sup>, para a absorção de água entre 13,5 a 15,2% e para a porosidade entre 24,6 a 27,9%. Tonoli et al. (2013a) estudaram o efeito da modificação química da polpa de celulose de eucalipto com isocianato na concentração de 18% (base massa de celulose) sobre a qualidade de fibrocimento e obtiveram valores médios, após 200 ciclos de envelhecimento, variando entre 1,77 a 1,82 g/cm<sup>3</sup> para a densidade aparente, entre 10,0 a 13,3% para absorção de água e entre 19,4 a 24,1% para porosidade aparente. Diferentemente do obtido neste estudo, os autores dos dois artigos não observaram efeito significativo da modificação química sobre as propriedades físicas absorção de água e porosidade aparente. No entanto observa-se que a porcentagem de silano utilizada foi menor do que a avaliada neste trabalho.

A norma NBR 12800 (ABNT, 1993) estabelece que a absorção de água máxima para telhas onduladas de fibrocimento deve ser de 37%. De forma geral, os valores obtidos neste estudo para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente se mostraram coerentes com os valores encontrados em literatura. Todos os tratamentos apresentaram valores médios de absorção de água abaixo do máximo determinado pela norma NBR 12800 (ABNT, 1993).

#### 4.4.1.2 Propriedades mecânicas

Nas Figuras 39, 40, 41, 42, 43 e 44 estão apresentados os valores médios para MOR, MOE, LOP, relação MOR/LOP, tenacidade e resistência à compressão dos compósitos, respectivamente.

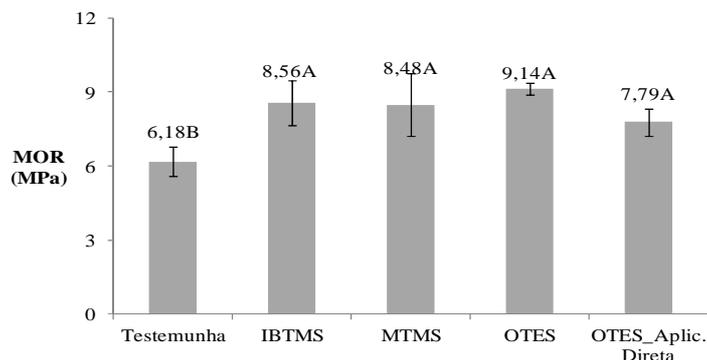


Figura 39 Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

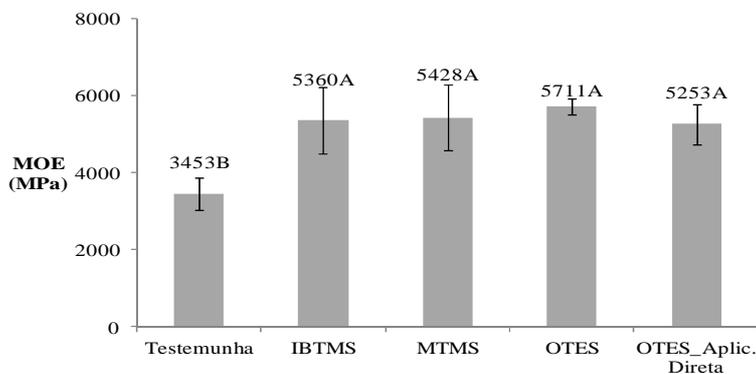


Figura 40 Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

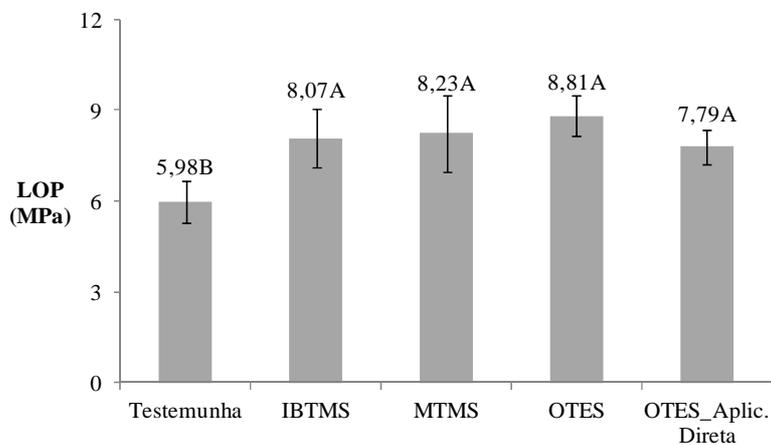


Figura 41 Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

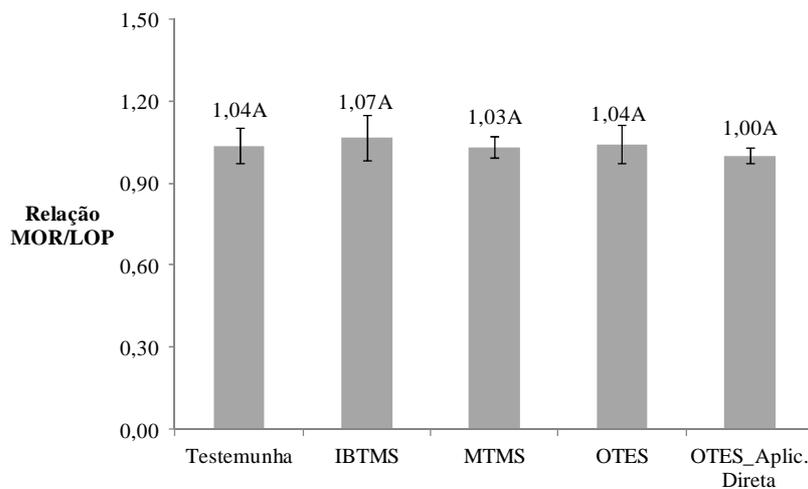


Figura 42 Valores médios e desvios padrão da relação MOR/LOP dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

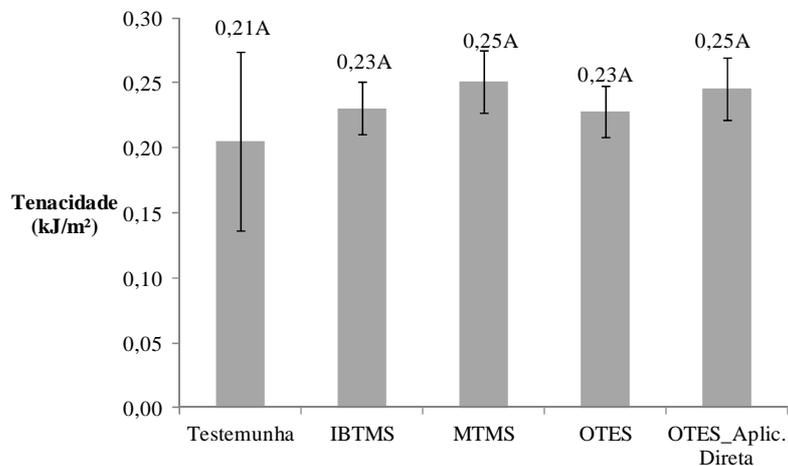


Figura 43 Valores médios e desvios padrão da tenacidade dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

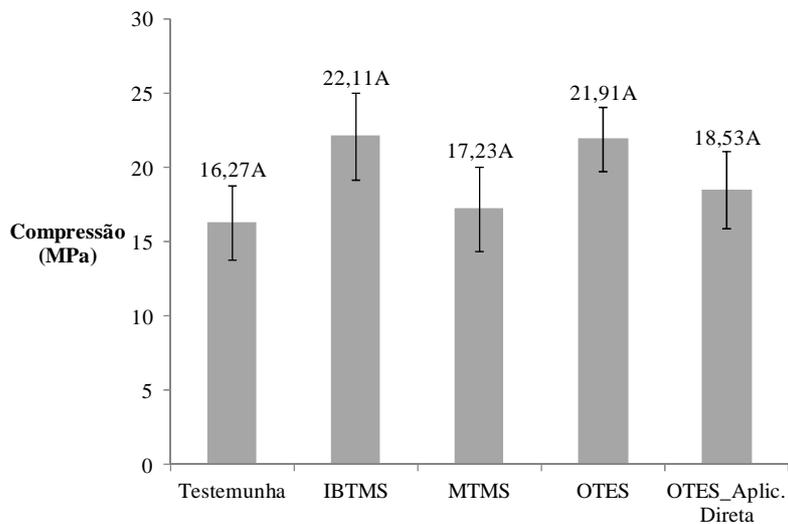


Figura 44 Valores médios e desvios padrão da resistência à compressão dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Para as propriedades MOR, MOE e LOP houve diferença estatística entre os tratamentos, sendo que todos os tratamentos que tiveram modificação química das polpas diferenciaram estatisticamente do tratamento testemunha, obtendo os maiores valores médios. No entanto, diferentemente do observado para os compósitos após 28 dias de cura, não houve diferença estatística entre os diferentes tratamentos com as polpas com modificação química. O aumento dos valores médios para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos, em relação ao tratamento testemunha, foram de 37,2 a 47,8% para o MOR, entre 52,1 a 65,4% para o MOE e entre 30,3 a 47,4% para o LOP.

Não houve efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP (Figura 42) que, assim como o observado para o fibrocimento após 28 dias de cura, pode estar associado à boa interação fibra-matriz, o que promove a quebra das fibras sem que ocorra o deslizamento das mesmas.

Não houve efeito significativo dos tratamentos sobre a propriedade tenacidade, assim como observado para os compósitos após 28 dias de cura. Para propriedade compressão, também não foi observada diferença significativa entre os tratamentos.

Diferentemente do obtido para os compósitos após 28 dias de cura, nos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento não houve correlação significativa entre as propriedades mecânicas avaliadas e as propriedades absorção de água e porosidade aparente (Apêndice – Tabela 2A). Essa diferença pode estar relacionada à densificação dos compósitos e à continuação do processo de dissolução/reprecipitação das fases cimentícias do compósito, causadas pelos ciclos de imersão e secagem (BEZERRA et al., 2006; TONOLI et al., 2010b) e será discutida de forma melhor no item 4.4.3.

Tonoli et al. (2013a) estudaram o efeito da modificação química da polpa de celulose de eucalipto com isocianato na concentração de 18% (base massa de celulose) sobre a qualidade de fibrocimento e obtiveram valores

médios, após 200 ciclos de envelhecimento, variando entre 6,5 a 6,9 MPa para o MOR, entre 18900 a 20700 MPa para o MOE, entre 5,5 a 6,1 MPa para o LOP e valor médio de 0,10 kJ/m<sup>2</sup> para a tenacidade. Diferentemente deste estudo, não houve distinção entre os fibrocimentos com a polpa modificada e não modificada.

Almeida et al. (2013) verificaram o efeito da carbonatação sobre a durabilidade de fibrocimento produzido com celulose de eucalipto e pelo sistema vácuo-pressão e observaram valores médios, após 200 ciclos de envelhecimento, variando entre 4,0 a 18,5 MPa para MOR, entre 5000 a 8500 MPa para MOE, entre 4,0 a 13,5 MPa para LOP e entre 0,1 a 1,4 kJ/m<sup>2</sup> para tenacidade. Os autores observaram melhoras significativas das propriedades mecânicas dos fibrocimentos carbonatados em relação aos fibrocimentos não carbonatados, e justificaram o acontecido em função do processo diferenciado da cura do cimento, que proporcionou a diminuição da alcalinidade da matriz e a diminuição da porosidade do compósito.

A norma para a placa plana cimentícia sem amianto (NBR 15498, 2007) determina valores de MOR à flexão, para as placas ensaiadas em estado saturado, de 4 MPa para a categoria 2, de 7 MPa para a categoria 3 e de 13 MPa para a categoria 4. De forma geral, os valores obtidos no presente trabalho apresentaram-se coerentes com os valores encontrados em literatura e citados acima. Em comparação com a norma NBR 15498 (ABNT, 2007), os fibrocimentos produzidos com a polpa de celulose sem modificação química atenderam apenas a categoria 2, enquanto que os fibrocimentos com algum tipo de modificação química atenderam a categoria 3, ou seja, mesmo após 200 ciclos de envelhecimento a modificação química proporcionou melhora de classe de qualidade dos compósitos.

#### 4.4.2 Após 400 ciclos de envelhecimento

##### 4.4.2.1 Propriedades físicas

Nas Figuras 45, 46 e 47 estão apresentados os valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, respectivamente.

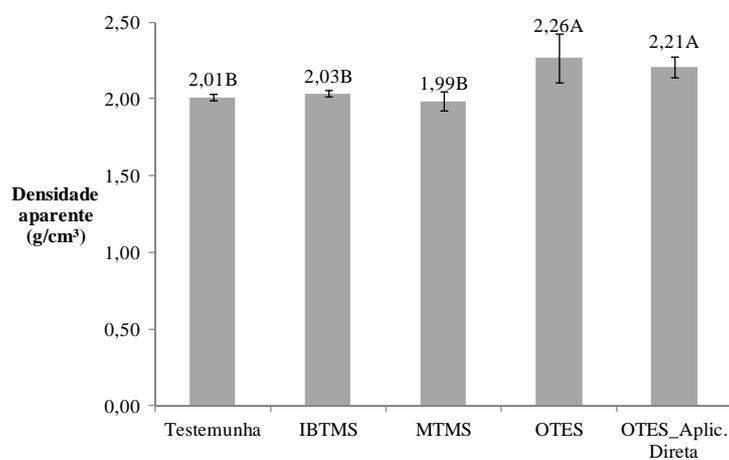


Figura 45 Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Houve diferenciação estatística entre os tratamentos quando avaliada a densidade dos compósitos, sendo os maiores valores obtidos para os compósitos produzidos com a polpa tratada com o silano OTES via hidrólise e aplicação direta. Não houve diferenciação estatística entre esses dois tratamentos, contudo esses apresentaram diferença estatística em relação aos demais tratamentos avaliados. Não foi observada diferença significativa entre os demais tratamentos avaliados.

Assim como observado para os compósitos após cura de 28 dias, não foi observada relação entre a absorção de água e a porosidade dos compósitos com a densidade aparente dos mesmos (Apêndice – Tabela 3A). Observa-se, ainda, na Tabela 3A (Apêndice), que houve relação significativa entre a absorção de água e a porosidade aparente dos compósitos.

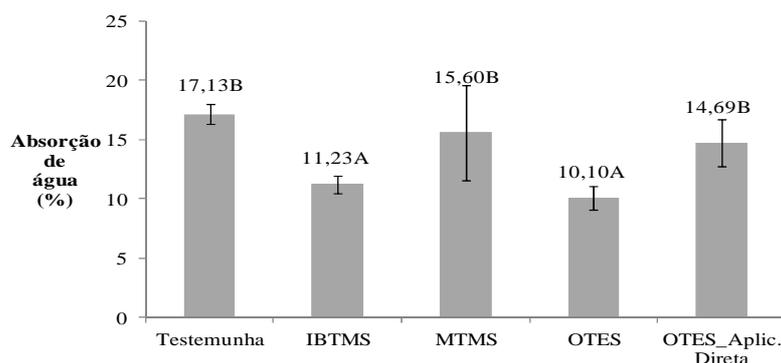


Figura 46 Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

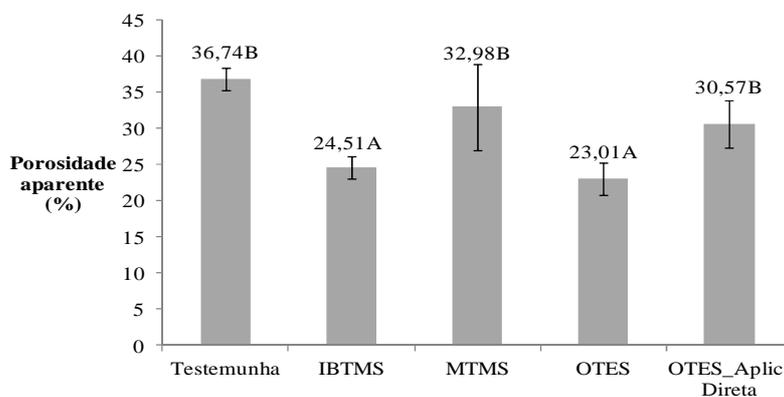


Figura 47 Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

As diferenciações estatísticas verificadas para as propriedades absorção de água e porosidade foram as mesmas observadas para os fibrocimentos após 28 dias de cura e 200 ciclos de envelhecimento. Observou-se igualdade estatística entre os compósitos produzidos com a polpa de celulose tratada com os silanos OTES e IBTMS e diferenciação estatística entre esses e os demais tratamentos.

A diminuição da absorção de água dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES, em relação ao tratamento testemunha, foram de 34,4 e 41,0%, respectivamente. Em relação à porosidade dos compósitos, as reduções foram de 33,3 e 37,4%, respectivamente.

Tonoli et al. (2013a) estudaram o efeito da modificação química da polpa de celulose de eucalipto com isocianato na concentração de 18% (base massa de celulose) sobre a qualidade de fibrocimento e obtiveram valores médios, após 400 ciclos de envelhecimento, de 1,79 g/cm<sup>3</sup> para a densidade aparente, entre 10,0 a 12,4% para absorção de água e entre 17,9 a 22,1% para porosidade aparente. Diferentemente do obtido neste estudo, os autores não observaram efeito significativo da modificação química sobre as propriedades físicas absorção de água e porosidade aparente. No entanto, observa-se que a porcentagem de silano utilizada foi menor do que a avaliada neste trabalho.

A norma NBR 12800 (ABNT, 1993) estabelece que a absorção de água máxima para telhas onduladas de fibrocimento deve ser de 37%. De forma geral, os valores obtidos neste estudo para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente se mostraram próximo aos valores encontrados em literatura. Todos os tratamentos apresentaram valores médios de absorção de água abaixo do máximo determinado pela norma NBR 12800 (ABNT, 1993).

#### 4.4.2.2 Propriedades mecânicas

Nas Figuras 48, 49, 50, 51, 52 e 53 estão apresentados os valores médios para MOR, MOE, LOP, relação MOR/LOP, tenacidade e resistência à compressão dos compósitos, respectivamente.

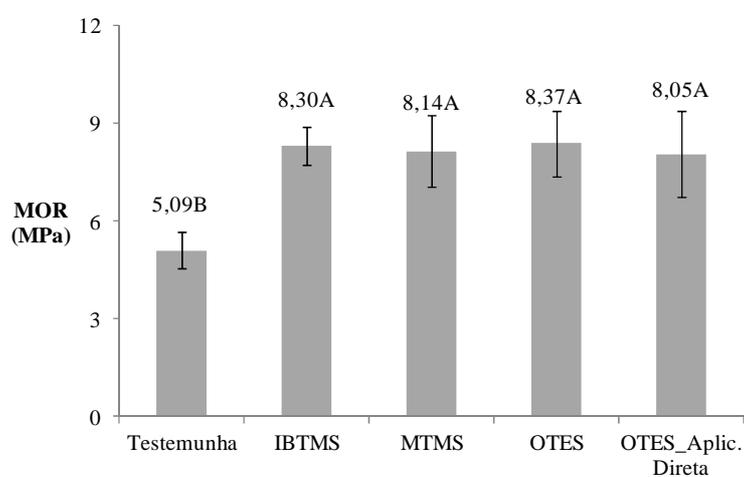


Figura 48 Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

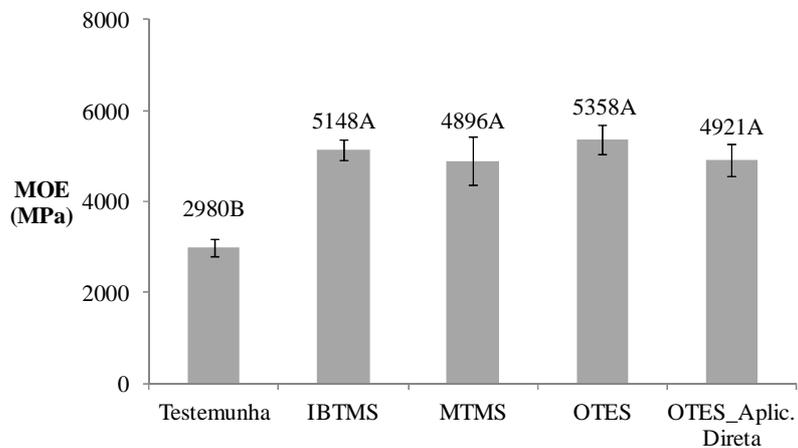


Figura 49 Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

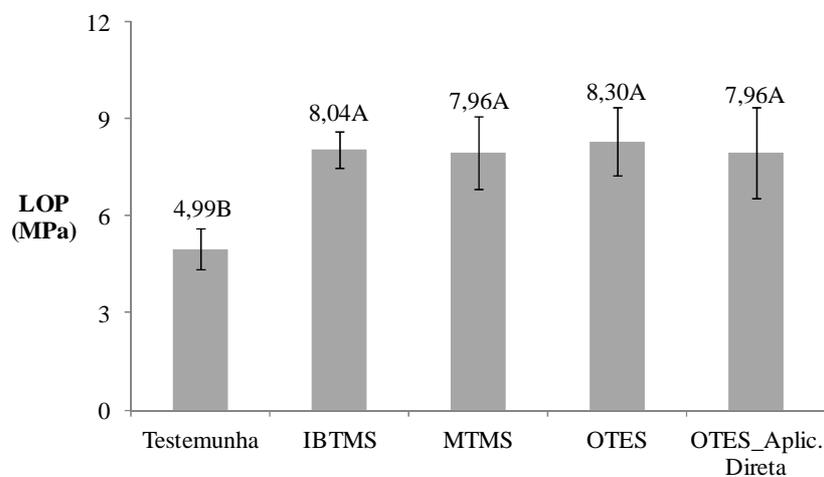


Figura 50 Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

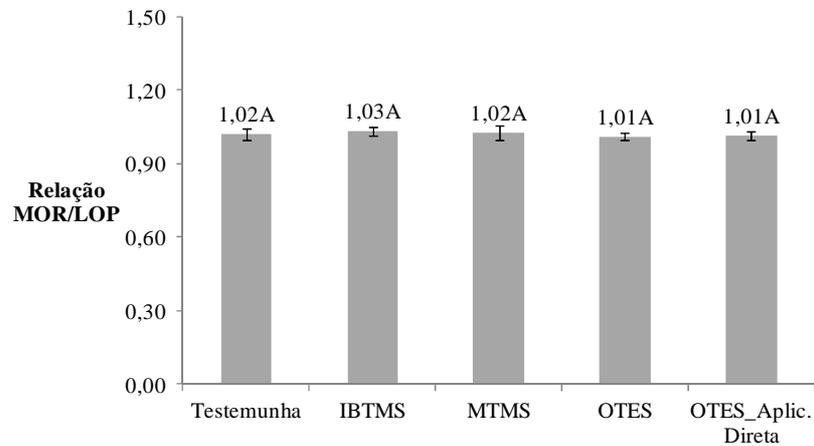


Figura 51 Valores médios e desvios padrão da relação MOR/LOP dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

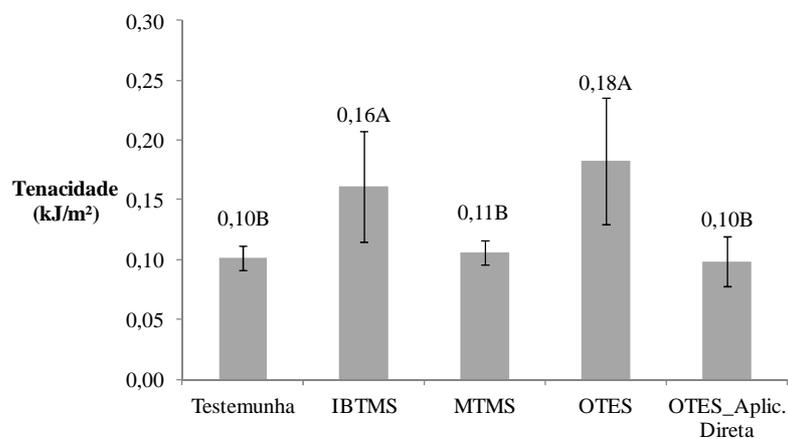


Figura 52 Valores médios e desvios padrão da tenacidade dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

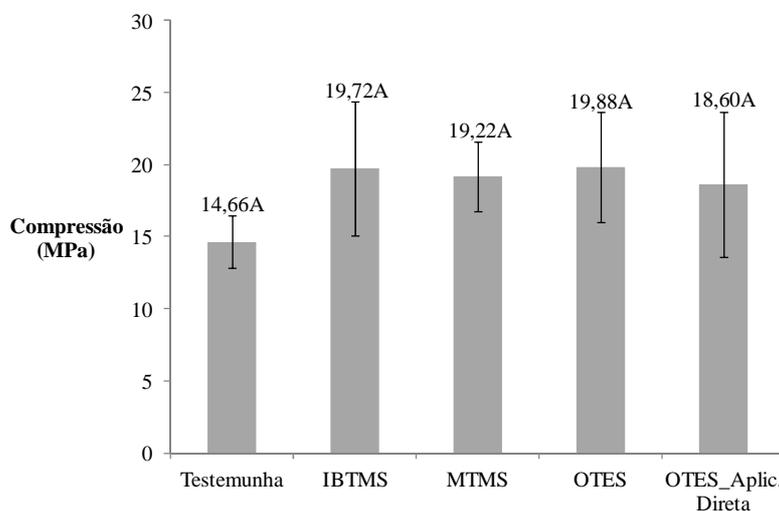


Figura 53 Valores médios e desvios padrão da resistência à compressão dos compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

Para as propriedades MOR, MOE e LOP houve diferença estatística entre os tratamentos, onde as diferenciações observadas para os compósitos após 200 ciclos de envelhecimento foram mantidas. Sendo assim, todos os tratamentos que tiveram modificação química das polpas diferenciaram-se estatisticamente do tratamento testemunha, obtendo os maiores valores médios. O aumento dos valores médios para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com os silanos, em relação ao tratamento testemunha, foram de 58,2 a 64,4% para o MOR, entre 64,3 a 79,8% para o MOE e entre 59,5 a 66,3% para o LOP.

Não houve efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP (Figura 51), fato este, que assim como o observado para o fibrocimento após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento, pode

estar associado à boa interação fibra-matriz, o que promove a quebra das fibras sem que ocorra o deslizamento das mesmas.

Diferentemente do observado nas avaliações anteriores houve efeito significativo dos tratamentos sobre a propriedade tenacidade, sendo os tratamentos produzidos com as polpas modificadas com os silanos IBTMS e OTES os que obtiveram os maiores valores médios, apresentando igualdade estatística e diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos. Não houve diferenciação estatística entre os demais tratamentos.

Essa maior tenacidade do material está associada à questão da polpa absorver menor quantidade de água (Figura 46) permitindo, assim, maior efeito da resistência da fibra após a ruptura do material. Observou-se correlação significativa e inversa entre a absorção de água dos compósitos e os resultados de tenacidade (Apêndice – Tabela 3A). Também foi verificada correlação significativa e inversa entre as propriedades MOR e MOE e as propriedades absorção de água e porosidade aparente (Apêndice – Tabela 3A).

Não houve efeito significativo dos tratamentos sobre a propriedade compressão, como foi observado para os compósitos após 200 ciclos de envelhecimento.

Tonoli et al. (2013a) estudaram o efeito da modificação química da polpa de celulose de eucalipto com isocianato na concentração de 18% (base massa de celulose) sobre a qualidade de fibrocimento e obtiveram valores médios, após 400 ciclos de envelhecimento, variando entre 9,3 a 9,6 MPa para o MOR, entre 19400 a 22600 MPa para o MOE, entre 7,4 a 7,5 MPa para o LOP e valor entre 0,30 a 0,40 kJ/m<sup>2</sup> para a tenacidade. Os autores não observaram efeito significativo na modificação química da celulose com isocianato sobre as propriedades dos compósitos produzidos por sistema vácuo-pressão.

A norma para a placa plana cimentícia sem amianto (NBR 15498, 2007) determina valores de MOR à flexão, para as placas ensaiadas em estado

saturado, de 4 MPa para categoria 2, de 7 MPa para a categoria 3 e de 13 MPa para a categoria 4. De forma geral, os valores obtidos no presente trabalho apresentaram-se coerentes com os valores encontrados em literatura e citados acima. Em comparação com a norma NBR 15498 (ABNT, 2007), os fibrocimentos produzidos com a polpa de celulose sem modificação química atenderam apenas a categoria 2, enquanto que os fibrocimentos com algum tipo de modificação química atenderam a categoria 3, ou seja, mesmo após 400 ciclos de envelhecimento a modificação química proporcionou melhora de classe de qualidade dos compósitos.

#### **4.4.3 Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades dos compósitos**

##### **4.4.3.1 Propriedades físicas**

Nas Figuras 54, 55 e 56 estão apresentados os valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, respectivamente.

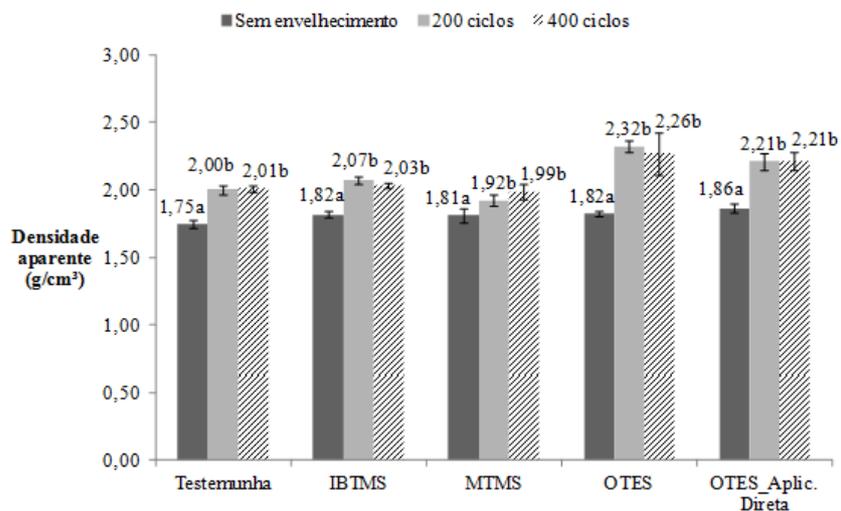


Figura 54 Efeito do envelhecimento acelerado sobre a densidade dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

Houve diferenciação significativa entre os compósitos de todos os tratamentos, quando avaliados após 28 dias de cura e após 200 e 400 ciclos de envelhecimento. Sendo observado um aumento significativo da densidade após o envelhecimento dos compósitos para todos os tratamentos. Não houve diferenciação da densidade dos compósitos após 200 e 400 ciclos de envelhecimento.

De acordo com Mohr, Nanko e Kurtis (2005) e Tonoli et al. (2009a) esses resultados se devem à reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro ou ao redor das fibras, o que aumenta a adesão entre as fibras e a matriz e diminui a porosidade do compósito. Segundo Garcia, Oliveira e Pandolfelli (2007) o  $C_3A$  se hidrata inicialmente na forma de  $CAH_{10}$  ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ ), cuja densidade é  $1,72 \text{ g/cm}^3$  e com o tempo de cura

favorece a modificação da fase  $CAH_{10}$  para  $C_3AH_6$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ), a qual apresenta maior densidade ( $2,52 \text{ g/cm}^3$ ).

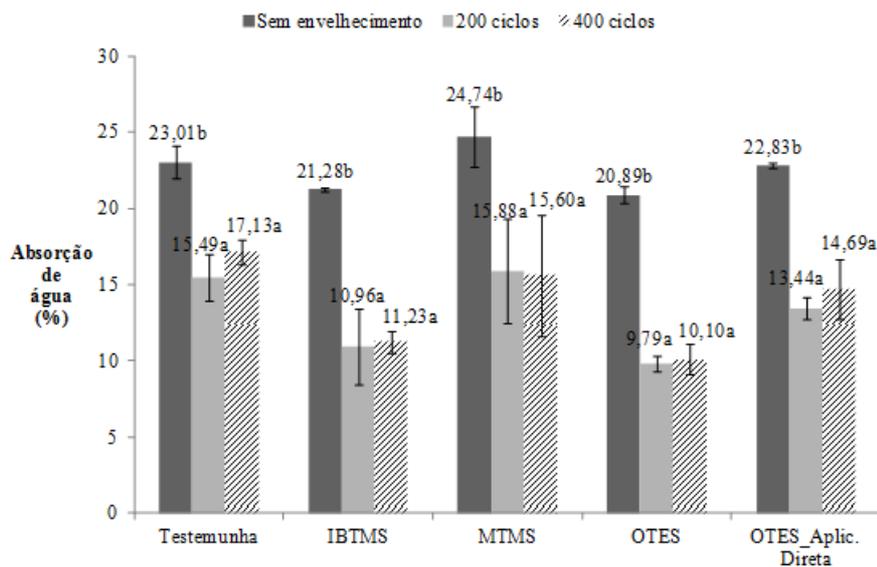


Figura 55 Efeito do envelhecimento acelerado sobre a absorção de água dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

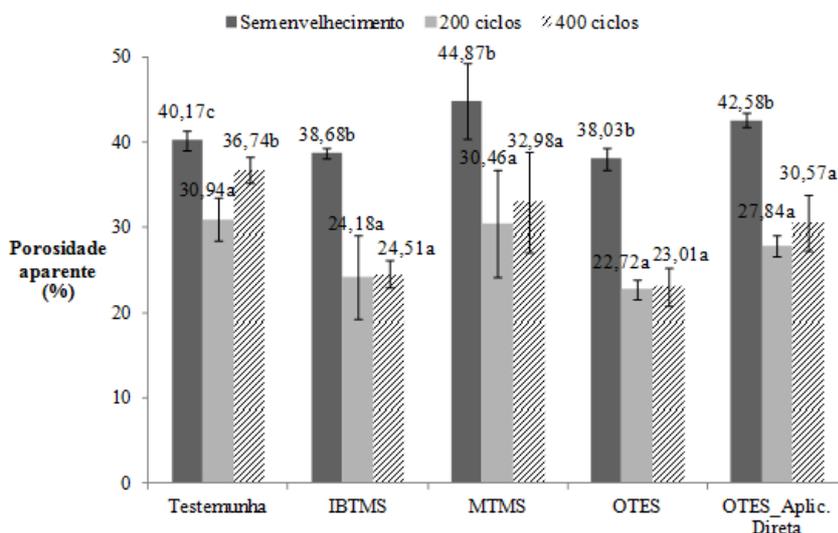


Figura 56 Efeito do envelhecimento acelerado sobre a porosidade dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

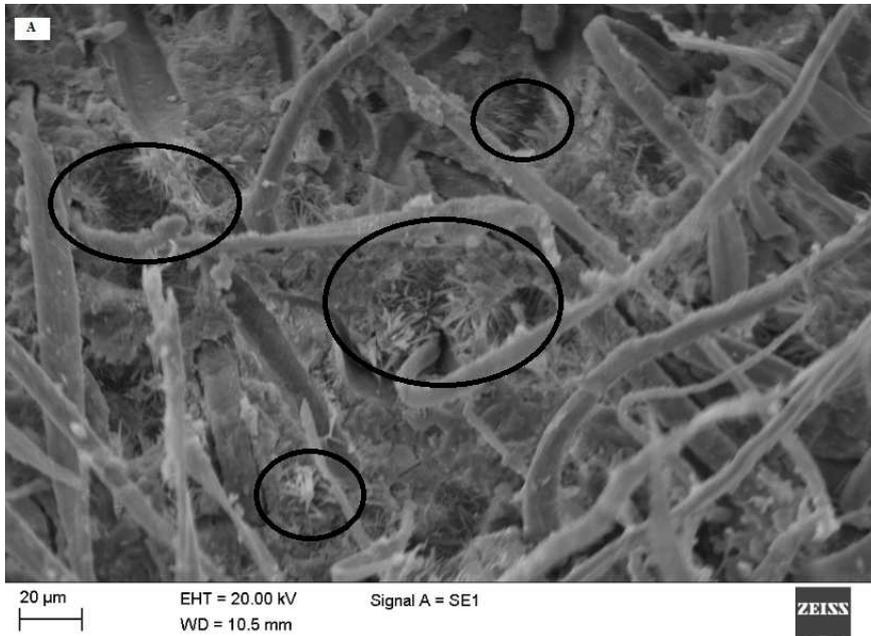
Houve diferenças estatísticas entre os compósitos de todos os tratamentos, quando avaliadas as propriedades absorção de água e porosidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura e após 200 e 400 ciclos de envelhecimento. Foi observada uma diminuição significativa da absorção de água e da porosidade após o envelhecimento dos compósitos para todos os tratamentos. Não houve diferenciação dos compósitos após 200 e 400 ciclos de envelhecimento. Esse resultado se deve à reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento e ao aumento da densidade do compósito (Figura 54).

A Figura 57A ilustra uma grande quantidade de agulhas em torno das fibras de celulose. Essas estruturas são provavelmente os monossulfatoaluminatos, como a etringita  $[(\text{CA}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25,7})]$ , as quais fazem com que o compósito apresente maior porosidade. No entanto, após o envelhecimento dos compósitos (Figura 57B), as agulhas de etringita não foram observadas em

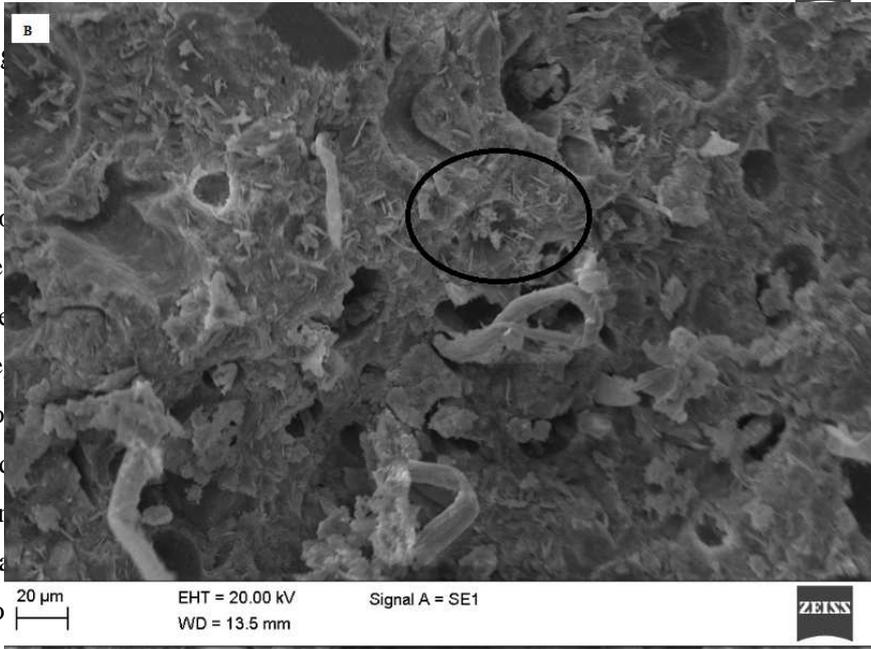
grande quantidade, o que se deve à reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro ou ao redor das fibras e a carbonatação natural que ocorre ao longo dos ciclos de envelhecimento (ALMEIDA et al., 2013; PIZZOL et al., 2013), o que aumenta a adesão entre as fibras e matriz, deixando a estrutura mais compacta e obtendo, assim, maior densidade do compósito (Figura 54) e diminuição da porosidade e, conseqüentemente, da absorção de água (Figuras 55 e 56).

Tonoli et al. (2009b) e Tonoli et al. (2013a) ao avaliarem a modificação química das polpas de celulose com silanos e isocianato, respectivamente, também observaram redução da absorção de água dos fibrocimentos após ciclos de envelhecimento. Sendo o efeito mais pronunciado para as fibras modificadas, assim como observado neste trabalho e discutido nos itens anteriores.

Este comportamento dependente do envelhecimento, quando comparadas as polpas modificadas e sem modificação, indica os diferentes padrões de interações orgânicas-inorgânicas no compósito, onde as polpas modificadas com silanos promovem uma melhor interação com os materiais cimentícios (principalmente por pontes de hidrogênio), diminuindo, assim, o descolamento fibra-matriz e diminuindo a porosidade dos compósitos (TONOLI et al., 2010a). Xu e Chung (2001) também reportaram à menor porosidade dos compósitos reforçados com fibras de carbono tratadas com silano (mistura de N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltri-metoxisilano e  $\gamma$ -glicidoxipropiltri-metoxisilano). Os autores atribuíram este comportamento ao caráter hidrofílico do silano usado, que melhorou as ligações entre fibra e matriz.



Fig



po

ias  
pas  
ão  
o  
os  
ior  
os  
a-  
ra-  
cas

#### 4.4.3.2 Propriedades mecânicas

Nas Figuras 58, 60, 61, 62, 65 e 66 estão apresentados os valores médios para MOR, MOE, LOP, relação MOR/LOP, Tenacidade e resistência à compressão dos compósitos, respectivamente.

Na avaliação do MOR (Figura 58) houve efeito significativo do envelhecimento acelerado apenas para os fibrocimentos produzidos com as polpas sem modificação e com modificação com o silano OTES aplicado via hidrólise. Para os compósitos produzidos com a polpa sem modificação, a tendência foi de redução dos valores médios, sendo os compósitos envelhecidos por 400 ciclos diferente estatisticamente dos demais tratamentos. Enquanto que para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com o silano OTES, a tendência foi de aumento dos valores médios, sendo os compósitos envelhecidos por 200 e 400 ciclos iguais estatisticamente e diferentes dos compósitos após 28 dias de cura.

Apesar da não diferenciação estatística dos demais tratamentos produzidos com as polpas modificadas com os silanos observa-se uma tendência de aumento dos valores médios, assim como observado para os compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES. Fato este associado à reprecipitação do cimento e à melhoria da interação fibra-matriz. Almeida et al. (2013) relataram que a diminuição da porosidade aparente e o aumento dos valores de densidade contribuiu consideravelmente para o aumento e a manutenção das propriedades mecânicas MOR, LOP e de tenacidade dos fibrocimentos.

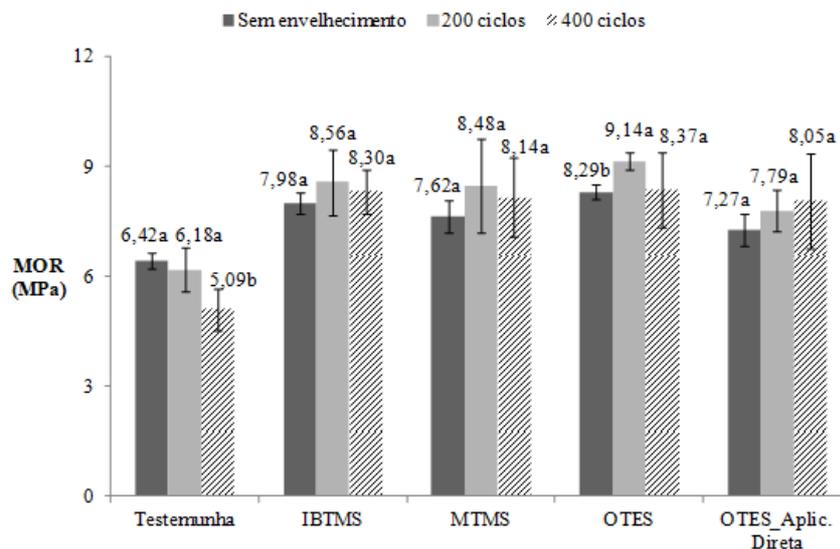


Figura 58 Efeito do envelhecimento acelerado sobre o MOR dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

De acordo com Tonoli et al, (2010b) a exposição do compósito à água durante os ciclos de envelhecimento, ou seja, a reintrodução de água no sistema após a hidratação do cimento ou período de cura (28 dias) reativa a dissolução dos íons (principalmente  $\text{Ca}^{2+}$ ) de grãos anidros e de fases cimentícias menos estáveis como o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Novamente, esses íons serão transportados e reprecipitados em locais que favoreçam a estabilidade dos embriões, geralmente nos locais onde existam poros na matriz cimentícia, como na interface entre fibras e matriz. Essa reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento, que se dá em ambos os níveis micrométricos e nanométricos, ao redor das fibras, melhora a aderência entre fibras e matriz. Dependendo das características das fibras (composição química, morfologia, grau de hidratação, entre outras), a reprecipitação dos íons das fases cimentícias também pode ocorrer entre as

cadeias celulósicas das microfibrilas, entre as microfibrilas, entre as camadas de microfibrilas das paredes celulares das fibras e principalmente nas cavidades internas das fibras (lúmens). Quanto mais íons das fases cimentícias são reprecipitados nas paredes celulares das fibras e dentro das cavidades internas das fibras (lúmens), maior será a degradação da estrutura da fibra celulósica pela quebra de ligações intermoleculares (FENGEL; WEGENER, 1984).

Sendo assim, a explicação para a diminuição do MOR dos compósitos produzidos com as polpas sem modificação pode estar associada com a mineralização da polpa. Fato que não ocorreu de forma tão pronunciada com as polpas modificadas com os silanos. Assim como pode ser explicado também por uma perda de aderência da fibra com a matriz ocorrida na zona de transição (Figura 59). Essa perda de aderência pode ter ocorrido devido a maior variação dimensional das polpas sem modificação superficial. Essa variação dimensional submete a zona de transição a tensões, ocasionando colapso na região fraca, usualmente situada a uma distância entre 10 a 40  $\mu\text{m}$  da interface (SOTO, 2010).

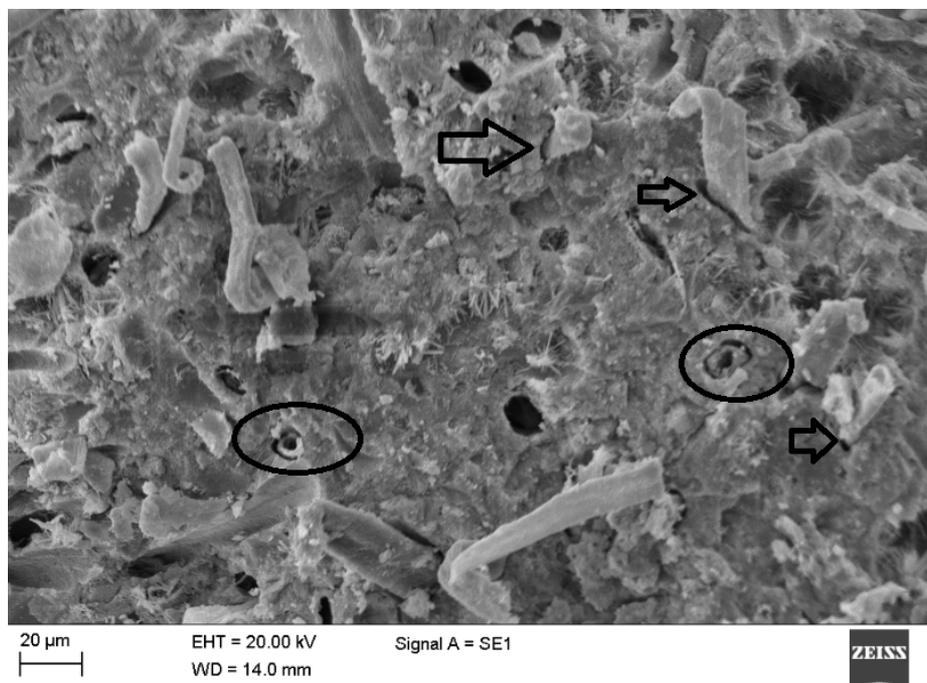


Figura 59 MEV da superfície de fratura demonstrando o rompimento das fibras mineralizadas e a perda de aderência entre as fibras e a matriz cimentícia dos compósitos testemunha após 400 ciclos de envelhecimento

Quando analisado o efeito do envelhecimento acelerado para o MOE (Figura 60), houve diferenciação estatística apenas para os fibrocimentos produzidos com a polpa sem modificação e para a polpa modificada com o silano OTES aplicado de forma direta. Para os compósitos produzidos com a polpa sem modificação química, houve um aumento significativo do valor de MOE após 200 ciclos de envelhecimento, havendo um decréscimo significativo após 400 ciclos. Fato que está associado ao aumento da densidade do compósito (Figura 54) e da continuação do processo de dissolução/reprecipitação das fases cimentícias do compósito, causadas pelos ciclos de imersão e secagem e o efeito da mineralização da polpa após 400 ciclos de envelhecimento.

Para os compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES aplicado de forma direta, os compósitos envelhecidos apresentaram os maiores resultados, diferenciando-se estatisticamente dos compósitos após 28 dias de cura.

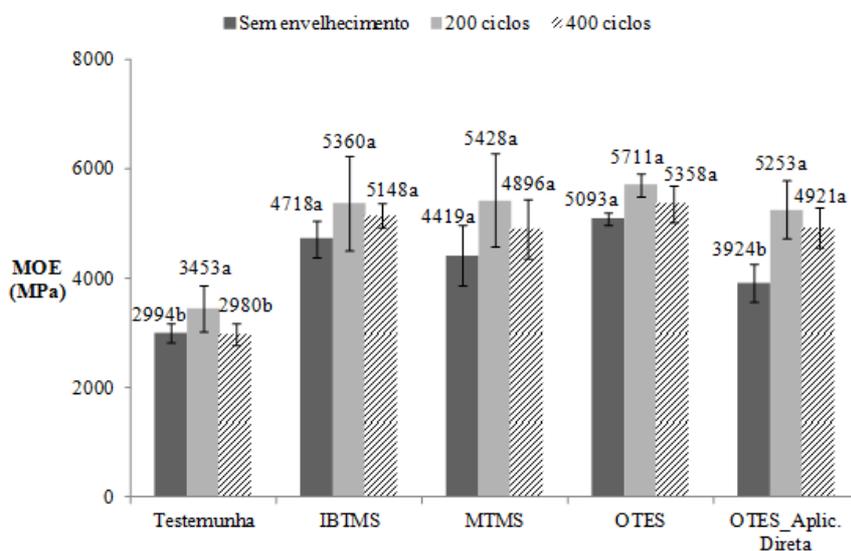


Figura 60 Efeito do envelhecimento acelerado sobre o MOE dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

Na análise do efeito do envelhecimento acelerado sobre a propriedade LOP (Figura 61), houve diferenciação estatística apenas para os fibrocimentos produzidos com a polpa sem modificação química. Sendo o menor valor médio obtido para os compósitos com 400 ciclos de envelhecimento. Fato justificado pela maior mineralização das fibras sem tratamento e a piora da interface fibra-matriz após o envelhecimento, promovendo a diminuição da tensão necessária para romper a fibra (Figura 59).

De acordo com Tonoli et al. (2013a), maiores valores de LOP é uma evidência da melhoria da aderência fibra-matriz. Fato este, que apesar da não diferenciação estática, é observado quando comparados os compósitos ensaiados após 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento. Contudo, observa-se uma tendência de redução dos valores de LOP após 400 ciclos de envelhecimento quando avaliados os compósitos produzidos com as polpas tratadas com os três tipos de silanos via processo de hidrólise. O que pode indicar o início da perda de aderência da polpa de celulose com a matriz cimentícia, podendo estar associado ao início de sua mineralização.

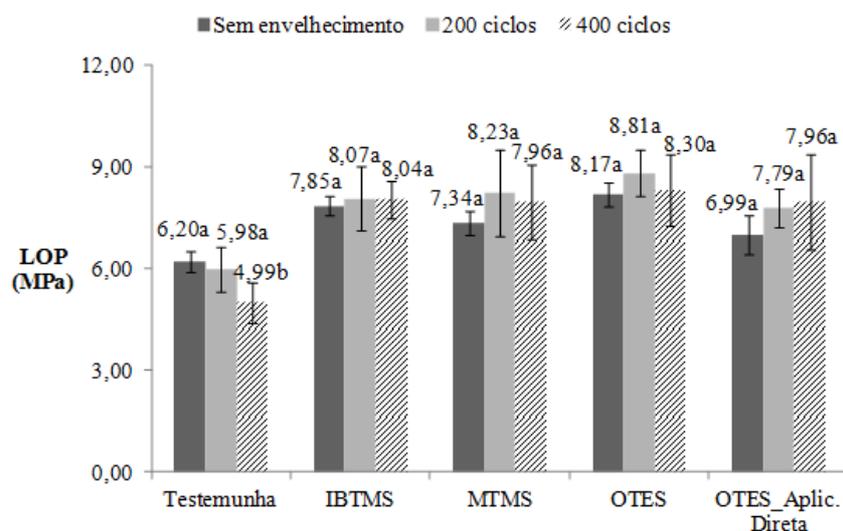


Figura 61 Efeito do envelhecimento acelerado sobre o LOP dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

Não houve efeito significativo quando avaliada a relação MOR/LOP para nenhum dos tratamentos (Figura 62). O que evidencia que a adesão entre a fibra e a matriz foi maior que a força da fibra e, portanto, elas se romperam ao

invés de realizar o processo de deslizamento por atrito completo (BEZERRA et al., 2006; TONOLI et al., 2012), conforme pode ser visualizado na Figura 63 para a polpa modificada com o silano OTES. No entanto, no caso dos compósitos testemunha, a redução do MOR e LOP aconteceu de forma proporcional e ocorreu em virtude da mineralização e do descolamento da polpa de celulose da matriz cimentícia, conforme pode ser observado na Figura 64. Onde se verifica, na Figura 64A, o arrancamento das fibras após 28 dias de cura (haja visto sua pior interação com a matriz quando comparada com as polpas modificadas com silano). Na Figura 64B observa-se a quebra das fibras e perda de aderência entre a fibra e a matriz de cimento após 200 ciclos de envelhecimento do compósito.

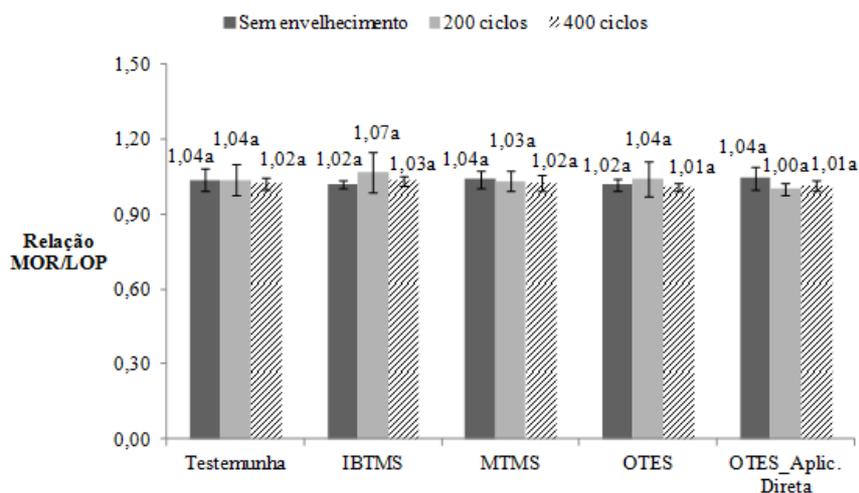


Figura 62 Efeito do envelhecimento acelerado sobre a relação MOR/LOP dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância

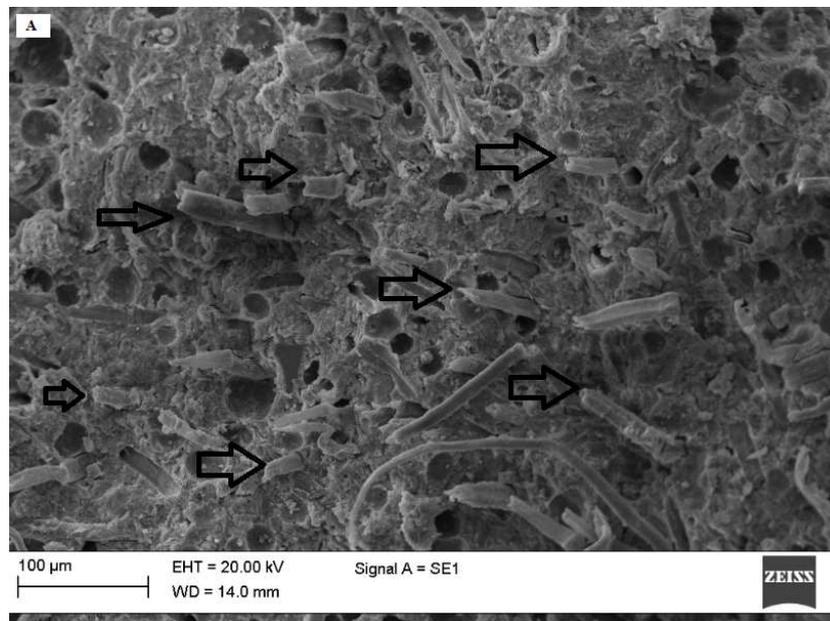


Figura 63 MEV da superfície de fratura dos compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES após ensaio de flexão aos 28 dias de cura (A) e após 400 ciclos de envelhecimento (B)

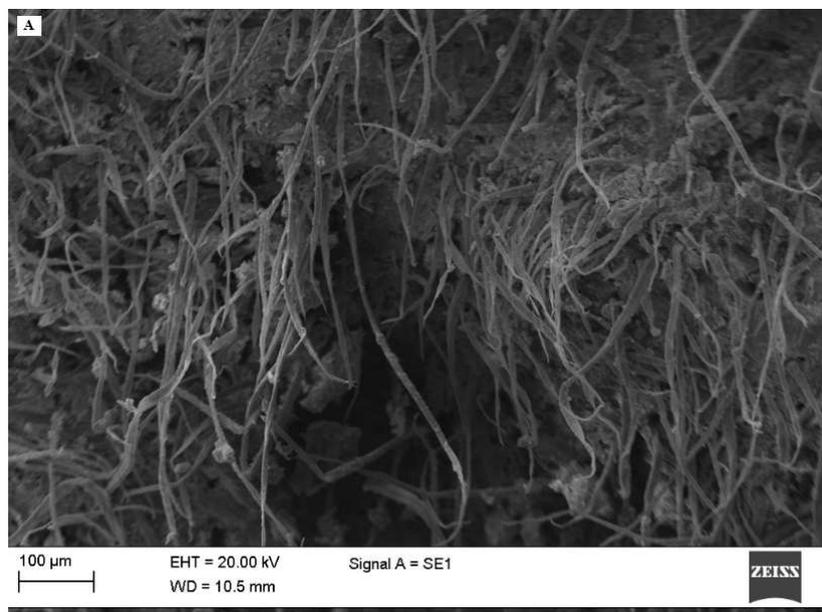


Figura 64 MEV da superfície de fratura dos compósitos testemunha. A) fibras arrancadas – 28 dias de cura e B) fibras quebradas – 200 ciclos de envelhecimento e piora da interface fibra-matriz

Para a propriedade tenacidade (Figura 65) houve reduções significativas para todos os tratamentos avaliados. Com exceção do fibrocimento produzido com a polpa modificada com o silano OTES via aplicação por hidrólise, os demais tratamentos apresentaram diferenciação estatística entre os três períodos de avaliação (28 dias de cura, aos 200 e 400 ciclos de envelhecimento), sendo os menores valores verificados para os compósitos após 400 ciclos de envelhecimento. No caso dos compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES, não houve diferenciação estatística entre os resultados obtidos após 200 e 400 ciclos de envelhecimento.

O decréscimo da tenacidade se deve à densificação da interface fibra-matriz pelos processos de dissolução/precipitação mencionados, o que melhora a aderência entre a fibra e a matriz e, conseqüentemente, provoca a ruptura da

fibra (Figura 64) ao invés do seu arrancamento (SOTO, 2010; TONOLI et al., 2012). Bilba e Arsene (2008) reportaram a diminuição do arrancamento de fibras de bagaço de cana tratadas com silanos (alkiltrialkoxisilano e dialkildialkoxisilano) em compósitos cimentícios. No entanto, no caso dos compósitos produzidos com as polpas não modificadas (testemunha), a redução da tenacidade não aconteceu em função da maior ligação da polpa com a matriz, mas, sim, pela sua maior mineralização, tornando-a frágil quanto à resistência e promovendo seu rompimento (Figura 64).

Observa-se, ainda, que na maioria dos casos houve redução significativa dos valores de tenacidade quando comparados os compósitos aos 200 ciclos e aos 400 ciclos. Assim como, também, apesar da não diferenciação estatística, foi observada tendência de decréscimo das propriedades MOR, MOE e LOP, quando avaliados 200 e 400 ciclos de envelhecimento. Tal fato indica que as fibras começaram a apresentar mineralização e conseqüentemente apresentando redução da sua resistência.

Tonoli et al. (2010a) ao avaliarem o efeito da modificação química da celulose de eucalipto com os silanos metacriloxipropiltri-metoxisilano (MPTS) e aminopropiltri-etoxisilano (APTS) sobre as propriedades de fibrocimento, observaram que o silano MPTS permitiram menor mineralização das fibras, obtendo-se assim maiores valores médios de tenacidade.

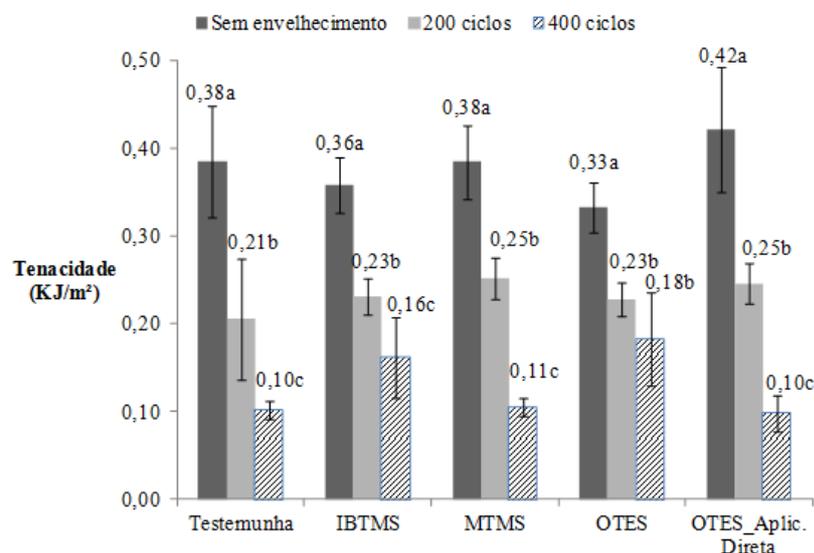


Figura 65 Efeito do envelhecimento acelerado sobre a tenacidade dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

Quando avaliada a propriedade de resistência à compressão (Figura 66), houve efeito significativo do envelhecimento apenas para os fibrocimentos produzidos com as polpas modificadas com o silano MTMS, sendo os menores valores médios obtidos para os compósitos envelhecidos. Nos compósitos produzidos com as polpas sem modificação química, apesar de não diferenciação estatística entre os tratamentos, observa-se tendência de diminuição dos valores médios. Este fato pode ser associado à perda de aderência entre fibra-matriz e a mineralização da fibra.

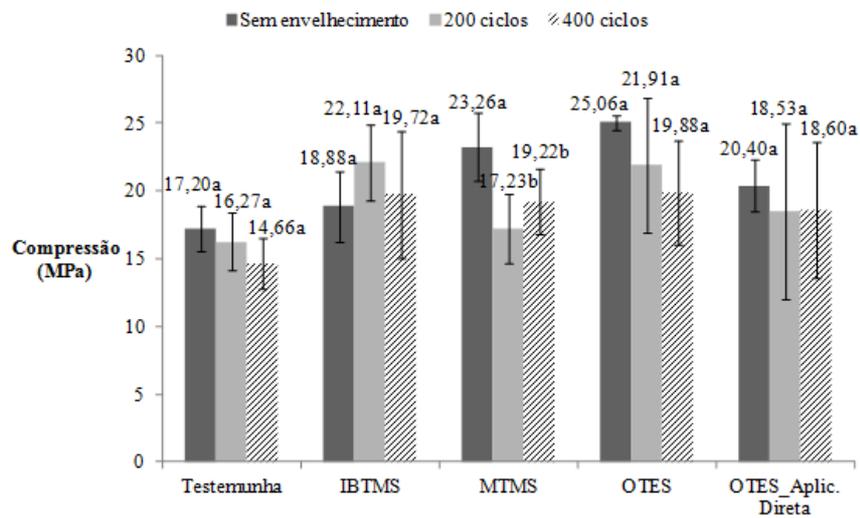


Figura 66 Efeito do envelhecimento acelerado sobre a resistência à compressão dos compósitos. Médias seguidas de mesma letra (dentro de cada tratamento) não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

De forma geral, os três tipos de silanos utilizados permitiram a melhora e a manutenção do desempenho do fibrocimento após 200 e 400 ciclos de envelhecimento acelerado.

## 5 CONCLUSÕES

Efeito da modificação superficial das fibras de polpa celulósica:

- a) Os três tipos de silanos avaliados (MTMS, IBTMS E OTES) foram eficientes na modificação química das polpas, proporcionando inclusive menores valores médios de absorção de umidade;
- b) As concentrações de 25 e 50% de silanos apresentaram os melhores resultados de modificação;
- c) Houve relação direta e positiva entre a porcentagem de silício na polpa e o ângulo de contato com a água;
- d) O silano OTES apresentou a maior hidrofobicidade, obtendo-se maiores valores de ângulo de contato e menores valores de absorção de umidade. Esse fato pode estar relacionado à sua maior estrutura molecular, que permite melhor recobrimento da polpa.

Efeito da aplicação dos silanos sobre a reologia da mistura:

- a) Os tratamentos com as polpas modificadas, via aplicação direta, com os silanos IBTMS e MTMS apresentaram valores de tensão de cisalhamento acima de 20 KPa, fato que inviabilizou a extrusão da mistura.

Efeito do tratamento com silanos sobre o desempenho dos compósitos:

- a) Os compósitos produzidos com as polpas modificadas pelos silanos IBTMS e OTES aplicados via hidrólise, apresentaram os melhores resultados para as propriedades absorção de água, porosidade

aparente e retração, quando ensaiados aos 28 dias de cura e após 200 e 400 ciclos de envelhecimento;

- b) Houve relação significativa e inversa entre a absorção de água e a porosidade com as propriedades MOR e MOE dos compósitos avaliados após 28 dias de cura e após 400 ciclos de envelhecimento;
- c) Os compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES aplicado via hidrólise proporcionaram melhores resultados mecânicos após 28 dias de cura, que os compósitos produzidos com a polpa modificada com o silano OTES aplicado de forma direta. No entanto, apresentaram características mecânicas semelhantes após o envelhecimento acelerado;
- d) Após o envelhecimento, as modificações químicas das polpas, independentemente do tipo de silano e da forma de aplicação, causaram aumento significativo das propriedades MOR, MOE e LOP. Diferentemente do observado para os compósitos ensaiados após 28 dias de cura, não houve diferença estatística entre os tratamentos produzidos com as polpas modificadas quimicamente. Para os compósitos avaliados após 28 dias de cura, os tratamentos com os silanos IBTMS e OTES aplicado via hidrólise obtiveram os melhores resultados para as propriedades mecânicas;
- e) Todos os tratamentos atenderam a norma NBR 12800 (ABNT, 1993) que estabelece o valor máximo de 37% para a absorção de água dos fibrocimentos;
- f) A modificação da polpa com os silanos IBTMS, MTMS e OTES proporcionou melhora de classe de qualidade para os compósitos, de acordo com a classificação da norma NBR 15498 (ABNT,

2007), sendo que essa melhora foi mantida mesmo após 200 e 400 ciclos de envelhecimento.

Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades dos compósitos:

- a) Os três tipos de silanos utilizados permitiram a melhora e a manutenção do desempenho mecânico do fibrocimento após 200 e 400 ciclos de envelhecimento acelerado;
- b) A associação de polpa menos hidrofílica com o processo de extrusão, que utiliza baixa relação de água-cimento e apresenta alta densificação e, conseqüentemente, melhor ligação fibra-matriz, permite a obtenção de um produto com boas características mecânicas por maior período de tempo.

### **5.1 Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros**

De forma geral, a modificação com silanos da polpa de celulose de eucalipto e a associação com o processo de extrusão mostram-se como uma alternativa interessante para as novas tecnologias em fibrocimento, apresentando grande potencial de utilização e permitindo um maior embasamento para trabalhos futuros relacionados ao tema, além de permitir o aumento de durabilidade do compósito. No entanto, alguns pontos ainda devem ser avaliados, tais como:

- a) Formas para melhorar a tenacidade do material, sendo uma opção a avaliação de maiores porcentagens de polpa ou fibras no reforço;

- b) Efeito do comprimento das fibras sobre a reologia das misturas e desempenho dos compósitos extrudados;
- c) Estudo mais aprofundado sobre a relação entre a aplicação dos silanos nas fibras e a reologia da mistura com o cimento;
- d) Efeito dos tipos de misturadores, reologia das misturas e dos diversos parâmetros da extrusora (velocidade de rosca, geometria da boquilha, aplicação de vácuo, etc.) sobre a durabilidade do fibrocimento.

## REFERÊNCIAS

ABDELMOULEH, M. et al. Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. **Langmuir**, Albuquerque, v. 18, p. 3203-3208, 2002.

ABDELMOULEH, M. et al. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Oxford, v. 24, p. 43-54, 2004.

ABDUL KHALIL, H.P.S. et al. Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. **Materials & Design**, Birmingham, v. 42, n.1, p. 353-368, 2012.

AGGARWAL, L.K. Bagasse-reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**. Barking, v.17, p.107-112, 1995.

AGOPYAN, V. et al. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 27, p. 527-536, 2005.

AKERS, S. A. S.; STUDINKA, J. B. Ageing behavior of cellulose fibre cement composites in natural weathering and accelerated tests. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, Barking, v. 11, n. 2, p. 93-97, 1989.

AKERS, S.A.S. Cracking in fibre cement products. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 24, p 202-207, 2010.

AKKAYA, Y.; PELED, A.; AND SHAH, S. P. Parameters related to fiber length and processing in cementitious composites. **Materials and Structures**, Bergamo, v. 33, n.8, p. 515-524, 2000.

ALFANI, R.; GUERRINI, G.L.. Rheological test methods for the characterization of extrudable cement-based materials - A review. **Materials and Structures**, Bergamo v. 38, p. 239-247, 2005.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. *E-104-85*: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. Filadélfia, 1996. 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 948-81**: test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, 2001. 2p.

ANJOS, M.A.S.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N.P. Compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.7, n.2, p.339-345, 2003.

ASHORI, A. et al. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 90, n.1, p. 413– 418, 2012.

Associação Brasileira dos Expostos ao Amianto – **ABREA. Panorama do setor**: ano base 2011. Disponível em <<http://www.abrea.com.br/07panorama.htm>> acesso em: 18 de maio, 2012.

Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas - **ABRAF. Anuário estatístico da ABRAF 2012**: ano base 2011. Disponível em <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas.asp>> acesso em: 15 de janeiro, 2014.

Associação Brasileira de Celulose e Papel - **Bracelpa. Dados do setor, 2012**: ano Base 2011. 28 p. Disponível em < <http://www.bracelpa.org.br>> acesso em: 15 de janeiro, 2014.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR - 12800**. Telha de fibrocimento, tipo pequenas ondas. Rio de Janeiro, 1993. 12p.

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

AZUMA, K. et al. Mesothelioma risk and environmental exposure to asbestos: past and future trends in Japan. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, Philadelphia, v.15, n.2 p. 166–172, 2009.

AZWA, Z.N. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, Birmingham, v. 47, n.1, p. 424-442, 2013.

BALAGURU, P. N.; SHAH., S.P. **Fiber –Reinforced Cement Composites**, McGraw-Hill, New York, 1992. 531p.

BELGACEM, M. N. et al. Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography. **Cellulose**, New Orleans, v. 2, p. 145-152, 1995.

BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. **Composite interfaces**, Cleveland, v.12 n.2, p.41-75, 2005.

BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. **Surface modification of cellulose fibres**. In: Belgacem MN, Gandini A, editors. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. pg.385-400, 2008.

BEL-HASSEN R. et al. Adsorption of silane onto cellulose fibers. II. The Effect of pH on silane hydrolysis, condensation, and adsorption behaviour. **The Journal of Applied Polymer Science**, Malden, v.108, n. 3, p. 1958-1968, 2008.

BENBOW, J. J.; BRIDGWATER, J. The cutting of paste extrudates. *Chemical Engineering Science*, Brisbane, v.48, p.3088-3091, 1993.

BENBOW, J. J.; JAZAYERI, S. H.; BRIDGWATER, J. The flow of paste through dies of complicated geometry. *Powder Technology*, Guildford, v. 65, p.393-401, 1991.

BENTUR, A. **Fiber-reinforced cementitious materials**. In: Skalny JP, editor. *Materials science of concrete*. Waterville: The American Ceramic Society. p. 223–285, 1989.

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

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. London: Elsevier Applied Science, 1990. 449 p.

BENZERZOUR, M. et al. Waste fibre–cement matrix bond characteristics improved by using silane-treated fibres. **Construction and Building Materials**. Guildford, v. 37, p. 1–6, 2012.

BEZERRA, E. M. et al. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 28, n.6, p. 555-563, 2006.

BILBA, K.; ARSENE, M.A.; OUENSANGA, A. Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part 1. Influence of botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v.25, n.1, p. 91-96, 2003.

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

BLANCO, A. et al. Optimal use of flocculants on the manufacture of fibre cement materials by the Hatschek process. **Construction and Building Materials**. Guildford, v. 24, p.158–164, 2010.

BLANKENHORN, P. R et al. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of wood fiber–cement composites. **Cement and Concrete Research**. Elmsford, v. 31, p.1049–1055, 2001.

BÖER, P.; HOLLIDAY, L.; KANG, T.H.K.. Independent environmental effects on durability of fiber-reinforced polymer wraps in civil applications: A review. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 48, n.1, p. 360-370, 2013.

BÖER, P.; HOLLIDAY, L.; KANG, T.H.K. Interaction of environmental factors on fiber-reinforced polymer composites and their inspection and maintenance: A review. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 50, n.15, p. 209-218, 2014.

BURBIDGE, A. S.; BRIDGWATER, J.; SARACEVIC, C. Liquid migration in paste extrusion. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 73, p.810-816, 1995.

CASTELLANO, M. et al. Modification of cellulose fibres with organosilanes: under what conditions does coupling occur? **Journal of Colloid and Interface Science**, Orlando, v. 273, n. 2, p. 505-511, 2004.

CHEN, Z. C.; MURAKAMI, K. I. T. Effect of particle packing on extrusion behavior of paste. **Journal of Materials Science**, New York, v. 35, p.5301-5307, 2000.

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

DANIEL, J. I.. **State-of-art-report on fibre reinforced concrete**. Reported by ACI Committee 544; Farmington Hills, Report ACI 544.1R-96, 2002. 66p.

DELVASTO, S. et al. Effect of fique fiber surface chemical treatments on the physical and mechanical properties of the fiber subjected to aggressive mediums. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE MATERIAIS E TECNOLOGIA NÃO-CONVENCIONAIS: HABITAÇÕES E INFRA-ESTRUTURA DE INTERESSE SOCIAL – BRASIL NOCMAT, 2004, Pirassununga. **Anais...** Pirassununga: FZEA-USP, 2004. 1 CD ROM.

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

DITTENBER, D.B.; GANGARAO, H.V.S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 43, n.8, p. 1419-1429, 2012.

EL-ASHKAR, N.H. **Wood pulp microfibers in cement-based composites: improving fiber distribution and characterizing composite behavior**. 2002. 343p.Ph.D. Thesis, Philosophy in Civil Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2002.

EUROPEAN STANDARD. **EN 494**: fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing – products specification and test methods. London: British Standards Institution, 1994. 5p.

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

FREIRE, C.S.R. et al. Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. **The Journal of Applied Polymer Science**. Malden. v.100, n.2, p. 1093-1102, 2006.

GAIOLAS, C. et al. Grafting of paper by silane coupling agents using cold-plasma discharges. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v.5, n. 5, p. 444-452, 2008.

GARCIA, J.R.; OLIVEIRA, I.R.; PANDOLFELLI, V.C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, São Paulo. V. 53, p. 42-56, 2007.

GIANNASI, F.; THEBAUD-MONY, A. Occupational exposures to asbestos in Brazil. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, Philadelphia,. v. 3, n.2, 15 p. 1-7, 1997.

GIORDANO, B.L.; SOUZA, R.B.; JOHN, V.M. Influência do ligante na retração por secagem em fibrocimento. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 7-16, out./dez. 2009.

HANNANT, D. J. Overview: fibre reinforcement in the cement and concrete industry. **Mater Science and Technology**; Wellington, V.11, n. 9, p.853-61, 1995.

HARRISON, P.T.C. et al. Comparative hazards of chrysotile asbestos and its substitutes: a European perspective. **Environmental Health Perspectives**. New York, v.107, n.8, p. 607-11, 1999.

HOIKKANEMA, M. et al. Effect of silane treatment parameters on the silane layer formation and bonding to thermoplastic urethane. **Progress in Organic Coatings**, Fargo, v. 72, p.716- 723, 2011.

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

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

INSTITUTO BRASILEIRO DO CRISOTILA. **Apresenta reproduções virtuais sobre aplicações do amianto**. Disponível em: <<http://www.crisotilabrasil.org.br/site/oAmianto/aplicacoes.php>>. Acesso em: 10 de maio de 2012.

Instituto Brasileiro do Crisotila – IBC. **Utilização do amianto no Brasil**. Disponível em <<http://www.crisotilacomcerteza.com.br/?tag=instituto-brasileiro-do-crisotila>> acesso em: 18 de maio, 2012.

JOAQUIM, A.P. et al. Sisal organosolv pulp as reinforcement for cement based composites. **Materials Research**. São Carlos, v. 12, n. 3, p. 305–314, 2009.

JOHN, V.M.; AGOPYAN, V.; PRADO, T.A. Durability of cement composites and vegetable fibres for roofing. In: **Proceedings of 3rd Ibero-American Symposium on Roofing for Housing**. São Paulo: Cytel/USP, p.51-59, 1998.

JOHN, M. J.; THOMAS, S.. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**. Worcester, v. 71, p. 343–364, 2008.

KABIR, M. M. et al. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, New Orleans, v. 43, n. 7, p. 2883-2892, 2012.

KALIA, S. et al. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Nicosia, v. 1, n. 3, p. 97-112, 2013.

KHEDARI, J.; WATSANASATHAPORN, P.; HIRUNLABH, J. Development of fibre-based soil–cement block with low thermal conductivity. **Cement and Concrete Composites**, Barking. v.27, n. 1, p.111–116, 2005.

KHORAMI, M.; GANJIAN, E.. Comparing flexural behaviour of fibre–cement composites reinforced bagasse:Wheat and eucalyptus. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 25, p. 3661–3667, 2011.

KROUIT, M.; BELGACEM, M.N.; BRAS, J. Chemical versus solvent extraction treatment: Comparison and influence on polyester based bio-composite mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 41, n.6, p. 703-708, 2010.

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

KUMAGAI, S.; KURUMATANI, N. Asbestos fiber concentration in the area surrounding a former asbestos cement plant and excess mesothelioma deaths in residents. **American Journal of Industrial Medicine**, New York, v.52, n.10, p. 790–798, 2009.

LI, V. C. et al. Tensile behavior of cementbased composites with random discontinuous steel fibers. **American Ceramic Society Journal**, Pennsylvania, v.79, 1996. p.74-78.

LIMA, P. R. L et al. Caracterização mecânica de laminados cimentícios esbeltos reforçados com fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, p.644-651, 2007.

LOPES, F.F.M. et al. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.3, p.316–321, 2011.

LU, J.Z.; WU, Q.; McNABB JUNIOR, H.S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood and Fiber Science**, Madison, v.32, n.1, p.88-104, 2000.

LU, T. et al. Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, New Orleans, v. 51, n.1, p. 28–34, 2013.

MACHADO, J. K. F. B. et al. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosil) obtidos por sol-gel com potencial uso como filtro solar. **Química Nova**. São Paulo, V. 34, n. 6, p. 945-949, 2011.

MACVICAR, R.; MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J. Aging mechanism in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 21, p. 189-196, 1999.

MATIAS, M.C. et al. Comparative spectroscopic study of the modification of cellulosic materials with different coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, Malden, V. 75, p. 256-266, 2000.

MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M. Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites: Influence of surface modifications and novel powder impregnation processing. **Journal of Adhesion Science and Technology**. Boston, v. 16, p. 999–1015, 2002.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. **Natural fibres, biopolymers and biocomposites**. CRC Press. London, 2005, p. 986.

MOHR, B.J. **Durability of pulp fiber-cement composites**. 2005. 250p. Dissertation, Philosophy in Civil Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2005.

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

MORAIS, L. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Carboximetilação de polpas de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização dos materiais absorventes obtidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.9, n.4, p. 46-51, 1999.

MOTTA, L.A.C. **Melhoria do desempenho de fibras de coco e sisal para reforço de matrizes cimentícias através de tratamento termomecânico e impregnação de resinas**. 2005. 133f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

NAGHSH, M. et al. Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate–silica nanocomposite membranes. **Journal of Membrane Science**, Westlake, v.423–424, n.1, p. 97-106, 2012.

NASSAR, E. J. et al. Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p.1567-1572, 2007.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2 Ed., São Paulo, Editora Pini, 1997. 787p.

ONESIPPE, C. et al. Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: Thermal considerations. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 41, p. 549–556, 2010.

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

PELED, A.; SHAH, S.P. Processing effects in cementitious composites: extrusion and casting. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Reston, v.15, p. 192-199, 2003.

PIZZOL, V. D. et al. Impact of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. In: Fourth Conference on Accelerated Carbonation for Materials Engineering - ACEME 2013, 2013, Leuven/Belgium. **Proceedings** of the 4th International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering ACEME 2013, 2013. v. 1. p. 465-474.

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

QIAN, X. et al. Fibre alignment and property direction dependency of FRC extrudate. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v.33, n.10, p. 1575-1581, 2003.

RAQUEZ, J.M. et al. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. **Composites Science and Technology**. Newark, v. 72, p.544–549, 2012.

RILEM Technical Committee 49 TFR, **Testing methods for fibre reinforced cement-based composites**, v.17, n.102, 15p., 1984.

SAMARRI, M. A.; ELVERY, R. H. The influence of fibers upon crack development in reinforced concrete subject to uniaxial tension. **Magazine of Concrete Research**, London, v.26, p. 203-211, 1974.

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

SAVASTANO JUNIOR, H.; DANTAS, F. A. Z.; AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras: correlação entre a zona de transição fibra-matriz e as propriedades mecânicas**. São Paulo: IPT/Pini, 1994. 56p. (Publicação IPT 2158 - Boletim 67)

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

SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P.G.; COUTTS, R.S.P.. Potential of alternative fibre cements as building materials for developing areas. **Cement and Concrete Composites**, Barking V. 25, n. 6, p. 585–92, 2003.

SHAHRIAR, A.; NEHDI, M.L. Optimization of rheological properties of oil well cement slurries using experimental design. **Materials and Structures**, Bergamo, V. 45, n. 9, p. 1403–1423, 2012.

SHAO, Y.; SHAH, S. P. Mechanical properties of PVA fiber reinforced cement composites fabricated by extrusion processes. **ACI Materials Journal**, Michigan, v. 94, n.6, p. 555–564, 1997.

SHAO, Y. **Characterization of high performance fiber-reinforced cement composites**. 1995. 146 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Evanston, IL, 1995.

SHAO, Y.; SHAH, S. P.. Mechanical properties of PVA fiber reinforced cement composites fabricated by extrusion processing. **Materials Journal**, Basel, v. 94, p. 555-564, 1997.

SHAO, Y. et al. Wood fibre-cement composites by extrusion. **Canadian Journal of Civil Engineering**, Ottawa, v. 27, n.3, p. 543-552, 2000.

SHAO, Y.; QIU, J.; SHAH, S.P.. Microstructure of extruded cement-bonded fiberboard. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 31, p. 1153–1161, 2001.

SHEN, B. **Experimental approaches for determining rheological properties of cement-based extrudates**. 2003. 124p. Dissertação (mestrado) programa de Pós-graduação da Universidade de Ciências e Tecnologia de Hong Kong, Hong Kong, 2003.

SHI, J. et al. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose–SiO<sub>2</sub> composite aerogels. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, V. 98, n. 1, outubro pg. 282– 289, 2013.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate. **Langmuir**, Albuquerque, v. 26, n. 1, p. 402-411, 2010.

SOTO, Y.J.M. **Adequação de formulações para a produção de Placas de fibrocimento por extrusão**. 2010. 201 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2010.

TAKASHIMA, H. et al. A design approach for the mechanical properties of polypropylene discontinuous fibre reinforced cementitious composites by extrusion molding. **Engineering Fracture Mechanics**, Ithaca, v.7, n. 7-8, p. 853-870, 2003.

TEIXEIRA, R.S. **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 2010. 135p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

TEIXEIRA, R.S. et al. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibres. **Key Engineering materials**, Zurich, v. 517, p. 450-457, 2012.

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

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

TOLEDO FILHO, R. D. et al. Development of vegetable fibre–mortar composites of improved durability. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 25, p. 185–196, 2003.

TONOLI, G. H. D. et al. Performance and durability of cement based composites reinforced with refined sisal pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, Berlin, v. 22, p. 149-156, 2007.

TONOLI, G. H. D.; FUENTE, E.; MONTE, C.; SAVASTANO JUNIOR, H.; ROCCO LAHR, F.A.; BLANCO, A. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre–cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, Elmsford 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**, Kidlington, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, 2009b.

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

TONOLI, G. H. D. et al. Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement based composites. **Industrial Crops and Products**. v. 31, n.2, p. 225-232, 2010a.

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

TONOLI, G. H. D. et al. Impact of bleaching pine fibre on the fibre/cement interface. **Journal of Materials Science**, New York, V. 47, n. 9, p. 4167-4177, 2012.

TONOLI, G. H. D. et al. Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. **Holzforschung**, Berlin, v. 67, n.8, p. 853-861, 2013a.

TONOLI, G.H.D. et al. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibres. **Cement & Concrete Composites**, Barking, v. 37, n.1, março p. 68–75, 2013b.

TORGAL, F.P.; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. **Construction and Building Materials**. Guildford v.25, n. 2, p. 575–581, 2011.

TRIPATHI, B. P. ; SHAHI, V. K. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. **Progress in Polymer Science**. Pittsburgh, v. 36, p. 945–979, 2011.

XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 41, n. 7, p. 806-819, 2010.

XU, Y.; CHUNG, D.D.L. Silane-treated carbon fiber for reinforcing cement. **Carbon**, Providence, v. 39, n. 13, p. 1995-2001, 2001.

YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites – A review. **Composites Part B: Engineering**, New Orleans, v.56, n.1, p. 296-317, 2014.

ZHOU, X.; LI, Z.. Light-weight wood–magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion. **Construction and Building Materials**, Guildford, v.27, p. 382–389, 2012.

ZHOW, X.; LI, Z.Characterization of rheology of fresh fiber reinforced cementitious composites through ram extrusion. **Materials and Structures**, Bergamo, V.38, n. 1, Janeiro/Feveiro p. 17-24, 2005.

**APÊNDICE**

APÊNDICE A

Tabela 1A Correlação de Pearson entre as propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos após 28 dias de cura

<b>Propriedades</b>	<b>Densidade</b>	<b>Absorção de água</b>	<b>Porosidade</b>	<b>Retração</b>	<b>MOR</b>	<b>MOE</b>	<b>Tenacidade</b>	<b>LOP</b>	<b>Compressão</b>
<b>Densidade</b>	1								
<b>Absorção de água</b>	-0,02ns	1							
<b>Porosidade</b>	0,34ns	0,93**	1						
<b>Retração</b>	-0,06ns	0,81**	0,67*	1					
<b>MOR</b>	0,37ns	-0,50*	-0,34ns	-0,51ns	1				
<b>MOE</b>	0,29ns	-0,55*	-0,41ns	-0,44ns	0,93**	1			
					-	-			
<b>Tenacidade</b>	0,43ns	0,35ns	0,48ns	0,14ns	0,10ns	0,22ns	1		
<b>LOP</b>	0,34ns	-0,47ns	-0,32ns	-0,61*	0,96**	0,91**	-0,19ns	1	
<b>Compressão</b>	0,26ns	-0,60*	-0,48ns	-0,46ns	0,62*	0,68*	-0,21ns	0,60*	1

NS = não significativo; \* significativo a 5% e \*\* significativo a 1%.

Tabela 2A Correlação de Pearson entre as propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos após 200 ciclos de envelhecimento

<b>Propriedades</b>	<b>Densidade</b>	<b>Absorção de água</b>	<b>Porosidade</b>	<b>MOR</b>	<b>MOE</b>	<b>Tenacidade</b>	<b>LOP</b>	<b>Compressão</b>
<b>Densidade</b>	1							
<b>Absorção de água</b>	-0,66*	1						
<b>Porosidade</b>	-0,55*	-0,30ns	1					
<b>MOR</b>	0,35ns	-0,36ns	-0,32ns	1				
<b>MOE</b>	0,31ns	0,07ns	-0,35ns	0,63*	1			
<b>Tenacidade</b>	0,07ns	-0,50ns	0,07ns	0,33ns	0,36ns	1		
<b>LOP</b>	0,34ns	-0,38ns	-0,52ns	0,93**	0,67*	0,23ns	1	
<b>Compressão</b>	0,43ns	-0,30ns	-0,30ns	0,29ns	0,26ns	0,33ns	0,17ns	1

NS = não significativo; \* significativo a 5% e \*\* significativo a 1%.

Tabela 3A Correlação de Pearson entre as propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos após 400 ciclos de envelhecimento

Propriedades	Densidade	Absorção de água	Porosidade	MOR	MOE	Tenacidade	LOP	Compressão
<b>Densidade</b>	1							
<b>Absorção de água</b>	-0,4639ns	1						
<b>Porosidade</b>	-0,4194ns	0,9445**	1					
<b>MOR</b>	0,3531ns	-0,6578*	-0,6463*	1				
<b>MOE</b>	0,4602ns	-0,7260*	-0,7391*	0,8209**	1			
<b>Tenacidade</b>	0,1532ns	-0,5766*	-0,5922*	0,3494ns	0,3208ns	1		
<b>LOP</b>	0,3803ns	-0,4652ns	-0,4329ns	0,9964**	0,8184**	0,3359ns	1	
<b>Compressão</b>	0,3097ns	-0,4741ns	-0,4485ns	0,5515*	0,6220*	0,2951ns	0,5356*	1

NS = não significativo; \* significativo a 5% e \*\* significativo a 1%.