



CAMILA SOARES FONSECA

**DESEMPENHO DE FIBROCIMENTOS
EXTRUDADOS PRODUZIDOS COM FIBRAS E
NANOFIBRILAS DE JUTA**

LAVRAS – MG

2016

CAMILA SOARES FONSECA

**DESEMPENHO DE FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS PRODUZIDOS
COM FIBRAS E NANOFIBRILAS DE JUTA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

Prof. Dr. André Luiz Zangiacomo

Coorientador

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Fonseca, Camila Soares.

Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com fibras e nanofibrilas de juta / Camila Soares Fonseca. – Lavras : UFLA, 2016.

126 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Bibliografia.

1. Compósitos. 2. Desfibrilação mecânica. 3. Fibras vegetais. 4. Nanofibras. 5. Módulo de elasticidade dinâmico. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CAMILA SOARES FONSECA

**DESEMPENHO DE FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS PRODUZIDOS
COM FIBRAS E NANOFIBRILAS DE JUTA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 17 de junho de 2016

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein	UFLA
Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes	UFLA
Prof. Dr. Lourival Marin Mendes	UFLA
Prof. Dr. Mário Guimarães Júnior	CEFET

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

Prof. Dr. André Luiz Zangiacomo
Coorientador

LAVRAS – MG

2016

RESUMO

Uma forma alternativa para produção de fibrocimento é a extrusão, que permite entre muitas vantagens a produção de compósitos cimentícios com geometrias diferenciadas e requer baixo investimento inicial para produção industrial. Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar o desempenho de fibras e nanofibrilas de juta como reforço em fibrocimento. As fibras de juta foram submetidas a tratamento alcalino com NaOH para remoção de componentes não celulósicos. A partir das suspensões das fibras tratadas com NaOH, as nanofibrilas foram geradas por meio do moinho microfibrilador após 30 ciclos de processamento. As fibras *in natura* e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas celulósicas de juta foram conduzidas às análises: química, térmica, cristalográfica e morfológica. Os compósitos extrudados produzidos com 0,5%, 1,0% e 2,0% (em massa) de nanofibrilas foram comparados com compósitos produzidos com as mesmas proporções de fibras de juta. Adicionalmente, a substituição de fibra de juta por diferentes porcentagens de nanofibrilas de juta (0%, 25%, 50%, 75% e 100%) foi analisada. Os compósitos produzidos foram submetidos à cura durante 28 dias, ao envelhecimento natural e em ambiente controlado. Posteriormente, para os materiais submetidos a essas três condições, foram realizadas caracterização física, mecânica por flexão estática e por vibração flexural e a caracterização microestrutural. O processo utilizado para produzir as nanofibrilas não alterou a estrutura química do material. As nanofibrilas apresentaram comportamento semelhante às fibras tratadas com NaOH. Os compósitos com nanofibrilas apresentaram, de forma geral, absorção de água e porosidade aparente superiores em relação às demais formulações. De forma geral, o compósito cimentício que apresentou melhor desempenho mecânico foi o reforçado com híbrido com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras, devido ao trabalho sinérgico desses dois tipos de reforço. O módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos envelhecidos naturalmente apresentou um aumento gradual com o tempo, demonstrando que os fibrocimentos ficaram mais rígidos com a exposição a intempéries.

Palavras-chave: Compósitos. Desfibrilação mecânica. Fibras vegetais. Nanofibras. Módulo de elasticidade dinâmico.

ABSTRACT

An alternative to fiber-cement production is the extrusion, which allows many advantages to the production of cementitious composites with different geometries and requires a low initial investment for industrial production. In this context the objective of this project was to evaluate the performance of fiber and jute nanofibrils as reinforcement in fiber-cement composites. The jute fibers were subjected to alkali treatment with NaOH to remove non-cellulose components. From the suspension of fibers treated with NaOH, the nanofibrils have been generated through 30 cycles of defibrillation of the vegetable fibers in a grinder supermasscolloider. The jute fibers before and after pre-treatment and after mechanical defibrillation in nature (control), those treated with NaOH, and nanofibrils were characterized about: chemical, thermal, crystallographic and morphological properties. Composites extruded with 0.5%, 1.0% and 2.0% (by mass) of the resultant nanofibrils were compared with composites made with the same proportions of the original jute fibers. Additionally, the substitution of jute fibers by different percentages of jute nanofibrils (0%, 25%, 50%, 75% and 100%) was analyzed. The composites produced were subjected to 28 days of curing, to natural aging and to aging in a controlled environment before being analysed about their physical, static and dynamic bending, and microstructural characterization. Composites with nanofibrils showed higher water absorption and apparent porosity than the other formulations. In general, the cementitious composite that showed higher mechanical performance was hybrid-reinforced with 1.5% of nanofibrils and 0.5% of fibers, probably because of the synergetic work of these two types of reinforcement. The dynamic modulus of the naturally aged composites increased gradually over time, showing that the fiber-cements became stiffer with weathering exposure.

Keywords: Composite. Mechanical defibrillation. Vegetable fibers. Nanofibers. Dynamic Modulus of Elasticity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Partes de uma extrusora.....	22
Figura 2 - Alinhamento das fibras na extrusão.	23
Figura 3 - Fluxograma das etapas do trabalho.	40
Figura 4 - Vista geral do moinho microfibrilador (A), com destaque para o disco inferior (B) e disco superior (C).....	41
Figura 5 - Etapas de produção das nanofibrilas no desfibrilador Super Masscolloider.	42
Figura 6 - Fluxograma com as etapas da produção e cura dos compósitos extrudados.	48
Figura 7 - Curvas TG e DTG das fibras de juta, em diferentes condições, em atmosfera inerte.	58
Figura 8 - Curvas TG e DTG das fibras de juta, em diferentes condições, em atmosfera oxidativa.	58
Figura 9 - Espectros das fibras <i>in natura</i> e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) e nanofibrilas: a) todos os materiais; b) destaque para o pico em 1740 cm^{-1} ; c) destaque para os picos que ocorrem entre 1598 e 1462 cm^{-1}	62
Figura 10 - Imagens de microscopia de luz das fibras após: a) 10 passagens no grinder; b) 20 passagens no grinder; c) 30 passagens no grinder.	64
Figura 11 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de fibras de juta: a) <i>in natura</i> ; b) tratadas com NaOH; c) destaque para resíduos na superfície das fibras tratadas com NaOH; d) nanofibrilas.....	65
Figura 12 - Micrografias típicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanofibrilas obtidas pela desfibrilação mecânica	

(a-b); (c) histograma de distribuição acumulada de diâmetros das nanofibrilas.	66
Figura 13 - Difratoograma das fibras de juta nas condições <i>in natura</i> e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) e nanofibra.	67
Figura 14 - Mistura com 2% de fibras: a) com comportamento pseudoplástico; b) sem comportamento pseudoplástico.....	68
Figura 15 - Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.	70
Figura 16 - Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.	71
Figura 17 - Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.	72
Figura 18 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.	80
Figura 19 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.	80
Figura 20 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.	82
Figura 21 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.	82

Figura 22 - Correlação entre o módulo de elasticidade estático (MOE) e dinâmico (E) das formulações após 28 dias de cura.....	84
Figura 23 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.....	85
Figura 24 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.....	85
Figura 25 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.....	86
Figura 26 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.	87
Figura 27 - MEV da superfície de fratura demonstrando a aderência entre as fibras e a matriz cimentícia dos compósitos após 28 dias de cura, reforçados com: a) 0,5% de fibras; b) 2,0% de fibras; c) 0,5% de nanofibras; d) 2,0% de nanofibras.....	88
Figura 28 - MEV da superfície de fratura dos compósitos com 2,0% de fibras após envelhecimento a) natural e b) em laboratório; e com 2,0% de nanofibrilas após envelhecimento c) natural; d) natural, destaque para interface nanofibrilas e e) em laboratório	90
Figura 29 - MEV da superfície de fratura demonstrando o rompimento das fibras dos compósitos após 28 dias de cura, reforçados com: a) 0,5% de fibras; b) 2,0% de fibras.	91
Figura 30 - MEV da superfície de fratura demonstrando presença de etringita nos compósitos após 28 dias de cura, reforçados com	

	2% de nanofibrilas: a) após 28 dias de cura (600x); b) após 28 dias de cura (1000x); c) após envelhecimento natural (500x).....	92
Figura 31 -	Mistura com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras: a) extrusão; b) retirada dos corpos de prova.....	93
Figura 32 -	Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.	94
Figura 33 -	Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.	95
Figura 34 -	Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.	96
Figura 35 -	Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.	102
Figura 36 -	Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.	103
Figura 37 -	Evolução do módulo cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.	105

- Figura 38 - Evolução do módulo cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório. 105
- Figura 39 - MEV da superfície de fratura demonstrando a aderência entre as fibras e a matriz cimentícia dos compósitos com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras: a) após envelhecimento natural; b) após envelhecimento natural, com destaque para reforço atuando nas microfissuras; c) após envelhecimento natural, com destaque para as nanofibrilas; d) após envelhecimento em laboratório; e) após envelhecimento em laboratório, com destaque para reforço atuando nas microfissuras; c) após envelhecimento em laboratório, com destaque para as nanofibrilas;..... 107
- Figura 40 - MEV da superfície de fratura demonstrando arrancamento das fibras dos compósitos reforçados com híbridos com 1,0% de nanofibrilas e 1,0% de fibras, após: a) envelhecimento natural; b) envelhecimento em laboratório..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de algumas fibras naturais (% em massa).....	30
Tabela 2 - Composição das misturas utilizadas na extrusão dos compósitos (% em massa).....	46
Tabela 3 - Composição das misturas utilizadas na extrusão dos compósitos híbridos (% em massa).....	47
Tabela 4 - Variáveis e níveis de avaliação nos experimentos de extrusão.	54
Tabela 5 - Composição química das fibras de juta.....	55
Tabela 6 - Parâmetros das curvas de TG, obtidos em atmosfera inerte e oxidativa.....	60
Tabela 7 - Valores médios das propriedades mecânicas dos compósitos.....	75
Tabela 8 - Valores médios das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas de juta.....	99

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	Fibrocimento	19
2.2	Processos de produção de fibrocimento	21
2.2.1	Processo de extrusão de fibrocimento	21
2.2.2	Parâmetros que influenciam na extrusão	25
2.2.3	Utilização de fibras vegetais no fibrocimento	28
2.3	Juta	29
2.4	Nanofibrilas celulósicas	31
2.5	Degradação dos compósitos cimentícios.....	34
2.6	Comentários finais sobre a revisão bibliográfica	36
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1	Obtenção e preparação das fibras de juta	40
3.2	Pré-tratamento químico das fibras de juta.....	40
3.3	Produção das nanofibrilas celulósicas.....	41
3.4	Descrição das análises nas fibras e nanofibrilas de juta	42
3.4.1	Análise química	42
3.4.2	Densidade básica	43
3.4.3	Análise térmica por termogravimetria (TG)	43
3.4.4	Difração de raios-X (DRX).....	44
3.4.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
3.4.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	45
3.5	Produção dos compósitos.....	46
3.6	Envelhecimento dos fibrocimentos extrudados	48
3.7	Caracterização dos compósitos extrudados.....	49
3.7.1	Propriedades físicas dos compósitos.....	49
3.7.2	Propriedades mecânicas dos compósitos.....	50
3.7.2.1	Caracterização dos compósitos por vibração flexural	50
3.7.2.2	Caracterização dos compósitos por flexão estática	52
3.7.3	Caracterização microestrutural.....	53
3.8	Análise estatística	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Caracterização das fibras de juta <i>in natura</i> e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas	55
4.2	Comparação do efeito da utilização de fibras e nanofibrilas de juta como reforço em fibrocimento extrudado.....	68

4.3	Efeito da utilização de híbridos fibras-nanofibrilas de juta nas propriedades físico-químicas e na durabilidade de fibrocimentos extrudados	93
5	CONCLUSÕES	109
	REFERÊNCIAS	111

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios apresentam baixa tenacidade, o que resulta em fratura e/ou fissuras quando submetidos a cargas elevadas ou vibrações excessivas (WEI; MEYER, 2015). No caso específico das matrizes cimentícias, a inclusão de fibras como reforço tem sido estudada, nas últimas décadas, para melhoria na capacidade de absorção de energia de fratura do compósito, que, sem o reforço das fibras, falharia de maneira brusca, após iniciada a fissuração. A inserção de fibras proporciona à matriz cimentícia aumento da resistência à flexão e ao impacto, tenacidade, além de reduzir o peso do compósito, a retração plástica e a condutividade térmica e melhorar o desempenho acústico, aumentando a absorção do som (SOROUSHIAH; WON; HASSAN, 2012).

O cimento-amianto foi o primeiro material de construção fibro-reforçado produzido em escala industrial, muito em função da boa resistência física e mecânica, bom comportamento térmico e acústico, além de baixo custo e alta durabilidade. Entretanto, a extração e o uso do amianto podem estar associados a sérias doenças pulmonares, como o câncer e a asbestose, prejudicando pessoas ligadas ao processamento e ao transporte desse mineral (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999). Nesse sentido, há necessidade de novas pesquisas com diferentes tipos de reforços, como as fibras sintéticas e as fibras vegetais como substitutos do amianto. Porém, devido ao aumento significativo do custo final do produto com a utilização das fibras sintéticas (DIAS; SAVASTANO JUNIOR; JOHN, 2010) as pesquisas atualmente estão focadas na avaliação da viabilidade das fibras vegetais.

As fibras vegetais como reforço de matrizes frágeis à base de materiais cimentícios têm despertado grande interesse nos países em desenvolvimento pelo seu baixo custo, disponibilidade, economia de energia, por serem de fonte renovável, não tóxicas e também no que se refere às questões ambientais (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999).

O emprego dos compósitos de matriz cimentícia que possuem fibras celulósicas (ou derivados) como reforço em placas, telhas de cobertura e componentes pré-fabricados pode representar significativa contribuição para o crescimento da infraestrutura em países em desenvolvimento. O uso de fibrocimentos associado à polpa celulósica tem sido empregado graças aos avanços tecnológicos nas matérias-primas, nos processos produtivos com consumo racionalizado de energia e custos de investimento cada vez menores (COUTTS, 2005; PIZZOL et al., 2014; SANTOS et al., 2015b). Atualmente, os compósitos de fibrocimento com fibras celulósicas podem ser usados na manufatura de telhas, painéis de vedação (paredes) e outros materiais de construção, principalmente produtos em placas delgadas.

Muitas fibras vegetais apresentam potencial para uso como elemento de reforço em compósitos, tais como as fibras de madeira, juta, sisal (TOLEDO FILHO et al., 2000), coco, bambu e bananeira (SAVASTANO JUNIOR; WARDEN; COUTTS, 2003), entre outras. O emprego dessas fibras como reforço em compósitos pode ser feito isoladamente ou em compósitos híbridos, utilizando fibras ou nanofibrilas substituindo parcialmente as fibras industriais.

Pesquisadores têm conseguido progressos significativos na conversão de materiais lignocelulósicos em materiais de grande importância tecnológica, empregados na engenharia, como reforço em filmes poliméricos e bioplásticos, e também empregado para produção de biocombustíveis (FU et al., 2011). Porém, não foram encontradas muitas informações na literatura sobre compósitos de fibrocimento reforçados com nanofibrilas celulósicas.

Estruturas em nano escala (um nano é a bilionésima parte de um metro, ou seja, 10^{-9} metros) apresentam propriedades funcionais únicas, não encontradas em macro escala (ASSIS et al., 2012). Nesses materiais há uma relação atípica entre área superficial e volume total, já que são constituídos por partículas de pequenas dimensões (pelo menos uma de suas dimensões menores

que 100 nm). Observa-se que quanto menor for a partícula, maior será a predominância da superfície perante o volume, ou seja, tem-se mais átomos na superfície do que no interior do material (QUA; HORNSBY, 2011), o que proporcionará propriedades diferenciadas ainda não completamente compreendidas e estudadas pela ciência.

O estudo da fibra de juta se justifica por ser um dos principais produtos florestais não madeireiros de fonte lignocelulósica e de grande importância para comunidades ribeirinhas na região Norte do Brasil, como potencial alternativa a fibras de algodão, por exemplo, que é uma das culturas com maior utilização de agrotóxicos. A fibra natural lignocelulósica de juta vem sendo extensivamente investigada em várias pesquisas (ALBUQUERQUE et al., 2000; JO; CHAKRABORTY; LEE, 2015; JO; CHAKRABORTY; YOON, 2014; KU et al., 2011; SADIQ; BZENI; SHAIKH, 2015). Entretanto, não foram encontrados trabalhos que analisaram a utilização de fibras de juta na produção de fibrocimento extrudado.

Uma parcela significativa dos produtos de fibrocimento vendidos no mundo é produzida pelo processo Hatschek. Esse processo possui um alto custo de investimento para a implementação da linha de produção (IKAI et al., 2010). Fato que resultou em estudos recentes que apresentam o processo de extrusão como alternativa econômica para produzir elementos construtivos com características mecânicas e físicas similares, ou até mesmo superiores, aos oriundos por outros processos (LU et al., 2015; SILVA et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2012).

O processo de extrusão tem apresentado vantagens como a utilização de máquinas mais simples para produção continuada e a produção com menor quantidade de resíduos líquidos e sólidos. Apesar destas vantagens, ainda são necessárias pesquisas para elucidar os aspectos fundamentais sobre as variáveis do processo de extrusão, sobre as matérias-primas empregadas, sobre a

possibilidade de melhorar a dispersão do material de reforço quando forem utilizadas nanofibrilas celulósicas e sobre a durabilidade dos produtos extrudados obtidos.

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho mecânico de fibrocimentos extrudados produzidos com fibras e nanofibrilas de juta. Tendo como objetivos específicos:

- a) Avaliar a efeito do número de passagens no moinho microfibrilador na desfibrilação das fibras para produção de nanofibrilas de juta;
- b) Analisar o efeito da metodologia de produção das nanofibrilas nas suas características químicas e térmicas;
- c) Estudar a influência da inclusão de diferentes porcentagens de fibras, nanofibrilas e híbridos fibras-nanofibrilas de juta no desempenho mecânico de compósitos cimentícios extrudados;
- d) Avaliar o efeito do envelhecimento natural e em ambiente controlado (laboratório) na durabilidade dos fibrocimentos extrudados com diferentes formulações.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Fibrocimento

O fibrocimento é o nome genérico de um compósito formado por uma matriz cimentícia reforçada com fibras, que pode ser de origem vegetal ou sintética. Um dos principais motivos de esse material ser desenvolvido foi devido à necessidade de reduzir a fissuração dos materiais cimentícios, já que a matriz à base de cimento apresenta comportamento frágil e quebradiço. A inserção de fibras resulta na redução da fissuração da matriz, uma vez que as fissuras são interligadas pelas fibras e como consequência ocorre o aumento da tenacidade e da resistência à tração e ao impacto do compósito cimentício. Além disso, o material não se rompe bruscamente após o início da fissuração da matriz por apresentar uma deformação plástica significativa (LIMA et al., 2007; TOLEDO FILHO et al., 2003).

A primeira fibra utilizada como reforço para a matriz cimentícia do fibrocimento foi o amianto. O amianto é uma fibra mineral natural que possui baixo custo e excelentes propriedades físico-mecânicas, sendo utilizado em materiais para construção, como telhas, placas e tubos (COUTTS, 2005).

A fabricação de produtos de cimento reforçado com fibras de amianto na Austrália começou a partir de 1917, por *James Hardie e Coy Pty Ltd.* Mas apenas em 1940 eles começaram a utilizar celulose como substituto econômico do amianto, devido à escassez dessa fibra mineral durante e após a Segunda Guerra Mundial (JAMES HARDIE AND COPTY, 1947). Dentre as fontes de fibras estudadas, estavam o bagaço de cana, madeiras nativas, palha de trigo, sacos de cimento e papel não branqueado. Porém, esses trabalhos foram interrompidos quando o suprimento de amianto foi restaurado (TONOLI, 2006).

A partir de 1960, voltou o interesse na utilização de fibras vegetais em fibrocimento. James Hardie produziu placas com fibras de madeira substituindo

50% de amianto para reduzir o preço do produto final (COUTTS, 2005). Porém, as fibras de amianto continuaram sendo a principal fibra utilizada como reforço em matriz cimentícia em função das suas excelentes propriedades mecânicas, durabilidade e baixo custo.

Como mencionado anteriormente, a extração e o uso da fibra de amianto podem estar associados a problemas pulmonares, como mesotelioma, fibrose pulmonar, asbestoses, dentre outras (GIANNINI et al., 2012; IKAI et al., 2010; PASTUSZKA, 2009; RADVANEC et al., 2013). Devido a isso, a partir de 1970 esforços globais foram iniciados para o banimento dessa fibra, por meio de legislações para remoção do amianto como reforço em uma grande gama de produtos. O primeiro país a proibir a utilização de amianto na produção de fibrocimento foi a Austrália, seguida pela Nova Zelândia (STUDINKA, 1989). Atualmente no Brasil, muitos estados criaram leis para limitar ou proibir a utilização do amianto (INSTITUTO BRASILEIRO DO CRISOTILA - IBC, 2016).

As fibras sintéticas são as mais utilizadas atualmente em substituição às de amianto. Uma das principais desvantagens dessa substituição é o aumento do preço do produto final. No Brasil, uma das fibras sintéticas utilizadas é o PVA (poliacetato de vinila) que é responsável pelo aumento de aproximadamente 40% do custo total do produto (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015; FARRAPO, 2015; SAVASTANO JUNIOR et al., 2009).

Os produtos fabricados com fibrocimento podem ser encontrados em caixas d'água e materiais de construção não estruturais, geralmente de pequenas espessuras como telhas, forros e divisórias (ROMA; MARTELLO; SAVASTANO JÚNIOR, 2008). Em relação às telhas, que fazem parte de 74% dos produtos de fibrocimento no Brasil (DIAS et al., 2009), as que são fabricadas sem utilizar o amianto como reforço apresentam resistência mecânica satisfatória, estanqueidade, tenacidade com valor maior que a encontrada nos

produtos com amianto, porém, ocorre frequentemente o surgimento de fissuração de borda (AKERS, 2010).

Nesse sentido, muitas pesquisas têm estudado a viabilidade da utilização de fibras vegetais, em substituição às fibras de amianto e as fibras sintéticas, como reforço em fibrocimento (AGOPYAN et al., 2005; ALMEIDA et al., 2013; CORREIA, 2015; CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015; FARRAPO, 2015; MENDES, 2014; PIZZOL, 2013; SAVASTANO JUNIOR; WARDEN; COUTTS, 2000; TONOLI, 2006).

2.2 Processos de produção de fibrocimento

O primeiro processo utilizado para a produção de fibrocimento foi desenvolvido no final do século XIX por Ludwing Hatschek. O processo ficou conhecido como Hatschek e desde então é utilizado e aperfeiçoado, mas sem alterar sua metodologia básica que é a filtragem em um cilindro rotativo de uma suspensão diluída de cimento (IKAI et al., 2010). Atualmente, além desse processo, outros métodos têm sido utilizados na produção de fibrocimentos, como o processo Magnani, Mazza e a extrusão (MENDES, 2014).

Conforme já destacado, a maioria dos produtos de fibrocimento vendidos no mundo é produzida pelo processo Hatschek, que possui um alto custo de investimento para a implementação da linha de produção (IKAI et al., 2010). Por isso estudos recentes apresentam o processo de extrusão como alternativa econômica para produzir elementos construtivos com características mecânicas e físicas similares, ou até mesmo superiores, aos oriundos por outros processos (LU et al., 2015; SILVA et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2012).

2.2.1 Processo de extrusão de fibrocimento

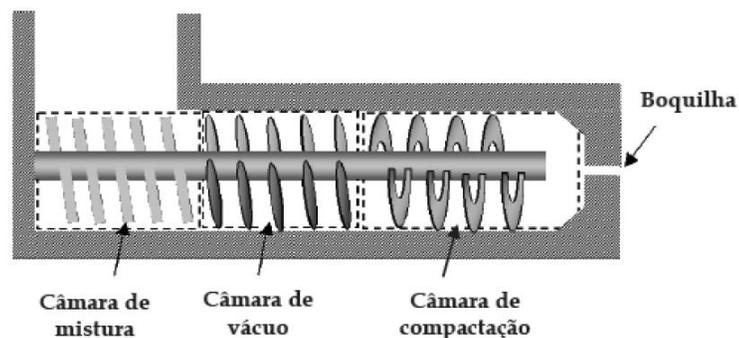
Industrialmente, a extrusão é largamente utilizada na conformação de materiais metálicos, poliméricos e argilas. Para esses tipos de materiais, o processo contínuo confere altas taxas de produtividade e ampla variedade

geométrica nos produtos finais, porém na indústria cimentícia, apenas nos últimos anos começou o interesse e as pesquisas sobre o processo (ALFANI; GUERRINI, 2005).

O processo de extrusão consiste em comprimir um material, através de uma abertura obtendo-se o fluxo desse material, que alcança a conformação geométrica desejada através da passagem pela boquilha. A configuração do material dependerá do formato da boquilha (SOTO, 2010).

As extrusoras podem ser classificadas de duas formas: extrusora por pistão ou extrusora por rosca. Uma característica relevante que diferencia esses dois tipos de extrusão é que a que utiliza pistão funciona em regime intermitente e a que utiliza rosca em regime contínuo, o que torna essa última mais produtiva. A extrusora por rosca pode ser fabricada acoplada a uma câmara de vácuo, com o objetivo de reduzir a porosidade na mistura a ser extrudada. O esquema de uma extrusora exposto por Soto (2010) está apresentado na Figura 1, enfatizando a câmara de mistura - nessa região acontece a homogeneização da mistura; a câmara de vácuo, a câmara de compactação - nessa região ocorre a compactação da matriz de cimento e a boquilha - responsável por compactar a mistura e dar o formato desejado ao produto.

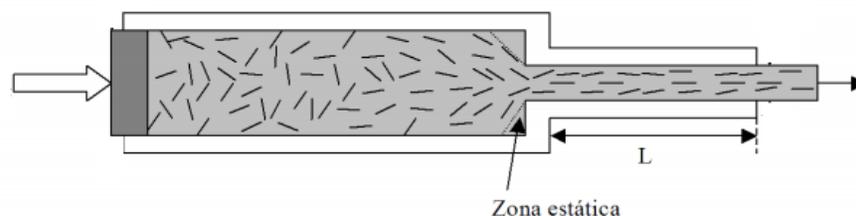
Figura 1 - Partes de uma extrusora.



Fonte: Soto (2010).

Durante o processo de extrusão, ocorre o alinhamento das fibras no sentido em que ocorre o fluxo do material (FIGURA 2). Esse alinhamento é vantajoso por aumentar a resistência mecânica do material no sentido da fibra.

Figura 2 - Alinhamento das fibras na extrusão.



Fonte: Srinivasan, Deford e Shah (1999)

Segundo Shao (1995) são importantes para a extrusora a geometria da rosca, o comprimento das secções de alimentação, de desaeração e de compactação, velocidade da rosca e as pressões de vácuo exercidas na seção de desaeração. A boquilha fornece a compactação final da mistura e confere a geometria da seção transversal do produto extrudado. É fundamental que a velocidade de extrusão seja contínua para que a mistura flua uniformemente e não sejam gerados gradientes de tensões durante o processo de saída pela boquilha (CHEN; MURAKAMI, 2000).

Estudos recentes têm demonstrado que a extrusão é uma técnica importante para o desenvolvimento de compósitos de fibrocimento (LU et al., 2015; SOTO, 2010; TEIXEIRA et al., 2012). A patente de Shah, Shao e Marikunte (1999) demonstra o potencial do processo de extrusão para produção de compósitos de fibrocimento mais resistentes. Uma patente foi publicada descrevendo um novo método e equipamento para extrusão de fibrocimentos com polpas celulósicas (CHEN et al., 2009). Estas patentes mostram algumas vantagens do processo de extrusão em relação aos processos convencionais de

produção do fibrocimento. Entretanto, as principais informações sobre as variáveis do processo de extrusão e das matérias-primas empregadas encontram-se protegidas por estas patentes. Adicionalmente, o aprimoramento e a otimização destas tecnologias ainda requerem experimentações consistentes devido ao grande número de variáveis envolvidas.

O processo de extrusão é contínuo, o que torna vantajoso sua utilização para produção industrial de fibrocimento (TEIXEIRA et al., 2012). Além disso, permite grande variedade de seções transversais dos produtos extrudados (BURBIDGE; BRIDGWATER; SARACEVIC, 1995). Outros benefícios apresentados pelo processo de extrusão são a utilização de máquinas mais simples para produção continuada e a produção com menos resíduos líquidos e sólidos. Adicionalmente, é utilizada a extrusão quando se há necessidade de utilizar baixas relações entre a água e o cimento, o que diminui a concentração de água e produtos alcalinos de hidratação do cimento ao redor das fibras/nanofibrilas, e promove uma maior compactação do compósito gerado, que por sua vez pode gerar um produto mais resistente para situações de fadiga gerada no processo de envelhecimento do compósito. Porém, alguns aspectos ainda são pouco esclarecidos, como por exemplo, a evolução do comportamento mecânico dos compósitos ao longo do tempo, a relação entre o tipo de reforço e a durabilidade dos compósitos, as variáveis do processo de extrusão, as matérias-primas empregadas e a possibilidade de melhorar a dispersão do material de reforço quando forem utilizadas micro/nanofibrilas celulósicas. Por exemplo, as nanofibrilas de celulose são reconhecidas como mais efetivas para reforço do que suas equivalentes em microescala, devido às interações entre os elementos de nanodimensões que formam uma rede percolada conectada por ligações de hidrogênio, desde que exista a boa dispersão de nanofibrilas na matriz (NAKAGAITO et al., 2009).

Nesse contexto, observa-se que a implantação do processo de extrusão de compósitos de fibrocimento em países em desenvolvimento, tal como o Brasil, pode gerar benefícios sociais, econômicos e ambientais (SOTO, 2010; TEIXEIRA et al., 2012).

2.2.2 Parâmetros que influenciam na extrusão

Diversos parâmetros influenciam na extrudabilidade da massa cimentícia reforçada com fibras. Dentre esses parâmetros podemos destacar: a quantidade de fibras, a aderência das fibras com a matriz, o comprimento e a densidade das fibras, a fase líquida e a fase sólida e o perfil reológico da mistura.

A quantidade de fibras é uma das variáveis que influencia no processo de extrusão. A resistência mecânica do produto fabricado com massa cimentícia pode ser aumentada pela adição de fibras na sua composição. Porém, a inserção de fibras pode aumentar a dificuldade em misturar, sendo um obstáculo ao movimento da mistura durante a extrusão. Esse problema é minimizado com a utilização de pouca quantidade de fibras, porém em teores baixos as fibras proporcionam pouca melhoria na resistência mecânica dos compósitos cimentícios extrudados. Com isso, é necessário otimizar a proporção de fibras de forma a garantir o aumento às propriedades mecânicas dos fibrocimentos sem que reduza a extrudabilidade da mistura (MENDES, 2014). Além desses fatores, outras características das fibras podem influenciar no processo de extrusão e nas propriedades do produto final, como: razão de aspecto ou índice de esbeltez, resistência, volume, alinhamento e dispersão das fibras, bem como sua aderência com a matriz cimentícia (ALFANI; GUERRINI, 2005; SOTO, 2010).

A aderência das fibras com a matriz cimentícia pode influenciar na resistência mecânica do compósito e na tenacidade. Essa última consiste na capacidade que o material possui de absorver energia total (elástica e plástica). Segundo Li et al. (1996) o aumento do volume das fibras resulta no aumento da

tenacidade, porém, elevadas frações de volume das fibras podem elevar a porosidade total da matriz, resultando na redução da aderência das fibras e do módulo de ruptura e elasticidade do produto final.

Uma das características das fibras que mais influencia no processo de extrusão e na resistência mecânica do fibrocimento é a razão de aspecto destas. Fibras curtas possibilitam maior densidade de fibras por massa (ou por volume), reduzindo a presença de regiões na matriz cimentícia sem a presença de fibras (TONOLI et al., 2010). Porém, segundo Bentur e Mindess (1990), as fibras utilizadas como reforço em materiais cimentícios não devem possuir comprimento inferior ao crítico, pois resulta na fratura brusca do compósito sem fraturar mediante ao arrancamento das fibras. Já no caso das fibras com comprimento superior, ocorre uma dispersão insatisfatória na matriz, influenciando diretamente as propriedades mecânicas finais do produto (AKKAYA; PELED; SHAH, 2000).

Outra característica da fibra que afeta o processo de extrusão é a sua densidade. Utilizando pequenas proporções de fibras, como reforço, que apresentam baixa densidade, a quantidade de fibras dispersas na matriz cimentícia é alta e a partir de um ponto crítico a mistura perde sua extrudabilidade, devido ao entrelaçamento entre as fibras. Além disso, a relação entre a baixa densidade e os problemas para a extrusão da mistura pode ocorrer pela dificuldade de produzir uma mistura homogênea, resultando em aglomeração das fibras e entupimento da extrusora.

A fase líquida da mistura influencia na extrusão devido a sua capacidade de reagir com o cimento, molhar as superfícies dos particulados, além de ter seu próprio comportamento reológico em função da presença de aditivos reológicos no processo de mistura. A fase líquida deve fornecer água suficiente para a hidratação do cimento e para permitir o molhamento do restante das partículas (SOTO, 2010).

A fase sólida pode alterar a extrudabilidade da mistura por nessa fase existir a influência da química da superfície, da distribuição granulométrica, da fração volumétrica de cada partícula, da morfologia das partículas e da densidade de empacotamento (SOTO, 2010).

De forma geral, a formulação da mistura utilizada na produção do fibrocimento é a principal responsável pelo comportamento reológico do material. Os modificadores reológicos (aditivos) normalmente fazem parte das formulações utilizadas em fibrocimento. Os aditivos com potencial para serem utilizados nos processos de extrusão são aqueles que possuem a capacidade de reterem a água dentro da mistura quando essa está sendo submetida a tensões. Um exemplo desse tipo de aditivo é o Hidroxipropilmetilcelulose, que além de reter a água também promove um comportamento pseudoplástico da mistura, e é o modificador reológico que tem apresentado uma elevada eficiência na produção de fibrocimento pelo processo de extrusão. Os aditivos que são capazes de reduzir as tensões entre a parede da boquilha e a mistura também são utilizados, pois tensões elevadas provocam defeitos na superfície do produto final. Um exemplo de aditivo que apresenta essa característica é o poliéter carboxílico- ADVA (MENDES, 2014; QIAN et al., 2003; SHEN, 2003; SRINIVASAN; DEFORD; SHAH, 1999).

Segundo Shen (2003), um defeito comum de ocorrer durante a extrusão devido à reologia da mistura é a migração da fase. A fase líquida se separa da fase sólida resultando em um congestionamento da boquilha, pois a mistura não apresenta mais um comportamento pseudoplástico. Neste sentido, verifica-se a importância de conhecer e entender o comportamento reológico da mistura a ser extrudada.

2.2.3 Utilização de fibras vegetais no fibrocimento

A fibra vegetal e a polpa de celulose derivadas de fontes renováveis são amplamente disponíveis na maioria dos países em desenvolvimento e podem ser usadas como reforço em matriz cimentícia de maneira satisfatória (SANTOS et al., 2015b).

As matrizes de cimento são quebradiças e frágeis. Quando essas matrizes são submetidas a esforços de tração ou deformações por alongamento tendem à formação de fissuras. As fibras possibilitam ao compósito cimentício a presença de mecanismos de tenacificação, possibilitando um comportamento mecânico pseudoplástico ao fibrocimento. Como resultado, a inserção de fibras na matriz cimentícia ocasiona o aumento da resistência mecânica e melhora a capacidade de absorção de energia com a distribuição de microfissuras em todo o compósito (COUTTS, 2005).

O interesse na substituição do amianto por diferentes fibras vegetais ocorre devido, principalmente, a fatores como: baixo custo, disponibilidade e por serem não tóxicas (KALIA et al., 2013; SAVASTANO JUNIOR; WARDEN; COUTTS, 2003; TONOLI et al., 2010; YAN; CHUNG; JAYARAMAN, 2014). A utilização de fibras vegetais como reforço de matrizes cimentícias possibilitam a fabricação de produtos com melhor isolamento térmico (KHEDARI; WATSANASATHAPORN; HIRUNLABH, 2005), com maior controle da fissuração, menor massa específica e com comportamento dúctil na ruptura (TEIXEIRA et al., 2012; TONOLI et al., 2013).

Atualmente, compósitos de fibrocimento com fibras celulósicas podem ser encontrados em produtos como caixas d'água, telhas e materiais de construção não estruturais, principalmente produtos em placas delgadas. Entretanto, são observados alguns inconvenientes na utilização de fibras vegetais como a mineralização na matriz cimentícia e a instabilidade dimensional do material (SAVASTANO JUNIOR; DANTAS; AGOPYAN, 1994).

No Brasil, diversas fibras vegetais possuem potencial para utilização como reforço em compósitos cimentícios, como as fibras de sisal, linho, madeira, juta (FARRAPO, 2015; JOHN; THOMAS, 2008; TONOLI et al., 2007, 2013).

2.3 Juta

Originária da Índia, a “*Corchorus capsularis*” ou juta é uma fibra vegetal resistente parecida com o barbante. Proveniente da família das tiliáceas, sua planta, uma erva lenhosa, pode chegar à altura de 3 a 4 metros e o seu talo à espessura de aproximadamente 20 mm, crescendo em climas úmidos e tropicais. Existem duas espécies cultivadas para obter suas fibras: *Corchorus capsularis* e *Corchorus olitorius*, ambas encontradas em áreas tropicais. A juta tem sido cultivada na Índia desde os primórdios onde seu caule era usado como uma fonte de fibras e suas folhas como vegetal (TROTMAN, 1970). Atualmente, a juta é amplamente cultivada em algumas regiões da Ásia, como China, Índia e Bangladesh (SADIQ; BZENI; SHAIKH, 2015).

Segundo Pires (2009), o processo de produção de fibras de juta tem duração aproximada de cinco dias e não utiliza nenhum produto químico. Após o corte dos talos, procede-se à limpeza das hastes, que são reunidas em feixes e colocadas em água corrente ou parada, numa etapa chamada de afogamento ou maceração. Em seguida, as fibras são facilmente desprendidas da casca e lavadas. As fibras são então golpeadas na água e submetidas a uma segunda lavagem, para posteriormente serem estendidas em varais ou estendais de secagem. Finalmente, as fibras são encaminhadas para processamento, onde são produzidas bobinas ou tecidos.

A fibra de juta é uma das mais baratas fibras vegetais. O ciclo do plantio leva seis meses e coincide com os períodos de cheia e vazante dos rios. A época

do plantio depende da natureza e do clima, geralmente ocorre entre agosto e janeiro (CAO et al., 2012; TROTMAN, 1970).

A juta é sensível a ataques químicos e fotoquímicos, mas resistente a microrganismos. Sua cor natural é marrom. Essas fibras são fortes e possuem uma considerável deformação elástica até a ruptura (cerca de 1,7%). O alto conteúdo de lignina é responsável pelo efeito brilhante. A fibra perde resistência à tração quando exposta à luz solar e possui pequena resistência à mistura de ácidos. Ela é a uma das fibras de planta mais higroscópica existente; no entanto, se mantida seca, pode durar por tempo indeterminado. A resistência à tração dessa fibra é baixa se comparada com o linho e cânhamo (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

De acordo com Pires (2009) as fibras vegetais, com exceção do algodão, são formadas por celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos orgânicos. Elas possuem fórmula e estrutura química complexa e, no caso da lignina, não totalmente decifradas. A fibra de juta possui entre 12 e 13 % em massa de lignina e entre 61 e 73% de celulose (TABELA 1).

Tabela 1 - Composição química de algumas fibras naturais (% em massa).

	Juta	Sisal	Rami	Algodão
Celulose	61-73	51-78	65-86	78-87
Hemicelulose	13-20	-	13,1	3-10
Lignina e Pectina	12-13	7-14	1-2	4-6
Solúveis em água	1,1	16,2	5,5	1,0
Ceras	0,5	2,0	0,3	0,6
Ângulo espiral	8,0	20,0	7,5	
Teor de umidade	12,6	11,0	8,0	10,0

Fonte: Adaptado de Pires (2009).

As fibras vegetais podem ser classificadas de acordo com sua origem. As fibras de juta são oriundas do caule, ou seja, os maços de fibras são retirados

do interior da casca (caule) de hastes de plantas monocotiledônea (ANGELINI et al., 2000).

As fibras de juta são longas e medem entre 150 e 300 cm. As fibrilas individuais possuem entre 1,5 a 4 mm em comprimento e têm diâmetro entre 0,015 e 0,02 mm. Com relação à força de tensão, não é tão grande em comparação com outras fibras e a elasticidade é baixa. Quimicamente, a juta diferencia-se de outras fibras multicelulares, por possuir uma considerável quantidade de lignina que, geralmente, acompanha a celulose nos tecidos lenhosos. Uma das vantagens apresentadas pela fibra de juta são sua robustez e sua cor branca e brilhante do talo (TROTMAN, 1970).

A juta, comumente utilizada em sacaria e decoração, também é adequada para reforço de partições, painéis, tetos falsos e outros mobiliários. Segundo Pires (2009), a utilização da juta em materiais compósitos vem ganhando cada vez mais espaço em diversas áreas nos últimos anos. Nesse sentido, muitas pesquisas têm estudado a viabilidade da utilização dessa fibra vegetal, como: em compósitos para aplicação em automóveis (ALVES et al., 2010), reforço em matrizes poliméricas (LUZ, 2014), como reforço em matrizes cimentícias (CHAKRABORTY et al., 2013; JO; CHAKRABORTY; LEE, 2015; JO; CHAKRABORTY; YOON, 2014; SADIQ et al., 2015). Não foram encontrados trabalhos utilizando nanofibrilas de juta como reforço em fibrocimento extrudado.

2.4 Nanofibrilas celulósicas

A nanotecnologia, ciência que se baseia na construção de novos materiais a partir da matéria em nível atômico e molecular, tem atraído pesquisadores das mais diferentes áreas devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores e aos resultados promissores que esta tecnologia prenuncia. Nas últimas décadas grandes avanços tecnológicos

aconteceram, o que possibilitou o crescimento da nanotecnologia, sendo esta já considerada uma das tecnologias mais importantes deste século.

A principal diferença entre as propriedades apresentadas por um compósito e um nanocompósito, ambos produzidos com os mesmos tipos de materiais, pode estar associada a maior área superficial que os nanocompósitos possuem, possibilitando uma maior interação entre nanopartículas e a matriz onde estes estão dispersos (ASSIS et al., 2012). Existem estudos sobre materiais baseados na tecnologia a nível nanométrico em diversas áreas, como na área de embalagens (VIANA, 2013), química (KALIA; KAITH; KAUR, 2009), aeroespacial (BAUR; SILVERMAN, 2007) e na construção civil (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015).

A produção das nanofibrilas surgiu como resultado do desenvolvimento da nanotecnologia. As nanofibrilas, por definição, são fibras com diâmetros inferiores a 100 nanômetros (ASSIS et al., 2012). Além das nanofibrilas, termo escolhido para ser utilizado nesse trabalho, outros nomes relacionados às mesmas também têm sido utilizados nessa área de pesquisa, como: celulose microfibrilada, nanofibras, celulose nanofibrilada, microfibrilas e nanocelulose (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015; KHAN et al., 2010; VIANA, 2013).

As nanofibrilas celulósicas têm despertado o interesse no setor da construção civil. Conforme abordado anteriormente, materiais à base de cimento têm baixa resistência à tração e tenacidade, devido à formação de trincas quando são submetidos a cargas de tração. As fissuras começam em nanoescala e tem uma grande influência sobre a durabilidade da matriz, por facilitar a entrada de agentes agressivos do ambiente e por reduzir o potencial de desempenho do produto (METAXA; KONSTA-GDOUTOS; SHAH, 2013). A incorporação de nanofibrilas é uma solução para reduzir esse problema. Elas atuam como ponte para transferência da tensão, e é uma solução para reduzir a ocorrência de

fissuras, em idades precoces, melhorando o desempenho destes materiais (LI; WANG; ZHAO, 2005). Acredita-se que as nanofibrilas de celulose sejam mais efetivas para reforço do que suas equivalentes em macro escala, devido às interações entre os elementos em nano escala que formam uma rede percolada conectada por ligações de hidrogênio, desde que exista a boa dispersão de nanofibrilas na matriz (ANGLÈS; DUFRESNE, 2001; NAKAGAITO; IWAMOTO; YANO, 2005).

Correia, Santos e Savastano Junior (2015) analisaram o efeito da carbonatação acelerada no desempenho físico-mecânico de fibrocimentos reforçados com polpa de *Eucalyptus* e com híbrido de nanofibra de celulose-polpa de *Eucalyptus*. Os autores verificaram que ocorreu o aumento dos valores das propriedades mecânicas, módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e limite de proporcionalidade (LOP), com a substituição de 1% da polpa por nanofibrilas.

Existem diversos métodos para produção de nanofibrilas a partir de fibras de celulose, podendo ser divididos em mecânicos, químicos, físicos e biológicos (FRONE; PANAITESCU; DONESCU, 2011). Além disso, as nanofibrilas de celulose podem ser isoladas a partir de diferentes fontes, podendo apresentar várias estruturas para a sua célula unitária, resultando em diferentes polimorfos de celulose (SILVA; ALMEIDA, 2009).

Um dos métodos de produção de nanofibrilas celulósicas é por meio de um moinho microfibrilador denominado *grinder*. Nesse método ocorre por meio de forças de cisalhamento a quebra de ligações de hidrogênio, resultando na individualização de feixes de microfibrilas da estrutura em multicamadas da parede celular (SIRÓ; PLACKETT, 2010). A fibrilação de fibras vegetais tem utilizado principalmente métodos mecânicos, usando homogeneização, moagem e refinação (ABE; IWAMOTO; YANO, 2007). Os métodos citados produzem um gel com elevado teor de água. Devido às diferentes origens e processos de

isolamento das nanofibrilas de celulose, elas podem apresentar variações nas suas características superficiais e dimensionais. Essas variações podem influenciar no desempenho quando utilizado como reforço em matrizes (SILVA; ALMEIDA, 2009).

2.5 Degradação dos compósitos cimentícios

O fibrocimento é utilizado na maioria das vezes em construções em ambiente externo, exposto a intempéries, tais como coberturas e revestimentos. Dessa forma, o caráter higroscópico das fibras vegetais promove grande receio da sua utilização, devido principalmente à questão de sua durabilidade (KHORAMI; GANJIAN, 2011). A degradação da fibra celulósica em uma matriz cimentícia altamente alcalina exposta à umidade pode reduzir o desempenho do compósito. Deste modo, é fundamental compreender e analisar o comportamento dos compósitos cimentícios reforçados com fibras celulósicas a longo prazo, devido às alternâncias de períodos secos e úmidos que ocorrem em circunstâncias naturais (TONOLI et al., 2009).

A durabilidade dos compósitos pode ser também influenciada pelo tipo e composição química das fibras e da matriz e pelos métodos de envelhecimento. O tempo de envelhecimento influencia no desempenho mecânico do compósito cimentício, dependendo da idade do compósito e das condições em que ele foi exposto (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999).

A degradação dos compósitos pode ser estudada acompanhando seu envelhecimento natural ou em condições controladas durante um período pré-determinado, em intervalos estabelecidos (diariamente, semanalmente, mensal, etc) ou após envelhecimento acelerado. A vantagem de acompanhar o envelhecimento dos compósitos cimentícios é entender com qual intensidade e rapidez a degradação ocorre no material e entender os fenômenos envolvidos. A durabilidade a longo prazo dos compósitos curados ao ar é um problema devido

à deterioração causada por vários mecanismos associados ao ambiente, ou seja, o desgaste natural (ALMEIDA et al., 2013). Já o envelhecimento acelerado possibilita resultados em menor intervalo de tempo.

Uma dos principais fatores para ocorrer rápida degradação do compósito cimentício é a elevada alcalinidade da água presente nos poros da matriz de cimento Portland, com pH de aproximadamente 13, resultando em um processo de mineralização das fibras. Nesse processo ocorre a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento em seu interior (lúmen das fibras). A região da matriz adjacente à fibra (interface ou zona de transição) possui elevada porosidade, possibilitando maior concentração de hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ e o acúmulo de água (SAVASTANO JUNIOR; DANTAS; AGOPYAN, 1994). Normalmente, a hidratação do cimento pode ser continuada enquanto a água está presente no sistema de cimento. No entanto, é relatado que a incorporação de qualquer substância estranha altera a reação de hidratação do cimento por perturbar a reação de equilíbrio (CHAKRABORTY et al., 2013).

Outro fator que reduz a durabilidade do compósito é a diminuição da resistência mecânica dele. Esse comportamento está associado com a redução da força de arrancamento (*pull-out*) das fibras devido ao enfraquecimento das fibras pelo ataque alcalino, à mineralização da fibra e à variação do volume como consequência da sua alta absorção de água (TOLÊDO 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, devido ao efeito de expansão e contração das fibras. Como resultado, tem sido verificada a diminuição da adesão na interface entre fibra e cimento, provocando o descolamento do elemento de reforço e a degradação das propriedades mecânicas do compósito (SAWSEN et al., 2015).

A durabilidade de compósitos cimentícios está sendo estudada também utilizando nanorreforços. Os estudos iniciais para explorar a nanotecnologia no

desenvolvimento do setor de construção concentraram-se na compreensão dos fenômenos em nanoescala e na melhora do desempenho dos materiais e produtos comerciais. Neste cenário, há uma tendência para usar nanociência para aumentar a resistência e durabilidade dos compósitos cimentícios utilizando nanofibrilas e nanopartículas. As nanofibras atuam como reforços em nanoescala e possibilitam a produção de fibrocimentos mais resistente impedindo a formação e propagação de micro ou nanotrincas (SANTOS et al., 2015a).

Os fenômenos que ocorrem durante o envelhecimento e seus efeitos nas propriedades mecânicas dos fibrocimentos antes e após o envelhecimento ainda permanecem pouco esclarecidos. Nesse sentido, estudos sobre o aumento da durabilidade das fibras vegetais como reforço em cimento têm sido avaliados por vários pesquisadores (ALMEIDA et al., 2013; MENDES et al., 2015; PIZZOL et al., 2014; SANTOS et al., 2015b; TEIXEIRA et al., 2012; TONOLI et al., 2010). Porém, ainda existem poucas pesquisas que avaliam o envelhecimento natural dos compósitos cimentícios. Essa avaliação é fundamental para compreender o desempenho do material em aplicações em ambiente externo, no qual estará exposto a intempéries.

2.6 Comentários finais sobre a revisão bibliográfica

Esta revisão bibliográfica apresentou as informações essenciais ao entendimento do processo de produção do fibrocimento por extrusão, a produção e utilização de nanofibrilas celulósicas e dos mecanismos de degradação das fibras em compósitos cimentícios.

A análise dos tópicos abordados nestas seções serviu de base para definição dos experimentos utilizados na presente pesquisa. A partir das lacunas constatadas na revisão bibliográfica sobre a utilização de fibras de juta na produção de fibrocimento extrudado, sobre os compósitos de fibrocimento reforçados com nanofibrilas celulósicas, sobre as variáveis do processo de

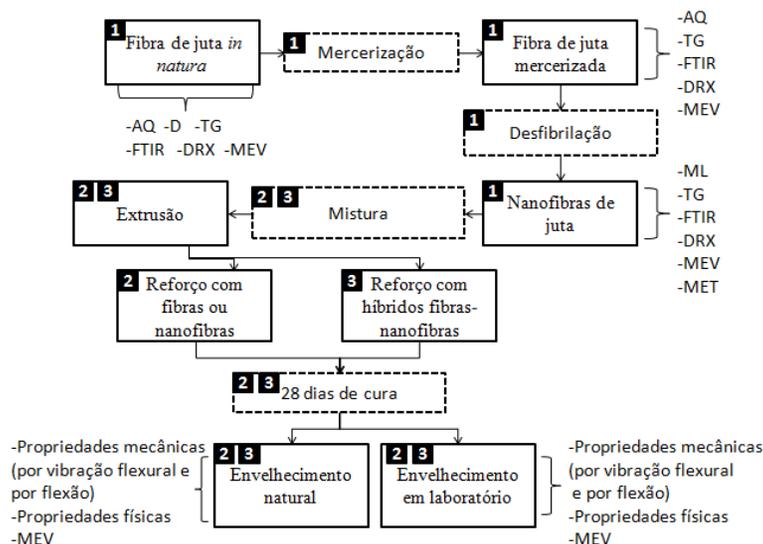
extrusão (as matérias-primas empregadas, a possibilidade de melhorar a dispersão do material de reforço quando for utilizado nanofibrilas celulósicas e sobre a durabilidade dos produtos extrudados obtidos) e sobre o estudo do envelhecimento natural dos compósitos cimentícios, ficou evidenciada a necessidade de avaliar as propriedades diferenciadas da utilização de nanofibrilas como reforço em fibrocimento extrudados, ainda não completamente compreendidas e estudadas. Entre as avaliações necessárias, destacam-se a durabilidade dos compósitos cimentícios, ou seja, o seu desempenho após exposições a intempéries. Portanto, nessa pesquisa adotou-se a interpretação dos resultados dos ensaios mecânicos, físicos e de análise microestrutural tanto nas idades iniciais (28 dias de cura) como após o envelhecimento natural e em ambiente controlado em fibrocimentos extrudados reforçados com fibras, nanofibrilas e híbridos fibras-nanofibrilas de juta. Pretende-se, portanto, com a presente pesquisa contribuir para o entendimento dos mecanismos de aderência entre fibras e/ou nanofibrilas e matriz, de degradação do reforço e dos compósitos de fibrocimento expostos às intempéries. Deste modo, admitem-se evidenciados os aspectos da originalidade do trabalho desenvolvido.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção aborda o planejamento dos experimentos que são compostos por três etapas. A etapa 1 visou o estudo da fibra de juta e à produção e estudo das nanofibrilas de juta: análises físicas, químicas e morfológicas. Na etapa 2 foram comparadas as propriedades físicas e mecânicas de fibrocimentos extrudados, reforçados com fibras e nanofibrilas de juta. Na etapa 3 foi analisado o efeito da substituição de fibra de juta por diferentes porcentagens de nanofibrilas de juta sobre as propriedades físicas e mecânicas, por meio da produção de fibrocimentos reforçados com híbridos fibra-nanofibra de juta. Além disso, nas duas últimas etapas foi realizado o acompanhamento semanal (durante as cinco primeiras semanas) e quinzenal (após a quinta semana até completar seis meses) do envelhecimento dos corpos de prova das formulações estudadas por meio da mensuração do módulo de elasticidade dinâmico através da técnica não destrutiva de vibração flexural.

O fluxograma com as etapas desse trabalho está apresentado na Figura 3. Números 1, 2 e 3 (FIGURA 3) em cada retângulo referem-se às etapas desse estudo.

Figura 3 - Fluxograma das etapas do trabalho.



Legenda: TG: Análise termogravimétrica; DRX: Difração de raios X; D: Densidade; FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier; ML: Microscopia de luz; MEV: Microscopia eletrônica de varredura; MET: microscopia eletrônica de transmissão.

3.1 Obtenção e preparação das fibras de juta

As fibras de juta que foram utilizadas neste estudo foram doadas pela Brasjuta da Amazônia S.A.

Para a realização do projeto as fibras foram cortadas em dimensões aproximadas de 10 cm e posteriormente foram moídas em um moinho de facas moinho Marconi modelo MA-090CF, com uma peneira com abertura de 2 mm.

3.2 Pré-tratamento químico das fibras de juta

O pré-tratamento químico das fibras foi realizado conforme adaptação da metodologia descrita por Pereira (2010), para tratamento alcalino.

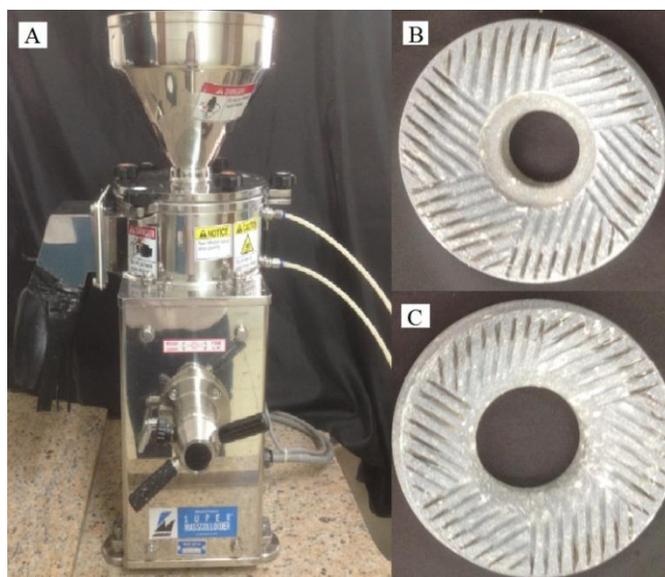
Para cada 5 gramas de fibra de juta foram utilizados 100 ml de solução NaOH 5% (m/v). As fibras foram tratadas em banho maria à temperatura de 80 °C sob agitação de 1500 rpm durante 2 horas. Após o tratamento, as amostras

foram lavadas com água comum até o pH se ajustar a 7,0 e em seguida lavadas duas vezes com água destilada. Posteriormente, as amostras foram secas por um período de 24h em estufa de circulação de ar a 40 °C.

3.3 Produção das nanofibrilas celulósicas

As nanofibrilas foram obtidas através de um desfibrilador mecânico, Super Masscolloider, Massuko-Sangyo ®; modelo: MKCA6-2 (FIGURA 4), conforme sugerido por Bufalino et al. (2015) e Guimarães Júnior et al. (2015).

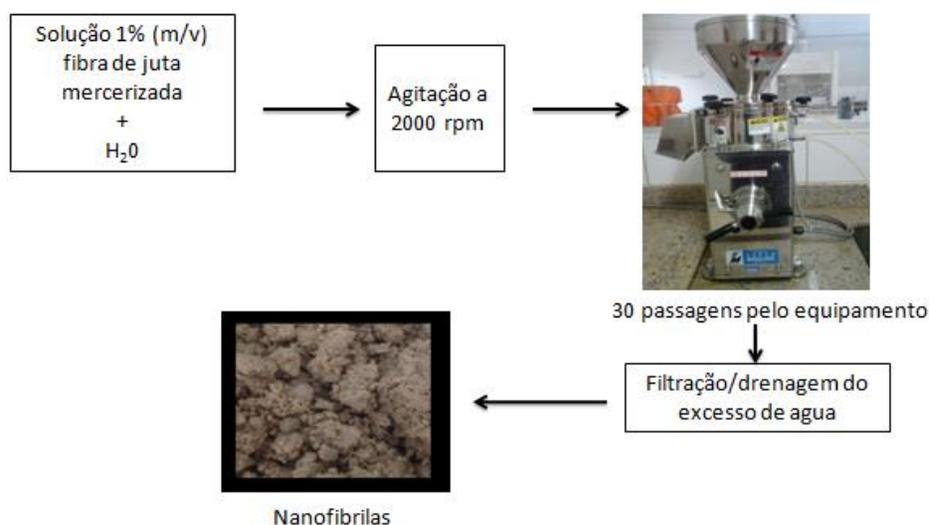
Figura 4 - Vista geral do moinho microfibrilador (A), com destaque para o disco inferior (B) e disco superior (C).



Soluções contendo 1,0% (m/v) de fibra de juta, após serem submetidas ao tratamento alcalino, foram saturadas em água à temperatura ambiente, durante 48 horas, posteriormente foram agitadas a 2000 rpm durante 1 hora. Após essas etapas iniciais o material foi processado no desfibrilador mecânico com velocidade de 1500 rpm, com distância de 0,01 mm entre a pedra rotativa e

a fixa, ambas de carbeto de silício. A suspensão foi analisada após 10, 20 e 30 passagens. Com auxílio da microscopia de luz, foi verificado a partir de quantas passagens ocorre a desfibrilação das fibras e esse número de passagens foi padronizado na produção das nanofibrilas. O excesso de água da suspensão gelatinosa foi removido por filtração. As etapas para obtenção das nanofibrilas estão ilustradas na Figura 5.

Figura 5 - Etapas de produção das nanofibrilas no desfibrilador Super Masscolloider.



3.4 Descrição das análises nas fibras e nanofibrilas de juta

Os parâmetros e procedimentos adotados para os testes e análises nas fibras e nanofibrilas de juta são apresentados a seguir.

3.4.1 Análise química

O teor de extrativos totais foi mensurado conforme determinado pela norma NBR 14853 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2010b). Foram utilizados extratores soxhlet e uma sequência de

reagentes para arraste de tolueno/etanol na proporção de 1:1(v:v) durante 5 h, posteriormente etanol durante 4 h e seguido por água quente durante 2 h.

O teor holocelulose foi calculado por extração da lignina com clorito de sódio e ácido acético conforme metodologia proposta por Browning (1963). Posteriormente, a partir da holocelulose, o teor de celulose foi determinado conforme metodologia proposta por Keneddy, Phillips e Williams (1987) utilizando hidróxido de potássio. Os teores de hemiceluloses foram determinados pela diferença entre os valores de holocelulose e de celulose. Três repetições de cada amostra foram utilizadas para todas as análises realizadas.

O teor de lignina insolúvel foi mensurado por meio de hidrólise ácida de acordo com a norma NBR 7989 (ABNT, 2010a). Um forno foi utilizado para obter o teor de minerais na forma de cinzas conforme a norma NBR 13999 (ABNT, 2003b).

3.4.2 Densidade básica

A densidade básica das fibras de juta *in natura* foi determinada de acordo com metodologia adaptada da norma NBR 11941 (ABNT, 2003a). As fibras (10 gramas) foram imersas em água até ficarem saturadas. Posteriormente, foi obtido o volume saturado das fibras. Para cálculo da massa seca as fibras ficaram na estufa à temperatura de 80°C, durante 48 horas. O ensaio foi realizado com cinco repetições. A densidade básica foi mensurada dividindo a massa seca pelo volume saturado das fibras.

3.4.3 Análise térmica por termogravimetria (TG)

As análises térmicas das fibras de juta *in natura* e tratadas (tratamento alcalino) e das nanofibrilas de juta foram realizadas em um analisador térmico modelo TGA Q500 (TA Instruments ®) com taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas em duas condições: em atmosfera inerte de N₂ da

temperatura ambiente até 600°C e em atmosfera oxidativa de ar sintético composto de 80% de N₂ e 20% de O₂ desde a temperatura ambiente até 600°C.

A temperatura de início de degradação foi determinada pela interseção da linha de extrapolação da região constante da curva (sem perda de massa) com a tangente à curva do primeiro estágio de degradação térmica. A porcentagem de voláteis foi obtida pela diferença entre a massa total percentual das amostras e a massa percentual adquirida na primeira região constante da curva. A quantidade de resíduos minerais foi determinada a temperaturas constantes após a estabilização das curvas. Foi utilizado o *Software Origin Pro8* para obtenção desses parâmetros.

3.4.4 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro modelo XRD 600 (Rigaku ®) operando com 30 kV, 30 mA e radiação CuK α ($\lambda = 1540 \text{ \AA}$), para as fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH e para as nanofibrilas de juta. O escaneamento foi realizado a uma taxa de 2 θ /min de 5 a 37,5°. O índice de cristalinidade foi calculado utilizando a intensidade máxima que será obtida no pico de cristalinidade principal do difratograma e da intensidade mínima localizada entre os dois picos cristalinos pela Equação 2, conforme sugerido por Segal (1959).

$$IC = \left(1 - \left(\frac{I_{am}}{I_c}\right)\right) 100 \quad (2)$$

Onde: IC é o índice de cristalinidade (%); I_{am} é a intensidade mínima obtida entre os picos localizados a $2\theta = 16,5$ e a $2\theta = 22,6$; I_c é a intensidade máxima do pico cristalino localizado a $2\theta = 22,6$.

3.4.5 Espetroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Amostras de fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas de juta analisadas foram previamente secas a 40°C até a remoção total da umidade. Posteriormente, as amostras foram incorporadas ao KBr na proporção de 1:100 (m:m), trituradas e homogeneizadas. Foi utilizado o espectrômetro modelo IRAffinity-1 da Shimadzu. Os espectros foram obtidos utilizando 32 *scans* por amostra entre 400 e 4000 cm^{-1} e uma resolução de 2 cm^{-1} .

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das micrografias das fibras de juta nas diferentes condições analisadas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss Modelo DMS 940A, com filamento de tungstênio operando a 15 kV. As amostras foram espalhadas sobre fitas adesivas de carbono dupla-face, previamente coladas sobre porta-amostras de alumínio (*stubs*), e recobertas com ouro.

3.4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As nanofibrilas de juta foram visualizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) FEI Tecnai 12 operado em 120 kV. As amostras consistindo de uma suspensão de nanofibrilas foram preparadas com a adição de uranil acetado para melhorar o contraste das amostras (BUFALINO et al., 2014). Gotas da suspensão foram então depositadas em *grides* de cobre (400 mesh) com filme *formvar* (resina termoplástica) e secas antes da visualização no MET. O diâmetro médio das nanofibrilas foi determinado por análise digital das imagens usando o programa *ImageJ* 1.48v (National Institutes of Health, USA) e somente imagens representativas. Em torno de 500 medições foram realizadas para análise dos dados de diâmetro das nanofibrilas.

3.5 Produção dos compósitos

Foram utilizados como matriz cimentícia: o cimento Portland CPV-ARI segundo a norma NBR 5733 (ABNT, 1983) e o calcário agrícola moído. O calcário foi usado em substituição parcial ao cimento Portland, com o objetivo de reduzir custos de produção do fibrocimento, como é normalmente empregado na indústria de fibrocimento. Para auxiliar na reologia da mistura foram utilizados os aditivos hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poliéter carboxílico (ADVA). O HPMC foi produzido pela empresa Aditex Ltda. e apresenta viscosidade entre 60000 a 70000 cP. O ADVA foi doado pela empresa Grace Brasil Ltda. e apresenta massa específica de 1,1 g/cm³ e pH de 3,4. Em todas as formulações, foi utilizado 1,0% de cada aditivo (ADVA e HPMC), em relação à massa de cimento, conforme descrito por Teixeira et al. (2012). Foram realizados dois estudos: no primeiro foram comparados fibrocimentos extrudados com fibras de juta com os extrudados com nanofibrilas, conforme formulações da Tabela 2; no segundo estudo foram analisados os efeitos da substituição de diferentes porcentagens de fibras de juta por nanofibrilas de juta, por meio da produção de híbridos fibras-nanofibrilas, conforme formulação da Tabela 3.

Tabela 2 - Composição das misturas utilizadas na extrusão dos compósitos (% em massa)

Tratamentos	Cimento	Calcário	Fibras	Nanofibrilas	Relação água/cimento
-----%-----					
Testemunha	68	30	0,0	0,0	0,30
F0,5	67,5	30	0,5	0,0	0,34
F1,0	67	30	1,0	0,0	0,33
F2,0	66	30	2,0	0,0	0,33
N0,5	67,5	30	0,0	0,5	0,41
N1,0	67	30	0,0	1,0	0,41
N2,0	66	30	0,0	2,0	0,42

Tabela 3 - Composição das misturas utilizadas na extrusão dos compósitos híbridos (% em massa).

Tratamentos	Cimento	Calcário	Fibras	Nanofibrilas	Relação água/cimento
	-----%-----				
F0	66	30	0	2,0	0,42
F25	66	30	0,5	1,5	0,41
F50	66	30	1,0	1,0	0,39
F75	66	30	1,5	0,5	0,39
F100	66	30	2,0	0	0,33

Os compósitos foram obtidos em uma extrusora monorosca Verdés, modelo 51, com uma rosca com diâmetro de 100/130 mm, comprimento 673 mm e velocidade de rotação de 32 rpm. Foram produzidas placas de fibrocimento com dimensões nominais de 28 mm de largura, 200 mm de comprimento e 18 mm de espessura. Após a moldagem, os compósitos foram armazenados em um recipiente selado, com umidade saturada, à temperatura ambiente por 28 dias. Na Figura 6 estão indicadas as etapas da produção e cura dos compósitos extrudados.

Figura 6 - Fluxograma com as etapas da produção e cura dos compósitos extrudados.



3.6 Envelhecimento dos fibrocimentos extrudados

Para o envelhecimento natural, os corpos de prova foram colocados em bancada com inclinação de 45° com a superfície do terreno e com as faces expostas às intempéries voltadas para o norte verdadeiro durante 5 meses. A bancada está localizada em Lavras/MG, Brasil, onde a temperatura média anual é de 27°C , umidade relativa (UR) em torno de 60%, altitude de 919 metros, latitude $21^\circ 14' 43$ sul e a uma longitude $44^\circ 59' 59$ oeste.

Para o envelhecimento em laboratório, os corpos de prova foram colocados em uma sala climatizada com temperatura em torno de 22°C e umidade relativa (UR) de 65% durante 5 meses.

3.7 Caracterização dos compósitos extrudados

Os parâmetros e procedimentos adotados para caracterização dos compósitos extrudados são apresentados a seguir.

3.7.1 Propriedades físicas dos compósitos

As propriedades físicas foram analisadas conforme a norma C 948-81 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2001). Foi obtida por meio dessa análise a densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA). Para cada formulação, foram analisados seis corpos de prova: após a cura, envelhecidos naturalmente e em laboratório.

Para a determinação dessas propriedades, os corpos de prova foram submersos em água à temperatura ambiente por 24 horas. Foi realizada a determinação da massa úmida e imersa. Em seguida os corpos de prova ficaram na estufa com circulação de ar à temperatura de 80 °C, por 24 horas para posterior determinação da massa seca.

As equações utilizadas para determinação das propriedades físicas estão apresentadas abaixo:

$$\text{Densidade aparente} = \frac{M_s}{M_u - M_i} * p_w \quad (3)$$

$$\text{Absorção de água} = \frac{M_u - M_s}{M_s} * 100 \quad (4)$$

$$\text{Porosidade aparente} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} * 100 \quad (5)$$

Onde: M_u é a massa úmida, M_i é a massa imersa, M_s é a massa seca e p_w é densidade do líquido em que as amostras foram imersas.

3.7.2 Propriedades mecânicas dos compósitos

As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas por meio da caracterização por vibração flexural e por meio da flexão estática. Os parâmetros e procedimentos adotados para determinar as propriedades mecânicas dos compósitos são apresentados a seguir.

3.7.2.1 Caracterização dos compósitos por vibração flexural

A determinação do módulo de elasticidade dinâmico (E) e do módulo de cisalhamento (G) foi realizada por meio da análise das frequências naturais de vibração flexural utilizando o equipamento Sonelastic® (ATCP). Os corpos de prova prismáticos apresentaram as dimensões nominais de 200 mm x 28 mm x 18 mm, comprimento, largura e espessura, respectivamente. A análise foi realizada em todos os corpos de prova antes de serem submetidos ao teste de flexão estática, conforme descrito por Fonseca et al. (2016).

Foram utilizados 6 corpos de prova envelhecidos naturalmente e 6 corpos de prova dispostos em bancada de laboratório para avaliar as alterações nos valores do módulo de elasticidade dinâmico e do módulo de cisalhamento ao longo do experimento até completar 5 meses, para cada tratamento. As medições foram realizadas semanalmente durante as 5 primeiras semanas e após esse período quinzenalmente até completarem os 5 meses de envelhecimento. O cálculo do módulo de elasticidade dinâmico no modo de vibração flexural foi realizado por meio da Equação 6 conforme descrito no procedimento E1876 (ASTM, 2007).

$$E = 0,9465 \left(\frac{m * f_f^2}{b} \right) * \left(\frac{L^3}{t^3} \right) * T1 \quad (6)$$

Onde: E é o módulo de elasticidade dinâmico; m é a massa do corpo de prova (g); L é o comprimento (mm), b é a largura (mm) e t é a altura do corpo de

prova (mm); f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional (Hz); $T1$ é um fator de correção para o modo fundamental flexional, que depende da razão de Poisson (μ) e da razão de aspecto do corpo de prova dado pela Equação 7.

$$T1 = 1 + 6,585 * (1 + 0,0752 * \mu + 0,8109 * \mu^2) * \left(\frac{t^2}{L^2}\right)^2 - 0,868 * \left(\frac{t^4}{L^4}\right) - \left[\frac{8,34 * (1 + 0,2023 * \mu + 2,173 * \mu^2) * \left(\frac{t^4}{L^4}\right)}{1 + 6,338 * (1 + 0,1408 * \mu + 1,536 * \mu^2) * \left(\frac{t^2}{L^2}\right)} \right] \alpha \quad (7)$$

O cálculo do módulo de cisalhamento no modo de vibração torcional foi realizado por meio da Equação 8 conforme descrito no procedimento E1876 (ASTM, 2007).

$$G = \left(\frac{4Lmf_t^2}{bt}\right) R \quad (8)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento, f_t é a frequência de ressonância fundamental torcional e R é um fator dependente da relação entre a largura e altura da amostra dado por:

$$R = \left[\frac{1 + \left(\frac{b}{t}\right)^2}{4 - 2,521 \frac{t}{b} \left(1 - \frac{1,991}{e^{\frac{b}{t} + 1}}\right)} \right] \left[1 + \frac{0,00851 n^2 b^2}{L^2} \right] - 0,060 \left(\frac{nb}{t}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{b}{t} - 1\right)^2 \quad (9)$$

Para avaliação das relações entre os módulos de elasticidade dinâmicos e estáticos foi realizada análise de correlação.

3.7.2.2 Caracterização dos compósitos por flexão estática

Os testes de flexão estática foram executados em uma máquina universal de testes (TIME-SHIJIN modelo: WDW-20E) equipada com célula de carga de 20 kN. Uma configuração com três cutelos (vão inferior igual a 150 mm) foi empregada na determinação dos valores médios de módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e tenacidade dos compósitos quando submetidos ao ensaio de flexão estática.

As configurações e os cálculos seguem os procedimentos sugeridos em Rilem (1984) e são descritos em detalhes em trabalhos anteriores (TONOLI et al., 2010, 2011). Para cada formulação, foram analisados seis corpos de prova: após a cura, envelhecidos naturalmente e em laboratório.

As equações utilizadas para determinação das propriedades mecânicas estão apresentadas abaixo:

$$\text{Módulo de elasticidade} = \frac{v\tilde{a}o^3 * (C2 - C1)}{4 * (D2 - D1) * b * d^3} \quad (10)$$

$$\text{Módulo de ruptura} = \frac{3 * C_{m\acute{a}x} * v\tilde{a}o}{2 * b * d^2} \quad (11)$$

$$\text{Limite de proporcionalidade} = \frac{3 * C_{lop} * v\tilde{a}o}{2 * b * d^2} \quad (12)$$

$$\text{Tenacidade} = \frac{\text{Energia absorvida}}{a} \quad (13)$$

Onde $C_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima, C_{lop} é carga máxima aplicada antes da curva carga-deformação, b é largura do corpo de prova, d é a espessura do corpo de prova, $C1$ é a carga obtida dentro do regime elástico e menor que a $C2$, $C2$ é a carga obtida dentro do regime elástico e maior que a C , $D1$ é a deformação

obtida dentro do regime elástico e menor que a $D2$, $D2$ é a deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a $D1$, *energia absorvida* é a energia na área sob a curva do gráfico, carga x deformação, a é a área da seção transversal do corpo de prova.

3.7.3 Caracterização microestrutural

As propriedades microestruturais dos compósitos cimentícios foram avaliadas após 28 dias de cura, envelhecimento natural e envelhecimento em laboratório, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram colocadas sobre fitas adesivas de carbono dupla face, previamente coladas sobre porta-amostras de alumínio (*stubs*). Posteriormente as amostras foram recobertas com ouro. As micrografias de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com uma voltagem de 10kV.

As análises foram realizadas na superfície de ruptura das placas que foram ensaiadas por flexão estática. Essa observação visou avaliar o efeito do reforço nas propriedades físico-mecânicas e identificar os mecanismos de degradação da fibra na matriz cimentícia, após o envelhecimento.

3.8 Análise estatística

Os resultados desse projeto foram avaliados em delineamento inteiramente casualizado. A análise de variância e o teste de média de Scott-Knott serão realizados a 5% de significância. As variáveis e níveis que serão utilizados no projeto estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4 - Variáveis e níveis de avaliação nos experimentos de extrusão.

VARIÁVEIS	NÍVEIS A SEREM AVALIADOS							
Tipo de reforço de juta	F	N		Híbridos F-N				
Níveis de reforço (% em massa)	0,5	1,0	2,0	2,0 N	1,5 F-0,5 N	1,0 F-1,0 N	0,5 F-1,5 N	2,0 F
Envelhecimentos	28 dias			Natural		Em laboratório		

F= fibra; N= nanofibra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção 4.1 são apresentados os resultados e discussões referentes à caracterização das fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas.

Na seção 4.2 é comparado o desempenho de fibrocimentos extrudados reforçados com diferentes porcentagens de fibras e nanofibrilas de juta: caracterização física, mecânica e microestrutural após 28 dias de cura, envelhecimento natural e em ambiente controlado (5 meses).

Na seção 4.3 são comparadas diferentes porcentagens de substituição de fibras por nanofibrilas no desempenho de fibrocimentos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas: caracterização física, mecânica e microestrutural após 28 dias de cura, envelhecimento natural e em ambiente controlado (5 meses).

4.1 Caracterização das fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas

A caracterização química das fibras de juta em *in natura* e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química das fibras de juta.

Análise	Fibras de juta	
	<i>In natura</i>	Trat. NaOH
	% em massa	
Extrativos totais	1,8	-
Lignina	11,9	11,8
Holocelulose	85,4	87,8
Celulose	53,2	77,2
Hemicelulose	32,2	10,6
Cinzas	0,9	0,4

As fibras de juta *in natura* apresentam maiores conteúdos de hemicelulose e de cinzas. Estes dados são fundamentais porque dão suporte aos estudos realizados no presente trabalho sobre a obtenção de nanofibrilas celulósicas e sobre a influência das fibras e nanofibrilas no processamento (extrudabilidade), no desempenho (físico e mecânico), na microestrutura e na durabilidade dos compósitos.

O teor de hemiceluloses influencia no rendimento das nanofibrilas (ALILA et al., 2013). A redução da hemicelulose possibilita as nanofibrilas serem individualizadas durante a desfibrilação mecânica (ALILA et al., 2013; MARQUES et al., 2010).

As hemiceluloses podem atuar também como inibidoras da coalescência das nanofibrilas durante a filtração/drenagem do excesso de água, e podem influenciar nas propriedades mecânicas do reforço quando utilizado em compósitos (IWAMOTO; ABE; YANO, 2008). Pesquisas anteriores verificaram que a presença de hemicelulose influenciou nas propriedades mecânicas finais das fibras individualizadas (ALILA et al., 2013; IWAMOTO; ABE; YANO, 2008; SPENCE et al., 2010). As hemiceluloses possuem natureza higroscópica, facilitam o processo de mineralização das fibras e são facilmente degradadas pelos álcalis presentes na água do cimento, prejudicando a interface fibra/matriz (CHAFEI et al., 2012, 2014).

A presença de extrativos na superfície das fibras influencia na hidratação exotérmica característica do cimento Portland, aumentando o tempo de pega devido ao efeito inibitório na hidratação do cimento (HACHMI; MOSLEMI, 1989).

Pesquisas utilizando fibra vegetal como reforço em fibrocimento verificaram que as fibras após branqueamento (extração adicional ou completa da lignina da polpa) com menor teor de lignina que as fibras *in natura* apresentaram acelerada mineralização, menor estabilidade dimensional e menor

rugosidade quando comparadas ao material com *in natura* com maior teor de lignina. A lignina pode atuar como barreira à formação de produtos de hidratação no interior da parede das fibras, dificultando a mineralização. A maior estabilidade dimensional da fibra devido à maior quantidade de lignina pode ocasionar resistência à degradação mais elevada devido à redução do deslocamento entre as fibras e a matriz. As mudanças dimensionais durante os ciclos de molhamento e secagem geram o deslocamento entre a fibra e a matriz cimentícia durante a alternância dos ciclos. A lignina provoca maior adesão entre as camadas internas das fibras (MOHR; BIERNACKI; KURTIS, 2006). Nesse trabalho foi utilizado apenas tratamento com NaOH das fibras para que o teor de lignina não fosse muito reduzido como ocorre no branqueamento.

A caracterização química das fibras de juta em diferentes condições ajuda na análise do seu potencial para aplicação final, produção de nanofibrilas e utilização como reforço em matrizes cimentícias. De forma geral, maiores teores de celulose e menores de hemicelulose são desejáveis para melhor rendimento do processo de produção de nanofibrilas e maiores teores de lignina para prevenção da degradação das fibras utilizadas como reforço no fibrocimento.

O valor médio encontrado para a densidade das fibras de juta foi de $0,176^{(0,005)} \text{ g/cm}^3$. Azzini, Benatti Junior e Arruda (1986) analisando seis variedades de juta, encontraram no caule uma densidade básica que variou de 0,270 a 0,335 g/cm^3 .

A baixa densidade das fibras de juta pode influenciar na extrudabilidade da mistura durante o processo de extrusão. Pouca porcentagem em massa de juta resulta em elevado volume de fibras devido à sua baixa densidade. A quantidade de fibras dispersas na matriz cimentícia é alta e a partir de um ponto crítico a mistura perde sua extrudabilidade, devido ao entrelaçamento entre as fibras. Além disso, a relação entre a baixa densidade e os problemas para a extrusão da

mistura pode ocorrer pela dificuldade de produzir uma mistura homogênea, resultando em aglomeração das fibras e entupimento da extrusora.

As curvas TG e DTG das fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) e nanofibrilas obtidas em atmosfera inerte de N₂ e atmosfera oxidativa estão apresentadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Figura 7 - Curvas TG e DTG das fibras de juta, em diferentes condições, em atmosfera inerte.

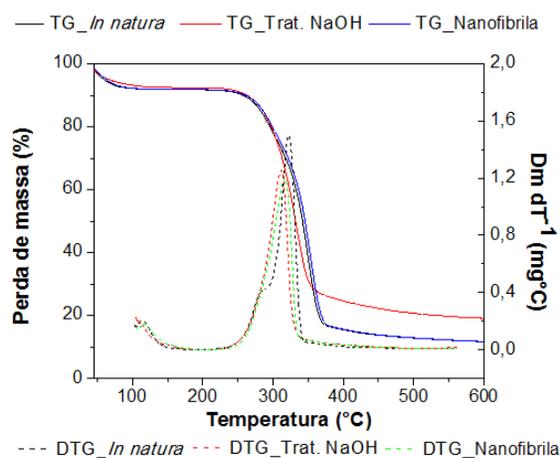
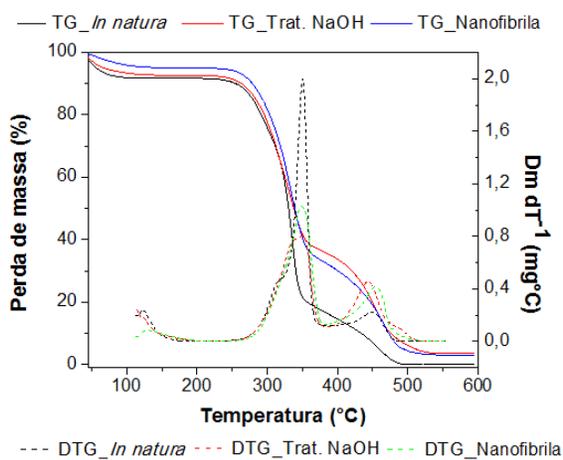


Figura 8 - Curvas TG e DTG das fibras de juta, em diferentes condições, em atmosfera oxidativa.



A perda de massa inicial em todas as curvas corresponde à volatilização de alguns componentes das fibras, principalmente água. A degradação principal ocorre entre 250 e 350 °C e está relacionada com a pirólise dos componentes de celulose (THOMAS et al., 2015). A degradação pelo processo de pirólise ocorre de forma lenta e irreversível. O resíduo formado possui materiais inorgânicos que se transformam em cinzas em conjunto com os resíduos orgânicos não convertidos. Acima de 400 °C ocorre principalmente a aromatização da biomassa e acima dessa temperatura a degradação (YAMAN, 2004).

Após determinado aumento de temperatura, as amostras atingem a temperatura de início de degradação (T_{onset}) e inicia-se a degradação irreversível da biomassa. Essa temperatura pode ser considerada a máxima para o processamento de materiais lignocelulósicos (SENA NETO et al., 2013).

A temperatura T_{onset} é maior na atmosfera inerte quando comparada com atmosfera oxidativa devido à proteção do material lignocelulósico nessa condição (RUVOLO FILHO; MARCONCINI, 2007).

Várias complexidades são observadas quando a decomposição do material é realizada em atmosfera oxidativa quando comparada com a atmosfera inerte. Na oxidativa ocorrem reações na fase gás entre os componentes voláteis liberados e o oxigênio. Adicionalmente, quando a temperatura é alta o suficiente, o oxigênio consegue realizar a combustão do resíduo carbonáceo gerado nos estágios iniciais de degradação sólida. Logo, a combustão e a pirólise podem existir simultaneamente (CHANDRASEKARAN; HOPKE, 2012; GARCÍA-MARAEVER et al., 2013).

A estabilidade térmica nas fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) e nas nanofibrilas foi semelhante para análise em atmosfera inerte. Já para a análise em atmosfera oxidativa, as nanofibrilas de juta foram as que apresentaram maior estabilidade térmica, seguida pelas fibras tratadas com NaOH. O componente que mais contribuiu para esse fato foi a hemicelulose. A

hemicelulose decompõe-se antes da celulose (LÓPEZ-GONZALES et al., 2013). Como as fibras *in natura* possuem maior quantidade de hemicelulose que as fibras tratadas com NaOH e que as nanofibrilas, elas começaram a se decompor primeiro.

Além disso, a massa residual das nanofibrilas analisadas em atmosfera oxidativa foi superior à das fibras *in natura*. Fato que pode ter ocorrido devido às nanofibrilas terem reagido menos com o meio.

Os parâmetros obtidos das análises térmicas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros das curvas de TG, obtidos em atmosfera inerte e oxidativa.

Fibras de juta	Voláteis (%)		Temperatura de início de degradação, T _{onset} (°C)		Resíduos (%)	
	Atmosfera					
	Oxidativa	Inerte	Oxidativa	Inerte	Oxidativa	Inerte
<i>In natura</i>	8,1	7,8	278	299	0,5	11,6
Trat. NaOH	7,3	7,5	281	299	3,5	18,4
Nanofibrilas	4,7	8,1	284	298,	3,1	10,8

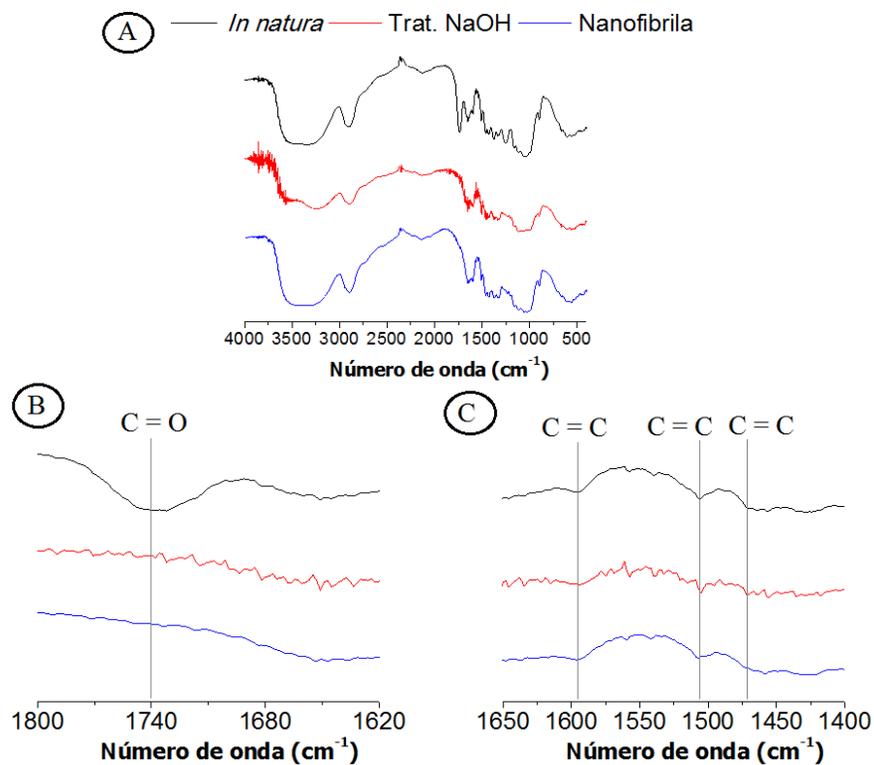
Os estágios de degradação principais de materiais lignocelulósicos são mais facilmente analisados por meio das curvas DTG. Os picos se formam devido à adição da decomposição primária de seus principais componentes. Tanto na atmosfera inerte quanto na oxidativa, o primeiro pico está relacionado à degradação das holoceluloses, lignina e pectina. O segundo pico ocorre principalmente pela degradação da lignina (GARCÍA-MARAEVER et al., 2013; LÓPEZ-GONZALES et al., 2013).

Na análise térmica das fibras de juta em atmosfera inerte, só foi observado um pico de decomposição nas curvas de DTG, em 347 °C, 336 °C e 340 °C para as fibras *in natura* e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas,

respectivamente. Já na análise em atmosfera oxidativa das curvas DTG são verificados dois picos. O primeiro pico de 335 °C, 333 °C e 333 °C e o segundo próximo de 462 °C, 456 °C e 468 °C para as fibras *in natura* e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas, respectivamente. De forma geral, as fibras *in natura* apresentaram pico de degradação máxima mais elevado, seguidas pelas nanofibrilas e por fim as fibras tratadas com NaOH. Logo, as nanofibrilas e as fibras tratadas com NaOH apresentaram temperatura limite para processamento inferior às fibras *in natura*. Somente no segundo pico da DTG em atmosfera oxidativa, a temperatura de degradação foi maior para as fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas.

Os espectros obtidos na análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho estão apresentados na Figura 9. O FTIR possibilita a comparação da estrutura química das fibras de juta nas diferentes condições estudadas (FIGURA 9a). Um pico largo está apresentado no início do espectro. A amostra de juta *in natura* apresenta baixa intensidade de absorção no pico em aproximadamente 3330 cm^{-1} . Este pico é correspondente aos grupos OH. Na fibra *in natura*, os grupos hidroxila estão ligados por outros materiais como lignina e hemiceluloses e, portanto, o seu pico não está exposto no espectro FTIR (THOMAS et al., 2015).

Figura 9 - Espectros das fibras *in natura* e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) e nanofibrilas: a) todos os materiais; b) destaque para o pico em 1740 cm^{-1} ; c) destaque para os picos que ocorrem entre 1598 e 1462 cm^{-1} .



O pico que pode ser verificado à aproximadamente 1740 cm^{-1} no espectro das fibras *in natura* é referente à absorção de deformação axial de C=O, que é atribuída aos grupos éster-urônicos e acetil das hemiceluloses ou às ligações éster do grupo carboxílico da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; SENA NETO et al., 2013; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2000). Esse pico desapareceu após tratamento com NaOH das fibras e nas nanofibrilas (destacado na FIGURA 9b).

Entre 1598 e 1462 cm^{-1} , são formados picos que se referem à deformação axial de C=C dos anéis aromáticos da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; ROSA et al., 2010; THOMAS et al., 2015), conforme destacado na Figura 9c. Os picos localizados nessa faixa para as fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas foram menos intensos em relação ao verificado para a fibra *in natura*, porém não desapareceram. Esse resultado está de acordo com a análise química que comprovou presença de lignina após o tratamento alcalino com NaOH.

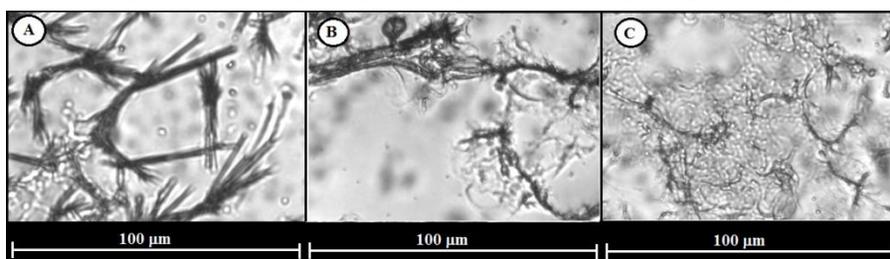
As nanofibrilas apresentaram comportamento semelhante às fibras tratadas com NaOH. O processo utilizado para produzir as nanofibrilas não alterou a estrutura química do material, apenas quebrou as ligações de hidrogênio por meio de forças de cisalhamento e como resultado ocasionou a individualização de feixes de microfibrilas da estrutura em multicamadas da parede celular.

Além das mudanças observadas na composição e estrutura química da madeira, o tratamento alcalino com NaOH resulta em alterações morfológicas irreversíveis dos materiais (EL SEOUD et al., 2008). Adicionalmente, o processo mecânico utilizado para produção das nanofibrilas também resulta em alterações morfológicas no material. Micrografias obtidas no microscópio de luz (FIGURA 10), no MEV (FIGURA 11) e no MET (FIGURA 12) possibilitam verificar essas alterações.

Por meio das análises das imagens de microscopia de luz das nanofibrilas após 10, 20 e 30 passagens no grinder (FIGURA 10) é possível verificar que somente a partir de 30 passagens (FIGURA 10c) ocorre a desfibrilação considerável das fibras de juta. Após 10 (FIGURA 10a) e 20 (FIGURA 10b) passagens ainda permanecem alta quantidade de fibras residuais, sendo que depois de 20 passagens observa-se que as fibras estão em um processo de desfibrilação mais avançado. O processo mecânico de desfibrilação

reduz o comprimento médio das fibras, aumentando sua capacidade de inchamento devido à fratura e desprendimento das nanofibrilas e aumentando a área de superfície das fibras. No entanto, ocorre a redução da densidade da parede celular da fibra, devido à sua desconstrução com o processo de desfibrilação (FONSECA et al., 2016). Segundo os mesmos autores, as fibras antes da desfibrilação possuem uma superfície relativamente lisa e plana (FIGURA 10a-b) e após a desfibrilação uma estrutura fibrilar formada pelas nanofibrilas (FIGURA 10c).

Figura 10 - Imagens de microscopia de luz das fibras após: a) 10 passagens no grinder; b) 20 passagens no grinder; c) 30 passagens no grinder.

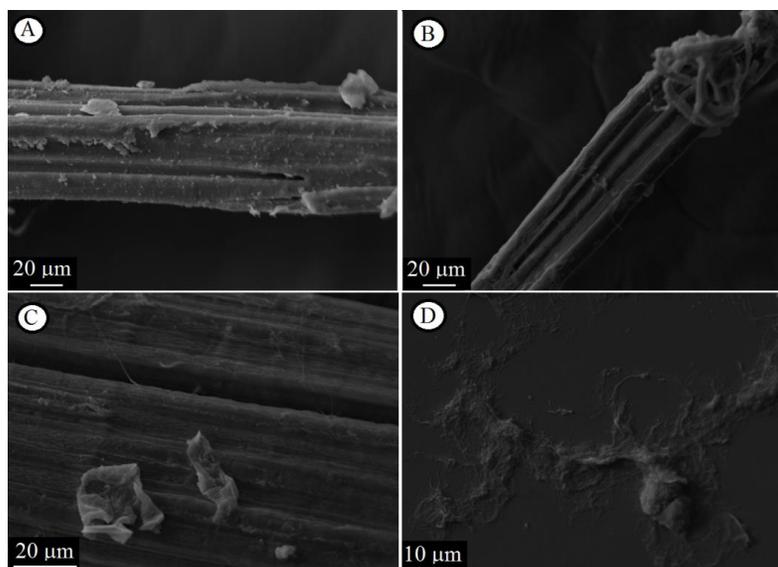


Nas imagens obtidas por meio do MEV para as fibras tratadas com NaOH é possível observar maior exposição das fibrilas de celulose e limpeza superficial das fibras quando comparadas com as fibras *in natura* (FIGURA 11b). Entretanto, resíduos ainda podem ser observados na parede celular das fibras tratadas com NaOH, que pode ser lignina que permaneceu após esse pré-tratamento químico (FIGURA 11c). Com a parede celular com menor quantidade de recobrimento, os polissacarídeos da celulose estão mais expostos e isso pode facilitar a produção de nanofibrilas (ALEMDAR; SAIN, 2008).

As nanofibrilas de celulose são geradas então por fibrilação e consistem principalmente de agregados de microfibrilas que são removidos da superfície com diâmetro entre 10 e 40 nm (SIRÓ; PLACKET, 2010; SYVERUD et al.,

2011). A desintegração da parede celular vegetal produz fibrilas de celulose (MOON et al., 2011). Essa desintegração pode ser verificada na micrografia obtida por meio do MEV para as nanofibrilas (FIGURA 11d).

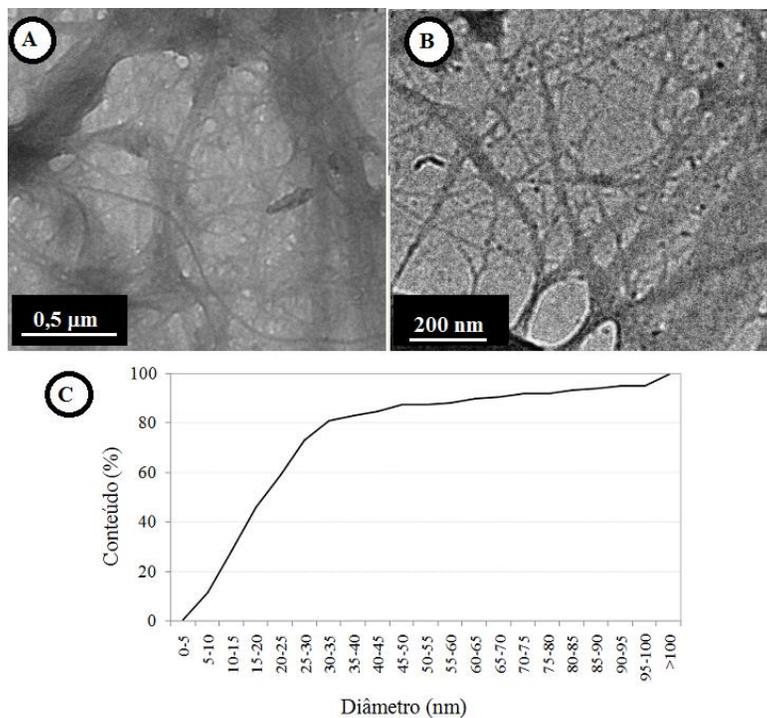
Figura 11 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de fibras de juta: a) *in natura*; b) tratadas com NaOH; c) destaque para resíduos na superfície das fibras tratadas com NaOH; d) nanofibrilas.



A Figura 12 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanofibrilas obtidas. O cisalhamento aplicado nas fibras pelo moinho desfibrilador é efetivo na desconstrução de sua parede celular, produzindo uma grande quantidade de nanofibrilas dispersas em água (FONSECA et al., 2016; GHAREHKHANI et al., 2015). As medidas do diâmetro das nanofibrilas (FIGURA 15c), por meio das imagens do MET, mostram que 80% delas possuíam diâmetro inferior a 30 nm. Lin et al. (2014) estudando nanofibrilas produzidas a partir de fibras de juta encontraram valores para o diâmetro das nanofibrilas variando de 5 nm a 20 nm. Já Das et al. (2010)

analisando as propriedades físico-mecânicas e térmicas de compósitos poliméricos reforçados com nanofibrilas de juta encontraram para o diâmetro das nanofibrilas valor médio de 146 nm.

Figura 12 - Micrografias típicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanofibrilas obtidas pela desfibrilação mecânica (a-b); (c) histograma de distribuição acumulada de diâmetros das nanofibrilas.

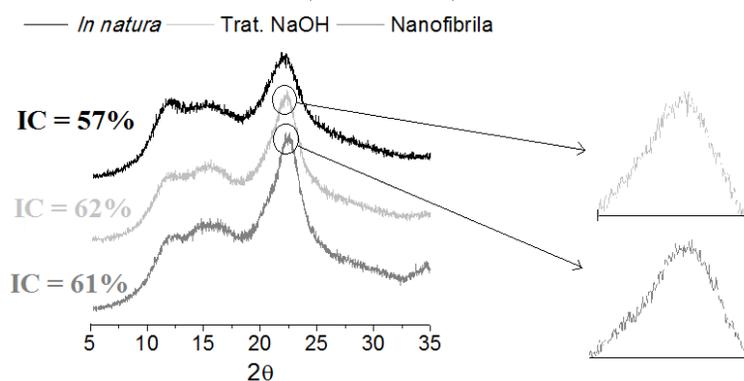


Os tratamentos químicos realizados nas fibras para produção de nanofibrilas não devem resultar na modificação da estrutura da celulose. Esse estudo pode ser realizado por meio de difratogramas obtidos por DRX (FIGURA 13). A celulose é um biopolímero estruturado em microfibrilas semicristalinas com regiões cristalinas ligadas por regiões amorfas (IOELOVICH, 2008; MÓRAN et al., 2008).

Os difratogramas de raios X das fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) e nanofibrilas estão apresentados na Figura 13. Os picos que correm entre 2θ igual a 18° e 20° são referentes à região amorfa (FRENCH, 2014). Todas as amostras nas diferentes condições analisadas apresentaram um pico entre $16,5^\circ$ e $22,6^\circ$, representativo da celulose I (NISHIYAMA et al., 2003). Os tratamentos químicos que resultam na redução de hemiceluloses tendem a provocar o aumento do índice de cristalinidade das fibras (CORRÊA et al., 2010). Esse aumento foi verificado nas fibras de juta tratadas com NaOH e nanofibrilas quando comparadas à fibra *in natura*. Segundo Chen et al. (2011) quanto maior cristalinidade maior resistência dos materiais, logo o aumento desse parâmetro pode ser considerado vantajoso na produção de nanofibrilas que serão posteriormente utilizadas como reforço em compósitos.

O tratamento alcalino pode resultar na transformação da celulose I em celulose II e quando isso acontece, uma dualidade pode ser verificada no pico cristalino que ocorre a aproximadamente $22,6^\circ$ (CORRÊA et al., 2010). Esse efeito não ocorreu para nenhuma das amostras analisadas, conforme destacado na Figura 13.

Figura 13 - Difratograma das fibras de juta nas condições *in natura* e fibras tratadas com NaOH (Trat. NaOH) e nanofibra.



4.2 Comparação do efeito da utilização de fibras e nanofibrilas de juta como reforço em fibrocimento extrudado

A porcentagem de fibras utilizadas influenciou na reologia da mistura durante o processo de extrusão. Nas misturas em que foram utilizadas 2% de fibras de juta a mistura perdeu sua extrudabilidade (comportamento pseudoplástico) após alguns minutos de início da extrusão (FIGURA 14). Foi necessário realizar a extrusão duas vezes para obter quantidade suficiente de corpos de prova para as análises realizadas nesse estudo. Essa perda da extrudabilidade, com o tempo pode estar relacionada com a baixa densidade das fibras ($0,176 \text{ g/cm}^3$), que resultou em elevado volume de fibras quando utilizado 2% como reforço e conseqüentemente o entrelaçamento entre as fibras e entupimento da extrusora. Essa característica da mistura não foi observada quando utilizados 2% de nanofibrilas como reforço, fato que pode ter ocorrido devido à maior relação água/cimento (0,42) dessa formulação.

Figura 14 - Mistura com 2% de fibras: a) com comportamento pseudoplástico; b) sem comportamento pseudoplástico.

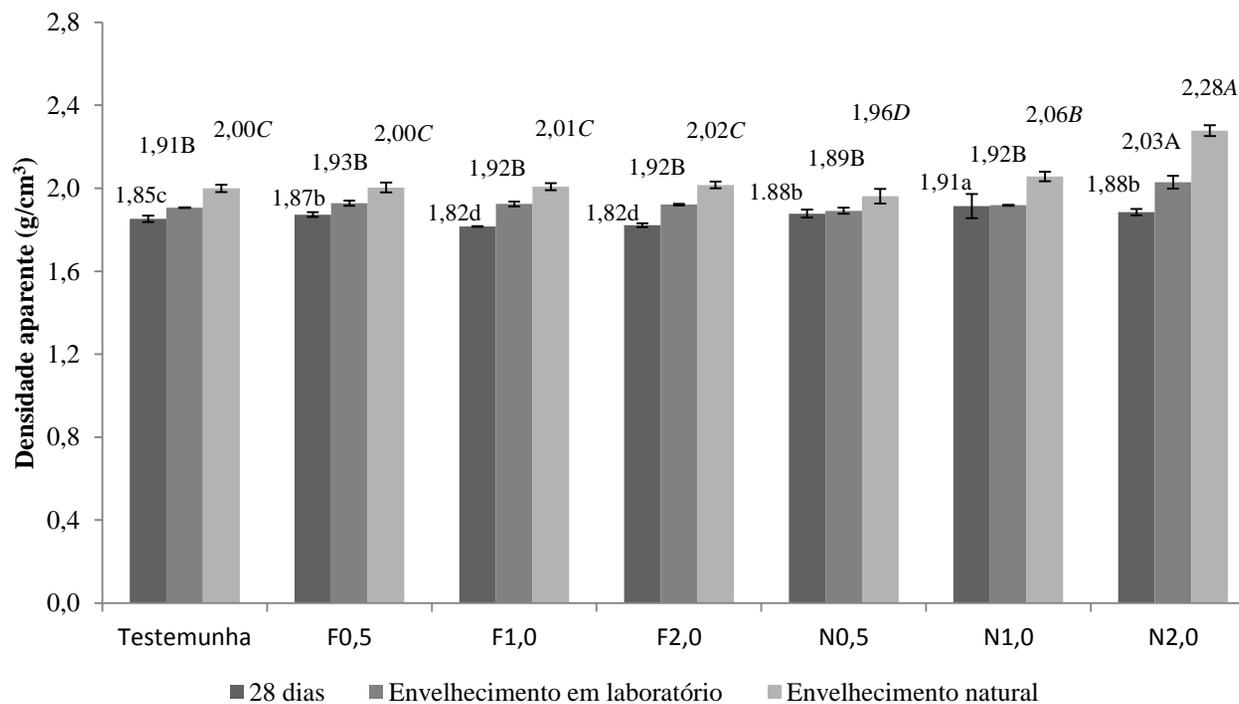


A porcentagem de nanofibrilas utilizadas como reforço tem efeito na relação água/cimento utilizada na mistura. Após a produção das nanofibrilas o

excesso de água da suspensão gelatinosa foi removido, porém uma quantidade considerável de água continuou na suspensão. Essa água residual aumentou a relação água/cimento. Segundo Correia, Santos e Savastano Junior (2015), a elevada relação água/cimento tem efeito na redução do desempenho mecânico dos compósitos, em consequência do aumento da retenção de água devido à porosidade do compósito.

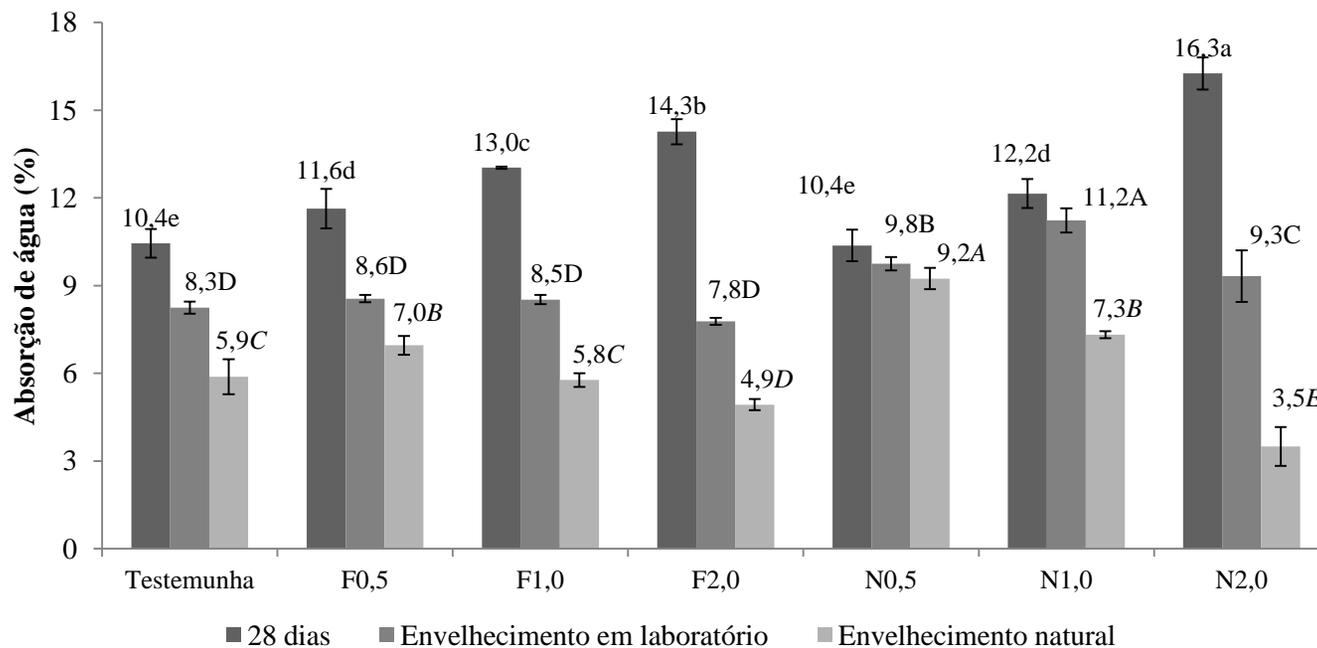
Nas Figuras 15, 16 e 17 estão apresentados os valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, respectivamente.

Figura 15 - Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.



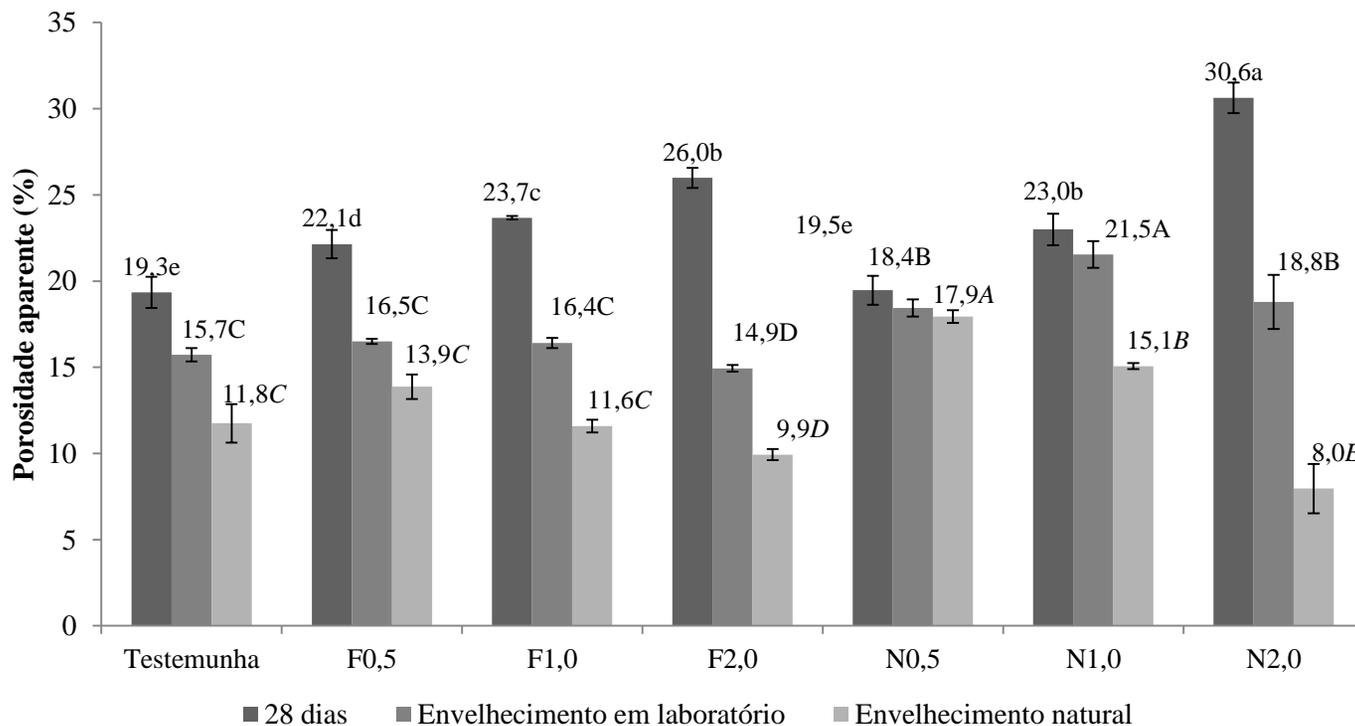
Legenda: Valores seguidos de mesma letra, minúscula para após 28 dias, maiúscula para com envelhecimento em laboratório e maiúscula em itálico para com envelhecimento natural, não diferem estatisticamente pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

Figura 16 - Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.



Legenda: Valores seguidos de mesma letra, minúscula para após 28 dias, maiúscula para com envelhecimento em laboratório e maiúscula em itálico para com envelhecimento natural, não diferem estatisticamente pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

Figura 17 - Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.



Legenda: Valores seguidos de mesma letra, minúscula para após 28 dias, maiúscula para com envelhecimento em laboratório e maiúscula em itálico para com envelhecimento natural, não diferem estatisticamente pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

De forma geral as formulações com nanofibrilas apresentaram maior densidade aparente (DA) que as demais, após 28 dias de cura. Esse resultado pode ter relação com a otimização no empacotamento das matérias-primas durante a extrusão, sendo que as nanofibrilas podem ter atuado como um plastificante e melhorado a coesão da mistura de fibrocimento (FONSECA et al., 2016). Entretanto, após envelhecimento natural e em laboratório, em geral, as formulações com 0,5% de fibras apresentaram DA superior às com 0,5% de nanofibrilas. Tal fato pode ser explicado pela maior aderência entre as fibras e a matriz cimentícia, possibilitando melhor interação fibra-matriz e conseqüentemente maior densidade. A DA de todas as formulações estudadas foi superior após o envelhecimento natural, seguida pelo envelhecimento climatizado e por fim após 28 dias de cura. Os compósitos apresentaram redução da sua DA com o aumento do percentual de fibras utilizadas para reforço após 28 dias de cura. No entanto, após ambas as condições de envelhecimento não foram verificadas diferenças significativas alterando-se o percentual de fibras. Santos et al. (2011) avaliando efeito do envelhecimento natural em telhas de fibrocimento observaram uma tendência de aumento da DA com exposição ao desgaste natural.

Compósitos reforçados com 2,0% de nanofibrilas apresentaram maior absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) em relação aos demais, após 28 dias de cura. No entanto, as formulações com 0,5% e 1,0% de nanofibrilas apresentaram AA e PA inferiores às suas equivalentes com fibras. Esse resultado pode estar relacionado à maior relação água/cimento dos compósitos reforçados com nanofibrilas em relação às outras formulações. A maior quantidade de água utilizada na extrusão dos fibrocimentos reforçados com nanofibrilas pode ter favorecido a hidratação do cimento e a maior produção de produtos hidratados. Como efeito, os poros permeáveis dos compósitos foram preenchidos pelos

produtos de hidratação, reduzindo a porosidade aparente dos compósitos (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015).

Após o envelhecimento natural e em laboratório, de forma geral, os compósitos com nanofibrilas apresentaram AA e PA superiores em relação às demais formulações. Esse efeito pode ser um aspecto negativo que é consequência da hidrofiliabilidade das nanofibrilas celulósicas ou da formação de defeitos na microestrutura dos compósitos com utilização das nanofibrilas como reforço (FONSECA et al., 2016). A maior DA e a menor PA podem estar relacionadas com uma matriz mais compacta e com menos defeitos (TONOLI et al., 2010). As formulações com fibras apresentaram uma redução da AA após ambas as condições de envelhecimento quando comparadas às formulações após 28 dias. Adicionalmente, os compósitos reforçados com fibras apresentaram redução dos valores de AA e PA com o aumento da proporção de fibras de 0,5% para 1,0% após o envelhecimento natural e em laboratório (FIGURAS 16 e 17).

A DA e a PA de todas as formulações com fibras reduziram com ambos os envelhecimentos quando comparadas aos compósitos após 28 dias de cura. Essa redução é atribuída ao preenchimento dos poros da matriz pelos produtos de hidratação do cimento e pelo carbonato de cálcio da carbonatação natural durante o envelhecimento (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015).

Lertwattanaruk e Suntijitto (2015) estudando fibrocimento produzido com pó de coco e fibras de palmeira encontram valores entre 8,75 e 16,47 (%) para a PA, entre 3,88 e 9,66 (%) para a AA, após 28 dias de cura, valores inferiores aos encontrados nesse trabalho. Santos et al. (2015b) estudando o efeito da carbonatação em fibrocimentos extrudados produzidos com fibras de eucalipto encontraram valores entre 14 e 17 para a AA, após 28 dias de cura, os valores encontrados por Santos et al. (2015b) são inferiores aos encontrados para AA das formulações com 2% de reforço utilizadas nesse estudo.

Santos et al. (2011) avaliando efeito do envelhecimento em telhas de fibrocimento reforçadas com 4% de fibras de fique encontraram valores de $1,97 \text{ g/cm}^3$ e $1,89 \text{ g/cm}^3$ para DA e 11,6 % e 13,1 % para AA, para amostras submetidas ao envelhecimento em laboratório e natural, respectivamente. Os valores encontrados para a DA nesse estudo foram inferiores para o envelhecimento em laboratório e superiores para o envelhecimento natural para todas as formulações. Já para a AA, apenas a formulação com 2% de nanofibrilas obteve resultado superior após envelhecimento em laboratório e nenhuma formulação após envelhecimento natural.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores médios para MOR, MOE, LOP e tenacidade dos compósitos.

Tabela 7 - Valores médios das propriedades mecânicas dos compósitos.

(Continua)

Condição	LOP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	Tenacidade (kJ/m ²)	Relação MOR/LOP
T	7,8 ^(0,2) c	7,9 ^(0,3) c	6,8 ^(0,5) a	0,07 ^(0,01) e	1,01 ^(0,02) a
0,5F	8,0 ^(0,7) c	8,3 ^(1,0) c	6,0 ^(0,6) b	0,11 ^(0,01) d	1,02 ^(0,03) a
1,0F	8,0 ^(0,2) c	8,0 ^(0,5) c	6,0 ^(0,3) b	0,11 ^(0,02) d	1,00 ^(0,01) a
2,0F	9,3 ^(0,3) b	9,4 ^(0,3) b	6,0 ^(0,5) b	0,14 ^(0,02) c	1,03 ^(0,05) a
0,5N	9,0 ^(1,1) c	9,1 ^(1,1) b	5,7 ^(0,2) c	0,17 ^(0,04) b	1,01 ^(0,02) a
1,0N	9,1 ^(1,2) b	9,2 ^(1,3) a	5,2 ^(0,5) c	0,17 ^(0,02) b	1,01 ^(0,02) a
2,0N	10,0 ^(0,4) a	10,4 ^(0,5) a	5,0 ^(0,4) c	0,21 ^(0,02) a	1,02 ^(0,01) a

Tabela 7 - Valores médios das propriedades mecânicas dos compósitos.

Condição	(Conclusão)				
	LOP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	Tenacidade (kJ/m ²)	Relação MOR/LOP
T	7,0 ^(0,4) c	7,0 ^(0,5) c	2,7 ^(0,5) b	0,10 ^(0,01) c	1,00 ^(0,01) a
0,5F	8,4 ^(0,4) b	8,4 ^(0,5) b	4,5 ^(0,3) a	0,12 ^(0,01) c	1,01 ^(0,03) a
1,0F	8,1 ^(0,9) b	8,3 ^(0,5) b	4,6 ^(0,4) a	0,11 ^(0,02) c	1,03 ^(0,01) a
2,0F	9,6 ^(0,1) d	9,9 ^(0,6) a	4,9 ^(0,6) a	0,18 ^(0,01) b	1,03 ^(0,01) a
0,5N	5,2 ^(0,2) d	5,3 ^(0,2) d	3,9 ^(0,8) a	0,06 ^(0,01) d	1,01 ^(0,02) a
1,0N	8,3 ^(0,1) b	8,3 ^(0,9) b	4,2 ^(0,6) a	0,13 ^(0,03) c	1,00 ^(0,01) a
2,0N	10,3 ^(0,8) a	10,3 ^(0,8) a	4,4 ^(0,4) a	0,26 ^(0,03) a	1,00 ^(0,00) a
T	8,2 ^(0,6) a	8,3 ^(0,7) a	5,6 ^(0,6) a	0,13 ^(0,1) c	1,01 ^(0,02) a
0,5F	7,7 ^(0,8) b	7,9 ^(0,2) b	4,3 ^(0,5) c	0,13 ^(0,1) b	1,03 ^(0,02) a
1,0F	9,0 ^(0,9) a	9,3 ^(0,1) a	5,7 ^(0,4) a	0,15 ^(0,1) b	1,04 ^(0,03) a
2,0F	8,4 ^(0,4) a	8,4 ^(0,4) a	4,7 ^(0,4) b	0,14 ^(0,3) b	1,00 ^(0,00) a
0,5N	7,0 ^(0,2) b	7,1 ^(0,3) c	5,1 ^(0,6) b	0,09 ^(0,1) d	1,01 ^(0,01) a
1,0N	7,9 ^(0,5) b	8,0 ^(0,6) b	4,7 ^(0,3) b	0,11 ^(0,1) c	1,01 ^(0,01) a
2,0N	8,5 ^(0,4) a	8,8 ^(0,5) a	3,5 ^(0,2) d	0,17 ^(0,2) a	1,04 ^(0,02) a

T= testemunha; EN= Envelhecimento natural; EL= Envelhecimento em laboratório; MOR=módulo de ruptura; LOP=limite de proporcionalidade; e MOE=módulo de elasticidade estático. Valores dentro dos parênteses correspondem ao desvio-padrão. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

De forma geral, as formulações reforçadas com 2% de fibras e todas com nanofibrilas apresentaram LOP, MOR e tenacidades superiores à testemunha após 28 dias de cura e após envelhecimento natural, exceto a com 0,5% de nanofibrilas. Ardanuy et al. (2012) verificaram aumento na resistência à flexão e módulo de flexão em compósitos cimentícios reforçados com nanofibrilas de sisal quando comparados à formulação sem reforço, após 28 dias de cura. Com relação às formulações submetidas ao envelhecimento em laboratório, não ocorreu variação estatística dos valores médios de LOP e MOR

entre a formulação testemunha e aquelas com 2% de reforço (tanto de fibras quanto de nanofibrilas) e 1% de fibras.

Após 28 dias de cura as formulações com nanofibrilas apresentaram valores médios de MOR, LOP e tenacidade superiores às suas equivalentes com fibras. Correia, Santos e Savastano Junior (2015) verificaram que fibrocimentos extrudados reforçados com nanofibrilas produzidas a partir de organossolve de bambu apresentaram menor MOR que os reforçados somente com fibras, após 28 dias de cura. Esses resultados podem estar relacionados a uma maior resistência à ruptura das nanofibrilas de juta quando comparadas às nanofibrilas organossolve de bambu após a cura do compósito. Claramunt et al. (2011) observaram que compósitos cimentícios produzidos com nanofibrilas de sisal apresentaram maior resistência mecânica em comparação aos compósitos reforçados com fibras de sisal após 28 dias de cura.

O MOE de todas as formulações após 28 dias de cura e após o envelhecimento em laboratório foi inferior à formulação testemunha (TABELA 7). Esses resultados corroboram com os resultados encontrados para a porosidade aparente dos compósitos. Todas as formulações apresentaram PA superior à testemunha, o que pode ter resultado na redução do módulo de elasticidade devido à maior quantidade de espaços vazios. Adicionalmente, após 28 dias de cura, aumentando-se a porcentagem do conteúdo de reforço utilizado não ocorreu alteração do MOE. Entretanto, comparando as formulações com nanofibrilas e fibras, as com nanofibrilas apresentaram MOE menor após a cura.

Após o envelhecimento natural não foi observada diferença significativa entre o MOE das formulações com reforço. Esse resultado pode indicar que a alteração da porcentagem de reforço e do tipo (fibra ou nanofibrila) não foi o suficiente para alterar o MOE após o envelhecimento natural. Entretanto, o MOE de todos os compósitos cimentícios em que foi utilizado reforço foi superior à formulação testemunha (sem reforço).

Segundo Tonoli et al. (2013), maiores valores de LOP são uma evidência da melhoria da aderência fibra-matriz. Os compósitos com 2% de reforço tanto de nanofibrila quanto de fibras apresentaram valores de LOP superiores às formulações restantes, após envelhecimento natural. Adicionalmente, as formulações com 2,0% de nanofibrilas obtiveram valores médios de tenacidade superiores aos verificados para os outros compósitos, após exposto às intempéries. Esses resultados demonstram que as nanofibrilas apresentam absorção de energia superior às fibras quando submetidas a uma carga ou tensão. Esses resultados podem estar relacionados com o fato de as nanofibrilas possuírem maior área superficial que as fibras. Maiores valores de tenacidade indicam que as nanofibrilas contribuem mais para retardar o início da propagação das trincas (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015). O arrancamento das nanofibrilas é o principal responsável pelo mecanismo de tenacificação e absorção de energia pelo compósito (FONSECA et al., 2016).

De forma geral, ocorreu uma redução das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com nanofibrilas após o envelhecimento natural quando comparados aos valores apresentados após 28 dias de cura. Essa redução pode ser atribuída à petrificação ou mineralização das nanofibrilas, devido aos produtos de hidratação do cimento migrarem para as suas regiões mais porosas. O fato de as nanofibrilas estarem em nanoescala e possuírem grande área superficial pode ter acelerado a sua mineralização (TONOLI et al., 2012). Adicionalmente, a elevada área superficial das nanofibrilas resulta em maior capacidade de absorção de água, proporcionando a maior absorção de água dos compósitos (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015). Durante o envelhecimento natural, o material ficou exposto à água da chuva e conseqüentemente pode ter ocorrido a absorção da mesma, resultando na sua variação dimensional e com isso menor aderência com a matriz.

Não foi verificado efeito significativo da variação do reforço e do envelhecimento sobre a relação MOR/LOP (TABELA 7), fato que pode estar associado à boa interação fibra-matriz, resultando na quebra das fibras sem que ocorra o deslizamento das mesmas (MENDES, 2014).

Fonseca et al. (2016) analisando o efeito da adição de diferentes porcentagens de nanofibrilas de eucalipto nas propriedades físico-mecânicas de fibrocimentos após 28 dias de cura encontrou valores entre 7,2 e 8,7 MPa para o LOP, entre 8,8 e 9,2 MPa para o MOR, entre 13,7 e 17,5 para o MOE e entre 0,10 a 0,35 kJ/m² para a tenacidade. Os valores encontrados nesse trabalho para o LOP e MOR dos fibrocimentos reforçados com nanofibrilas de juta são superiores aos encontrados por Fonseca et al. (2016) utilizando a mesma porcentagem de reforço. Esses resultados demonstram que as nanofibras de juta apresentam comportamento mecânico superior às nanofibrilas de eucalipto quando utilizadas como reforço em matrizes cimentícias.

Santos et al. (2015b) estudando o efeito da carbonatação em fibrocimento extrudado produzido com fibras de eucalipto encontraram valores entre 14 e 19 MPa para o MOR. Mendes et al. (2015) analisaram o efeito da modificação química por silanos em polpa celulósica de eucalipto nas propriedades físicas e mecânicas de fibrocimentos produzidos por extrusão, e encontraram valores de 6,4 a 8,3 MPa para o MOR, 3,0 a 5,1 GPa para o MOE, 6,2 a 8,2 MPa para o LOP, e 0,3 a 0,4 kJ/m² para a tenacidade, após 28 dias de cura. Já Teixeira (2015) estudando a utilização de resíduos sucos-alcooleiro na fabricação de fibrocimento extrudado encontrou valores de 9,0 a 11,7 MPa para o MOR e entre 0,3 e 0,7 kJ/m² para a tenacidade, após 28 dias de cura.

A variação do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural está apresentada nas Figuras 18 e 19 para fibras e nanofibras, respectivamente.

Figura 18 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.

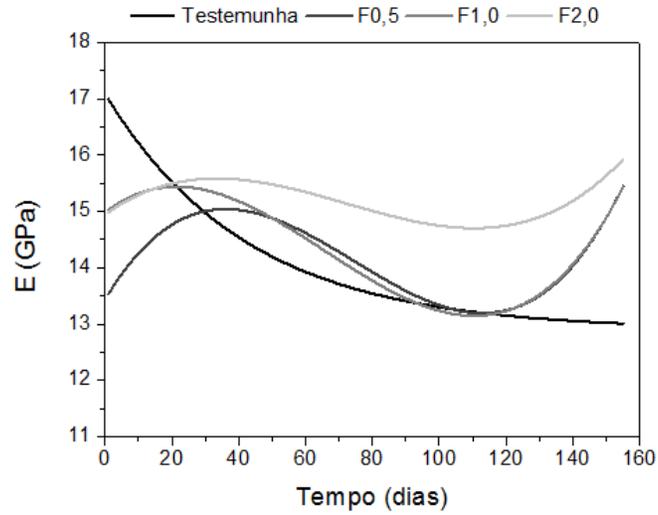
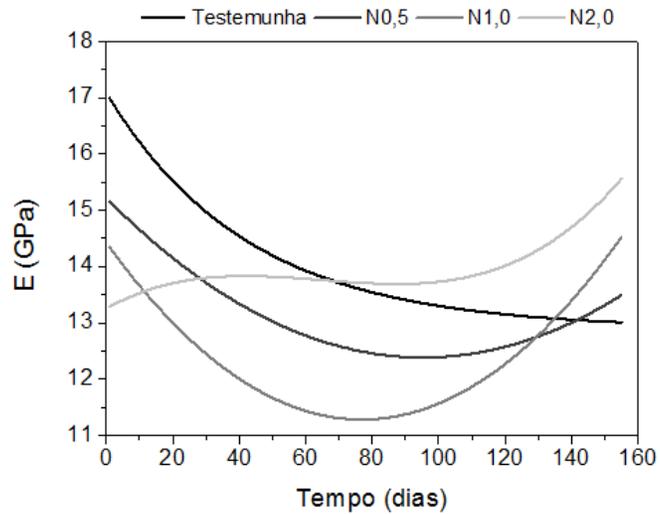


Figura 19 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.



O comportamento mecânico da matriz cimentícia pode ser estudado pelo módulo de elasticidade dinâmico. A utilização de uma técnica não destrutiva de análise das frequências naturais de vibração flexural possibilitou identificar as variações de rigidez dos compósitos cimentícios em função do tempo de envelhecimento. Adicionalmente, esta técnica também foi efetiva na identificação do efeito da inclusão das fibras e das nanofibrilas na rigidez dos compósitos.

Os resultados encontrados para o módulo de elasticidade dinâmico (E) são superiores aos verificados para o módulo de elasticidade estático (MOE). De acordo com Leonhardt (2008) na propagação das ondas, o nível de tensão produzido é pequeno e não se desenvolve em todo o corpo, de modo que a deformação é pequena, o que difere do módulo de elasticidade estático, que mensura a deformação real provocada pela tensão aplicada no concreto. Devido a isso, o módulo de elasticidade dinâmico é maior que o módulo de elasticidade estático.

Os corpos de prova expostos ao envelhecimento natural não apresentaram nenhum sinal visível de deterioração. Os valores dos módulos de elasticidade apresentados na Figura 18 indicam que inicialmente a rigidez dos compósitos reforçados com fibras, aumentou e dos compósitos reforçados com nanofibrilas reduziu (FIGURA 19). A partir de, aproximadamente, 70 dias de envelhecimento todas as formulações apresentaram uma tendência de crescimento do E, exceto a formulação testemunha que apresenta uma tendência de decréscimo.

A variação do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos compósitos submetidos ao envelhecimento em laboratório está apresentada nas Figuras 20 e 21 para fibras e nanofibrilas, respectivamente.

Figura 20 – Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.

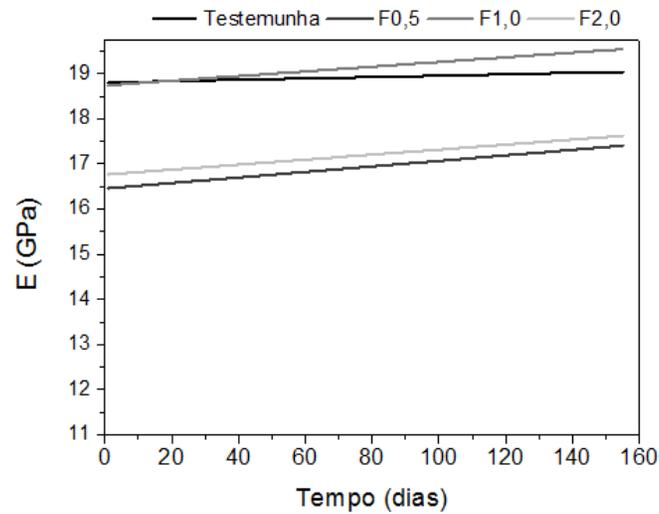
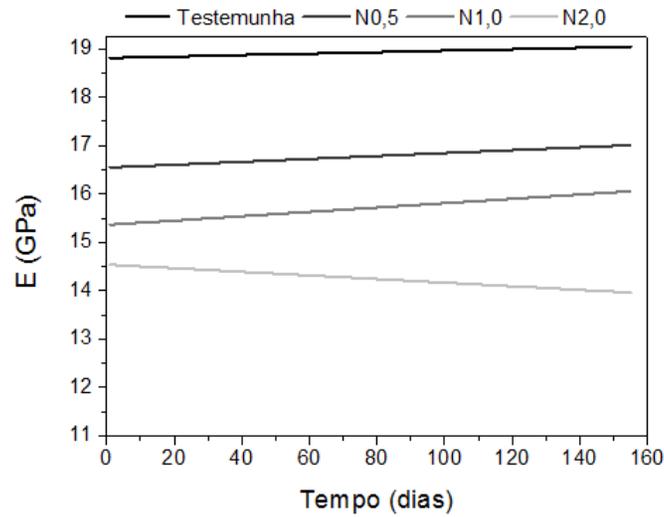


Figura 21 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.



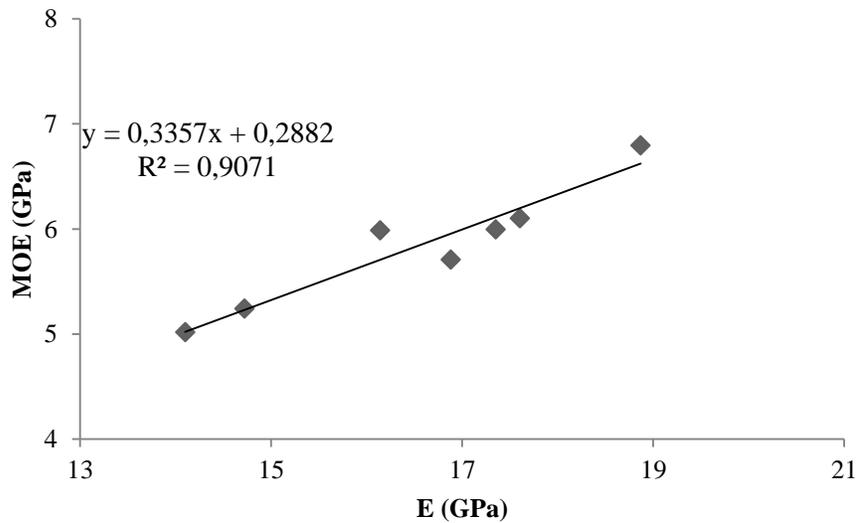
De forma geral, todas as formulações que foram submetidas ao envelhecimento em laboratório (FIGURAS 20 e 21) apresentaram menor variação do E quando submetidas ao envelhecimento natural (FIGURAS 18 e 19). Os compósitos cimentícios produzidos com 1,0% de fibras foram os que apresentaram maiores valores médios para o E e mais próximos da formulação testemunha nessa condição de envelhecimento (FIGURA 20). Ao contrário do esperado as formulações com 1,0% de fibras apresentaram E superior às formulações com 2,0% de fibras.

A Figura 21 mostra que apenas as formulações com 2,0% de nanofibrilas apresentaram uma tendência de redução do E com o tempo, após envelhecimento em laboratório. Adicionalmente, é verificado que ocorre redução do E com aumento do conteúdo de nanofibrilas utilizadas como reforço. Esses resultados estão de acordo com os observados para o MOE dos compósitos com nanofibrilas (TABELA 7).

Fonseca et al. (2016) estudando o efeito da adição de diferentes conteúdos de nanofibrilas de eucalipto nas propriedades físico-mecânicas de fibrocimentos envelhecidos naturalmente e em ambiente climatizado por meio da avaliação por vibração em frequências naturais observaram valores de rigidez maiores em fibrocimentos extrudados com 1,0% de nanofibrilas quando comparados aos com 0,5% de nanofibrilas após o envelhecimento natural e o oposto quando submetidos ao envelhecimento em laboratório. Já Almeida (2012) analisando o módulo de elasticidade estático e dinâmico do concreto de cimento portland através de ensaios frequência ressonante observou o aumento do módulo de elasticidade dinâmico com a idade do concreto. Os mesmos autores observaram também que quanto maiores as idades dos concretos, maiores são os seus módulos de elasticidade dinâmico e estático, e menores são as diferenças percentuais entre esses módulos e que o aumento do fator água/cimento, diminui os módulos de elasticidade dinâmico e estático.

Na Figura 22 está apresentada a correlação entre o módulo de elasticidade estático (MOE) e o módulo de elasticidade dinâmico (E) para as formulações após 28 dias de cura.

Figura 22 - Correlação entre o módulo de elasticidade estático (MOE) e dinâmico (E) das formulações após 28 dias de cura.



Os compósitos cimentícios analisados após 28 dias de cura apresentaram alta correlação do módulo de elasticidade estático com o dinâmico, sendo R^2 de 0,907. A tendência de correlação foi linear. Esses resultados demonstram a eficiência dessa técnica para análise do E. Adicionalmente, por ser uma análise não destrutiva do material apresenta vantagens como maior facilidade, rapidez e possibilidade de ser aplicada no material em uso.

A variação do módulo cisalhamento (G) dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural está apresentada nas Figuras 23 e 24 para fibras e nanofibrilas, respectivamente.

Figura 23 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.

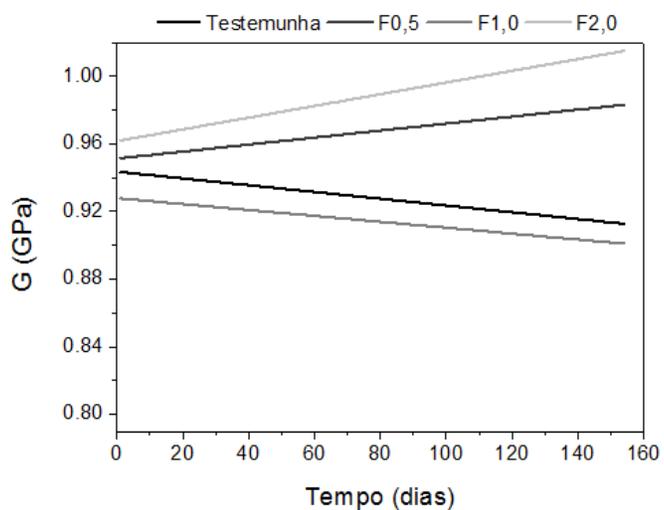
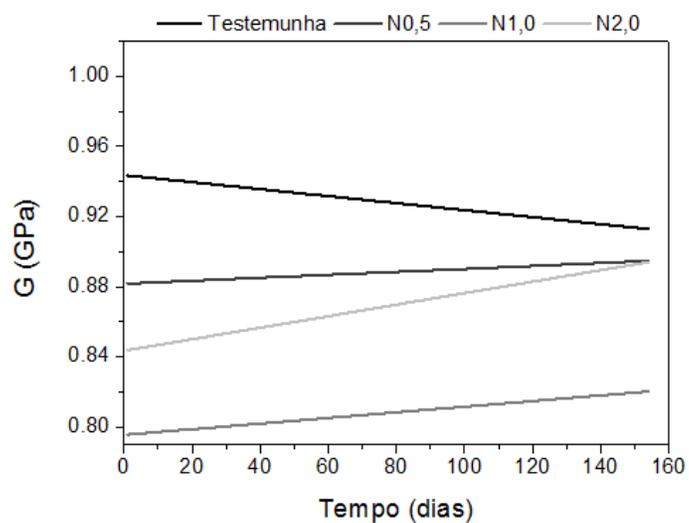


Figura 24 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.



As formulações testemunha e com 1,0% de fibras apresentaram tendência de redução do G quando submetidas ao envelhecimento natural (FIGURA 23) e todas com nanofibrilas uma tendência de aumento do G (FIGURA 24). Adicionalmente, é verificado que as formulações com fibras apresentaram valores médios para o G superiores às formulações com nanofibrilas.

A variação do módulo cisalhamento (G) dos compósitos submetidos ao envelhecimento em laboratório está apresentada nas Figuras 25 e 26 para fibras e nanofibras, respectivamente.

Figura 25 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.

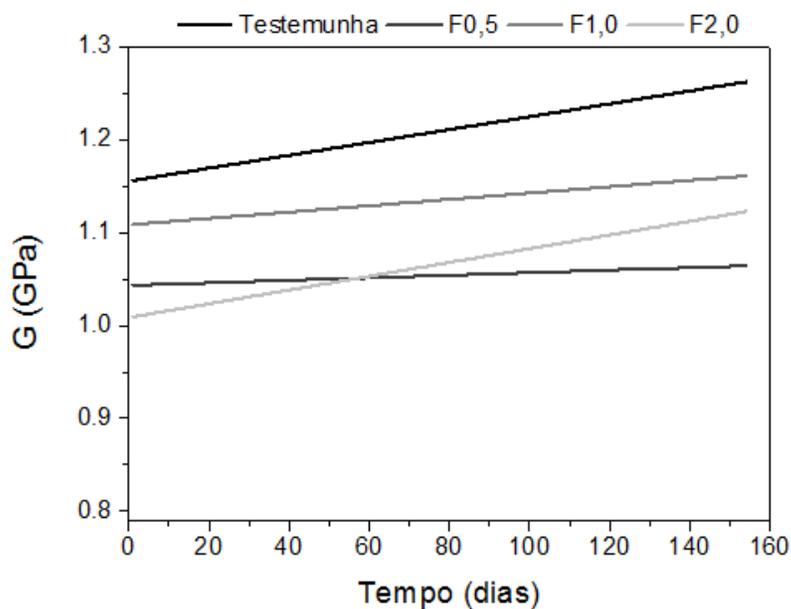
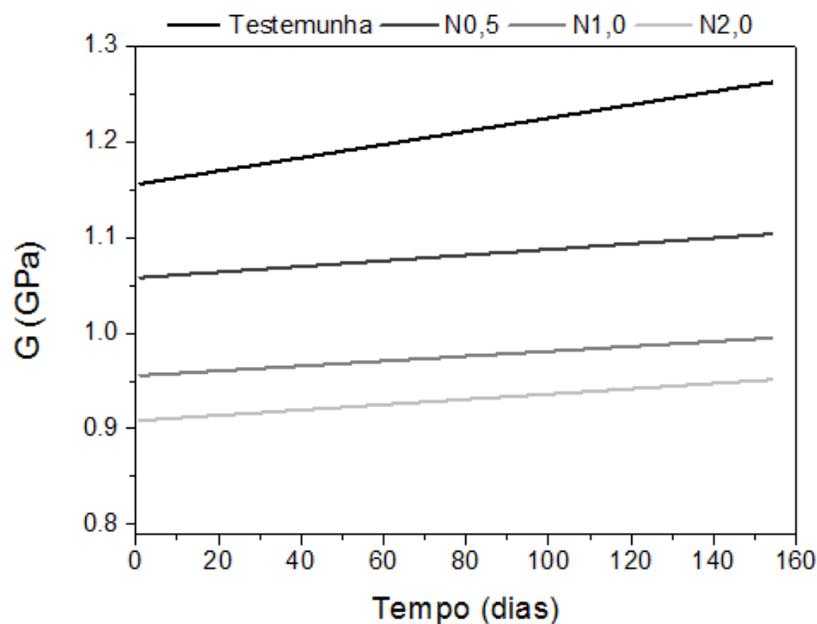


Figura 26 - Evolução do módulo de cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de nanofibrilas como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.



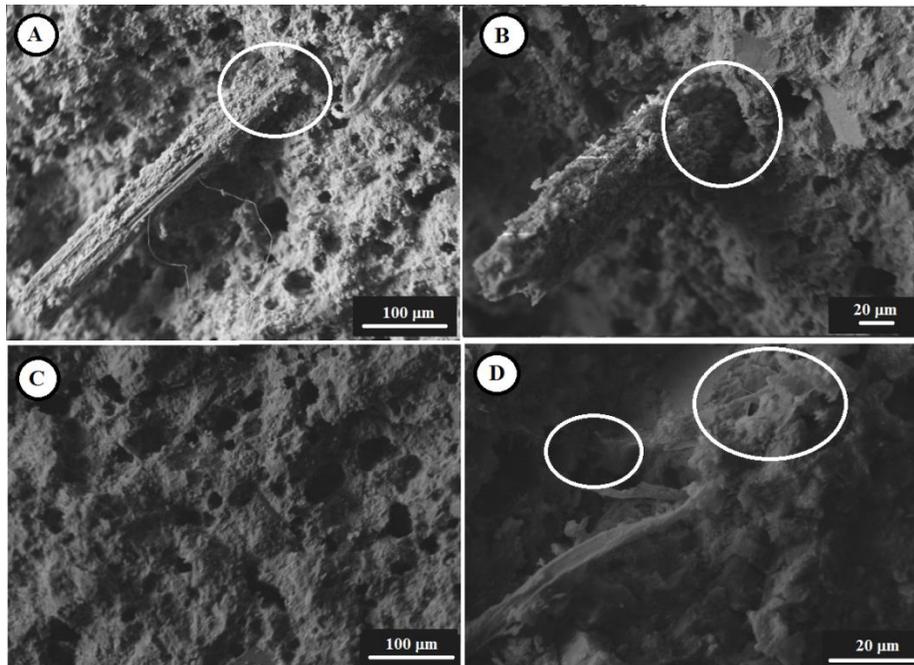
De forma geral, todos os compósitos cimentícios apresentaram tendência de aumento do G quando submetidas ao envelhecimento laboratório (FIGURA 25 e 26). Além disso, é verificado que todas as formulações apresentaram valores médios para o G inferiores à formulação testemunha. Esses resultados indicam que a porcentagem de reforço adicionado nos fibrocimentos não foi suficiente para aumentar o valor de G, e ao contrário do esperado obteve-se uma tendência de redução do G com o aumento do conteúdo de reforço de nanofibrilas.

As propriedades físico-mecânicas dos compósitos cimentícios estão diretamente relacionadas com a adesão da fibra na matriz. Micrografias obtidas no MEV possibilitam verificar a interface reforço-matriz e o comportamento do

material na ruptura após 28 dias de cura, envelhecimento natural e envelhecimento em laboratório.

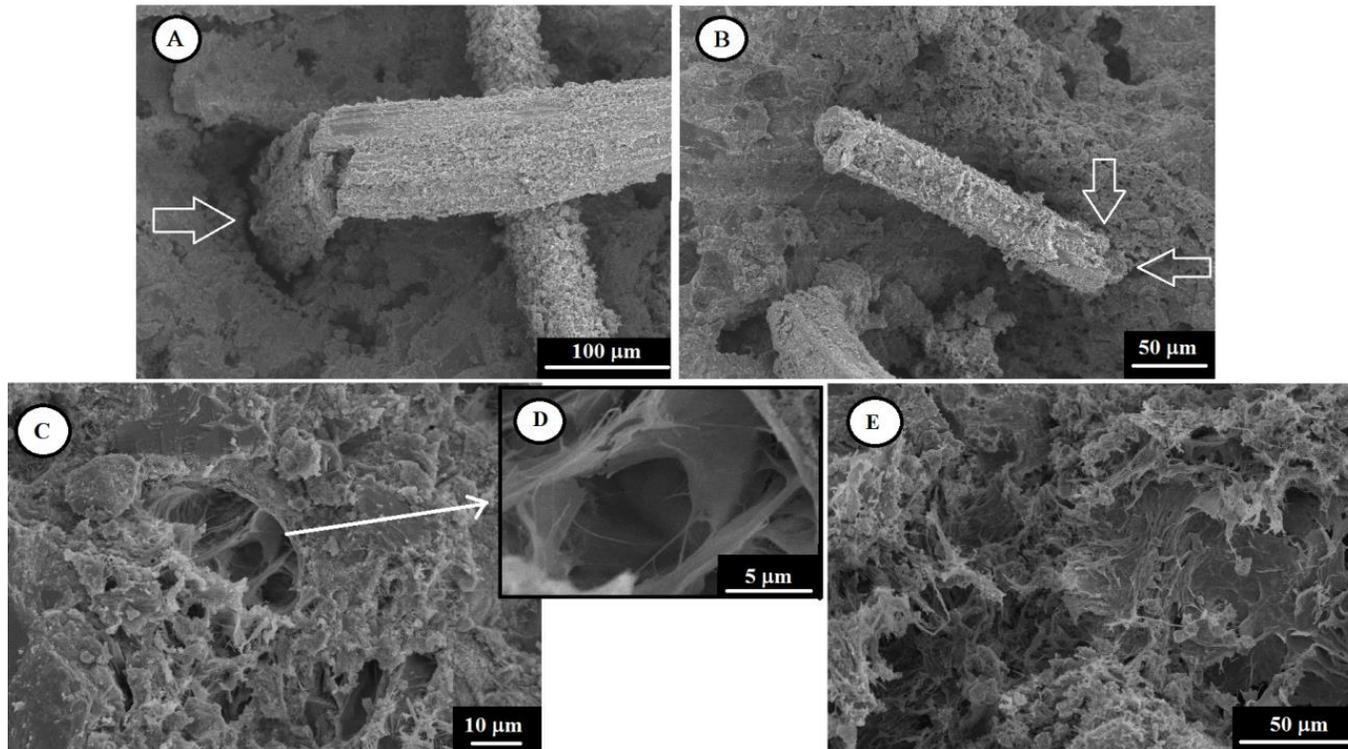
Os valores médios inferiores do MOR (TABELA 7), após 28 dias de cura, verificados para as formulações com fibras quando comparadas com as com nanofibras podem estar relacionados com perda de aderência das fibras com a matriz (FIGURA 27 a-b). Esse fato pode ter ocorrido devido à maior variação dimensional das fibras. Essa alteração na dimensão das fibras submete a zona de transição fibra/matriz a tensões, ocasionando colapso na região fraca (SOTO, 2010). As formulações com nanofibras (FIGURA 27 c-d) apresentaram maior aderência do reforço com a matriz.

Figura 27 - MEV da superfície de fratura demonstrando a aderência entre as fibras e a matriz cimentícia dos compósitos após 28 dias de cura, reforçados com: a) 0,5% de fibras; b) 2,0% de fibras; c) 0,5% de nanofibras; d) 2,0% de nanofibras.



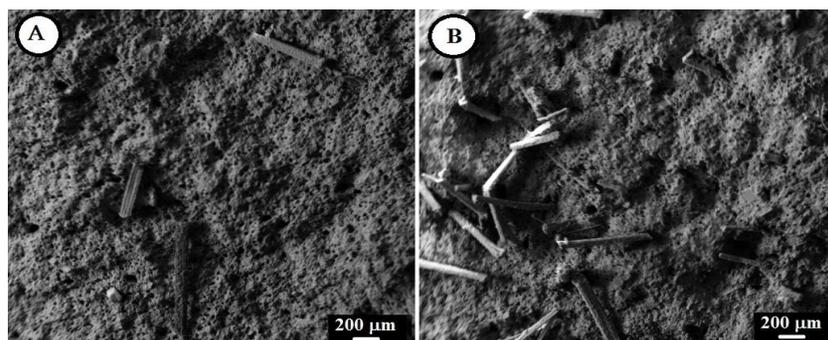
A Figura 28 apresenta as consequências das intempéries nos compósitos cimentícios expostos ao envelhecimento natural (FIGURA 28a-c) e em laboratório (FIGURA 28b-d). A aderência das fibras na interface fibras-matriz dos fibrocimentos exposto a intempéries (FIGURA 28a) foi menor que a dos expostos ao envelhecimento em laboratório (FIGURA 28b). Segundo Santos et al. (2011) e Savastano Junior, Warden e Coutts (2005) os danos na interface ocorrem devido aos ciclos de umedecimento e secagem que resultam em variação do volume das fibras. As formulações com nanofibrilas (FIGURA 28c-e) apresentaram maior aderência na interface fibras-matriz que as com fibras (FIGURA 28a-b) após ambos os envelhecimentos. A elevada área superficial das nanofibrilas pode ter possibilitado maior contato do reforço com a matriz cimentícia, possibilitando maior aderência.

Figura 28 - MEV da superfície de fratura dos compósitos com 2,0% de fibras após envelhecimento a) natural e b) em laboratório; e com 2,0% de nanofibrilas após envelhecimento c) natural; d) natural, destaque para interface nanofibrilas e e) em laboratório.



Os compósitos cimentícios reforçados com 0,5% de fibras (FIGURA 29a) e os com 2,0% de fibras (FIGURA 29b), após 28 dias de cura, apresentaram nas superfícies de fratura similaridade, verificando que as fibras foram rompidas e não arrancadas da matriz em sua grande maioria. Segundo Correia, Santos e Savastano Junior (2015) quando, após a ruptura dos compósitos, as fibras são predominantemente arrancadas da matriz, o compósito cimentício possui um comportamento com maior tenacidade e quando a maioria das fibras é rompida o compósito tem um comportamento frágil.

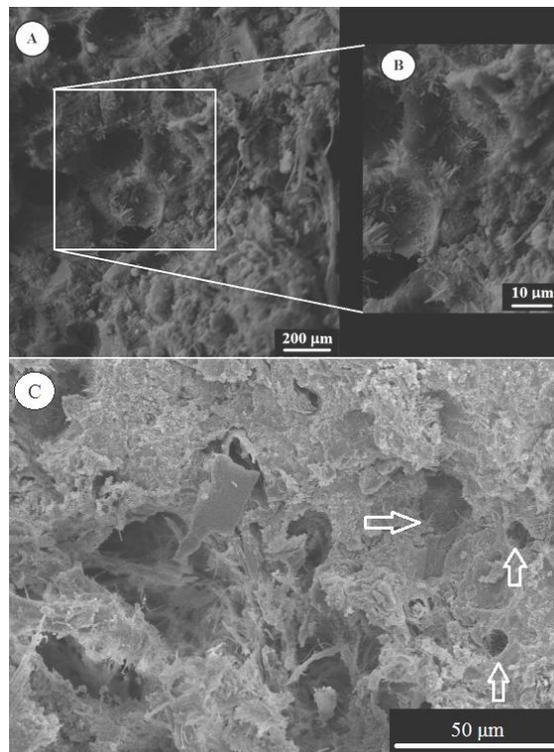
Figura 29 - MEV da superfície de fratura demonstrando o rompimento das fibras dos compósitos após 28 dias de cura, reforçados com: a) 0,5% de fibras; b) 2,0% de fibras.



A Figura 30 (a-b) mostra uma grande quantidade de agulhas em torno das nanofibrilas, após 28 dias de cura. Essas estruturas são provavelmente os monosulfoaluminatos, 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. Porém, após os compósitos serem submetidos ao envelhecimento natural (FIGURA 30c), foi observada redução significativa das agulhas de etringita, o que pode estar relacionado 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, 2013), o que aumenta a

adesão entre as fibras e matriz, resultando em uma estrutura mais compacta e obtendo, assim, maior densidade do compósito (FIGURA 15) e diminuição da porosidade (FIGURA 17). Segundo Tonoli et al. (2016) a redução das fases hidratadas é resultado da carbonatação natural que ocorre durante o envelhecimento dos compósitos. Esses resultados estão de acordo com os verificados para as propriedades físicas dos compósitos cimentícios. Mendes (2014) ao avaliar o desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos também observou grande quantidade de etringita em torno das fibras de celulose após 28 dias de cura.

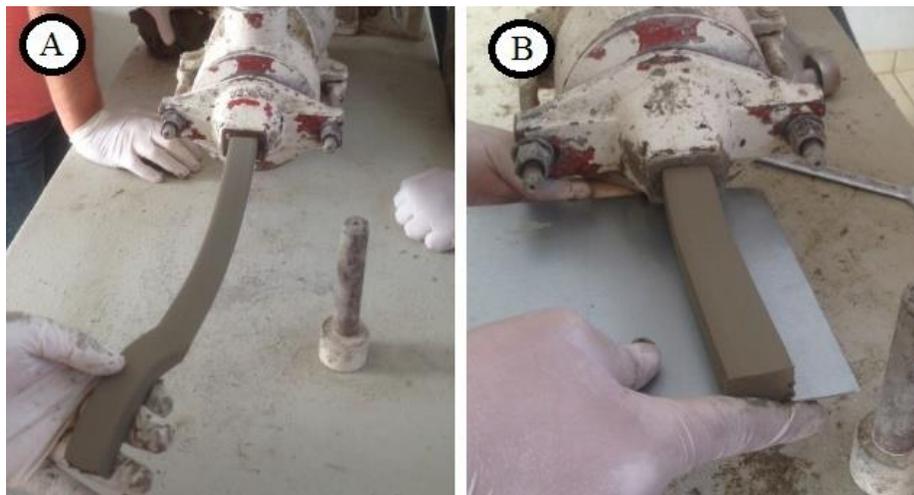
Figura 30 - MEV da superfície de fratura demonstrando presença de etringita nos compósitos após 28 dias de cura, reforçados com 2% de nanofibrilas: a) após 28 dias de cura (600x); b) após 28 dias de cura (1000x); c) após envelhecimento natural (500x).



4.3 Efeito da utilização de híbridos fibras-nanofibrilas de juta nas propriedades físico-químicas e na durabilidade de fibrocimentos extrudados

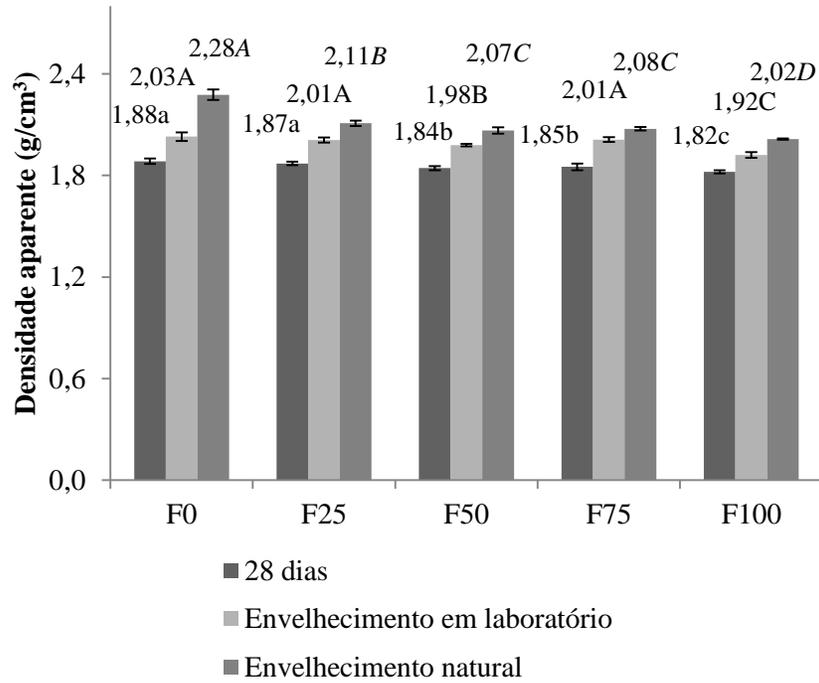
A porcentagem de reforço utilizado influenciou na mistura durante o processo de extrusão. A formulação em que foi utilizado como reforço um híbrido com 1,5% de nanofibrila e 0,5% de fibras apresentou uma mistura mais homogênea que as outras formulações estudadas (FIGURA 31). Esse fato facilitou a extrusão desse compósito resultando em maior rendimento de corpos de prova.

Figura 31 - Mistura com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras: a) extrusão; b) retirada dos corpos de prova.



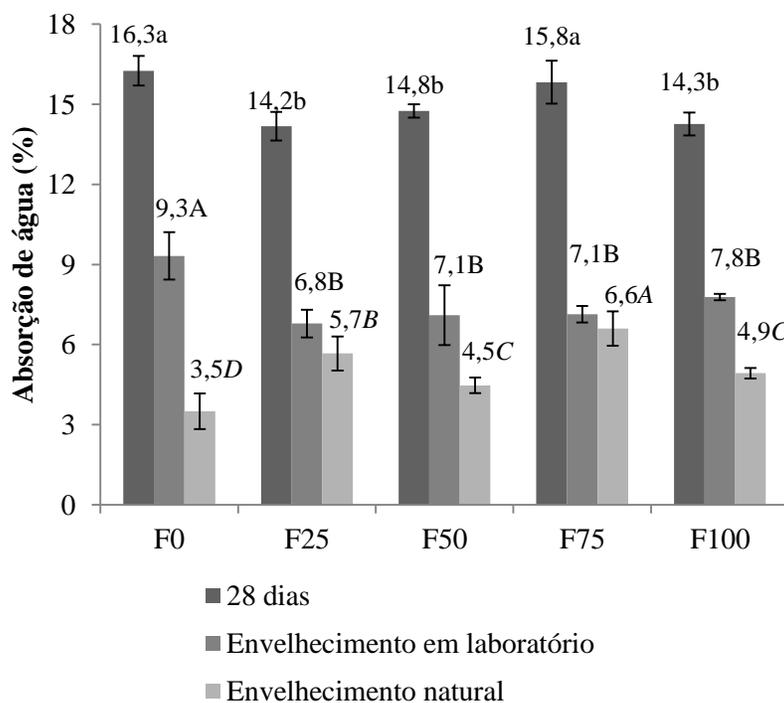
Nas Figuras 32 a 34 estão apresentados os valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, respectivamente.

Figura 32 - Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.



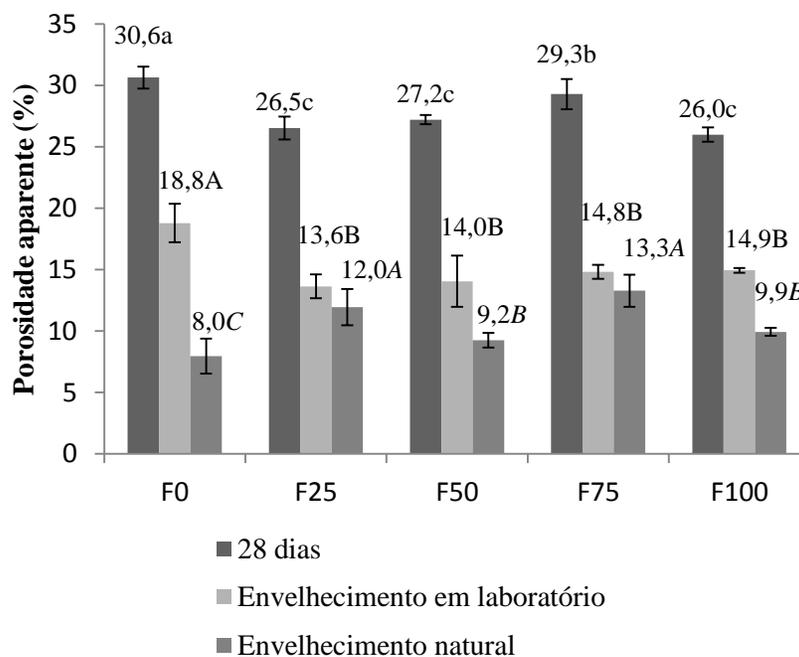
Legenda: Valores seguidos de mesma letra, minúscula para após 28 dias, maiúscula para com envelhecimento em laboratório e maiúscula em itálico para com envelhecimento natural, não diferem estatisticamente pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

Figura 33 - Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.



Legenda: Valores seguidos de mesma letra, minúscula para após 28 dias, maiúscula para com envelhecimento em laboratório e maiúscula em *itálico* para com envelhecimento natural, não diferem estatisticamente pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

Figura 34 - Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas após 28 dias de cura, 150 dias de envelhecimento natural e 150 dias de envelhecimento em laboratório.



Legenda: Valores seguidos de mesma letra, minúscula para após 28 dias, maiúscula para com envelhecimento em laboratório e maiúscula em itálico para com envelhecimento natural, não diferem estatisticamente pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

Após 28 dias de cura as formulações com maior conteúdo de nanofibrilas apresentaram valores médios de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente maiores que as demais formulações (TABELA 8). Em geral, os compósitos cimentícios com 2% de nanofibrilas (F0) e com híbridos 1,5% de nanofibrilas-0,5% de fibras (F25) apresentaram maiores valores de DA (FIGURA 32). Tal fato pode ser explicado pela maior área superficial das nanofibrilas que possibilitam melhor interação nanofibrila-matriz e consequentemente maior densidade. Segundo Fonseca et al. (2016) maiores

valores de DA podem ser justificados também pela otimização no empacotamento das matérias-primas durante a extrusão, devido ao conteúdo de nanofibrilas atuarem como um plastificante e melhorar a coesão da mistura. Adicionalmente, após a cura não ocorreu variação significativa da DA reduzindo de 1,0% (F50) para 0,5% (F75) a quantidade de nanofibrilas utilizadas nos híbridos. Entretanto, essa redução do conteúdo de nanofibrilas para essas formulações resultou no aumento da AA (FIGURA 33) e PA (FIGURAS 34).

Na Figura 32 é verificado aumento da densidade aparente dos compósitos cimentícios após envelhecimento natural. Esse comportamento pode ser resultado da reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento e da carbonatação natural que ocorre devido à exposição a intempéries (ALMEIDA et al., 2013; PIZZOL, 2013). Almeida et al. (2013), ao estudar fibrocimentos reforçados com celulose de eucalipto observaram essa mesma tendência de redução da DA com o envelhecimento. Esses mesmos autores encontraram valores para DA aos 28 dias e após um ano de exposição de aproximadamente 1,55 e 1,70 g/cm³, respectivamente.

Comparando os resultados aos 28 dias de cura e após o envelhecimento natural, foi observada, em todos os compósitos cimentícios redução da absorção de água (FIGURA 33) e da porosidade aparente (FIGURA 34). Esse fato pode estar relacionado ao preenchimento das fissuras das fases iniciais pelos produtos de hidratação do cimento. Acredita-se que os produtos de hidratação do cimento foram depositados/reprecipitados principalmente na interface reforço-matriz (FARRAPO, 2015; HANNANT; HUGHES, 1986; TONOLI et al., 2010). A tendência da hidratação do cimento é reduzir os espaços vazios ao redor do reforço, conseqüentemente, diminuir a absorção de água e a porosidade aparente. Adicionalmente, o preenchimento desses espaços vazios ou poros com produtos de hidratação do cimento resulta no aumento da densidade aparente (FARRAPO, 2015; FENGEL; WEGENER, 1984; MOHR; BIERNACKI;

KURTIS, 2007; MOHR; NANKO; KURTIS, 2005; TONOLI et al., 2010). O mesmo comportamento de redução da AA e PA e aumento da DA foi verificado comparando as formulações submetidas ao envelhecimento em laboratório com as submetidas ao envelhecimento natural. Fato que pode ser justificado pelo fato de no laboratório os compósitos não estarem sujeitos à ação da água de chuva, que pode provocar a hidratação do cimento.

Brasileiro, Vieira e Barreto (2013) ao estudar o uso de fibra de coco na produção de compósitos cimentícios e a influência da adição de areia nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos encontraram valores de DA entre 0,99 a 2,00 g/cm³, AA entre 12 a 37% e de PA entre 23 a 37%, após a cura. Os valores encontrados nesse trabalho estão próximos da faixa de valores obtidos por esses autores.

Correia, Santos e Savastano Junior (2015) estudando o efeito da carbonatação acelerada em fibrocimentos reforçados com híbridos de polpa e nanofibrilas de eucalipto encontraram valores de 1,5 g/cm³, e 1,4 g/cm³ para DA, 24,3% e 25,1% para AA e 36% e 36% para PA das formulações com híbrido 8% polpa-1% nanofibrilas e com 9% de polpa, respectivamente. Já Fonseca et al. (2016) analisando o efeito da adição de diferentes porcentagens de nanofibrilas de eucalipto nas propriedades físico-mecânicas de fibrocimentos após 28 dias de cura encontraram valores de 1,91 g/cm³ e 1,85 g/cm³ para DA, 6,0% e 12,1% para AA e 11,5% e 22,4% para PA das formulações com 0,5% de nanofibrilas e 1,0% de nanofibrilas, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os encontrados nesse trabalho, no qual, de forma geral, foram observados maiores valores para DA, AA e PA para as formulações com nanofibrilas.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores médios para MOR, MOE, LOP e tenacidade dos compósitos.

Tabela 8 - Valores médios das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com híbridos fibras-nanofibrilas de juta.

Condição	LOP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (GPa)	Tenacidade (kJ/m ²)	Relação MOR/LOP
F0	10,0 ^(0,4) b	10,4 ^(0,5) b	5,2 ^(0,4) b	0,21 ^(0,2) a	1,02 ^(0,01) a
F25	10,7 ^(0,1) a	11,0 ^(0,6) a	5,6 ^(0,1) a	0,21 ^(0,2) a	1,03 ^(0,10) a
F50	10,0 ^(0,4) b	10,0 ^(0,4) b	4,7 ^(0,4) b	0,18 ^(0,1) b	1,00 ^(0,00) a
F75	9,1 ^(0,3) c	9,1 ^(0,3) c	4,3 ^(0,2) c	0,14 ^(0,1) c	1,00 ^(0,00) a
F100	9,3 ^(0,3) c	9,4 ^(0,3) c	6,0 ^(0,5) a	0,14 ^(0,2) c	1,01 ^(0,05) a
F0	10,3 ^(0,8) b	10,3 ^(0,8) b	4,4 ^(0,4) a	0,26 ^(0,3) b	1,00 ^(0,00) a
F25	11,4 ^(0,1) a	11,9 ^(0,5) a	5,2 ^(0,6) a	0,34 ^(0,3) a	1,04 ^(0,01) a
F50	10,6 ^(0,5) b	10,7 ^(0,7) b	4,0 ^(0,5) a	0,24 ^(0,4) b	1,01 ^(0,02) a
F75	9,8 ^(0,3) c	9,8 ^(0,3) c	4,0 ^(0,7) a	0,13 ^(0,2) d	1,00 ^(0,00) a
F100	9,6 ^(0,1) c	9,9 ^(0,6) b	4,9 ^(0,6) a	0,18 ^(0,1) c	1,03 ^(0,01) a
F0	8,5 ^(0,4) a	8,8 ^(0,5) a	3,5 ^(0,2) b	0,17 ^(0,2) b	1,04 ^(0,02) a
F25	9,7 ^(0,2) a	9,7 ^(0,2) a	4,0 ^(0,3) b	0,20 ^(0,2) a	1,00 ^(0,00) a
F50	8,6 ^(0,4) a	8,9 ^(0,5) b	3,5 ^(0,5) b	0,17 ^(0,1) b	1,04 ^(0,02) a
F75	6,3 ^(0,2) b	6,4 ^(0,1) c	3,2 ^(0,5) b	0,12 ^(0,1) c	1,02 ^(0,01) a
F100	8,4 ^(0,4) a	8,4 ^(0,4) b	4,7 ^(0,4) a	0,14 ^(0,3) c	1,00 ^(0,00) a

T= testemunha; EN= Envelhecimento natural; EL= Envelhecimento em laboratório; MOR=módulo de ruptura; LOP=limite de proporcionalidade; e MOE=módulo de elasticidade estático. Valores dentro dos parênteses correspondem ao desvio-padrão. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, a 5% de significância.

Os compósitos reforçados com híbridos com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras (F25) apresentaram valores médios para as propriedades mecânicas analisadas maiores que as formulações restantes, tanto após a cura quanto após ambos os envelhecimentos (TABELA 8). Este comportamento indica que essa formulação apresenta maior desempenho mecânico e durabilidade, mesmo quando submetidos a intempéries. As fibras em compósitos cimentícios atuam como reforço em macro escala evitando sua fratura frágil

após iniciada a fissuração, devido à distribuição de microfissuras ao longo do material e interceptação da trinca pelas fibras. As nanofibrilas agem como reforços em nanoescala, formando uma rede de ligações que atuam como ponte para transferência de tensão nas microfissuras e como resultado diminuem a propagação das mesmas na matriz. Nesse sentido, a utilização de híbridos com 1,5 % de nanofibrilas e 0,5% de fibras possibilitou a combinação dos efeitos de cada tipo de reforço e com isso propriedades mecânicas superiores à dos compósitos em que as fibras ou nanofibrilas trabalharam de maneira isolada, F100 e F0 respectivamente, possibilitando a produção de um compósito mais resistente.

De forma geral, nas três condições analisadas (após 28 dias de cura, envelhecimento natural e em laboratório) os híbridos utilizados como reforço nos fibrocimentos apresentaram uma tendência de redução do módulo de ruptura e da tenacidade, com a redução da proporção de nanofibrilas (TABELA 8). Entretanto, isso não foi observado analisando as formulações com 2% de nanofibrilas (F0) e com 2% de fibras (F100). O MOR está relacionado com a capacidade de as fibras atuarem como reforço, ou seja, a capacidade de distribuírem e reduzirem as tensões ao longo do corpo de prova quando o mesmo é submetido a uma carga ou tensão. Segundo Teixeira (2015) o valor do MOR indica a interação e distribuição de tensões entre a fibra e a matriz, além da resistência à tração na flexão. Nesse contexto, devido à ligação da celulose nanofibrilada com a matriz, as nanofibrilas contribuíram para aumentar a resistência à tração na flexão dos compósitos cimentícios (CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JUNIOR, 2015).

Na Tabela 8 observa-se que, ao contrário do esperado, após o envelhecimento natural ocorreu aumento do LOP, MOR e tenacidade dos compósitos quando comparados aos valores obtidos após a cura e após o envelhecimento em laboratório. Estes resultados indicam que a aderência entre o

reforço e a matriz melhorou após o envelhecimento natural, o que pode estar relacionado com a reprecipitação de produtos de hidratação do cimento no interior e ao redor das fibras e nanofibrilas e consequente preenchimento dos poros na interface entre o reforço e a matriz (SAVASTANO JUNIOR; DANTAS; AGOPYAN, 1994). Segundo Tonoli et al. (2010) a exposição do compósito à água durante o envelhecimento, ou seja, a reintrodução de água no sistema após período de cura, reativa a dissolução dos íons (principalmente Ca^{2+}) de grãos anidros e de fases cimentícias menos estáveis como o Ca(OH)_2 . Esses íons serão transportados e reprecipitados geralmente nos locais onde há poros na matriz cimentícia, como na interface entre fibras e matriz. Essa reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento, ao redor das fibras, melhora a aderência entre fibras e matriz. Esses resultados estão coerentes com os encontrados para a porosidade aparente dos compósitos (FIGURA 33), em que foi verificada uma redução da porosidade com o envelhecimento natural.

Os resultados apresentados na Tabela 8 demonstram que as fibras e nanofibrilas utilizadas como reforço nos compósitos cimentícios expostos a intempéries não apresentaram degradação alcalina suficiente para que perdessem sua capacidade de reforço na matriz cimentícia. A degradação alcalina causa alterações no desempenho mecânico, dependendo da idade do compósito e das condições de exposição (BLANCO et al., 2010). Teixeira (2015) ao estudar o efeito das fibras de curauá e de polipropileno no desempenho de compósitos cimentícios produzidos por extrusão observou após o envelhecimento acelerado de 200 ciclos aumento dos valores de MOR dos fibrocimentos estudados. O aumento do módulo de ruptura pode estar relacionado com a ação combinada do aumento da ligação química da fibra com a matriz, do processo de hidratação e da petrificação e mineralização das fibras (BENTUR; AKERS, 1989).

Correia, Santos e Savastano Junior (2015) estudando o efeito da carbonatação acelerada em fibrocimentos reforçados com híbridos de polpa e

nanofibrilas de eucalipto encontrou valores de 4,1 MPa e 3,9 MPa para o LOP, 9,8 MPa e 9,2 MPa para o MOR, 12,1 GPa e 10,4 GPa para o MOE e 1,9 kJ/m² e 3,1 kJ/m² para a tenacidade das formulações com híbrido 8% polpa-1% nanofibrilas e com 9% de polpa, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os encontrados nesse trabalho para a formulação com híbrido 0,5% de fibras e 1,5% de nanofibrilas que apresentou valores médios para as propriedades mecânicas maiores que para os compósitos apenas com fibras.

A variação do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural e em laboratório está apresentada nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

Figura 35 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.

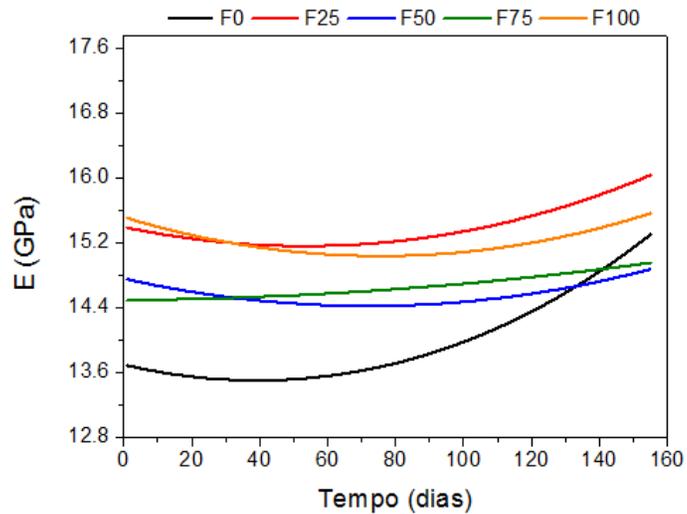
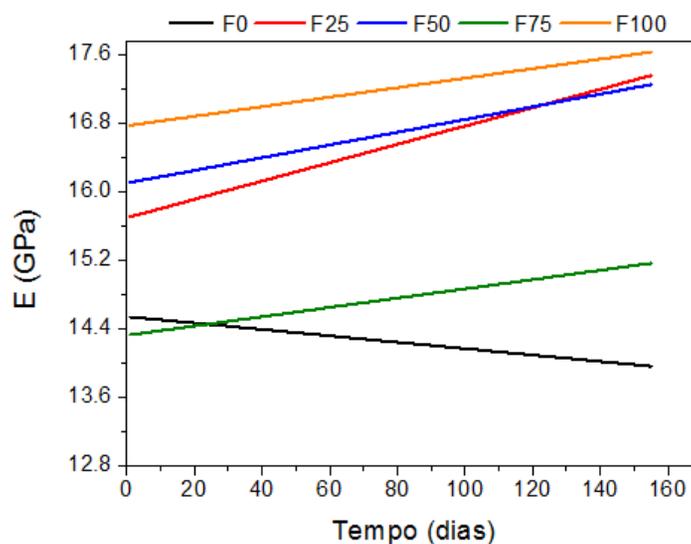


Figura 36 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.



O módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos envelhecidos naturalmente apresentou uma tendência inicial de redução para todas as formulações (FIGURA 35). Entretanto, após aproximadamente 60 dias de envelhecimento, o E dos compósitos expostos ao envelhecimento natural apresentou um aumento gradual com o tempo, demonstrando que os fibrocimentos ficaram mais rígidos com a exposição a intempéries. Fonseca et al. (2016) estudando as propriedades físico-mecânicas de fibrocimento reforçado com 1,0% de nanofibrilas de eucalipto observaram esse mesmo comportamento. Correia (2015) estudando fibrocimentos reforçados com híbridos de polpa e nanofibrilas de eucalipto também verificou aumento do módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos submetido ao envelhecimento. Segundo esse autor, esse aumento está relacionado à carbonatação natural e contínuo processo de hidratação da matriz cimentícia.

A formulação que obteve maior E após o envelhecimento natural (FIGURA 35) foi a com reforço híbrido de 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras (F25), seguida da com 2% de fibras (F100). As nanofibrilas podem ter atuado como ponte entre as fibras e a matriz e com isso resultou em melhor aderência reforço na matriz e maior rigidez do compósito.

Os compósitos cimentícios submetidos ao envelhecimento em laboratório, em geral, apresentaram aumento do módulo de elasticidade dinâmico com o tempo (FIGURA 36). Somente a formulação com 2% de nanofibrilas (F0), nessa condição de envelhecimento, obteve redução da rigidez com o tempo. Esse resultado pode estar relacionado a uma má distribuição das nanofibrilas na matriz (FONSECA et al., 2016). Outro fator que pode ter contribuído para redução do E do compósito com 2% de nanofibrilas é alta relação água/cimento utilizada nessa formulação. Segundo Almeida (2012), o aumento da relação água/cimento resulta em redução do módulo de elasticidade dinâmico.

Os valores médios obtidos para o módulo de elasticidade estático (TABELA 8) foram inferiores aos obtidos para o módulo de elasticidade dinâmico (FIGURAS 35 e 36). De acordo com Mehta e Monteiro (2008), o módulo de elasticidade dinâmico é maior que o módulo de elasticidade estático, devido à deformação instantânea no corpo de prova durante o ensaio dinâmico ser pequena, não levando à formação de nenhuma microfissura e também não resultando em fluência, ao contrário do ensaio estático, que mede as deformações resultantes do carregamento.

A variação do módulo cisalhamento (G) dos compósitos submetidos ao envelhecimento natural e em laboratório está apresentada nas Figuras 37 e 38, respectivamente.

Figura 37 - Evolução do módulo cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento natural.

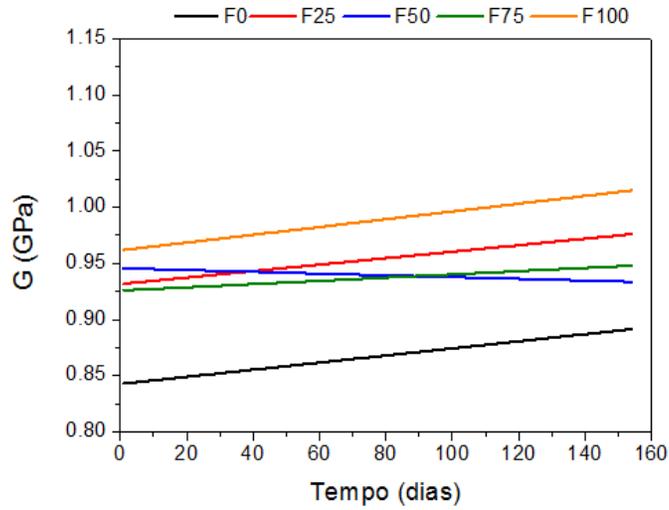
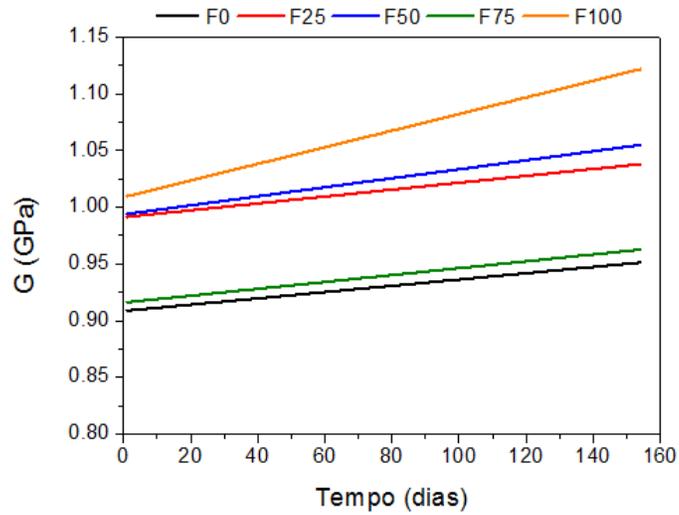


Figura 38 - Evolução do módulo cisalhamento (G) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de híbridos nanofibrilas-fibras como reforço, com o tempo de envelhecimento em laboratório.

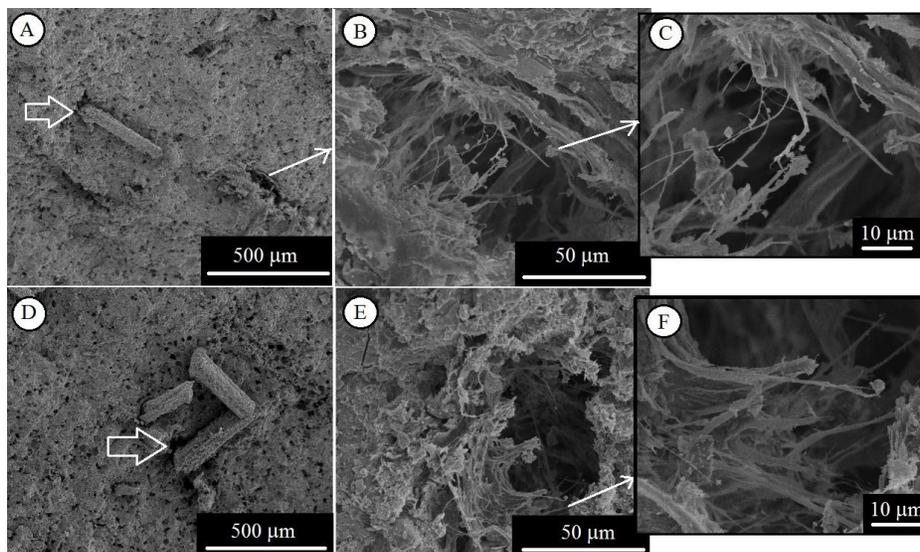


Os compósitos cimentícios reforçados com 2,0% de fibras (F100) apresentaram maior módulo de cisalhamento tanto durante o envelhecimento natural (FIGURA 37) quanto durante o envelhecimento em laboratório. Esses resultados indicam em uma situação em que esse material seja submetido ao cisalhamento, as fibras são capazes de se deformar plasticamente de modo a se alinharem ao esforço principal, evitando que o compósito seja rompido por cisalhamento.

De forma geral, os compósitos cimentícios apresentaram uma tendência de aumento do módulo de cisalhamento com o tempo após serem submetidas a ambos os envelhecimentos (FIGURAS 37 e 38). Apenas a formulação com híbridos com 1,0% de fibras e 1,0% de nanofibrilas apresentaram redução do G após envelhecimento natural (FIGURA 37). Esse fato pode estar relacionado a uma má distribuição do reforço na matriz para essa formulação.

Os resultados mecânicos obtidos para os compósitos cimentícios estudados estão relacionados com a aderência do reforço com a matriz. De forma geral, ocorreu aumento do MOR com o envelhecimento natural e redução com o envelhecimento em laboratório (TABELA 8). Esses resultados podem estar relacionados aos produtos de hidratação do cimento que foram formados nas formulações expostas a intempéries (FIGURA 39a) resultando em aumento da aderência fibra-matriz quando comparados aos compósitos envelhecidos em laboratório (FIGURA 39d). O processo de hidratação é responsável por diminuir a separação entre as superfícies cimentícias (TEIXEIRA, 2015). A reidratação dos produtos do cimento ao redor das fibras/nanofibrilas reduz o espaço vazio entre o reforço e a matriz. Adicionalmente, é verificado que as formulações com maior conteúdo de nanofibrilas apresentaram, em geral, maior MOR (TABELA 8). Segundo Correia (2015), maiores valores para o módulo de ruptura são atribuídos à habilidade de ligação das nanofibrilas com a matriz (FIGURAS 39b-e).

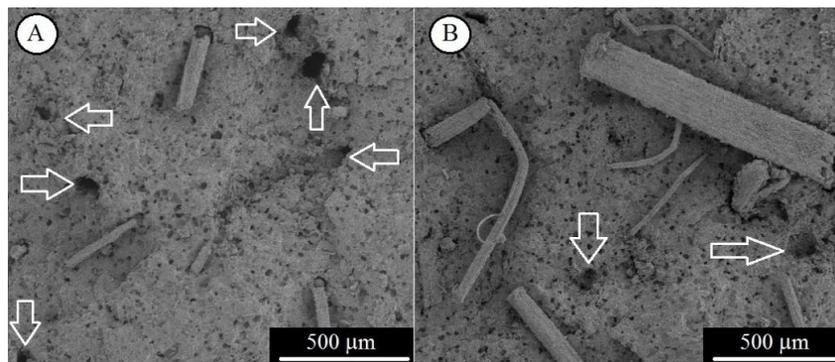
Figura 39 - MEV da superfície de fratura demonstrando a aderência entre as fibras e a matriz cimentícia dos compósitos com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras: a) após envelhecimento natural; b) após envelhecimento natural, com destaque para reforço atuando nas microfissuras; c) após envelhecimento natural, com destaque para as nanofibrilas; d) após envelhecimento em laboratório; e) após envelhecimento em laboratório, com destaque para reforço atuando nas microfissuras; c) após envelhecimento em laboratório, com destaque para as nanofibrilas.



O melhor desempenho mecânico (TABELA 8) e durabilidade, após o envelhecimento, verificados para os compósitos reforçados com híbridos com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras quando comparados as formulações apenas com fibras ou com nanofibrilas pode ter ocorrido devido à sinergia observada entre os dois reforços (FIGURA 39). Enquanto as fibras atuam como reforço em macro escala (FIGURAS 39a-d), as nanofibrilas agem nas microfissuras (FIGURAS 39b-e). Além das nanofibrilas atuarem como ponte de ligação entre as regiões da matriz, atuam também ligando as fibras à matriz (FIGURAS 39c-f).

As características das superfícies de fratura possibilitam melhor entendimento dos resultados mecânicos. Os compósitos cimentícios submetidos ao envelhecimento natural (FIGURA 40a) apresentaram valores médios de tenacidade superiores aos envelhecidos em laboratório (FIGURA 40b). Segundo Pizzol (2013), a energia específica ou tenacidade está associada com os mecanismos de tenacificação relacionados às fibras que agem no processo de fratura, como arrancamento (*pull-out*), desprendimento (*debond*), pontes (*bridging*) e fratura das fibras. O rompimento das ligações de hidrogênio na interface fibra-matriz permite o arrancamento (*pull-out*) das fibras, resultando um compósito com maior tenacidade. Já se as ligações físicas (oriundas do empacotamento e da densificação do material) e as ligações químicas (pontes de hidrogênio) entre o reforço e a matriz são muito fortes, não ocorre o escorregamento da fibra e sim sua ruptura, resultando na redução da tenacidade do compósito. Para que o compósito não apresente um comportamento frágil deve existir um equilíbrio entre as forças de adesão fibra-matriz e os mecanismos de escorregamento das fibras (COUTTS, 1988; TONOLI et al., 2009).

Figura 40 - MEV da superfície de fratura demonstrando arrancamento das fibras dos compósitos reforçados com híbridos com 1,0% de nanofibrilas e 1,0% de fibras, após: a) envelhecimento natural; b) envelhecimento em laboratório.



5 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados indicam que o processamento, o desempenho mecânico e físico e a microestrutura dos compósitos são diretamente influenciados pelas propriedades químicas, morfológicas e mecânicas da fibra utilizada como reforço. Destaca-se também a importância de entender o desempenho dos fibrocimentos nas idades iniciais e a longo prazo (após envelhecimento natural). De forma geral, o compósito cimentício que apresentou melhor desempenho mecânico foi o híbrido com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras, devido ao trabalho sinérgico desses dois tipos de reforço.

Algumas considerações finais sobre cada estudo realizado no presente trabalho são apresentadas:

Caracterização das fibras de juta *in natura* e fibras tratadas com NaOH e nanofibrilas: O método utilizado para produzir as nanofibrilas foi eficiente para gerá-las por desfibrilação mecânica e formar agregados de microfibrilas. A fibrilação aumenta com mais ciclos de passagem no moinho, sendo que 30 passagens resultaram em maior rendimento de nanofibrilas. Além disso, destaca-se que esse método não altera as características químicas e térmicas do material. Fato importante quando se deseja manter as propriedades das fibras utilizadas.

Comparação do efeito da utilização de fibras e nanofibrilas de juta como reforço em fibrocimento extrudado: As formulações com nanofibrilas apresentaram, de forma geral, maiores valores médios para a densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente em relação às demais formulações. Com relação às propriedades mecânicas foi observado que após as três condições analisadas (28 dias de cura, envelhecimento natural e em laboratório) as formulações com maior conteúdo de reforço, tanto 2,0% de fibras quanto 2,0% de nanofibrilas, apresentaram propriedades mecânicas superiores as restantes. Os compósitos cimentícios com 2,0% de nanofibrilas foram os que apresentaram

maiores valores de tenacidade nas três condições analisadas. Já os compósitos com 2,0% de fibras apresentaram maiores valores de rigidez após 28 dias de cura e envelhecimento em laboratório, não diferenciando estatisticamente das outras formulações após envelhecimento natural. O módulo de ruptura e o limite de proporcionalidade não diferenciaram estatisticamente para as formulações com 2,0% de fibras e 2,0% de nanofibrilas após ambos os envelhecimentos. A avaliação por vibração em frequências naturais permitiu identificar os aumentos de rigidez (E) dos compósitos em função do tempo de exposição às intempéries. Foi demonstrado também que esta técnica não destrutiva permitiu identificar o aumento da rigidez devido à inclusão do maior conteúdo tanto de fibras quanto de nanofibrilas com o envelhecimento natural.

Efeito da utilização de híbridos fibras-nanofibrilas de juta nas propriedades físico-químicas e na durabilidade de fibrocimentos extrudados: A formulação com 2,0% de nanofibrilas apresentou, de forma geral, maiores valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade. Os compósitos reforçados com híbridos com 1,5% de nanofibrilas e 0,5% de fibras (F25) apresentaram valores médios para as propriedades mecânicas analisadas maiores que as formulações restantes, tanto após a cura quanto após ambos os envelhecimentos. Este comportamento indica que essa formulação apresenta maior desempenho mecânico e durabilidade, mesmo quando submetidos a intempéries. A utilização de híbridos com nanofibrilas e fibras como reforço possibilitou a combinação dos efeitos de cada tipo de reforço e com isso propriedades mecânicas superiores à dos compósitos em que as fibras ou nanofibrilas trabalharam de maneira isolada, resultando na produção de um compósito mais resistente. O módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos envelhecidos naturalmente apresentou um aumento gradual com o tempo, demonstrando que os fibrocimentos ficaram mais rígidos com a exposição a intempéries.

REFERÊNCIAS

- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining cellulose Nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 10, p. 3276-3278, Oct. 2007.
- AGOPYAN, V. et al. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 27, n. 5, p. 527-536, May 2005.
- AKERS, S. A. S. Cracking in fibre cement products. **Construction and Building Materials**, Guilford, v. 24, n. 2, p. 202-207, Feb. 2010.
- AKKAYA, Y.; PELED, A.; SHAH, S. P. Parameters related to fiber length and processing in cementitious composites. **Materials and Structures**, Bergamo, v. 33, n. 8, p. 515-524, Oct. 2000.
- ALBUQUERQUE, A. C. et al. Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 60, n. 6, p. 833-844, May 2000.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, Apr. 2008.
- ALFANI, R.; GUERRINI, G. L. Rheological test methods for the characterization of extrudable cement-based materials: a review. **Materials and Structures**, London, v. 38, n. 2, p. 239-247, Mar. 2005.
- ALILA, S. et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): a comparative study. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 250-259, Jan. 2013.
- ALMEIDA, A. E. F. S. et al. Improved durability of vegetable fiber in forced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 42, n. 2, p. 49-58, Sept. 2013.
- ALMEIDA, S. M. **Análise do módulo de elasticidade estático e dinâmico do concreto de cimento portland através de ensaios de compressão simples e de frequência ressonante**. 2012. 213 p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ALVES, C. et al. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. **Journal of Cleaner Production**, Utrecht, v. 18, n. 4, p. 313-327, Mar. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 2007 E 1876**: standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus and poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshohocken, 2007. 15 p.

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. 2 p.

ANGELINI, L. G. et al. Ramie (*Boehmerianivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibers for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 1, n. 2/3, p. 145-161, Mar. 2000.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 2., mechanical behavior. **Macromolecules**, Minneapolis, v. 34, n. 9, p. 2921-2931, Mar. 2001.

ARDANUY, M. et al. Nanoabfibrillated cellulose (NFC) as a potential reinforcement for high performance cement mortar composites. **Bioresources**, Kurashiki, v. 7, n. 3, p. 3883-3894, July 2012.

ASSIS, L. M. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 99-109, abr. 2012.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira- determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010a. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003a. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003b. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010b. 3 p.

AZZINI, A.; BENATTI JUNIOR, R.; ARRUDA, M. C. Q. Características tecnológicas dos caules de juta visando a produção de pastas celulósicas para papel. **Bragantia**, Campinas, v. 45, n. 2, p. 249-255, mar. 1986.

BAUR, J.; SILVERMAN, E. Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. **MRS Bulletin**, Warrendale, v. 32, n. 4, p. 328-334, Apr. 2007.

BENTUR, A.; AKERS, S. A. S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced autoclaved cement composites. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, London, v. 11, n. 2, p. 111-115, May 1989.

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

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, n. 2, p. 158-164, Feb. 2010.

BRASILEIRO, G. A. M.; VIEIRA, J. A. R.; BARRETO, L. S. Use of coir pith particles in composites with Potland cement. **Journal of Environmental Management**, London, v. 131, n. 15, p. 228-238, Dec. 2013.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. Warrenville: Interscience, 1963. 689 p.

BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, New Orleans, v. 22, n. 6, p. 1-16, Oct. 2015.

BUFALINO, L. et al. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 64, n. 1, p. 2-5, May 2014.

BURBIDGE, A. S.; BRIDGWATER, J.; SARACEVIC, C. Liquid migration in paste extrusion. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 73, n. 2, p. 810-816, Aug. 1995.

CAO, X. et al. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymer**, Barking, v. 90, n. 2, p. 1075-1080, 2012.

CHAFEI, S. et al. Influence du traitement des fibres de lin sur la rhéologie et les performances d'un mortier-analyse de la durabilité. In: FRENCH INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 1., 2012, Toulouse. **Proceedings...** Toulouse: NoMaD, 2012. 1 CD-ROM.

CHAFEI, S. et al. Optimizing the formulation of flax fiber-reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 54, n. 1, p. 59-64, Mar. 2014.

CHAKRABORTY, S. et al. Improvement of the mechanical properties of jute fibre reinforced cement mortar: a statistical approach. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 38, n. 1, p. 776-784, Jan. 2013.

CHANDRASEKARAN, S. R.; HOPKE, P. K. Kinetics of switch grass pellet thermal decomposition under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, Essex, v. 125, n. 1, p. 52-58, Sept. 2012.

CHEN, H. et al. **Method and apparatus for extruding cementitious articles**. US n. PI 2009/0218720 A1, 3 Sept. 2009.

CHEN, W. S. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical ultrasonic process. **Cellulose**, Bucharest, v. 18, n. 2, p. 433-442, Jan. 2011.

CHEN, Z. C.; MURAKAMI, K. I. T. Effect of particle packing on extrusion behavior of paste. **Journal of Materials Science**, New York, v. 35, n. 1, p. 5301-5307, Oct. 2000.

CLARAMUNT, J. et al. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 33, n. 5, p. 586-595, May 2011.

CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, Dec. 2010.

CORREIA, V. C. **Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu para nanoreforço de compósitos cimentícios**. 2015. 167 p. Tese (Doutorado em Zootecnia e Engenharia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

CORREIA, V. C.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JUNIOR, H. Effect of the accelerated carbonation in fibrecement composites reinforced with eucalyptus pulp and nanofibrillated cellulose. **International Journal of Civil, Architectural, Structural and Construction Engineering**, Lahore, v. 9, n. 1, p. 7-10, May 2015.

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

COUTTS, R. S. P. Wood fibre reinforced cement composites. In: SWAMY, R. N. (Ed.). **Natural fibre reinforced cement and concrete**. Glasgow: Woodhead, 1988. p. 208-250.

DAS, K. et al. Physicomechanical and thermal properties of jute-nanofiber-reinforced biocopolyester composites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Pennsylvania, v. 49, n. 6, p. 2775-2782, Feb. 2010.

DIAS, C. M. R. et al. Mixture screening design to choose formulations for functionally graded fiber cements. **Materials Science Forum**, Callaghan, v. 631/632, n. 1, p. 65-70, Sept. 2009.

DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JÚNIOR, 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, n. 2, p. 140-146, Feb. 2010.

EL SEOUD, O. A. et al. Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter. **Cellulose**, Bucharest, v. 15, n. 3, p. 371-392, June 2008.

FARRAPO, C. L. **Durabilidade de fibrocimento reforçado com polpa de sisal após 10 anos de envelhecimento natural**. 2015. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

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

FONSECA, C. S. et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus* em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 1, p. 59-68, mar. 2016.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, Bucharest, v. 21, n. 1, p. 885-896, Apr. 2014.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, Bucharest, v. 73, n. 2, p. 133-152, Dec. 2011.

FU, L. et al. Bacterial cellulose for skin repair materials. **Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges**, Croatia, v. 65, n. 1, p. 249-274, Mar. 2011.

GARCIA-MARAEVER, A. et al. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste Management**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 2245-2249, Nov. 2013.

GHAREHKHANI, S. et al. Basic effects of pulp refining on fiber properties: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 115, n. 1, p. 785-803, Jan. 2015.

GIANNINI, M. B. et al. Methodologies to identify asbestos-cement roofing by remote data. **Italian Journal of Remote Sensing**, Milano, v. 44, n. 1, p. 27-37, Feb. 2012.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 15, n. 9, p. 6751-6768, Jan. 2015.

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

HANNANT, D. J.; HUGHES, D. C. Durability of cement sheets reinforced with layers of continuous networks of fibrillated polypropylene fil. In: **DEVELOPMENTS OF FIBRE REINFORCED CEMENT AND CONCRETE**, 1986, Oakley. **Proceedings...** Sheffield: RILEM, 1986. 1 CD-ROM.

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

INSTITUTO BRASILEIRO DO CRISOTILA. **Utilização do amianto no Brasil**. Disponível em: <<http://www.crisotilacomcerteza.com.br/?tag=instituto-brasileiro-do-crisotila>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

IOELOVICH, M. Cellulose as nanostructured polymer: short review. **BioResources**, Kurashiki, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, Jan. 2008.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The Effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 3, p. 1022-1026, Feb. 2008.

JAMES HARDIE AND COPTY. **Report on paper pulp sheets**. La Jolla: Internal Report, 1947.

JO, B.; CHAKRABORTY, S.; LEE, Y. S. Hydration study of the polymer modified jute fibre reinforced cement paste using analytical techniques. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 101, n. 1, p. 166-173, Dec. 2015.

JO, B.; CHAKRABORTY, S.; YOON, K. W. A hypothetical model based on effectiveness of combined alkali and polymer latex modified jute fibre in controlling the setting and hydration behaviour of cement. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 68, n. 1, p. 1-9, July 2014.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymer**, Barking, v. 71, n. 3, p. 343-364, Feb. 2008.

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, Apr. 2013.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites: a review. **Polymer Engineering and Science**, Amherst, v. 49, n. 7, p. 1253-1272, Mar. 2009.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulosic**: industrial utilization, biotechnology, structure and properties. New York: Halsted, 1987. 1130 p.

KHAN, R. A. et al. Production and properties of nanocellulose-reinforced methylcellulose-based biodegradable films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, n. 13, p. 7878-7885, July 2010.

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, Jan. 2005.

KHORAMI, M.; GANJIAN, E. Comparing flexural behaviour of fibre-cement composites reinforced bagasse: wheat and eucalyptus. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 25, n. 9, p. 3661-3667, Sept. 2011.

KU, H. et al. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites**, Kidlington, v. 42, n. 1, p. 856-873, Jan. 2011.

LEONHARDT, F. **Construções de concreto**: princípios básicos do dimensionamento de estruturas de concreto armado. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. 308 p.

LERTWATTANARUK, P.; SUNTIJITTO, A. Properties of natural fiber cement materials containing coconut coir and oil palm fibers for residential building applications. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 94, n. 1, p. 664-669, Sept. 2015.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, Rhode Island, v. 43, n. 6, p. 1239-1245, May 2005.

LI, V. C. et al. Tensile behavior of cementbased composites with random discontinuous steel fiber. **American Ceramic Society Journal**, Pennsylvania, v. 79, n. 1, p. 74-78, Jan. 1996.

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, n. 6, p. 644-651, nov. 2007.

LIN, J. et al. Cellulose nanofibrils aerogels generated from jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 109, n. 1, p. 35-43, Aug. 2014.

LÓPEZ-GONZALES, D. et al. Thermogravimetric mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 143, n. 1, p. 562-574, Sept. 2013.

LU, Z. et al. Effects of the form-stable expanded perlite/paraffin composite on cement manufactured by extrusion technique. **Energy**, Aalborg, v. 82, n. 1, p. 43-53, Mar. 2015.

LUZ, F. S. da. **Avaliação do comportamento balístico de blindagem multicamada com compósito de epóxi reforçado com fibra de juta**. 2014. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

MACVICAR, R.; MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J. Aging mechanism in cellulose fiber reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 21, n. 3, p. 189-96, Apr. 1999.

MARQUES, G. et al. Evaluation of the chemical composition of different non-woody plant fibres used for pulp and paper manufacturing. **Open Agricultural Journal**, Sharjah, v. 4, n. 1, p. 93-101, Jan. 2010.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos**. 2014. 159 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

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

METAXA, Z. S.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; SHAH, S. P. Carbon nanofibercementitious composites: effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 36, n. 1, p. 25-32, Feb. 2013.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 896 p.

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

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

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, Apr. 2005.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, London, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, May 2011.

MÓRAN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 15, n. 1, p. 149-159, Feb. 2008.

NAKAGAITO, A.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. **Applied Physics A**, Berlin, v. 80, n. 1, p. 93-97, Jan. 2005.

NAKAGAITO, A. N. et al. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 7/8, p. 1293-1297, June 2009.

NISHIYAMA, Y. et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ia from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, Aug. 2003.

PASTUSZKA, J. S. Emission of airborne fibers from mechanically impacted asbestos-cement sheets and concentration of fibrous aerosol in the home environment in Upper Silesia, Poland. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, n. 2, p. 1171-1177, Mar. 2009.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 54 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PIRES, E. N. **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**. 2009. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PIZZOL, V. D. **Carbonatação acelerada: nova tecnologia de cura para fibrocimento sem amianto**. 2013. 61 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

PIZZOL, V. D. et al. Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites. **Minerals Engineering**, Cornwall, v. 59, n. 1, p. 101-106, May 2014.

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

QUA, E. H.; HORNSBY, P. R. Preparation and characterization of nanocellulose reinforced polyamide-6. **Plastics, Rubber and Composites**, London, v. 40, n. 6/7, p. 300-306, Nov. 2011.

RADVANEK, M. et al. Change of carcinogenic chrysotile fibers in the asbestos cement (eternit) to harmless waste by artificial carbonatization: petrological and technological results. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 252, n. 1, p. 390-400, May 2013.

RILEM technical committee 49 TFR: testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Materials and Structures**, London, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

ROMA, L. C.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Evaluation of mechanical, physical and thermal performance of cement-based tiles reinforced with vegetable fibers. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 22, n. 4, p. 668-674, Apr. 2008.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, n. 1, p. 83-92, May 2010.

RUVOLO FILHO, A.; MARCONCINI, J. M. Selection criteria for recycled polyolefins from urban wastes by using TG analysis. **Materials Research**, São Carlos, v. 10, n. 4, p. 341-345, Oct. 2007.

SADIQ, K. M.; BZENI, D. K. H.; SHAIKH, F. U. A. Deflection hardening behaviour of jute strands reinforced lightweight cementitious composite. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 96, n. 15, p. 102-111, Oct. 2015.

SANTOS, F. S. et al. Effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious of cementitious roofing tiles reinforced with fique fibre. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 33, n. 1, p. 225-232, Feb. 2011.

SANTOS, S. F. et al. Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: a review of strategies to improve durability. **Materiales de Construcción**, Madrid, v. 65, n. 317, p. 1-20, Mar. 2015a.

SANTOS, S. F. et al. Supercritical carbonation treatment on extruded fibre-cement reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 56, n. 1, p. 84-94, Feb. 2015b.

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. 56 p. (Publicação IPT, 2158, Boletim, 67).

SAVASTANO JUNIOR, H. et al. Fracture and fatigue of natural fiberreinforcedcementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 31, n. 4, p. 232-243, Apr. 2009.

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

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

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. 585-592, Aug. 2003.

SAWSEN, C. et al. Effect of flax fibers treatments on the rheological and the mechanical behavior of a cement composite. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 79, n. 15, p. 229-235, Mar. 2015.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, Oct. 1959.

SENA NETO, A. R. et al. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, Saint Martin d'Herès, v. 43, n. 1, p. 529-537, May 2013.

SHAH, S.; SHAO, Y.; MARIKUNTE, S. **Method of making extruded fiber reinforced cement matrix composites**. US n. PI 5.891.374, 6 Apr. 1999.

SHAO, Y. **Characterization of high performance fiber-reinforced cement composites**. 1995. 146 p. Thesis (Ph.D. in Engineering Civil) - University of Engineering Civil, Evanston, 1995.

SHEN, B. **Experimental approaches for determining rheological properties of cement-based extrudates**. 2003. 124 p. Dissertation (Master in Engineering Civil) - University of Science and Technology of the Hong Kong, Hong Kong, 2003.

SILVA, D. J.; ALMEIDA, M. L. O. d'. Nanocristais de celulose. **O papel**, São Paulo, v. 70, n. 7, p. 34-52, jul. 2009.

SILVA, D. W. et al. Cementitious composites reinforced with Kraft pulping waste. **Key Engineering Materials**, Arlington, v. 668, n. 89, p. 390-398, Aug. 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 122 p.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 3, p. 459-464, May 2010.

SOROUSHAN, P.; WON, J. P.; HASSAN, M. Durability characteristics of CO₂-cured cellulose fiber reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 34, n. 1, p. 44-53, Sept. 2012.

SOTO, Y. J. M. **Adequação de formulações para a produção de placas de fibrocimento por extrusão.** 2010. 201 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SPENCE, K. L. et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 4, p. 835-848, May 2010.

SRINIVASAN, R.; DEFORD, D.; SHAH, P. S. The use of extrusion rheometry in the development of extrudate fiber-reinforced cement composites. **Concrete Science and Engineering**, Barking, v. 1, n. 1, p. 26-36, 1999.

STUDINKA, J. B. Asbestos substitution in the fibre cement industry. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, Oxford, v. 11, n. 2, p. 73-78, May 1989.

SYVERUD, K. et al. A Comparative study of Eucalyptus and Pinusradiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 3, p. 1033-1038, Mar. 2011.

TEIXEIRA, R. S. **Efeito das fibras de curauá e de polipropileno no desempenho de compósitos cimentícios produzidos por extrusão.** 2015. 149 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

TEIXEIRA, R. S. et al. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibres. **Key Engineering Materials**, Arlington, v. 517, n. 4, p. 450-457, June 2012.

THOMAS, M. G. et al. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 81, n. 1, p. 768-777, Nov. 2015.

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

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

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

TONOLI, G. H. D. **Aspectos produtivos e análise do desempenho do fibrocimento sem amianto no desenvolvimento de tecnologia para telhas onduladas**. 2006. 156 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2006.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 2009. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

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

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, n. 2, p. 193-201, Feb. 2010.

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, Jan. 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, Dec. 2013.

TONOLI, G. H. D. et al. Murphy effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious roofing tiles reinforced with fique fibre. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 33, n. 2, p. 225-232, Feb. 2011.

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, n. 2, p. 149-156, Feb. 2007.

TONOLI, G. H. D. et al. Rationalizing the impact of aging on fiber-matrix interface and stability of cement-based composites submitted to carbonation at early ages. **Journal of Materials Science**, Norwell, 2016. In press.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. 4th ed. London: Griffin, 1970. 690 p.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa Kraft de *Pinus* sp.** 2013. 129 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal da Paraná, Curitiba, 2013.

WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 73, n. 4, p. 1-16, July 2015.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstock. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 651-671, Nov. 2004.

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