



LILIAN SCALCO ALENCAR DE CARVALHO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA CELULOSE
VISANDO O AUMENTO DA DURABILIDADE
DE COMPÓSITOS À BASE DE CIMENTO**

LAVRAS - MG

2018

LILIAN SCALCO ALENCAR DE CARVALHO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA CELULOSE VISANDO O
AUMENTO DA DURABILIDADE DE COMPÓSITOS À BASE DE
CIMENTO**

Dissertação 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 Mestre.

Profa. Dra. Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz
Orientadora

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes
Coorientador

LAVRAS - MG

2018

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

Carvalho, Lilian Scalco Alencar de.

Modificação superficial da celulose visando o aumento da durabilidade de compósitos à base de cimento / Lilian Scalco Alencar de Carvalho. - 2018.

111 p. : il.

Orientadora: Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz.

Coorientador: Rafael Farinassi Mendes.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Fibrocimento. 2. Compósito x. 3. Modificação superficial. I. Brandão Vaz, Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira. II. Mendes, Rafael Farinassi. III. Título.

LILIAN SCALCO ALENCAR DE CARVALHO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA CELULOSE VISANDO O
AUMENTO DA DURABILIDADE DE COMPÓSITOS À BASE DE
CIMENTO**

**SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE FOR THE
ENHANCEMENT OF THE DURABILITY OF CEMENT BASED
COMPOSITES**

Dissertação 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 Mestre.

APROVADA em 05 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Raphael Nogueira Rezende IFSULDEMINAS - MUZAMBINHO
Prof. Dra. Tatiane Michele Polpiolski UFLA

Prof. Dra. Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz
Orientadora

LAVRAS - MG

2018

A minha família,

DEDICO!

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos por DEUS, que colocou pessoas tão especiais ao meu lado, sem as quais eu não teria finalizado esta conquista.

A meus pais, Myriane e Wellington, minha eterna gratidão. Por além de todo amor, estarem presentes em minha vida de todas as formas, ensinando, amando, apoiando e sempre me ajudando de todas as maneiras possíveis que puderam.

Ao meu marido, Rodrigo, parte essencial da minha história, por suportar meus momentos de cansaço e desânimo, mas principalmente por ser um pai tão presente ao cuidar dos nossos bem mais preciosos nos momentos nos quais eu precisava me dedicar a este mestrado.

Aos meus filhos, por serem minha razão e motivação para cada conquista em minha vida, amo vocês acima de tudo. Minha filha Helena, minha baixinha, por mesmo tão pequena, compreender com carinho os momentos de ausência da mamãe. Por com sua energia, sorriso e alegria, ser tão radiante e amável. Por já ser minha companheirinha e amiga. Meu filho Rafael, que chegou em minha vida junto a esse mestrado, presenciando todas as emoções vivenciadas dessa jornada desde a barriga. Obrigada filho, por inconscientemente compreender todas as dificuldades da mamãe nessa fase, com cada olhar, cada carinho e cada canção que sempre canta para nós.

A todos os meus amigos, familiares, colegas, professores e pessoas que fazem parte da minha vida e que torceram por esta conquista.

A minha orientadora, Livia Elisabeth Vasconcellos de S. Brandão Vaz e meu coorientador Rafael Farinassi Mendes, por todos os ensinamentos, apoio, participação e compreensão de todas as dificuldades que surgiram nesse caminho, me ajudando, apoiando e não me deixando desistir. Obrigada.

À graduanda Bianca, integrante do presente projeto, por toda colaboração, apoio, torcida e amizade.

Aos colegas e docentes que me ajudaram e apoiaram de diversas maneiras do começo ao fim.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela oportunidade concedida para a realização do mestrado. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos laboratórios e seus respectivos técnicos responsáveis da Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG onde foi possível realizar os experimentos e ensaios deste projeto, e ao Laboratório da Embrapa Instrumentação de São Carlos, São Carlos-SP.

Enfim, muito mais que um título para mim, é uma etapa vencida com muitas dificuldades, sendo assim, uma grande conquista. Obrigada a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização e principalmente, para o término deste trabalho.

RESUMO

Atualmente, crescem as pesquisas para aumento da vida útil de compósitos de fibrocimento, de forma a atender os requisitos mínimos de durabilidade do produto final, já que os mesmos apresentam comportamento mecânico frágil, são quebradiços e podem apresentar fissuras quando expostos à tração. Objetivou-se neste estudo avaliar o desempenho físico-mecânico e a durabilidade de compósitos de fibrocimento extrudados e produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente a partir de recobrimento com látex e poliuretano de óleo de mamona. Os tratamentos para a modificação química das fibras se constituíram da avaliação das concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25% de látex e de poliuretano de óleo de mamona em relação à massa seca das polpas de celulose. Os compósitos foram produzidos em escala laboratorial por procedimento de extrusão. A formulação empregada na sua produção foi de 5% de polpa de celulose, 60% de cimento Portland (CPV-ARI), 33% de calcário agrícola moído, 1% de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e 1% do aditivo poliéster carboxílico (ADVA) e relação final de água/cimento de 0,4. Foram determinadas as propriedades mecânicas, físicas e microestruturais antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado. Observou-se que o recobrimento da celulose com látex resultou numa diminuição da resistência mecânica dos fibrocimentos. No entanto, para a concentração de 20% de látex, ocorreu uma diminuição da hidrofobicidade da polpa de celulose e uma melhoria das propriedades físicas dos fibrocimentos produzidos, além de proporcionar maior proteção das fibras após o envelhecimento e que a utilização de poliuretano à base de mamona, para recobrimento da celulose, proporcionou a melhoria das propriedades físicas, mas a diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos, após 28 dias de cura. No entanto, após os ciclos de envelhecimento, a modificação superficial das polpas com Poliuretano de Mamona (PUR) se mostrou promissora para manutenção das propriedades das fibras de celulose na matriz cimentícia.

Palavras-chave: Fibrocimento. Compósito. Modificação superficial. Celulose. Durabilidade.

ABSTRACT

Increasing researches to increase the useful life of asbestos composites in order to meet the minimum durability requirements of the final product is of great importance, since they have a fragile mechanical behavior and can present cracks when exposed to traction. The objective of this study was to evaluate the physical-mechanical performance and the durability of extruded asbestos composites produced with surface-modified cellulose pulp from latex and polyurethane castor oil. The following concentrations were used for the chemical modification of the fibers: 5, 10, 15, 20 and 25% of latex and polyurethane of castor oil in relation to the dry mass of the cellulose pulps. The composites were produced in laboratory scale by extrusion. The formulation used was 5% cellulose pulp, 60% Portland cement (CPV-ARI), 33% crushed agricultural limestone, 1% hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and 1% polyester carboxylic additive (ADVA) and final water / cement ratio of 0.4. The mechanical, physical and microstructural properties were determined before and after the accelerated aging test. It was observed that the coating of the cellulose with latex resulted in a decrease in the mechanical strength of the fiber-cement. However, for the 20% concentration of latex, there was a decrease in the hydrophilicity of the cellulose pulp and an improvement of the physical properties of the fiber, providing greater protection after aging. The use of castor-based polyurethane to coat the cellulose provided an improvement in the physical properties, but a reduction in the mechanical properties of the composites after 28 days of cure. However, after the aging cycles, the superficial modification of the pulps with Polyureatana de Manona (PUR) showed to be promising for the maintenance of cellulose fiber properties in the cement matrix.

Key words: Fibrocement. Composite. Surface modification. Cellulose. durability.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

- Figura 1 - Representação esquemática de um compósito de cimento sujeito ao esforço de flexão. a) Compósito sem fibra. b) Compósito com fibras. c) Evolução da trinca: 1- Descolamento; 2-Interceptação; 3-Arrancamento; 4-Fratura da fibra.....20
- Figura 2 - Partes funcionais de uma máquina extrusora.22
- Figura 3 - Fórmula estrutural da celulose.27
- Figura 4 - Fórmula estrutural do látex.....28
- Figura 5 - Fórmula estrutural do Poliuretano de Mamona.31

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

- Figura 1 - Absorção de umidade das folhas de celulose preparadas a partir das polpas de celulose tratadas com látex (5, 10, 15, 20 e 25%) e para o grupo controle, em função do tempo.....53
- Figura 2 - (a)FTIR das amostras da celulose; (b) FTIR da amostra de látex; (c) FTIR das amostras de celulose natural, látex, 5%,10%,15%,20% e 25% de látex.56
- Figura 3 - Densidade aparente de fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex. * Significativo a 5%.57
- Figura 4 - (a) Imagens da polpa de celulose sem tratamento; (b) Imagens da polpa de celulose sem tratamento; (c) Imagens da polpa de celulose com 20% de látex; (d) Imagens da polpa de celulose com 20% de látex.58

Figura 5 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado.....	59
Figura 6 - Absorção de água de fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.....	60
Figura 7 - Porosidade aparente de fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.....	61
Figura 8 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado.....	62
Figura 9 - Módulo de ruptura à flexão estática de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.....	63
Figura 10 - Limite de proporcionalidade à flexão estática de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.....	64
Figura 11 - (a) MEV Formação de feixes de fibras de celulose no fibrocimento com polpas de celulose recobertas com 20% de látex; (b) MEV Feixe de fibras de celulose no fibrocimento com polpas de celulose recobertas com 20% de látex após o envelhecimento acelerado do compósito.....	65
Figura 12 - Módulo de elasticidade à flexão estática de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.....	66
Figura 13 - Tenacidade de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.....	67
Figura 14 - Microscopia Eletrônica de varredura das amostras: (a) Fibrocimentos produzidos a partir do grupo controle antes do	

envelhecimento acelerado. (b) Fibrocimentos produzidos a partir do grupo controle após o envelhecimento acelerado. (c) Fibrocimentos com celulose modificada superficialmente com 20% de látex antes do envelhecimento acelerado. (d) Fibrocimentos com celulose modificada superficialmente com 20% de látex depois do envelhecimento acelerado. 68

ARTIGO 2

Figura 1 -	Etapas para produção de compósito cimentício.	85
Figura 2 -	Absorção de umidade das polpas celulósicas modificadas superficialmente com poliuretana à base de mamona.	89
Figura 3 -	(a) Imagem polpa de celulose sem tratamento; (b) Imagem polpa de celulose sem tratamento; (c) Imagem polpa de celulose c/ 20% de látex; (d) Imagem polpa de celulose c/ 20% de látex.	90
Figura 4 -	(a) FTIR da amostra da mistura entre óleo de mamona e xilol; (b) FTIR da amostra de mamona; (c) FTIR de xilol (poliol); (d) FTIR das amostras de celulose natural; (e) FTIR das amostras de celulose natural, mistura entre óleo de mamona e xilol (poliol), 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de mistura de mamona e xilol.	92
Figura 5 -	Densidade aparente dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.	93
Figura 6 -	Absorção de água dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.	95

Figura 7 - Porosidade dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.....	95
Figura 8 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado.....	96
Figura 9 - Módulo de ruptura à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.....	97
Figura 10 - Limite de proporcionalidade à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.....	98
Figura 11 - Módulo de elasticidade à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com PUR. * Significativo a 5%.....	98
Figura 12 - Tenacidade à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.....	101
Figura 13 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado.....	102

Figura 14 - (a) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 5% de PUR antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 5% de PUR após o envelhecimento acelerado.	102
Figura 15 - (a) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 25% de poliuretana à base de mamona antes do envelhecimento acelerado. (b) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 25% de poliuretana à base de mamona após o envelhecimento acelerado.....	103

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	15
1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Desenvolvimento e características do fibrocimento	19
2.2	Materiais de reforço para fibrocimento	22
2.3	Fibras vegetais e o fibrocimento	24
2.4	Modificação superficial de fibras de celulose	26
2.4.1	O látex como revestimento de fibras de celulose	27
2.4.2	Poliuretano à base de óleo de mamona como revestimento de fibras de celulose	30
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	33
	REFERÊNCIAS	35
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	43
	ARTIGO 1 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO E DA DURABILIDADE DE FIBROCIMENTOS PRODUZIDOS COM POLPA CELULÓSICA REVESTIDA COM LÁTEX	43
1	INTRODUÇÃO	45
2	MATERIAL E MÉTODOS	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1	Modificação superficial da polpa de celulose com látex	53
3.2	Propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos	56
4	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	71
	ARTIGO 2 – FIBROCIMENTO EXTRUDADO PRODUZIDO COM POLPA CELULÓSICA MODIFICADA COM POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA	77
1	INTRODUÇÃO	79
2	MATERIAIS E MÉTODOS	83
2.1	Caracterização da modificação química das polpas celulósicas	83
2.2	Produção dos compósitos	84
2.3	Caracterização dos compósitos	85
2.3.1	Envelhecimento acelerado	86
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
3.1	Modificação superficial da polpa de celulose com poliuretano à base de óleo de mamona (PUR)	89
4	CONCLUSÃO	105
	REFERÊNCIAS	107

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios utilizados na construção civil usualmente apresentam baixa tenacidade e se fraturam e ou fissuram quando expostos a tensões de compressão e tração elevadas ou vibrações excessivas. Como alternativa a esse problema, materiais de reforço são adicionados ao cimento vislumbrando uma melhoria do desempenho destes produtos, como relatado em vários estudos, Fonseca et al. (2016); Mendes et al. (2015); Pan et al. (2016); Souza et al. (2017) e Xie et al. (2015).

Ao longo de muitos anos, a fibra de reforço mais utilizada na produção de fibrocimento foi o amianto, devido principalmente as suas excelentes propriedades físicas, como densidade, mecânicas, além do baixo custo. Porém, os seus efeitos nocivos à saúde, pois todas as variedades de amianto são consideradas agentes cancerígenos (KANG et al., 2013), transformaram seu uso numa preocupação mundial forçando a busca por sua substituição.

Ao encontro a essa problemática, cresce o número de trabalhos desenvolvidos que buscam estudar diferentes tipos de materiais de reforço, como fibras sintéticas (PAN et al., 2016) e, mais recentemente, as fibras vegetais (FONSECA et al., 2016; SANTOS et al., 2015b; SAWSEN et al., 2015; WEI; MEYER, 2014, 2015). Essas últimas, além de abundantes na natureza se constituem numa fonte renovável (BÖER; HOLLIDAY; KANG, 2014; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014), o que possibilita a redução de custo de produção do fibrocimento. Entretanto, as fibras vegetais apresentam limitações quanto a sua variada densidade, composição química e, principalmente, ao seu caráter hidrofílico, as quais necessitam ser contornadas para obtenção de um uso eficiente na matriz cimentícia.

Uma das alternativas possíveis para contornar tais limitações seria a modificação química superficial dessas fibras com outros compostos químicos (MENDES et al., 2015; TONOLI et al., 2013b), o que pode resultar em aumento da resistência e da durabilidade do compósito de fibrocimento com fibras celulósicas. Alguns estudos destacam o uso de silanos, que são reconhecidos como eficientes agentes de acoplamento (MENDES et al., 2015), de politetrafluoretileno (PTFE) mundialmente conhecido por teflon (HOROWITZ et al., 2013) e também de produtos advindos de recursos renováveis, menos higroscópicos e mais duráveis, como o látex de seringueira e o poliuretano à base de óleo de mamona, que já apresentam comprovada eficiência em revestimentos para painéis de madeira (FIORELLI et al., 2014). Entretanto, o estudo da interação desses compostos com as fibras celulósicas após o revestimento e, adição ao fibrocimento, ainda é escasso.

O uso de látex com o objetivo de modificar a celulose foi relatado recentemente por Pan et al. (2016) e, os resultados obtidos foram promissores em relação ao aumento da hidrofobicidade das fibras. Novos estudos se fazem necessários para investigação de diferentes concentrações de emprego desse reagente para tal objetivo, procedimentos de aplicação do mesmo nas fibras, além de seu efeito no fibrocimento para que se possa comprovar a eficiência do látex como modificador de superfície de fibras vegetais de forma vantajosa.

Além do látex, a resina de poliuretano à base de óleo de mamona (FIORELLI et al., 2014) pode ter grande potencial para aplicação em modificação superficial das fibras vegetais. No entanto, ainda não houve relatos na literatura de ambos os produtos na utilização para compósitos cimentícios.

Em função da necessidade de novos estudos a respeito do efeito da modificação química de celulose de eucalipto na durabilidade de fibrocimentos produzidos por extrusão e, visando a melhor estratégia para se obter a adesão eficiente entre a fibra e a matriz cimentícia e a redução significativa do caráter

hidrofílico das fibras, esse trabalho foi desenvolvido. Objetivou-se avaliar o desempenho físico-mecânico e a durabilidade de compósitos de fibrocimento extrudados e produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente a partir de recobrimento com látex e poliuretano à base de óleo de mamona.

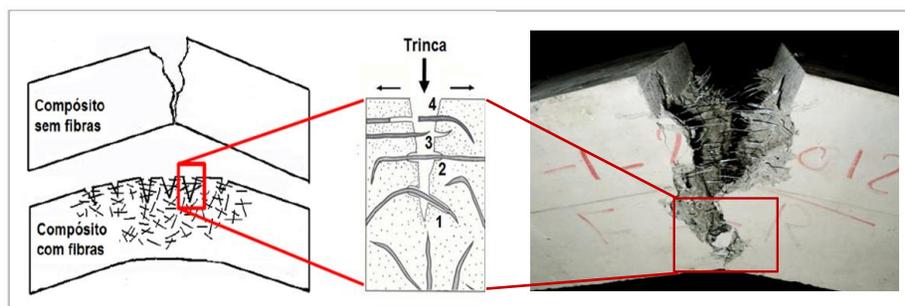
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Desenvolvimento e características do fibrocimento

Atualmente, o apelo do mercado por matérias-primas menos agressivas ao meio ambiente e provenientes de recursos naturais renováveis fez com que as fibras vegetais, e os materiais lignocelulósicos se tornassem um dos principais componentes para utilização nos mais diversos campos científicos e de aplicabilidade em diferentes setores da indústria (FONSECA et al., 2016). Na construção civil, os estudos com fibras vegetais se intensificam, pois apresentam uma série de vantagens, tais como altas resistências à tração, baixa densidade, abundância (SOUZA et al., 2017) e os resultados são, portanto, cada vez mais promissores.

O fibrocimento é um material compósito que utiliza como matriz o cimento Portland (COELHO; GOMES; DORNELLES, 2017). Porém, os materiais à base de cimento, na sua maioria, apresentam comportamento mecânico frágil, são quebradiços e quando sujeitos a ação de pequenos esforços de tração ou deformações por alongamento tendem à formação de fissuras (JO; CHAKRABORTY; YOON, 2014). Assim, no processo de produção do fibrocimento ocorre a adição de fibras que possibilitam o surgimento de mecanismos de tenacificação que, por sua vez, promovem um comportamento mecânico pseudoplástico ao compósito, aumentam sua resistência mecânica, sua capacidade de absorção de energia antes da fratura evitando, assim, uma falha brusca, após iniciado o processo de fissuração (SANTOS et al., 2015b; TONOLI et al., 2010a). Na Figura 1, está demonstrado o mecanismo de tenacificação do fibrocimento com a adição de fibras.

Figura 1 - Representação esquemática de um compósito de cimento sujeito ao esforço de flexão. a) Compósito sem fibra. b) Compósito com fibras. c) Evolução da trinca: 1-Descolamento; 2-Interceptação; 3-Arrancamento; 4-Fratura da fibra.



Fonte: Adaptado de Coutts (2005).

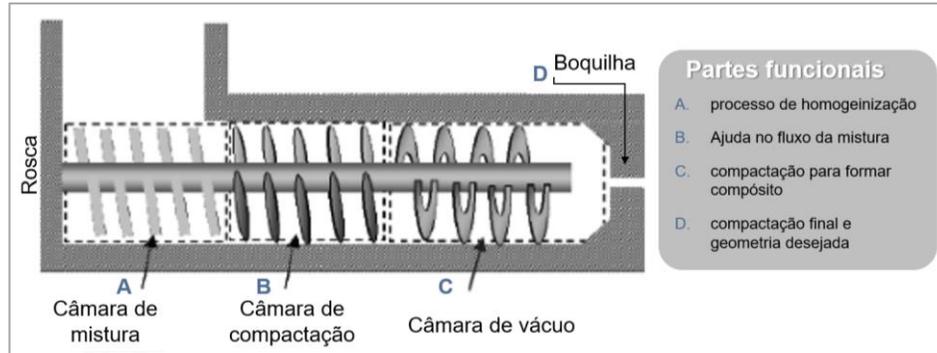
Portanto, a inclusão de fibras na matriz cimentícia tem o intuito de reforçar sua estrutura, aumentando a resistência ao impacto desta matriz frágil, minimizando os efeitos da retração, principalmente, reduzindo a fissuração (FONSECA et al., 2016). Ademais, o reforço distribuído no compósito tem a capacidade de retardar a propagação das fissuras durante os testes de flexão ou de tração (SANTOS et al., 2015a).

A produção do fibrocimento pode ser feita por diferentes processos, porém a maioria dos produtos vendidos no mundo ainda é produzida pelo processo Hatschek, desenvolvido por Ludwig Hatschek no final do século XIX, baseado no processo de produção do papel (IKAI et al., 2010). Este processo acontece através de uma suspensão de água, cimento, alguns minerais e fibras que são misturados e introduzidos em uma cuba, contendo cilindros envolvidos por uma tela. Estes cilindros recolhem uma quantia desta mistura e o excesso de água fica retido no interior do cilindro. Posteriormente, passam pela prensa, uniformizando o produto. (NEGRO et al., 2005). Entretanto, esse processo possui um alto custo de investimento para a implementação da linha de produção. Em função disso, pesquisas mais recentes apontam o processo de

extrusão como uma alternativa econômica de manufatura na produção de fibrocimento que pode produzir elementos construtivos com características mecânicas e físicas iguais ou superiores aos provenientes do tradicional processo Hatschek e outros também utilizados como Magnani e Extrusão (LU et al., 2015; SILVA et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2012). Além disso, apresenta vantagens tais como a utilização de máquinas mais simples para produção continuada e produção livre de resíduos líquidos e sólidos.

A extrusão é um processo industrial bem estabelecido nas indústrias de metal, plástico e argila e, apesar das dificuldades na extrudabilidade de compósitos à base de cimento, existem também vantagens neste processo. Os fibrocimentos produzidos pelo método de extrusão mostram um aumento significativo na resistência à tração e flexão devido principalmente à melhoria da interface da fibra com a matriz cimentícia (ZHOU; LI, 2012); no alinhamento das fibras; menor porosidade devido à maior força de compressão aplicada na formação do compósito, e a menor relação água/cimento, permitindo maior compactação da matriz e diminuindo a movimentação dimensional das fibras vegetais utilizadas em alguns casos (KUDER; SHAH, 2010). Constitui-se de um processo de conformação contínua, o qual consiste em forçar a passagem de uma mistura, com comportamento pseudoplástico, através de uma abertura, obtendo-se o fluxo desse material e atingindo uma configuração geométrica conferida pela boquilha (TEIXEIRA et al., 2012). O esquema básico de uma máquina extrusora com suas partes principais é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Partes funcionais de uma máquina extrusora.



Fonte: Adaptado de Sotto (2010).

No processo de extrusão, a matéria-prima empregada, o tipo de fibra bem como a composição química em compósitos de fibrocimento produzido podem melhorar a dispersão do material de reforço e a durabilidade dos produtos extrudados obtidos (FONSECA et al., 2016). Embora a tecnologia de extrusão apresente bom potencial, ela não é amplamente adotada pela indústria de fibrocimento. Ainda se faz necessário maiores estudos acerca do comportamento reológico das misturas extrudáveis, ou seja, fase líquida, fase sólida e fibras, e redução do custo dos modificadores reológicos (SANTOS et al., 2015a).

2.2 Materiais de reforço para fibrocimento

O primeiro material usado como reforço em fibrocimento foi o arbesto, por apresentar baixo custo e excelentes propriedades físicas e mecânicas (COUTTS, 2005), sendo utilizado em materiais para construção como telhas, placas e tubos. Apresenta baixa condutividade térmica, é resistente ao desenvolvimento de micro-organismos e a produtos químicos, possui elevada resistência dielétrica, excelente isolamento elétrico e acústico, alta durabilidade, flexibilidade, estabilidade em diferentes valores de pH, fácil manuseio para ser

tecido ou fiado, além de boa interação com a água e afinidade com o cimento, resinas e ligantes (FAUSTINO, 2013; HUET, 2013). Entretanto, durante a manipulação do amianto, para produção do fibrocimento e no seu processamento, são liberadas fibras de amianto na área circundante e essas fibras podem estar associadas a sérios problemas pulmonares como mesotelioma, fibrose pulmonar, asbestose, dentre outros (FRANK; JOSHI, 2014; HASHIM; BOFFETTA, 2014; LADOU et al., 2010; MOUTINHO, 2016; RADVANEC et al., 2013; ROGGLI; VOLLMER, 2008). Os sintomas surgem cerca de 30 a 50 anos após a exposição ou contato com o material e todas as formas de amianto são consideradas cancerígenas (KANG et al., 2013).

Atualmente, o uso do amianto foi banido em vários países e também no Brasil, com isso, pesquisas envolvendo todas as alternativas de substituição do amianto em matrizes cimentícias são intensificadas a cada dia (COELHO; GOMES; DORNELLES, 2017; FONSECA et al., 2016; MARQUES; GOMES; KERN, 2016; MENDES et al., 2015; MOUTINHO, 2016; TONOLI et al., 2013a).

Assim, as fibras sintéticas que preservam a qualidade do compósito também podem ser usadas, porém oneram o custo de produção (PAN et al., 2016), enquanto as fibras vegetais despertam um interesse cada vez maior, pois além de reforçarem a estrutura do cerâmico, aumentam a resistência da matriz ao impacto, agregando qualidade ao produto final (ALMEIDA et al., 2013; CORREIA; SANTOS; SAVASTANO JÚNIOR, 2015; JO; CHAKRABORTY; LEE, 2015; JO; CHAKRABORTY; YOON, 2014; SADIQ; BZENI; SHAI, 2015; TONOLI et al., 2013b).

2.3 Fibras vegetais e o fibrocimento

As fibras vegetais apresentam diversas vantagens quanto à sua utilização como: baixo custo, redução do consumo de energia durante o processo de produção do fibrocimento, são encontradas em maior disponibilidade na natureza, são atóxicas e se constituem numa fonte renovável (BÖER; HOLLIDAY; KANG, 2014; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014), oferecendo maior sustentabilidade a vários segmentos da indústria (FONSECA et al., 2016). Em contrapartida, as desvantagens no seu uso são reflexos de possível incompatibilidade fibra/matriz e em seu caráter hidrofílico (BERTHETA et al., 2016).

Portanto, modificações em suas propriedades de superfície são necessárias para melhoria de características como adesão fibra/matriz (FARUK et al., 2012) e durabilidade na matriz cimentícia (SAWSEN et al., 2014, 2015). Dissoluções dos extrativos presentes na superfície das fibras, as quais prejudicam a hidratação do cimento, ocasionam atrasos consideráveis no tempo de cura do cimento (SELLAMI; MERZOUD; AMZIANE, 2013). Além disso, as fibras podem retrair e dilatar quando expostas à umidade (MENDES et al., 2015), o que pode provocar uma instabilidade dimensional, além da degradação alcalina da fibra proporcionada pela matriz cimentícia. Pesquisadores buscam alternativas para melhorar a durabilidade destas fibras naturais na matriz cimentícia através da avaliação de aglomerantes alternativos, impregnação de fibras com agentes bloqueadores e repelentes à água (MOTTA, 2005), redução da alcalinidade da matriz, ataque com plasma e modificação química da superfície das fibras para maior adesão à matriz (AZWA et al., 2013; JO; CHAKRABORTY; LEE, 2015; MENDES et al., 2015; SADIQ; BZENI; SHAI, 2015; TONOLI et al., 2010a, 2013b).

Alguns resultados mais recentes comprovam a melhoria na qualidade de uso das fibras vegetais em compósitos de cimento através dos diferentes métodos citados. Em estudo conduzido por Xie et al. (2015), compósitos de cimento reforçados com fibras celulósicas isoladas de palha de arroz e com fibras celulósicas de bambu foram avaliados. Como resultado, os compósitos reforçados mostraram uma notável melhoria de suas propriedades mecânicas. Verificou-se que as medidas da resistência à flexão e da tenacidade à fratura aumentaram em 24% e 45 vezes respectivamente. Ademais, a densidade aparente dos compósitos foi diminuída em 12,4-37,3% como resultado da introdução de fibras celulósicas.

Sadiq, Bzeni e Shai (2015) observaram índices de dureza elevados em compósitos de fibrocimento reforçado com fibras de juta. Jo, Chakraborty e Lee (2015) demonstraram que a utilização de fibra de juta não modificada atrasou a reação de hidratação do cimento, enquanto, a utilização de um teor de polímero na emulsão (0,0513%) recuperou a ação retardadora da hidratação desta fibra.

Em seu estudo, Tonoli et al. (2013b) verificaram que fibras tratadas com metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS) e isocianato de n-octadecilo (AI) apresentaram um menor caráter hidrófilo em relação às fibras não tratadas, ao passo que o aminopropiltriétoxissilano (APTS) aumentou o valor de retenção da água das fibras tratadas com MPTS. A resistência foi pouco influenciada pelo tratamento com fibras, enquanto que as fibras tratadas com AI contribuíram para uma maior energia específica (SE). Menor valor de SE foi encontrado para as fibras tratadas com APTS e é uma indicação do melhoramento da fibra para aderência ao cimento.

Agentes de acoplamento do tipo silanos (isobutiltrimetoxissilano, metiltrimetoxissilano e n-octiltriétoxissilano (OTES) e sua ação sobre a hidrofobicidade da fibra de celulose de eucalipto foram estudados por Mendes et al. (2015). Os resultados indicaram que os agentes de acoplamento de silano

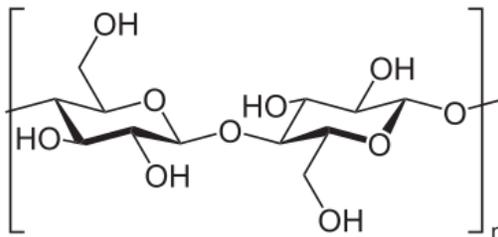
aumentaram acentuadamente o teor de silício das fibras tratadas, no entanto, de forma heterogênea. Constataram-se alterações na molhabilidade e menor absorção de umidade das fibras tratadas e, dos agentes de acoplamento testados, as fibras tratadas com OTES apresentaram a maior resistência à umidade.

As pesquisas relativas ao uso de fibras vegetais de celulose em matrizes cimentícias, realçando seus aspectos positivos e contornando suas limitações com o objetivo de aumentar a durabilidade do fibrocimento, no decorrer dos anos e diante do crescimento do setor da construção civil, sofreu um impulso. Porém, ainda existem muitas lacunas e uma fonte de recursos naturais inesgotáveis que poderão dar maior sustentabilidade à produção do fibrocimento. Dentre as várias fibras vegetais pesquisadas para a fabricação de compósitos de cimento é possível citar o linho (SAWSEN et al., 2015), fibras de sisal, fibras de pseudocaule de bananeira (SAVASTANO JÚNIOR et al., 2009), fibras de lufa (TONG et al., 2014), talos de bambu (XIE et al., 2015), polpa celulósica de sisal, algodão, eucalipto (CLARAMUNT et al., 2011; MENDES et al., 2015), juta (CAMPOMORI, 2016; JO; CHAKRABORTY; LEE, 2015), licuri (OLIVEIRA, 2015), bucha vegetal (SOUZA et al., 2017) entre outras.

2.4 Modificação superficial de fibras de celulose

A celulose é um polímero orgânico de cadeia longa e está representado através de sua fórmula estrutural na Figura 3. Possui uma cadeia linear com muitos grupos hidroxila. Sua hidrólise completa produz glicose na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio. Possui uma estrutura linear e fibrosa. A fim de contornar o caráter hidrofóbico das fibras de celulose como um bom reforço nas matrizes, melhorando as propriedades físicas e mecânicas de compósitos cimentícios, existem pesquisas de tratamentos químicos ou superficiais visando sua modificação.

Figura 3 - Fórmula estrutural da celulose.



É importante assegurar que a colagem ou aderência entre as fibras e a matriz seja suficientemente elevada para aumentar a compatibilidade da interface. Isto é importante para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, como resistências à tração e impacto.

Uma forma simples e eficaz para resolver este problema seria reduzir a energia de superfície das fibras naturais ou tornar o material hidrofóbico. Isso tem sido testado através de enxerto e modificação da superfície de celulose, mas os desafios ainda permanecem (PAN; WANG; XIAO, 2013a).

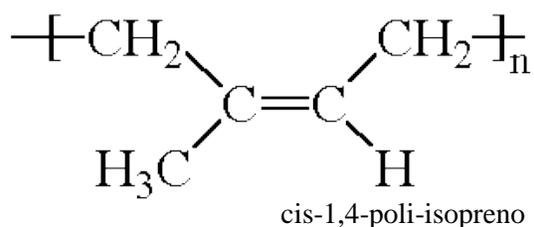
Dentre os produtos advindos de recursos renováveis usados como revestimento de materiais para obtenção de um produto menos higroscópico e mais durável, tem-se o látex de seringueira e o óleo de mamona, que já são usados para revestimentos de painéis de madeira e apresentaram resultados satisfatórios quanto à diminuição da absorção de água (FIORELLI et al., 2014; NARCISO et al., 2014).

2.4.1 O látex como revestimento de fibras de celulose

O látex é utilizado em mais de 50 mil produtos como adesivos, luvas descartáveis, materiais cirúrgicos (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, calçados, pneus, impermeabilização de fios e tecidos, entre outros (RIPPEL; BRAGANÇA, 2009).

O material fresco se apresenta como uma solução esbranquiçada ou amarelada e pode variar em alguns aspectos como a viscosidade em relação à espécie vegetal de origem. Na sua composição química, apresenta como principais componentes a água e hidrocarbonetos. Segundo Blackley (1987), os hidrocarbonetos são aproximadamente 33% da massa do látex, e se apresentam como cis-1,4-poli-isopreno, de massa molecular média igual a $5,105 \text{ g.mol}^{-1}$ e alto grau de estereoespecificidade. Esse polímero está presente na forma de partículas coloidais estáveis, aproximadamente esféricas com um diâmetro de 20 a 1.300 nm.

Figura 4 - Fórmula estrutural do látex.



Além disso, o látex natural fresco contém pequenas quantidades de proteínas, lipídeos e fosfolipídios, carboidratos, aminoácidos, ácidos orgânicos e compostos inorgânicos. Seu pH está entre 6,5 e 7,0.

As pesquisas com látex estão voltadas principalmente para a produção de nanocompósitos. A incorporação de reforço, como argilas e nanopartículas, além de aditivos ao látex pode proporcionar melhoria em propriedades como o módulo elástico, resistência a solvente e a luz ultravioleta, barreira a gases e líquidos, estabilidade dimensional e de resistência à chama (HOLLAWAY, 2010; RIPPEL; BRAGANÇA, 2009; WINEY; VAIA, 2007), tornando o produto final mais resistente.

Em se tratando da utilização do látex para o revestimento de celulose para aplicação em compósitos de fibrocimento, os resultados são escassos, fato que demonstra o potencial inovador do presente trabalho.

Pan et al. (2013b) estudaram o endurecimento do polipropileno (PP) reforçado com fibra de celulose através da adsorção do látex catiônico com estrutura núcleo-casca, sobre fibras de polpa quimiotermomecânica (CTMP) como reforço, para tornar a superfície das fibras de celulose elastoméricas. As propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas dos biocompósitos resultantes, contendo 40% em peso das fibras modificadas, foram investigadas. Os resultados indicaram que com o aumento da dosagem de látex até 2% (peso em fibras CTMP secas), a resistência ao impacto, à tração e à flexão dos biocompósitos CTMP/PP modificados, aumentaram significativamente. O mecanismo de endurecimento foi discutido com base no retardamento da propagação da fissura e na promoção da cristalização da matriz PP. O desempenho global do biocompósito indicou que a fibra CTMP modificada com látex catiônico é muito eficaz no reforço de biocompósitos baseados em termoplásticos, junto com o aumento da cristalinidade da matriz polimérica.

Em outro estudo, Jo, Chakraborty e Yoon (2014) avaliaram a eficácia da fibra de juta modificada pela combinação de álcalis diluídos e um produto comercial conhecido com Sika látex contendo diferentes teores de sólidos em emulsão de 0,0257%, 0,0513%, 0,1025% e 0,2050%. Os autores afirmam que a modificação da fibra de juta por emulsão combinada de álcali e polímero é uma via seletiva para recuperar o comportamento retardado de fixação e hidratação da pasta de cimento de juta. Com base nestas análises, foi proposto um modelo para explicar o efeito retardador da hidratação da juta através da aplicação de um teor de polímero apropriado (0,0513%) em emulsão. Assim, a juta não modificada, como reforço de fibra, atrasa a fixação e a hidratação do cimento,

mas a ação de retardamento da hidratação desta fibra pode ser contrabalançada pela modificação da fibra de juta com um teor de 0,0513% em emulsão.

Recentemente, Pan et al. (2016) apresentaram novos resultados com o uso do látex como material para modificação superficial de fibras. A modificação superficial da fibra de celulose de bagaço por adsorção de látex policatiônico com estrutura núcleo-casca foi estudada na tentativa de aumentar a compatibilidade interfacial entre fibras hidrofílicas e substratos hidrofóbicos e, os resultados demonstraram que a fibra de celulose modificada com o látex tornou-se, de fato, hidrofóbica.

2.4.2 Poliuretano à base de óleo de mamona como revestimento de fibras de celulose

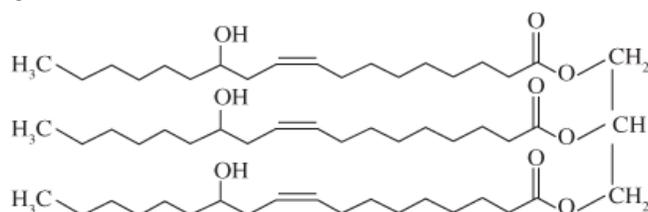
O óleo de mamona ou óleo de rícino é um óleo vegetal obtido a partir da semente da mamoneira (*Ricinus Communis*) que é uma cultura muito rica nas regiões Nordeste e Norte do Brasil. Sua aplicação industrial é notória, usado principalmente na síntese de cosméticos, tintas, lubrificantes e polímeros, podendo até substituir o petróleo na síntese de diversos produtos de matrizes poliméricas com a vantagem de ser um óleo atóxico e biodegradável (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2001).

O óleo de mamona possui coloração amarelo claro e é solúvel na maior parte dos solventes orgânicos com exceção de hidrocarbonetos alifáticos. Também possui boa estabilidade e compatibilidade com muitas resinas e borrachas, por isso sua larga aplicabilidade (ITOH CHEMICALS CO, 2015; MILANESE, 2008).

A partir do óleo de mamona ocorre a síntese do poliuretano (PUR) que cura a frio e é menos agressivo ao meio ambiente (MILANESE, 2008). Por sua

vez, o PUR é obtido através da reação de poliadição entre o grupo isocianato e um álcool polifuncional (poliól), (EAVES, 2004). Da mistura poliól e pré-polímero (à base de mamona), ocorre a reação de polimerização que conduz à formação da poliuretana, podendo-se variar a porcentagem de poliól, bem como o emprego de catalisador adequado a fim de aumentar a velocidade da reação (DIAS, 2005). Na Figura 5, tem-se a fórmula estrutural do poliuretano de mamona. A reação química do poliuretano ocorre em duas fases, sendo a inicial referente à mudança de estado físico de líquido para sólido quando o produto assume comportamento termoplástico. Na segunda fase, o grupo químico isocianato do produto reage com o grupo hidroxílico (OH) do substrato e com a umidade do ar produzindo uma estrutura reticular. Nesta fase, o produto apresenta alta resistência a calor, frio e solventes (GARCIA; RECH, 2011). Um parâmetro importante a ser determinado na preparação de poliuretanos é justamente a razão isocianato e poliól (PEREIRA, 2015).

Figura 5 - Fórmula estrutural do Poliuretano de Mamona.



O PUR tem como características a alta resistência mecânica em ambiente de alta umidade e temperatura, podendo se apresentar como elastômetro de alta flexibilidade ou maior dureza, ou como um plástico de engenharia com densidades variando entre 6 e 1.220 kg.m³ (SILVA, 2003). Além disso, não agride o meio ambiente, pois é livre de solventes e exige menor consumo de água na sua produção; atendendo assim as normas internacionais de qualidade e resistência (CUNHA; MATOS, 2011).

Souza (2013) produziu e caracterizou compósitos poliméricos utilizando como matriz a resina poliuretana à base de óleo de mamona reforçada com teores e distribuições variáveis de fibras de rami, sisal e bucha vegetal. Como conclusão, os compósitos com resina poliuretana apresentaram propriedades adequadas para usos diversos na construção civil.

Atualmente alguns trabalhos já demonstram seu potencial de uso para recobrimento de painéis à base de madeira, diminuindo de 30 a 80% da absorção de água (FIORELLI et al., 2014). No entanto, em fibrocimentos os estudos ainda são escassos.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Qualquer que seja o processo e fibras vegetais utilizadas na produção de fibrocimento, o produto final deverá atender aos requisitos mínimos de resistência, durabilidade, degradabilidade, além de oferecer um custo mais baixo que as opções já existentes no mercado, pois o fibrocimento é utilizado na maioria das vezes em construções em ambiente externo, exposto a intempéries, tais como coberturas e revestimentos (KHORAMI; GANJIAN, 2011). Estudos que abordam a degradação dos compósitos após envelhecimento acelerado apresentam a vantagem de fornecer resultados em menor intervalo de tempo.

A revisão apresentada situa o presente trabalho no estado da arte atual. A partir das lacunas constatadas, são sugeridos novos materiais e metodologias para melhorar a qualidade de compósitos à base de cimento, utilizando preferencialmente materiais de reforço oriundos de fontes renováveis de forma a aumentar a durabilidade do fibrocimento, oferecendo sustentabilidade ao segmento da construção civil.

Tanto para o látex quanto para o poliuretano derivadas do óleo de mamona, ainda há necessidade de pesquisas referentes às suas aplicações como revestimento de fibras celulósicas para uso em fibrocimento, o que realça o potencial inovador deste estudo.

REFERÊNCIAS

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

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

BERTHETA, M. A. et al. Torrefaction treatment of lignocellulosic fibres for improving fibre/matrix adhesion in a biocomposite. **Materials & Design**, Surrey, v. 92, p. 223-232, Feb. 2016.

BLACKLEY, D. C. Latices. In: MARK, H. F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1987. v. 8, p. 647-677.

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

CAMPOMORI, J. B. **Modificação superficial de fibras de juta com descarga corona para melhora da aderência com matriz poliéster**. 2016. 58 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

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

COELHO, T. da C. C.; GOMES, C. E. M.; DORNELLES, K. A. Desempenho térmico e absorvância solar de telhas de fibrocimento sem amianto submetidas a diferentes processos de envelhecimento natural. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 17, n. 1, p. 147-161, jan./mar. 2017.

CORREIA, V. C.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Effect of the accelerated carbonation in fiber-cement composites reinforced with eucalyptus pulp and nanofibrillated cellulose. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, [S.l.], v. 9, n. 1, p. 7-10, Jan. 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.

CUNHA, A.; MATOS, J. Avaliação da rigidez de vigas estruturais de madeira laminada colada unidas por adesivo poliuretano. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 4, p. 593-600, out./dez. 2011.

DIAS, F. M. **Aplicação de resina poliuretana a base de mamona na fabricação de painéis de madeira compensada e aglomerada**. 2005. 178 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

EAVES, D. **Handbook of polymers foams**. United Kingdom: iSmithers Rapra Technology, 2004. 289 p.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, Nov. 2012.

FAUSTINO, F. **Os prós e contras do uso do amianto no Brasil**. [S.l.: s.n.], 2013. Disponível em: <<http://rmai.com.br/v4/Read/1139/os-pros-econtras-do-uso-do-amianto-no-brasil.aspx>>. Acesso em: 30 out. 2016.

FIORELLI, J. et al. Particleboards with waste wood from reforestation. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 36, n. 2, p. 251-256, abr./jun. 2014.

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

FRANK, A. L.; JOSHI, T. K. The global spread of asbestos. **Annals of Global Health**, Philadelphia, v. 80, n. 4, p. 257-262, July/Aug. 2014.

GARCIA, A.; RECH, M. Adesivos para a madeira e móveis. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 128, 2011.

HASHIM, D.; BOFFETTA, P. Occupational and environmental exposures and cancers in developing countries. **Annals of Global Health**, Philadelphia, v. 80, n. 5, p. 393-411, Sept./Oct. 2014.

HOLLAWAY, L. A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service

properties. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 24, n. 12, p. 2419-2445, Dec. 2010.

HOROWITZ, F. et al. Nano-microstructured, superhydrophobic, and infrared transparent polytetrafluoroethylene/diamond films. **Journal of Nanophotonics**, Bellingham, v. 7, n. 1, p. 1-7, Mar. 2013.

HUET, H. **Propriedades do amianto**. [S.l.: s.n.], 2013. Disponível em: <<http://www.fuguitang.com/propriedades-deamianto.html>>. Acesso em: 10 out. 2016.

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

ITOH OIL CHEMICALS CO. Refined castor oil. [S.l.: s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.itoh-oilchem.co.jp/english/pdct01.html>>. Acesso em: 25 fev. 2017.

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, p. 166-173, 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, p. 1-9, 2014.

KANG, D. et al. Systematic review of the effects of asbestos exposure on the risk of cancer between children and adults. **Annals of Occupational and Environmental Medicine**, London, v. 25, p. 10, July 2013.

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.

KUDER, K. G.; SHAH, S. P. Processing of high-performanced cement-based composites. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 24, n. 2, p. 181-186, Feb. 2010.

LADOU, J. et al. The case for a global ban on asbestos. **Environmental Health Perspectives**, Triangle Park, v. 118, n.7, p. 897-901, July 2010.

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

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

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

MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos**. 2014. 159 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

MILANESI, A. C. **Caracterização de compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibra de sisal e de vidro**. 2008. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Mecânica na área de Projetos e Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001. 350 p.

MOTTA, L. A. C. **Melhoria do desempenho de fibras de coco e sisal para reforço de matrizes cimentícias através de tratamento resinas**. 2005. 133 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. **termomecânico e impregnação de**

MOUTINHO, C. **Reabilitação de edifícios onde existe amianto**. 2016. 245 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2016.

NARCISO, C. R. P. et al. Nanorecobrimento à base de látex para painéis aglomerados. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFLA, 27., 2014, Lavras. **Anais...** Lavras: Ed. UFLA, 2014. p. 1-9.

NEGRO, C. et al. Breaking load and bending strength prediction in manufacture of fibre cement composites using artificial neural networks and a flocculation

sensor. **Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 36, n. 12, p. 1617-1626, 2005.

OLIVEIRA, J. C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri**. 2015. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2015.

PAN, A. Y. et al. Hydrophobic modification of bagasse cellulose fibers with cationic latex: adsorption kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 302, p. 33–43, Oct. 2016.

PAN, Y. et al. CTMP-based cellulose fibers modified with core-shell latex for reinforcing biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 95, n. 1, p. 428–433, June 2013.

PAN, Y.; WANG, M. Z.; XIAO, H. Biocomposites containing cellulose fibers treated with nanosized elastomeric latex for enhancing impact strength. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 77, p. 81–86, Mar. 2013.

PARK, J. et al. Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, n. 15, p. 2686–2699, Dec. 2006.

PEREIRA, M. S. **Preparação e caracterização de compósitos de fibras de curauá (Ananas euructifolius) e poliuretano obtido a partir do óleo de mamona (Ricinus communis)**. 2015. 57 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

PIZZOL, V. D. et al. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber-cement composites. **Construction & Building Materials**, Guildford, v. 68, p. 750-756, Oct. 2014.

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. Testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Materiaux et Constructions**, Paris, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.

RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 319 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

ROGGLI, V. L.; VOLLMER, R. T. Twenty-five years of fiber analysis: what have we learned? **Journal of Human Pathology**, Philadelphia, v. 39, n. 3, p. 307-315, Mar. 2008.

ROSA, M. F. et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, Barking, v. 100, n. 21, p. 5196–5202, Nov. 2009.

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

SANTOS, S. F. et al. Effect of colloidal silica on the mechanical properties of fiber-cement reinforced with cellulosic fibers. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 49, n. 21, p. 7497-7506, Nov. 2014.

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, Jan. 2015a.

SANTOS, S. F. et al. Supercritical carbonation treatment on extruded fibrecement reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 56, p. 84-94, Feb. 2015b.

SAVASTANO JÚNIOR, H. et al. Fracture and fatigue of natural fiberreinforced cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 31, n. 4, p. 232– 243, Apr. 2009.

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, p. 229-235, Mar. 2015.

_____. Optimizing the formulation of flax fiber-reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 54, p. 59-64, Mar. 2014.

SELLAMI, A.; MERZOU, M.; AMZIANE, S. Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 47, p. 1117-1124, Oct. 2013.

SILVA, D. W. et al. Cementitious composites reinforced with kraft pulp ing waste. **Key Engineering Materials**, Aedermannsdorf, v. 668, p. 390-398, Oct. 2016.

SILVA, R. V. **Compósitos de resina poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2003.

SOTTO, 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) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SOUZA, J. D. G. et al. Modificação química superficial de fibras de bucha vegetal visando à compatibilização e aplicação como reforço em matriz cimentícia. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 17, n. 2, p. 269-283, abr./jun. 2017.

SOUZA, L. C. de. **Produção e caracterização mecânica de compósitos de resina poliuretana à base de óleo de mamona e fibras de rami, sisal e bucha vegetal**. 2013. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

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

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

TEIXEIRA, R. S. **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 2010. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

TONG, Y. et al. Improving cracking and drying shrinkage properties of cement mortar by adding chemically treated luffa fibres. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 71, p. 327-333, Nov. 2014.

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. 2010b.

_____. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre–cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 39, n. 11, p. 1017-1022, Nov. 2009.

_____. Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 225-232, Mar. 2010a.

_____. 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. 2013a.

_____. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibres. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 37, p. 68-75, Mar. 2013b.

ZHOU, X.; LI, Z. Light-weight wood–magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 27, n. 1, p. 382-389, Feb. 2012.

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

_____. Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated aging environment conditions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 88, p. 118-132, Nov. 2014.

WINEY, K. I.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **MRS Bulletin**, Cambridge, v. 32, n. 4, p. 314-322, Apr. 2007.

YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites - a review. **Composites. Part B: engineering**, Oxford, v. 56, p. 296-317, Jan. 2014.

XIE, X. et al. Cellulosic fibers from rice straw and bamboo used as reinforcement of cement-based composites for remarkably improving mechanical properties. **Composites. Part B: engineering**, v. 78, p. 153–161, Sept. 2015.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

**ARTIGO 1 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO E
DA DURABILIDADE DE FIBROCIMENTOS PRODUZIDOS COM
POLPA CELULÓSICA REVESTIDA COM LÁTEX**

Lílian Scalco Alencar de Carvalho*

Bianca Paula de Almeida

Juliana Farinassi Mendes

Rafael Farinassi Mendes

Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz

**Artigo redigido conforme a NBR 6022 (ABNT, 2003) e formatado de acordo
com o Manual da UFLA de apresentação de teses e dissertações.**

* liliansac@gmail.com

RESUMO

Neste estudo objetivou-se avaliar o desempenho físico-mecânico e a durabilidade de compósitos de cimento extrudados e produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente, a partir de recobrimento com látex. Os tratamentos para a modificação química das fibras se constituem do emprego de concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25% de látex em relação à massa seca das polpas de celulose. Os compósitos foram produzidos em escala laboratorial por procedimento de extrusão. A formulação empregada na sua produção foi de 5% de polpa de celulose, 60% de cimento Portland (CPV-ARI), 33% de calcário agrícola moído, 1% de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e 1% de aditivo poliéster carboxílico (ADVA), e relação final de água/cimento de 0,4. Foram determinadas as propriedades mecânicas, físicas e microestruturais antes e após o envelhecimento acelerado. O recobrimento da celulose com látex resultou numa diminuição da resistência mecânica dos fibrocimentos, no entanto, para a concentração de 20% de látex, ocorreu uma diminuição da hidrofiliçidade da polpa de celulose e uma melhoria das propriedades físicas de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos fibrocimentos produzidos, além de propiciar maior proteção das fibras após o envelhecimento.

Palavras-chave: Fibrocimento. Modificação química superficial. Celulose. Compósito. Látex.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the physical-mechanical performance and durability of extruded cement composites and produced with surface-modified cellulosic pulp from latex recoverability. The treatments for the chemical modification of the fibers consist of using concentrations of 5, 10, 15, 20 and 25% of latex in relation to the dry mass of the cellulose pulps. The composites were produced in laboratory scale by extrusion procedure. A formulation used in its production was 5% cellulose pulp, 60% Portland cement (CPV-ARI), 33% crushed agricultural limestone, 1% hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and 1% carboxylic polyester additive (ADVA), and final water / cement ratio of 0.4. The mechanical, physical and microstructural properties were determined before and after accelerated aging. The coating of the cellulose with latex resulted in a decrease in the mechanical strength of the cements, however, at a concentration of 20% latex, in a decrease of the hydrophilicity of the cellulose pulp and an improvement of the physical properties of water absorption, apparent porosity and apparent density of the fiber-cement produced, as well as to provide greater fiber protection after aging.

Keywords: Asbestos cement. Superficial chemical modification. Cellulose. Composite. Latex.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios utilizados na construção civil usualmente apresentam baixa tenacidade e se fraturam e ou fissuram quando expostos a tensões elevadas ou vibrações excessivas. Como alternativa a esse problema, materiais de reforço são adicionados ao cimento vislumbrando uma melhoria do desempenho destes produtos, como já relatado em vários estudos (FONSECA et al., 2016; MENDES et al., 2015; PAN et al., 2016; SOUZA et al., 2017; XIE et al., 2015).

Ao longo de muitos anos, a fibra de reforço mais utilizada na produção de fibrocimento foi o arbesto, devido principalmente às suas excelentes propriedades físicas como porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água, além do baixo custo. Porém, os seus efeitos nocivos à saúde (KANG et al., 2013), transformou seu uso numa preocupação mundial, forçando a busca por sua substituição.

Em vários países desenvolvidos, a celulose de madeiras de coníferas e folhosas já é utilizada para a produção de compósitos de cimento por adaptação dos antigos processos de produção de cimento-arbesto (MENDES et al., 2015). No Brasil, os estudos começaram a ser direcionados à celulose de eucalipto, em função da maior área de plantio, em torno de 5.673.784 hectares (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ARVORES - IBA, 2017) e da tecnologia desenvolvida na área de produção de celulose de fibra curta, sendo o maior produtor mundial (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA, 2012).

Contudo, uma preocupação acerca da utilização de fibras vegetais em fibrocimento se deve à sua instabilidade dimensional, devido ao seu caráter hidrofílico e também à degradação alcalina da fibra proporcionada pela matriz cimentícia. Como consequências desses fatores ocorrem uma perda de aderência

na interface fibra-cimento e um aumento de micro e microfissuras, o que contribui para a diminuição da resistência mecânica e da durabilidade do compósito de fibrocimento constituídas por fibras celulósicas (FONSECA et al., 2016; JOHN; AGOPYAN; PRADO, 1998; MENDES et al., 2015; SANTOS et al., 2015b; SAWSEN et al., 2015; WEI; MEYER, 2014, 2015).

Para contornar tais limitações, pesquisas relativas à modificação química superficial dessas fibras estão sendo desenvolvidas. Contudo o enfoque é direcionado para os produtos sintéticos, tais como os silanos, fluorocarbonos, silicone ou parafina (AHMED et al., 2014; BIRJANDI; SARGOLZAEI, 2014; JOKI-KORPELA et al., 2014; MENDES et al., 2015; SAWADA et al., 2010; SEO; KIM, 2014; YANG et al., 2013, 2014; YAO; HE, 2014), o que pode vir a aumentar significativamente o custo final do fibrocimento.

A questão ambiental também se faz importante e cada vez mais se busca a opção pela utilização de produtos advindos de recursos renováveis. Congregando esse fator à utilização para revestimento de celulose para obtenção de um produto menos higroscópico e mais durável, há como possibilidade de utilização o látex de seringueira, o qual apresenta comprovada eficiência em revestimentos para painéis de madeira (NARCISO et al., 2014), biocompósitos termoplásticos reforçados (PAN et al., 2013) e fibra de juta modificada (JO; CHAKRABORTY; YOON, 2014). No entanto, até o presente momento, não há registro na literatura de qualquer estudo sobre o efeito do látex no revestimento de celulose para posterior aplicação como reforço em fibrocimento, o que motivou o presente estudo. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho físico-mecânico e a durabilidade de compósitos de fibrocimento extrudados e produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente a partir de recobrimento com látex.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Como matéria-prima foram utilizadas folhas de polpas celulósicas branqueadas oriundas de eucalipto híbrido (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*), de aproximadamente sete anos de idade, obtidas pelo processo Kraft e fornecidas pela empresa Fibria (Jacareí/SP, Brasil). Após hidratação em água por 24 horas, as folhas foram filtradas para retirada do excesso de água e secas em estufa a 70 °C por 12 horas. Posteriormente, foram processadas numa centrífuga a velocidade de rotação de 140 rpm para a produção das polpas celulósicas.

Para a modificação química das polpas celulósicas foi utilizado o látex coletado de seringueiras da espécie *Hevea brasiliensis* cultivadas no campus da UFLA. Para seu uso no estado líquido, foi adicionada amônia (NH₃) como solvente, na concentração de 0,7 com base em peso do látex conforme Ripell (2005). Como tratamentos, foram utilizadas as concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% da solução em relação à massa seca das polpas de celulose que foram pulverizadas diretamente sobre as mesmas.

As polpas tratadas foram secas em estufa a 70 °C por 24 horas, para fixação do látex na superfície (MENDES et al., 2015). Posteriormente foram armazenadas em sacos plásticos à temperatura ambiente até sua utilização na produção do fibrocimento. Um grupo controle (polpas não tratadas) foi preparado de forma a se viabilizar os comparativos entre os resultados obtidos.

Para confecção das folhas de celulose, as polpas já secas foram individualizadas em água e agitadas mecanicamente, despejadas em cadinho de porosidade n° 0 e succionadas para formação de uma matriz de celulose, a qual foi prensada em uma prensa hidráulica a uma pressão de 4 MPa. Posteriormente, foram realizados os testes de absorção de umidade e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

O ensaio de absorção de umidade foi realizado seguindo as especificações da norma ASTM E-104-02 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 2012) e diretrizes de Mendes et al. (2015). Para cada um dos tratamentos, foram avaliadas três repetições, com dimensões de 2,0 x 1,0 x 0,1 cm (comprimento x largura e espessura) respectivamente.

A avaliação se deu no período de 196 horas de acordo com a metodologia de Mendes et al. (2015) e a umidade absorvida (UA) foi calculada pela Equação 1:

$$UA (\%) = \frac{(Mu - M0) \times 100}{M0} \quad (1)$$

Em que:

UA = Umidade absorvida

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

M0 = Massa inicial (antes da exposição à umidade)

As análises de FTIR foram realizadas no laboratório da Diretoria do Meio Ambiente – DMA da UFLA, em um equipamento Vertex 70v, Bruker, na faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram separadas e usadas com pastilhas de KBr para análise em modo ATR.

Para as imagens feitas de efeito comparativo das porcentagens do tratamento, utilizou-se um aparelho Estereoscópio da marca Nikon, modelo SMS 745T com câmera acoplada de 5 mega pixel da marca Infinity 1.

Para a produção dos compósitos, a matriz cimentícia para recebimento do reforço de polpa de celulose foi composta de cimento Portland CPV_ARI - NBR 5733 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS –

ABNT, 1983), calcário agrícola moído, água e, como agentes reológicos foram utilizados o hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e o aditivo poliéster carboxílico (ADVA).

A produção foi iniciada com a pesagem dos compostos: polpa de celulose correspondente a 5% (revestidas com solução de látex nas diferentes concentrações), cimento a 60%, calcário agrícola moído a 33%, 1% de ADVA, 1% de HPMC e água na relação água/cimento de 0,4, formulação esta, definida com base em estudos anteriores realizados por Mendes et al. (2015); Teixeira (2010, 2012); Tonoli et al. (2010).

A mistura do cimento, calcário, ADVA, polpa celulósica, volume de água devidamente calculado e o HPMC foi preparada em uma bateadeira planetária com rotação de 140 rpm por cinco minutos sendo posteriormente elevada para 285 rpm e mantida nesta condição por mais cinco minutos.

Os compósitos em escala laboratorial formando corpos de prova com dimensões de 28 mm de largura, 200 mm de comprimento e 18 mm de espessura foram obtidos de uma extrusora monorroscas helicoidal, Verdes-51, de velocidade aproximada de 30 rpm. Posteriormente, esses corpos foram umidificados e selados em sacos plásticos, criando um ambiente saturado de umidade por 48 horas em temperatura ambiente e armazenados em recipientes com umidade relativa (> 90% UR) em temperatura ambiente. A caracterização das propriedades físicas, mecânicas e microestruturais se deu após o período de cura de 28 dias.

Antes e após o envelhecimento acelerado, os compósitos foram submetidos aos ensaios mecânicos de flexão estática para determinação do limite de proporcionalidade (LOP), módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e tenacidade; aos ensaios físicos de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente e características microestruturais.

Para os testes mecânicos, uma máquina de testes universal da marca Arotec e equipada com célula de carga de 20 kN foi utilizada. Para o ensaio de flexão foi adotado uma configuração com três cutelos, vão de 140 mm e velocidade de ensaio de 1,5 mm/min.

Os procedimentos adotados para a realização dos ensaios mecânicos se basearam nos procedimentos descritos em Rilem (1984) e as equações utilizadas para análise dos resultados foram:

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

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

$$\text{Limite de proporcionalidade (MPa)} = \frac{3 * C_{lop} * v\tilde{a}o}{2 * b * d^2} \quad (4)$$

$$\text{Tenacidade (kJ/m}^2\text{)} = \frac{\text{energia absorvida}}{a} \quad (5)$$

Nas quais:

$C_{\text{máx}}$ = carga máxima aplicada (N)

C_{lop} = carga máxima aplicada antes da curva carga-deformação (N)

b = largura do corpo-de-prova (mm)

d = espessura do corpo de prova (mm)

$C1$ = Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a $C2$, em Newton

C2 = Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a C1, em Newton

D1 = Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a D2 (mm)

D2 = Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a D1 (mm)

Energia absorvida = Energia na área sob a curva do gráfico, carga-deformação (N.mm)

a = área da seção transversal do corpo-de-prova (mm²)

Nos ensaios físicos, os valores médios de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente foram obtidos seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 1981), utilizando-se as equações:

$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} * \rho_w \quad (6)$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_s} * 100 \quad (7)$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} * 100 \quad (8)$$

Nas quais:

Mu = Massa úmida

Mi = Massa imersa

Ms = Massa seca

ρ_w = Densidade do líquido em que as amostras foram imersas

A superfície de ruptura dos corpos de prova que foram ensaiados por flexão estática teve sua microestrutura avaliada para verificação do efeito do tratamento químico nas polpas de celulose e, conseqüentemente, seu efeito sobre as propriedades físicas e mecânicas antes e após envelhecimento acelerado dos fibrocimentos produzidos. Um microscópio eletrônico de varredura Zeiss - Modelo DSM 940A, localizado no Departamento de Fitopatologia da UFLA, foi utilizado.

O envelhecimento acelerado de imersão-secagem seguiu os passos descritos em BS EN 494 (BRITISH STANDARDS INSTITUTION – BSI, 2015). Para esse ensaio, uma câmara de envelhecimento foi utilizada para execução de 400 ciclos de envelhecimento. O ensaio foi realizado na Faculdade de Zootecnia Engenharia de Alimentos - FZEA/USP, localizada na cidade de Pirassununga - SP.

Os resultados dos ensaios físicos e mecânicos, considerando-se um delineamento experimental inteiramente casualizado, foram avaliados por análise de variância e ajustados a modelos de regressão, ambos a 5% de significância, utilizando-se o programa computacional SISVAR – (FERREIRA, 2010).

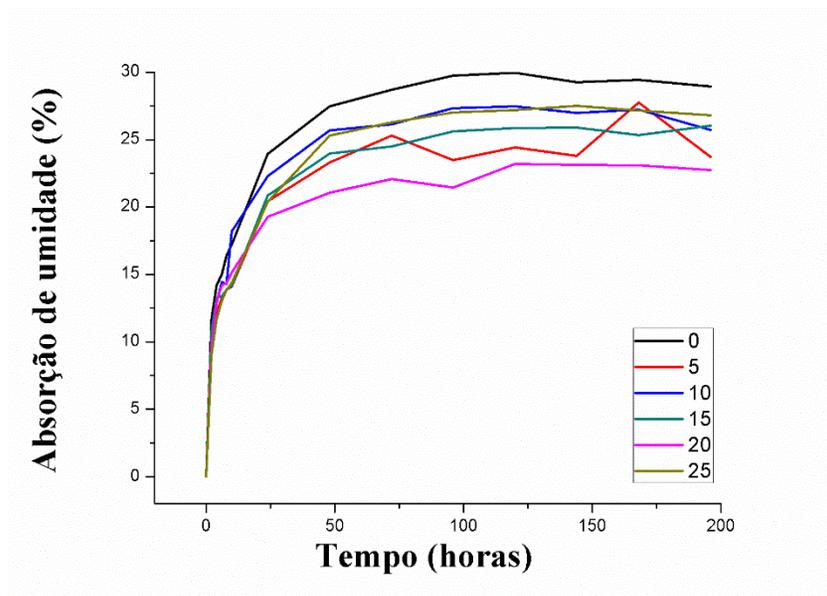
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Modificação superficial da polpa de celulose com látex

A absorção de água é uma importante característica dos compósitos reforçados por fibras vegetais, pois avalia o potencial destes para aplicações finais específicas. A elevada absorção de água pelas fibras pode ocasionar diminuição das propriedades mecânicas, ocasionar mudanças dimensionais e diminuir a durabilidade dos compósitos (MENDES et al., 2015).

Na Figura 1, está descrita a absorção de umidade das folhas de celulose preparadas a partir das polpas tratadas com látex e para o grupo controle em função do tempo.

Figura 1 - Absorção de umidade das folhas de celulose preparadas a partir das polpas de celulose tratadas com látex (5, 10, 15, 20 e 25%) e para o grupo controle, em função do tempo.



Fonte: Do Autor (2017).

Observa-se que as folhas de celulose sem modificação superficial obtiveram o maior valor médio de absorção de umidade após 196 horas em ambiente saturado, diferenciando-se das folhas produzidas com a celulose modificada, as quais obtiveram os menores valores médios. Tal fato comprova a diminuição da hidrofiliabilidade da celulose com a aplicação do látex de seringueira.

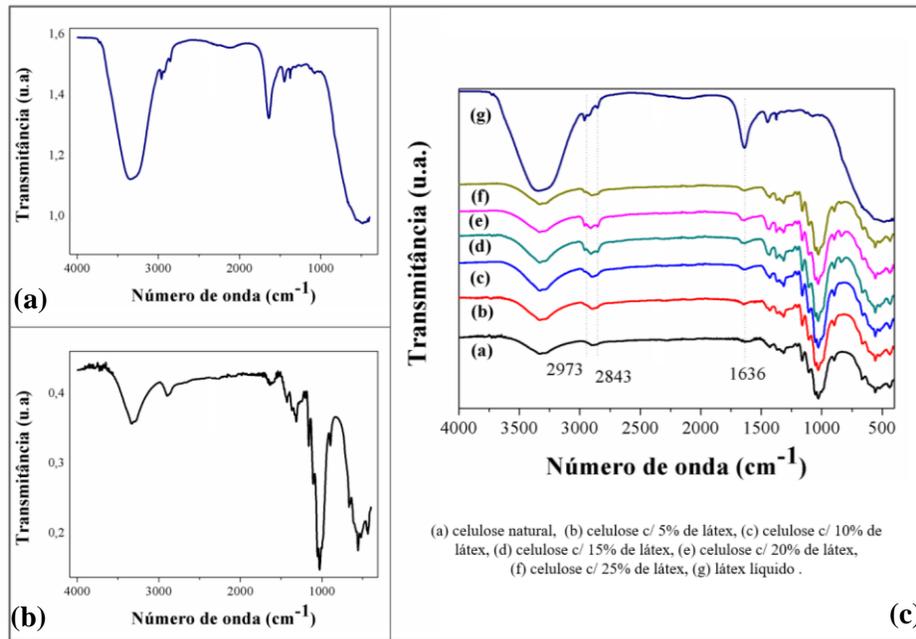
Da literatura sabe-se que Mendes et al. (2015) ao avaliarem a modificação de celulose com diferentes tipos de silanos nas concentrações de 10, 25 e 50% observaram o efeito do tipo de silano empregado e das concentrações na absorção de água da celulose, sendo obtido menores valores de absorção de água conforme o aumento da cadeia do silano e com a maior porcentagem de aplicação do produto. Contudo, neste trabalho não se pôde observar uma relação direta entre o aumento da quantidade aplicada de látex e o aumento da hidrofobicidade da folha de celulose, o que pode estar relacionado à heterogeneidade no recobrimento da celulose a partir do método de aspersão. Um fator indicativo desse fato é o resultado obtido para a celulose tratada com 25% de látex, a qual obteve a segunda maior absorção de água, apresentando menor valor apenas em comparação com a celulose não modificada. Esperava-se um comportamento hidrofóbico maior para essa concentração, mas em função do recobrimento não acontecer de forma homogênea é possível que existam regiões da celulose mais recobertas com látex que outras e, assim propicia-se uma maior quantidade de espaços vazios disponíveis para absorção imediata de água. Em contrapartida, tem-se o tratamento com 5% de látex que apresenta uma acentuada variação na absorção de água, que se deve ao recobrimento de pontos isolados da celulose devido à baixa quantidade aplicada. Observa-se então que de forma geral a porcentagem de 20% foi a que obteve os melhores resultados quanto à redução da hidrofiliabilidade da celulose, a partir da modificação superficial com o látex de seringueira.

As Figuras 2a, 2b e 2c apresentam os espectros de FTIR da polpa de celulose originada de eucalipto, do látex e das polpas revestidas com látex, respectivamente, para verificar se ocorreram interações entre o látex e a celulose. A partir da análise dos espectros, observou-se que as bandas obtidas estão de acordo com os estudos de Konar, Gu e Sain (2013) e que a variação entre as mesmas foi pouco pronunciada, visto que os centros de bandas coincidem.

As bandas características do espectro da celulose representam ligações CH, hidroxilas, CH₂, carbonilas, éteres e ligações CO. Os picos vibracionais representados pelo infravermelho do látex são característicos pelo estiramento de ligações CH nos diferentes carbonos do polímero cis-1,4-poli-isopreno.

Os espectros obtidos para os tratamentos da celulose com o látex em porcentagens de 5, 10, 15, 20 e 25 replicam as bandas observadas para a celulose e quanto à aplicação do látex, percebe-se que quanto maior a concentração do mesmo aplicado, mais evidente torna-se o pico em torno de 2.960, indicando assim uma possível interação entre e o revestimento e a polpa celulósica.

Figura 2 - (a) FTIR das amostras da celulose; (b) FTIR da amostra de látex; (c) FTIR das amostras de celulose natural, látex, 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de látex.

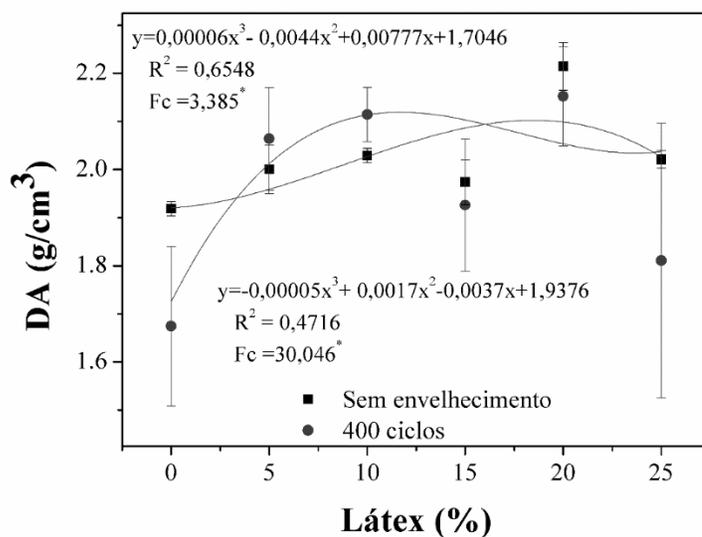


Fonte: Do Autor (2017).

3.2 Propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos

Os resultados médios da densidade aparente (DA), antes e após o envelhecimento acelerado, estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Densidade aparente de fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex. * Significativo a 5%.



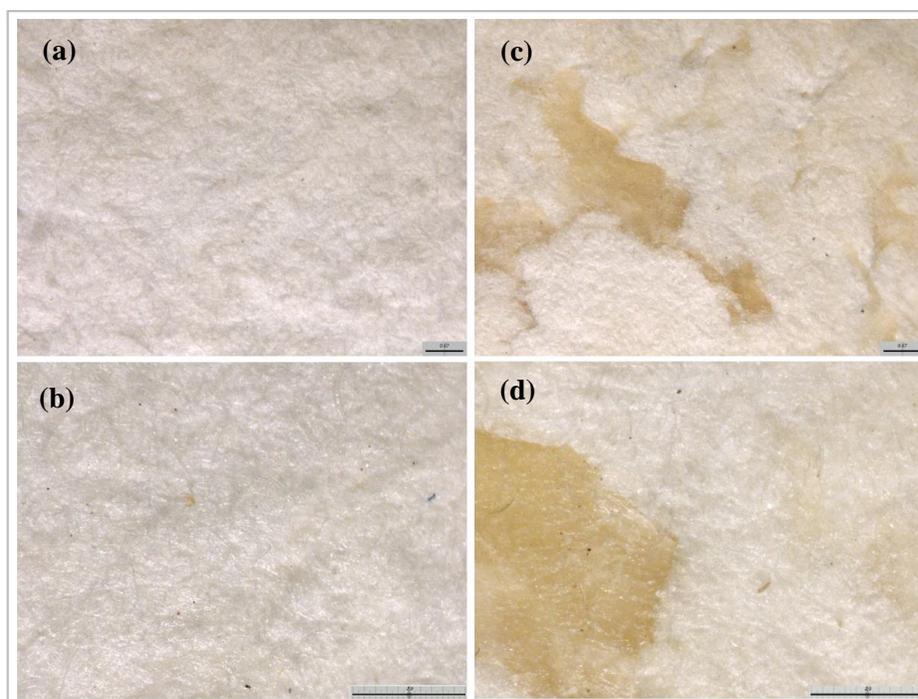
Fonte: Do Autor (2017).

Houve efeito significativo da porcentagem de látex sobre a densidade aparente do fibrocimento, antes e após o envelhecimento acelerado. Em ambos os casos, o aumento da quantidade de aplicação de látex promoveu tendência de aumento da densidade do compósito. No entanto, sem observar um efeito linear entre o aumento do recobrimento com látex e o aumento da densidade. Foram verificados ainda, valores maiores de densidade, antes e após o envelhecimento acelerado, para os compósitos produzidos com as polpas modificadas superficialmente com 20% de látex, fato que está associado ao melhor recobrimento da fibra e a sua menor absorção de água (FIGURA 1) e possivelmente a sua melhor aderência à matriz de cimento.

Nas Figuras 4a, 4b, 4c e 4d, onde temos imagens microscópicas comparativas da polpa celulósica sem tratamento e com 20% de látex, com duas diferentes aproximações, observamos a dispersão do tratamento na celulose

modificada devido a um potencial caráter aglutinador do látex nas maiores concentrações.

Figura 4 - (a) Imagens da polpa de celulose sem tratamento; (b) Imagens da polpa de celulose sem tratamento; (c) Imagens da polpa de celulose com 20% de látex; (d) Imagens da polpa de celulose com 20% de látex.

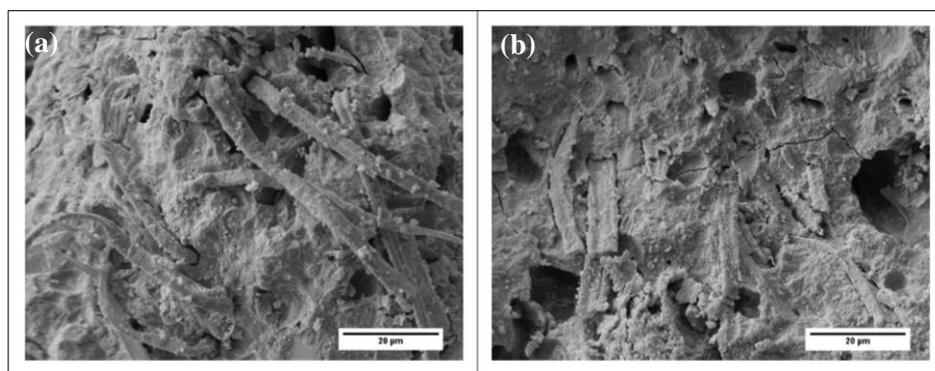


Fonte: Do Autor (2017).

Observa-se que de forma geral, a densidade dos compósitos, após o envelhecimento acelerado, obteve queda dos valores médios, sendo essa diminuição maior para os compósitos obtidos a partir do grupo controle e para os compósitos produzidos com a celulose modificada superficialmente com 25% de látex, que são justamente os tratamentos que apresentaram maior absorção de água das fibras (FIGURA 1). O que significa que está ocorrendo movimentação

dimensional nas fibras em virtude do seu caráter hidrofílico, gerando assim espaços vazios e certa degradação da celulose e ou do látex, como pode ser visualizado nas Figuras 5a e 5b, que correspondem aos fibrocimentos produzidos a partir do grupo controle antes e após o envelhecimento acelerado respectivamente.

Figura 5 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado



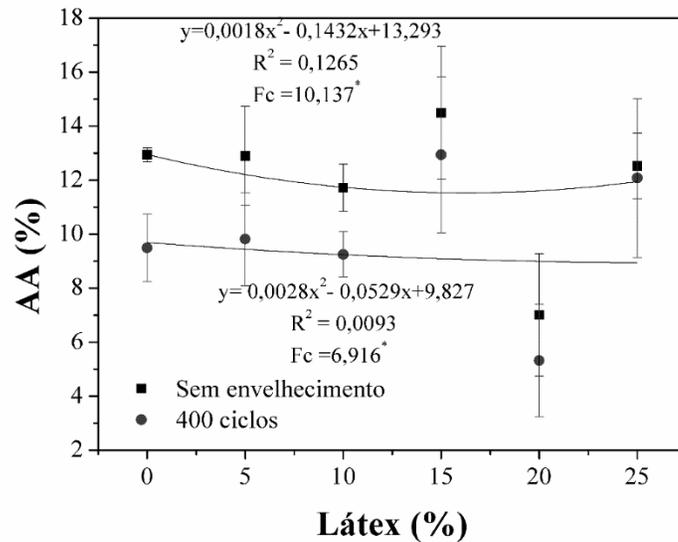
Fonte: Do Autor (2017).

Os resultados médios da absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA), antes e após o envelhecimento acelerado, estão apresentadas nas Figuras 6 e 7 respectivamente.

Houve efeito significativo da porcentagem de utilização de látex na modificação da celulose sobre as propriedades de absorção de água e porosidade dos fibrocimentos. Para ambas as propriedades, a porcentagem de 20% de utilização de látex resultou nos menores valores médios, antes e após o envelhecimento acelerado. Isso pode estar associado ao melhor recobrimento das fibras pelo látex e sua menor absorção de água, conforme observado no teste de absorção de água (FIGURA 1), o que resulta na maior densidade do compósito

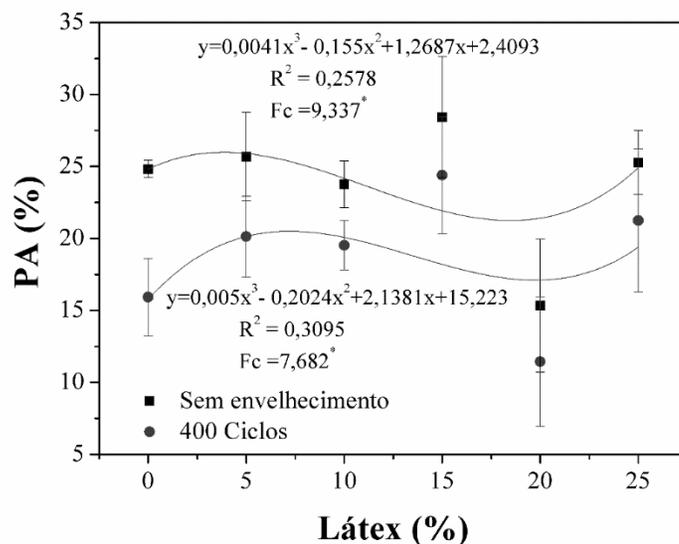
(FIGURA 3) e conseqüentemente diminuição dos poros e absorção de água. No caso das propriedades de AA e PA, após o envelhecimento acelerado, os menores valores de AA e PA podem estar associados também à menor movimentação dimensional das fibras e à menor geração de espaços em virtude do seu menor descolamento da matriz e cimento, haja visto seu menor potencial de absorção água após o recobrimento com 20% de látex.

Figura 6 - Absorção de água de fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.



Fonte: Do Autor (2017).

Figura 7 - Porosidade aparente de fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.



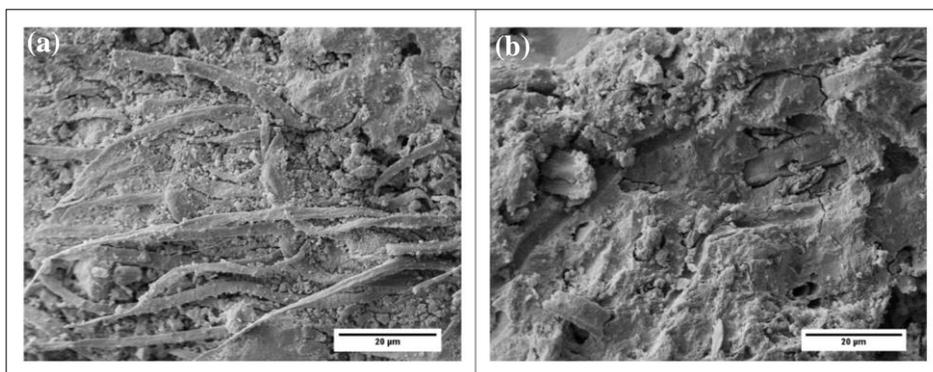
Fonte: Do Autor (2017).

Observou-se ainda que, após o envelhecimento acelerado, houve a diminuição dos valores médios de porosidade e absorção de água. Isso pode estar associado à continuação da cura da matriz cimentícia com os ciclos de envelhecimento, sendo possível observar nas Figura 8a e 8b, as quais correspondem aos fibrocimentos produzidos a partir do grupo controle antes e após o envelhecimento acelerado, que, após o envelhecimento, ocorre uma diminuição dos poros da matriz, diminuindo também o aspecto granular do cimento oriundos de sua cura incompleta. De acordo com Mohr, Nanko e Kurtis (2005) esses resultados se devem à reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro ou ao redor das fibras, o que aumenta a adesão entre as fibras e a matriz e diminui a porosidade do compósito. Segundo Garcia, Oliveira e Pandolfelli (2007) o C_3A se hidrata inicialmente na forma de CAH_{10} ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$), cuja densidade é $1,72 \text{ g/cm}^3$ e com o tempo de cura

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

Apesar disso, a densidade aparente dos compósitos obteve certa diminuição dos valores, o que já pode estar associado ao início da degradação da celulose e ou do látex, sendo proporcionalmente observada a diminuição dos poros na microestrutura e diminuição da absorção de água em função da redução dos poros gerados na matriz e não pelos poros gerados na interface fibra-matriz.

Figura 8 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado



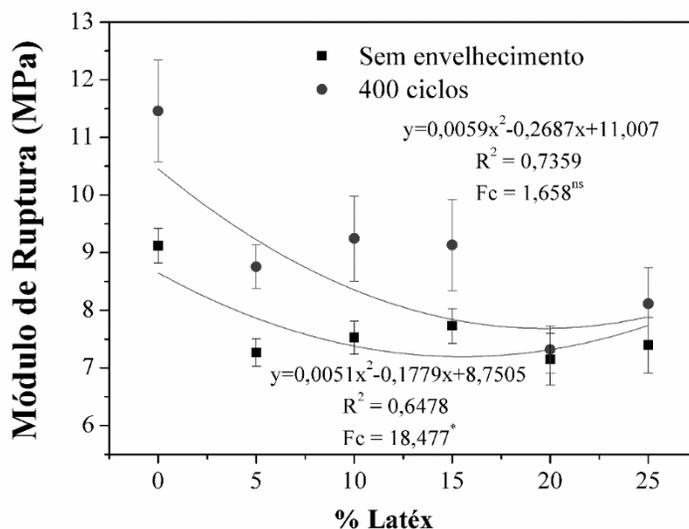
Fonte: Do Autor (2017).

Analisando a Figura 8a percebe-se o grande espalhamento das fibras de celulose no interior da matriz de cimento, o que gera grandes volumes de espaços vazios entre as próprias fibras e entre as fibras com a própria matriz de cimento. Isso está relacionado à grande porosidade aqui obtida nos ensaios físicos. Em contrapartida, na Figura 8b percebe-se que esse espalhamento das fibras já não é observado restando poucos poros bastante visíveis na própria matriz de cimento, o que está relacionado à diminuição da porosidade após o envelhecimento.

Apesar da diferenciação estatística entre os tratamentos, os valores de AA de todos os tratamentos se apresentam dentro dos padrões descritos pela norma NBR 7581-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2014) que estabelece, para fibrocimentos livres de amianto, um valor máximo para AA de água de 37%.

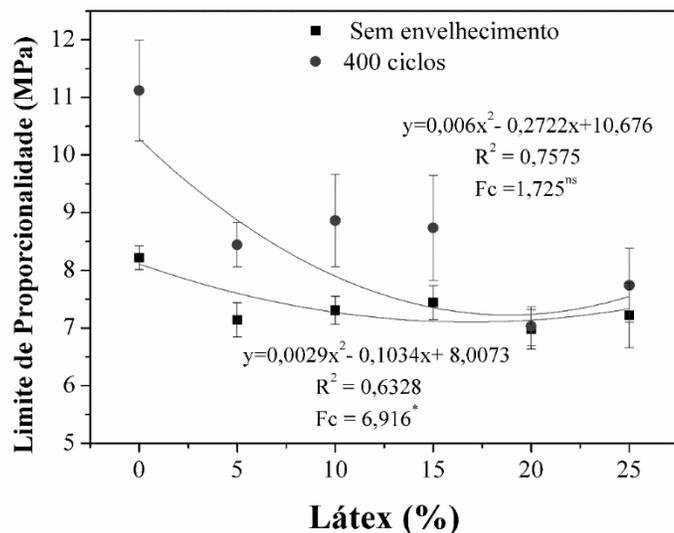
Os resultados médios das propriedades de módulo de ruptura (MOR) e limite de proporcionalidade (LOP) à flexão estática estão apresentados nas Figuras 9 e 10 respectivamente.

Figura 9 - Módulo de ruptura à flexão estática de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.



Fonte: Do Autor (2017).

Figura 10 - Limite de proporcionalidade à flexão estática de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.

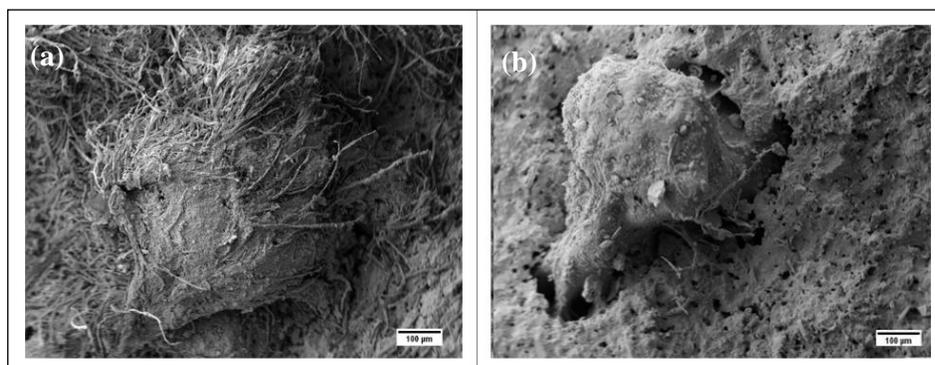


Fonte: Do Autor (2017).

Observa-se que houve efeito da porcentagem de modificação superficial da celulose por látex, em ambas as propriedades, apenas para os fibrocimentos, antes do envelhecimento acelerado. Nos dois casos, a utilização de látex de seringueira como recobrimento da celulose promoveu redução dos valores médios, fato que pode estar associado à menor interação entre a matriz de cimento e o látex, o que se deve à formação de feixes de fibras após o recobrimento, conforme também foi relatado por Pan et al. (2016) ao avaliar o efeito do recobrimento de fibras de bagaço de cana-de-açúcar com látex.

A formação dos feixes de fibras pode ser observado na Figura 11a, enquanto na Figura 11b observa-se uma certa aproximação da matriz de cimento ao redor desse feixe, o que está relacionado à continuidade da cura da matriz de cimento, mediante a sua exposição aos ciclos de molhagem e secagem para avaliação do envelhecimento acelerado, e por consequência, o fechamento dos poros, mesmo se notando certa degradação ao redor das fibras.

Figura 11 - (a) MEV Formação de feixes de fibras de celulose no fibrocimento com polpas de celulose recobertas com 20% de látex; (b) MEV Feixe de fibras de celulose no fibrocimento com polpas de celulose recobertas com 20% de látex após o envelhecimento acelerado do compósito.



Fonte: Do Autor (2017).

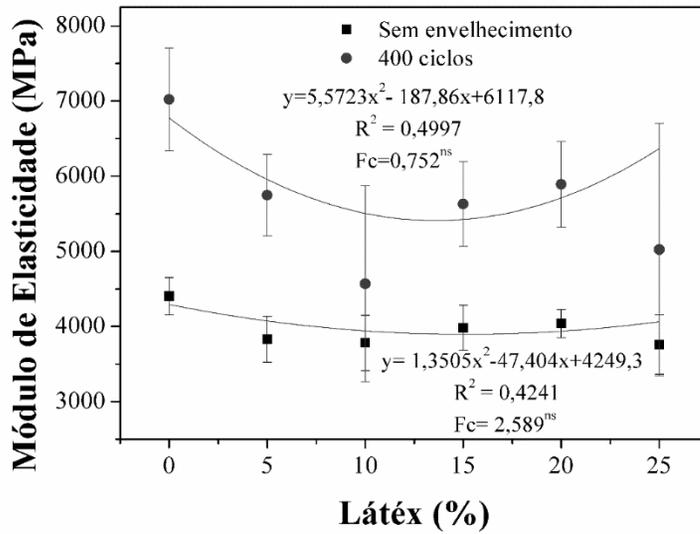
A norma para a placa plana cimentícia sem amianto NBR 15498, (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2016) determina valores de MOR à flexão, para as placas ensaiadas em estado saturado, de 4 MPa para categoria 2, de 7 MPa para a categoria 3 e de 13 MPa para a categoria 4. Sendo assim, apesar da diminuição dos valores com a utilização do látex como recobrimento da celulose, todos os tratamentos atenderam a categoria 3 da norma de comercialização.

Os resultados médios das propriedades de módulo de elasticidade (MOE) e tenacidade à flexão estática estão apresentados nas Figuras 12 e 13 respectivamente.

Não houve efeito significativo do recobrimento da celulose com diferentes porcentagens de látex sobre a propriedade de MOE à flexão estática, antes e após o envelhecimento acelerado. De acordo com Zhu, Bartos e Porro (2004), o módulo de elasticidade do fibrocimento está diretamente relacionado à matriz cimentícia, sendo influenciado negativamente com a inserção de fibras de

celulose. Fato que justifica o aumento dos valores médios de MOE após o envelhecimento acelerado, o qual está associado à diminuição dos poros, conforme observado nas Figuras 8a e 8b.

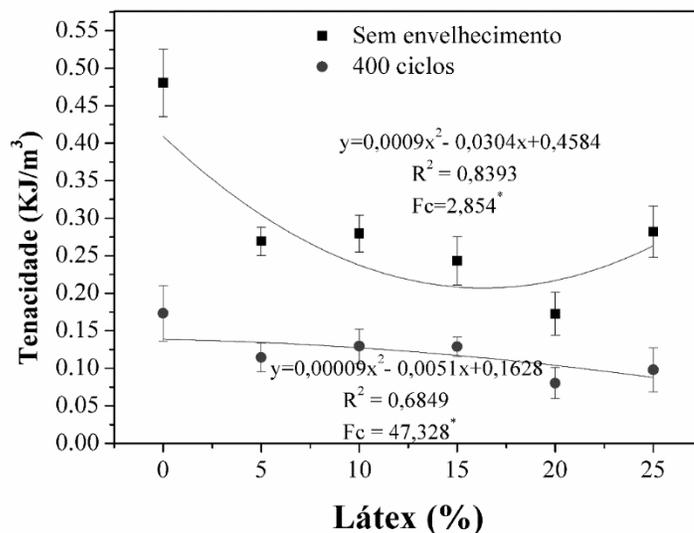
Figura 12 - Módulo de elasticidade à flexão estática de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.



Fonte: Do Autor (2017).

Para a propriedade de tenacidade, houve efeito significativo da quantidade utilizada de látex para o recobrimento das fibras, para os fibrocimentos antes e após o envelhecimento acelerado. Foi observado para os fibrocimentos, após 28 dias de cura, uma queda acentuada dos valores, no entanto, sem distinção entre as porcentagens de recobrimento avaliadas. O que está associado com a baixa aderência do látex e cimento e também pela formação de feixes de fibras, conforme discutido para o MOR e visualizados na Figura 14.

Figura 13 - Tenacidade de fibrocimentos com polpa celulósica modificada superficialmente com látex.



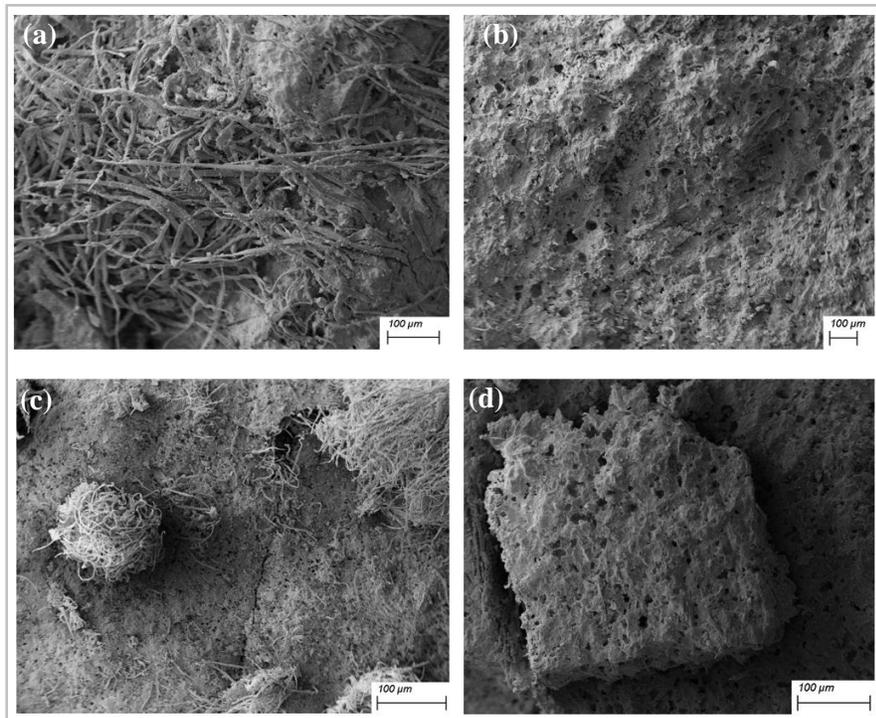
Fonte: Do Autor (2017).

Observou-se ainda o aumento dos valores médios das propriedades mecânicas de MOR, LOP e MOE dos fibrocimentos após o envelhecimento acelerado, o que pode ser explicado pela continuação da cura da matriz cimentícia, conforme observado nas Figuras 8a e 8b. Ainda se pode observar da avaliação das Figuras 14a, 14b, 14c e 14d, que o recobrimento com látex promoveu a proteção das fibras de celulose contra a degradação da mesma, mantendo-as na matriz sem que sejam arrancadas. Fazendo uma associação com as Figuras 11a e 11b, espera-se que ocorra inclusive a melhora das propriedades com o fechamento dos poros em torno dos feixes de fibras com látex, na continuidade do seu envelhecimento.

Apesar da diminuição dos valores médios de tenacidade com a realização do envelhecimento acelerado, o que comprova o início de perda de reforço pelas fibras, ou seja, já revela o início da degradação das fibras e ou látex. Observa-se que existe uma aproximação da resistência e da tenacidade dos

fibrocimentos produzidos a partir do grupo controle e daqueles compostos pelas polpas que sofreram modificação superficial, o que nos permite concluir que a proteção à fibra está sendo maior ou que a matriz de cimento continua seu processo de cura, através da aproximação dos feixes de celulose com látex. Apesar da diminuição de algumas propriedades mecânicas, o produto final atende a categoria para produção industrial.

Figura 14 - Microscopia Eletrônica de varredura das amostras: (a) Fibrocimentos produzidos a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado. (b) Fibrocimentos produzidos a partir do grupo controle após o envelhecimento acelerado. (c) Fibrocimentos com celulose modificada superficialmente com 20% de látex antes do envelhecimento acelerado. (d) Fibrocimentos com celulose modificada superficialmente com 20% de látex depois do envelhecimento acelerado.



Fonte: Do Autor (2017).

4 CONCLUSÃO

O recobrimento da celulose com 20% de látex resultou na diminuição da hidrofiliabilidade das fibras e em fibrocimentos com melhores propriedades físicas, além de proporcionar maior proteção das fibras após o envelhecimento. Porém, a utilização do látex na celulose, independentemente da porcentagem utilizada, proporcionou a diminuição da resistência mecânica dos fibrocimentos. Contudo, todos os tratamentos avaliados atendem às normas de comercialização dos fibrocimentos sem arbesto.

Sugere-se a continuidade do trabalho com a avaliação da rugosidade das fibras de celulose submetidas aos tratamentos propostos e com a avaliação de mais ciclos de envelhecimento, a fim de avaliar a efetividade da proteção do látex contra a degradação da fibra na matriz de cimento.

REFERÊNCIAS

AHMED, F. E. et al. Underwater superoleophobic cellulose/electrospun PVDF–HFP membranes for efficient oil/water separation. **Desalination**, Amsterdam, v. 344, p. 48-54, July 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM C 948-81**: standard test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, PA, 1981.

_____. **ASTM E 104-02**: standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. West Conshohocken, PA, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. **Dados do setor, 2012**: ano base 2011. Brasília: ABRAF, 2012. Disponível em: <http://www._bracelpa.org.br>. Acesso em: 17 abr. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5733. Cimento Portland de alta resistência inicial**. Rio de Janeiro, Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1983. 5 p.

_____. **NBR 7581-1**: telha ondulada de fibrocimento: parte 1: classificação e requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014. 17 p.

_____. **NBR 15498**: placaplana cimentícia sem amianto - requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2016. 24 p.

BERTHETA, M. A. et al. Torrefaction treatment of lignocellulosic fibres for improving fibre/matrix adhesion in a biocomposite. **Materials & Design**, Surrey, v. 92, p. 223-232, Feb. 2016.

BIRJANDI, F. C.; SARGOLZAEI, J. Super-non-wettable surfaces: a review. **Colloids and Surfaces. A. Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 448, p. 93-106, Apr. 2014.

BLACKLEY, D. C. Latices. In: MARK, H. F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1987. v. 8, p. 647-677.

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

BRITISH STANDARDS INSTITUTION - BSI. **BS EN 494:2012+A1:2015**: fibre-cement profiled sheets and fittings. Product specification and test methods. Amendment: BSI, 2015. 74 p.

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

FAUSTINO, F. **Os prós e contras do uso do amianto no Brasil**. [S.l.: s.n.], 2016. Disponível em: <<http://rmai.com.br/v4/Read/1139/os-pros-econtras-do-uso-do-amianto-no-brasil.aspx>>. Acesso em: 30 out. 2016.

FERREIRA, D. F. **SISVAR - Sistema de análise de variância**: versão 5.3. Lavras: Ed. UFLA, 2010.

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

GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, n. 325, p. 42-56, jan./mar. 2007.

HOLLAWAY, L. A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 24, n. 12, p. 2419-2445, Dec. 2010.

HUET, H. **Propriedades do amianto**. [S.l.: s.n.], 2010. Disponível em: <<http://www.fuguitang.com/propriedades-deamianto.html>>. Acesso em: 10 out. 2016.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ARVORES – IBÁ. Disponível em: <<http://iba.org/pt/>>. Acesso em: 15 ago. 2017.

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, p. 1-9, 2014.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V.; PRADO, T. A. Durability of cement composites and vegetable fibres for roofing. In: IBERO-AMERICAN SYMPOSIUM ON ROOFING FOR HOUSING, 3., 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Cytel/USP, 1998. p. 51-59.

JOKI-KORPELA, F. et al. Hydrophobic and oleophobic anti-reflective polyacrylate coatings. **Microelectronic Engineering**, Amsterdam, v. 114, p. 38-46, Feb. 2014.

KANG, D. et al. Systematic review of the effects of asbestos exposure on the risk of cancer between children and adults. **Annals of Occupational and Environmental Medicine**, London, v. 25, p. 10, July 2013.

KONAR, S. K.; GU, R.; SAIN, M. Preparation and characterization of baked nitrile latex foam reinforced with biomasses. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 261-267, Mar. 2013.

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

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

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.

NARCISO, C. R. P. et al. Nanorecobrimto à base de látex para painéis aglomerados.

In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFLA, 27., 2014, Lavras. **Anais...** Lavras: Ed. UFLA, 2014. p. 1-9.

PAN, Y. et al. CTMP-based cellulose fibers modified with core-shell latex for reinforcing biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 95, n. 1, p. 428–433, June 2013.

_____. Hydrophobic modification of bagasse cellulose fibers with cationic latex: adsorption kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 302, p. 33–43, Oct. 2016.

RILEM. Testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Materiaux et Constructions**, Paris, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.

RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 319 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

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

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, Jan. 2015a.

_____. Supercritical carbonation treatment on extruded fibrecement reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 56, p. 84-94, Feb. 2015b.

SAVASTANO JÚNIOR, H. et al. Fracture and fatigue of natural fiberreinforced cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 31, n. 4, p. 232– 243, Apr. 2009.

SAWADA, E. et al. UV-induced switching behavior of novel fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomer/titanium oxide nanocomposite between superhydrophobicity and superhydrophilicity with good oleophobicity. **Composites. Part B, Engineering**, Oxford, v. 41, n. 6, p. 498-502, Sept. 2010.

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, p. 229-235, Mar. 2015.

_____. Optimizing the formulation of flax fiber-reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 54, p. 59-64, Mar. 2014.

SELLAMI, A.; MERZOU, M.; AMZIANE, S. Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 47, p. 1117-1124, Oct. 2013.

SEO, K.; KIM, M. Candle-based process for creating a stable superhydrophobic surface. **Carbon**, Elmsford, v. 68, p. 583-596, Mar. 2014.

SOUZA, J. D. G. et al. Modificação química superficial de fibras de bucha vegetal visando à compatibilização e aplicação como reforço em matriz cimentícia. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 17, n. 2, p. 269-283, abr./jun. 2017.

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

TEIXEIRA, R. S. **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 2010. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

TONG, Y. et al. Improving cracking and drying shrinkage properties of cement mortar by adding chemically treated luffa fibres. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 71, p. 327-333, Nov. 2014.

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.

_____. 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.

TOTARO, G. et al. Synthesis of castor oil-derived polyesters with antimicrobial activity. **European Polymer Journal**, New York, v. 56, p. 174-184, July 2014.

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

_____. Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated aging environment conditions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 88, p. 118-132, Nov. 2014.

WINEY, K. I.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **MRS Bulletin**, Cambridge, v. 32, n. 4, p. 314-322, Apr. 2007.

XIE, X. et al. Cellulosic fibers from rice straw and bamboo used as reinforcement of cement-based composites for remarkably improving mechanical properties. **Composites. Part B: engineering**, v. 78, p. 153–161, Sept. 2015.

YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites - a review. **Composites. Part B, Engineering**, Oxford, v. 56, p. 296-317, Jan. 2014.

YANG, C. et al. Regulation of cell survival by the HIP-55 signaling network. **Molecular bioSystems**, Cambridge, v. 10, n. 6, p. 1393-1399, June 2014.

YANG, H. et al. Fluoropolymer/SiO₂ composite films with switchable superoleophilicity and high oleophobicity for “on–off” oil permeation. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 280, p. 113-116, Sept. 2013.

YAO, L.; HE, J. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology—From surface engineering to functional surfaces. **Progress in Materials Science**, London, v. 61, p. 94-143, Apr. 2014.

ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. **Materials and Structures**, London, v. 37, n. 9, p. 649–658, Nov. 2004.

**ARTIGO 2 - FIBROCIMENTO EXTRUDADO PRODUZIDO COM
POLPA CELULÓSICA MODIFICADA COM POLIURETANO À BASE
DE ÓLEO DE MAMONA**

Lílian Scalco Alencar de Carvalho*

Bianca Paula de Almeida

Juliana Farinassi Mendes

Rafael Farinassi Mendes

Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz

**Artigo redigido conforme a NBR 6022 (ABNT, 2003) e formatado de acordo
com o Manual da UFLA de apresentação de teses e dissertações.**

* liliansac@gmail.com

RESUMO

Neste estudo objetivou-se avaliar o desempenho físico-mecânico, as propriedades microestruturais e a durabilidade de fibrocimentos extrudados com polpa celulósica modificada superficialmente a partir do recobrimento com poliuretano à base de óleo de mamona (PUR). Os tratamentos de modificação química das polpas se constituíram da avaliação das concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de poliuretano em relação à massa seca das fibras de celulose. A formulação empregada na extrusão foi de 5% de polpa de celulose, 60% de cimento Portland (CPV-ARI), 33% de calcário agrícola moído, 1% de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e 1% de aditivo poliéster carboxílico (ADVA) e relação final de água/cimento de 0,4. Foram determinadas as propriedades físico-mecânicas e microestruturais dos compósitos antes e após o envelhecimento acelerado, de maneira a se avaliar sua durabilidade. A utilização de poliuretano à base de mamona (PUR) para recobrimento da celulose proporcionou a melhoria das propriedades físicas, mas a diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos, após 28 dias de cura. No entanto, após os ciclos de envelhecimento, a modificação superficial das polpas com PUR se mostrou promissora para manutenção das propriedades das fibras de celulose na matriz.

Palavras-chave: fibrocimento, modificação química superficial, celulose, hidrofobicidade, durabilidade.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the physical-mechanical performance, as microstructural properties and a durability of extruded fibrocement with surface-modified cellulosic pulp from the castor oil based polyurethane (PUR) coating. The treatments of chemical modification of the pulps are constituted of the evaluation of the concentrations of 5%, 10%, 15%, 20% and 25% of polyurethane in relation to the dry mass of the cellulose fibers. A formulation used in the extrusion of 5% cellulose pulp, 60% Portland cement (CPV-ARI), 33% ground agricultural limestone, 1% hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and 1% carboxylic polyester additive (ADVA), and final water / cement ratio of 0.4. They were determined as physical-mechanical and microstructural properties of the composites before and after the accelerated delay, so as to their own durability. A use of polyurethane, a castor base for the coating of cellulose provided an improvement of the physical properties, but a decrease of the mechanical properties of the composites, after 28 days of cure. However, after the envelopes cycles, a superficial modification of the pulps with PUR proved promising for maintaining the properties of the cellulose fibers in the matrix.

Key words: asbestos cement, cellulose, hydrophobicity, durability.

1 INTRODUÇÃO

O setor da indústria da construção civil é um indicador fiel para mensurar o crescimento da economia de um país. Quando o cenário econômico é positivo, a construção civil tende a expandir-se (MARQUES; GOMES; KERN, 2016). Na produção do fibrocimento, importante produto que dá sustentabilidade a esse setor, ao longo de muitos anos a fibra de reforço mais utilizada foi o amianto, devido principalmente as suas excelentes propriedades físicas e químicas, além do baixo custo. Porém, os seus efeitos nocivos à saúde, transformou seu uso numa preocupação mundial, forçando a busca por sua substituição (KANG et al., 2013).

Nesse contexto, atualmente, cresce o número de trabalhos desenvolvidos com fibrocimento reforçado por outros materiais, tais como as fibras sintéticas, as quais são de alto custo (PAN et al., 2016) e as fibras vegetais (FONSECA et al., 2016; SANTOS et al., 2015b; SAWSEN et al., 2015; WEI; MEYER, 2014, 2015). Essas últimas, além de abundantes na natureza, são atóxicas e se constituem numa fonte renovável (BÖER; HOLLIDAYB; KANG, 2014; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014), o que possibilita a redução de custo de produção do fibrocimento. Porém, as fibras vegetais apresentam limitações quanto a sua variada densidade, composição química e, principalmente, ao seu caráter hidrofílico, as quais necessitam ser contornadas para obtenção de um uso eficiente na matriz cimentícia, uma vez que a movimentação dimensional pode vir a causar descolamento da matriz e perda da função como reforço.

Uma das alternativas possíveis para contornar tais limitações seria a modificação superficial dessas fibras com outros compostos químicos (MENDES et al., 2015; TONOLI et al., 2013b), o que pode resultar num aumento da resistência e da durabilidade do compósito de fibrocimento com fibras celulósicas. Dentre os produtos usados como revestimento, se destacam o

uso de silanos (MENDES et al., 2015), o politetrafluoretileno (PTFE), mundialmente conhecido por teflon (HOROWITZ et al., 2013) e produtos advindos de recursos renováveis, como o látex de seringueira e o poliuretano à base de óleo de mamona, que já apresentam comprovada eficiência em revestimentos para painéis de madeira (FIORELLI et al., 2014; NARCISO et al., 2014).

A descoberta da resina de poliuretano à base de óleo de mamona (PUR) se deu pela tendência global para o uso de produtos biodegradáveis a partir de insumos limpos e renováveis (FIORELLI et al., 2014). O óleo de mamona ou óleo de rícino é um óleo vegetal obtido a partir da semente da mamoneira (*Ricinus Communis*) que é uma cultura muito rica nas regiões Nordeste e Norte do Brasil. A partir do óleo de mamona, ocorre a síntese do poliuretano (PUR), o qual cura a frio, e é obtido através da reação de poliadição entre o grupo isocianato e um álcool polifuncional (poliól) (EAVES, 2004). Sua aplicação industrial é notória, principalmente na síntese de cosméticos, tintas, lubrificantes e outros polímeros, podendo até substituir o petróleo na síntese de diversos produtos de matrizes poliméricas tendo, porém, a vantagem de ser um óleo atóxico e biodegradável (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2001).

O poliuretano tem como características a alta resistência mecânica em ambiente com umidade e temperatura elevadas (CUNHA; MATOS, 2011), o que o torna de grande potencial para aplicação na modificação superficial das fibras vegetais para posterior utilização como reforço em fibrocimentos, apesar de ainda não terem sido relatados quaisquer resultados de uso para esse fim, na literatura.

Assim, este estudo objetivou avaliar o desempenho físico-mecânico, as propriedades microestruturais e a durabilidade de compósitos de fibrocimentos extrudados com polpa celulósica modificada superficialmente através do

recobrimento com poliuretano à base de óleo de mamona, antes e após o processo de envelhecimento acelerado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas polpas *kraft* branqueadas de eucalipto híbrido (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*) com idade em torno sete anos fornecidas pela empresa Fibria (Jacareí/SP, Brasil).

O material utilizado como tratamento para a modificação superficial das polpas é o poliuretano à base de óleo de mamona (PUR) que é um bi componente (óleo de mamona e catalisador) fornecido pela empresa Imperveg de Aguaí-SP. O bi componente foi misturado, conforme orientação do fabricante, na proporção de 1:1,5, sendo óleo de mamona e catalisador respectivamente. Na sequência, foi feita a diluição do material em 30% de xilol. Para a dispersão da solução, foram adotadas e definidas como tratamentos as porcentagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% pulverizadas diretamente sobre a polpa celulósica. Em seguida, as polpas celulósicas tratadas foram colocadas em estufa a 70 °C por 24 horas e, posteriormente, armazenadas em sacos plásticos em temperatura ambiente até sua utilização na produção do fibrocimento.

2.1 Caracterização da modificação química das polpas celulósicas

As polpas secas foram individualizadas em água e agitadas mecanicamente, sendo posteriormente despejadas em cadinho de porosidade n° 0 e succionadas para formação de uma matriz de celulose, a qual foi prensada em uma prensa hidráulica a uma pressão de 4 MPa para a formação de folhas de papel. Posteriormente, para verificar a efetiva modificação química da superfície das polpas de celulose, foram realizados os testes de absorção de umidade e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

O ensaio de absorção de umidade foi realizado segundo especificações da norma ASTM E-104-02 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 2012).

Para análise de FTIR, as amostras foram separadas e utilizadas em pastilhas de KBr no modo de análise ATR, adotando uma faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento para realização deste ensaio foi o Vertex 70v, Bruker, pertencente ao laboratório da Diretoria do Meio Ambiente -DMA da UFLA.

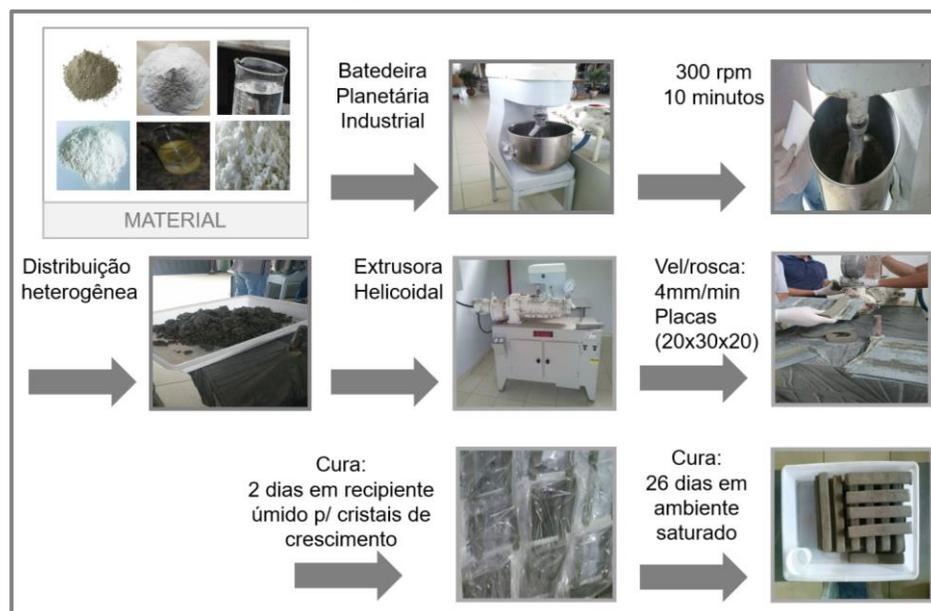
Para as imagens feitas de efeito comparativo das porcentagens do tratamento, utilizou-se um aparelho Estereoscópio da marca Nikon, modelo SMS 745T com câmera acoplada de 5 mega pixel da marca Infinity 1.

2.2 Produção dos compósitos

A matriz cimentícia para recebimento do reforço de celulose foi composta de 60% de cimento Portland CPV_ARI - NBR 5733 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, 1983), 33% de calcário agrícola moído, água na relação água/cimento de 0,4 e, como agentes reológicos foram utilizados 1% de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e 1% de aditivo poliéster carboxílico (ADVA). (MENDES et al., 2015; TEIXEIRA, 2010; TEIXEIRA et al., 2012; TONOLI et al., 2010).

A sequência mostrada na Figura 1 apresenta a metodologia seguida para a preparação dos compósitos.

Figura 1 - Etapas para produção de compósito cimentício.



Fonte: Do Autor (2017).

Após o período de cura de 28 dias, os corpos de prova foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais.

2.3 Caracterização dos compósitos

Os compósitos foram submetidos aos ensaios mecânicos de flexão estática, quais sejam, determinação do limite de proporcionalidade (LOP), módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e tenacidade; aos ensaios físicos de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente e aos ensaios microestruturais, antes e após o envelhecimento acelerado.

A realização dos ensaios mecânicos foi baseada nos procedimentos descritos em Rilem (1984) e seguindo as diretrizes adotadas por Mendes et al. (2015). Os ensaios foram feitos no departamento de Engenharia – DEG, da

UFLA, utilizando uma máquina de testes universal da marca Arotec e equipada com célula de carga de 20 kN, configurada com três cutelos, vão de 140 mm e velocidade de ensaio de 1,5 mm/min.

Os valores médios de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente foram obtidos seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 1981),

Para caracterização microestrutural, visando mostrar o efeito do tratamento superficial das polpas celulósicas no compósito cimentício, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Zeiss - Modelo DSM 940A, do Departamento de Fitopatologia da UFLA.

2.3.1 Envelhecimento acelerado

O envelhecimento acelerado de imersão-secagem seguiu a norma BS EN 494 (BRITISH STANDARDS INSTITUTION, 2015) com a finalidade de simular a eventual degradação dos materiais pela exposição prolongada às intempéries naturais, estimulando o ataque da água alcalina dos poros nas fibras (por exemplo, condições envolvendo repetidas exposições à chuva e raios solares). Cada ciclo compreendeu uma imersão e uma secagem. Os compósitos foram submetidos à imersão completa em água por 170 min (até que os poros capilares sejam preenchidos pela água) e posterior secagem a 70 °C por um igual período para secagem dos sistemas de poros capilares. Neste ensaio, foi utilizada uma câmara de envelhecimento para execução de 400 ciclos de envelhecimento. O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado na Faculdade de Zootecnia Engenharia de Alimentos - FZEA/USP, localizado na cidade de Pirassununga - SP.

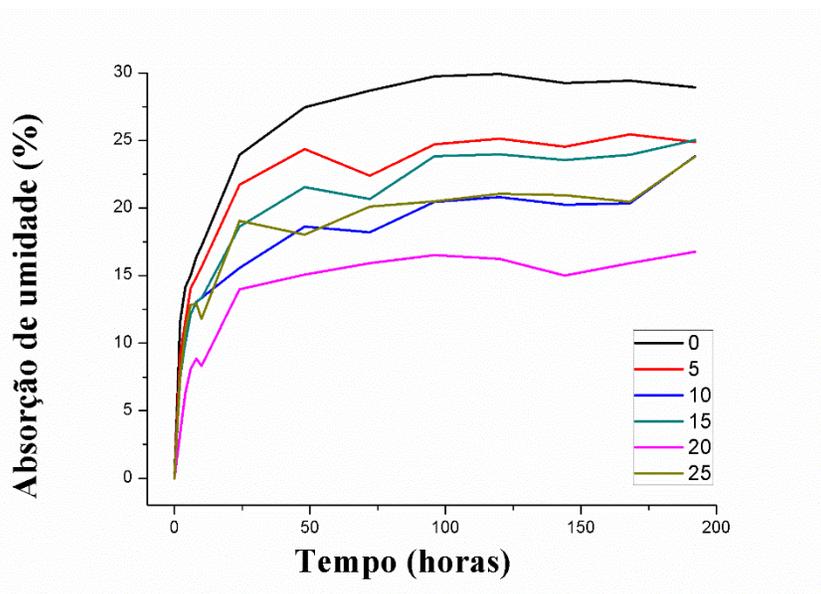
A análise estatística dos resultados médios verificados nos ensaios físicos e mecânicos foi realizada considerando-se um delineamento experimental inteiramente casualizado e realizada pelo programa computacional - SISVAR (FERREIRA, 2010). Submetidos à análise de variância, quando significativos (5% de significância) os resultados de ambos foram ajustados a modelos de regressão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Modificação superficial da polpa de celulose com poliuretano à base de óleo de mamona (PUR)

Na Figura 2, é descrita a absorção de umidade das folhas de celulose sem e com modificação superficial com poliuretano à base de mamona.

Figura 2 - Absorção de umidade das polpas celulósicas modificadas superficialmente com poliuretano à base de mamona.

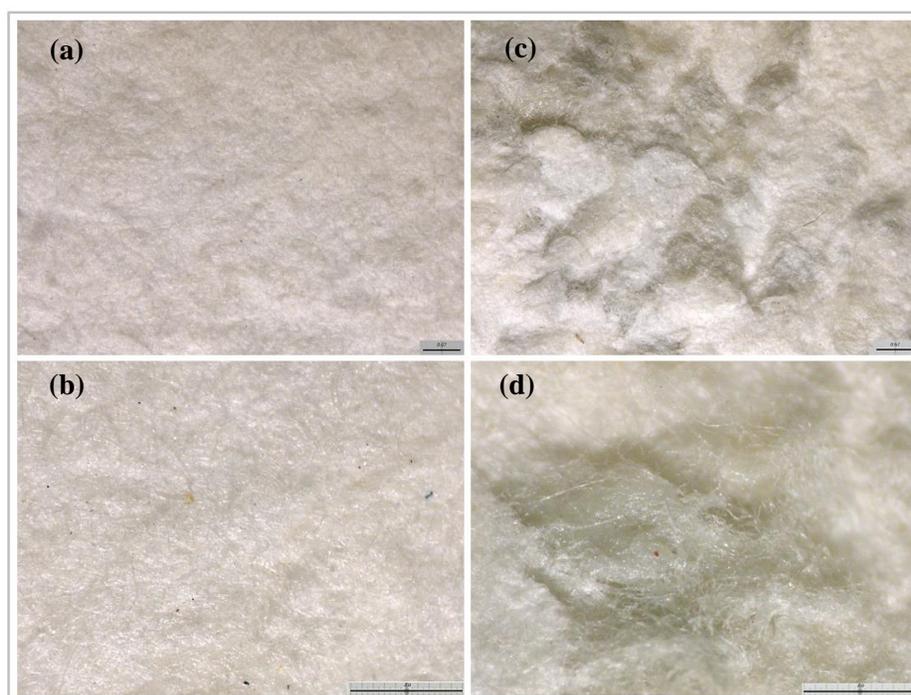


Fonte: Do Autor (2017).

Observa-se que a modificação superficial da celulose com poliuretano de mamona reduziu o potencial de absorção de água da celulose. Não houve uma diferenciação clara entre as porcentagens de 5, 10, 15 e 25% de modificação superficial da celulose, o que pode estar relacionado com a grande variação no recobrimento da celulose, mediante recobrimento de pontos isolados, no caso

das menores porcentagens, ou formação de feixes de fibras, o que gera espaços vazios na formação da folha, que é o caso da aplicação de 25% de poliuretano de mamona, como observado na Figura 3, onde se tem imagens aproximadas comparativas da polpa celulósica sem tratamento e com 25% de tratamento.

Figura 3 - (a) Imagem polpa de celulose sem tratamento; (b) Imagem polpa de celulose sem tratamento; (c) Imagem polpa de celulose c/ 20% de látex; (d) Imagem polpa de celulose c/ 20% de látex



Fonte: Do Autor (2017).

A modificação superficial com 20% de poliuretano de mamona obteve os menores resultados de absorção de água, sendo, portanto, o tratamento mais indicado para o aumento da hidrofobicidade da celulose.

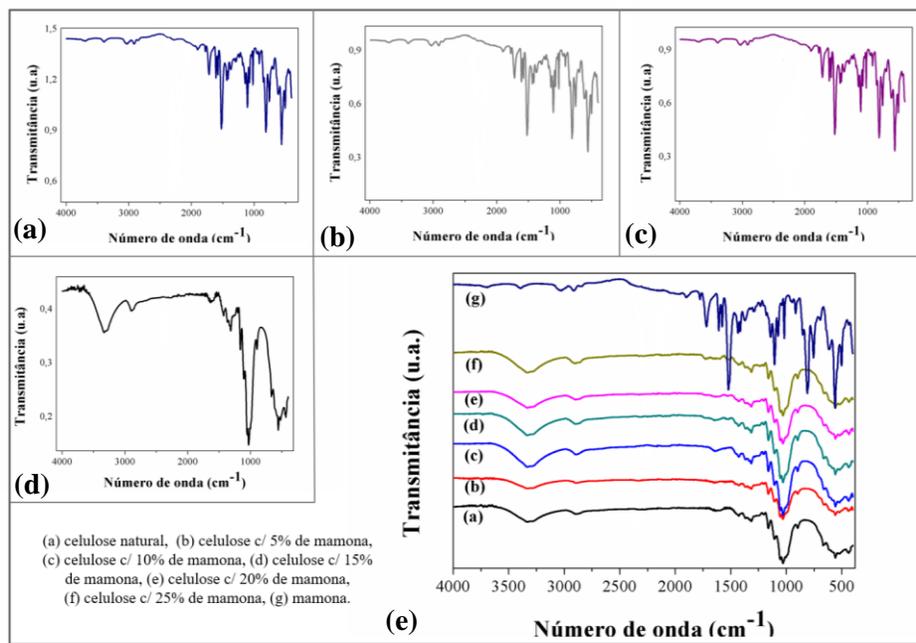
A absorção de água é uma importante característica dos compósitos reforçados por fibras vegetais, pois avalia o potencial destes para aplicações

finais específicas. A elevada absorção de água pelas fibras pode ocasionar diminuição das propriedades mecânicas, ocasionar mudanças dimensionais e diminuir a durabilidade dos compósitos (MENDES et al., 2015).

A modificação química com as diferentes porcentagens de modificação com poliuretano de mamona na polpa celulósica foi testada a fim de confirmar a reação química.

As Figura 4a, 4b, 4c e 4d mostram os espectros de FTIR obtidos para o óleo de mamona, xilol, mistura entre o xilol e óleo de mamona e a polpa celulósica antes e depois do tratamento com as porcentagens de poliuretano de mamona, além do espectro do poliuretano de mamona puro.

Figura 4 - (a) FTIR da amostra da mistura entre óleo de mamona e xilol; (b) FTIR da amostra de mamona; (c) FTIR de xilol (poliol); (d) FTIR das amostras de celulose natural; (e) FTIR das amostras de celulose natural, mistura entre óleo de mamona e xilol (poliol), 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de mistura de mamona e xilol.

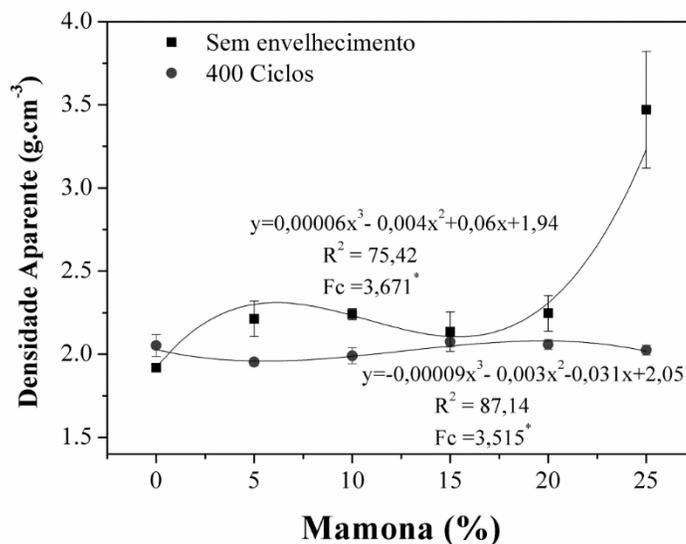


Fonte: Do Autor (2017).

A maioria dos picos de alta intensidade representada pela curva azul escura apresentada na figura 4e, se referênciamos os picos do PUR, que é a mistura do poliálcool com o catalisador. Enquanto que nos picos de menor intensidade percebe-se a existência do xilol como agente diluidor. Evidentemente, através dos espectros obtidos no infravermelho para os fibrocimentos, não se percebe contribuição da mistura de óleo de mamona e xilol nos modos vibracionais do composto produzido, portanto não houve interação entre as fibras e o revestimento.

Os resultados médios da densidade aparente (DA), antes e após o envelhecimento acelerado, estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Densidade aparente dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.



Fonte: Do Autor (2017).

Houve efeito significativo do recobrimento da celulose com as diferentes porcentagens de poliuretano de mamona para os fibrocimentos, antes e após o envelhecimento acelerado. Para os fibrocimentos avaliados aos 28 dias de cura, observa-se aumento dos valores e uma estabilização entre as porcentagens de 5 a 20%, seguido de um aumento destacado para os fibrocimentos produzidos com a celulose revestida com 25% de poliuretano de mamona. Essa melhoria pode estar associada à interação entre a matriz de cimento e a resina de recobrimento da celulose, modificando a viscosidade do fibrocimento durante o processo de extrusão e proporcionando a diminuição de poros na matriz de cimento.

Jinhui et al. (2017) também verificaram efeito da diminuição de poros na matriz de cimento quando adicionada a poliuretano. Os autores relatam que isso ocorre em função da reação entre a poliuretano e os íons liberados durante a

hidratação do cimento. Como resultado, ocorre a aceleração da formação dos microcristais e a densificação da matriz de cimento.

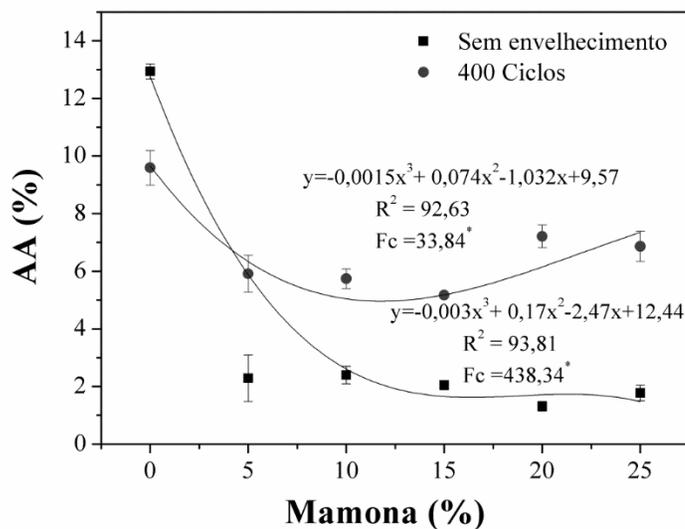
Após o envelhecimento, observa-se que os compósitos produzidos com a celulose com maior porcentagem de recobrimento com poliuretana (15, 20 e 25%) obtiveram os maiores resultados de densidade. Foram observados valores próximos de densidade para os compósitos produzidos com a celulose sem recobrimento e modificadas com 5 e 10% de poliuretana.

Observa-se ainda que, após o envelhecimento acelerado, todos os fibrocimentos produzidos com celulose modificada apresentaram redução da densidade, o que indica degradação do material e pode estar associado à degradação da poliuretana no meio alcalino.

Nota-se ainda que o grupo controle, obteve aumento da densidade aparente dos compósitos, o que pode estar associado à continuidade da reação química, uma vez que fibras vegetais podem inibir a cura do cimento, enquanto a adição de poliuretana proporcionou a aceleração de cura, principalmente dos íons silicatos de cálcio - C-H-S (JINHUI et al., 2017).

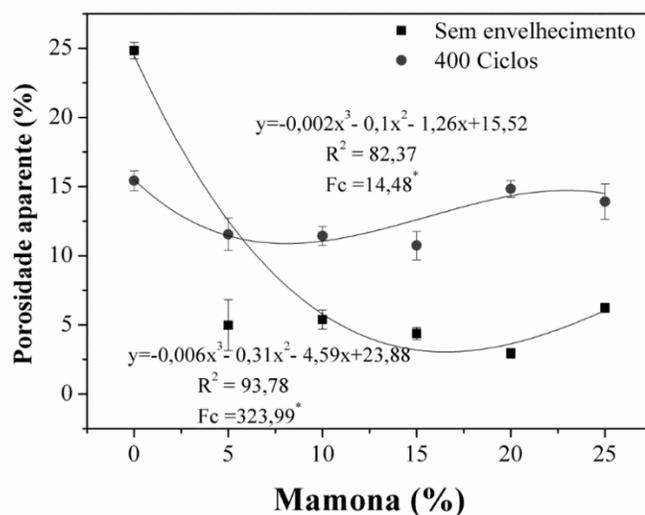
Os resultados médios de absorção de água (AA) e porosidade (PA), antes e após o envelhecimento acelerado, estão apresentados na Figura 6 e 7 respectivamente.

Figura 6 - Absorção de água dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.



Fonte: Do Autor (2017).

Figura 7 - Porosidade dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.

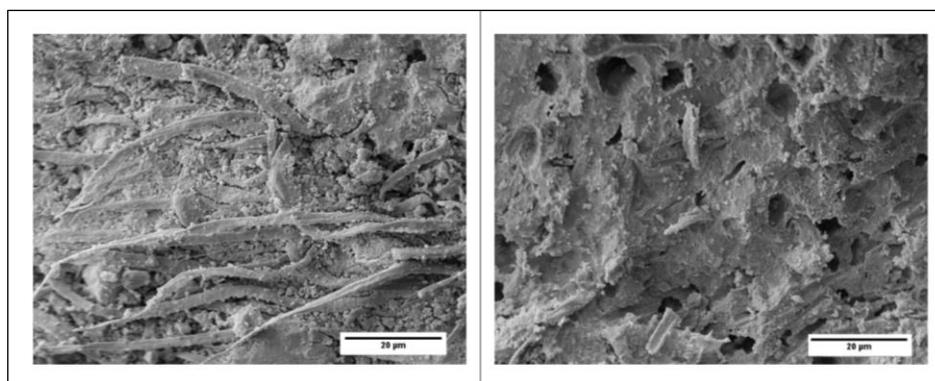


Fonte: Do Autor (2017).

Foi observado efeito significativo da porcentagem de recobrimento com poliuretano da celulose para as propriedades absorção de água e porosidade, antes e após o envelhecimento acelerado. Os menores valores de AA e PA foram obtidos para os fibrocimentos com celulose modificada, antes e após o envelhecimento acelerado, fato que se justifica pelo caráter hidrofóbico do material de recobrimento (HUSAIN et al., 2014) e pela interação do mesmo com o cimento (JINHUI et al., 2017).

Apenas o grupo controle obteve redução dos valores de AA e PA após o envelhecimento acelerado, fato esse associado com o aumento da densidade do fibrocimento pela continuação da sua cura, promovendo a redução dos poros, como pode ser visualizado nas Figuras 8a e 8b. Observa-se que, apesar de certa degradação das fibras, a cura da matriz e o seu fechamento continuam a ocorrer.

Figura 8 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado



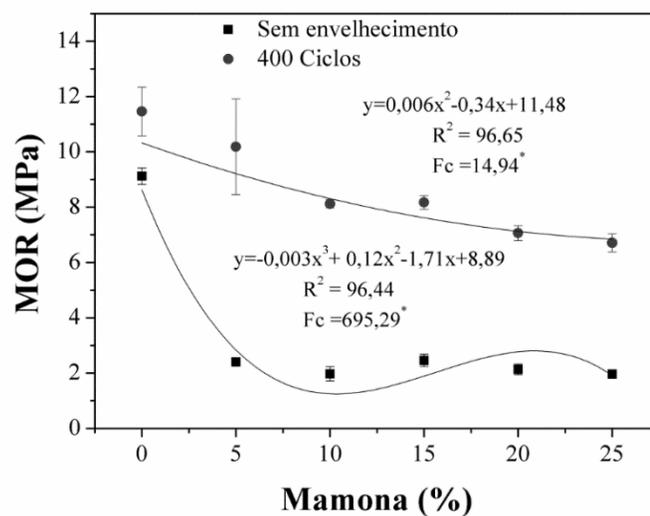
Fonte: Do Autor (2017).

Apesar da diferenciação estatística entre os tratamentos, os valores de AA de todos os tratamentos se apresentam dentro dos padrões descritos pela norma NBR 7581-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

- ABNT, 2014) que estabelece, para fibrocimentos livres de amianto, um valor máximo para AA de água de 37%.

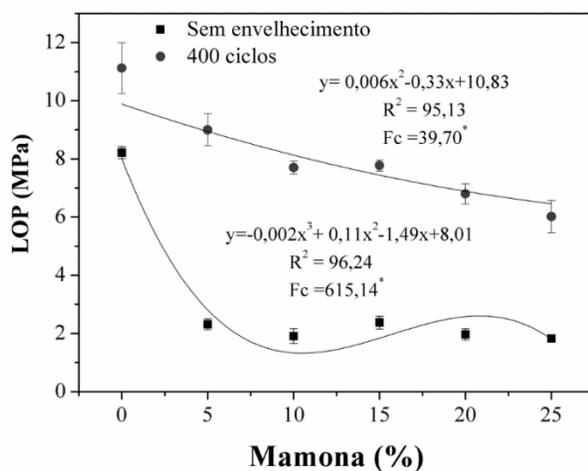
Os resultados médios de módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) e módulo de elasticidade (MOE) à flexão estática, antes e após o envelhecimento acelerado, estão apresentados na Figura 9, 10 e 11 respectivamente. Para as três propriedades, foi observado efeito significativo da porcentagem de recobrimento da celulose com poliuretana à base de mamona, antes e após o envelhecimento acelerado.

Figura 9 - Módulo de ruptura à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.



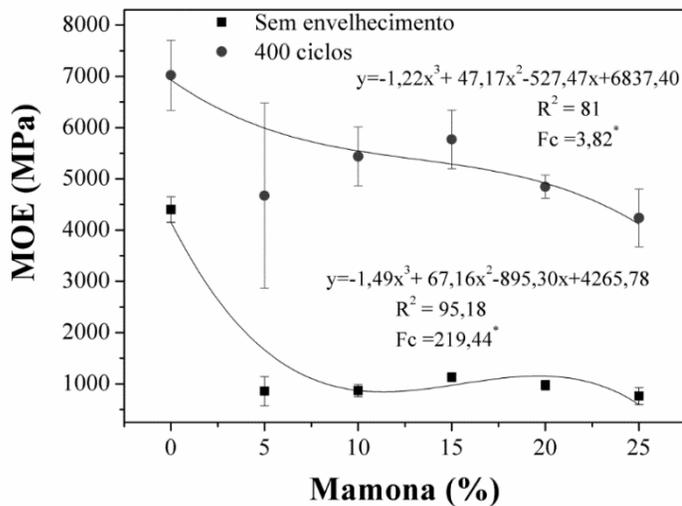
Fonte: Do Autor (2017).

Figura 10 - Limite de proporcionalidade à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.



Fonte: Do Autor (2017).

Figura 11 - Módulo de elasticidade à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com PUR. * Significativo a 5%.



Fonte: Do Autor (2017).

Para os fibrocimentos analisados após os 28 dias de cura, observou-se que houve a redução destacada das propriedades mecânicas para a celulose com modificação superficial com poliuretana em relação ao grupo controle. Não houve diferenciação evidenciada quando analisadas as diferentes porcentagens de modificação superficial.

Apesar dos fibrocimentos após o processo de cura por 28 dias, produzidos com celulose modificada superficialmente com poliuretana, apresentarem a maior densidade, houve a redução dos valores médios das propriedades mecânicas, o que pode estar associado a alguns fatores, dentre eles ao fato que a poliuretana promove a aceleração da cura do cimento, no entanto essa aceleração se deve à fase alita (C3S) e dos silicatos de cálcio (C-S-H) em maior proporção que o C-H e Belita (C2S), sendo o segundo componente o que proporciona resistência a matriz de cimento (GALMARINI; BOWEN, 2016), assim como também a reação do cimento apenas com o recobrimento de poliuretano, evitando a interação com a celulose, ao passo que o recobrimento não apresenta interação com a celulose (FIGURA 8), a mesma pode apresentar maior descolamento da matriz, não funcionando como reforço.

Após o envelhecimento acelerado, houve a melhora destacada das propriedades mecânicas dos fibrocimentos produzidos tanto com as polpas celulósicas do grupo controle quanto com aquelas modificadas superficialmente. Isso se deve à continuidade da cura da matriz de cimento (Figuras 8a e 8b) e, no caso dos fibrocimentos produzidos com celulose modificada pode estar associada à degradação da poliuretana na matriz alcalina e ou da cura do componente C-H da matriz de cimento, conseqüentemente, da maior interação do cimento com a celulose, promovendo assim o reforço da matriz.

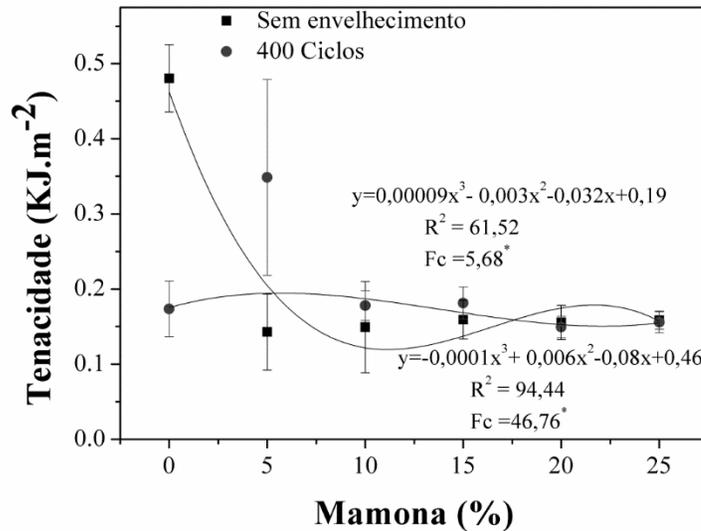
Cabe destacar ainda que após o envelhecimento acelerado, os fibrocimentos produzidos com celulose sem modificação superficial apresentaram os maiores valores médios de MOR, LOP e MOE, podendo ser

verificada a diminuição linear da resistência com o aumento da PUR aplicada. No entanto, a diferenciação entre os fibrocimentos produzidos com polpas sem modificação superficial e modificadas foi diminuída, o que corrobora o fato do aumento da interação da matriz de cimento com a celulose ter acontecido após o envelhecimento acelerado.

A norma para a placa plana cimentícia sem amianto (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2016) determina valores de MOR à flexão, para as placas ensaiadas em estado saturado, de 4 MPa para categoria 2, de 7 MPa para a categoria 3 e de 13 MPa para a categoria 4. Sendo assim, antes do envelhecimento acelerado, apenas o fibrocimento produzido com polpas sem revestimento atendia à norma de comercialização, sendo classificado na categoria 3. Após o envelhecimento acelerado, os compósitos produzidos com polpas sem tratamento e com a celulose modificada com PUR nas concentrações de 5, 10 e 15% atendem a norma de classificação quanto à categoria 3, e os tratamentos com 20 e 25% de poliuretano atendem a norma de comercialização na categoria 2.

Os resultados médios de tenacidade à flexão estática, antes e após o envelhecimento acelerado, estão apresentados na Figura 12.

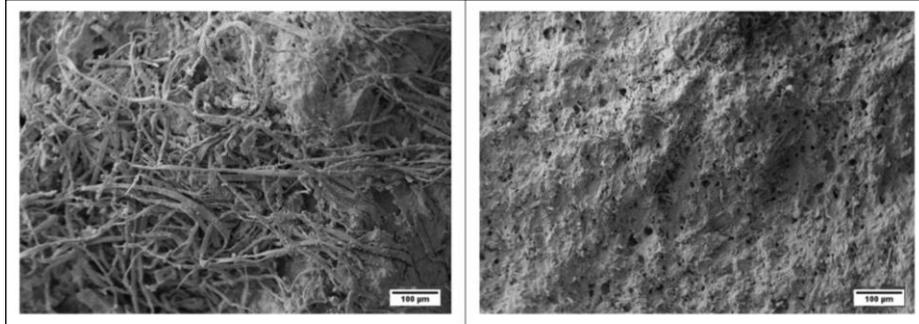
Figura 12 - Tenacidade à flexão estática dos fibrocimentos produzidos com polpa celulósica modificada superficialmente com poliuretana à base de mamona. * Significativo a 5%.



Fonte: Do Autor (2017).

Foi observado efeito significativo da porcentagem de modificação da celulose sobre a propriedade de tenacidade dos fibrocimentos, antes e após o envelhecimento acelerado. Diferentemente do comportamento observado para outras propriedades mecânicas, o compósito produzido a partir do grupo controle apresentou redução do valor médio de tenacidade com o envelhecimento, o que está associado, apesar da continuidade da cura da matriz, à perda de resistência e à movimentação dimensional das fibras de celulose como verificado nas Figuras 13a e 13b abaixo.

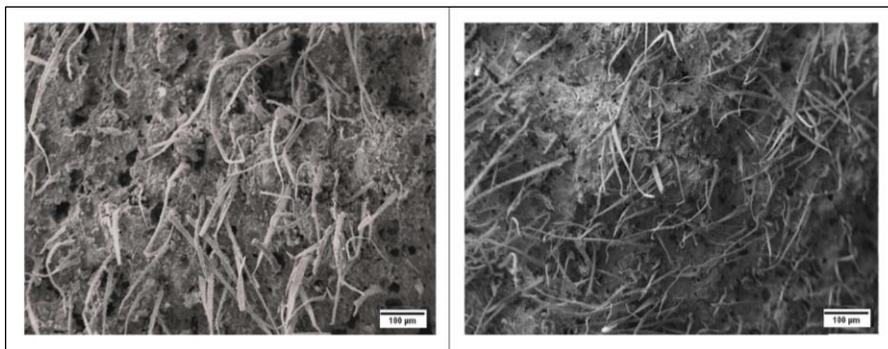
Figura 13 - (a) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimento produzido a partir do grupo controle após envelhecimento acelerado



Fonte: Do Autor (2017).

Enquanto que para os compósitos produzidos com polpas revestidas com 5, 10 e 15% de PUR, os valores aumentaram após o envelhecimento acelerado, o que indica aumento da aderência da celulose com a matriz (Figuras 13a e 13b), conforme discutido anteriormente para as demais propriedades mecânicas.

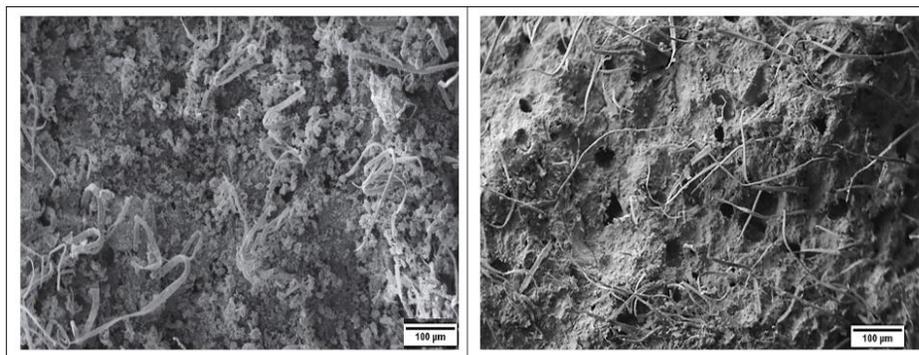
Figura 14 - (a) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 5% de PUR antes do envelhecimento acelerado; (b) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 5% de PUR após o envelhecimento acelerado.



Fonte: Do Autor (2017).

Para os fibrocimento produzidos com polpas celulósicas modificadas com 20 e 25% de poliuretana, os valores antes e após o envelhecimento acelerado se mostraram próximos. Isso, demonstra que não há uma boa aderência entre a celulose e a matriz (FIGURA 14), apesar de que se espera que com a continuidade dos ciclos de envelhecimento, ocorra aumento da interação fibra-matriz, funcionando assim como mecanismo contra a degradação da celulose quanto ao envelhecimento do compósito.

Figura 15 - (a) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 25% de poliuretana à base de mamona antes do envelhecimento acelerado. (b) MEV Fibrocimentos produzidos com celulose modificada superficialmente com 25% de poliuretana à base de mamona após o envelhecimento acelerado.



Fonte: Do Autor (2017).

4 CONCLUSÃO

A utilização de poliuretano à base de mamona para recobrimento da celulose proporcionou a melhoria das propriedades físicas e a diminuição das propriedades mecânicas após 28 dias de cura.

O envelhecimento acelerado proporcionou a aproximação fibra-matriz dos fibrocimentos produzidos com a celulose modificada com 5, 10 e 15%, proporcionando melhora das propriedades mecânicas e permitindo que tais compósitos atendessem à norma de comercialização.

A modificação da polpa de celulose com poliuretano se mostrou promissora para a manutenção das propriedades físicas e mecânicas das fibras celulósicas após os ciclos de envelhecimento. No entanto, sugere-se a continuidade do trabalho com a avaliação de mais ciclos de envelhecimento, a fim de avaliar a efetividade da proteção conferida pela poliuretana de mamona contra a degradação da fibra na matriz de cimento.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM C 948-81**: standard test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, PA, 1981.

_____. **ASTM E 104-02**: standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. West Conshohocken, PA, USA. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5733. Cimento Portland de alta resistência inicial**. Rio de Janeiro, Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1983. 5 p.

_____. **NBR 7581-1**: telha ondulada de fibrocimento: parte 1: classificação e requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014. 17 p.

_____. **NBR 15498**: placa plana cimentícia sem amianto - requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2016. 24 p.

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

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS EN 494:2012+A1:2015**: fibre-cement profiled sheets and fittings. Product specification and test methods. Amendment: BSI, 2015. 74 p.

CUNHA, A.; MATOS, J. Avaliação da rigidez de vigas estruturais de madeira laminada colada unidas por adesivo poliuretano. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 4, p. 593-600, out./dez. 2011.

EAVES, D. **Handbook of polymers foams**. United Kingdom: iSmithers Rapra Technology, 2004. 289 p.

FERREIRA, D. F. **SISVAR - Sistema de análise de variância**: versão 5.3. Lavras: Ed. UFLA, 2010.

FIORELLI, J. et al. Particleboards with waste wood from reforestation. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 36, n. 2, p. 251-256, abr./jun. 2014.

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

GALMARINI, S.; BOWEN, P. Atomistic simulation of the adsorption of calcium and hydroxyl ions onto portlandite surfaces — towards crystal growth mechanisms. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 81, p. 16-23, Mar. 2016.

GARCIA, A.; RECH, M. Adesivos para a madeira e móveis. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 128, 2011.

HOROWITZ, F. et al. Nano-microstructured, superhydrophobic, and infrared transparent polytetrafluoroethylene/diamond films. **Journal of Nanophotonics**, Bellingham, v. 7, n. 1, p. 1-7, Mar. 2013.

HUSAIN, A. M. et al. AC impedance and DC galvanic current for monitoring maturity of cement mortar and rebar corrosion. **Advanced Materials Research**, Weinheim, v. 831, p. 44-48, 2014.

ITOH OIL CHEMICALS CO. Refined castor oil. [S.l.: s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.itoh-oilchem.co.jp/english/pdct01.html>>. Acesso em: 25 fev. 2017.

JINHUI, T. et al. Influence of cationic polyurethane on mechanical properties of cement based materials and its hydration mechanism. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 137, p. 494-504, Apr. 2017.

KANG, D. et al. Systematic review of the effects of asbestos exposure on the risk of cancer between children and adults. **Annals of Occupational and Environmental Medicine**, London, v. 25, p. 10, July 2013.

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.

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

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

MILANESI, A. C. **Caracterização de compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibra de sisal e de vidro**. 2008. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Mecânica na área de Projetos e Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001. 350 p.

NARCISO, C. R. P. et al. Nanorecobrimento à base de látex para painéis aglomerados.
In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFLA, 27., 2014, Lavras. **Anais...** Lavras: Ed. UFLA, 2014. p. 1-9.

PAN, A. Y. et al. Hydrophobic modification of bagasse cellulose fibers with cationic latex: adsorption kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 302, p. 33–43, Oct. 2016.

PAN, Y. et al. CTMP-based cellulose fibers modified with core-shell latex for reinforcing biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 95, n. 1, p. 428–433, June 2013.

PAN, Y.; WANG, M. Z.; XIAO, H. Biocomposites containing cellulose fibers treated with nanosized elastomeric latex for enhancing impact strength. **Composites Sciences and Technology**, Barking, v. 77, p. 81–86, Mar. 2013.

PEREIRA, M. S. **Preparação e caracterização de compósitos de fibras de curauá (*Ananas eurctifolius*) e poliuretano obtido a partir do óleo de mamona (*Ricinus communis*)**. 2015. 57 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

PIZZOL, V. D. et al. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber-cement composites. **Construction & Building Materials**, Guildford, v. 68, p. 750-756, Oct. 2014.

RILEM. Testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Materiaux et Constructions**, Paris, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

SANTOS, S. F. et al. Effect of colloidal silica on the mechanical properties of fiber-cement reinforced with cellulosic fibers. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 49, n. 21, p. 7497-7506, Nov. 2014.

_____. 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, Jan. 2015a.

_____. Supercritical carbonation treatment on extruded fibrecement reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 56, p. 84-94, Feb. 2015b.

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, p. 229-235, Mar. 2015.

SILVA, R. V. **Compósitos de resina poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2003.

SOUZA, L. C. de. **Produção e caracterização mecânica de compósitos de resina poliuretana à base de óleo de mamona e fibras de rami, sisal e bucha vegetal**. 2013. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

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

TEIXEIRA, R. S. **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 2010. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

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.

_____. 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. 2013a.

_____. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibres. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 37, p. 68-75, Mar. 2013b.

YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites - a review. **Composites Part B: engineering**, Oxford, v. 56, p. 296-317, Jan. 2014.

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

_____. Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated aging environment conditions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 88, p. 118-132, Nov. 2014.