

Camila Soares Fonseca¹, Thaís Ferreira da Silva¹, Matheus Felipe Silva¹, Isabela Rodrigues de Campos Oliveira¹, Rafael Farinassi Mendes¹, Paulo Ricardo Gherardi Hein¹, Lourival Marin Mendes¹, Gustavo Henrique Denzin Tonoli¹

MICRO/NANOFIBRILAS CELULÓSICAS DE *EUCALYPTUS* EM FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS

Palavras chave:
Nanofibras vegetais
Módulo elástico dinâmico
Frequências naturais de vibração
Durabilidade.

RESUMO: Uma forma alternativa para produção de fibrocimento é a extrusão, que permite entre muitas vantagens a produção de compósitos cimentícios com geometrias diferenciadas e requer baixo investimento inicial para produção industrial. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi obter micro/nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus* e avaliar o efeito da adição de diferentes conteúdos dessas micro/nanofibrilas nas propriedades físico-mecânicas de fibrocimentos envelhecidos naturalmente e em ambiente climatizado. Micro/nanofibrilas celulósicas produzidas em desfibrilador mecânico foram caracterizadas quanto a sua morfologia. Compósitos extrudados produzidos com 0,5% e 1,0% (em massa) de micro/nanofibrilas foram comparados com compósitos sem micro/nanofibrilas. Compósitos produzidos a partir das três formulações foram submetidos ao envelhecimento natural e em ambiente controlado para posterior caracterização por flexão estática, vibração flexural e propriedades físicas. Não houve diferença significativa no módulo de ruptura (MOE), limite de proporcionalidade (LOP), e deformação específica total entre os compósitos com reforço de 0,5 e 1,0% de micro/nanofibrilas e aqueles sem reforço. O módulo elástico estático (MOE) aumentou, e a energia específica diminuiu com 1,0% de micro/nanofibrilas. O módulo de elasticidade dinâmico (E) dos compósitos aumentou com o incremento do conteúdo de micro/nanofibrilas (1,0%) e do tempo de exposição ao envelhecimento natural e controlado. O presente estudo indica que as propriedades físicas (absorção de água - AA, porosidade aparente - PA e densidade aparente - DA) e mecânicas de fibrocimentos são sensíveis à formulação e que esse comportamento varia em função do tempo (135 dias). Essas informações devem ser consideradas úteis para o desenvolvimento de novos materiais reforçados com micro/nanofibrilas de celulose.

Histórico:
Recebido 09/09/2015
Aceito 19/02/2016

EUCALYPTUS CELLULOSE MICRO/NANOFIBRILS IN EXTRUDED FIBER-CEMENT COMPOSITES

Keywords:
Vegetable nanofibers
Dynamic elastic modulus
Natural frequencies of vibration
Durability

ABSTRACT: Extrusion is an alternative process for fiber-cement production and allows many advantages such as different geometries for the extruded products and the low initial investment for industrial production. In this context the aim of this study was to produce cellulose micro/nanofibrils from *Eucalyptus* pulp and evaluate the properties of cementitious composites made with different contents of cellulose micro/nanofibrils. Cellulose micro/nanofibrils were produced using a mechanical defibrillator, and characterized for their morphology. Extruded composites were produced with 0.5 to 1.0% (by mass) of micro/nanofibrils and compared to unreinforced composites. Composites reinforced with 1.0% of micro/nanofibrils presented higher water absorption and apparent porosity than their counter parts. No significant differences were observed for modulus of rupture (MOR), limit of proportionality (LOP) and final specific deformation, between the composites reinforced with 0.5% and 1.0% of micro/nanofibrils and those with no reinforcement. The static elastic modulus (MOE) increased and specific energy decreased with the inclusion of 1.0% of micro/nanofibrils. Dynamic elastic modulus (E) of the composites increased with the increase of micro/nanofibrils content and of weathering exposition. This study indicates that fiber-cements are sensitive to changes in structural composition and time of ageing (135 days). This information can be useful for developing of new products based on cellulose micro/nanofibrils.

Correspondência:
gustavotonoli@dcf.ufla.br

DOI:
10.1590/01047760201622012084

¹ Universidade Federal de Lavras - Lavras, Minas Gerais, Brasil

INTRODUÇÃO

As micro/nanofibrilas celulósicas têm despertado o interesse de diversos setores pelas várias possibilidades de aplicações. Acredita-se que as micro/nanofibrilas de celulose sejam mais efetivas para reforço do que suas equivalentes em macro escala, devido às interações entre os elementos em nano escala que formam uma rede percolada conectada por ligações de hidrogênio (ANGLÈS, DUFRESNE, 2001; NAKAGAITO et al., 2005).

No caso específico das matrizes cimentícias, a inclusão de fibras tem o intuito de reforçar sua microestrutura, aumentando a resistência ao impacto desta matriz frágil e minimizando os efeitos da retração, principalmente, para reduzir à fissuração da matriz. As fibras celulósicas têm sido testadas como reforço de matrizes frágeis à base de cimento (TONOLI et al., 2012a; TONOLI et al., 2013; ALMEIDA et al., 2013; JO et al., 2014; JO et al., 2015; SADIQ et al., 2015; CORREIA et al., 2015) devido ao seu baixo custo, disponibilidade, economia de energia, por serem de fonte renovável, não tóxicas e também no que se refere às questões ambientais. O emprego dos compósitos de matriz cimentícia que possuem fibras celulósicas (ou derivados) como reforço em placas, telhas de cobertura e componentes pré-fabricados, pode representar significativa contribuição para o crescimento da infraestrutura em países em desenvolvimento. O uso de fibrocimentos associado à polpa celulósica tem sido empregado graças aos avanços tecnológicos nas matérias-primas, nos processos produtivos com consumo racionalizado de energia e custos de investimento cada vez menores (COUTTS, 2005; PIZZOL et al., 2014; SANTOS et al., 2014; SANTOS et al., 2015). Atualmente, os compósitos de fibrocimento com fibras celulósicas podem ser usados na manufatura de telhas, painéis de vedação (paredes) e outros elementos construtivos não estruturais, principalmente produtos em placas delgadas. Correia et al. (2015) analisaram compósitos cimentícios reforçados com polpa e nanofibras de celulose de *Eucalyptus* produzidos por processo de vácuo-sucção e verificaram aumento dos valores das propriedades mecânicas, módulo de ruptura (MOR), módulo elástico (MOE) e limite de proporcionalidade (LOP), com a substituição de 1% da polpa celulósica por nanofibras.

A maioria dos produtos de fibrocimento vendidos no mundo são produzidos pelo processo Hatschek, que possui um alto custo de investimento para a implementação da linha de produção (IKAI et al., 2010). Por isso, estudos recentes têm indicado o processo de extrusão como alternativa econômica para produzir

elementos construtivos com características mecânicas e físicas similares, ou até mesmo superiores, aos oriundos por outros processos (ZHOU et al., 2012; TEIXEIRA et al., 2012; LUZ et al., 2015; SILVA et al., 2016). A extrusão tem demonstrado grandes vantagens como: utilização de máquinas mais simples para produção continuada; produção livre de resíduos líquidos e sólidos. Apesar destas vantagens, ainda são necessárias pesquisas para elucidar os aspectos fundamentais sobre as variáveis do processo de extrusão, sobre as matérias-primas empregadas, a possibilidade de melhorar a dispersão do material de reforço quando for utilizado micro/nanofibrilas celulósicas e a durabilidade dos produtos extrudados obtidos. No entanto, a viabilidade técnica da utilização de nanofibras em fibrocimentos produzidos por extrusão ainda precisa ser melhor entendida. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da adição de diferentes conteúdos de micro/nanofibrilas nas propriedades físicas e mecânicas de fibrocimentos envelhecidos naturalmente e em laboratório climatizado.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção das micro/nanofibrilas celulósicas

Polpa Kraft comercial branqueada de eucalipto (híbrido: *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*) foi utilizada para a obtenção das micro/nanofibrilas celulósicas. As micro/nanofibrilas foram obtidas através de um desfibrilador mecânico (Super Masscolloider, Massuko Sangyo, modelo MKCA6-2) conforme sugerido por Guimarães Jr. et al. (2015a) e Bufalino et al. (2015).

Soluções contendo 1,0% (m/v) de polpa celulósica, saturadas em água durante 48 h e posteriormente agitadas a 2000 rpm durante 1 h, foram processadas no desfibrilador mecânico com velocidade de 1500 rpm, com distância de 0,01 mm entre a pedra rotativa e a fixa, ambas de carbetto de silício. A suspensão com aspecto gelatinoso foi obtida após 35 passagens pelo desfibrilador (com auxílio da microscopia óptica, foi verificado que a partir de 35 passagens ocorreu a desfibrilação da polpa de celulose) e o excesso de água foi removido por filtração. As etapas para obtenção das micro/nanofibrilas estão ilustradas na Figura 1.

Caracterização morfológica das fibras e micro/nanofibrilas

O microscópio de luz (ML) Leica DM4000B foi usado para uma investigação inicial da morfologia das fibras antes e após a desfibrilação mecânica. As suspensões

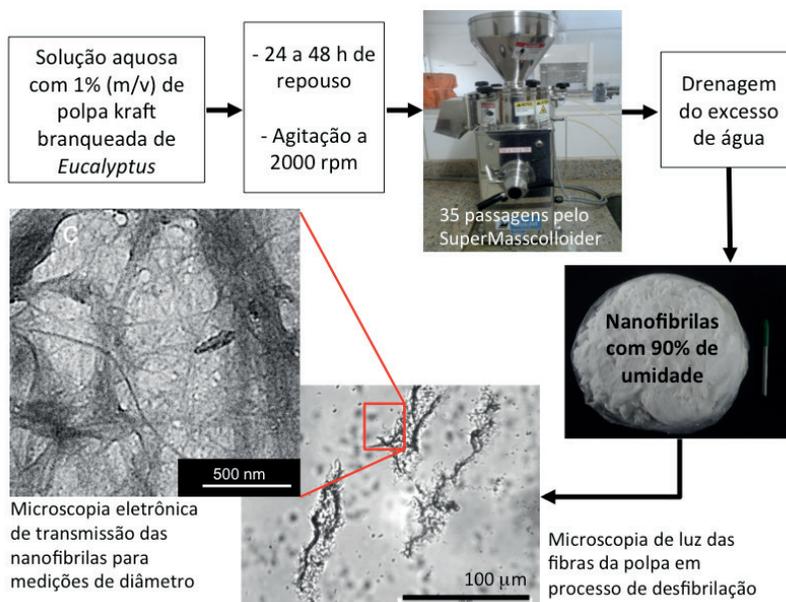


FIGURA 1 Etapas de produção das micro/nanofibrilas no desfibrilador SuperMasscolloider.

FIGURE 1 Illustrative scheme of the micro/nanofibrils production in the SuperMasscolloider defibrillator.

de fibras foram coradas com uma gota de solução etanol-safranina (0.5% v/v) para melhorar o contraste.

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

Produção dos compósitos de fibrocimento

A composição das misturas utilizadas para produção dos compósitos esta apresentada na Tabela 1. Foram utilizados como matriz cimentícia: o cimento Portland CPV-ARI segundo a norma NBR 5733 (ABNT, 1983) e o calcário agrícola moído. Este cimento foi escolhido por apresentar poucas adições minerais em sua composição (como escória de alto forno ou materiais pozolânicos). O calcário foi usado em substituição parcial do cimento Portland, com o objetivo de reduzir custos de produção do fibrocimento, como é normalmente empregado na indústria de fibrocimento. Para auxiliar

na reologia da mistura foram utilizados os aditivos hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poliéter carboxílico (ADVA). O HPMC foi doado pela empresa Aditex Ltda. e apresenta viscosidade entre 60000 a 70000 cP. O ADVA foi doado pela empresa Grace Brasil Ltda., e apresenta massa específica de 1,1 g·cm⁻³ e pH de 3,4. Em todas as formulações, foi utilizado 1,0% de cada aditivo (HPMC e ADVA), em relação a massa de cimento.

Os compósitos foram obtidos em uma extrusora monorosca de laboratório da marca Verdés, modelo 51. Placas de fibrocimento com dimensões nominais de 28 mm de largura, 200 mm de comprimento e 18 mm de espessura foram preparadas pela extrusora em laboratório.

Após a moldagem, os compósitos foram armazenados em saco plástico selado para cura em temperatura ambiente e ambiente saturado de umidade por 3 dias. Em seguida as placas foram submetidas a cura térmica, utilizando em torno de 60°C em ambiente com alta umidade relativa (UR > 90%) por 7 dias para acelerar e/ou otimizar o processo de cura, e totalizando 10 dias de cura. Foram preparadas 6 corpos de prova para cada série / tratamento. Na Figura 2 estão indicadas as etapas da produção, cura e caracterização dos compósitos extrudados.

Envelhecimento natural e em laboratório

Para o envelhecimento natural, os corpos de prova foram colocados em bancada com inclinação de 45° com a superfície do terreno e com as faces expostas às intempéries, e voltadas para o norte verdadeiro

TABELA 1 Composição das misturas utilizadas na extrusão dos compósitos.**TABLE 1** Composition of the mixtures used in the extrusion of the composites.

Tratamentos	Cimento (% em massa)	Calcário (% em massa)	Micro/nanofibrilas (% em massa)
1	63,2	34,8	0,0
2	62,9	34,6	0,5
3	62,6	34,4	1,0

durante 135 dias, entre os meses de fevereiro e maio. A bancada esteve localizada em Lavras/MG, Brasil, a uma altitude de 919 m, com temperatura média no período de 27°C e UR~60%.

Para o envelhecimento em laboratório, os corpos de prova foram colocados em uma sala climatizada com temperatura em torno de 19°C e UR~60% durante 135 dias.

Propriedades físicas dos compósitos

Os valores de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) dos corpos de prova de cada formulação foram obtidos seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (1981). Foram utilizadas 7 repetições para cada série/tratamento.

Propriedades mecânicas dos compósitos

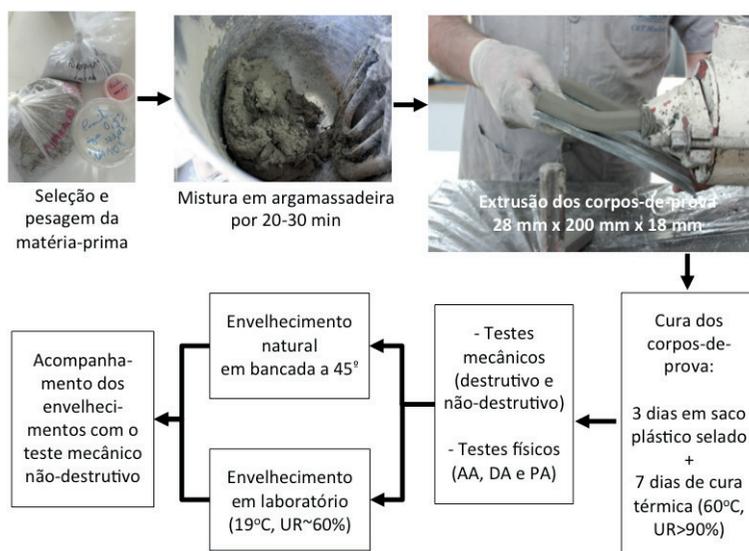
Caracterização dos compósitos por flexão estática

Os testes de flexão estática foram executados em uma máquina universal de testes (TIME-SHIJIN, modelo WDW-20E) equipada com célula de carga de 1 kN. Uma

configuração com três cutelos (vão inferior igual a 150 mm) foi empregada na determinação dos valores médios de módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo elástico (MOE), energia específica e deformação específica total dos compósitos quando estes sofram ruptura. As configurações e os cálculos seguem os procedimentos sugeridos em RILEM (1984) e são descritos em detalhes em trabalhos anteriores (TONOLI et al., 2010; TONOLI et al., 2011). Foram avaliados em torno de 5 corpos de prova para cada série / tratamento, sendo estes testes realizados após o total de 10 dias de cura (3 dias em saco plástico selado e 7 dias em cura térmica).

Caracterização dos compósitos por vibração flexural

A determinação do módulo elástico dinâmico (E) foi realizada por meio da análise das frequências naturais de vibração flexural utilizando o equipamento Sonelastic® (ATCP). Os corpos de prova prismáticos apresentaram as dimensões nominais de 18 mm x 28 mm x 200 mm. Para cada tratamento, foram avaliados 3 corpos de prova envelhecidos naturalmente e 3 corpos de prova dispostos em bancada de laboratório, para determinar as alterações nos valores de módulo elástico dinâmico (E) ao longo do experimento (135 dias). O cálculo do E no modo de vibração flexural foi realizado por meio da Eq. (1) conforme descrito no procedimento E1876 da ASTM (2007). Em que: E é o módulo de elasticidade dinâmico; m é a massa do corpo de prova (em g); L é o comprimento (em mm), b é a largura (em

**FIGURA 2** Fluxograma com as etapas da produção, cura e caracterização dos compósitos extrudados.**FIGURE 2** Illustrative scheme of the production, cure and characterization of the extruded composites.

mm) e t é a altura do corpo de prova (em mm); ff é a frequência de ressonância fundamental flexional (Hz); $T1$ é um fator de correção para o modo fundamental flexional, que depende da razão de Poisson (μ) e da razão de aspecto do corpo de prova dado pela Eq. (2).

$$E = 0,9465((m \cdot f_f^2) \cdot b^{-1}) \cdot (L^3 \cdot t^{-3}) T1 \quad [1]$$

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Morfologia das micro/nanofibrilas celulósicas

A Figura 3 apresenta imagens de microscopia de luz (ML) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das micro/nanofibrilas obtidas. O processo de desfibrilação mecânico diminuiu o comprimento médio das fibras, aumentando sua capacidade de inchamento devido a fratura e desprendimento das micro/nanofibrilas e aumentando a área de superfície das fibras. Ocorre contudo a diminuição da densidade da parede celular da fibra, devido a sua desconstrução com o processo de desfibrilação. As fibras antes da desfibrilação apresentam uma superfície relativamente lisa e plana (Figura 3a), enquanto que as fibras após a desfibrilação tem uma estrutura fibrilar formada pelas micro/nanofibrilas (Figura 3b). O forte cisalhamento aplicado nas fibras pelo desfibrilador é efetivo na desconstrução de sua parede celular, gerando um grande conteúdo de micro/nanofibrilas dispersas em água (Figuras 3c-d) e fragmentos residuais de fibras.

As medições do diâmetro das micro/nanofibrilas obtidas mostraram que em torno de 55% das micro/nanofibrilas apresentam diâmetro inferior a 40 nm (Figura 3e). O diâmetro médio das micro/nanofibrilas obtidas é de aproximadamente 50 ± 4 nm. As dimensões destas micro/nanofibrilas são similares aos reportados para micro/nanofibrilas obtidas por sonificação (TONOLI et al., 2012b; CAMPOS et al., 2013) ou por desfibrilação mecânica (GUIMARÃES JR. et al., 2015a; BUFALINO et al., 2015) e estão na amplitude de tamanho que as fazem potencialmente úteis como agente de reforço em compósitos cimentícios. Entretanto é importante observar que há uma pequena fração de fibras que não foram completamente desconstruídas, o que acentua a importância da otimização dos tratamentos para obter melhores rendimentos de micro/nanofibrilas. Sabe-se por exemplo que a remoção incompleta de hemiceluloses e

lignina, durante a polpação, pode resultar em pedaços residuais de fibras que são dificilmente desconstruídos (TIBOLLA et al., 2014; PELISSARI et al., 2014).

Propriedades físicas dos compósitos

Na Tabela 2 estão apresentadas os valores médios e de desvio-padrão obtidos para as propriedades físicas dos compósitos cimentícios. A densidade aparente (DA) das formulações sem micro/nanofibrilas (0,0%) e com 1,0% de micro/nanofibrilas não se diferenciou estatisticamente, enquanto que a formulação com 0,5% de micro/nanofibrilas apresentou o maior valor de DA. Isso ocorreu provavelmente pela otimização no empacotamento das matérias primas durante a extrusão, sendo que esse conteúdo (0,5%) de micro/nanofibrilas pode ter atuado como um plastificante e melhorado a coesão da mistura de fibrocimento. Compósitos reforçados com 1,0% de micro/nanofibrilas apresentaram maior absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) em relação aos demais. Essa característica pode ser um aspecto negativo que é consequência da hidrofiliabilidade das micro/nanofibrilas celulósicas ou da possível geração de defeitos na microestrutura dos compósitos com a inclusão das micro/nanofibrilas. A maior DA e a menor PA estão relacionadas com uma matriz mais compacta e com menos defeitos (TONOLI et al., 2010).

Propriedades mecânicas dos compósitos

Resultados obtidos por flexão estática

A Tabela 3 apresenta as propriedades de flexão estática dos compósitos reforçados com as micro/nanofibrilas de celulose após o total de 10 dias de cura. Não foram observadas diferenças significativas para MOR, LOP e deformação específica total entre os compósitos com reforço de 0,5%, 1,0% de micro/nanofibrilas e aqueles sem reforço (0,0%). Provavelmente a quantidade de micro/nanofibrilas não foi suficiente para aumentar a resistência a flexão dos compósitos e propiciar um reforço mais eficiente para a matriz cimentícia. Pode também ter ocorrido uma má distribuição das micro/nanofibrilas dentro na matriz, sendo que estas podem ter ficado aglomeradas ou não dispersaram adequadamente durante a mistura na argamassadeira e na rosca da extrusora.

Os valores de MOE dos compósitos com 1,0% de micro/nanofibrilas aumentou significativamente, demonstrando que as micro/nanofibrilas são efetivas para o aumento da rigidez dos corpos-de-prova. Também o fato de estarem em nanoescala e com grande

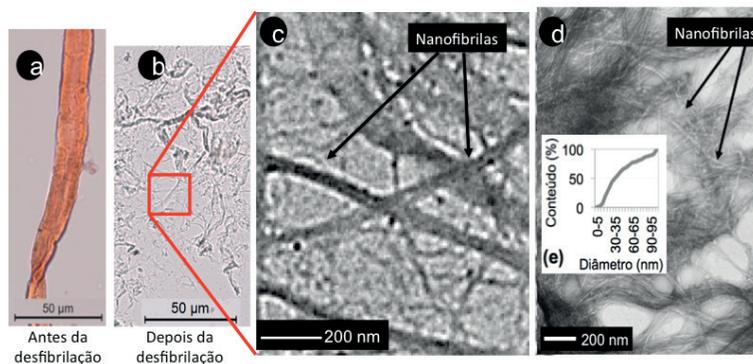


FIGURA 3 Imagens típicas de microscopia de luz (ML) das fibras:(a) antes da desfibrilação; (b) depois da desfibrilação; (c,d) micrografias típicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das micro/nanofibrilas obtidas pela desfibrilação mecânica; (e) histograma de distribuição acumulada de diâmetros das micro/nanofibrilas.

FIGURE 3 Typical light microscopy (LM) images of the fibers:(a) before defibrillation; (b) after defibrillation; (c,d) typical transmission electron microscopy (TEM) micrographs of the micro/nanofibrils derived from the defibrillation process; (e) accumulated diameter distribution histogram of the micro/nanofibrils.

área superficial, pode ter acelerado a mineralização das micro/nanofibrilas, devido a alta alcalinidade do cimento (TONOLI et al., 2012). Não foram observadas diferenças significativas para energia específica entre os compósitos produzidos sem micro/nanofibrilas (0,0%) e com 0,5%. O fato de as micro/nanofibrilas terem grande área superficial pode ter aumentado a sua interação com a matriz de cimento pelo elevado número de ligações secundárias (principalmente ligações de hidrogênio), diminuindo a capacidade de escorregamento durante a flexão, e conseqüentemente diminuindo a absorção de energia pelo compósito com 1,0% de micro/nanofibrilas, conforme observado pelos menores valor de energia específica. A energia específica está associada com a tenacificação dos compósitos, que é proveniente dos diversos fenômenos que ocorrem durante a fratura do compósito, tais como: desprendimento (*debonding*) da matriz, arrancamento (*pulling-out*), pontes (*bridging*) e finalmente com o rompimento (*fracturing*) das fibras (ALMEIDA et al., 2010). O arrancamento das micro/nanofibrilas é o principal responsável pelo mecanismo de tenacificação e absorção de energia pelo compósito.

Caracterização por vibração flexural

A correlação entre o módulo elástico estático (MOE) e o dinâmico (E) não ficou ainda muito bem definida no presente trabalho, entretanto, foi possível verificar constatações importantes pela análise por vibração flexural. A variação do módulo elástico dinâmico (E) dos compósitos com diferentes conteúdos de micro/nanofibrilas, com o envelhecimento natural, está apresentada na Figura 4, enquanto que os resultados

TABELA 2 Valores médios e de desvio-padrão para absorção de água (AA), densidade aparente (DA), e porosidade aparente (PA) dos compósitos extrudados com diferentes conteúdos de micro/nanofibrilas.

TABLE 2 Average and standard deviation values for water absorption (AA), bulk density (DA), and apparent porosity (PA) of extruded composites with different contents of micro/nanofibrils.

Conteúdo de micro/nanofibrilas	AA (%)	DA (g/cm ³)	PA (%)
0,0%	6,7±0,8 ^a	1,84±0,01 ^a	12,4±1,3 ^a
0,5%	6,0±0,9 ^a	1,91±0,03 ^b	11,5±1,6 ^a
1,0%	12,1±0,6 ^b	1,85±0,01 ^a	22,4±1,1 ^b

Letras iguais, na coluna, não apresentam diferença estatística à 95% de probabilidade pelo Teste de Tukey. Valores médios e de desvio-padrão para 7 repetições.

de compósitos com o envelhecimento em laboratório estão apresentada na Figura 5. A técnica de avaliação por frequências de vibração permitiu identificar as variações de rigidez dos compósitos de fibrocimento em função do tempo de envelhecimento. Esta técnica também foi efetiva na identificação da influência da inclusão das micro/nanofibrilas na rigidez dos compósitos.

Para o envelhecimento natural (Figura 4) pode-se notar que o valor do módulo elástico dinâmico (E) para os fibrocimentos sem reforço (0,0% de micro/nanofibrilas) diminuiu com o tempo, demonstrando que os fibrocimentos ficaram menos rígidos com a exposição às intempéries. As amostras extrudadas com 0,5% de micro/nanofibrilas celulósicas apresentaram valores superiores de E, entretanto, com a evolução do envelhecimento natural após 30 dias de exposição a intempéries, essas amostras apresentaram certa

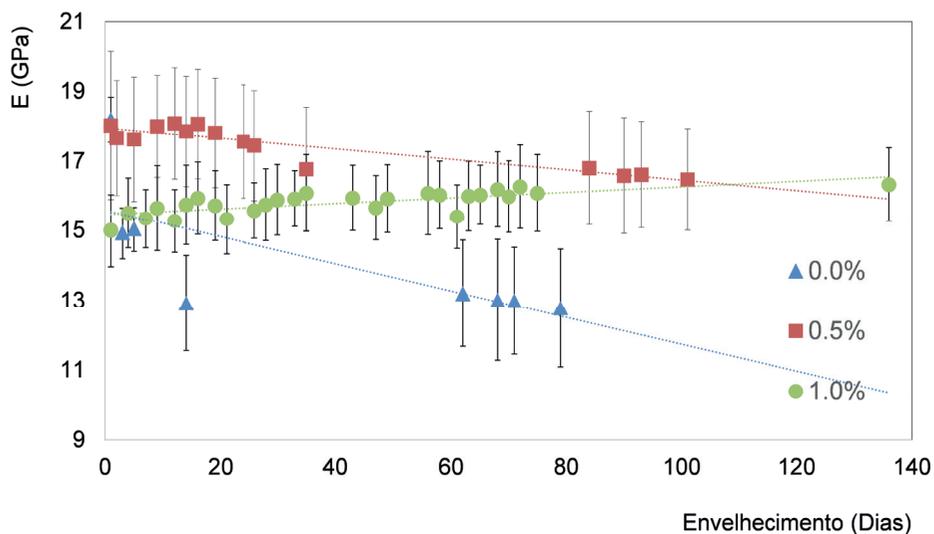
TABELA 3 Valores médios e de desvio-padrão das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão estática dos compósitos com diferentes conteúdos de micro/nanofibrilas.**TABLE 3** Average and standard deviation values of static bending properties of the composites with different micro/nanofibril contents.

Conteúdo de micro/nanofibrilas	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (GPa)	Energia específica (kJ/m ²)	Deformação específica total (mm/mm)
0,0%	8,8±1,0 ^a	7,2±1,8 ^a	13,7±1,3 ^b	0,35 ^a	0,0021±0,0002 ^a
0,5%	8,6±0,6 ^a	7,3±0,3 ^a	13,0±1,3 ^b	0,35 ^a	0,0023±0,0003 ^a
1,0%	9,2±0,6 ^a	8,7±0,6 ^a	17,5±3,5 ^a	0,10 ^b	0,0020±0,0002 ^a

Letras iguais, na coluna, não apresentam diferença estatística à 95% de probabilidade pelo teste de Tukey. MOR=módulo de ruptura; LOP=limite de proporcionalidade; e MOE=módulo de elasticidade estático. Valores médios e de desvio-padrão para 5 repetições.

redução do E. Para as amostras extrudadas com 1,0% de micro/nanofibrilas observa-se um menor valor inicial de E, porém com aumento gradual com o tempo de exposição ao envelhecimento natural. Isso demonstra que a adição de 1,0% de micro/nanofibrilas celulósicas pode ser efetiva para aumentar a rigidez dos corpos de prova. Esse comportamento pode estar relacionado com a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento nos poros da matriz e ao redor das micro/nanofibrilas durante a exposição as intempéries, resultando no aumento da adesão/interação entre as micro/nanofibrilas e a matriz cimentícia. O aumento da rigidez dos compósitos de cimento fibro-reforçado com o tempo de envelhecimento é amplamente reportado na literatura (TONOLI et al., 2009; TONOLI et al., 2011), e foi identificado com sucesso pela técnica não-destrutiva adotada neste trabalho.

Para o envelhecimento em laboratório (Figura 5) os valores de E aumentaram linearmente com o tempo de envelhecimento para todas as formulações. Entretanto, os compósitos com 1,0% de micro/nanofibrilas foram os que apresentaram menores valores de E. Esse resultado pode ter ocorrido devido a uma má distribuição das micro/nanofibrilas dentro da matriz, sendo que essas podem ter ficado aglomeradas ou não dispersaram adequadamente durante a mistura da massa de fibrocimento e durante a extrusão. Adicionalmente, nesse caso, o envelhecimento em laboratório não permitiu a re-hidratação dos compósitos e por isso ocorreu uma menor re-precipitação de produtos do cimento nos poros da matriz e ao redor das micro/nanofibrilas, não ocasionando o mesmo enrijecimento observado no envelhecimento natural.

**FIGURA 4** Evolução do módulo elástico dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de micro/nanofibrilas, com o tempo de envelhecimento natural.**FIGURE 4** Evolution of the dynamic modulus (E) of the fiber-cement composites with different contents of micro/nanofibrils along natural aging.

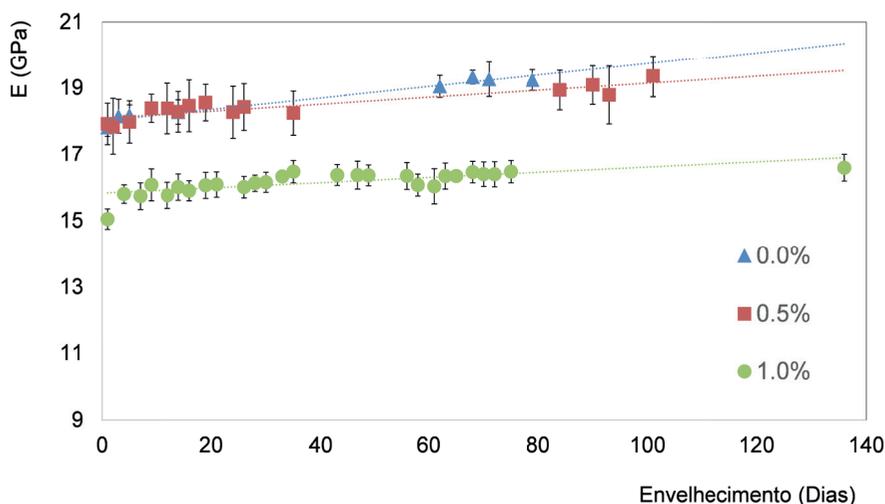


FIGURA 5 Evolução do módulo elástico dinâmico (E) dos fibrocimentos com diferentes conteúdos de micro/nanofibrilas, com o tempo de envelhecimento em laboratório.

FIGURE 5 Evolution of the dynamic modulus (E) of the fiber-cement composites with different contents of micro/nanofibrils along the time of laboratory stabilization.

CONCLUSÕES

As condições utilizadas para desfibrilação mecânica das fibras foram suficientes para a obtenção de micro/nanofibrilas celulósicas com diâmetro médio de 50 ± 4 nm, sendo que em torno de 55% das micro/nanofibrilas apresentaram diâmetro inferior a 40 nm. Compósitos reforçados com 1,0% de micro/nanofibrilas apresentaram maior absorção de água e porosidade aparente em relação aos demais, em consequência da hidrofiliabilidade das micro/nanofibrilas celulósicas e/ou de defeitos na microestrutura dos compósitos gerados pelo maior conteúdo de micro/nanofibrilas. A adição de micro/nanofibrilas na mistura de fibrocimentos não resultou em diferença significativa para MOR, LOP e deformação específica total dos compósitos. Compósitos reforçados com 1,0% de micro/nanofibrilas apresentaram maiores valores de MOE estático em relação aos demais tratamentos, o que demonstra que as micro/nanofibrilas são efetivas para o aumento da rigidez dos corpos de prova. A grande área superficial das micro/nanofibrilas aumenta a sua interação com a matriz de cimento, diminuindo a capacidade de escorregamento durante a flexão, e consequentemente diminuiu a energia específica dos compósitos. A avaliação por vibração em frequências naturais permitiu identificar os aumentos de rigidez (E) dos compósitos em função do tempo de exposição as intempéries. Foi demonstrado também que esta técnica não-destrutiva permitiu identificar o aumento da rigidez devido a inclusão do maior conteúdo (1,0%) de micro/

nanofibrilas celulósicas. Entretanto, outros estudos ainda estão em andamento para evoluir na engenharia de novos produtos de fibrocimento. Este trabalho contribui para a definição e adaptação de procedimentos não-destrutivos para identificação e acompanhamento de mudanças microestruturais e de desempenho mecânico dos compósitos de fibrocimento submetidos a diferentes processos de envelhecimento e exposição aos agentes degradantes.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Processos n. 484082/2013-2; 309796/2012-1; 506506/2013-4), a FAPEMIG (Processo n. APQ-01188-11), a CAPES, a Rede Brasileira de Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos (RELIGAR) e a Universidade Federal de Lavras (UFLA-MG).

REFERÊNCIAS

- ABNT (1983). NBR 5733- Extração, preparo, ensaio e análise de testemunhos de estruturas de concreto. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 5p, 1983.
- ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. S. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 4, p. 233-246, 2010.
- ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. 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, 2013.

- ASTMC948-81(1981)-American Society for Testing and Materials [ASTM]. 1981.C 948-81: Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 1981.
- American Society for Testing and Materials [ASTM]. 1981. C 948- Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass Fiber Reinforced Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- E1876 da ASTM (2007) - American Society for Testing and Materials [ASTM]. 2007. E 1876. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. West Conshohocken, PA, USA.
- ANGLÈS, M.N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whisker nanocomposites. 2. Mechanical behaviour. **Macromolecules**, v. 34, p. 2921-2931, 2001.
- BUFALINO, L.; SENA NETO, A. R.; TONOLI, G. H. D.; FONSECA, A. S.; GOMES, T.C.; MARCONCINI, J. M.; COLODETTE, J. L.; LABORY, C. R. G.; MENDES, L. M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose** v. 22, p. 1-16, 2015.
- BUFALINO, L.; MENDES, L.M.; TONOLI, G.H.D.; SENA NETO, A.R.; FONSECA, A.S.; CUNHA, P.I., MARCONCINI, J.M. New products made with Lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest. IOP Conf. **Series: Materials Science and Engineering** v. 64, (2014) 012012.
- CAMPOS, A.; CORREA, A. C.; CANNELLA, D.; TEIXEIRA, E. M.; MARCONCINI, J. M.; DUFRESNE, A.; MATTOSO, L. H. C.; CASSLAND, P.; SANADI, A. R. Obtaining nanofibers from curaua and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Cellulose** v. 20, p. 1491-1500, 2013.
- CORREIA, V. C.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Effect of the accelerated carbonation in fiber-cement composites reinforced with eucalyptus pulp and nanofibrillated cellulose. *International Journal of Civil, Architectural, Structural and Construction Engineering*, v. 9, n.1, p. 7-10, 2015.
- COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 518-526, 2005.
- GUIMARÃES JR., M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; FLAUZINO NETO, W. P.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 6751-6768, 2015a.
- GUIMARÃES JR., M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72-83, 2015b.
- IKAI, S.; REICHERT, J. R.; RODRIGUES, A. V.; ZAMPIERI, V. A. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 171-180, 2010.
- 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**, v. 68, p. 1-9, 2014.
- 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**, v. 101, p. 166-173, 2015.
- LU, Z.; ZHANG, J.; SUN, G.; XU, B.; LI, Z.; GONG, C. Effects of the form-stable expanded perlite/paraffin composite on cement manufactured by extrusion technique. **Energy**, v. 82, p. 43-53, 2015.
- NAKAGAITO, A.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. **Applied Physics A**, v. 80, p. 93-97, 2005.
- PELISSARI, F.; SOBRAL, P. A.; MENEGALLI, F. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, p. 417-432, 2014.
- PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; SAVASTANO, H.; FRÍAS, M.; DAVILA, F. J.; CINCOTTO, M. A.; JOHN, V. M.; TONOLI, G. H. D. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber-cement composites. **Construction & Building Materials**, v. 68, p. 750-756, 2014.
- REUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DES RECHESCHES SR LEX MATERIAUX ET LES CONSTRUCTION (RILEM). RILEM 49TFR: Testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Materiaux et Constructions**, v.17, n.102, p. 441-456, 1984.
- SADIQ, K. M.; BZENI, D. K. H.; SHAI, K. H. Deflection hardening behaviour of jute strands reinforced lightweight cementitious composite. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 102-111, 2015.
- SANTOS, S. F.; RODRIGUES, J. A.; TONOLI, G. H. D.; ALMEIDA, A. E. F. S.; SAVASTANO Jr., H. Effect of colloidal silica on the mechanical properties of fiber-cement reinforced with cellulosic fibers. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 7497-7506, 2014.
- SANTOS, S. F.; TONOLI, G. H. D.; MEJIA, J. E. B.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR., H. Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. **Materiales de Construcción**, v. 65, p. 1-20, 2015.

- SILVA, D. W.; MENDES, R. F.; FREIRE, C. S.; VILELA, B. L.; TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, R. S.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Cementitious composites reinforced with kraft pulping waste. **Key Engineering Materials**, v. 668, p. 390-398, 2016.
- TAKASHIMA, H.; MIYAGAI, K.; HASHIDA, T.; LI, V. C. A design approach for the mechanical properties of polypropylene discontinuous fiber reinforced cementitious composites by extrusion molding. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 70, n. 7-8, p. 853-870, 2003.
- TEIXEIRA, R. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR., H.; LAHR, F. A. R. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibres. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 450-457, 2012.
- TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28(1), p. 25-30, 2014.
- TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JR., H. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with Lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 193-201, 2010.
- TONOLI, G. H. D.; SAVATANO Jr., H.; SANTOS, S. F.; DIAS, C. M.; JOHN, V. M.; LAHR, F. A. R. Hybrid reinforcement of sisal and polypropylene fibres in cement based composites. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, p. 177-187, 2011.
- TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibers from Eucalyptus Kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, 80-88, 2012.
- TONOLI, G. H. D.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; ROCCO LAHR, F. A. Impact of bleaching pine fibre on the fibre/cement interface. **Journal of Materials Science**, v. 47 (9), p. 4167-4177, 2012.
- TONOLI, G. H. D.; BELGACEM, M. N.; SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; SAVASTANO JR., H.; ROCCO LAHR, F. A. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 68-75, 2013.
- ZHOU, X.; LI, Z. Light-weight wood-magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion. **Construction and Building Materials**, v. 27, p. 382-389, 2012.