

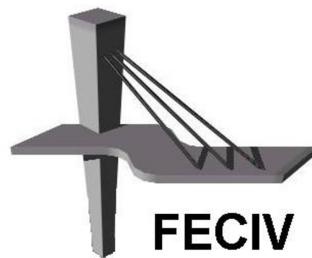


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

## Dissertação DE MESTRADO

### **ESTUDO DE COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND COM POLPA KRAFT DE CELULOSE MODIFICADOS COM LÁTEX NATURAL E METACAULIM**

LARA CRISTINA PÉRES DOS SANTOS



**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil**



**LARA CRISTINA PÉRES DOS SANTOS**

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE CIMENTO PORTLAND  
COM POLPA KRAFT DE CELULOSE MODIFICADOS  
COM LÁTEX NATURAL E METACAULIM**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Civil**.

**Orientadora: Prof.<sup>2</sup>Dr.<sup>3</sup>Leila Aparecida de Castro Motta**

Uberlândia, 31 de julho de 2018.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S237e  
2018

Santos, Lara Cristina Péres dos, 1992-  
Estudo de compósitos de cimento portland com polpa kraft de celulose modificados com látex natural e metacaulim [recurso eletrônico]  
/ Lara Cristina Péres dos Santos. - 2018.

Orientador: Leila Aparecida de Castro Motta.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1235>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia civil. 2. Cimento portland. 3. Fibras. 4. Compósitos de cimento. I. Motta, Leila Aparecida de Castro, , (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

---

CDU: 624

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1Y – Bairro Santa Mônica, Uberlândia – MG, CEP 38400-902

Telefone: 34 3239-4137 – [www.feciv.ufu.br/ppgec](http://www.feciv.ufu.br/ppgec) - [posgradcivil@ufu.br](mailto:posgradcivil@ufu.br)



### ATA

#### ATADADEFESADEDISSESSAÇÃODEMESTRADOACADÊMICODOPROGRAMADEPÓS- GRADUAÇÃOEMENGENHARIACIVIL-PPGEC

**ATA Nº:** 220/2018

**CANDIDATA:** Lara Cristina Péres dos Santos

**Nº. Matrícula:** 11622ECV006

**ORIENTADORA:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leila Aparecida de Castro Motta

**TÍTULO:** “Estudo de compósitos de cimento Portland com polpa Kraft de celulose modificados com látex natural e METACAULIN”.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Estruturas e Construção Civil

**LINHA DE PESQUISA:** Construção Civil

**PROJETO DE PESQUISA:** Inovação em materiais de construção civil

**DATA DA DEFESA:** 31 de julho de 2018

**LOCAL:** Sala de Reuniões Prof. Márcio Antônio Ribeiro da Silva, bloco 1Y.

**HORÁRIO INÍCIO/TÉRMINO: 9h às 12h.**

Reuniu-se na **Sala de Reuniões Prof. Márcio Antônio Ribeiro da Silva, bloco 1Y - Campus Santa Mônica** da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PPGEC, assim composta pelos professores doutores: **Daniel Pasquini – IQ/UFU; Andrielli Moraes de Oliveira – EECA/UFG e Leila Aparecida de Castro Motta – FECIV/UFU** orientadora da candidata. Ressalta-se que todos os membros da banca e a aluna participaram in loco.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa **Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leila Aparecida de Castro Motta** apresentou a Comissão Examinadora e concedeu à discente a palavra para a exposição do trabalho. A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais. Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou a candidata **APROVADA**. Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU. Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos e foi lavrada a presente ata que após lida e aprovada foi assinada pela Banca Examinadora.

#### **Membros titulares:**

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leila Aparecida de Castro Motta – FECIV/UFU

Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQ/UFU

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andrielli Moraes de Oliveira – EECA/UFG

Uberlândia, 31 de julho de 2018.



Documento assinado eletronicamente por **Leila Aparecida de Castro Motta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/07/2018, às 14:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/08/2018, às 10:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrielli Moraes de Oliveira, Usuário Externo**, em 01/08/2018, às 21:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0581544** e o código CRC **6D4A1C96**.

# AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente, agradeço a Deus pela sensação de amparo quando o caminho parecia árduo e a angústia me invadia.

Agradeço aos meus pais, Cristina e Edson, pelo confiança em minha capacidade e pelo amparo incondicional. Pelo apoio nas minhas decisões, mesmo naquelas que menos compreendiam, fazendo inúmeros sacrifícios para que eu pudesse hoje estar aqui. A toda minha família pelo incentivo e em especial ao meu tio Marquinhos (*in memoriam*) que mesmo quando eu ainda não compreendia, já cuidava do meu futuro.

Aos amigos que conquistei muito obrigada por compartilharem comigo esse momento de aprendizado e por tornarem este caminho mais ameno. Agradeço à Cristiane pela disponibilidade, companheirismo e leveza transmitida diariamente. Agradeço imensamente ao meu querido amigo e companheiro de trabalho Rondinele. Obrigada pela dedicação, paciência e conhecimento compartilhado. Você é um exemplo de profissional e de ser humano. Aos amigos de longa data, que mesmo seguindo caminhos diversos, sempre se fizeram presentes com lembranças, palavras de encorajamento e amor. Obrigada por compreenderem minha ausência neste período. Ao meu amigo Mateus, cuja amizade me fortaleceu nessa última etapa. Muito obrigada por todo carinho e por permanecer ao meu lado.

À minha orientadora doutora Leila Aparecida de C. Motta, o meu mais sincero muito obrigada. Obrigada pelos ensinamentos, sabedoria e por seu exemplo de ética e cidadania transmitida. Por acreditar e valorizar a profissão do engenheiro civil, por confiar em minha capacidade, pela amizade, cuidado e, sobretudo, sua paciência e generosidade em todos os momentos. O desenvolvimento deste trabalho só foi possível pela dedicação e competência com que me conduziu. Obrigada por ter me acolhido e ter sido vigilante em minha caminhada.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Daniel Pasquini e Profª. Andrieli Morais de Oliveira, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação. Em especial ao prof. Daniel Pasquini pela solicitude, solidariedade e disposição em me ajudar para conclusão da pesquisa.

Ao Laboratório de Multiusuários da Faculdade de Química da Universidade Federal de Uberlândia e seus respectivos técnicos por se prontificarem em me ajudar na realização de ensaios de caracterização dos materiais.

As empresas Metacaulim do Brasil e Suzano Papel e Celulose e à fazenda Varginha, pelo incentivo a esta pesquisa com a doação de metacaulim, celulose e látex.

A FAPEMIG pelo auxílio financeiro na compra de materiais necessários para a realização deste trabalho e pela concessão de bolsa de mestrado.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

# RESUMO

---

Neste trabalho estudou-se o reforço de matrizes de cimento Portland com polpas kraft de celulose. Sabe-se que a alcalinidade da pasta de cimento deteriora a fibra. Nesse sentido, buscou-se produzir uma matriz menos agressiva às fibras por meio da adição de látex natural e substituição de parte do cimento Portland por metacaulim. Ensaios de resistência à flexão e absorção de água foram realizados nos compósitos aos 28 dias de idade. Após os ensaios de flexão, as amostras foram submetidas a análises por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Foi avaliada a influência dos parâmetros analisados (porcentagem de celulose, porcentagem de látex e porcentagem de metacaulim) nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos por meio de um planejamento experimental composto. A partir deste planejamento foi possível desenvolver equações que otimizaram as formulações para obtenção dos melhores resultados de tenacidade, módulo de ruptura, módulo de elasticidade e absorção de água. Novos compósitos com formulações otimizadas foram moldados. A melhor resistência à flexão e tenacidade foi apresentada pelo compósito 8, com 8,5% de celulose, 0,21% de látex e 34% de metacaulim, com módulo de ruptura de 14,42 MPa e tenacidade de 1,68 kJ/m aos 28 dias de idade. Pela análise dos resultados obtidos por infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada e por ângulo de contato foi possível comprovar que possivelmente o látex ficou aderido à polpa, hidrofobizando-a. Logo, concluiu-se que é viável a utilização da emulsão de látex natural e metacaulim para produção de compósitos cimentícios com polpa de celulose.

**Palavras-chave:** Compósitos, Celulose, Emulsão de látex natural, Metacaulim, Planejamento experimental composto.

## ABSTRACT

---

In this work the reinforcement of Portland cement matrices with cellulose kraft pulps was studied. It is known that the alkalinity of the cement paste deteriorates the fiber. In this sense, we tried to produce a less aggressive matrix to the fibers by adding natural latex and replacing part of the Portland cement for metakaolin. Flexural strength tests and water absorption were made on composites at 28 days of age. After the flexural tests, the samples were submitted to X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The influence of the analyzed parameters (percentage of cellulose, percentage of latex and percentage of metakaolin) on the mechanical and physical properties of the composites was evaluated through a experimental design. From this design it was possible to develop a model of equations that optimized the results of toughness, modulus of rupture, modulus of elasticity and water absorption. The composite with 1.252% cellulose, 1.126% latex and 37.06% metakaolin presented the best modulus of elasticity, equal to 21.89 GPa at 28 days of age. The best flexural strength and toughness was presented by the composite with 8.5% cellulose, 0.21% latex and 34% metakaolin, with a modulus of rupture of 14.42 MPa and a toughness of 1.68 kJ/m<sup>2</sup> at 28 days of age. Analyzing the results obtained by attenuated total reflection and by contact angle, it was possible to prove that the latex was possibly adhered to the pulp, hydrophobising it. Therefore, it was concluded that it is possible to use the natural latex emulsion in the cellulosic pulp and metakaolin for the production of cementitious composites.

**Keywords:** Composites, Cellulose, Natural latex emulsion, Metakaolin, Design of experiments.

# LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura hierárquica de uma árvore.....	19
Figura 2 - Estrutura da fibra vegetal .....	21
Figura 3 – Figura esquemática da unidade de repetição da celulose destacando em (a) a ligação $\beta$ -1,4-glicosídica intramolecular e (b) idealização das microfibrilas de celulose e de sua configuração em regiões cristalinas e amorfas.....	22
Figura 4 - Representação esquemática das unidades típicas da estrutura da lignina e suas ligações .....	25
Figura 5 – Classificação das misturas poliméricas .....	33
Figura 6 – Estrutura química da cadeia 1,4-poli-isopreno.....	34
Figura 7– Figura esquemática do comportamento à flexão de um compósito: (a) sem fibras, (b) reforçado com fibras e (c) detalhamento do caminhamento da fissura através do compósito reforçado com fibras: pontos 1 e 2 representam o deslocamento da fibra, ponto 3 representa o arrancamento da fibra e ponto 4 o rompimento da fibra.....	40
Figura 8 – Diagramas de deformação típicos de compósitos: (a) sem adição de fibras e (b) reforçado com fibras .....	40
Figura 9– Celulose: (a) folha de papel <i>Kraft</i> , (b) polpa <i>Kraft</i> de celulose picotada e (c) polpa <i>Kraft</i> dispersa e homogeneizada em água .....	46
Figura 10 – Figura esquemática da técnica de ATR.....	48
Figura 11 – Figura esquemática da técnica de ângulo de contato .....	49
Figura 12 – (a) Amostras de látex para ensaio de tração e (b) Ensaio de tração do látex ...	51
Figura 13 – Representação gráfica da translação do eixo .....	56
Figura 14 – Etapas para produção do compósito: (a) materiais utilizados, (b) batedeira industrial utilizada, (c) filtro de papel sobre a base perfurada e (d) dispositivo de moldagem e bomba a vácuo .....	60
Figura 15 – Placa: (a) antes e (b) depois do corte com a serra de disco.....	61
Figura 16 – Amostra ensaiada à flexão em quatro pontos.....	62
Figura 17 – Micrografia obtida por MEV da polpa <i>Kraft</i> de celulose branqueada .....	66
Figura 18 – Difratograma de raios-X da polpa <i>Kraft</i> de celulose branqueada .....	67
Figura 19 – Espectros de ATR para as amostras analisadas.....	68

Figura 20 – Ângulo de contato das cinco amostras de celulose pura, celulose com látex moldada por <i>Hatschek</i> (CLCS) e celulose com látex seca em estufa (CLSS). Valores significativos e com baixa dispersão estatística ( $p \leq 0,05$ ).....	70
Figura 21 – Difratograma do CPV ARI e dos seus principais constituintes na fase anidra	73
Figura 22– Micrografia da emulsão de látex natural seco em estufa .....	74
Figura 23 – Gráfico da tensão versus deformação para os sete exemplares da emulsão de látex natural .....	75
Figura 24 – Difratograma de raios-X da emulsão de látex natural.....	75
Figura 25 – Difratograma de raios-X do metacaulim anidro e de suas principais fases cristalinas .....	77
Figura 26 – Superfície de resposta para o módulo de elasticidade – (a) % de metacaulim (Mk.) no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex (Lát.) no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose (Cel.) no nível central ( $X_1 = 0$ ) .....	81
Figura 27 – Superfície de resposta do módulo de ruptura – (a) % de metacaulim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose no nível central( $X_1 = 0$ ) .....	84
Figura 28 – Superfície de resposta para a tenacidade – (a) % de metacaulim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose no nível central ( $X_1 = 0$ ) .....	87
Figura 29 – Superfície de resposta da absorção de água – (a) % de metacaulim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose no nível central( $X_1 = 0$ ) .....	89
Figura 30 – Superfície de resposta do módulo de elasticidade – (a) % análise da superfície ajustada; (b) após o processo de otimização.....	94
Figura 31 – Superfície de resposta do módulo de ruptura – (a) % análise da superfície ajustada; (b) após o processo de otimização.....	97
Figura 32 – Superfície de resposta da tenacidade – (a) % análise da superfície ajustada; (b) após o processo de otimização .....	101
Figura 33 – Superfície de resposta da absorção de água – (a) % de metacaulim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de metacaulim no ponto em que otimiza a absorção de água ( $X_3 = 1,847$ ).....	104
Figura 34 – Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E1, E2, E3 e E4.....	108
Figura 35 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E5, E6, E7 e E8 .....	109

Figura 36 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E9, E10, E11 e E12 .....	110
Figura 37 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E13, E14, E15 e E16 .....	111
Figura 38 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E17 e E18 .....	112
Figura 39 – Difratogramas dos experimentos (a): E1, E2 e E3 e(b): E4, E5 e E6 e seus respectivos produtos de hidratação.....	114
Figura 40 - Difratogramas dos experimentos (a): E7, E8 e E9 e (b): E10, E11 e E12 e seus respectivos produtos de hidratação.....	115
Figura 41 - Difratogramas dos experimentos (a): E13, E14 e E15 e (b): E16, E17 e E18 e seus respectivos produtos de hidratação .....	116

# LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de fibras naturais em comparação com as fibras de reforço convencionais.....	18
Tabela 2 – Limites estudados das variáveis independentes.....	53
Tabela 3 - Matriz de Planejamento Composto Central.....	54
Tabela 4 – Análise química fornecida pelo fabricante e limites estabelecidos pela ABNT NBR 5733:1991 para o cimento CPV ARI .....	71
Tabela 5 – Propriedades físicas e mecânicas fornecidas pelo fabricante e limites estabelecidos pela ABNT NBR 5733:1991 para o cimento CPV ARI (continua) .....	71
Tabela 6 – Propriedades físicas e mecânicas fornecidas pelo fabricante e limites estabelecidos pela ABNT NBR 5733:1991 para o cimento CPV ARI (conclusão).....	72
Tabela 7– Composição química do metacaulim.....	76
Tabela 8–Resultados dos experimentos para o planejamento composto adotado .....	78
Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta do módulo de elasticidade .....	80
Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta do módulo de ruptura.....	83
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta da tenacidade .....	86
Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta da absorção de água.....	88
Tabela 13 – Valores de $w_1$ para o módulo de elasticidade de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ codificados.....	93
Tabela 14 – Valores de $w_1$ para o módulo de elasticidade acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ descodificados.....	93
Tabela 15 – Valores de $w_3$ para o módulo de ruptura de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ codificados .....	96
Tabela 16 – Valores de $w_3$ para o módulo de ruptura de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ descodificados .....	96
Tabela 17 – Valores de $w_3$ para a tenacidade de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ codificados.....	99

Tabela 18 – Valores de $w_3$ para a tenacidade de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ descodificados .....	100
Tabela 19 – Valores de $w_1$ para a absorção de água de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ codificados .....	103
Tabela 20 – Valores de $w_1$ para a absorção de água de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ descodificados .....	103
Tabela 21 – Resultados experimentais das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos otimizados.....	105
Tabela 22 – Resultados da resposta do experimento e do modelo de previsão para o experimento ótimo.....	107

# SÍMBOLOS E SIGLAS

---

## ABREVIASÕES

<i>Cel.</i>	Celulose
<i>Exp.</i>	Experimento
<i>Lát.</i>	Látex
<i>Mk.</i>	Metacaulim
<i>Mód.</i>	Módulo
<i>MOE</i>	Módulo de elasticidade
<i>MOR</i>	Módulo de ruptura
<i>T</i>	Tenacidade

## SÍMBOLOS

<i>A</i>	Absorção de água
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	Alumina
<i>B</i>	Largura do corpo de prova
<i>CaCO<sub>3</sub></i>	Carbonato de cálcio
<i>Ca(OH)<sub>2</sub></i>	Hidróxido de cálcio
<i>CH<sub>3</sub>CO</i>	Grupo acetil
<i>CO<sub>2</sub></i>	Dióxido de carbono
<i>C-S-H</i>	Silicato de cálcio hidratado
<i>d<sub>i</sub></i>	Diferença entre o nível alto e o nível baixo
<i>δ</i>	Flecha
<i>E</i>	Espessura do corpo de prova
<i>E</i>	Módulo de elasticidade
<i>E<sub>i</sub></i>	Valor do fator na escala original
<i>E(0)</i>	Valor central escolhido nos limites de trabalho (média entre E(1) e E(-1))
<i>E(1)</i>	Penúltimo valor mais alto para o limite de trabalho
<i>E(-1)</i>	Penúltimo valor mais baixo para o limite de trabalho
<i>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	Ácido Carbônico
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub></i>	Ácido permonossulfúrico

<i>I</i>	Momento de inércia da seção transversal
<i>L</i>	Distância do vão do ensaio
$m_{sat}$	Massa saturada superfície seca
$m_s$	Massa seca
$NH_3OH$	Hidróxido de amônio
<i>P</i>	Força
$P_{máx}$	Força máxima durante o ensaio
$SiO_2$	Sílica
$\Sigma$	Tensão
<i>E</i>	Deformação

## SIGLAS

ABS	Absorção de água
ATR	Attenuated Total Reflection – Reflexão total atenuada
CCD	Charge-coupled device - Dispositivo de carga acoplado
CNC	Cellulose nanocrystal - Nanocristal de celulose
CPV	Cimento Portland V
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raios-X
E	Módulo de elasticidade
EDS	Energy Dispersive System - Espectroscopia por energia dispersiva
ELN	Emulsão de látex natural
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FW	Complexos de Frey-Wyssling
GMIT	Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo
ICSD	Inorganic crystal structure database - Banco de dados de estruturas de cristais inorgânicos
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IQ	Instituto de Química
LAFOT- CM	Laboratório de fotoquímica e ciência dos materiais
LAME	Laboratório de Materiais e Estruturas
MCC	Microcrystalline cellulose - Celulose microcristalina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MFC	Microfibrillar cellulose – Celulose microfibrilar
MOR	Módulo de Ruptura
NFC	Nanofibrillated cellulose - Celulose nanofibrilada
PCC	Planejamento Composto Central
TC	Terminal Catalítico
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

# SUMÁRIO

---

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Justificativa .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2 Objetivos .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.1 Objetivos específicos .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Estrutura do trabalho .....</b>	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Fibras naturais vegetais .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.1 Organização das fibras e fibrilas .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1.2 Celulose .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.3 Hemiceluloses.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1.4 Lignina.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2 Matriz cimentícia .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.1 Celulose e sua utilização em compósitos .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.2 Metacaulim e sua utilização em compósitos .....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.3 Látex e sua utilização em compósitos .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 Variáveis de resposta .....</b>	<b>35</b>
<b>2.3.1 Planejamento Experimental: Planejamento Composto Central (PCC).....</b>	<b>35</b>
<b>2.3.2 Módulo de elasticidade .....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.3 Resistência à flexão e tenacidade.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.4 Absorção de água.....</b>	<b>41</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1 Materiais utilizados .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.1 Celulose .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.2 Cimento .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1.3 Látex .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1.4 Metacaulim .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Métodos de caracterização .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.1 Caracterização da celulose .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.1.2 Difração de raios-X (DRX) .....</b>	<b>47</b>

3.2.1.3 Infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) .....	48
3.2.1.4 Análise por ângulo de contato.....	49
3.2.2 Caracterização do cimento .....	50
3.2.3 Caracterização do látex .....	50
3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
3.2.3.2 Difração de raios-X (DRX) .....	51
3.2.3.3 Ensaio de Tração direta .....	51
3.2.4 Caracterização do metacaulim .....	52
<b>3.3. Planejamento experimental .....</b>	<b>52</b>
3.3.1 Análise canônica .....	54
3.3.2 Relação entre as variáveis canônicas ( $w_i$ ) e as covariáveis ( $x_i$ ) .....	58
<b>3.4 Preparação dos compósitos .....</b>	<b>59</b>
<b>3.5 Caracterização dos compósitos .....</b>	<b>61</b>
3.5.1 Determinação das propriedades mecânicas dos compósitos.....	61
3.5.2 Determinação da absorção de água dos compósitos .....	63
3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
3.5.4 Difração de Raios-X (DRX) .....	64
<b>4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>4.1 Caracterização dos materiais .....</b>	<b>65</b>
4.1.1 Caracterização da celulose .....	65
4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
4.1.1.2 Difração de raios-X (DRX) .....	66
4.1.1.3 Infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	67
4.1.1.4 Ângulo de contato.....	69
4.1.2 Caracterização do cimento .....	70
4.1.2.1 Análise física, química e mecânica .....	70
4.1.2.2 Difração de raios-X (DRX) .....	72
4.1.3 Caracterização do látex .....	73
4.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	73
4.1.3.2 Resistência à tração .....	74
4.1.3.3 Difração de raios-X (DRX) .....	75
4.1.4 Caracterização do metacaulim .....	76

4.1.4.1 Análise química e determinação da atividade pozolânica .....	76
4.1.4.2 Difração de raios-X (DRX) .....	76
<b>4.2 Planejamento experimental .....</b>	<b>78</b>
4.2.1 Análise estatística global – efeito das variáveis independentes.....	78
4.2.1.1 Módulo de elasticidade .....	79
4.2.1.2 Módulo de ruptura.....	82
4.2.1.3 Tenacidade .....	85
4.2.1.4 Absorção de água.....	87
4.2.2 Análise canônica das variáveis de resposta.....	90
4.2.2.1 Otimização e análise canônica para o módulo de elasticidade – MAPLE ®1790	
4.2.2.2 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para o módulo de elasticidade .....	92
4.2.2.3 Otimização e análise canônica para o módulo de ruptura – MAPLE ® 1794	
4.2.2.4 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para o módulo de ruptura .....	95
4.2.2.5 Otimização e análise canônica para a tenacidade – MAPLE ® 17 .....	97
4.2.2.6 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para a tenacidade.....	98
4.2.2.7 Otimização e análise canônica para absorção de água – MAPLE ® 17.101	
4.2.2.8 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para a absorção de água .....	102
4.2.2.9 Resultados dos ensaios de absorção e flexão nos compósitos ótimos ....	104
4.2.2.10 Validação do modelo.....	106
<b>4.3 Caracterização dos compósitos .....</b>	<b>107</b>
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	107
4.3.2 Difração de raios-X (DRX) .....	113
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>118</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>120</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Sustentabilidade é a capacidade de atender às necessidades do presente sem comprometer as gerações futuras. No entanto, um dos principais problemas enfrentados pela indústria da construção é a geração de resíduos, a escassez de recursos naturais, o consumo de energia, a emissão de gases, ou seja, o impacto causado ao meio ambiente. Nesse sentido, inúmeras pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de garantir a preservação ambiental por meio do uso de materiais renováveis ou da reutilização de resíduos industriais. As fibras vegetais merecem destaque por apresentarem propriedades como bom desempenho mecânico em matrizes frágeis, grande disponibilidade, por serem de fonte renovável e baixo custo de produção (SILVA et al., 2009; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). Segundo Ardanuy, Claramunt e Toledo Filho (2015) as fibras vegetais podem ser encontradas com inúmeras espécies e morfologias, variando seu diâmetro, comprimento, rugosidade da superfície e forma.

Sabe-se que desde a antiguidade os materiais de construção com matrizes frágeis são reforçados com fibras vegetais. Durante séculos, as misturas de palha e limão foram empregadas em construções no Egito Antigo (BLEDZKI; GASSAN, 1999). Porém apenas em 1940 surgiu o conceito da utilização das fibras vegetais como reforço em matriz cimentícia. A aplicação das fibras vegetais em compósitos de cimento é dirigida à produção de materiais não estruturais como revestimentos, telhas de fibrocimento, componentes pré-fabricados, painéis de vedação, dentre outros (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). Pesquisadores buscam alternativas à utilização do amianto crisotila em produtos à base de cimento por apresentar efeitos nocivos à saúde (SAVASTANO JR. et al., 2000). Assim, as fibras vegetais aparecem como um potencial substituto ao amianto por produzir compósitos cimentícios com propriedades mecânicas adequadas (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999).

A produção de fibras vegetais estende-se por vários países do mundo. Dentre as fibras mais produzidas pode-se citar o sisal, a juta, o linho, o cânhamo, a polpa de eucalipto, rami, bambu, a bucha vegetal, dentre outros (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). Os pioneiros na

utilização de fibras naturais em materiais de construção foram os Estados Unidos, a Austrália, o Brasil e a Índia (ARSÈNE et al., 2007). Segundo Bledzki e Gassan (1999), o governo da Índia incentiva projetos que utilizam a juta reforçando resinas de poliéster. No Brasil há grande produção direta e indireta (produção como rejeito ou subproduto da indústria) de fibras lignocelulósicas. De acordo com Silva et al. (2009), no Brasil há aproximadamente 325 indústrias de cana-de-açúcar que produzem 121,15 milhões de toneladas de bagaço e palha por tonelada de cana-de-açúcar utilizada. Nesse sentido, o aproveitamento dos resíduos do processo de produção do álcool como reforço em matrizes cimentícias viabiliza sua produção e agrega valor ao produto final.

Além das vantagens apresentadas na utilização de fibras naturais como reforços em matrizes cimentícias, ainda pode-se citar um aumento da resistência à flexão, à tração, ao impacto, ductilidade, dureza e a capacidade de absorção de energia por meio da distribuição de microfissuras no material. Ainda, podem melhorar o desempenho acústico, diminuem a deformação plástica e diminuem a condutividade térmica (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; TEIXEIRA et al., 2017).

Apesar das vantagens apresentadas, estudos têm mostrado limitações quanto ao uso das fibras naturais como reforço em matrizes cimentícias. A alcalinidade da pasta de cimento deteriora a fibra por meio da degradação e solubilização da lignina, das hemiceluloses e da parte amorfa da celulose, reduzindo seu desempenho mecânico e, consequentemente, a durabilidade do compósito. Ou seja, a natureza polar e hidrofílica das fibras vegetais aumenta suas propriedades de absorção de água que, além de facilitar o ataque alcalino pela água contida nos poros da matriz, também causa sua instabilidade dimensional. Assim, tanto a variação dimensional, quanto a mineralização das fibras diminuem seu desempenho por dificultar a adesão fibra-matriz (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999; ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

Inúmeros estudos estão voltados ao tratamento das fibras, ou mesmo da matriz, para viabilizar sua utilização a longo prazo. Dentre os tratamentos está a redução da alcalinidade da matriz pela substituição de parte do cimento por materiais pozolânicos (LIMA; TOLEDO FILHO, 2008) ou por carbonatação acelerada (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999). Tratamentos químicos das fibras ou de suas superfícies aparecem como alternativa, como é o caso do tratamento alcalino por mercerização (MOHANTA; ACHARYA, 2015) e da acetilação

(D’ALMEIDA; CALADO; BARRETO, 2005). Por fim, tratamentos físicos como o tratamento termomecânico (MOTTA; JOHN; AGOPYAN, 2010), a hornificação (CLARAMUNT; ARDANUY; GARCÍA-HORTAL, 2010) e a modificação física das fibras por polímeros (JO; CHAKRABORTY; YOON, 2014) também podem ser aplicados.

Neste contexto, o presente trabalho analisou a utilização da celulose como reforço em compósitos cimentícios. Para tanto, com o objetivo de reduzir a agressão da matriz à fibra, os compósitos foram produzidos com adição de emulsão de látex natural e substituição de parte do cimento Portland por metacaulim.

## 1.1 Justificativa

A aplicação de fibras vegetais como reforço em matrizes de cimento pode ser justificada por possuir fonte renovável, ser um material biodegradável e de grande produção nacional. Ainda, as fibras de origem vegetal são geradas como resíduos da agroindústria e, seu reaproveitamento, além de gerar empregos, agrega valor ao produto final.

As fibras lignocelulósicas aparecem como alternativa às fibras de amianto, cuja utilização é extremamente prejudicial à saúde por causar asbestose (doença progressiva e fatal). Também, podem substituir as fibras sintéticas por possuir menor custo de processamento e maior disponibilidade.

No entanto, ainda se constitui um desafio garantir o desempenho das fibras lignocelulósicas como matéria-prima na produção de compósitos de cimento Portland. Este fato deve-se às suas limitações inerentes, tais como baixo módulo de elasticidade, grande absorção de água e pequena durabilidade em ambiente alcalino. Nesse sentido, os métodos de modificação da fibra e o tratamento para melhoria das propriedades dos compósitos merecem atenção.

A emulsão de látex natural aparece como uma alternativa para os materiais utilizados na modificação dos compósitos, uma vez que é de fonte renovável e possui caráter hidrofóbico. A hidrofobicidade do látex possivelmente garante uma proteção física da fibra contra a degradação causada pela água alcalina contida nos poros da pasta. Ainda, a utilização do látex como adição em compósitos, também pode diminuir a permeabilidade da matriz cimentícia e

consequentemente aumentar a durabilidade do compósito conforme estudos realizados por Joseph e John (2017).

Além disso, pesquisas já demonstraram a eficácia da substituição de parte do cimento Portland por pozolanas para melhorar o desempenho de compósitos de cimento com fibras celulósicas (CORDEIRO, TOLEDO FILHO, FAIRBAIRN, 2009). Roy, Arjunan e Silsbee (2001) reportaram um aumento da resistência química e mecânica de compósitos que tiveram parte da massa total de cimento substituído por metacaulim, sílica ativa e cinza volante.

Logo, aumentar a vida útil dos materiais cimentícios reforçados com fibras vegetais significa viabilizar a produção de materiais não estruturais, tais como coberturas de fibrocimento, revestimentos, paredes divisórias e componentes pré-moldados, a um menor custo e causando menor impacto ambiental.

## 1.2 Objetivos

Essa dissertação tem como objetivo avaliar o desempenho mecânico dos compósitos de cimento reforçados com polpas kraft de celulose branqueadas com adição de emulsão de látex natural e metacaulim.

### 1.2.1 *Objetivos específicos*

- Desenvolver um planejamento experimental (PCC – planejamento composto central) para avaliar a influência dos parâmetros estudados (porcentagem de celulose, porcentagem de látex e porcentagem de metacaulim) nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos;
- Obtenção de um modelo de equações por meio do planejamento experimental, para quantificar os efeitos das variáveis independentes;
- Realização da otimização das formulações com base nas variáveis de resposta (módulo de elasticidade, módulo de ruptura, tenacidade e absorção de água por meio do modelo de equações).
- Análise e comparação da microestrutura e composição dos compósitos obtidos.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

O presente trabalho foi divido em cinco capítulos. O primeiro capítulo introduziu, justificou e argumentou sobre os objetivos do tema abordado. O segundo capítulo contém a revisão bibliográfica com as características e constituição das fibras vegetais, dando ênfase à fibra utilizada. Abordaram-se também compósitos cimentícios reforçados com celulose, látex e metacaulim. Por último, foi feita uma breve revisão sobre as variáveis consideradas no estudo da flexão e absorção de água de materiais cimentícios. O terceiro capítulo apresentou os materiais, a metodologia e o planejamento experimental adotado na preparação dos compósitos. Além disso, descreveu os ensaios de caracterização dos materiais e dos compósitos produzidos. O quarto capítulo apresentou os resultados das caracterizações dos materiais e dos experimentos realizados. Finalmente, no capítulo cinco fez-se a conclusão acerca da utilização da emulsão de látex natural e metacaulim na produção de compósitos cimentícios reforçados com celulose.

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fibras naturais vegetais

Atualmente, a engenharia passa por transformações em seus paradigmas por meio da adoção de materiais de infraestrutura renováveis e de novas práticas sustentáveis com o objetivo de reduzir o impacto ambiental. No entanto, considerando essa tendência, a engenharia depara-se com o desafio de atender às exigências das políticas de sustentabilidade, conciliando crescimento econômico à preservação ambiental e à equidade social (CAO et al., 2016).

Nesse sentido, Silva et al. (2009) estudaram a aplicação dos recursos naturais na preparação dos compósitos poliméricos por meio do uso de fibras de origem vegetal, que podem ser encontradas abundantemente na natureza, que são cultivadas como atividade agrícola ou ainda que são geradas como resíduos da agroindústria. Ademais, a grande disponibilidade das fibras de origem vegetal aliada à alta demanda de fontes renováveis na produção dos compósitos, além de tornar seu uso economicamente viável, promove o avanço tecnológico, agrega valor aos produtos da agroindústria e auxilia na redução da emissão de dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>.

Assim, como alternativa às fibras inorgânicas (amianto, fibras de vidro, fibras de carbono, dentre outras), as fibras naturais vegetais se destacam por ser matéria-prima renovável, de grande potencial e empregabilidade como, por exemplo, na indústria têxtil, na indústria automotiva, em matrizes poliméricas na indústria de alta tecnologia e em matrizes cimentícias na indústria da construção. De acordo com Low et al. (2007), essa amplitude de aplicações ocorre em virtude das propriedades inerentes do material, como baixa densidade, menor custo de produção, facilidade de processamento, capacidade de renovação e reciclagem, bom desempenho mecânico e razoável módulo de elasticidade. Vale ressaltar que, por ser um material de origem natural, as propriedades físicas e mecânicas das fibras vegetais variam de acordo com a espécie de origem, condições geográficas, climáticas, características do solo, dentre outros aspectos intervenientes.

Eichhorn et al. (2001) resumem os valores típicos de resistência e módulo de elasticidade para diversos materiais, de acordo com a tabela 1. A partir desta, pode-se concluir que algumas

fibras naturais possuem propriedades físicas comparáveis às do vidro, apesar de possuírem resistência inferior.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de fibras naturais em comparação com as fibras de reforço convencionais

Fibra	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Deformação de ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
<b>Algodão</b>	1,5-1,6	7-8	287-597	5,5-12,6
<b>Juta</b>	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
<b>Linho</b>	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
<b>Cânhamo</b>	-	1,6	690	-
<b>Rami</b>	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128
<b>Sisal</b>	1,5	2-2,5	511-635	9,4-22
<b>Vidro</b>	2,5	2,5	2000-3500	70
<b>Aramida</b>	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63-67
<b>Carbono</b>	1,4	1,4-1,8	4000	230-240
<b>Celulose para papel imprensa</b>	1,2-1,5	-	300-500	10-40
<b>(<i>Pinus elliotti</i>)</b>				

Fonte: EICHHORN et al. (2001, tradução nossa); BENTUR; MINDNESS (2007); SAVASTANO (2000).

Além disso, as vantagens da utilização das fibras naturais em detrimento às fibras sintéticas vão além da melhoria nas propriedades físicas (SILVA et al., 2009, p.2):

[...] Sua utilização gera um maior número de empregos em áreas de baixo índice de desenvolvimento humano como, por exemplo, na região do semiárido da Bahia, região que possui condições adequadas para produção de sisal, cultura na qual o Brasil é um dos líderes mundiais de produção.

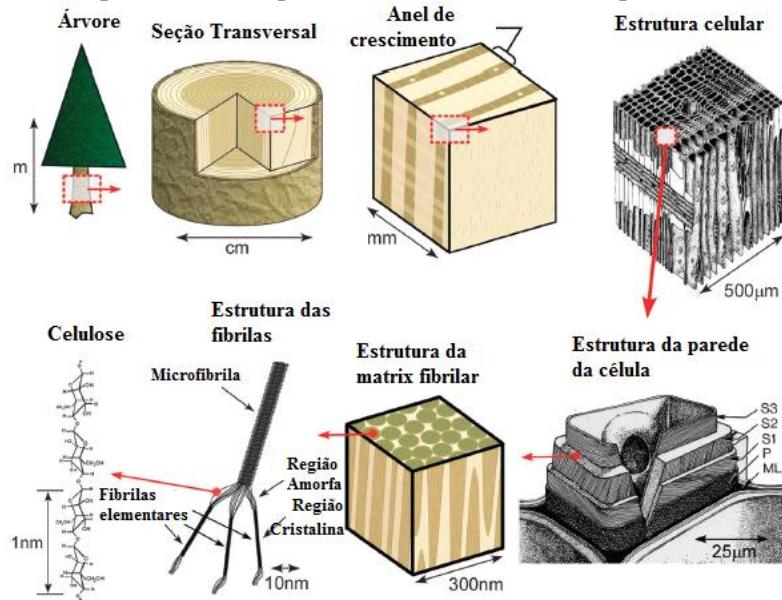
Apesar destas propriedades há que se considerar que os materiais lignocelulósicos apresentam utilização limitada devido sua dificuldade de interação com as superfícies de outros materiais. A natureza hidrofílica e polar das fibras naturais promove a absorção de umidade em meios aquosos, resultando em sua variação dimensional que diminui as propriedades mecânicas dos compósitos em que as fibras estão inseridas. Essa absorção ocorre devido à presença de grupos hidroxilas nos seus constituintes, principalmente a celulose e as hemiceluloses, que atraem as moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio. Segundo Motta (2006), a variação dimensional das fibras obedece ao seguinte princípio: as paredes das fibras vegetais absorvem água e incham até atingirem o ponto de saturação. Acima deste ponto, a água

permanece livre nos poros e cessa o inchamento. Quando perde umidade abaixo do ponto de saturação, as paredes se retraem.

Ainda, a solução alcalina presente nos poros da matriz cimentícia degrada a lignina e a hemicelulose das fibras diminuindo sua capacidade resistente (TONOLI et al., 2011). Outro mecanismo a se considerar é a mineralização das fibras que ocorre quando os produtos de hidratação do cimento migram para o lúmen da fibra, fragilizando-a (YAN et al., 2016). Nessa perspectiva, a utilização das fibras lignocelulósicas como matéria-prima para a química de compósitos merece atenção da comunidade científica.

No entanto, as primeiras gerações aproveitaram apenas os primeiros níveis hierárquicos da estrutura destes materiais, que asseguravam aos projetos elevada resistência mecânica, flexibilidade e desempenho. Já as propriedades alcançadas apenas em escala microscópica (figura 1), que caracterizam os materiais celulósicos como materiais de alto desempenho (funcionalidade, durabilidade e uniformidade) não eram exploradas (MOON et al., 2011).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura hierárquica de uma árvore



Fonte: MOON et al. (2011, tradução nossa).

Não obstante, antes de analisar a contribuição que as fibras naturais podem conferir às matrizes cimentícias, é preciso fazer a caracterização detalhada da sua estrutura e de suas propriedades. Oke (2010) definiu as fibras de celulose como sendo longas cadeias de moléculas de glicose dispostas em uma rede que fornece estrutura e suporte à célula. Silva et al. (2009)

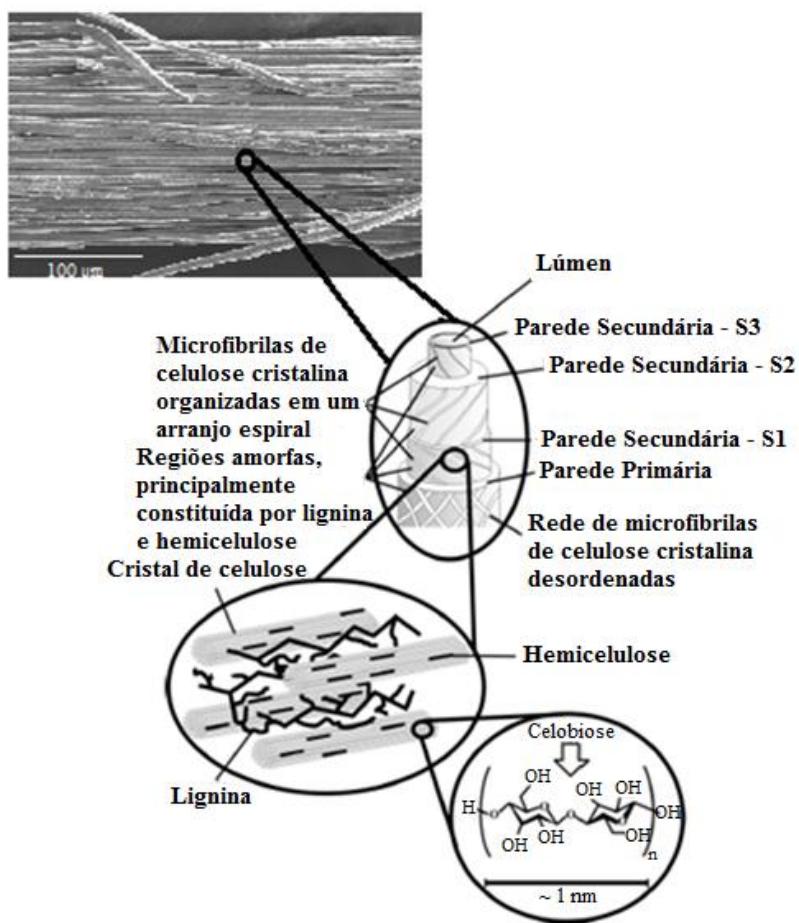
afirmam que as fibrilas de celulose são mantidas coesas por uma matriz constituída de hemiceluloses e lignina que, além de proteger a célula da degradação microbiana, também garante proteção mecânica.

### *2.1.1 Organização das fibras e fibrilas*

As fibras vegetais são formadas por células individuais de 10 $\mu\text{m}$  a 25 $\mu\text{m}$  de diâmetro e estas são constituídas por microfibrilas. Os principais constituintes das microfibrilas são: celulose, hemiceluloses, lignina e alguma quantidade de extrativos (SILVA et al., 2009).

A figura 2 é uma representação esquemática de como estes três principais constituintes estão organizados nas paredes celulares. A parede primária, primeira camada depositada durante o desenvolvimento da célula, é delgada e formada pelas fibrilas de celulose, hemiceluloses, pectina e proteínas imbebidas numa matriz de lignina. Já a parede secundária é depositada sobre a parede primária e é composta por três outras camadas denominadas de S1, S2 e S3 que diferem em espessura, composição e inclinação das fibrilas. Na camada S2 há uma série de microfibrilas, formadas por cadeiras de celulose organizadas no sentido da fibra, responsáveis pelas propriedades mecânicas. Ainda, no interior da célula está o lúmen com seção elíptica, responsável pelos poros permeáveis que provocam elevada absorção de água e massa específica aparente inferior a real (YIN et al., 2017; KLOCK et al., 2005; SAVASTANO JR., 2000).

Figura 2 - Estrutura da fibra vegetal

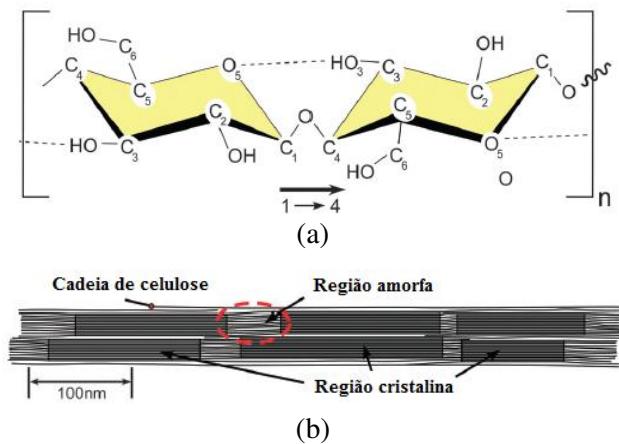


Fonte: Autor (adaptado de SILVA et al., 2009 e de Silva et al., 2015).

### 2.1.2 Celulose

A celulose é o biopolímero de cadeia linear mais abundante da terra, cuja unidade monomérica é a celobiose. Apresenta-se na natureza na forma de fibras com regiões amorfas e cristalinas. Sua unidade de repetição é composta por duas moléculas de glicose ligadas por meio da ligação glicosídica  $\beta$ -1,4 (figura 3). Ainda, a celobiose contém em sua estrutura três grupamentos de hidroxilos nas posições 2, 3 e 6 passíveis de serem modificadas por reações químicas e que possuem forte tendência de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Este tipo de ligação encontrado na celulose é responsável pela formação de cristais e por sua insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009; MOON et al., 2011).

Figura 3 – Figura esquemática da unidade de repetição da celulose destacando em (a) a ligação  $\beta$ -1,4-glicosídica intramolecular e (b) idealização das microfibrilas de celulose e de sua configuração em regiões cristalinas e amorfas



Fonte: MOON et al. (2011, tradução nossa).

No interior das moléculas de celulose percebem-se duas regiões distintas: a primeira, denominada cristalina, apresenta cadeias de celulose com grande organização estrutural que se agregam na forma de microfibrilas. Já a segunda região traz uma estrutura desordenada, conhecida na literatura como região amorfica. As microfibrilas formam as fibrilas e estas, por sua vez, as fibras celulósicas, responsáveis pela alta resistência à tração e rigidez da celulose (SILVA et al., 2009; MOON et al., 2011; LIMA, BORSALI, 2014).

A obtenção da celulose, segundo Silva et al. (2009) e Moon et al. (2011), ocorre em duas etapas. A primeira trata-se de um pré-tratamento de purificação e homogeneização para que toda a matéria-prima reaja uniformemente. Este primeiro estágio depende tanto do material de origem da celulose quanto da morfologia desejada. A segunda etapa envolve o isolamento da celulose purificada em seus componentes microfibrilares por tratamentos mecânicos, térmicos ou químicos. Estes métodos, usualmente denominados de polpação, podem ser usados separadamente ou combinados.

Um dos primeiros processos mecânicos aplicados foi o polimento, em que se formava uma pasta fibrosa pela mistura da água com a madeira desgastada. Hoje há uma maior variedade de métodos mecânicos para extração de fibras de celulose, como os homogeneizadores de alta pressão, trituradores, refinadores, tratamentos ultrassônicos de alta intensidade e microfluidização.

A maior vantagem dos processos mecânicos de polpação é o seu rendimento por converter 90 a 95% do peso seco da madeira em polpa (MOON et al., 2011; SMOOK, 1988).

Já a polpação química, conforme Smook (1988) abrange o desmembramento do complexo lignina-celulose-hemiceluloses. Ou seja, há uma remoção da maior parte da lignina contida na fibra e uma degradação de parte das hemiceluloses e da celulose, o que diminui o rendimento da polpa quando comparado aos processos mecânicos (rendimento entre 45 e 55%). A polpação química envolve o cozimento da matéria-prima com produtos químicos apropriados à temperatura e pressão elevadas. Esses produtos podem ter origem alcalina (polpação *Kraft*), ou origem ácida (hidrólise ácida).

No método *Kraft* realiza-se o cozimento da madeira numa solução contendo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O ataque alcalino quebra a molécula de lignina resultando em polpas de celulose de coloração escura e na emissão de gases ofensivos mesmo em baixas concentrações (sulfetos orgânicos). A polpa deverá ser branqueada sem que haja perda das propriedades físicomecânicas, na qual os produtos químicos serão responsáveis pela destruição da lignina residual (SMOOK, 1988).

Há diversos mecanismos de branqueamento químico de polpas podendo-se citar os que utilizam produtos químicos que destroem alguns grupos cromóforos, porém não atacam a lignina e outro que remove quase totalmente a lignina residual. Os processos de deslignificação convencionais utilizam reagentes químicos à base de cloro como agentes oxidantes e são realizados em etapas até que se atinja o grau de alvura (brancura) desejado. Porém, segundo Smook (1988), esse método produz compostos organoclorados de alta toxidez que dificultam seu descarte quando misturados às águas residuárias.

### 2.1.3 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos de alto grau de ramificação entre suas cadeias, natureza amorfa e massa molecular relativamente baixa, formada por (SILVA et al., 2009, p.3; MORAIS, NASCIMENTO, MELO, 2005, p.3):

[...] inúmeros monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como a xilose e arabinose) e carboidratos de seis carbonos (como a galactose, glicose e manose), ácido 4-O-metilglucurônico e resíduos de ácido galactorônico.

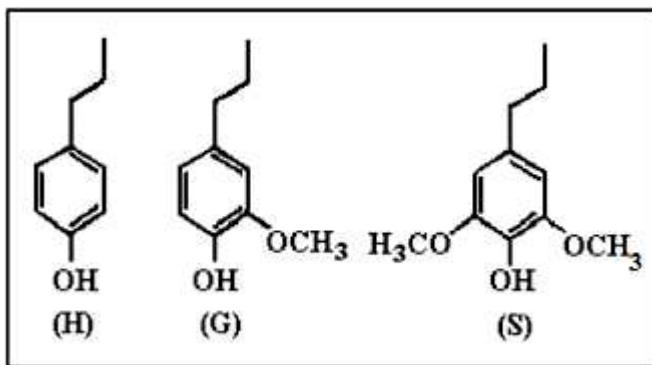
O termo hemiceluloses não designa um composto químico, mas sim, uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, cujos teores e proporções dos componentes variam com a espécie do vegetal (MORAIS, NASCIMENTO, MELO, 2005; GABRIELII, et al., 2000). Silva et al. (2009) abordam que as hemiceluloses possuem caráter hidrofílico e alta solubilidade em água devido ao grande número de grupos hidroxilas presentes, sendo assim também responsável pelo teor de umidade da fibra e não contribuindo com sua resistência e dureza.

A principal hemicelulose encontrada na madeira é a xilose. Estima-se que a xilose representa aproximadamente um terço de todo carbono orgânico renovável disponível na Terra e localizam-se principalmente nas paredes celulares secundárias, juntamente com a celulose e a lignina, contribuindo para as propriedades de transporte das plantas (GABRIELII et al., 2000).

#### *2.1.4 Lignina*

A lignina é o aglutinante principal dos componentes celulósicos fibrosos, dando origem a um escudo contra a destruição microbiana ou fúngica das fibras celulósicas. A lignina é uma macromolécula de natureza hidrofóbica, amorfa, formada por unidades aromáticas. Suas principais unidades monoméricas são fenilpropanos primários (siringil (S), guaiacil (G) e p-hidroxifenil (H)) ligados entre si que podem ter grupos hidroxilas e metoxila como substituintes do grupo fenil (figura 4). Suas propriedades mecânicas são inferiores às da celulose, e é responsável por fazer a ligação entre as fibras celulósicas (SILVA, et al., 2009; BLEDZKI, GASSAN, 1999; MOHAN, PITTMAN JR., STEELE, 2006; JIANG, HU, 2016).

Figura 4 - Representação esquemática das unidades típicas da estrutura da lignina e suas ligações



Fonte: SALIBA et al. (2001).

Sabe-se que esta atua como cimento entre as fibrilas e como agente enrijecedor no interior das fibras, garantindo elevada resistência à compressão. Ainda, a existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes de celulose e hemiceluloses ampliam a força de adesão existente entre estes compostos (SILVA, et al. 2009). A lignina possui inúmeras aplicações, a exemplo o combustível, adesivos, adsorventes, dispersantes. Atualmente alguns esforços estão sendo feitos para utilizar a lignina em compósitos e em hidrogel (THAKUR e THAKUR, 2014).

## 2.2 Matriz cimentícia

Material compósito é um material produzido artificialmente e multifásico (matriz contínua que envolve as demais fases dispersas e interface distinta). Geralmente produzem-se materiais compósitos buscando desenvolver materiais com melhores propriedades. A matriz do compósito é responsável pela ligação e distribuição das cargas, enquanto a fase dispersa garante o reforço do material resultante. Os materiais compósitos podem ser classificados em compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais (CALLISTER, 2000).

Conforme Marques (2009) e Bernardi (2003), as matrizes são componentes contínuos mais abundantes nos compósitos e que possuem a capacidade de envolver o componente de reforço, protegendo-o de quaisquer danos físicos e/ou ambientes agressivos, conectando-os e transmitindo os esforços. Nesse sentido, em matrizes reforçadas com fibras, cumprem as funções

de manter a orientação e espaçamento destas, transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas de fibras e fornecer proteção ao elemento de reforço contra danos superficiais.

O componente matricial pode ser metálico, cerâmico ou polimérico. As matrizes metálicas, segundo Marques (2009) e Silva, Marques e Fornari Jr. (2012), são produzidas a partir de metais leves, como o alumínio, o magnésio e o titânio e sua produção envolve as etapas de consolidação e a conformação, o que encarece e dificulta sua aplicação. Dentro das matrizes cerâmicas encontra-se a matriz cimentícia, caracterizada pela boa resistência à compressão, baixa resistência à tração e comportamento frágil. Por fim, as matrizes poliméricas são classificadas em termofixas e termoplásticas, cuja uma das diferenças, está no comportamento mecânico quando submetidas a temperaturas elevadas.

A matriz cimentícia pode ser formada por pastas, argamassas e concretos. De acordo com Silva, Marques e Fornari Junior (2012, p.1) as matrizes cimentícias são:

[...] compostos de aglomerantes minerais, podendo conter agregados, que dão origem a pastas, argamassas ou concretos. As matrizes mais utilizadas são aquelas à base de cimento Portland e, em menor escala, a cal e o gesso.

Na forma de argamassa, a matriz cimentícia apresenta propriedades de aderência e endurecimento obtidas a partir da mistura homogênea de um ou mais aglomerantes, agregado miúdo (areia) e água, podendo ter aditivos e adições minerais. Já no concreto, a pasta envolve os agregados com diversas dimensões, resultando em um material capaz de ser moldado nas primeiras horas. Com o tempo, a mistura enrijece, em virtude da hidratação do cimento, e ganha resistência mecânica com alto desempenho (MARQUES, 2009).

As matrizes cimentícias são frágeis e sua estruturação é dada pela incorporação de fibras que melhoram suas propriedades mecânicas e aumentam a tenacidade. Dentre estas propriedades, pode-se citar a melhoria da resistência à flexão e à tração, a melhora da resistência ao impacto, o controle da fissuração e do modo de falha por meio de ductilidade pós-fissuração e ainda a mudança originada na reologia ou as características de fluxo do material no estado fresco. Assim, a interface entre o reforço e a matriz é de extrema importância por permitir que ocorra uma adequada transferência dos esforços entre eles, sendo o desempenho do compósito diretamente dependente da aderência da matriz à fibra. Chamada de zona de transição, esta terceira fase intervém no comportamento mecânico e é influenciada pela geometria e orientação da fibra, pela

resistência da matriz ou por reações que podem ocorrer entre os grupos presentes na matriz e os grupos polares presentes nas fibras, garantindo que ocorra interação química na pasta (BERNARDI, 2003). Segundo Bentur e Mindness (2007), na zona de transição podem ocorrer três tipos de interação entre a matriz e a fibra, que são a adesão química, o atrito ou a ancoragem mecânica.

### *2.2.1 Celulose e sua utilização em compósitos*

Desde a antiguidade há históricos de que os materiais de construção civil foram reforçados com fibras vegetais. No entanto, foi somente em 1940 que estudou a utilização destas fibras como alternativa ao amianto. Hoje, estudos seguem voltados para aplicação da celulose em compósitos de cimento dirigidos aos materiais não estruturais, como paredes de divisórias, revestimentos, telhas, dentre outros componentes pré-fabricados em geral (ARDANUY, CLARAMUNT, TOLEDO FILHO, 2015; ARDANUY et al., 2011).

De acordo com Ardanuy, Claramunt e Toledo Filho (2015), as propriedades físico-químicas das fibras de celulose dependem diretamente da sua fonte, método de cultivo, colheita, processamento, bem como de sua forma. Os reforços à base de fibras de celulose podem ser classificados de acordo com sua origem em fibras de madeira macia ou em fibras de madeira dura. Ainda podem ser agrupadas conforme sua forma, em fibras de celulose em fios (fibras longas com comprimentos entre 20 e 100 cm), fibras descontínuas (fibras de comprimento curto que podem ser transformados em fios) ou em polpa (fibras muito curtas, de comprimento da ordem de 1 a 10 mm, devendo ser dispersas em água). As fibras descontínuas são obtidas pelo processo de maceração com água, enquanto as polpas por polpação mecânica, térmica e/ou química.

Os compósitos reforçados com fibras distinguem-se em compósitos que contém fibras curtas aleatoriamente dispersas na matriz e em compósitos reforçados com fibras alinhadas na forma de fios. A capacidade de reforço do primeiro tipo depende da quantidade de fibra utilizada, sua geometria e da sua distribuição e adesão à matriz. Para fibras alinhadas, a capacidade de reforço é diretamente influenciada pela estrutura têxtil utilizada (fibras distribuídas aleatoriamente, entrelaçadas ou multidirecionais). A polpa de celulose é a forma de fibra mais utilizada para reforçar matrizes de cimento por constituir uma matéria-prima barata, facilmente

dispersa em água e obtida quimicamente por diversos tipos de processos, como por exemplo, a polpação *Kraft* (ARDANUY, CLARAMUNT, TOLEDO FILHO, 2015).

As propriedades finais do compósito reforçado com fibra celulósica além de depender do tipo de fibra, dos componentes da matriz e das propriedades da interface, são também influenciadas por seu processo de fabricação. Este processo deve garantir uma dispersão homogênea das fibras, uma baixa porosidade da matriz e uma interação bem equilibrada entre ambos. Um método muito utilizado é o método *Hatschek*, desenvolvido por Ludwig Hatschek em 1900. Trata-se de um processo descontínuo composto de três etapas: moldagem da chapa, formação da placa e cura. Este processo produz compósitos com uma porcentagem adequada de fibras, além de garantir uma boa dispersão destas (ARDANUY, CLARAMUNT, TOLEDO FILHO, 2015).

Conforme Ardanuy, Claramunt e Toledo Filho (2015) e MacVicar, Matuana e Balatinecz (1999), há inúmeras vantagens na utilização das fibras lignocelulósicas na produção de compósitos de cimento, tais como boa resistência à flexão e tração, ductilidade, resistência ao impacto, redução da deformação plástica e da condutividade térmica, além de proporcionar uma otimização no desempenho acústico. Ainda atuam como ponte na transferência de esforços na matriz dificultando a formação e propagação de fissuras e mantendo sua rigidez.

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas na inserção de celulose em matrizes cimentícias, restringe-se seu uso como reforço devido à deterioração desta quando inserida em meios alcalinos. Vale ressaltar que essa taxa de degradação depende da cristalinidade, da morfologia fibrilar da celulose, bem como do teor de fibra, tipos de matrizes e métodos de envelhecimento. Logo, quanto maior a cristalinidade da celulose, menor é sua taxa de degradação (PETERS et al., 2010).

Durante as reações de hidratação do cimento, há produção de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), etringita e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Muitas vezes coloca-se mais água de amassamento na pasta do que o necessário para hidratar o cimento, a fim de garantir a trabalhabilidade da mistura. Assim haverá excesso de água que evaporará após a cura, causando a porosidade da pasta endurecida. Nesses poros pode haver percolação de água intersticial que dissolverá o hidróxido de cálcio e formará uma solução extremamente alcalina. Essa solução, em contato com as fibras vegetais, é responsável pela degradação e solubilização da lignina, das

hemiceluloses e da parte amorfa da celulose, diminuindo sua capacidade resistente. Ainda, a migração dos produtos de hidratação (hidróxido de cálcio) para o lúmen das fibras, processo conhecido como mineralização, também reduz sua resistência mecânica (MARQUES, 2009; TONOLI et al., 2011; YAN et al., 2016; ONUAGULUCHI e BANTHIA, 2016).

Por fim, segundo Alvarez, Rusckaite e Várquez (2003) e Onuaguluchi e Banthia (2016), a celulose possui grande afinidade com água e alta polaridade. Esta característica promove uma fraca adesão da celulose às matrizes, enfraquecendo a interface e induzindo a redução das propriedades mecânicas do material. Esta redução da capacidade de aderência da celulose com as matrizes cimentícias deve-se pela presença do grupo hidroxila que, em contato com a água, promove instabilidade dimensional (variação de volume) e consequente diminuição das propriedades mecânicas. Este inconveniente pode ser mitigado pelo tratamento químico e físico da celulose ou pela modificação da composição da matriz.

Nesse sentido, inúmeros trabalhos já foram realizados analisando compósitos de cimento cuja celulose adicionada ou o compósito em si passou por alguma espécie de beneficiamento (ONUAGULUCHI e BANTHIA, 2016; LIMA e TOLEDO FILHO, 2008; MACVICAR, MATUANA, BALATINECZ, 1999; D’ALMEIDA, CALADO, BARRETO, 2005; MOHANTA e ACHARYA, 2015; MOTTA, JOHN, AGOPYAN, 2010; CLARAMUNT, ARDANUY, GARCÍA-HORAL, 2010). Dentre eles pode-se citar a alteração da matriz pela substituição parcial do cimento ou o método de carbonatação acelerada, cujo objetivo é reduzir a alcalinidade do meio e a porosidade, os tratamentos químicos, como a impregnação, acetilação e esterificação e os tratamentos físicos, como por exemplo, a hornificação que aumenta a estabilidade dimensional das fibras (ONUAGULUCHI e BANTHIA, 2016).

Lima e Toledo Filho (2008) estudaram a modificação da matriz pela substituição parcial do cimento por metacaulim. Esta adição além de diminuir a alcalinidade da pasta e aumentar a durabilidade dos compósitos pelo consumo do hidróxido de cálcio, também auxilia na formação dos produtos de hidratação, aumentando a resistência mecânica e diminuindo o índice de vazios da matriz. Ainda pode-se citar a escória de alto forno, a terra diatomácea e a sílica ativa, como exemplos de adições minerais utilizadas.

MacVicar, Matuana e Balatinecz (1999) compararam amostras submetidas ao envelhecimento acelerado (método da carbonatação acelerada) e concluíram que a difusão de  $\text{CO}_2$

pelos poros não saturados da matriz apresenta efeitos benéficos em compósitos reforçados com fibras de celulose, por reduzir a alcalinidade do meio e aumentar a resistência mecânica da amostra. Isso ocorre devido às reações entre o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o  $\text{CO}_2$ , formando carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Ainda, esse tipo de tratamento promove a diminuição da porosidade capilar, aumenta a densidade aparente dos compósitos e melhora a interface fibra-matriz.

D’Almeida, Calado e Barreto (2005) comprovaram a eficiência do tratamento de acetilação em fibras de buchas vegetais cujo objetivo é o de substituir os grupos hidroxila presentes na celulose, nas hemiceluloses e na lignina por grupos acetil ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), diminuindo a polaridade das fibras. Concluíram que houve um aumento da área superficial das fibras, uma vez que a camada externa foi eliminada contribuindo para melhoria da ligação fibra-matriz. Já Mohanta e Acharya (2015) trataram quimicamente as fibras das buchas com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) pelo método de mercerização (remoção de parte da hemicelulose, lignina e materiais solúveis em meio alcalino, tornando áspera a superfície da fibra). As propriedades mecânicas dos compósitos com fibras tratadas melhoraram significativamente devido à formação de uma superfície áspera que surgiu com a remoção das impurezas. A maior rugosidade da superfície facilitou a ancoragem da fibra na matriz.

Finalmente, dentre os tratamentos físicos pode-se citar o tratamento termomecânico no qual a fibra é submetida, simultaneamente, à força de compressão e aumento de temperatura. Motta, John e Agopyan (2010) avaliaram a influência nas propriedades das fibras de sisal que foram beneficiadas pelo método de tratamento termomecânico. A partir dos resultados obtidos nos ensaios de flexão inferiram uma melhora no desempenho dos compósitos reforçados com fibras tratadas, uma vez que houve uma redução significativa da absorção de umidade e um aumento do módulo de elasticidade das fibras tratadas na condição saturada. Ainda, o efeito da molhagem e secagem da celulose, método conhecido como hornificação, reduz sua capacidade de absorção de água, bem como melhora a interface fibra-matriz (CLARAMUNT; ARDANUY; GARCÍA-HORTAL, 2010).

### *2.2.2 Metacaulim e sua utilização em compósitos*

A substituição de parte do cimento por adições minerais na preparação de materiais cimentícios de maior durabilidade tem sido estudada por inúmeros pesquisadores (WEI, 2018;

WEI, MA, THOMAS, 2016). Estas adições possuem atividade pozolânica, proporcionam menor porosidade, aumentam a resistência química, aumentam a resistência à compressão, diminuem a permeabilidade e a emissão de CO<sub>2</sub>. Dentre as adições minerais mais utilizados pode-se citar a sílica ativa, a cinza volante, o metacaulim, a escória de alto forno, o resíduo cerâmico, dentre outros (ROY, ARJUNAN, SILSBEE, 2001).

De acordo com Metacaulim do Brasil (2003), metacaulim é um produto derivado da calcinação de argilas cauliníticas, a temperaturas entre 500 e 650 °C. É constituído principalmente por compostos à base de sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na fase amorfa (vítreo), que proporcionam alta reatividade com o Ca(OH)<sub>2</sub> presente na pasta de cimento. Esta reação produz C-S-H responsável por melhorar as propriedades mecânicas da pasta. O metacaulim também pode ser produzido a partir de resíduos industriais que utilizam o caulim como matéria-prima, como por exemplo, na indústria de papel (PERA, AMROUZ, 1998) ou na geração de alumínio (SHI, GRATTAN-BELLEW, STEGEMANN, 1999).

As principais vantagens em se utilizar o metacaulim em pastas de cimento, argamassas e concreto, de acordo com o fabricante, são o aumento das resistências mecânicas à tração e compressão, a diminuição da porosidade e permeabilidade de agentes agressivos, a diminuição do calor de hidratação, dentre outras (METACAULIM DO BRASIL, 2003). Também há vantagens na utilização de metacaulim em compósitos com adição de fibras. Isso deve-se ao consumo do hidróxido de cálcio proporcionado pela reação pozolânica que além de reduzir o ataque às fibras vegetais pelos álcalis do cimento Portland, diminuem a permeabilidade, o que impede que as fibras se expandam durante a hidratação e se retraiam após o processo de cura (MARQUES, 2009).

Wei (2018) estudou a cinética da degradação das fibras de sisal em ambientes alcalinos de compósitos cimentícios. Para tanto, foram analisados compósitos com 30% da massa de cimento substituída por metacaulim através de ensaios de termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Concluiu que, os compósitos com substituição de 30% da massa de cimento por metacaulim apresentaram menor decomposição das fases amorfas das fibras de sisal e, consequentemente, menor cristalinidade. As maiores quantidades de lignina e hemiceluloses atuaram como barreiras protetoras à precipitação de portlandita nas fibras. Ainda, os compósitos com parte de cimento substituída por metacaulim apresentaram uma redução

significativa de K, Ca, Na, Si e OH<sup>-</sup> na solução contida nos poros da matriz, o que diminuiu sua alcalinidade. Assim, analisando a degradação da fibra, observou que a substituição de 30% da massa de cimento por metacaulim reduziu a degradação das fibras em 13,7 vezes.

Wei, Ma e Thomas (2016) investigaram a influência da alcalinidade sobre o comportamento de deterioração das fibras naturais por meio da modificação da matriz de cimento pela adição de metacaulim, sílica, cinzas de cascas de arroz ou cinzas volantes. Para tanto, estudou traços nos quais substituíram parcialmente a massa total de cimento pelos materiais citados (30% de metacaulim, 20% de cinzas de cascas de arroz, 10% de sílica e 30% de cinzas de volantes). Como resultado observou que, nas primeiras idades, a incorporação dos compostos promoveu menor liberação de calor durante a hidratação do cimento. Por reagirem com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento, estes compostos diminuíram efetivamente a degradação das fibras naturais e melhoraram a durabilidade dos compósitos. Nesse sentido, o metacaulim e a sílica, por apresentarem maiores atividades pozolânicas do que os demais compostos melhoraram o grau de hidratação do cimento e consumiram maior quantidade de hidróxido de cálcio. No entanto, o metacaulim merece destaque pelo fato de sua substituição resultar em compósitos com melhor durabilidade, resistência à flexão pós-fissuração e tenacidade. Ainda, esta substituição parcial do cimento favoreceu a zona de transição matriz/fibra, reduzindo sua porosidade por aderir mais produtos de hidratação à fibra e melhorando as propriedades de flexão dos compósitos.

### *2.2.3 Látex e sua utilização em compósitos*

Segundo Wang et al. (2016), Ohama (1998) e Aggarwal, Thapliyal e Karade (2007), o conceito de concreto modificado com adição de polímero não é novo. Em 1923 já havia sido emitida a primeira patente referente à adição de emulsão de látex natural (ELN) em pavimentos. Desde então, estudos foram realizados sobre a modificação da argamassa de cimento pela adição de polímeros. Atualmente, utilizam-se polímeros puros ou combinados em argamassas de cimento, como por exemplo, o acetato de polivinila, os copolímeros etileno acetato de vinila, o estireno-butadieno, a emulsão de neoprene, o estireno-acrílico e o butilbenzeno.

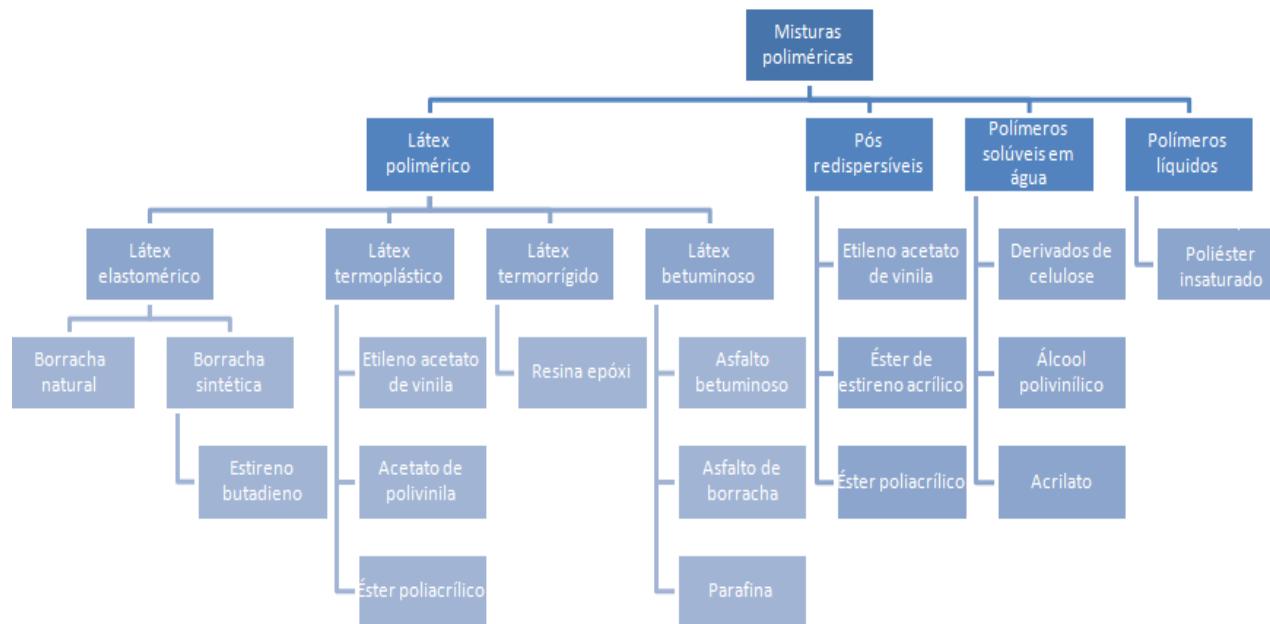
São comumente utilizadas na modificação de argamassas e de concretos as resinas líquidas, os pós redispersíveis, os polímeros solúveis em água e os látex poliméricos. A figura 5

apresenta a classificação dada por Ohama (1998) para as principais misturas poliméricas. Aggarwal, Thapliyal e Karade (2007) e Ohama (1998) apontam que a escolha do polímero depende da finalidade pretendida e da exigência de desempenho, como resistência mecânica, durabilidade e resistência química.

De acordo com Ohama (1998), são exemplos de polímeros líquidos a resina epóxi e o poliéster insaturado. Os principais pós redispersíveis utilizados são o etileno acetato de vinila e o éster poliacrílico. Podem-se citar os derivados de celulose, o álcool polivinílico e a poliacrilamida como os tipos de polímeros mais comumente utilizados em misturas de cimento cuja função é melhorar a trabalhabilidade.

O látex polimérico consiste em partículas poliméricas muito pequenas (da ordem de 0,05 a 5 µm de diâmetro) dispersas em água, produzido por polimerização em emulsão.

Figura 5 – Classificação das misturas poliméricas



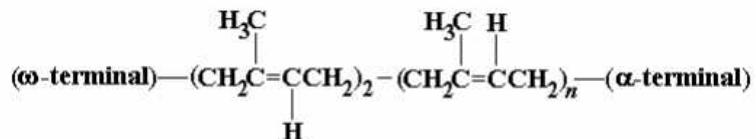
Fonte: OHAMA (1998, tradução nossa).

Estudos estão sendo direcionados no uso da emulsão de látex natural (ELN) em pastas de cimento, por ser de fonte renovável e não apresentar uma ameaça ambiental. Segundo Dall'Antonia et al. (2006), Adiwilaga e Kush (1996), a emulsão de látex natural possui coloração branca leitosa e é extraído da seringueira, uma planta da família *Euphorbiaceae*, com inúmeras espécies de interesse comercial. No entanto, apenas a espécie *Hevea brasiliensis* apresenta-se

como uma fonte economicamente viável por ser abundantemente produzida no Brasil e em regiões tropicais da Ásia. O látex é um sistema coloidal, em que a parte dispersa é constituída de micelas de borracha, proteínas, lutóides e partículas Frey-Wysslinge. O meio dispersivo é constituído por uma fase aquosa (soro). A Emulsão de Látex Natural (ELN) é extraída em sua forma emulsionada em seringueiras. Após sua extração, a ELN deve ser estabilizada por meio de aditivos, como a amônia, para evitar que ocorra coagulação espontânea (RIPPEL, 2005).

De acordo com Rippel (2005), Dall'Antonia et al. (2006), Adiwilaga e Kush (1996) a ELN, quando recém-coletada, possui pH entre 6,0 e 7,0 e densidade na faixa de 0,975 e 0,980 g/cm<sup>3</sup>. A estrutura em cadeia de 1,4-poli-isopreno é constituída de n unidades de *cis*-1,4-poli-isopreno responsáveis pela parte amorfa, duas unidades de *trans*-1,4-poli-isopreno responsáveis pela parte cristalina, e dois grupos terminais de cadeia  $\alpha$  e  $\omega$  (figura 6). Uma vez que a estrutura apresenta uma proporção da unidade de repetição cisisoprênica muito maior do que a transisoprênica, a ELN comporta-se como um polímero amorfó.

Figura 6 – Estrutura química da cadeia 1,4-poli-isopreno



Fonte: RIPPEL (2006).

A ELN estabilizada com amônia é um polímero natural comumente utilizado em compósitos de cimento. Esta diminui a permeabilidade dos compósitos de cimento por formar um filme de látex nos vazios e nos poros, além de proporcionar maior adesão dos agregados na pasta. Assim, há uma redução dos ataques químicos por evitar que os agentes agressivos entrem em contato com a pasta de cimento, melhorando sua durabilidade (JOSEPH e JOHN, 2017). Nagaraj, Iyengar e Rao (1988) estudaram concretos modificados com ELN e concluíram que esta mistura aumenta a ductilidade do concreto, sendo 2% em relação à massa de cimento o teor ótimo de ELN a ser adicionado. Ainda, relatam que este teor não influencia significativamente nas resistências à tração e compressão.

Khamput e Suweero (2011) estudaram o uso de ELN modificada com amônia e sua influência nas propriedades de resistência e isolamento térmico de argamassas de cimento. Para

tanto, fixou as seguintes porcentagens de látex em relação à massa de cimento: 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 e 15%. Ainda, estabeleceu uma relação água/cimento de 0,5 e de cimento/areia de 1:2,75 para todos os compósitos moldados. Concluíram que, à medida que se aumentou a concentração de látex, houve uma redução da densidade, da resistência à compressão, da resistência à flexão e da condutividade térmica da argamassa. No entanto, a absorção de água diminui quando se adiciona pequena quantidade de látex na mistura, indicando que há uma quantidade ideal de látex a se utilizar próxima de 2,5%. Já para o isolamento térmico, a porcentagem de 15% de látex apresentou-se como ideal por atingir o menor coeficiente de condutividade térmica.

Shobha, Shashidhar e Rao (2013), investigaram o concreto modificado com látex e com substituição parcial do cimento por metacaulim. Para tanto, realizaram testes de trabalhabilidade no concreto fresco e de resistência à compressão aos 28 dias no concreto endurecido. Ainda, adotaram os seguintes parâmetros para dosagem dos compósitos: proporção látex-cimento de 0, 0,5, 1,0 e 1,5% e substituição de 0, 5, 10, 15, 20 e 30% de metacaulim em relação a massa de cimento. A maior resistência à compressão obtida foi encontrada para as amostras com 1% de látex, em relação à massa de cimento e com 10% de metacaulim substituindo o cimento. Os resultados dos experimentos no concreto fresco provaram que a trabalhabilidade diminui à medida que aumenta o teor de látex na mistura. Os autores justificam este fenômeno pelo fato do excesso de látex distanciar os agregados, aumentando a absorção de água.

## 2.3 Variáveis de resposta

### 2.3.1 Planejamento Experimental: Planejamento Composto Central (PCC)

Um planejamento experimental tem como objetivo otimizar o resultado e o processo de produção dos experimentos, por meio de um número reduzido de ensaios e de uma menor utilização dos materiais (cimento, metacaulim, látex e celulose). Experimentos são utilizados com objetivo de se buscar algo sobre um sistema ou para comparar efeitos causados por fatores num fenômeno. Há várias estratégias que podem ser adotadas para execução de um planejamento de experimentos, tais como o bom senso, um fator por vez, tratamento em blocos aleatorizados, dentre outros. Optou-se por aplicar o planejamento experimental composto central (PCC) neste trabalho. O PCC é um tipo de planejamento fatorial de 1<sup>a</sup> ordem (extensão do modelo linear 2<sup>k</sup>),

com réplicas nos pontos centrais, gerando uma superfície de resposta a partir da qual se infere o ponto ótimo do sistema (SANTANA et al., 2010).

### 2.3.2 *Módulo de elasticidade*

Segundo Cincotto, Silva e Cascudo (1995), elasticidade é a capacidade de deformação que as argamassas possuem sem que ocorra sua ruptura, retornando às suas dimensões iniciais quando cessada as solicitações que lhes são impostas. Nesse sentido, o módulo de elasticidade está diretamente vinculado ao comportamento elástico da matriz cimentícia, caracterizando-a quanto à sua deformabilidade e rigidez e exercendo grande influência no aparecimento de fissuras.

A ABNT NBR 8522:2008 define módulo de elasticidade das argamassas de cimento como o valor dado pelo coeficiente angular da reta secante ao diagrama tensão ( $\sigma$ ) por deformação ( $\epsilon$ ), obtido por meio de ensaios de compressão realizados em corpos de prova submetidos ao carregamento uniaxial.

Em argamassas de cimento, a porosidade da mistura e o agregado exercem grande influência sobre o módulo de elasticidade. Esta propriedade determinará sua rigidez por controlar a capacidade do agregado restringir a deformação da matriz. Em geral, agregados possuem alto módulo de elasticidade e, quanto maior a quantidade de agregados graúdos com alto módulo de elasticidade, maior será o módulo de elasticidade no concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2008). No entanto, em materiais compósitos que não possuem agregados e que são reforçados com fibras naturais, a zona de transição existente entre eles será responsável por exercer maior influência sobre o módulo de elasticidade. Esta interface atua como uma ponte entre os dois componentes: matriz cimentícia e fibra natural. Apesar de individualmente os componentes possuírem alta rigidez, a rigidez do compósito é reduzida em função das microfissuras existentes na interface que não permitem a transferência de tensão (SILVA, 2013).

Resistência mecânica e módulo de elasticidade são as principais propriedades dos compósitos afetadas pela capacidade de reforço das fibras. Isto porque o emprego das fibras tem como objetivo controlar a fissuração, servindo como ponto para transferência de tensões. Quando ocorre o processo de fissuração nota-se a transferência de tensões elásticas de cisalhamento da matriz para as fibras. Esta tensão distribui a ação externa entre a fibra e a matriz desde que os

componentes apresentem a mesma deformação apesar da diferença existente entre os módulos de elasticidade. Assim, se a fibra for mais rígida que a matriz (é o caso das fibras de vidro), a deformação ao longo da fibra será menor. Já se o módulo de elasticidade da fibra for menor que o da matriz, a deformação ao redor da fibra será maior (fibras poliméricas e algumas fibras naturais) (PERUZZI, 2002; BENTUR, MINDESS, 2007).

Nesse sentido, a escolha da fibra adequada para ser utilizada como reforço de matrizes cimentícias está diretamente vinculada ao valor do seu módulo de elasticidade. Segundo Tezuka (1989) *apud* Peruzzi (2002), fibras de módulo de elasticidade inferior à matriz de cimento produzem compósitos com pequeno acréscimo de resistência, porém capazes de absorver grande quantidade de energia, alta resistência ao impacto e tenacidade. Já as fibras de alto módulo de elasticidade fornecem alta resistência à tração e absorção de cargas dinâmicas aos compósitos.

Ao se pensar em reforço de matrizes com aglomerantes hidráulicos, as fibras naturais aparecem como uma alternativa para as fibras até então utilizadas. Como mencionado no item 2.1 da revisão bibliográfica, fibras naturais apresentam alta resistência e rigidez e baixa densidade quando comparada aos outros tipos de fibras. Entretanto, é evidente a grande variação para o valor do módulo de elasticidade das fibras naturais. Isto porque as condições ambientais durante o crescimento da planta e os diferentes modos de processamento produzem fibras com propriedades mecânicas diversas. O módulo de elasticidade de fibras naturais é da ordem de 10 GPa, enquanto da celulose extraída por meio de processos químicos de polpação aumenta para 40 GPa (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

Toledo Filho et al. (2005) estudaram o comportamento quanto ao encolhimento, fissuração e fluência de argamassas reforçadas com fibras curtas. Os resultados dos experimentos indicaram que a adição de fibras vegetais retardou o aparecimento da primeira fissura e reduziu a abertura de fissuras nas idades precoces. Isto foi atribuído ao fato do módulo de elasticidade das fibras serem superiores ao módulo de elasticidade da matriz de cimento acrescido ao efeito de ponte que liga a fibra à matriz de cimento. Pimentel et al. (2016) também investigou as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras de Curauá e concluiu que a inserção destas fibras na matriz cimentícia foi responsável por conferir ductilidade ao compósito após a primeira fissuração da matriz, ou seja, o compósito não rompeu bruscamente e continuou absorvendo cargas, absorvendo energia e suportando grandes deformações.

No entanto, as fibras naturais são muito sensíveis às mudanças de umidade, o que afeta suas dimensões e suas propriedades mecânicas. De acordo com Bentur e Mindess (2007), ao molhar a fibra natural esta perde rigidez e ganha ductilidade. Ainda, a expansão e encolhimento que ocorre nas fibras quando submetidas aos processos de molhagem e secagem, podem ocasionar mudanças nas tensões de contato entre a fibra e a matriz. Assim, as propriedades dos compósitos reforçados com fibras naturais são muito mais sensíveis ao teor de umidade quando comparados aos compósitos reforçados com os demais tipos de fibras. Nesse sentido, estudos foram realizados sobre a influência da umidade nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com polpa de celulose. Concluíram que o aumento no teor de umidade diminui o módulo de elasticidade e aumenta a dureza dos compósitos (BENTUR e MINDNESS, 2007).

Ainda, há que se considerar que as mudanças nas propriedades mecânicas do compósito devido ao teor de umidade são acompanhadas por mudanças no seu modo de falha. Em compósitos secos, o tipo de falha dominante é por fratura da fibra com pequena extensão de arrancamento, já que a fibra é mais rígida e quebradiça e a ligação fibra-matriz é mais forte. Não há redução significativa da seção transversal e a camada externa das fibras é removida na interface indicando forte aderência desta à matriz por ligações de hidrogênio. Esses efeitos resultam em um compósito de maior resistência e menor tenacidade. Em compósitos úmidos, a falha da fibra decorre de uma redução da seção transversal o que caracteriza seu comportamento dúctil, sendo mais frequente a falha por arrancamento. Ainda, considerando que em ambientes úmidos ocorre o inchamento das fibras, a ligação fibra-matriz acontecerá por mecanismos de atrito, uma vez que as ligações de hidrogênio enfraquecerão. Esta influência da umidade na resistência final do compósito e no seu modo de falha pode ainda ser resultado do efeito da mesma nas propriedades das fibras e não necessariamente na interface (BENTUR e MINDESS, 2007).

### *2.3.3 Resistência à flexão e tenacidade*

As matrizes cimentícias são consideradas frágeis por apresentarem baixa resistência à tração. A adição de fibras melhora as propriedades mecânicas dos compósitos. Há um aumento significativo da resistência à tração, com reflexos na resistência à flexão, aumento da tenacidade, além de permitir que ocorra maior deformação plástica sem que haja fissuração. Segundo Bentur

e Mindess (2007), apenas haverá ganho no desempenho mecânico se houver algum tipo de interação fibra-matriz, seja ele por adesão química e física, por ancoragem mecânica ou por atrito. No entanto, o atrito e a adesão fibra-matriz são classificados como ligações fracas, eficazes apenas em compósitos reforçados por fibras de grande área superficial. Nos demais tipos de fibras o reforço ocorre por ancoragem mecânica.

O principal objetivo da adição de fibras em compósitos de matrizes frágeis é impedir a propagação de fissuras pelo aumento da tenacidade. A capacidade resistente do compósito é garantida pelas fibras que atuarão como uma ponte de transferência dos esforços. Assim, em compósitos sem adição de fibras, quando surge a primeira fissura, haverá o colapso da peça (figura 7). Já em compósitos reforçados por fibras a ruptura torna-se um processo progressivo, com uma fissuração mais distribuída e uma deformação plástica (BERNARDI, 2003).

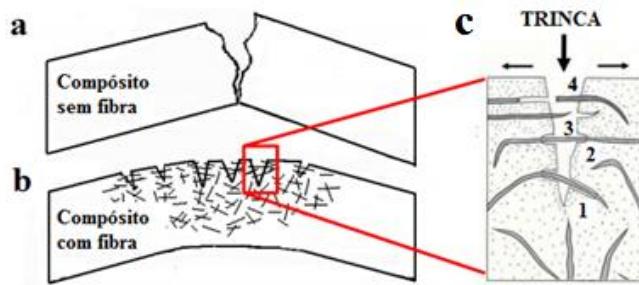
Segundo Tonoli (2009), o comportamento da fibra está diretamente vinculado ao seu mecanismo de ruptura. Durante a ruptura, devido às tensões de aderência, as fibras auxiliam na distribuição das tensões na matriz. Se estas tensões não excederem a resistência da fibra, poderá ocorrer quebra das ligações de hidrogênio e consequentemente o descolamento fibra-matriz (figura 7c, pontos 1 e 2). Este mecanismo de rompimento das ligações de hidrogênio induz o arrancamento das fibras (*pull-out*) resultando em maiores valores de tenacidade (figura 7c – ponto 3). Se as ligações químicas e físicas entre a matriz e a fibra forem fortes poderá ocorrer a ruptura da fibra como ilustrado na figura 7c, ponto 4.

Quando um compósito de cimento com adição de fibras é submetido às tensões de flexão, observam-se dois estágios de comportamento no diagrama tensão-deformação (figura 8). Primeiro a curva apresenta um comportamento aproximadamente linear até determinado ponto e, a partir deste ponto apresenta um comportamento não-linear até atingir a máxima deformação. Este ponto de transição indica a resistência à primeira fissura, denominado de limite elástico (BERNARDI, 2003).

Li, Wang, e Wang, (2006) apontam que quanto maior a porcentagem de fibras na mistura, maior será a resistência à flexão dos compósitos reforçados. No entanto, há que se considerar que maiores quantidades de fibras adicionadas aos compósitos tornam mais difíceis seus processos de mistura e de moldagem. Apesar deste fato, relataram um aumento da resistência à flexão e da

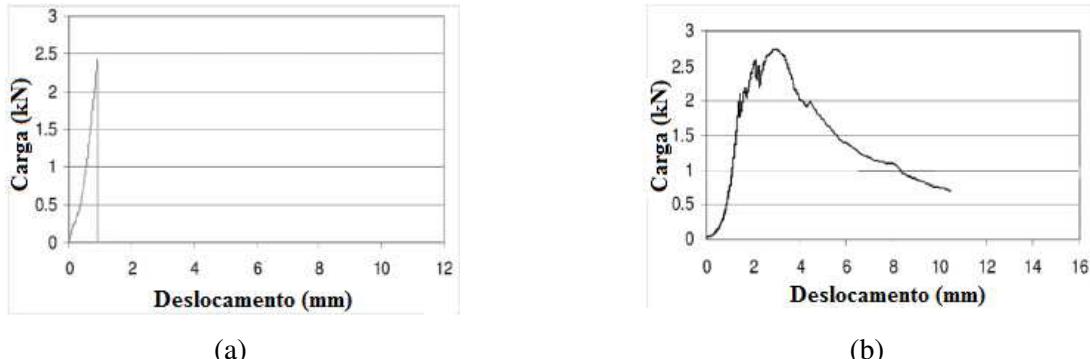
tenacidade das argamassas reforçadas com fibras de coco em aproximadamente dez vezes o valor de referência obtido para as argamassas simples.

Figura 7– Figura esquemática do comportamento à flexão de um compósito: (a) sem fibras, (b) reforçado com fibras e (c) detalhamento do caminhamento da fissura através do compósito reforçado com fibras: pontos 1 e 2 representam o deslocamento da fibra, ponto 3 representa o arrancamento da fibra e ponto 4 o rompimento da fibra



Fonte: Tonoli (2009).

Figura 8 – Diagramas de deformação típicos de compósitos: (a) sem adição de fibras e (b) reforçado com fibras



Fonte: Pimentel et al. (2016).

Outra propriedade determinante na resistência à flexão dos compósitos, além do percentual de fibras existente em uma seção transversal, é a orientação das mesmas. Compósitos reforçados com fibras, segundo Félix (2002), possuem caráter anisotrópico, sendo duas propriedades mecânicas e reológicas diretamente influenciadas pela orientação das fibras na pasta. Desta forma, compósitos com fibras longas geralmente apresentam maior grau de orientação devido ao alinhamento na direção de maior dimensão da fibra. Já os compósitos reforçados com fibras curtas possuem fibras orientadas em diversas direções.

Nesse sentido, a resistência à flexão em compósitos de cimento é mensurada pela resistência à tração. É expressa pelo módulo de ruptura em MegaPascal (MPa) e o método de ensaio é baseado nas recomendações do RILEM (1989). Segundo Pimentel et al. (2016), ainda que o compósito seja considerado como um material idealmente elástico antes da fissuração, a teoria da flexão não pode ser considerada para o comportamento em flexão além deste ponto. Isto porque quando se atinge o limite elástico na flexão em um material perfeitamente elástico há ruptura do mesmo. Entretanto, em regime elastoplástico ou viscoelástico, o compósito pode continuar suportando cargas adicionais o que resultará em um diagrama carga x deformação ascendente pós limite elástico. Ainda, a partir da curva carga x deformação é possível determinar a tenacidade dos compósitos enrijecidos com fibras.

#### *2.3.4 Absorção de água*

A absorção capilar e a permeabilidade são os dois principais mecanismos de transporte de agentes agressivos para o interior de materiais cimentícios. É através da taxa de penetração da água que se gerencia o transporte de agentes agressivos por tais mecanismos. Os movimentos desses agentes agressivos dependerão da porosidade da pasta, ou seja, do diâmetro, distribuição e continuidade entre os poros. A eliminação da conectividade entre os poros garante compósitos mais duráveis (BARDELLA, BARBOSA, GLADIS, 2005). Segundo Possan (2007), os principais mecanismos de transporte são a permeabilidade, absorção capilar, difusão de íons e gases e a migração de íons.

A absorção capilar ocorre quando a entrada de líquidos na pasta de cimento acontece em função da tensão superficial atuante nos poros. Hoffmann (2001) afirma que este mecanismo é influenciado pelas características do sólido (estrutura dos poros, tamanho, tortuosidade e continuidade), pela energia superficial e pelo teor de umidade do ambiente em que está inserido. Ou seja, absorção está diretamente relacionada à porosidade da pasta de cimento. Segundo Mehta e Monteiro (1994), parte da água presente na pasta é utilizada nas reações de hidratação do cimento, enquanto o excedente será água capilar e água adsorvida. Dependendo das condições ambientais, esta água não combinada pode evaporar e formar uma rede de poros.

Conforme Mehta e Monteiro (1994), a pasta de cimento hidratada contém três tipos de vazios que interferem em suas propriedades mecânicas: espaço interlamelar no C-S-H, os vazios

capilares e o ar aprisionado. O primeiro possui pequenas dimensões não apresentando efeitos adversos na resistência e permeabilidade. Porém, as ligações de hidrogênio dos silicatos de cálcio hidratados podem reter água nesses pequenos vazios que, se removida, causam retração por secagem e fluência (aumento gradual de deformação com o tempo, sob tensão constante). Já os vazios capilares são formados pelos espaços não preenchidos pelos produtos de hidratação. Seu tamanho dependerá da relação água/cimento da pasta e de seu grau de hidratação. Vazios capilares maiores que 50 nm (macroporos) influenciam na resistência e impermeabilidade da pasta, enquanto que vazios menores que 50 nm (microporos) exercem função importante na fluência e retração por secagem. A porosidade nas pastas de cimento corresponde ao volume total de vazios capilares. Por último, o ar aprisionado representa uma pequena quantidade de ar que fica aprisionada na pasta de cimento durante a mistura e, por apresentarem grandes dimensões, afetam negativamente sua resistência.

A permeabilidade da pasta de cimento é definida como sendo a facilidade com que um fluido sob pressão pode fluir através do material. Assim, o tamanho e a continuidade dos poros na microestrutura do sólido determinam sua permeabilidade. À medida que a hidratação dos compostos do cimento ocorre, o espaço vazio entre as partículas é preenchido pelos produtos de hidratação. Assim, quanto maior o grau de hidratação e quanto menor a relação água/cimento, menor será a porosidade capilar total da pasta. A permeabilidade de uma pasta completamente hidratada é da ordem de  $10^6$  vezes menor que de uma pasta jovem, já que os pequenos capilares e espaços interlamelares do C-S-H não contribuem para a permeabilidade da pasta de cimento hidratada. Nesse sentido, uma redução no volume dos grandes vazios capilares da matriz por meio da adoção de uma baixa relação água/cimento, de consumos adequados de cimento, de processos de cura e adensamentos adequados, promoverá a diminuição de sua permeabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Neville (1997) distingue a porosidade da permeabilidade, sendo que a primeira é mensurada pela proporção do volume total do material ocupado pelos poros. Se a porosidade for alta e os poros estiverem interligados, contribuindo para o deslocamento dos fluidos, a permeabilidade será alta. No entanto, se estes poros não estiverem conectados, a pasta apresentará baixa permeabilidade, independente do seu grau de porosidade.

As fibras vegetais possuem grande porosidade em sua microestrutura devido à presença de lacunas e lúmens. Logo, estão susceptíveis a variações volumétricas ou químicas provocadas pela exposição à umidade. Ainda, apresenta caráter hidrofílico por possuir grupos hidroxilas (ONUAGULUCHI e BANTHIA, 2016; BERNARDI, 2003).

A celulose é um polímero de caráter hidrofílico, absorvendo água quando imersa em substâncias aquosas ou quando se encontra em atmosfera úmida. Em contato com a umidade, as paredes celulares expandem até o ponto de saturação. Após este ponto, não há mais expansão e a água permanece livre nos vazios. Quando a celulose perde umidade abaixo do ponto de saturação, as paredes retraem (MOTTA, 2006). Segundo Moon et al. (2011), a absorção de água é um dos principais problemas que limita a aplicação de materiais à base de celulose, pois isso afeta a estabilidade dimensional, as propriedades mecânicas, a estabilidade química e a durabilidade.

Essa absorção pode ser consideravelmente reduzida pela modificação da superfície da celulose. A modificação química (incorporação de silano, acetilação, benzoilação, acrilização, esterificação) apresenta melhores resultados quando comparada ao tratamento mecânico. A retenção de água em compósitos aumenta quanto maior for o grau de fibrilação da celulose (isto é, o número de tratamentos mecânicos) pelo fato desta possuir maior área superficial.

O tratamento, físico e/ou químico, das fibras vegetais além de melhorar sua adesão à matriz, reduz o efeito da umidade nos compósitos. Bledzki e Gassan (1999) trataram a fibra de sisal com silano puro. Este tratamento não resultou em qualquer aumento nos parâmetros de resistência à flexão e rigidez dos compósitos. No entanto, além de aumentar a resistência à compressão, também minimizou a absorção de água. A absorção de água deve-se às ligações de hidrogênio que ocorre entre as moléculas de água e os grupos hidroxilas presente nas paredes celulares das fibras. A higroscopia das fibras diminui quando alguns grupos hidroxilas são substituídos por grupos acetila presentes no silano.

Como mencionado anteriormente, a carbonatação acelerada apresenta-se como uma das alternativas para aumento da durabilidade dos compósitos de cimento enrijecidos com celulose. Este método ocorre pela difusão do  $\text{CO}_2$  através dos poros não saturados da pasta, onde é dissolvido, transformado em ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) e então dissociado nos íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presente na matriz é também dissociado em  $\text{Ca}_2^+$  e  $\text{OH}^-$ , o que resultará na precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Tonoli et al. (2009) e Almeida et al. (2013) constataram que a

carbonatação acelerada é um tratamento eficaz, pois melhora as propriedades mecânicas dos compósitos e reduz a absorção de água. Esse fato é justificado pela precipitação do CaCO<sub>3</sub>(ARDANUY, CLARAMUNT, TOLEDO FILHO, 2015).

A hornificação também é outro tipo de tratamento capaz de reduzir a absorção de água e melhorar a estabilidade dimensional da celulose. É um tipo de tratamento físico, em que a celulose passa por ciclos de molhagem e secagem, formando ligações de hidrogênio que provocam sua retração. Claramunt et al. (2010) estudaram a influência da hornificação das fibras celulósicas no desempenho mecânico e na durabilidade dos compósitos de argamassa de cimento. Concluíram que os compósitos reforçados com fibras hornificadas apresentaram efeitos benéficos sobre o reforço e durabilidade dos compósitos, uma vez que a resistência à flexão, à compressão e módulo de elasticidade aumentaram quando comparados aos compósitos reforçados com fibras não tratadas.

Nesse sentido, este trabalho investiga meios de reduzir a absorção de água e aumentar a compacidade dos compósitos cimentícios modificados com celulose, emulsão de látex natural e metacaulim, para assim, melhorar seu desempenho.

# CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

Analisou-se a influência das fibras de celulose, da emulsão de látex natural e do metacaulim nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos produzidos. Para tanto, preparou-se compósitos com diferentes teores de celulose, de 0 a 10% em volume, látex variando de 0 a 0,25% (em relação à massa de cimento) e substituição de 0 a 40% de cimento Portland por metacaulim. Com esses limites, utilizou-se a técnica do planejamento composto central (PCC) para a otimização das variáveis de resposta. Ainda, analisou-se a morfologia dos materiais e dos compósitos por meio de investigações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios-X (DRX), Infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e Ângulo de contato.

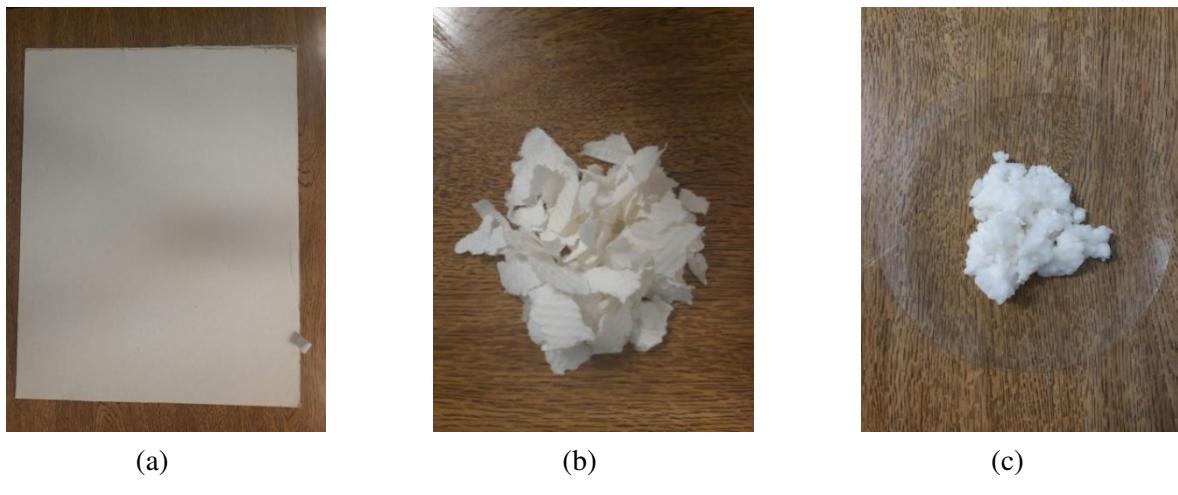
### 3.1 Materiais utilizados

#### 3.1.1 Celulose

Utilizou-se celulose branqueada extraída do *Eucalipto urograndis*, processada industrialmente pelo método *Kraft* e fornecida pela empresa Suzano (Limeira-SP). Adotou-se o valor de 1,5 g/cm<sup>3</sup> para a massa específica da celulose, conforme determinado por Dias, Savastano Jr. e John (2010).

As folhas de papel *Kraft* branqueadas (figura 9a) foram cortadas em pedaços menores (figura 9b) e dispersas em água, por agitação mecânica, até que se obteve um material fino, disperso e homogêneo. Esta polpa homogeneizada em água foi então filtrada na peneira com abertura de 0,59 mm objetivando-se retirar o excesso de água (figura 9c). Realizou-se a análise da umidade de acordo com a norma ASTM E871-82, obtendo um teor de sólidos da polpa *Kraft* de aproximadamente 13,33% em massa. Por fim, armazenaram-se as polpas dentro de sacos plásticos, sob refrigeração (temperatura aproximada de 4 °C), para evitar que essas perdessem umidade para o ambiente e evitar também possíveis proliferações de microrganismos.

Figura 9– Celulose: (a) folha de papel *Kraft*, (b) polpa *Kraft* de celulose picotada e (c) polpa *Kraft* dispersa e homogeneizada em água



Fonte: Autor.

### 3.1.2 Cimento

O cimento utilizado foi o Ultra Rápido, tipo CPV ARI, da marca Holcim, adquirido no mercado na cidade de Uberlândia, Minas Gerais. Adotou-se este cimento por não apresentar outras adições minerais em sua composição, como escória de alto forno ou materiais pozolânicos. Este fato favorece o estudo da degradação e mineralização das fibras celulósicas por proporcionar um ambiente mais agressivo. As propriedades do cimento foram fornecidas pelo fabricante.

### 3.1.3 Látex

A emulsão de látex natural, com teor de sólidos de 43,33% em massa, foi fornecida pela Fazenda Varginha, localizada em Araguari, Minas Gerais, o látex foi extraído diretamente da seringueira (espécie *Hevea brasiliensis*). O teor de sólidos do látex foi obtido de acordo com os parâmetros determinados na ASTM D 1076-02. Para evitar sua coagulação, estabilizou-se o látex com uma solução de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_3\text{OH}$ ) na seguinte proporção: 50 mL de solução de  $\text{NH}_3\text{OH}$  para 5 litros de látex.

### 3.1.4 Metacaulim

Parte do cimento utilizado nos compósitos foi substituída por Metacaulim HP ULTRA, concedido pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda. (Jundiaí-SP). Este produto é constituído basicamente por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fase amorfa. Ainda, o diâmetro médio das partículas é de 12,4  $\mu\text{m}$  e massa específica de aproximadamente 2,65  $\text{kg/m}^3$  (METACaulim DO BRASIL, 2003).

## 3.2 Métodos de caracterização

### 3.2.1 Caracterização da celulose

#### 3.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fibras de celulose foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura com objetivo de avaliar a morfologia das fibras. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3, da marca TESCAN, localizado no Laboratório de Multusuários do Instituto de Química da UFU (IQ/UFU). Para tanto, utilizou ouro a uma voltagem de 5 kV para metalizar as fibras, garantindo sua condutividade elétrica e térmica. As amostras foram cortadas nas dimensões de 1 cm x 1 cm. Estas foram armazenadas em estufa, à temperatura de  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ , por 24 h, para que não houvesse degradação da amostra e para retirar a umidade que dificulta a aplicação do vácuo necessário à análise.

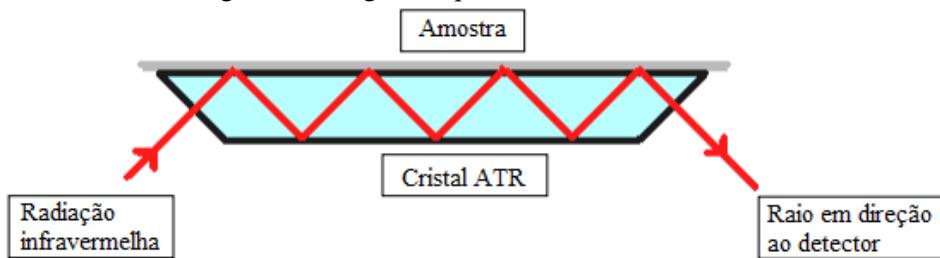
#### 3.2.1.2 Difração de raios-X (DRX)

A celulose foi submetida à análise por difração de raios-X para identificação de seus picos característicos. Este estudo foi realizado no Laboratório Multusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ/UFU). Para a realização da análise, utilizou-se um difratômetro, da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,540  $\text{\AA}$ ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As análises foram realizadas a uma velocidade de varredura da amostra de 2°/min e  $2\Theta$  variando entre 5 a 90° (faixa em que se encontra os principais picos característicos da celulose de acordo com a literatura e o banco de dados utilizados – ICSD). A análise qualitativa dos difratogramas foi realizada no *software* OriginPro 8.5, utilizando as fichas cristalográficas do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

### 3.2.1.3 Infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Foi aplicada a técnica de reflexão total atenuada em amostras de celulose branqueada pura, látex seco em estufa a  $45 \pm 1$  °C, celulose com látex moldadas pelo método *Hatschek*, ou seja, que passaram pela etapa de sucção e celulose com látex apenas seca em estufa a  $100 \pm 1$  °C. O objetivo desta análise foi identificar, através dos espectros das amostras, a presença do látex aderido ou não à celulose conforme metodologia de moldagem adotada. Esta técnica consistiu em colocar a amostra sobre um cristal opticamente denso, com alto índice de refração. A radiação atravessa o cristal, é refletida e direcionada para um detector conforme apresentado na figura 10 (SOUZA, 2009).

Figura 10 – Figura esquemática da técnica de ATR



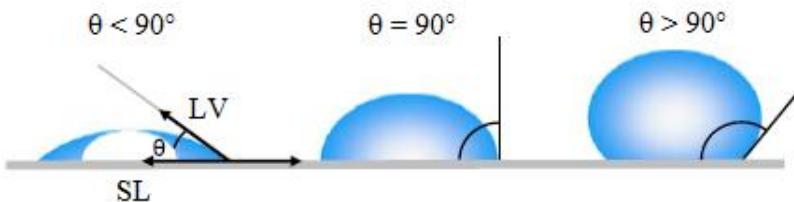
Fonte: SOUZA (2009).

Na superfície da amostra realizou-se a análise em diversos pontos diferentes, o que aumentou a probabilidade de identificar pontos em que possivelmente contenha o látex. Os espectros vibracionais do ATR foram obtidos na região do infravermelho médio que compreende os comprimentos de onda de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$  (números de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ ). O aparelho utilizado nesta análise foi o espectrofotômetro FTIR Frontier Single Range - MIR, da Perkin Elmer, com 16 acumulações e velocidade de varredura de 0,2  $\text{cm}^{-1}$ . O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT), localizado no laboratório de fotoquímica e ciência dos materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU. Uma vez que a amostra era sólida, para garantir seu contato com o cristal de diamante foi preciso pressioná-la sobre ele. A análise qualitativa dos diagramas de espectroscopia foi realizada no *software* OriginPro 8.5 por meio de comparações realizadas com espectros da celulose e do látex retirados da bibliografia. Os espectros foram apresentados em termos de transmitância versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.2.1.4 Análise por ângulo de contato

Cinco amostras de celulose branqueada pura, celulose com látex moldadas pelo método *Hatschek*, ou seja, que passaram pela etapa de sucção e celulose com látex apenas seca em estufa a  $100 \pm 1$  °C, foram investigadas por ângulo de contato em temperatura ambiente e pressão atmosférica da cidade de Uberaba (1017 hPa conforme o INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). Segundo Yuan e Lee (2013), define-se ângulo de contato como sendo o ângulo formado pela interseção da reta tangente entre o substrato e o líquido – SL - e o líquido e o vapor - LV (figura 11). Assim, considerando que a água foi o líquido utilizado nas análises, conforme representado na figura 11, pequenos valores de ângulos de contato ( $< 90^\circ$ ) correspondem à alta molhabilidade, ou seja, a superfície é rapidamente umedecida pelo fluido utilizado (água), espalhando-se (superfície hidrofilizada), enquanto grandes valores de ângulos de contato ( $> 90^\circ$ ) representam que o fluido (água) apresenta pequeno contato com o substrato, formando uma gotícula compacta (superfície hidrofobizada) (figura 11). O objetivo do estudo do ângulo de contato foi o de identificar se houve ou não a hidrofobização superficial da fibra proporcionada pela adição da emulsão de látex natural.

Figura 11 – Figura esquemática da técnica de ângulo de contato



Fonte: YUAN; LEE (2013).

Apesar da superfície da celulose ser áspera e rugosa, considerou-a idealmente plana durante a análise. Ainda, com a intenção de aplaínar e diminuir sua rugosidade, prepararam-se pastilhas de 13,5 mm de diâmetro em uma prensa hidráulica, modelo SSP-10A, da marca Shimadzu, com capacidade de 100 kN. O líquido utilizado na análise foi água destilada, uma vez que se deseja que o látex hidrofobize a fibra do contato com a água alcalina contida nos poros da matriz cimentícia.

Como mencionado anteriormente prepararam-se cinco pastilhas para cada uma das três formulações estudadas: polpa celulósica pura seca em estufa à temperatura de  $100 \pm 1$  °C, polpa

celulósica com látex moldada pelo método *Hatschek* e polpa celulósica com látex apenas seca em estufa sem passar pela etapa de sucção existente no método de *Hatschek*. As medições do ângulo em um ponto para cada pastilha foram realizadas e, utilizaram-se os valores dos ângulos médios entre o ângulo do lado direito e o ângulo do lado esquerdo da gota, posteriormente à estabilização desta, para determinar seu grau de molhabilidade.

O equipamento utilizado para medir os valores dos ângulos de contato foi um tensiômetro ótico Theta Lite TL 100, com CCD (dispositivo de carga acoplado) de 60 frames por segundo, instalado no Laboratório 06da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), campus Univerdecidade II. O tensiômetro contém uma fonte de luz monocromática fria, uma seringa e um sistema de captura de imagens de alta resolução. Gotas de igual volume foram soltas sobre a superfície das amostras com uso de uma seringa. A imagem da gota foi capturada por uma câmera digital durante três segundos, com intervalos de 0,02 segundos. As formas de queda das gotículas foram analisadas no *software* OneAttension, cuja linha de base foi especificada manualmente devido às irregularidades na superfície da amostra.

### *3.2.2 Caracterização do cimento*

O cimento também foi analisado por difração de raios-X com objetivo de determinar seus picos característicos. As análises foram realizadas no mesmo aparelho e de maneira idêntica à realizada para celulose, ou seja, para o mesmo tipo de radiação, intensidade de corrente, voltagem e variação do intervalo de  $2\Theta$ .

### *3.2.3 Caracterização do látex*

#### *3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Para caracterização do látex fez-se análises por microscopia eletrônica de varredura com objetivo de observar suas características microestruturais. A microscopia foi realizada no mesmo microscópio eletrônico citado em 3.2.1.1, a partir do qual se obteve imagens da superfície da amostra e de sua seção transversal. Para tanto, retirou-se a umidade das amostras investigadas, em estufa, a  $45 \pm 1$  °C por 24 h, conforme a ASTM D1076 - 02. Para a amostra em que se avaliou a seção transversal do látex, procurou garantir a integridade da estrutura da seção transversal, mergulhando a amostra em nitrogênio líquido e fraturando-a com uso de uma pinça.

### 3.2.3.2 Difração de raios-X (DRX)

Realizou o estudo da composição do látex por difração de raios-X no mesmo aparelho e com configuração idêntica à utilizada na caracterização da celulose descrita em 3.2.1.2.

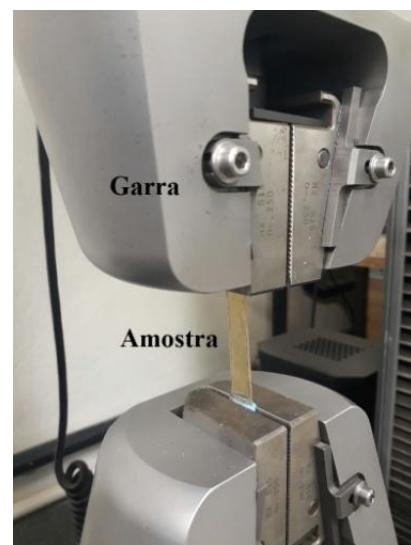
### 3.2.3.3 Ensaio de Tração direta

Ainda, realizaram-se ensaios de tração direta com objetivo de avaliar o látex quanto as suas propriedades mecânicas. Fez-se este ensaio de acordo com os parâmetros utilizados por Flauzino Neto et al. (2016) para determinação da tração em plásticos. A partir deste ensaio foi possível determinar a resistência à tração, deformação máxima e módulo de elasticidade característicos do látex. Para tanto, utilizou-se a máquina de ensaios da marca *Instron*, modelo 5982, com célula de carga de 5 kN. Para preparação das amostras, secou-se a emulsão de látex natural em estufa, à temperatura de  $45 \pm 1$  °C formando um filme. Este filme foi cortado resultando em sete amostras de 5 cm de comprimento útil (distância entre as garras) por 1 cm de largura (figura 12a). Para realização do ensaio, cada amostra foi fixada nas garras da máquina conforme ilustrado na figura 12b. A velocidade de ensaio adotada foi de 0,1 mm/s conforme especificado por Flauzino Neto et al. (2016). Assim, pela relação entre o alongamento e o comprimento inicial da amostra de látex, foi possível determinar a sua deformação.

Figura 12 – (a) Amostras de látex para ensaio de tração e (b) Ensaio de tração do látex



(a)



(b)

Fonte: Autor.

### 3.2.4 Caracterização do metacaulim

A composição química, composição granulométrica, propriedades físicas e atividade pozolânica do metacaulim foram obtidas por meio da ficha técnica do material, fornecida pela Metacaulim do Brasil (2003) em seu site. A análise da composição química foi realizada pelo laboratório de materiais e estruturas da Universidade Federal do Paraná (UFPR) (METACaulim DO BRASIL, 2003).

Para complementar a caracterização do metacaulim, fez-se difração de raios-X com as mesmas especificações e configurações do difratômetro citadas na seção 3.2.1.2.

## 3.3. Planejamento experimental

Neste tópico apresentou-se o planejamento experimental a partir do qual foi possível analisar a influência das variáveis analisadas nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos estudados. Para realização do planejamento experimental (Planejamento Composto Central – PCC) moldaram-se compósitos de cimento com volume fixo de 160 cm<sup>3</sup>. Este planejamento foi elaborado para um alfa de ortogonalidade (nível extremo) de 1,41421, cujos limites dos fatores estudados foram: porcentagem de celulose na mistura, de 0 a 9,95% em volume (dentro desta faixa encontra-se os maiores acréscimos de resistência mecânica na pasta conforme aborda a literatura), porcentagem de látex de 0 a 0,25% em volume (porcentagem utilizada como adição em compósitos de cimento citados na revisão bibliográfica) e porcentagem de metacaulim, de 0 a 40% em massa (porcentagem de substituição do cimento Portland em compósitos de cimento citados na revisão bibliográfica).

Em um planejamento composto central cada fator é representado (codificado) pelos símbolos de  $-\alpha$ , e  $+\alpha$  e pelos códigos -1, 0 e +1, conforme ilustra a tabela 2.

Tabela 2 – Limites estudados das variáveis independentes

CODIFICAÇÃO	CELULOSE NO COMPÓSITO (%)	LÁTEX (%)	METACAULIM (%)
			(%)
-1	1,5	0,02	4,0
0	5,0	0,115	19
+1	8,5	0,21	34
- $\alpha$	0	-0,019 (0)	0
+ $\alpha$	9,949747	0,2493	40

Fonte: Autor.

Dada a nomenclatura, -1, 0 e +1, as mesmas para uma determinada variável, são obtidas por uma equação de codificação, conforme equação 1.

$$x_i = 2 \cdot \left( \frac{E_i - E(0)}{E(1) - E(-1)} \right) \quad (1)$$

Em que,

$E_i$  é o valor do fator na escala original;

$E(0)$  é o valor central escolhido nos seus limites de trabalho (média entre  $E(1)$  e  $E(-1)$ );

$E(1)$  é o penúltimo valor mais alto para o limite de trabalho; e

$E(-1)$  é o penúltimo valor mais baixo para o limite de trabalho.

A partir dos dados listados na tabela 2 e da equação 1, foi possível definir as equações de codificação das variáveis independentes conforme apresentado pelas equações 2, 3 e 4. A partir destas equações, determinou-se a matriz do planejamento experimental utilizando o *software Statistica* (tabela 3). Foram realizados 18 ensaios de resistência à flexão e absorção de água, com quatro repetições nos níveis centrais das variáveis, com intuito de se verificar a influência das variáveis independentes nas quatro variáveis de resposta obtidas (módulo de ruptura, módulo de elasticidade, tenacidade e absorção de água).

$$X_1 = 2 \cdot \left( \frac{E_1 - 5,0}{8,5 - 1,5} \right) \quad (2)$$

$$X_2 = 2 \cdot \left( \frac{E_2 - 0,115}{0,21 - 0,02} \right) \quad (3)$$

$$X_3 = 2 \cdot \left( \frac{E_3 - 19}{34 - 4,0} \right) \quad (4)$$

Tabela 3 - Matriz de Planejamento Composto Central

E	CODIFICAÇÃO			DESCODIFICAÇÃO		
	A	B	C	CELULOSE (%)	LÁTEX (%)	METACAULIM (%)
1	-1	-1	-1	1,500	0,02	4
2	-1	-1	1	1,500	0,02	34
3	-1	1	-1	1,500	0,21	4
4	-1	1	1	1,500	0,21	34
5	1	-1	-1	8,500	0,02	4
6	1	-1	1	8,500	0,02	34
7	1	1	-1	8,500	0,21	4
8	1	1	1	8,500	0,21	34
9	-1,41421	0	0	0,050	0,115	19
10	1,41421	0	0	9,949	0,115	19
11	0	-1,41421	0	5,000	-0,019 (0)	19
12	0	1,41421	0	5,000	0,249	19
13	0	0	-1,41421	5,000	0,115	-2,21 (0)
14	0	0	1,41421	5,000	0,115	40
15 (C)	0	0	0	5,000	0,115	19
16 (C)	0	0	0	5,000	0,115	19
17 (C)	0	0	0	5,000	0,115	19
18 (C)	0	0	0	5,000	0,115	19

Fonte: Autor.

### 3.3.1 Análise canônica

Com o objetivo de quantificar os efeitos das variáveis independentes, uma equação empírica foi ajustada aos dados experimentais. Para estudar as superfícies de resposta e a localização das regiões de condições ótimas reduziu-se a forma quadrática para a forma canônica. A análise canônica consiste na técnica de determinação da natureza do ponto estacionário e do sistema de resposta (SANTANA et al., 2008) e, para este trabalho, foi realizada utilizando o software MAPLE ® 14.0.

A equação de segunda ordem, segundo Leite, Barrozo e Ribeiro (2011) e Santana et al. (2008), pode ser representada pela notação matricial em função das variáveis independentes dada nas equações 5 e 6.

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

$$\hat{y} = b_0 + x' b + x' B x \quad (6)$$

Em que,

$\hat{y}$  é a resposta prevista;

$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{bmatrix}$  é o vetor das variáveis independentes;

$b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix}$  é o vetor dos termos de primeira ordem; e

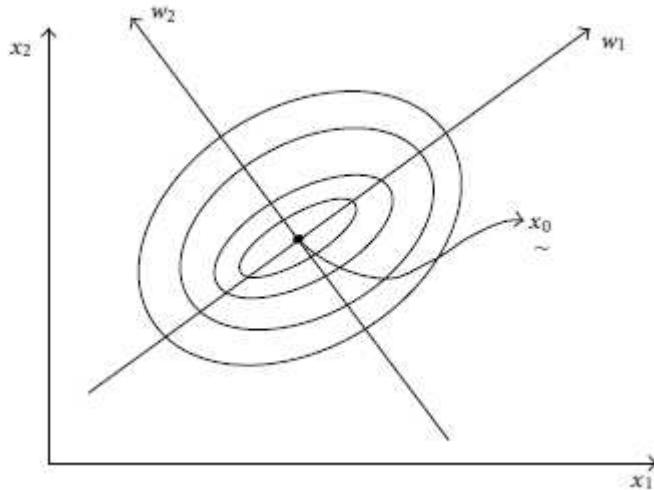
$B = \begin{bmatrix} b_{11} & \frac{b_{12}}{2} & \dots & \frac{b_{1k}}{2} \\ \frac{b_{21}}{2} & b_{22} & \dots & \frac{b_{2k}}{2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \frac{b_{k-1,k}}{2} & \\ & & & b_{kk} \end{bmatrix}$  é a matriz dos termos quadráticos.

Assim, o máximo esperado para resposta, se existir, será um conjunto de condições ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ ) cujas derivadas são simultaneamente iguais a zero. Este valor refere-se ao ponto estacionário da superfície ajustada ( $\underline{x}_0$ ). Então, o ponto estacionário é dado pela equação 7.

$$x_0 = -B^{-1} \frac{b}{2} \quad (7)$$

O ponto estacionário ( $\underline{x}_0$ ) pode ser um ponto no qual a superfície ajustada atinge um ponto máximo global, mínimo global ou um ponto de sela- *saddle point* (SANTANA et al., 2008). Para analisar a natureza do ponto estacionário realizou uma translação da superfície de respostas ajustada da origem ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ ) = (0, 0, 0, ..., 0) para o ponto estacionário  $\underline{x}_0$ . A superfície de resposta é expressa em termos de novas variáveis ( $w_1, w_2, w_3, \dots, w_k$ ), cujos eixos correspondem aos eixos principais do novo sistema de contornos. A figura 13 ilustra uma representação esquemática da translação do eixo para duas variáveis.

Figura 13 – Representação gráfica da translação do eixo



Fonte: LEITE; BARROZO; RIBEIRO (2011).

A função em termos dessas novas variáveis pode ser chamada de forma canônica da superfície ajustada (SANTANA et al., 2008; LEITE; BARROZO; RIBEIRO, 2011) e segue representada pela equação 8.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (8)$$

Na qual,

$\hat{y}_0$  é a resposta aproximada no ponto estacionário;

$$\hat{y}_0 = b_0 + x'_0 b + x'_0 B x_0 \text{ e,} \quad (9)$$

$\lambda_i$  são as raízes características da matriz B.

Em virtude da translação de eixos da origem até o ponto estacionário  $\underline{x}_0$ , a equação 5 pode ser escrita em função de um novo vetor  $z$ , tal que  $z = x - x_0$ , conforme as equações 10 e 11.

$$\hat{y} = b_0 + (z' + x'_0)b + (z' + x'_0)B(z + x_0) \quad (10)$$

ou,

$$\hat{y} = b_0 + x'_0b + x'_0Bx_0 + z'b + z'Bx_0 + x'_0Bz + z'Bz \quad (11)$$

Considerando que  $z'Bx_0 = x_0'Bz$  e que os três termos representam a resposta avaliada no ponto estacionário ( $\hat{y}_0$ ), a equação 10 pode ser escrita na forma apresentada na equação 12.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + z'(b + 2Bx_0) + z'Bz = \hat{y}_0 + z'Bz \quad (12)$$

A equação 12 representa a superfície de resposta ajustada, transladada para a nova origem. Nesse sentido, há uma transformação ortogonal  $z = Mw$ , tal que (equação 13)

$$z'Bz = w'Mw = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (13)$$

Em que,

$M$  é a matriz ortogonal  $k \times k$  ( $M'M = I_k$ );

$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$  são as raízes características da matriz  $B$  e; e

$I_k$  é a matriz identidade.

Segundo Santana et al. (2008) e Leite, Barrozo e Ribeiro (2011), é importante determinar a matriz  $M$  uma vez que a transformação  $w = M'z$  permite relacionar as variáveis  $z_i$  (consequentemente  $x_i$ , pois  $z = x - x_0$ ) com as variáveis canônicas  $w_i$ . A matriz  $M$  é a matriz dos autovetores normalizados associados às raízes características.

Finalmente, com base nas equações 12 e 13, a superfície de resposta pode ser expressa em termos das variáveis  $w_1, w_2, w_3, \dots, w_k$  (equação 8).

Posteriormente a translação da superfície de resposta para a forma canônica, o sinal e a magnitude do ponto estacionário das raízes características  $\lambda_i$  podem determinar a natureza do ponto estacionário. Assim:

- Se  $\lambda_i < 0$ , onde  $i = 1, 2, 3, \dots, k$ , o ponto estacionário  $x_0$  é um ponto de resposta máxima da superfície ajustada.
- Se  $\lambda_i > 0$ , onde  $i = 1, 2, 3, \dots, k$ , o ponto estacionário  $x_0$  é um ponto de resposta mínima da superfície ajustada.
- Se  $\lambda_i$ , onde  $i = 1, 2, 3, \dots, k$ , tem sinais diferentes, o ponto estacionário  $x_0$  não é um ponto de resposta máxima e nem mínima. Tem-se então, um ponto de sela.

### 3.3.2 Relação entre as variáveis canônicas ( $w_i$ ) e as covariáveis ( $x_i$ )

Em determinados problemas o ponto estacionário torna o experimento inviável e ou fisicamente impossível, sendo necessário avaliar a relação entre as variáveis canônicas e as covariáveis. Assim, encontra-se um ponto que viabilize ou torne fisicamente possível o processo, otimizando-o.

A relação entre as variáveis é dada pela equação 14.

$$w = M'(X - X_0) \quad (14)$$

Na qual,

$M$  é uma matriz ortogonal de dimensão ( $k \times k$ ).

Os valores das colunas de  $M$  referem-se aos autovetores normalizados associados a cada ( $\lambda_i$ ). Isto é, se  $m_i$  é a  $i$ -ésima coluna de  $M$ , então  $m_i$  é a solução para equação 15.

$$(B - \lambda_i I)m_i = 0 \quad (15)$$

Para a qual, normalizando, temos a equação 16.

$$\sum_{j=1}^k m_{ij}^2 = 1 \quad (16)$$

### 3.4 Preparação dos compósitos

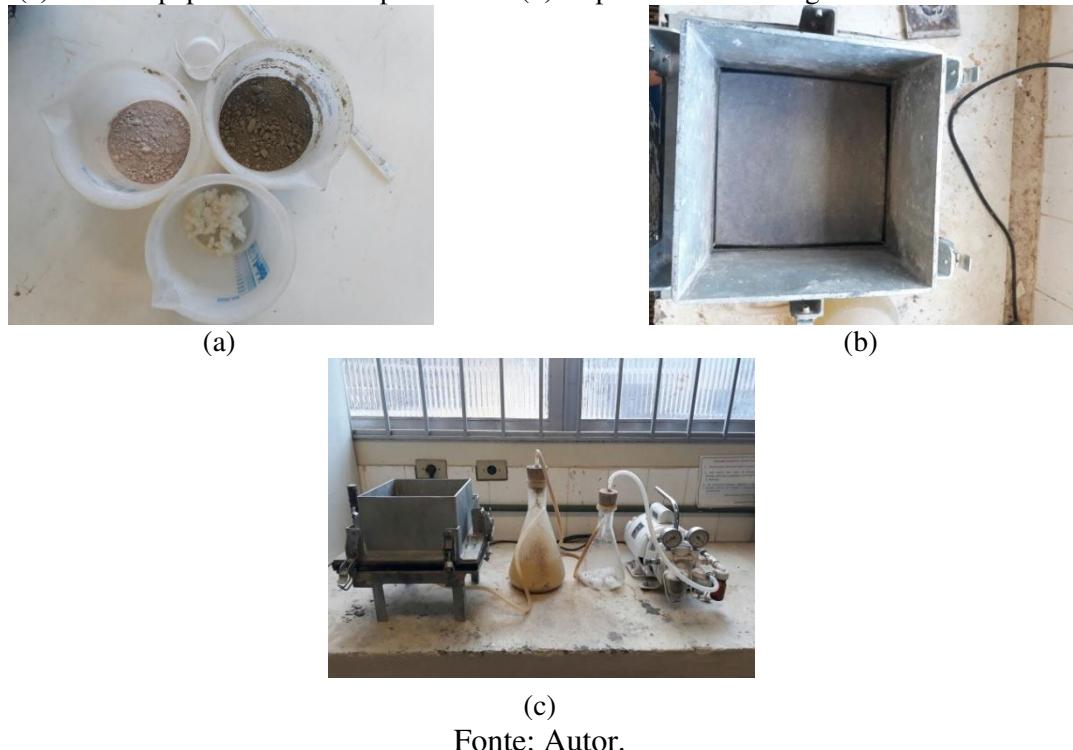
A mistura e preparação dos compósitos simularam o princípio do processo *Hatschek*, desenvolvido por Ludwing Hatschek, em que uma suspensão bem diluída de cimento passa por um processo de filtragem (BENTUR; MINDNESS, 2007). Obteve-se uma calda de cimento de consistência fluida, com posterior remoção por sucção a vácuo do excesso de água e adensamento. Ainda, realizou a prensagem dos compósitos a uma pressão de aproximadamente 3,2 MPa conforme recomendações de Motta (2006). Para garantir a homogeneidade da mistura adotou-se uma ordem baseada em testes iniciais. Assim, inicialmente, incorporou-se a celulose à água, seguido do látex, cimento e metacaulim (figura 14a). A cada material adicionado ao misturador mecânico, agitou-se a mistura por 5 minutos até sua completa homogeneização. A concentração de sólidos em massa, para cada compósito, foi de 40%.

A moldagem do compósito foi realizada em dispositivo de base quadrada, com 20 cm de lado, espessura de 0,4 cm, totalizando um volume de 160 cm<sup>3</sup>, utilizado para adensamento da pasta e sucção do excesso de água (figura 14b e c). Para sucção conectou-se a mangueira da bomba a vácuo na base deste dispositivo (figura 14c). Ainda, utilizaram-se filtros de papel para filtragem da água e para evitar passagem de sólidos durante a moldagem (figura 14b). Um soquete de aço foi utilizado na execução do adensamento manual.

Em suma, as etapas de moldagem foram:

1. dispersou-se a celulose em 1000 ml água por 5 minutos em um misturador mecânico de 5 litros marca Braesi, modelo BP-05 Style, em velocidade baixa;
2. adicionou-se o látex com uma pipeta graduada e misturou-se por 5 minutos;
3. adicionou-se o metacaulim e misturou-se por 5 minutos;
4. adicionou-se o cimento e misturou-se por 5 minutos;
5. após as misturas, posicionou-se o papel filtro no dispositivo de moldagem (figura 14b) e adicionou-se a mistura completamente homogeneizada ao dispositivo de sucção sobre o papel filtro;
6. aplicou-se a sucção e compactou-se até a retirada do excesso de água (figura 14c);
7. retirou-se o compósito do dispositivo e realizou-se a prensagem dos corpos de prova em prensa manual à tensão de 3,2 MPa, conforme recomendações de Motta (2006), com objetivo de retirar o excesso de água que não foi eliminado na sucção, diminuindo os vazios da matriz. Na prensa, separaram-se os compósitos por placas metálicas, de dimensões de 200 x 200 mm.

Figura 14 – Etapas para produção do compósito: (a) materiais utilizados, (b) batedeira industrial utilizada, (c) filtro de papel sobre a base perfurada e (d) dispositivo de moldagem e bomba a vácuo



Fonte: Autor.

Os compósitos foram curados em câmara climatizada, com umidade relativa de aproximadamente  $95,0 \pm 1,0\%$  e temperatura de  $25,0 \pm 1$  °C, durante 21 dias, garantindo assim um ambiente saturado em que a água de amassamento destinada à hidratação do cimento não evaporasse precocemente. Após este período, as amostras foram transferidas para câmara seca com controle de umidade relativa em aproximadamente  $65,0 \pm 1,0\%$  e temperatura de  $27,0 \pm 1$  °C, para que, ao realizar os ensaios, as placas estivessem secas ao ar e com umidade controlada. Posteriormente ao período de cura de 28 dias, cada placa, com dimensões de 200 x 200 mm (figura 15a) foi cortada utilizando uma serra de disco, obtendo ao final quatro corpos de prova (figura 15b), com largura aproximada de 40 mm, comprimento de 200 mm e espessura de 4 mm. O corte foi realizado evitando qualquer tipo de dano nos corpos de prova. Para eliminar descontinuidades recorrentes do processo de moldagem, retirou-se uma rebarba nas laterais de todas as placas dos compósitos.

Figura 15 – Placa: (a) antes e (b) depois do corte com a serra de disco



Fonte: Autor.

### 3.5 Caracterização dos compósitos

#### 3.5.1 Determinação das propriedades mecânicas dos compósitos

Para determinação das propriedades mecânicas aos 28 dias, submeteram-se os corpos de prova aos ensaios de flexão. Para realização do ensaio de quatro pontos, adotaram-se as recomendações e os parâmetros contidos no RILEM (1989) e adotados por Motta (2006). Utilizou-se a máquina universal de ensaios *Instron*, modelo 5982 e célula de carga de 5 kN. Os apoios inferiores estão a uma distância de 150 mm. A carga foi aplicada por meio de dois pontos sobre a placa bi-apoiada, a uma velocidade de 2 mm/min. A flecha adotada é referente ao deslocamento do cutelo de carga da máquina durante o ensaio. A figura 16 apresenta o método utilizado no ensaio à flexão.

A resistência à flexão é definida como sendo a tensão originada pela carga responsável pela ruptura do corpo de prova. Esta foi determinada na superfície inferior do compósito, local onde atuam as tensões de tração. Os valores referentes aos módulos de ruptura (*MOR*) e de elasticidade (*E*) foram determinados conforme equações 17 e 18 conforme apontado por Motta (2006).

Figura 16 – Amostra ensaiada à flexão em quatro pontos



Fonte: Autor.

$$MOR = \frac{P_{máx} \cdot L}{b \cdot e^2} \quad (17)$$

$$E = \frac{23 \times L^3}{1296I} \times \left(\frac{P}{\delta}\right) \quad (18)$$

Nas quais,

$P_{máx}$  é a força máxima durante o ensaio em N;

$L$  é a distância do vão do ensaio em mm;

$b$  é a largura do corpo-de-prova em mm;

$e$  é a espessura do corpo-de-prova em mm;

$E$  é o módulo de elasticidade em MPa;

$I$  é o momento de inércia da seção transversal dado em mm<sup>4</sup>; e

$P/\delta$  é o coeficiente angular da reta obtida da curva  $P$  x  $\delta$  (força x flecha) no trecho elástico em N/mm.

Por último, a tenacidade (energia específica) dos corpos de prova foi determinada pela energia de fratura em kJ/m<sup>2</sup>, ou seja, fez-se a integração da área sob a curva força x flecha resultante do ensaio até o ponto de flecha máxima, dividida pela área da seção transversal do compósito.

As medidas de largura e espessura dos corpos de prova foram obtidas com paquímetro digital, da marca Mitutoyo, precisão de 0,01 mm. Realizaram-se três medidas da largura e da espessura para cada corpo de prova e a média dessas três medidas foi utilizada na determinação das propriedades mecânicas.

### 3.5.2 Determinação da absorção de água dos compósitos

Aos 28 dias determinou-se a massa específica aparente, a absorção de água e a porosidade das amostras referentes aos 18 experimentos. A ABNT 9778:2009 e a ASTM C 948-81 (2009) prescrevem os parâmetros dos ensaios de absorção e porosidade.

Para tanto, os corpos de prova foram imersos em água durante 24 horas ou até estabilidade de suas massas. Após esse período, retirou-se toda umidade superficial das amostras com um pano e determinaram-se os valores das massas saturadas com superfícies secas ( $m_{sat}$ ). Nesta etapa as amostras foram secas em estufa, com temperatura entre 100 e 110 °C, por no mínimo 24 horas ou até estabilidade da massa. Por fim, retiraram-se os corpos de prova da estufa, que foram resfriados em um dessecador até que atingisse a temperatura ambiente. Pesaram-se os corpos de prova à temperatura ambiente para determinação da massa seca ( $m_s$ ). A partir dos valores de massa determinados, foi possível calcular os valores das absorções de água conforme a equação 19.

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (19)$$

Em que,

$A$  é absorção de água, em %;

$m_s$  é a massa seca em estufa, dada em g; e

$m_{sat}$  é a massa saturada superfície seca, dada em g.

### *3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Amostras dos corpos de prova ensaiados à flexão aos 28 dias também foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de analisar sua microestrutura superficial, a presença de vazios, a interface fibra-matriz e a distribuição da celulose e do látex na pasta. O equipamento utilizado na análise dos experimentos de 1 a 15 foi o modelo EVO MA-10 da marca Carl Zeiss localizado no Laboratório Multusuário de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UFU), enquanto os experimentos 16, 17 e 18 foram investigados no mesmo microscópio utilizado em 3.2.1.1 para celulose.

### *3.5.4 Difração de Raios-X (DRX)*

Para caracterização dos compósitos rompidos aos 28 dias nos ensaios de flexão, também fez-se análise da composição química e análise mineralógica dos sólidos cristalinos pelo método de difração de raios-X. Para tanto, as amostras foram transformadas em pó e posteriormente foram peneiradas em peneira com abertura de 75  $\mu\text{m}$ . As análises foram realizadas no mesmo difratômetro e para mesma configuração do aparelho citado no item 3.2.1.2 utilizado na caracterização da celulose.

# CAPÍTULO 4

## ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados referentes à caracterização dos materiais e dos compósitos, ao planejamento experimental, aos experimentos realizados e posterior otimização das variáveis de resposta.

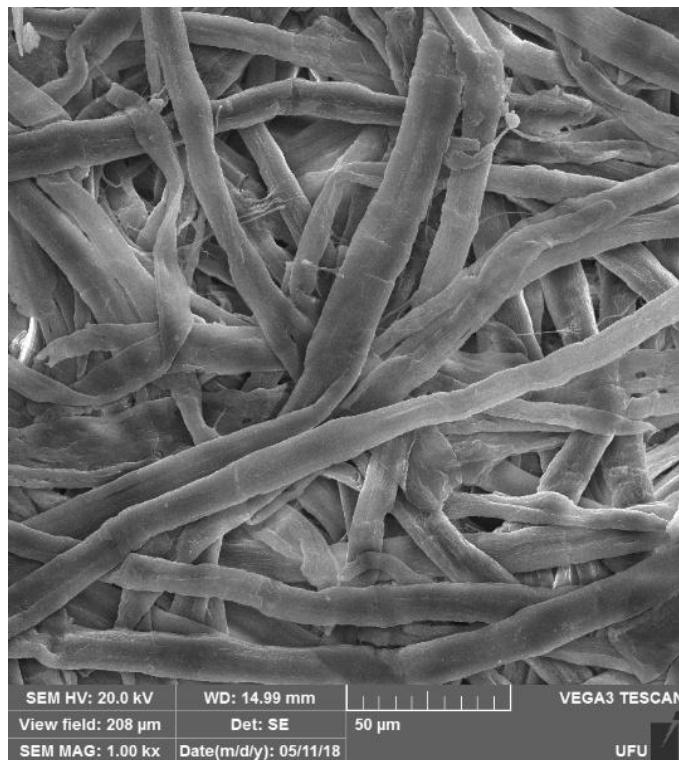
### 4.1 Caracterização dos materiais

#### 4.1.1 Caracterização da celulose

##### 4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Determinou-se por medição direta na micrografia, pelo *software* de imagens ZEN Lite 2012, que as fibras individuais de *Eucalyptus urograndis* possuem diâmetro médio de 12,4  $\mu\text{m}$  enquanto a literatura prevê diâmetros entre 20,8 e 22,1  $\mu\text{m}$  (WILLE et al., 2017; MOKFIENSKI et al., 2008). O comprimento das fibras de eucalipto, conforme apresenta a literatura está entre 0,89 e 0,98 mm (WILLE et al., 2017; MOKFIENSKI et al., 2008). Além disso, foi possível observar que a estrutura da celulose encontra-se intacta, o que, possivelmente auxiliará na distribuição de tensões na matriz dos compósitos, aumentando sua resistência e absorção de energia. Essa distribuição de tensões na matriz depende da integridade da fibra, uma vez que, se esta tensão for superior à sua resistência, ocorrerá ruptura da fibra e a tenacidade do compósito reduzirá. Já, se as ligações químicas e físicas entre a fibra e matriz forem inferiores à sua resistência, o rompimento do compósito ocorrerá por arrancamento da fibra e a sua tenacidade aumentará consideravelmente (TONOLI, 2009). A figura 17 representa a micrografia das fibras vegetais de polpa *Kraft* de celulose branqueada.

Figura 17 – Micrografia obtida por MEV da polpa Kraft de celulose branqueada

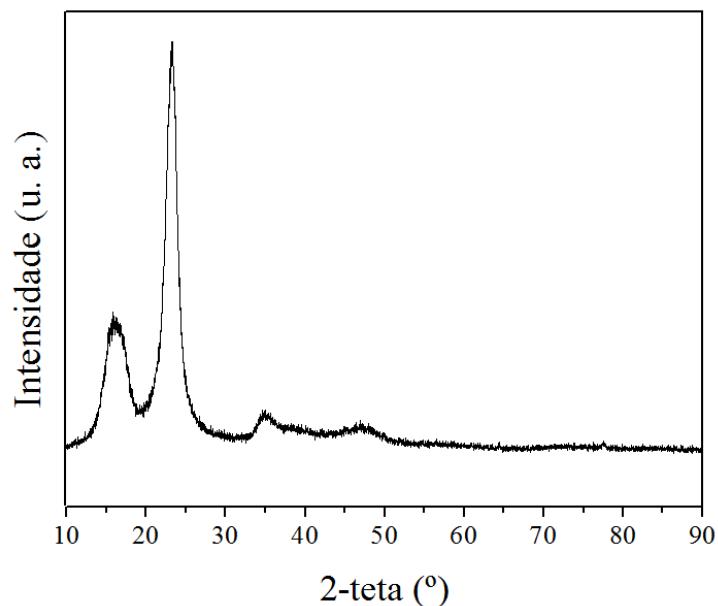


Fonte: Autor.

#### 4.1.1.2 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma da polpa *Kraft* de celulose branqueada está apresentado na figura 18. Observou-se dois picos de difração característicos da celulose. O primeiro pico ocorreu em  $2\Theta$  entre  $18^\circ$  e  $19^\circ$ , enquanto o segundo correspondeu a  $2\Theta$  entre  $22^\circ$  e  $23^\circ$ , ambos do polimorfo tipo I da celulose nativa (PEREIRA et al., 2012). Diferentes polimorfos da celulose ocorrem por alterações nas dimensões de sua cela unitária e de sua estrutura cristalina, como consequência do tratamento ao qual a celulose nativa foi submetida (químico e/ou térmico). Por exemplo, a celulose nativa (tipo I) é a celulose tal como ela é encontrada na natureza, enquanto a celulose tipo II é obtida por mercerização (tratamento com solução alcalina) ou por dissolução da celulose e posterior regeneração (SILVA; D’ALMEIDA, 2009).

Figura 18 – Difratograma de raios-X da polpa Kraft de celulose branqueada

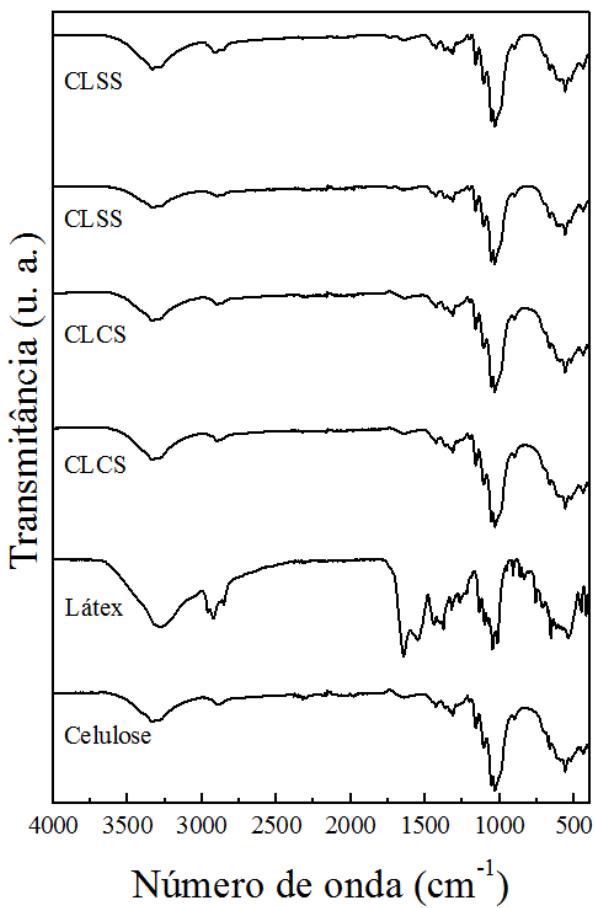


Fonte: Autor.

#### 4.1.1.3 Infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A figura 19 ilustra os espectros das amostras analisadas. Iniciou-se a análise pelas bandas características da celulose. Nos espectros das amostras de celulose e CLCS a região entre 3200 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (OH) em ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular e, a faixa próxima a 2900  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estirando da ligação C-H em grupos metílicos, que está presente tanto na estrutura da celulose, quanto das hemiceluloses. A banda de 1160  $\text{cm}^{-1}$  ocorre devido à deformação angular de ligações ésteres de C-O enquanto as bandas de 1060 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento e deformação de C-O-H e à deformação OH em ligações glicosídicas, respectivamente (CLARO et al., 2018; PARIZE et al., 2017; SANTOS, 2014). Em relação à lignina, há uma pequena banda em 1520  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibração das ligações C=C pertencentes ao anel aromático da lignina. Ainda, as bandas de 1430 e 1315  $\text{cm}^{-1}$  são relativas à deformação angular simétrica no plano e fora do plano do grupo CH<sub>2</sub>, respectivamente. Por fim, as bandas situadas em 1240 e 893  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao grupo acetil presente nas hemiceluloses e à deformação axial da ligação C-O-C das ligações  $\beta$ -glicosídica presente nas celuloses (CLARO et al., 2018; PARIZE et al., 2017; YIN, et al., 2017; SANTOS, 2014).

Figura 19 – Espectros de ATR para as amostras analisadas



Fonte: Autor.

Notas:

CLCS.: amostra de celulose com látex moldadas pelo processo *Hatschek*, com sucção; e

CLSS.: amostra de celulose com látex apenas secas em estufa, sem sucção.

No espectro referente à amostra de emulsão de látex natural notou-se que as principais bandas do cis-1,4-poli-isopreno estão em 2962 e 2911 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas à deformação axial assimétrica da ligação CH do grupo CH<sub>3</sub>, em 2858 cm<sup>-1</sup> que é referente à deformação axial simétrica da ligação CH no grupo CH<sub>2</sub>, em 1450 cm<sup>-1</sup> relativa à deformação angular do CH<sub>2</sub>, em 1375 cm<sup>-1</sup> devido à deformação angular simétrica do CH<sub>3</sub>, em 1305 e 1240 cm<sup>-1</sup> devido à deformação angular do CH<sub>2</sub> e em a faixa próxima a 846 cm<sup>-1</sup> referente à deformação angular do CH=CH (MANOHAR et al., 2017; HEALEY; HENDRA; WEST, 1996; AGOSTINI, 2009; SANTOS, 2014).

Os espectros das amostras de celulose e látex com e sem succção (CLCS e CLSS, respectivamente) apresentaram todos os picos característicos da celulose confirmando sua presença. Já em relação ao látex, observou-se um pico de pequena intensidade em  $2855\text{ cm}^{-1}$  que, como mencionado anteriormente, refere-se ao estiramento da ligação CH no grupo  $\text{CH}_2$  característico da emulsão de látex natural. Ainda, em  $1372\text{ cm}^{-1}$  possivelmente ocorreu uma sobreposição dos espectros referentes ao látex e à celulose, uma vez que houve aumento de intensidade. Por fim, pode-se concluir que, possivelmente, o processo de moldagem *Hatschek* foi responsável por succionar parte do látex adicionado às misturas, uma vez que, as amostras com succção (CLCS) apresentaram picos de menor intensidade referentes à emulsão de látex.

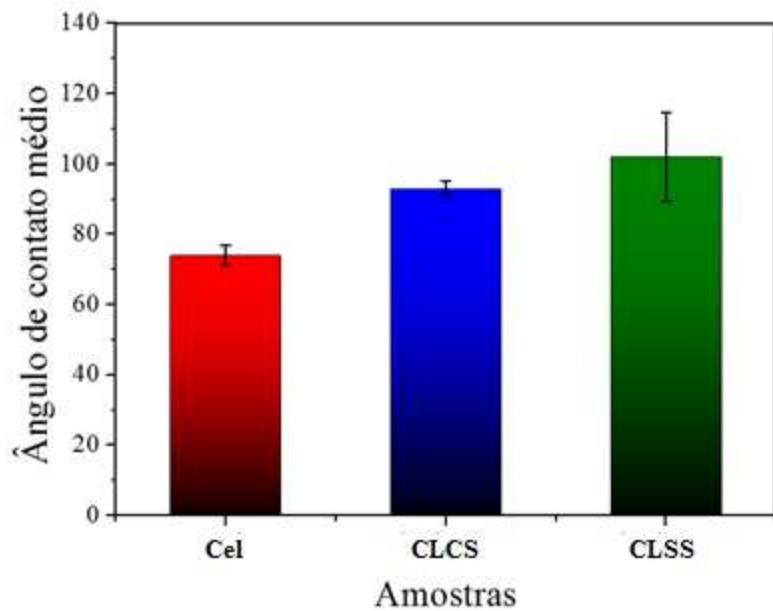
#### 4.1.1.4 Ângulo de contato

A figura 20 representa os ângulos de contato da celulose pura seca em estufa (cel), celulose com adição de látex moldada pelo método *Hatschek* adotado (CLCS) e celulose com látex apenas seca em estufa (CLSS). Esta análise foi feita para o primeiro valor do ângulo de contato após estabilização da gota de água na superfície das amostras. Conforme apresentado na figura 20, o ângulo de contato das amostras com látex foi significativamente maior em comparação com a amostra de celulose pura ( $p \leq 0,05$ ). As amostras de celulose com adição de látex apenas secas em estufa (CLSS) e as amostras de celulose com látex moldadas pelo método *Hatschek* tiveram um ângulo de contato da ordem de  $101,52^\circ$  e  $92,56^\circ$ , respectivamente, em comparação com  $73,89^\circ$  para a celulose pura. Ou seja, a celulose pura apresentou um rápido espalhamento das gotas de água e consequentemente, um ângulo de contato inferior a  $90^\circ$ , isto é, a superfície da amostra é extremamente hidrofílica, enquanto as amostras com adição de látex seca em estufa e moldadas pelo método *Hatschek* (CLSS e CLCS) apresentaram ângulos de contato superior a  $90^\circ$ , o que implica que o látex eventualmente hidrofobizou a amostra. Isso ocorreu, pois o látex possivelmente forma uma espécie de filme que protege a fibra, preenchendo parcialmente os espaços desta e, consequentemente, hidrofobizando-a (SILVA et al., 2017; BIJEN, 1990).

Ainda, pelo estudo do ângulo de contato, possivelmente pode-se afirmar que o método de moldagem utilizado é responsável por retirar, junto à água de amassamento, parte do látex adicionado na mistura, uma vez que, o valor do ângulo de contato da amostra com látex sem

sucção (CLSS) foi superior ( $101,52^\circ$ ) ao valor do ângulo de contato da amostra com látex com sucção obtida pelo método de *Hatschek* ( $92,56^\circ$ ).

Figura 20 – Ângulo de contato das cinco amostras de celulose pura, celulose com látex moldada por *Hatschek* (CLCS) e celulose com látex seca em estufa (CLSS). Valores significativos e com baixa dispersão estatística ( $p \leq 0,05$ )



Fonte: Autor.

#### 4.1.2 Caracterização do cimento

##### 4.1.2.1 Análise física, química e mecânica

Como mencionado anteriormente, o cimento Portland CPV ARI foi caracterizado pelo fabricante (Lafarge Holcim) e as propriedades químicas, físicas mecânicas estão apresentadas nas tabelas 4 e 5, atendendo às exigências da norma ABNT NBR 5733:1991.

Tabela 4 – Análise química fornecida pelo fabricante e limites estabelecidos pela ABNT NBR 5733:1991 para o cimento CPV ARI

Análise química		Limites ABNTNBR 5733	
<b>PF 1000°C<sup>1</sup></b>	ABNT NBR NM 18	4,10	≤ 4,5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	ABNT NBR 14656	19,07	
<b>R.I.<sup>2</sup></b>	ABNT NBR NM 15	0,80	≤ 1,0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	ABNT NBR 14656	4,76	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	ABNT NBR 14656	2,95	
<b>CaO</b>	ABNT NBR 14656	64,61	
<b>MgO</b>	ABNT NBR 14656	0,69	
<b>SO<sub>3</sub></b>	ABNT NBR 14656	2,98	≤ 4,5
<b>CO<sub>2</sub></b>	ABNT NBR NM 20	2,99	≤ 3,0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	ABNT NBR 14656	0,70	
<b>PF 1000°C<sup>1</sup></b>	IT HOLCIM	0,44	
<b>C<sub>3</sub>A (teórico)</b>	Equação Bogue	7,45	

Fonte: Lafarge Holcim (2018).

Notas:

1 PF: Perda ao fogo; e

2 R.I.: Porcentagem de resíduo insolúvel.

Tabela 5 – Propriedades físicas e mecânicas fornecidas pelo fabricante e limites estabelecidos pela ABNT NBR 5733:1991 para o cimento CPV ARI (continua)

Ensaios físicos, mecânicos e resultados		
Tipo de ensaio	Limites NBR 5733	
<b># 400 (%)</b> IT HOLCIM	<b>Média</b> 2,0 Desv. Pad. <sup>1</sup> 0,33 Nº amostras 6	
<b>Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b> ABNT NBR NM 16372	<b>Média</b> 4816 Desv. Pad. <sup>1</sup> 55 Nº amostras 6	≥ 3000
<b>Início Pega (min)</b> NBR ABNT NM 65	<b>Média</b> 133 Desv. Pad. <sup>1</sup> 5 Nº amostras 6	≥ 60
<b>R1 dia (MPa)<sup>2</sup></b> ABNT NBR7215	<b>Média</b> 29,5 Desv. Pad. <sup>1</sup> 0,63 Nº amostras 6	≥ 14,0
<b>R3 dias (MPa)<sup>2</sup></b> ABNT NBR7215	<b>Média</b> 42,4 Desv. Pad. <sup>1</sup> 0,74 Nº amostras 6	≥ 24,0

Fonte: Lafarge Holcim (2018).

Tabela 6 – Propriedades físicas e mecânicas fornecidas pelo fabricante e limites estabelecidos pela ABNT NBR 5733:1991 para o cimento CPV ARI (conclusão)

<b>R7 dias (MPa)<sup>2</sup></b>	<b>Média</b>	<b>47,0</b>	
ABNT NBR7215	Desv. Pad. <sup>1</sup>	1,22	<b><math>\geq 34,0</math></b>
	Nº amostras	6	
<b>R28 dias (MPa)<sup>2</sup></b>	<b>Média</b>	<b>55,0</b>	
ABNT NBR7215	Desv. Pad. <sup>1</sup>	0,94	
	Nº amostras	6	

Fonte: Lafarge Holcim (2018).

Notas:

1 Desv. Pad.: Desvio padrão; e

2 R1, R2, R3, R7 e R28: Resistência à compressão com 1, 2, 3, 7 e 28 dias de idade;

#### 4.1.2.2 Difração de raios-X (DRX)

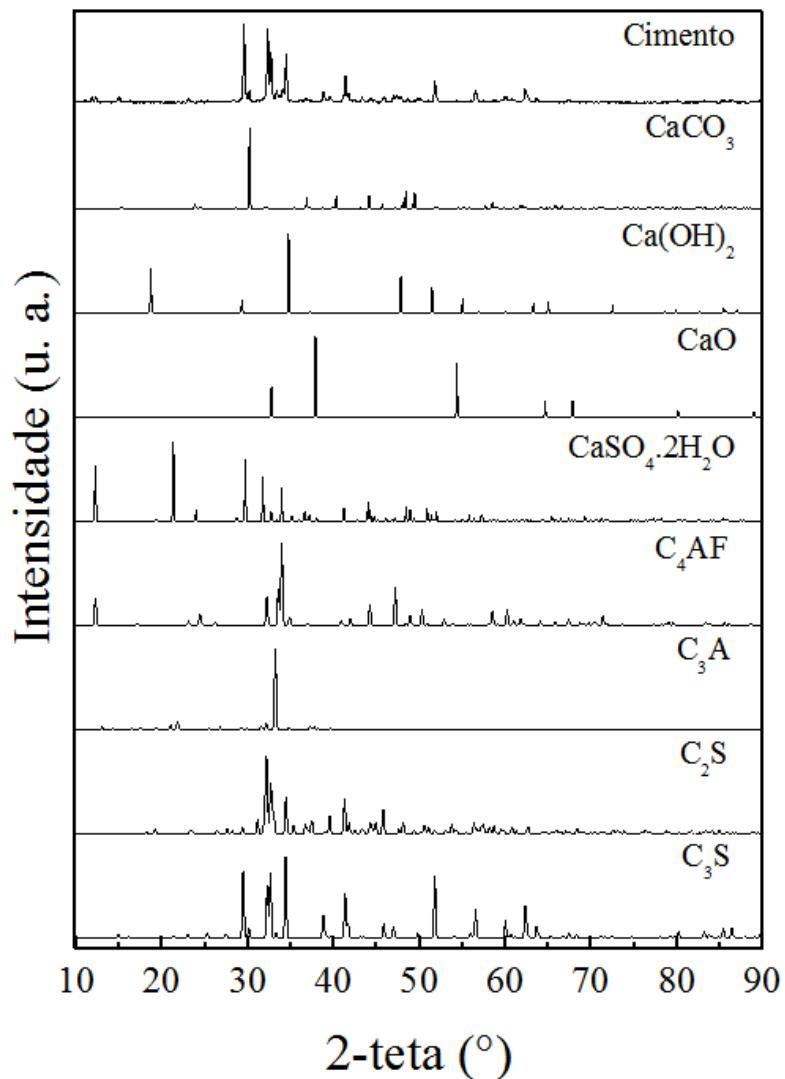
Para complementar a caracterização do cimento realizou-se análise por difração de raios-X. Segundo Thermo Fisher Scientific Inc. (2008), há uma grande dificuldade na identificação dos picos característicos dos compostos presentes no cimento devido às suas sobreposições e à existência de polimorfos.

A figura 21 ilustra o difratograma do cimento CPV ARI e os difratogramas dos seus principais componentes na fase anidra. A identificação das fases foi obtida por comparação com os dados fornecidos pelo banco de dados do ICSD.

A partir da análise dos difratogramas apresentados na figura 21 foi possível comprovar a presença dos principais constituintes do cimento CPV ARI, como o silicato tricálcico ( $C_3S$ ) e silicato dicálcico ( $C_2S$ ), cujos picos de difração mais proeminentes são coincidentes uma vez que, possuem composição química similar. Estes picos coincidentes apresentaram valores de  $2\Theta$  iguais a  $29,5^\circ$ ,  $32,3^\circ$ ,  $33,3^\circ$ ,  $34,4^\circ$  e  $41,3^\circ$  (ICSD 64759 e ICSD 963). Porém o silicato tricálcico também exibiu valores de  $2\Theta$  em  $30,1^\circ$ ,  $38,8^\circ$ ,  $45,8^\circ$  e  $51,8^\circ$  (ICSD 64759). Verificou-se a presença de outros constituintes do cimento anidro, como o ferro-aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) com picos em  $2\Theta$  em  $12,3^\circ$ ,  $32,3^\circ$  e  $33,9^\circ$  (ICSD 51265), a gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) cujos picos foram identificados em  $2\Theta$  de  $29,5^\circ$  e  $33,9^\circ$  (ICSD 2058), o carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) em  $2\Theta$  de  $30,1^\circ$  (ICSD 150), o hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) com pico em  $34,4^\circ$  (ICSD 15471) e, finalmente, o óxido de cálcio ( $CaO$ ) em  $2\Theta$  igual a  $32,7^\circ$  (ICSD 51409). Picos referentes ao

aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) não foram encontrados nesta análise. Resultados semelhantes foram reportados por outros autores como, Senff, Folgueras e Hotza (2005), Hoppe Filho (2008) e Aleixo (2011), em seus estudos sobre a identificação das principais fases.

Figura 21 – Difratograma do CPV ARI e dos seus principais constituintes na fase anidra



Fonte: Autor.

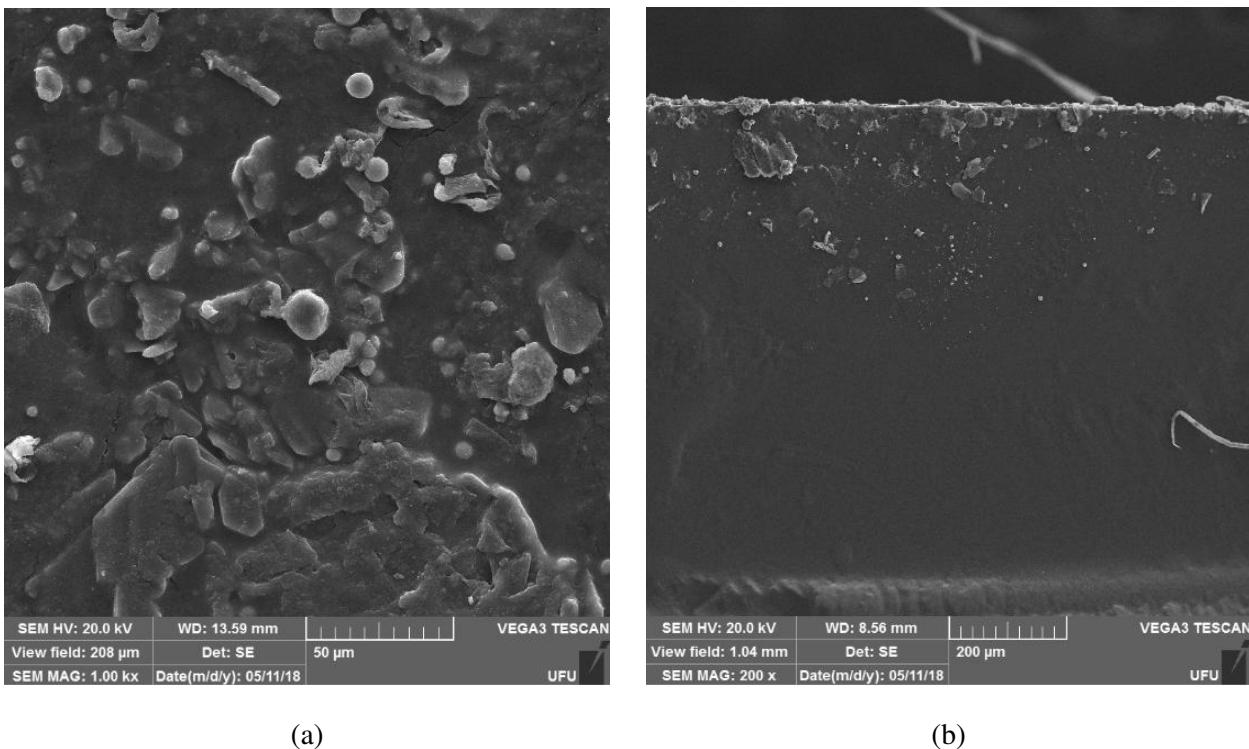
#### 4.1.3 Caracterização do látex

##### 4.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para caracterização da emulsão de látex natural seco em estufa realizaram-se análises por microscopia eletrônica de varredura e ensaios de resistência à tração. A figura 22 apresenta as

micrografias da emulsão de látex natural seca em estufa, tanto da superfície da amostra (figura 22a), quanto de sua seção transversal (figura 22b).

Figura 22– Micrografia da emulsão de látex natural seco em estufa



Fonte: Autor.

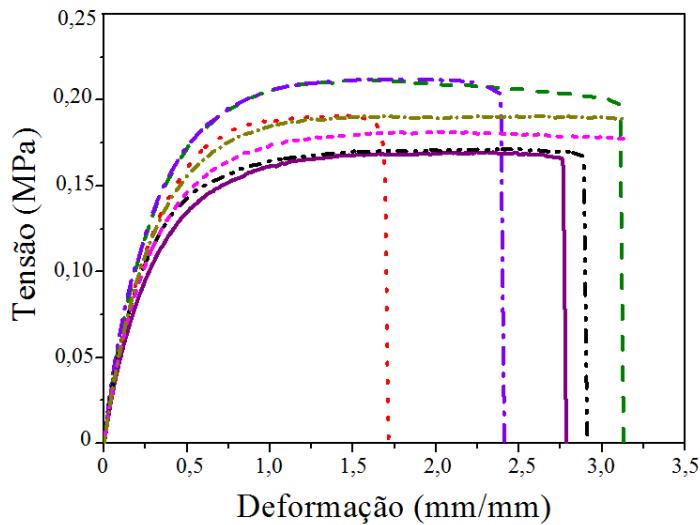
Observando as micrografias obtidas por MEV notou-se que a amostra apresentou uma matriz contínua, lisa e com superfície homogênea ao longo do comprimento (figura 22b).

#### 4.1.3.2 Resistência à tração

A figura 23 apresenta as curvas de tensão versus deformação para os sete corpos de prova da emulsão de látex natural seco em estufa ensaiados à tração.

Pode-se concluir que o látex possui baixa resistência à tração e grande deformabilidade (dúcteis) atingindo deformações acima de 300% e uma deformação média de aproximadamente 287%. Essas características são típicas de um material elastomérico (CALLISTER, 2000). Os corpos de prova de látex apresentaram baixos módulos de elasticidade e tensão de ruptura, com médias de 0,64 MPa e 0,19 MPa, respectivamente.

Figura 23 – Gráfico da tensão versus deformação para os sete exemplares da emulsão de látex natural

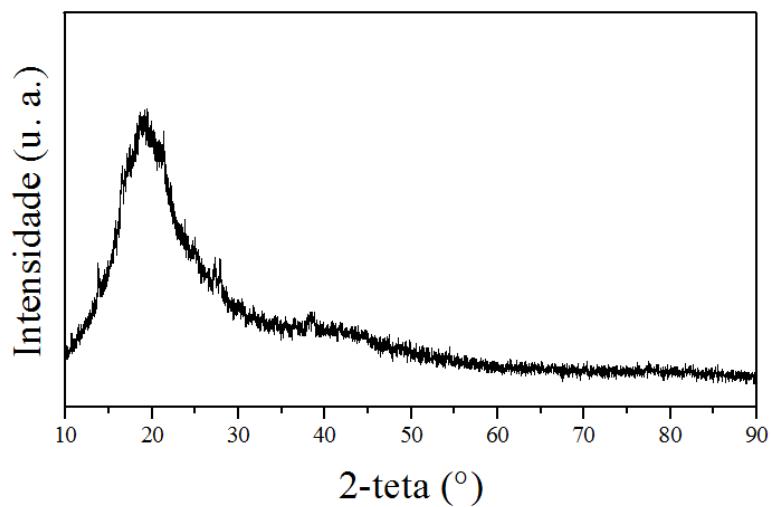


Fonte: Autor.

#### 4.1.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A emulsão de látex natural é um polímero amorfo apresentando um difratograma típico deste tipo de material, ou seja, com um pico alargado centrado em  $2\Theta$  igual a  $19^\circ$ , atribuído às regiões amorfas da amostra (figura 24).

Figura 24 – Difratograma de raios-X da emulsão de látex natural



Fonte: Autor.

#### 4.1.4 Caracterização do metacaulim

##### 4.1.4.1 Análise química e determinação da atividade pozolânica

Assim como o cimento, a caracterização química e a determinação da atividade pozolânica do metacaulim foi realizada pelo próprio fabricante no laboratório LACTEC, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LAME (Laboratório de Materiais e Estruturas) pertencente a Universidade Federal do Paraná (UFPR). Assim, a composição química do metacaulim apresentada na tabela 6 e o índice de Chapelle modificado indicado foram retirados da ficha técnica do material, disponibilizado pelo fabricante.

Ainda, segundo Metacaulim do Brasil (2003), o metacaulim é um material de grande atividade pozolânica por apresentar um consumo de 771,2 mg de CaO/g de amostra, obtido por meio do método de Chapelle Modificado realizado através do procedimento DEC-LQM-PE-041 de autoria de Raverdy et al. (1980). Sendo o limite para considerar um material como de baixa reatividade de 330 mg de CaO/g de amostra de acordo com Raverdy et al. (1980).

Tabela 7– Composição química do metacaulim

ÓXIDOS	(%)
SiO <sub>2</sub>	51,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8
CaO	-
MgO	-
SO <sub>3</sub>	-
Na <sub>2</sub> O	0,08
K <sub>2</sub> O	0,18
Total	97,8
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94,87

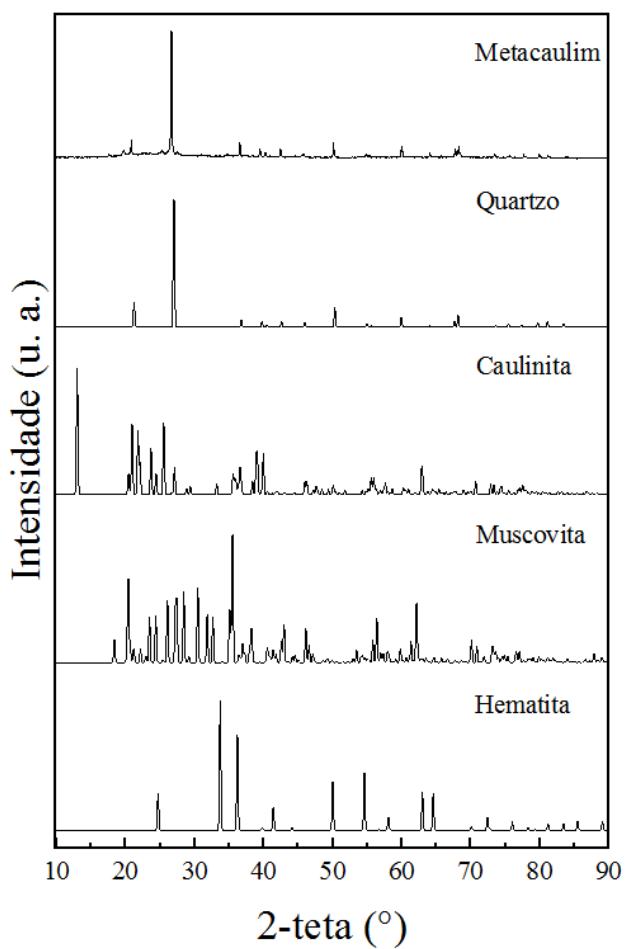
Fonte: METACAULIM DO BRASIL (2003).

##### 4.1.4.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas do metacaulim anidro e de suas principais fases cristalinas seguem representados na figura 25. A partir da análise dos difratogramas apresentados na figura 25 foi possível comprovar a presença dos principais constituintes do metacaulim, como o quartzo (SiO<sub>2</sub>), a caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), a muscovita (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>) e a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O quartzo

apresentou picos em valores de  $2\Theta$  iguais a  $21^\circ$ ,  $25,3^\circ$ ,  $26,6^\circ$ ,  $42,5^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $59,9^\circ$  e  $68,2^\circ$  (ICSD 89281). Já os picos referentes à caulinita foram em  $2\Theta$  de  $21^\circ$ ,  $27,1^\circ$ ,  $36,5^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $45,9^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $54,7^\circ$  e  $67,7^\circ$  (ICSD 80082) e possivelmente indicam que a argila não sofreu calcinação total (MEDINA, 2011; WAN et al., 2017). A muscovita foi identificada em  $2\Theta$  de  $19,6^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $25,5^\circ$ ,  $36,5^\circ$ ,  $42,6^\circ$ ,  $45,9^\circ$ ,  $54,7^\circ$  e  $60,1^\circ$  (ICSD 74608). Por fim, a hematita, responsável pela cor vermelho-alaranjada do material, apresentou picos em  $2\Theta$  iguais a  $36,5^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $54,7^\circ$  (ICSD 15840). Medina (2011), El-Diadamony et al. (2015), Paiva et al. (2016), Wan et al. (2017) reportaram resultados semelhantes em seus estudos.

Figura 25 – Difratograma de raios-X do metacaulim anidro e de suas principais fases cristalinas



Fonte: Autor.

Quimicamente, a muscovita e a caulinita contêm óxidos de silício e alumínio, sendo que o primeiro também é constituído por óxido de potássio, sendo assim, por meio destes, foi possível comprovar a composição química do metacaulim fornecida pelo fabricante.

## 4.2 Planejamento experimental

### 4.2.1 Análise estatística global – efeito das variáveis independentes

Os valores das variáveis de resposta (módulo de elasticidade, módulo de ruptura, tenacidade e absorção de água), para os 18 experimentos que compõem o planejamento experimental, obtidos pelos ensaios de flexão e absorção de água, seguem enumerados na tabela 7.

Tabela 8–Resultados dos experimentos para o planejamento composto adotado

EXP. <sup>1</sup>	DESCODIFICADO			VARIÁVEIS DE RESPOSTA			
	CEL. <sup>2</sup> (% em volume)	LÁT. <sup>3</sup> (% em volume)	MK. <sup>4</sup> (% em massa)	MOE <sup>5</sup> (GPa)	MOR <sup>6</sup> (MPa)	T <sup>7</sup> (KJ/m <sup>2</sup> )	ABS. <sup>8</sup> (%)
1	1,500	0,02	4	21,01	9,11	0,08	10,28
2	1,500	0,02	34	19,69	8,85	0,1	10,76
3	1,500	0,21	4	21,47	7,23	0,07	11,51
4	1,500	0,21	34	19,53	8,78	0,11	13,17
5	8,500	0,02	4	3,82	9,1	1,12	37,38
6	8,500	0,02	34	3,58	7,29	1,03	39,42
7	8,500	0,21	4	5,35	13,26	1,69	33,15
8	8,500	0,21	34	6,49	14,42	1,68	28,58
9	0,050	0,115	19	22,43	6,75	0,04	11,3
10	9,949	0,115	19	1,33	4,54	0,68	66,42
11	5,000	-0,019 (0)	19	9,50	10,29	0,5	21,19
12	5,000	0,249	19	11,89	13,73	0,48	18,13
13	5,000	0,115	-2,21 (0)	12,22	10,91	0,29	16,54
14	5,000	0,115	40	10,20	12,57	0,52	21,81
15 (C)	5,000	0,115	19	10,67	11,42	0,45	18,93
16 (C)	5,000	0,115	19	11,26	12,47	0,47	22,51
17 (C)	5,000	0,115	19	10,68	9,03	0,37	20,57
18 (C)	5,000	0,115	19	10,01	10,93	0,47	24,23

Fonte: Autor.

Notas:

- 1 EXP.: Experimentos;
- 2 CEL.: Celulose;
- 3 LÁT.: Látex;
- 4 MK.: Metacaulim;
- 5 MOE.: Módulo de elasticidade;
- 6 MOR.: Módulo de ruptura;
- 7 T.: Tenacidade; e
- 8 ABS.: Absorção.

#### 4.2.1.1 Módulo de elasticidade

Por regressão múltipla obteve-se a equação (equação 20) que representa a variação do módulo de elasticidade em função das variáveis independentes.

$$\begin{aligned}
 MOE = & \mathbf{10,42263} - \mathbf{7,68976}(X_1) + \mathbf{0,96292}(X_1^2) + \mathbf{0,67596}(X_2) \\
 & + 0,37160(X_2^2) - \mathbf{0,43368}(X_3) + \mathbf{0,62828}(X_3^2) + \mathbf{0,51911}(X_1)(X_2) \\
 & + \mathbf{0,52106}(X_1)(X_3) + 0,09446(X_2)(X_3)
 \end{aligned} \tag{20}$$

Em que,

MOE é o módulo de elasticidade em GPa.

Na equação 20 os termos em negrito representam as variáveis que influenciaram significativamente na resposta. Nesse sentido, as variáveis lineares de porcentagem de celulose ( $X_1$ ), porcentagem de látex ( $X_2$ ) e porcentagem de metacaulim ( $X_3$ ), os termos quadráticos da quantidade de celulose ( $X_1^2$ ) e de metacaulim ( $X_3^2$ ) e as interações entre porcentagem de celulose e látex ( $X_1X_2$ ) e porcentagem de celulose e metacaulim ( $X_1X_3$ ) foram significativas para a resposta módulo de elasticidade.

Ainda, a equação 20 representou significativamente o módulo de elasticidade (MOE), uma vez que apresentou coeficiente de variação ( $R^2$ ) de 0,99431, para um nível de confiança de 90%. Optou-se por utilizar um nível de confiança de 90%, pois houve uma pequena dispersão dos dados a nível de 95%. Assim, pela tabela 9, comprova-se que apenas o termo quadrático

correspondente à porcentagem de látex na mistura ( $X_2^2$ ) e a interação entre a porcentagem de látex e a porcentagem de metacaulim ( $X_2X_3$ ) não foram significativas para a resposta uma vez que apresentaram valores de  $p$  superiores a 0,1. Finalmente, foi possível projetar as superfícies de resposta para o módulo de elasticidade (figura 26).

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta do módulo de elasticidade

	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor de F	Prob. > F	Significância (com intervalo de confiança de 90%)
$X_1$	709,5884	1	709,5884	1353,738	0,000000	Significante
$X_1^2$	7,4178	1	7,4178	14,152	0,005530	Significante
$X_2$	5,4831	1	5,4831	10,461	0,011980	Significante
$X_2^2$	1,1047	1	1,1047	2,107	0,184641	Não significante
$X_3$	2,2570	1	2,2570	4,306	0,071664	Significante
$X_3^2$	3,1579	1	3,1579	6,025	0,039658	Significante
$X_1X_2$	2,1558	1	2,1558	4,113	0,077098	Significante
$X_1X_3$	2,1720	1	2,1720	4,144	0,076189	Significante
$X_2X_3$	0,0714	1	0,0714	0,136	0,721681	Não significante
Total	737,6013	17				

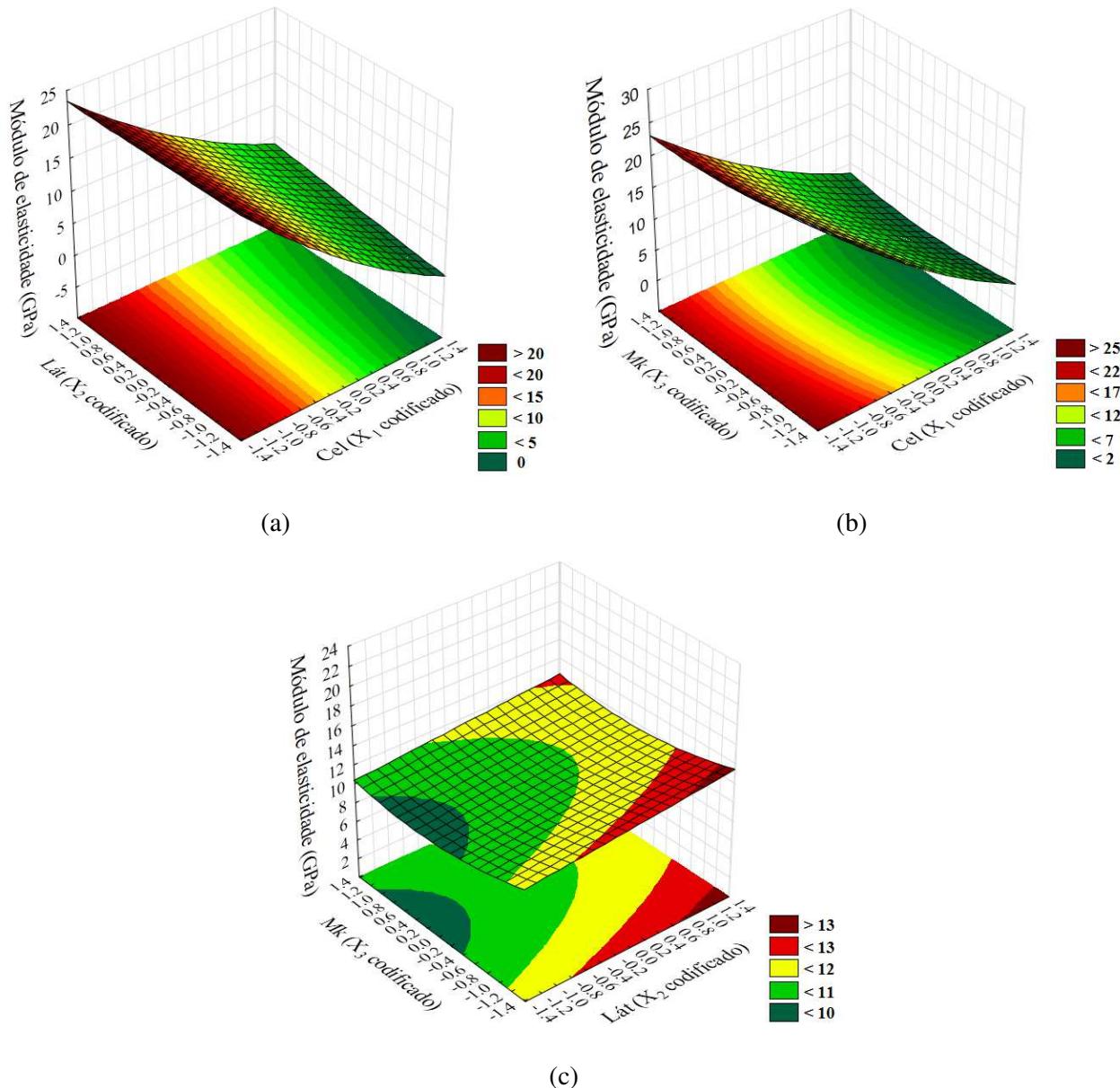
Fonte: Autor.

Observou-se na figura 26a (metacaulim no ponto central -  $X_3 = 0$ ) que os maiores valores de módulo de elasticidade são alcançados quando ocorre decréscimo da porcentagem de celulose. Já em relação à porcentagem de látex, o módulo de elasticidade sofre uma mudança muito pequena, ou seja, há pequenas variações, conforme constatado na equação 20, em que o coeficiente referente a variável independente  $X_2$  (0,67596 para o látex) é muito pequeno quando comparado à variável independente  $X_1$  (- 7,68976 para a celulose).

Foi possível observar a mesma tendência na figura 26b (valor do látex no ponto central –  $X_3 = 0$ ) na qual o módulo de elasticidade também aumenta com o decréscimo da celulose e o metacaulim influencia muito pouco na resposta. Este também possui valor de coeficiente linear muito baixo na equação 22 (-0,43368). Por fim, na figura 26c, cujo valor da celulose encontra-se no ponto central ( $X_1 = 0$ ), percebeu-se que o valor do módulo de elasticidade aumenta conforme a porcentagem de látex aumenta ( $X_2$ ) para um valor de metacaulim ( $X_3$ ) em seu menor valor codificado, referente a alfa (-1,41421). Ainda, para os valores de metacaulim e da celulose no

ponto central,  $X_3 = 0$  e  $X_1 = 0$ , respectivamente, o valor do módulo de elasticidade diminui conforme se diminui o valor do látex.

Figura 26 – Superfície de resposta para o módulo de elasticidade – (a) % de metacaulim (Mk.) no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex (Lát.) no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose (Cel.) no nível central ( $X_1 = 0$ )



Fonte: Autor.

O comportamento quanto à celulose possivelmente pode ser justificado pela elevada porosidade proporcionada pela incorporação da polpa de celulose na matriz e pelo fato da polpa apresentar módulo de elasticidade inferior ao da matriz sem reforço, conforme aborda Zhu et al. (1993) em seu estudo sobre matrizes cimentícias curadas ao ar e reforçadas com polpa *Kraft* de

fibras de banana. Já em relação ao látex e ao metacaulim, há um aumento no módulo de elasticidade para maiores concentrações de látex que possivelmente pode ser atribuído à melhor aderência entre os constituintes com a presença do látex, conforme relatado por Joseph e John. (2017).

#### 4.2.1.2 Módulo de ruptura

A equação que representa a variação do módulo de ruptura em função das variáveis independentes foi obtida por regressão múltipla, resultando na equação 21.

$$\begin{aligned}
 MOR = & \mathbf{10,84278} + 0,58122(X_1) - \mathbf{2,47917}(X_1^2) + \mathbf{1,18374}(X_2) \\
 & + 0,70333(X_2^2) + 0,24897(X_3) + 0,56833(X_3^2) + \mathbf{1,65500}(X_1)(X_2) \\
 & - 0,24250(X_1)(X_3) + 0,59750(X_2)(X_3)
 \end{aligned} \tag{21}$$

Em que,

*MOR* é o módulo de ruptura em MPa.

Os termos em negrito na equação 21 equivalem às variáveis que influem significativamente na resposta. Logo, foi significativo para o módulo de ruptura o termo quadrático da porcentagem de celulose ( $X_1^2$ ), a variável linear da porcentagem de látex ( $X_2$ ) e a interação entre ambos ( $X_1X_2$ ).

Ademais, o coeficiente de variação ( $R^2$ ) da equação 21 foi de 0,84556, isto é, a equação representou significativamente o módulo de ruptura para um nível de confiança de 90%. Logo, pela tabela 10, comprova-se que apenas o termo quadrático correspondente à porcentagem de celulose na mistura ( $X_1^2$ ), o termo linear corresponde a quantidade de látex na mistura ( $X_2$ ) e a interação entre a porcentagem de celulose e a porcentagem de látex ( $X_1X_2$ ) foram significativas para a resposta uma vez que apresentaram valores de *p* inferiores a 0,1. Por conseguinte, foi possível construir as superfícies de resposta para o módulo de ruptura, que são apresentadas na figura 27.

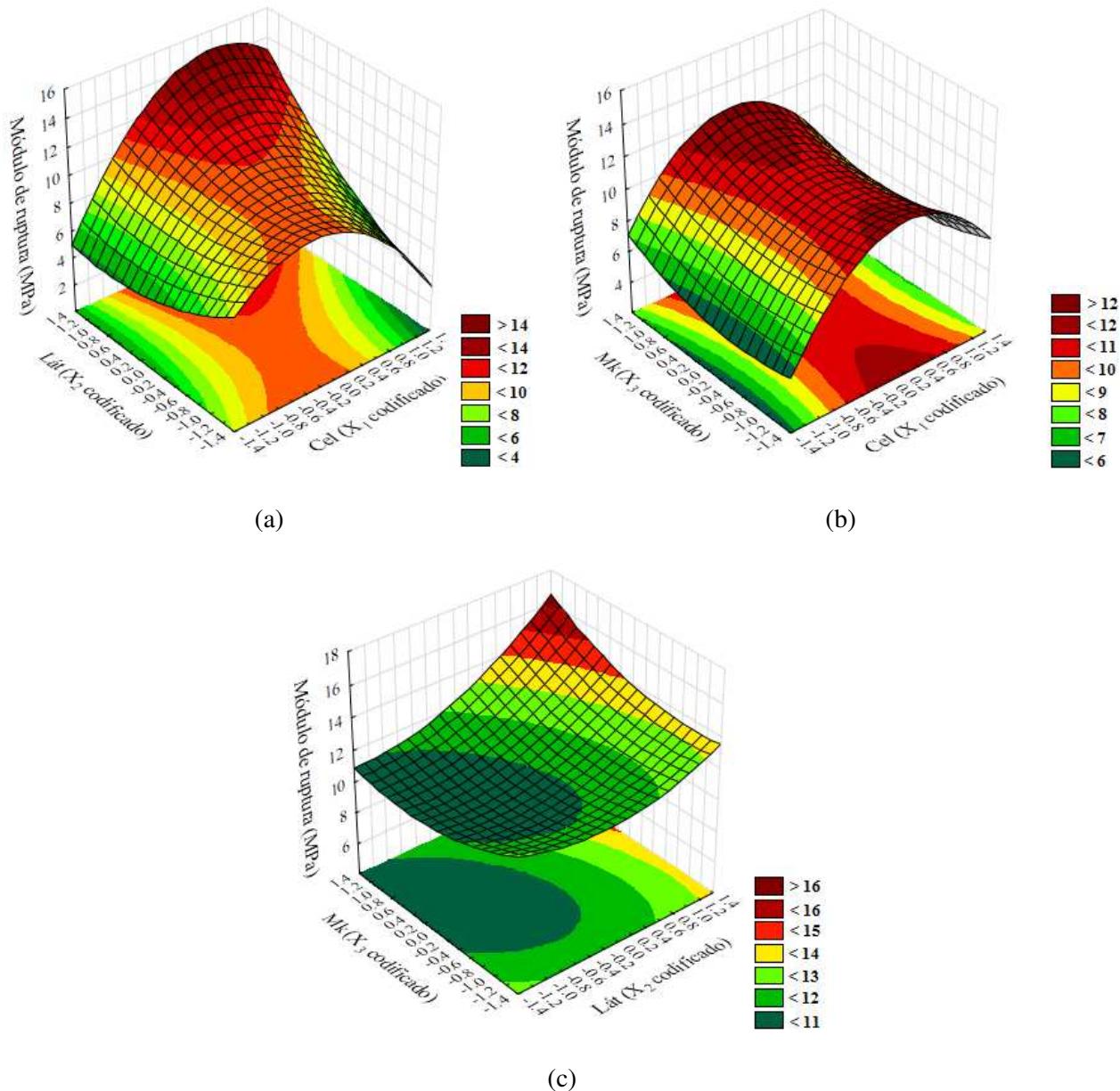
Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta do módulo de ruptura

	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Média dos quadrados</b>	<b>Valor de F</b>	<b>Prob. &gt; F</b>	<b>Significância (com intervalo de confiança de 90%)</b>
X <sub>1</sub>	4,0537	1	4,05374	1,73119	0,224712	Não Significante
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	49,1701	1	49,17014	20,99857	0,001796	Significante
X <sub>2</sub>	16,8149	1	16,81492	7,18097	0,027938	Significante
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	3,9574	1	3,95742	1,69005	0,229797	Não Significante
X <sub>3</sub>	0,7438	1	0,74381	0,31765	0,588468	Não Significante
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	2,5840	1	2,58402	1,10353	0,324187	Não Significante
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	21,9122	1	21,91220	9,35781	0,015605	Significante
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0,4704	1	0,47045	0,20091	0,665878	Não Significante
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2,8561	1	2,85605	1,21970	0,301526	Não significante
Total	121,2955	17				

Fonte: Autor

Analizando a influência das variáveis independentes X<sub>1</sub> (celulose), X<sub>2</sub> (látex) e X<sub>3</sub> (metacaulim), de acordo com as figuras 27a e 27b, valores do metacaulim (x<sub>3</sub> = 0) e do látex (x<sub>2</sub> = 0) no ponto central, respectivamente, verificou-se que há um valor máximo para o módulo de ruptura quando a quantidade de celulose encontra-se próximo ao valor codificado de 0,5 de acordo com a tabela 3 (aproximadamente 6,75% de celulose na mistura). O aumento no módulo de ruptura para valores intermediários de celulose possivelmente comprova que, para aproximadamente 6,75% de celulose no compósito, há uma redução da fissuração e um aumento da capacidade resistente devido à boa dispersão e aderência das fibras à matriz. Possivelmente, para quantidades inferiores, há redução no módulo de ruptura pela quantidade insuficiente de fibras e, para quantidades superiores, devido ao prejuízo à mistura e dispersão causados pela grande quantidade de fibra. Essa mesma tendência foi observada nos estudos realizados por Anjos, Ghavami e Barbosa (2003) em compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu, nos quais houve um aumento da resistência à flexão até um teor ótimo de polpa de aproximadamente 8%, com posterior queda desta propriedade.

Figura 27 – Superfície de resposta do módulo de ruptura – (a) % de metacaúlim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose no nível central ( $X_1 = 0$ )



Fonte: Autor.

Ainda, pode-se inferir a partir das figuras 27a (valor do metacaúlim e de celulose no ponto central –  $X_3 = 0$ ) e 27c (valor da celulose no ponto central –  $X_1 = 0$ ) que há um aumento no módulo de ruptura para maiores quantidades de látex na mistura. Silva et al. (2017) também observaram um aumento na capacidade resistente em compósitos reforçados com fibras de coco tratadas pela combinação de emulsão de látex natural com materiais pozolânicos (sílica ativa e metacaúlim). Atribuíram este fato à maior quantidade de pozolana aderida à superfície das fibras que pode ter provocado um efeito pozolânico local na interface fibra-matriz. Esta reação consome

portlandita e produz silicatos e aluminatos de cálcio hidratados que, além de diminuir o pH local, aumentam a resistência e coesão da mistura. O mesmo, possivelmente, pode ter ocorrido nos compósitos aqui estudados. Por fim, com base nas figuras 27b (valor do látex no ponto central –  $X_2 = 0$ ) e 27c valor da celulose no ponto central –  $X_1 = 0$ ), verificou-se que a quantidade de metacaulim não interfere significativamente no módulo de ruptura dentro das faixas estudadas.

#### 4.2.1.3 Tenacidade

A equação 22 representa a equação que descreve a variação da tenacidade em função das variáveis independentes, obtida através de regressão múltipla.

$$T = \mathbf{0,367222 + 0,505425(X_1) + 0,069167(X_1^2) + 0,099310(X_2)} \\ + 0,134167(X_2^2) + 0,023772(X_3) + 0,091667(X_3^2) + 0,152500(X_1)(X_2) \\ - 0,0200000(X_1)(X_3) + 0,012500(X_2)(X_3) \quad (22)$$

Em que,

$T$  é a tenacidade em  $\text{kJ/m}^2$ .

Na equação 22, os termos em negrito evidenciam as variáveis que influenciaram significativamente na resposta. Portanto, apenas a variável linear da porcentagem de celulose ( $X_1$ ) foi significativa para a tenacidade.

Além disso, a equação 22 representou significativamente a tenacidade para um nível de confiança de 90%, pois houve dispersão dos dados, uma vez que os compósitos podem apresentar diferenças quanto aos valores obtidos ( $R^2 = 0,82818$ ). Pela tabela 11, comprovou-se que apenas o termo linear correspondente à porcentagem de celulose na mistura ( $X_1$ ) foi significativa para a resposta uma vez que apresentou valor de  $p$  inferior a 0,1. Deste modo, construíram-se as superfícies de resposta para a tenacidade (figura 28).

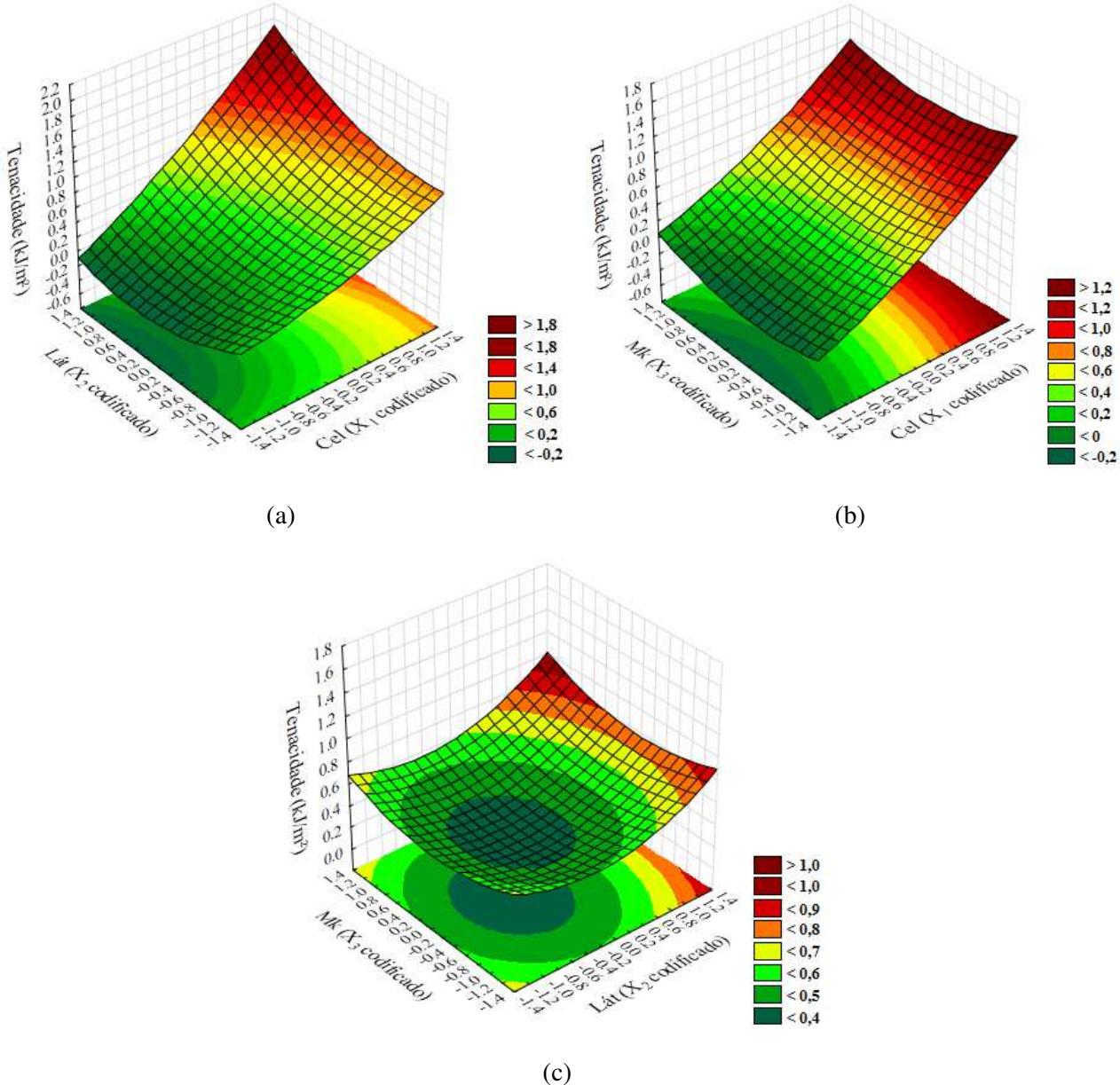
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta da tenacidade

	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Média dos quadrados</b>	<b>Valor de F</b>	<b>Prob. &gt; F</b>	<b>Significância (com intervalo de confiança de 90%)</b>
X <sub>1</sub>	3,065450	1	3,065450	32,55716	0,000451	Significante
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,038272	1	0,038272	0,40648	0,541576	Não Significante
X <sub>2</sub>	0,118349	1	0,118349	1,25695	0,294753	Não Significante
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,144006	1	0,144006	1,52944	0,251269	Não Significante
X <sub>3</sub>	0,006782	1	0,006782	0,07202	0,795202	Não Significante
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0,067222	1	0,067222	0,71395	0,422686	Não Significante
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,186050	1	0,186050	1,97598	0,197442	Não Significante
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0,003200	1	0,003200	0,03399	0,858324	Não Significante
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,001250	1	0,001250	0,01328	0,911110	Não significante
Total	4,383828	17				

Fonte: Autor

Assim, com base nas figuras 28a (valor de metacaulim no ponto central – X<sub>3</sub> = 0) e 28b (valor do látex no ponto central – X<sub>2</sub> = 0), verificou-se que os maiores valores de tenacidade são alcançados quando a porcentagem de celulose na mistura aumentava, independente das concentrações de látex e de metacaulim. Isso pode ser explicado pelo maior controle da propagação de fissuras. As fibras nos compósitos cimentícios são responsáveis pela maior absorção de energia na condição pós-fissuração. Ainda, as fibras dividem a força recebida e a transferem para outras partes do compósito, aumentando sua capacidade de deformação. Tonoli (2009) em seu trabalho também observou um aumento da tenacidade dos compósitos de cimento CPV – ARI e calcário moído, reforçados com polpa *Kraft* de eucalipto quando comparou as propriedades mecânicas de compósitos reforçados com polpa de eucalipto e de pinus. De acordo com o autor, esse comportamento foi justificado pelo menor comprimento da fibra de eucalipto que proporcionou uma adequada distribuição na matriz. Por fim, pelas figuras 28a (valor de metacaulim no ponto central – X<sub>3</sub> = 0) e 28b (valor do látex no ponto central – X<sub>2</sub> = 0) e 28c (valor da celulose no ponto central – X<sub>1</sub> = 0) notou-se uma variação não significativa da tenacidade em relação à porcentagem de látex e de metacaulim na mistura, apresentando menores valores para a resposta quando encontram-se em seus pontos centrais (X<sub>2</sub> = 0 e X<sub>3</sub> = 0).

Figura 28 – Superfície de resposta para a tenacidade – (a) % de metacaulim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose no nível central ( $X_1 = 0$ )



Fonte: Autor.

#### 4.2.1.4 Absorção de água

A equação obtida por regressão múltipla para representar a variação da absorção de água em função das variáveis independentes segue descrita pela equação 23.

$$A = 22,67917 + 14,23012(X_1) + 6,97125(X_1^2) - 1,31312(X_2) - 2,62875(X_2^2) \quad (23)$$

$$+ 0,58858(X_3) - 2,87125(X_3^2) - 2,33875(X_1)(X_2) - 0,58375(X_1)(X_3) \\ - 0,67875(X_2)(X_3)$$

Em que,

A é a absorção de água em %.

Os termos em negrito na equação 23 representam as variáveis que influenciam significativamente na resposta. Logo, a variável linear da porcentagem de celulose ( $X_1$ ) e seu termo quadrático ( $X_1^2$ ) foram significativos para absorção de água.

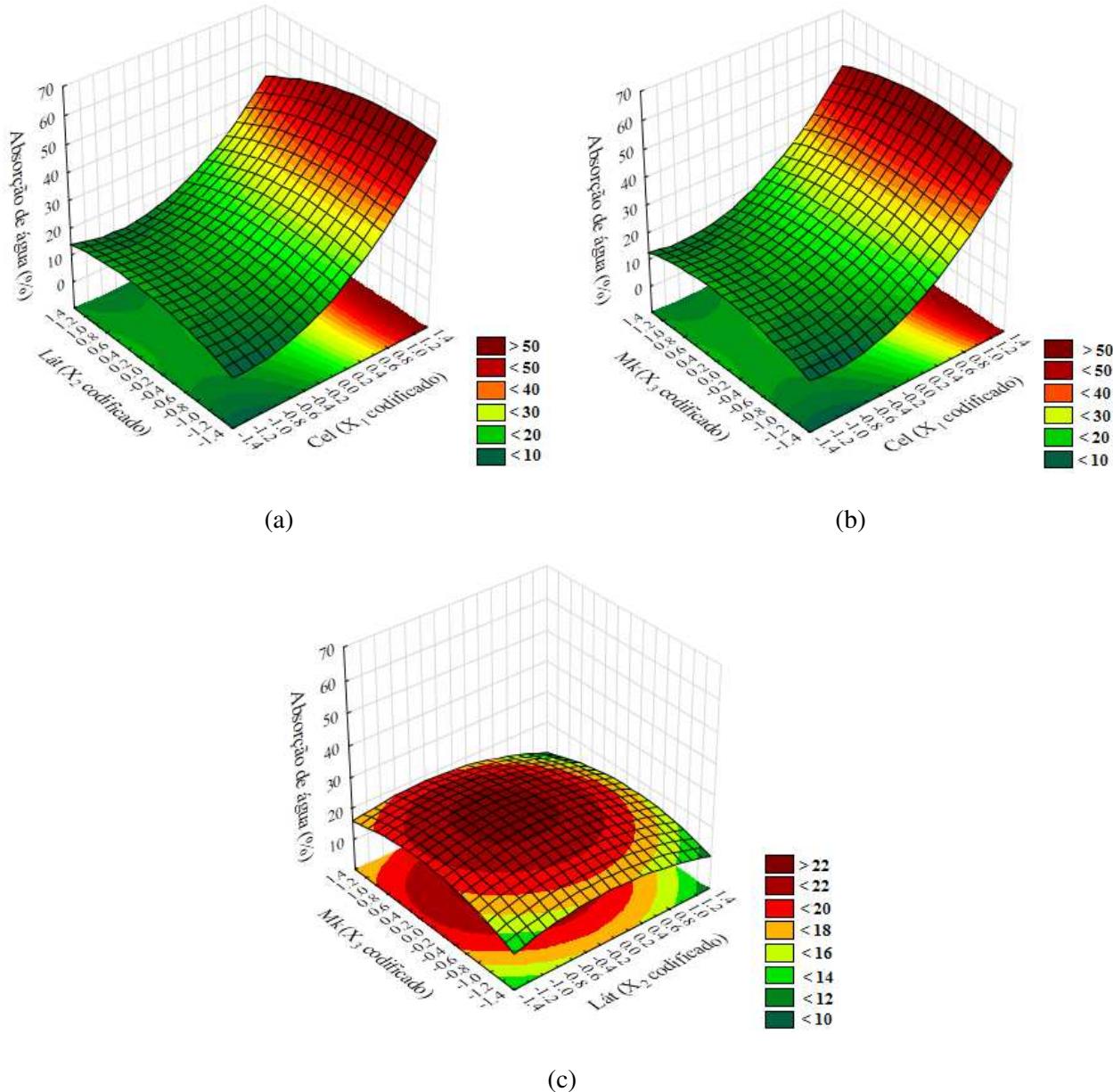
Esta equação 23 representou significativamente a resposta da absorção de água (A), com um coeficiente de variação ( $R^2$ ) de 0,92498, para um nível de confiança de 90%. Optou-se por utilizar um nível de confiança de 90%, pois houve maior dispersão dos dados a 95%. A partir da tabela 12, foi possível comprovar que apenas o termo linear correspondente à porcentagem de celulose na mistura ( $X_1$ ) e seu termo quadrático ( $X_1^2$ ) foram significativos para a resposta uma vez que apresentaram valores de p inferiores a 0,1. Assim, foi possível plotar as superfícies de resposta para absorção de água, de acordo com a figura 29.

Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta da absorção de água

	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor de F	Prob. > F	Significância (com intervalo de confiança de 90%)
$X_1$	2429,956	1	2429,956	79,49557	0,000020	Significante
$X_1^2$	388,787	1	388,787	12,71908	0,007332	Significante
$X_2$	20,692	1	20,692	0,67692	0,434486	Não Significante
$X_2^2$	55,283	1	55,283	1,80856	0,215560	Não Significante
$X_3$	4,157	1	4,157	0,13600	0,721862	Não Significante
$X_3^2$	65,953	1	65,953	2,15763	0,180055	Não Significante
$X_1X_2$	43,758	1	43,758	1,43154	0,265767	Não Significante
$X_1X_3$	2,726	1	2,726	0,08918	0,772827	Não Significante
$X_2X_3$	3,686	1	3,686	0,12057	0,737371	Não significante
Total	3259,534	17				

Fonte: Autor

Figura 29 – Superfície de resposta da absorção de água – (a) % de metacaulim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de látex no nível central ( $X_2 = 0$ ); (c) % de celulose no nível central ( $X_1 = 0$ )



Fonte: Autor.

Pode-se concluir que os menores valores de absorção de água são atingidos para menores concentrações de celulose na mistura, com um valor mínimo de absorção de aproximadamente 10%. Este valor foi atingido para uma porcentagem de celulose de 1,5% (valor codificado de celulose de -1,0). Ainda, à medida que se aumentou a concentração de celulose, independente da porcentagem de látex (figura 29a com valor do metacaulim no ponto central –  $X_3 = 0$ ) ou de metacaulim (figura 29b com valor do látex no ponto central –  $X_2 = 0$ ), houve um aumento gradativo da absorção de água, com valores máximos próximos a 60%. Este fato pode ser

explicado pelo caráter hidrofílico da celulose, resultante da presença de grupos hidroxilas em sua estrutura que, em contato com a umidade, absorve grandes quantidades de água. A mesma tendência foi observada por Anjos, Ghavami e Barbosa (2003) em seu estudo sobre matrizes cimentícias reforçadas com polpa de bambu. Ademais, a pequena quantidade de látex adotada possivelmente não foi suficiente para diminuir o transporte dos íons no meio aquoso. Este mecanismo foi observado por Silva et al. (2017) no tratamento de 17 fibras de coco igualmente dispostas em matriz cimentícia (cimento CPV) e tratadas com diferentes combinações de metacaulim, sílica, látex (com concentração de 1%) e água deionizada. Por fim, pelas figuras 29a (valor de metacaulim no ponto central –  $X_3 = 0$ ) e 29b (valor do látex no ponto central –  $X_2 = 0$ ) e 29c (valor da celulose no ponto central –  $X_1 = 0$ ) observou-se uma pequena variação da absorção de água em relação à porcentagem de látex e de metacaulim na mistura, apresentando menores valores para a resposta quando estas variáveis encontram-se em seus pontos centrais ( $X_2 = 0$  e  $X_3 = 0$ ) e a celulose encontra-se em seu valor codificado de -1,0 (aproximadamente 1,5% de celulose na mistura conforme tabela 3).

#### *4.2.2 Análise canônica das variáveis de resposta*

Analisaram-se as superfícies de resposta e fez-se a otimização da quantidade dos reagentes por meio da análise canônica dos resultados. Para tanto, utilizou-se o *software* MAPLE® 17 para implementação do algoritmo que define os pontos estacionários e as raízes características.

Assim, iniciou-se o processo pelo cálculo das raízes características para o modelo ajustado de segunda ordem e pela determinação da resposta estimada no ponto estacionário, transformando a forma quadrática em canônica conforme equação 8 apresentada anteriormente.

##### *4.2.2.1 Otimização e análise canônica para o módulo de elasticidade – MAPLE ®17*

A partir da equação 22 apresentada no item 4.2.1.1 foi possível determinar as condições ótimas para o módulo de elasticidade utilizando a análise canônica. Para tanto, utilizou o *software* Maple®17 na determinação do ponto estacionário (equação 24).

$$x_0 = -\frac{1}{2} \underline{B}^{-1} \underline{b} \quad (24)$$

Assim, efetuando-se os cálculos para o módulo de elasticidade, obteve-se o seguinte ponto estacionário:

$$x_0 = \begin{bmatrix} 5,707 \\ -4,684 \\ -1,669 \end{bmatrix}$$

De acordo com os resultados obtidos para o ponto estacionário, observou-se que nenhum dos valores encontrados para  $X_1$  (% de celulose),  $X_2$  (% de látex) e  $X_3$  (% de metacaulim) encontraram-se dentro da região experimental, excedendo os limites de  $+\alpha$  (+1,41421) e  $-\alpha$  (-1,41421). Ainda, as variáveis  $X_2$  e  $X_3$  são fisicamente impossíveis de serem aplicadas com os valores de -4,684 e -1,669, respectivamente, uma vez que as quantidades de látex e de metacaulim na mistura seriam negativas (valores descodificados de -0,330% e -6,035%, respectivamente). Assim, não foi possível determinar um ponto ótimo para o módulo de elasticidade dentro das faixas estudadas, já que os valores das variáveis encontraram-se fora da região experimental. Assim, para o módulo de elasticidade, a otimização deve ser realizada pela análise das superfícies ajustadas.

O ponto estacionário ( $x_0$ ) pode representar na superfície ajustada um ponto de mínimo global, máximo global ou de sela (*saddle point*). Para descobrir sua natureza, a superfície de resposta ajustada foi transladada da origem para o ponto estacionário. Assim, por meio da transformação ortogonal descrita no item 3.3.1 (equação 13), foi possível determinar as raízes características do modelo ajustado e a resposta aproximada no ponto estacionário, que são:

$$\underline{\lambda} = [0,266; 0,514; 1,183]$$

$$\hat{y}_0 = -12,741$$

De acordo com a natureza das respostas das raízes da equação,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ , todas positivas, tem-se um ponto de mínimo. Logo, a forma canônica da superfície ajustada para cálculo do módulo de elasticidade segue expressa pela equação 25.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2$$

$$\hat{y} = -12,741 + 0,266w_1^2 + 0,514w_2^2 + 1,183w_3^2 \quad (25)$$

#### 4.2.2.2 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para o módulo de elasticidade

Para o módulo de elasticidade, a superfície ajustada na forma canônica foi expressa pela equação 25 (item 4.2.2.1). A porcentagem de celulose, de látex e de metacaulim apresentaram as seguintes restrições, respectivamente:  $X_1 \geq -1,429$ ,  $X_2 \geq -1,211$  e  $X_3 \geq -1,267$  (pois,  $X_1 < -1,429$ ,  $X_2 < -1,211$  e  $X_3 < -1,267$  resultam em valores fisicamente impossíveis, ou seja, porcentagens de celulose, látex e metacaulim negativas, de acordo com as equações de codificação 2, 3 e 4 apresentadas no item 3.3 deste trabalho). Desta maneira, obtiveram-se condições em  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  que dão valor zero para  $w_2$  e  $w_3$  variando os valores para  $w_1$ . Ou seja, pela análise da superfície ajustada na forma canônica para o módulo de elasticidade, observou-se que a resposta aumenta nas três direções pois  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são positivos. Uma vez que as raízes da equação resultaram em um ponto de mínimo ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são positivos) e, como deseja-se um valor máximo para o módulo de elasticidade, optou-se por variar o valor de  $w_1$  devido sua menor interferência na resposta ( $\lambda_1 = 0,266$ ).

Esta análise foi possível relacionando as variáveis canônicas com as três variáveis independentes ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ), de acordo com a equação 26.

$$w = M'(X - X_0) \quad (26)$$

Desenvolvendo a equação 26, têm-se as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,3986927735x_1 - 6,779241239 - 0,9013704180x_2 - 0,1690427221x_3 \\ -0,3338103278x_1 + 1,916476925 - 0,3143157791x_2 + 0,888693567x_3 \\ 0,8541748869x_1 - 2,768164885 + 0,2978874965x_2 + 0,4262021841x_3 \end{bmatrix}$$

Os valores que foram obtidos por meio da variação do  $w_1$  e a aplicação das condições para  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ , seguem listados na tabela 13.

Tabela 13 – Valores de  $w_1$  para o módulo de elasticidade de acordo com os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  codificados

$w_1$	<b>-19</b>	<b>-17</b>	<b>-15</b>	<b>-11</b>	<b>-9</b>	<b>-5</b>	<b>-3</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
$x_1$	-1,868	-1,071	-0,273	1,321	2,119	3,714	4,511	5,707	6,106	6,504
$x_2$	12,442	10,640	8,837	5,231	3,429	-0,177	-1,980	-4,684	-5,585	-6,486
$x_3$	1,542	1,204	0,866	0,190	-0,148	-0,824	-1,162	-1,669	-1,838	-2,007

Fonte: Autor.

De acordo com a tabela 8, observou-se que, para  $w_1 < -17$ , os valores de  $X_1$  são fisicamente impossíveis, conforme as restrições impostas pela equação de codificação ( $x_1 \geq -1,429$ ), resultando em quantidades de celulose negativas. Portanto, a condição mais adequada, ou seja, que otimiza o módulo de elasticidade com  $w_1 = -17$ , foi:  $X_1 = -1,071$  (dentro da faixa estudada),  $X_2 = 10,64$  (fora da faixa estudada) e  $X_3 = 1,204$  (dentro da faixa estudada).

Tabela 14 – Valores de  $w_1$  para o módulo de elasticidade acordo com os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  descodificados

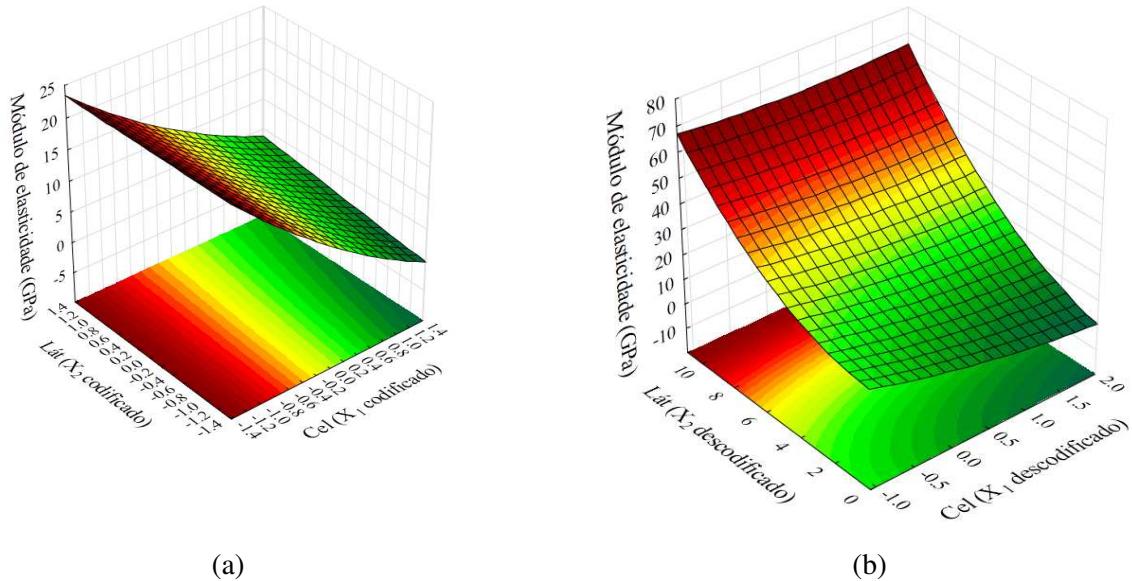
$w_1$	<b>-19</b>	<b>-17</b>	<b>-15</b>	<b>-11</b>	<b>-9</b>	<b>-5</b>	<b>-3</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>Cel (%)</b>	-1,538	1,252	4,045	9,624	12,417	17,999	20,789	24,975	26,371	27,764
<b>Lát (%)</b>	1,297	1,126	0,955	0,612	0,441	0,098	-0,073	-0,330	-0,416	-0,501
<b>Mk (%)</b>	42,130	37,060	31,990	21,850	16,780	6,640	1,570	-6,035	-8,570	-11,105
<b>MOE (GPa)</b>	83,154	64,035	47,029	19,401	8,777	-6,101	-10,351	-12,741	-12,476	-11,679

Fonte: Autor.

Assim, a condição otimizada na qual  $w_1 = -17$ , resultou em uma porcentagem de celulose de 1,252% (dentro da faixa estudada), de látex de 1,126% (fora da faixa estudada) e de metacaulim de 37,060% (dentro da faixa estudada), atingindo um módulo de elasticidade de aproximadamente 64,032 GPa, conforme tabela 14.

Comparando-se os valores encontrados para o módulo de elasticidade analisando as superfícies de resposta e a otimização, observou-se que o máximo valor encontrado para o módulo de elasticidade, dentro dos intervalos de constituintes estudados, foi de aproximadamente 25 GPa (figura 30a) e otimizando essa resposta e optando por trabalhar com as variáveis próximas ao limite estudado, observou um módulo de elasticidade de cerca de 64 GPa conforme apresentado na figura 30b. Com o objetivo de comprovar o resultado observado na otimização, quatro corpos de prova com as quantidades otimizadas foram moldados e novos ensaios foram realizados após o tempo de cura de 28 dias.

Figura 30 – Superfície de resposta do módulo de elasticidade – (a) % análise da superfície ajustada; (b) após o processo de otimização



Fonte: Autor.

#### 4.2.2.3 Otimização e análise canônica para o módulo de ruptura – MAPLE ® 17

O software Maple 17 foi utilizado na determinação das condições ótimas para o módulo de ruptura. Assim, a partir dos dados extraídos da equação 21 apresentada no item 4.2.1.2 e utilizando a equação 24 expressa no item 4.2.2.1, foi possível determinar o ponto estacionário  $x_0$ .

$$x_0 = \begin{bmatrix} -0,137 \\ -0,740 \\ 0,141 \end{bmatrix}$$

Conforme os resultados obtidos para o ponto estacionário, constatou-se que os valores encontrados para  $X_1$  (% de celulose),  $X_2$  (% de látex) e  $X_3$  (% de metacaulim) encontraram-se dentro da região experimental. Ou seja, não excederam os valores de  $+\alpha$  (+1,41421) e  $-\alpha$  (-1,41421). Nesse sentido, os valores das variáveis  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são fisicamente possíveis de serem aplicados na mistura, já que resultam em porcentagens positivas de celulose, látex e metacaulim. Assim, foi possível encontrar um ponto ótimo para o módulo de ruptura, dentro das faixas estudadas, uma vez que as variáveis encontram-se dentro da região experimental.

A superfície de resposta ajustada foi transladada da origem para o ponto estacionário com objetivo de descobrir a natureza deste (ponto de mínimo global, máximo global ou de sela). Logo,

pela transformação ortogonal desenvolvida no item 3.3.1 (equação 13) foi possível calcular as raízes características do modelo ajustado e a resposta aproximada no ponto estacionário, conforme segue, respectivamente:

$$\underline{\lambda} = [-2,692; 0,435; 1,050]$$

$$\hat{y}_0 = 10,382$$

Conforme os valores resultantes para as raízes da equação  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ , o ponto estacionário é um ponto de sela da superfície ajustada, uma vez que as mesmas apresentaram sinais contrários. Assim, a equação 27 representa a superfície ajustada para o cálculo do módulo de ruptura.

$$\begin{aligned}\hat{y} &= \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \cdots + \lambda_k w_k^2 \\ &= 10,382 - 2,692 w_1^2 + 0,435 w_2^2 + 1,050 w_3^2\end{aligned}\tag{27}$$

#### 4.2.2.4 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para o módulo de ruptura

Para o módulo de ruptura a superfície ajustada na forma canônica foi indicada pela equação 27 do item anterior (item 4.2.2.3). Conforme a equação de codificação de cada variável (equações 2, 3 e 4 do item 3.3), aplicaram-se as seguintes restrições para porcentagem de celulose, látex e metacaulim, respectivamente:  $X_1 \geq -1,429$ ,  $X_2 \geq -1,211$  e  $X_3 \geq -1,267$  (pois,  $X_1 < -1,429$ ,  $X_2 < -1,211$  e  $X_3 < -1,267$  resultam em valores fisicamente impossíveis, ou seja, quantidades negativas dos reagentes, já que -1,429, -1,211 e -1,267 representam em valores de zero na escala real). Fazendo o estudo da superfície ajustada na forma canônica para o módulo de ruptura, concluiu-se que a resposta aumenta na direção  $w_2$  e  $w_3$  e diminui na direção de  $w_1$ . Ainda, como o objetivo da análise é aumentar o valor do módulo de ruptura, optou-se por variar os valores de  $w_3$  já que este apresenta maior influência na resposta do que  $w_2$  por possuir maior coeficiente ( $\lambda_3 = 1,050$  e  $\lambda_2 = 0,435$ ). Além disso, optou-se também por encontrar valores que resultem em zero para  $w_1$  (raiz negativa) e  $w_2$ .

As variáveis canônicas foram relacionadas com as três variáveis independentes ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ), de acordo com a equação 26, apresentada no item 4.2.2.2. Desenvolvendo esta equação, têm-se as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,9687387771x_1 - 0,054230426 - 0,2411792559x_2 + 0,0581183872x_3 \\ 0,1664569196x_1 + 0,4851524099 + 0,4582019036x_2 - 0,873122619x_3 \\ 0,1839491083x_1 + 0,590370758 + 0,8555019467x_2 + 0,4840239079x_3 \end{bmatrix}$$

Os valores possíveis que foram obtidos por meio da variação do  $w_3$  e a aplicação das condições para  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ , seguem listados na tabela 15.

Tabela 15 – Valores de  $w_3$  para o módulo de ruptura de acordo com os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  codificados

$w_3$	-2	-1	0	1	2	4	4,5	8	10	11
$x_1$	-0,505	-0,321	-0,137	0,047	0,231	0,599	0,691	1,335	1,703	1,887
$x_2$	-2,451	-1,596	-0,740	0,115	0,971	2,682	3,109	6,104	7,815	8,670
$x_3$	-0,827	-0,343	0,141	0,625	1,109	2,077	2,319	4,013	4,981	5,465

Fonte: Autor.

Observando os valores listados na tabela 15, para valores de  $w_3 \leq -1,0$ , os valores para  $X_2$  são fisicamente impossíveis, resultando em quantidades negativas de látex conforme as restrições impostas pelas equações de codificação ( $X_2 \geq -1,211$ ). Assim, a condição mais adequada, de acordo com as características aceitáveis para os compósitos, que otimiza o módulo de ruptura, é  $w_3 = 4,0$ , onde:  $X_1 = 0,599$ ,  $X_2 = 2,682$  e  $X_3 = 2,077$  (apenas  $X_1$  está dentro da faixa estudada).

Tabela 16 – Valores de  $w_3$  para o módulo de ruptura de acordo com os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  descodificados

$w_3$	-2	-1	0	1	2	4	4,5	8	10	11
Cel (%)	3,233	3,877	4,521	5,165	5,809	7,097	7,419	9,673	10,961	11,605
Lát (%)	-0,118	-0,037	0,045	0,126	0,207	0,370	0,410	0,695	0,857	0,939
Mk (%)	6,594	13,855	21,115	28,375	35,635	50,155	53,785	79,195	93,715	100,975
MOR (MPa)	14,583	11,433	10,382	11,433	14,586	27,190	31,648	77,606	115,417	137,464

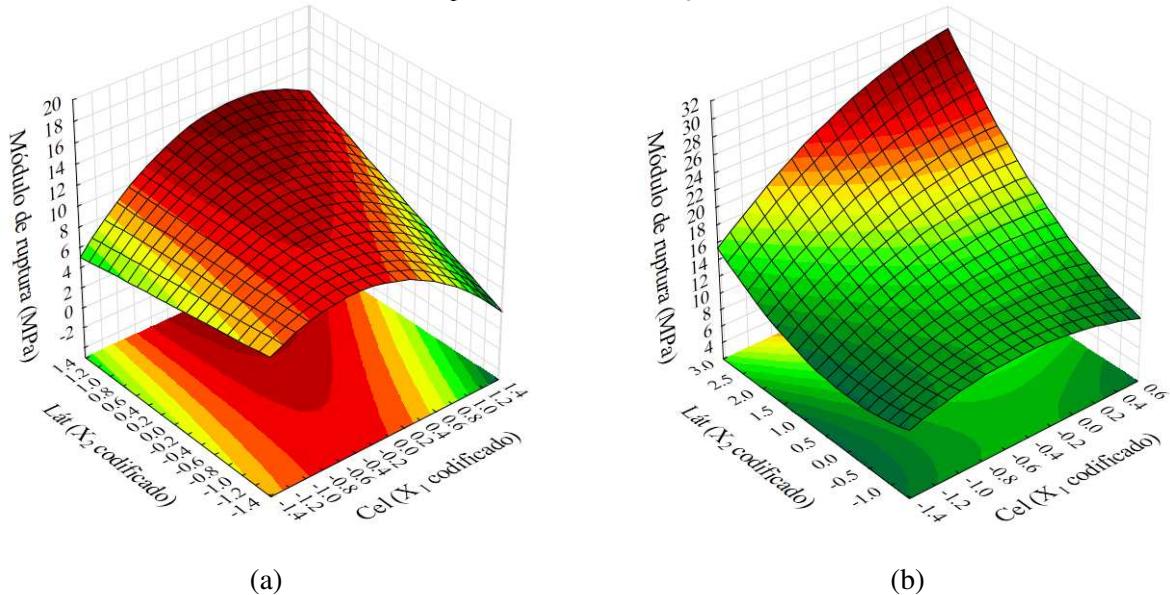
Fonte: Autor.

Conforme a tabela 16, para a condição otimizada em que  $w_3 = 4,0$ , a porcentagem de celulose é de 7,097% (dentro da faixa estudada), de látex é de 0,370% (fora da faixa estudada) e de metacaulim é de 50,155% (fora da faixa estudada), resultando em um módulo de ruptura de 27,190 MPa. Ainda, a tabela 16 apresenta resultados de otimização maiores para o módulo de ruptura, porém para uma quantidade muito grande de metacaulim em relação à quantidade de cimento. Por exemplo, para  $w_3 = 8,0$ , é necessário adicionar na mistura 79,195% de metacaulim e 20,805% de cimento para atingir um módulo de ruptura de 77,606 MPa. Essa quantidade de

cimento gera produtos de hidratação insuficientes (hidróxido de cálcio) para serem consumidos pelo metacaulim.

Em suma, pelo estudo das superfícies de resposta, o máximo valor para o módulo de ruptura, dentro das faixas estudadas para os constituintes, é de aproximadamente 14 MPa conforme ilustrado pela figura 31a (valor do metacaulim no ponto central –  $X_3 = 0$ ). Por meio da otimização, foi possível encontrar um módulo de ruptura de 27,190 MPa (figura 31b - valor do metacaulim no ponto ótimo –  $X_3 = 2,077$ ), admitindo uma variável dentro da faixa estudada ( $x_1 = 0,599$ ). Por fim, moldaram-se corpos de prova com as quantidades otimizadas (celulose = 7,097%, látex = 0,370% e metacaulim = 50,155%) de reagentes com o objetivo de comprovar os resultados observados no processo de otimização.

Figura 31 – Superfície de resposta do módulo de ruptura – (a) % análise da superfície ajustada; (b) após o processo de otimização



Fonte: Autor.

#### 4.2.2.5 Otimização e análise canônica para a tenacidade – MAPLE ® 17

Utilizando os dados da equação 22 citada no item 4.2.1.3, determinaram-se as condições ótimas para a tenacidade aplicando a análise canônica. Para o cálculo do ponto estacionário pela equação 24 (item 4.2.2.1), utilizou-se o *software* Maple 17 e obteve-se os seguintes valores:

$$x_0 = \begin{bmatrix} -8,819 \\ 4,618 \\ 0,518 \end{bmatrix}$$

Com base na resposta obtida para o ponto estacionário, verificou-se que apenas o valor determinado  $X_3$  (% de metacaulim) encontrou-se dentro da região experimental. Ou seja, os valores codificados de  $X_1$  (% de celulose) e  $X_2$  (% de látex) excederam os valores de  $+\alpha$  (+1,41421) e  $-\alpha$  (-1,41421). Ademais, a variável  $X_1$  é fisicamente impossível de ser aplicada com este valor, uma vez que a quantidade de celulose na mistura seria negativa (valor descodificado de celulose igual a -25,867%). Como os valores da variável  $X_1$  e  $X_2$  encontraram-se fora da região estudada, não foi possível determinar um ponto ótimo para a tenacidade dentro desta faixa, devendo otimizar esta resposta pela análise das superfícies ajustadas.

Com objetivo de descobrir a natureza do ponto estacionário (máximo global, mínimo global ou ponto de sela), transladou-se a superfície ajustada da origem para o ponto estacionário. Nesse sentido, por meio da transformação ortogonal apresentada no item 3.3.1 (equação 13), determinaram-se as raízes características do modelo ajustado e a resposta aproximada no ponto estacionário, que foram:

$$\lambda = [0,018; 0,091; 0,186]$$

$$\hat{y}_0 = -1,444$$

Como os valores das raízes características  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  foram positivos, a superfície ajustada possui um ponto de mínimo. Sendo assim, a equação 28 representa a forma canônica da superfície ajustada para a tenacidade.

$$\begin{aligned} \hat{y} &= \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \cdots + \lambda_k w_k^2 \\ &= -1,444 + 0,018w_1^2 + 0,091w_2^2 + 0,186 w_3^2 \end{aligned} \tag{28}$$

#### 4.2.2.6 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para a tenacidade

A equação 28 do item 4.2.2.5 representou a superfície ajustada na forma canônica para a tenacidade. Para determinar as porcentagens de celulose, de látex e de metacaulim devem-se

considerar as seguintes restrições:  $X_1 \geq -1,429$ ,  $X_2 \geq -1,211$  e  $X_3 \geq -1,267$  (pois,  $X_1 < -1,429$ ,  $X_2 < -1,211$  e  $X_3 < -1,267$  resultam em valores fisicamente impossíveis, ou seja, porcentagens de celulose, látex e metacaulim negativas conforme as equações de codificação (equações 2, 3 e 4 do item 3.3). Como a tenacidade aumenta em todas as direções ( $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$  possui coeficientes positivos na equação 30) e, desejando-se maximizar a resposta, optou-se por variar os valores de  $w_3$ , uma vez que o mesmo apresentou o maior coeficiente, com maior influência na resposta final, determinando condições de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  que zera os valores de  $w_1$  e  $w_2$ .

Para tanto, relacionaram-se as variáveis canônicas com as três variáveis independentes ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ), de acordo com a equação 26 (item 4.2.2.2). Desenvolvendo esta equação, obtiveram-se as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,8347909949x_1 + 9,920792381 - 0,5464295278x_2 - 0,06737036465x_3 \\ 0,006257768890x_1 - 0,0402921151 + 0,1317744940x_2 - 0,9912599677x_3 \\ 0,5505314116x_1 + 0,9771967596 + 0,8270733064x_2 + 0,1134235908x_3 \end{bmatrix}$$

Por meio das equações de recorrência encontraram-se condições para  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ , a partir da variação do valor de  $w_3$  e zerando os valores de  $w_1$  e  $w_2$ . Os resultados seguem apresentados na tabela 12.

Analizando os valores apresentados na tabela 17, para valores de  $w_3 \leq 10$ , os valores de  $X_1$  são fisicamente impossíveis, uma vez que, pelas restrições impostas pelas equações de codificação,  $X_1$  deve ser maior que -1,429. Assim, para não extrapolar muito os limites dos constituintes adotados, a condição escolhida foi  $w_3 = 16,5$  em que:  $X_1 = 0,264$  (dentro da faixa estudada),  $X_2 = 18,265$  e  $X_3 = 2,413$  (valores fora das faixas estudadas).

Tabela 17 – Valores de $w_3$ para a tenacidade de acordo com os valores de $X_1$ , $X_2$ e $X_3$ codificados										
$w_3$	-2	-1	0	1	5	10	15	16,5	19	20
$x_1$	-9,920	-9,370	-8,819	-8,269	-6,067	-3,314	-0,562	0,264	1,641	2,191
$x_2$	2,964	3,791	4,618	5,445	8,753	12,889	17,024	18,265	20,332	21,159
$x_3$	0,291	0,404	0,517	0,631	1,085	1,652	2,219	2,413	2,673	2,786

Fonte: Autor.

Tabela 18 – Valores de  $w_3$  para a tenacidade de acordo com os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  descodificados

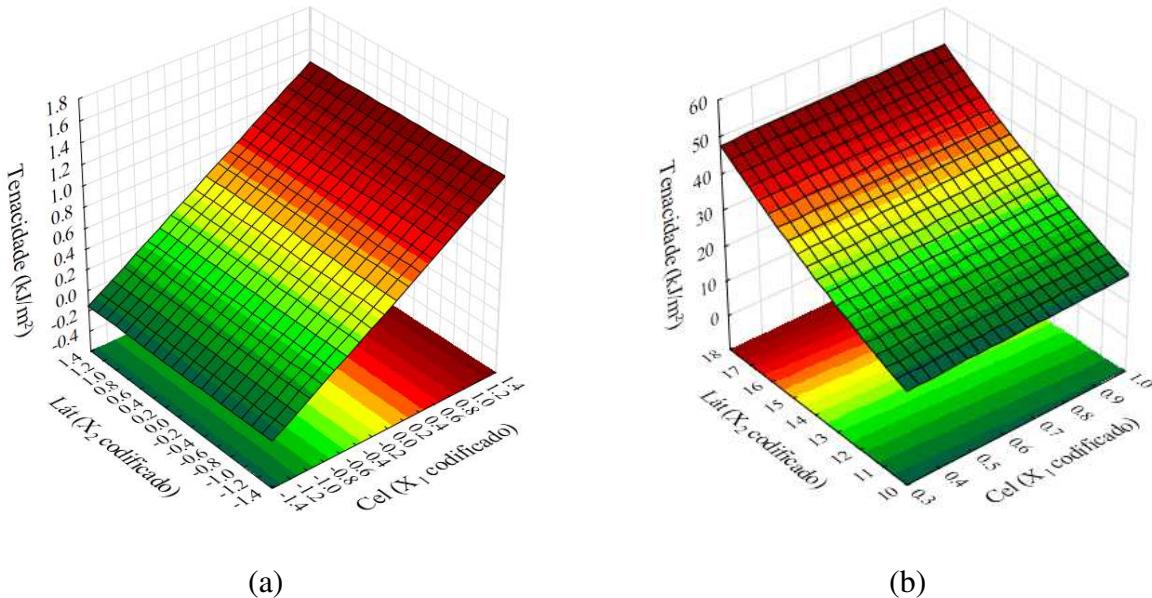
$w_3$	<b>-2</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>16,5</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>Cel (%)</b>	-29,722	-27,795	-25,868	-23,941	-16,234	-6,599	3,035	5,928	10,742	12,669
<b>Lát (%)</b>	0,397	0,475	0,554	0,632	0,946	1,339	1,732	1,850	2,046	2,125
<b>Mk (%)</b>	23,361	25,063	26,764	28,465	35,271	43,777	52,284	55,195	59,089	60,791
<b>T (kJ/m<sup>2</sup>)</b>	-0,704	-1,261	-1,447	-1,261	3,198	17,133	40,36	48,921	65,627	72,873

Fonte: Autor.

Para esta condição otimizada, em valores descodificados, obteve-se 5,928% de celulose, 1,850% de látex e 55,195% de metacaulim, resultando em uma tenacidade de 48,921 kJ/m<sup>2</sup> (tabela 18). Conforme apresentado na tabela 18 foi possível atingir maiores valores para a tenacidade, no entanto seria necessário substituir grandes quantidades de cimento por metacaulim, o que seria possivelmente inviável por não haver produção de hidróxido de cálcio suficiente para ser consumido pelo metacaulim.

Pelo estudo das superfícies de respostas realizado no item 4.2.1.3, o máximo valor possível para a tenacidade, dentro das faixas de constituintes adotadas, é de aproximadamente 1,6 kJ/m<sup>2</sup> (figura 32a - valor do metacaulim no ponto central –  $x_3 = 0$ ). No entanto, otimizando as respostas de tenacidade obtidas no ensaio de resistência à flexão e, optando por não extrapolar demasiadamente os limites estudados para quantidade de celulose, látex e metacaulim, encontrou-se um valor de 48,921 kJ/m<sup>2</sup> (figura 32b - valor do metacaulim no ponto ótimo -  $x_3 = 2,413$ ). Desta forma, moldaram-se corpos de prova com as quantidades otimizadas (celulose = 5,928%, látex = 1,850% e metacaulim = 55,195%) de constituintes os quais foram ensaiados aos 28 dias de cura.

Figura 32 – Superfície de resposta da tenacidade – (a) % análise da superfície ajustada; (b) após o processo de otimização



Fonte: Autor.

#### 4.2.2.7 Otimização e análise canônica para absorção de água – MAPLE ® 17.

Com base nos dados retirados da equação 23 apresentada no item 4.2.1.4, aplicou-se uma análise canônica a partir da qual foi possível inferir as condições ótimas para a absorção de água. O ponto estacionário foi determinado utilizando o *software* Maple ® 17 e aplicando a equação 24 (item 4.2.2.1). Os valores das coordenadas do ponto estacionário resultaram em:

$$x_0 = \begin{bmatrix} -0,985 \\ 0,165 \\ 0,183 \end{bmatrix}$$

Analizando o ponto estacionário observou-se que os valores encontrados para  $X_1$  (% de celulose),  $X_2$  (% de látex) e  $X_3$  (% de metacaulim) encontraram-se dentro da região experimental. Ou seja, não excederam os valores de  $+\alpha$  (+1,41421) e  $-\alpha$  (-1,41421). Sendo assim, todos os valores correspondentes as variáveis  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são fisicamente possíveis de serem aplicados, uma vez que as porcentagens de celulose, látex e metacaulim na mistura seriam positivas (valores decodificados de 1,553%, 0,131% e 21,745%, respectivamente).

Para descobrir a natureza do ponto estacionário, ou seja, se é máximo global, mínimo global ou ponto de sela, foi necessário transladar a superfície ajustada da origem para o ponto

estacionário. Para tanto, por meio da transformação ortogonal apresentada no item 3.3.1 (equação 13), foi possível calcular as raízes características do modelo ajustado e a resposta aproximada no ponto estacionário, conforme segue:

$$\underline{\lambda} = [-3,199; -2,448; 7,118]$$

$$\hat{y}_0 = 15,614$$

Como os valores correspondentes das raízes características da equação resultaram em valores com sinais diferentes, pode-se concluir que o ponto estacionário é um ponto de sela. Nesse sentido, a otimização para absorção de água deverá ser realizada pela análise da superfície ajustada que, na forma canônica, pode ser expressa conforme equação 29.

$$\begin{aligned}\hat{y} &= \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \cdots + \lambda_k w_k^2 \\ \hat{y} &= 15,614 - 3,199w_1^2 - 2,448w_2^2 + 7,118w_3^2\end{aligned}\tag{29}$$

#### 4.2.2.8 Relação entre as variáveis $w_i$ e $x_i$ para a absorção de água

A superfície ajustada na forma canônica, para a absorção de água, foi expressa no item 4.2.2.7 conforme equação 29. As seguintes restrições devem ser aplicadas para a porcentagem de celulose, látex e metacaulim, respectivamente:  $X_1 \geq -1,429$ ,  $X_2 \geq -1,211$  e  $X_3 \geq -1,267$  (pois,  $X_1 < -1,429$ ,  $X_2 < -1,211$  e  $X_3 < -1,267$  resultam em valores fisicamente impossíveis, ou seja, porcentagens de celulose, látex e metacaulim negativas conforme as equações 2, 3 e 4 apresentadas no item 3.3 deste trabalho). Pela análise da superfície ajustada na forma canônica para absorção de água, observou-se que a resposta aumenta na direção de  $w_3$  e diminui na direção de  $w_1$  e  $w_2$ . Como o objetivo desta análise é reduzir o valor da absorção de água, optou-se por determinar condições para  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  variando os valores de  $w_1$  e zerando os valores de  $w_2$  e  $w_3$ . Isto porque, como  $w_1$  reduz a resposta e possui maior interferência nesta ( $\lambda_1 = -3,199$ ), sua variação resultará em valores cada vez menores para a absorção de água.

Para esta análise utilizou-se a equação 26 apresentada no item 4.2.2.2, que relacionou as variáveis canônicas com as três variáveis independentes ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ). Desenvolvendo esta equação, obtiveram-se as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0,096127438x_1 + 0,150521601 - 0,6472888117x_2 - 0,7561591820x_3 \\ 0,07322460073x_1 + 0,067753860 + 0,7530201117x_2 - 0,653910443x_3 \\ 0,9926719865x_1 + 1,002152297 - 0,1182281890x_2 - 0,0249884293x_3 \end{bmatrix}$$

Os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  que foram obtidos por meio da variação do  $w_1$  e da aplicação das condições impostas pelas equações de codificação estão listados na tabela 19.

Tabela 19 – Valores de  $w_1$  para a absorção de água de acordo com os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  codificados

$w_1$	<b>-2,5</b>	<b>-2,2</b>	<b>-2</b>	<b>-1,8</b>	<b>-1,5</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>1,9</b>
$x_1$	-0,745	-0,774	-0,793	-0,812	-0,841	-0,889	-0,985	-1,033	-1,081	-1,168
$x_2$	1,783	1,589	1,459	1,330	1,136	0,812	0,164	-0,159	-0,482	-1,065
$x_3$	2,074	1,847	1,695	1,544	1,317	0,939	0,183	-0,195	-0,573	-1,254

Fonte: Autor.

Tabela 20 – Valores de  $w_1$  para a absorção de água de acordo com os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  descodificados

$w_1$	<b>-2,5</b>	<b>-2,2</b>	<b>-2</b>	<b>-1,8</b>	<b>-1,5</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>1,9</b>
<b>Cel (%)</b>	2,393	2,291	2,224	2,157	2,056	1,888	1,551	1,383	1,215	0,912
<b>Lát (%)</b>	0,284	0,266	0,254	0,241	0,223	0,192	0,131	0,100	0,069	0,014
<b>Mk (%)</b>	50,103	46,705	44,432	42,164	38,761	33,089	21,747	16,076	10,405	0,197
<b>Abs (%)</b>	-4,379	0,132	2,819	5,250	8,417	12,415	15,614	14,815	12,415	4,066

Fonte: Autor.

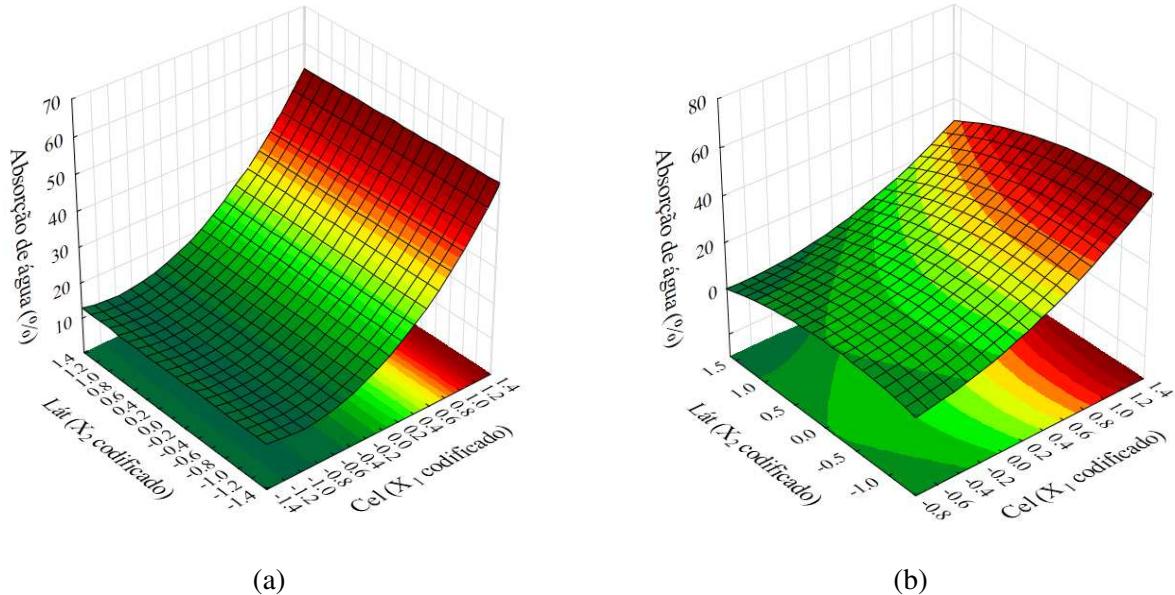
De acordo com o exposto nas tabelas 19 e 20, para valores de  $w_1 \leq -2,5$ , a absorção de água resulta em valores fisicamente impossíveis, ou seja, absorção de água seria um valor negativo. Assim, valores de  $w_1 > -2,5$  resultam em uma absorção de água positiva e fisicamente possível.

Assim, a menor absorção de água encontrada (absorção de água otimizada) foi para  $w_1 = -2,2$ , em que os valores codificados de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são, respectivamente, -0,774 (dentro da faixa estudada), 1,589 e 1,847 (fora da faixa estudada). Para esta condição otimizada é necessário misturar 2,291% de celulose, 0,266% de látex e 46,705% de metacaulim, resultando numa absorção de água de aproximadamente 0,132% (tabela 20).

Pela análise realizada no item 4.2.1.4 das superfícies de resposta, o valor mínimo para absorção de água determinado, considerando os intervalos estudados, foi de aproximadamente 10% (figura 33a). A partir da otimização da absorção de água foi possível encontrar uma absorção de aproximadamente 0,132% conforme ilustra a figura 33b, para apenas uma variável dentro da faixa estudada ( $x_1 = -0,774$ ). Buscando comprovar o resultado obtido pela otimização,

corpos de prova foram moldados com as quantidades otimizadas de cada constituinte e ensaiados à flexão e absorção de água aos 28 dias. Os resultados destes ensaios seguem listados na tabela 19.

Figura 33 – Superfície de resposta da absorção de água – (a) % de metacaulim no nível central ( $X_3 = 0$ ); (b) % de metacaulim no ponto em que otimiza a absorção de água ( $X_3 = 1,847$ )



Fonte: Autor.

#### 4.2.2.9 Resultados dos ensaios de absorção e flexão nos compósitos ótimos

A tabela 22 apresenta a média dos resultados dos ensaios de flexão e absorção de água para os compósitos otimizados. O que pode ser observado na tabela 22 é que os resultados foram muito coerentes com relação à propriedade alvo de otimização, ou seja, o compósito para obter o maior módulo de elasticidade foi o que apresentou o maior valor de módulo de elasticidades dentre os compósitos ótimos, e isso se repetiu para o compósito preparado para obter o maior módulo de ruptura, que apresentou o maior MOR dentre os quatro compósitos ótimos, e o mesmo ocorreu com a tenacidade. No entanto, o compósito para obter a menor absorção não apresentou o menor índice para essa propriedade, resultando em uma absorção maior do que o compósito de melhor MOE, devido, possivelmente ao maior teor de celulose.

Tabela 21 – Resultados experimentais das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos otimizados

	MOE (GPa)	MOR (MPa)	Tenacidade (kJ/m <sup>2</sup> )	Absorção (%)
Compósito para obtenção do máximo MOE – 1,252% celulose, 1,126% látex e 37,06% metacaulim	21,89	7,30	0,08	20,53
Compósito para obtenção do máximo MOR - 7,097% celulose, 0,37% látex e 50,155% metacaulim	7,91	12,29	1,00	30,93
Compósito para obtenção da máxima Tenacidade - 5,928% celulose, 1,85% látex e 55,195% metacaulim	5,99	10,26	1,08	38,30
Compósito para obtenção da menor Absorção - 2,291% celulose, 0,266% látex e 46,705% metacaulim	20,88	9,85	0,18	25,90

Fonte: Autor.

Os valores ótimos obtidos foram muito abaixo daqueles previstos na otimização, como era esperado, pois os resultados previstos na otimização foram muito acima do que se tem visto na literatura para todas as propriedades estudadas.

Observou-se ainda que o módulo de elasticidade atingiu melhores valores para formulações apresentadas no planejamento experimental. O experimento 9, por exemplo, atingiu um maior valor para o módulo de elasticidade (22,43 GPa). No entanto, neste compósito é nula a porcentagem de celulose. Este comportamento era esperado e pode ser explicado pelo fato da inserção das fibras possivelmente aumentar a porosidade e criar uma região de interface que prejudica o módulo de elasticidade (ZHU et al., 1993). Entretanto, o objetivo deste trabalho foi reforçar compósitos com fibras de celulose, portanto, o experimento 9 não cumpre com o objetivo principal da pesquisa. Já o experimento 3, para uma dosagem de 1,5% de celulose, 0,21% de látex e 4% de metacaulim, atingiu propriedades semelhantes ao ótimo para MOE,

apresentando um módulo de elasticidade de 21,47 GPa, módulo de ruptura de 7,23 MPa e tenacidade igual a 0,07 kJ/m<sup>2</sup>.

Para o módulo de ruptura e tenacidade foram alcançados melhores resultados com a formulação do experimento 8 do que com os compósitos otimizados. O experimento 8 com 8,5% de celulose, 0,21% de látex e 34% de metacaulim, apresentou um módulo de ruptura de aproximadamente 14,42 MPa e um valor maior para tenacidade de 1,68 kJ/m<sup>2</sup>.

Assim como aconteceu para as demais variáveis de resposta, também foram obtidos melhores resultados para a absorção de água pelo planejamento experimental. O experimento 1, por exemplo, para uma dosagem de 1,5% de celulose, 0,02% de látex e 4% de metacaulim, apresentou absorção de 10,28%.

Considerando que se espera elevada tenacidade e resistência à flexão de compósitos como os estudados nesse trabalho, as formulações do experimento 8, assim como as dos compósitos otimizados para melhor tenacidade e melhor módulo de ruptura são as que apresentaram os melhores resultados. Estes compósitos foram moldados em maior quantidade para serem ensaiados em maiores idades, assim como serem avaliados quanto à durabilidade com envelhecimento natural.

#### *4.2.2.10 Validação do modelo*

Os modelos aplicados nesta pesquisa e discutidos nas subseções anteriores para o módulo de elasticidade e para o módulo de ruptura foram validados estatisticamente. Para realização, utilizou-se os valores preditos e ajustados para o experimento 8, uma vez que este apresentou as melhores condições para as variáveis estudadas ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ) em comparação com os demais experimentos, otimizando o processo.

Os resultados experimentais para o módulo de elasticidade e para o módulo de ruptura estão em boa concordância com os resultados previstos, com variações menores que 10%, como apresentado na tabela 22. Os corpos de prova referentes ao experimento 8 foram capazes de atingir a elasticidade e resistência desejada.

Tabela 22 – Resultados da resposta do experimento e do modelo de previsão para o experimento ótimo.

Resposta – E8	MOE (GPa)	MOR (MPa)
Predita	6,07	13,66
Experimental	6,49	14,42
Erro (%)	6,87	5,57

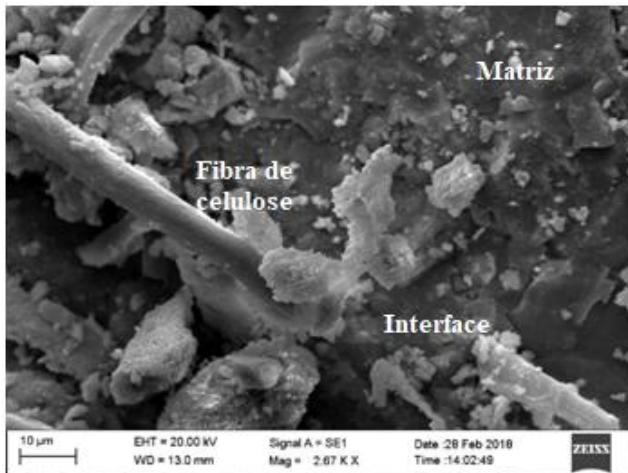
Fonte: Autor.

### 4.3 Caracterização dos compósitos

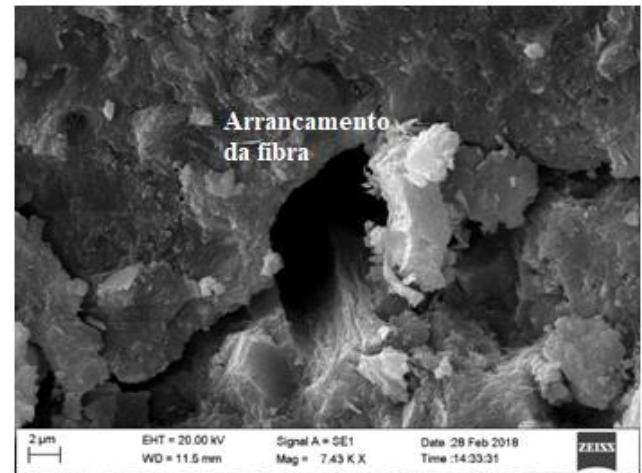
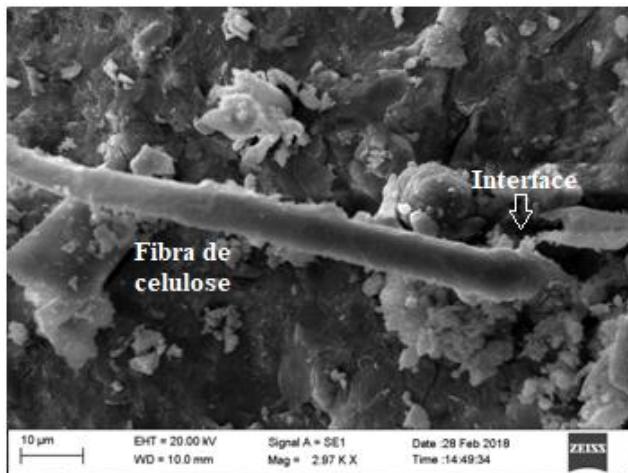
#### 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das seções de ruptura dos 18 experimentos ensaiados à flexão aos 28 dias de idade estão ilustradas nas figuras enumeradas de 34 a 38.

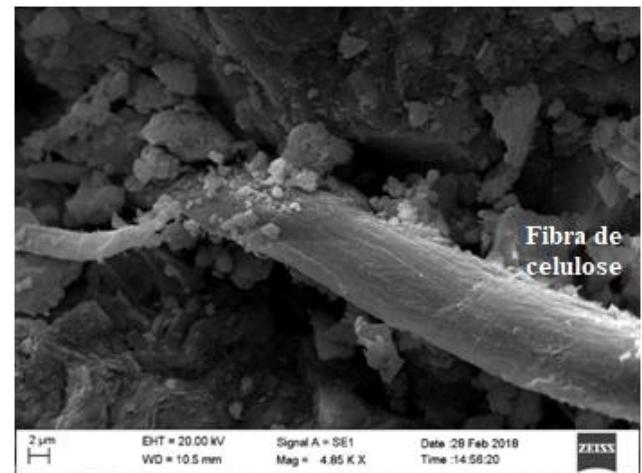
Figura 34 – Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E1, E2, E3 e E4  
**E1** – 1,5% cel<sup>1</sup>, 0,02% lát<sup>2</sup> e 4% mk<sup>3</sup>      **E2** – 1,5% cel<sup>1</sup>, 0,02% lát<sup>2</sup> e 34% mk<sup>3</sup>



**E3** – 1,5% cel<sup>1</sup>, 0,21% lát<sup>2</sup> e 4% mk<sup>3</sup>



**E4** – 1,5% cel<sup>1</sup>, 0,21% lát<sup>2</sup> e 34% mk<sup>3</sup>



Fonte: Autor.

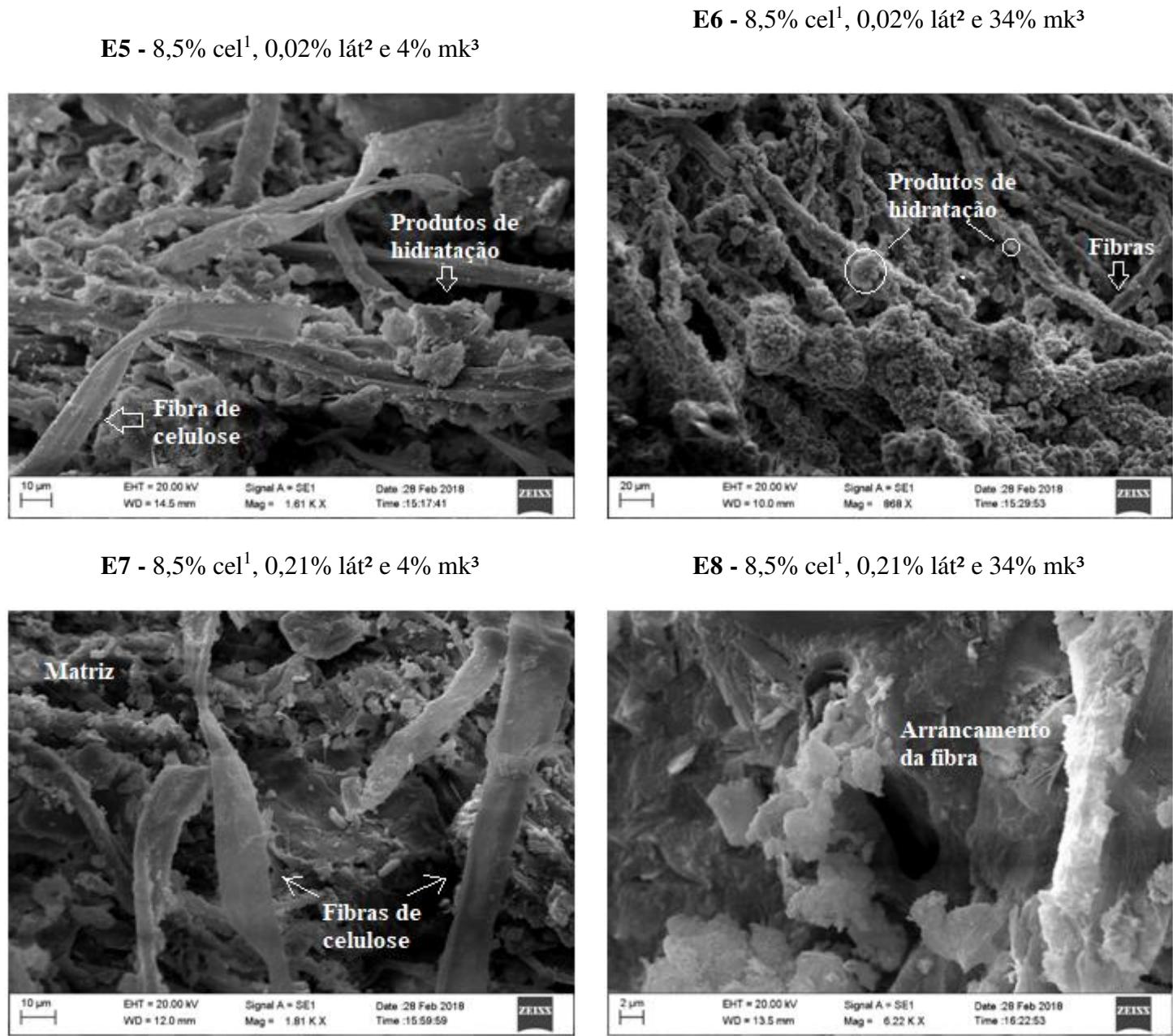
Notas:

1 Cel: celulose;

2 Lát: látex; e

3 Mk: metacaulim.

Figura 35 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E5, E6, E7 e E8



Fonte: Autor.

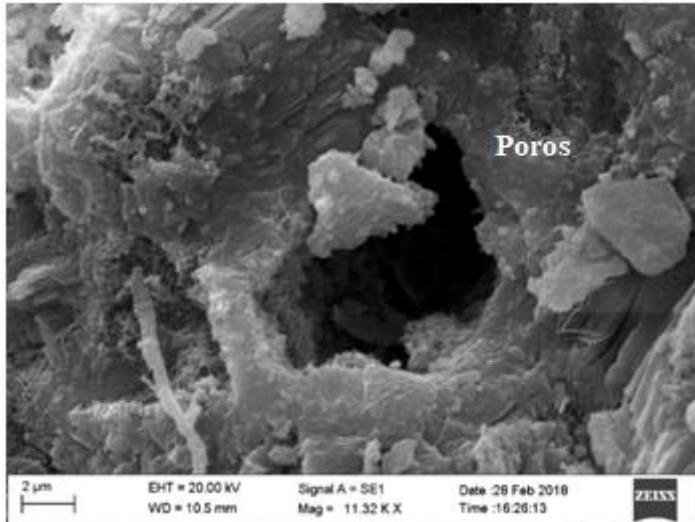
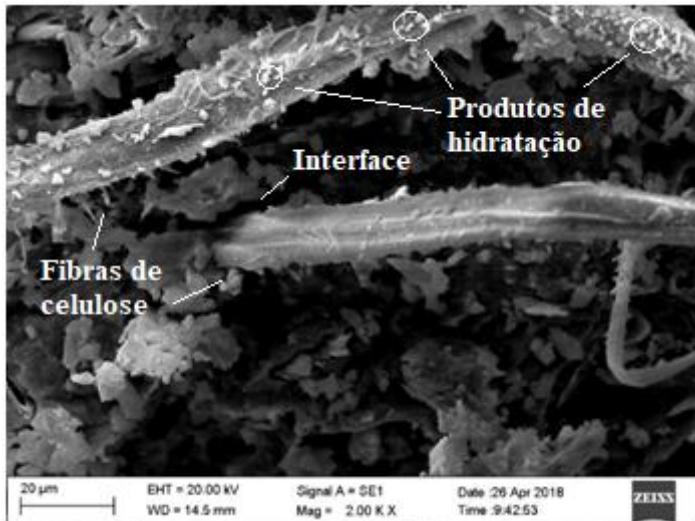
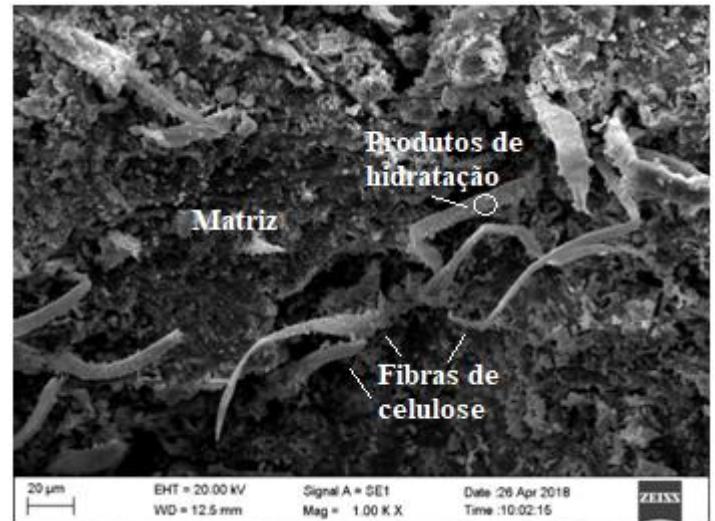
Notas:

1 Cel: celulose;

2 Lát: látex;

3 Mk: metacaulim.

Figura 36 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E9, E10, E11 e E12

**E9** – 0,05% cel<sup>1</sup>, 0,115% lát<sup>2</sup> e 19% mk<sup>3</sup>**E10** – 9,949% cel<sup>1</sup>, 0,115% lát<sup>2</sup> e 19% mk<sup>3</sup>**E11** - 5% cel<sup>1</sup>, 0% lát<sup>2</sup> e 19% mk<sup>3</sup>**E12** - 5% cel<sup>1</sup>, 0,249% lát<sup>2</sup> e 19% mk<sup>3</sup>

Fonte: Autor.

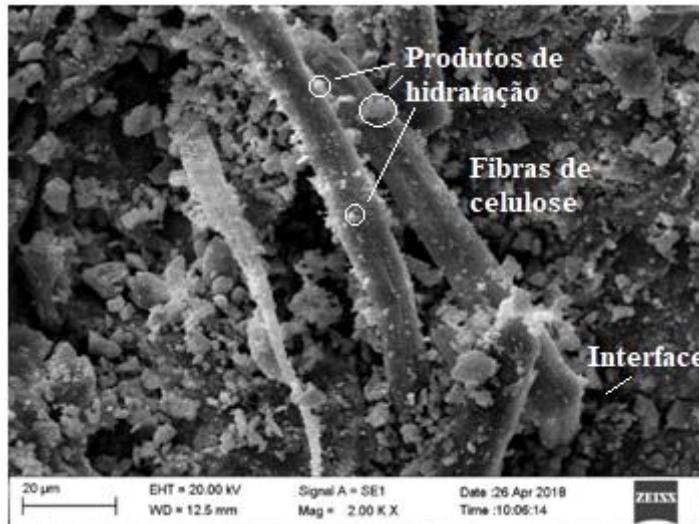
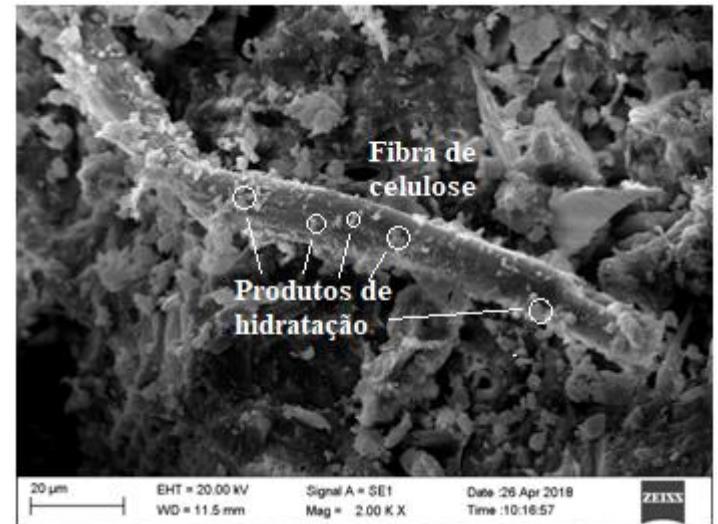
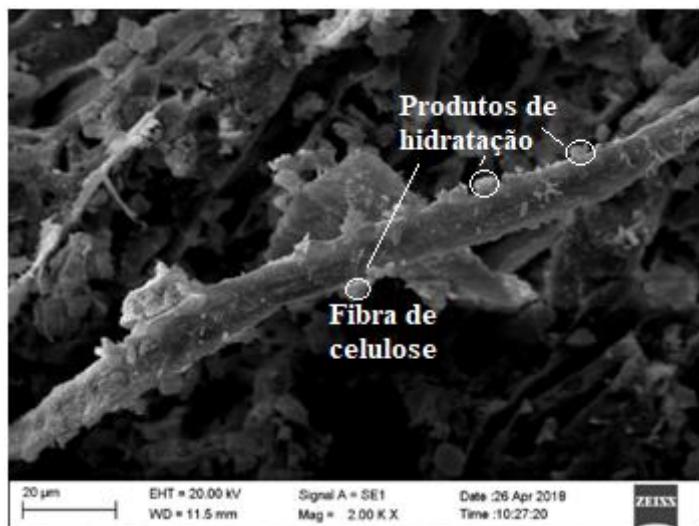
Notas:

1 Cel: celulose;

2 Lát: látex; e

3 Mk: metacaulim.

Figura 37 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E13, E14, E15 e E16

**E13**– 5% cel<sup>1</sup>, 0,115% lát<sup>2</sup> e 0% mk<sup>3</sup>**E14**– 5% cel<sup>1</sup>, 0,115% lát<sup>2</sup> e 40% mk<sup>3</sup>**E15**– 5% cel<sup>1</sup>, 0,115% lát<sup>2</sup> e 19% mk<sup>3</sup>**E16**– 5% cel<sup>1</sup>, 0,115% lát<sup>2</sup> e 19% mk<sup>3</sup>

Fonte: Autor.

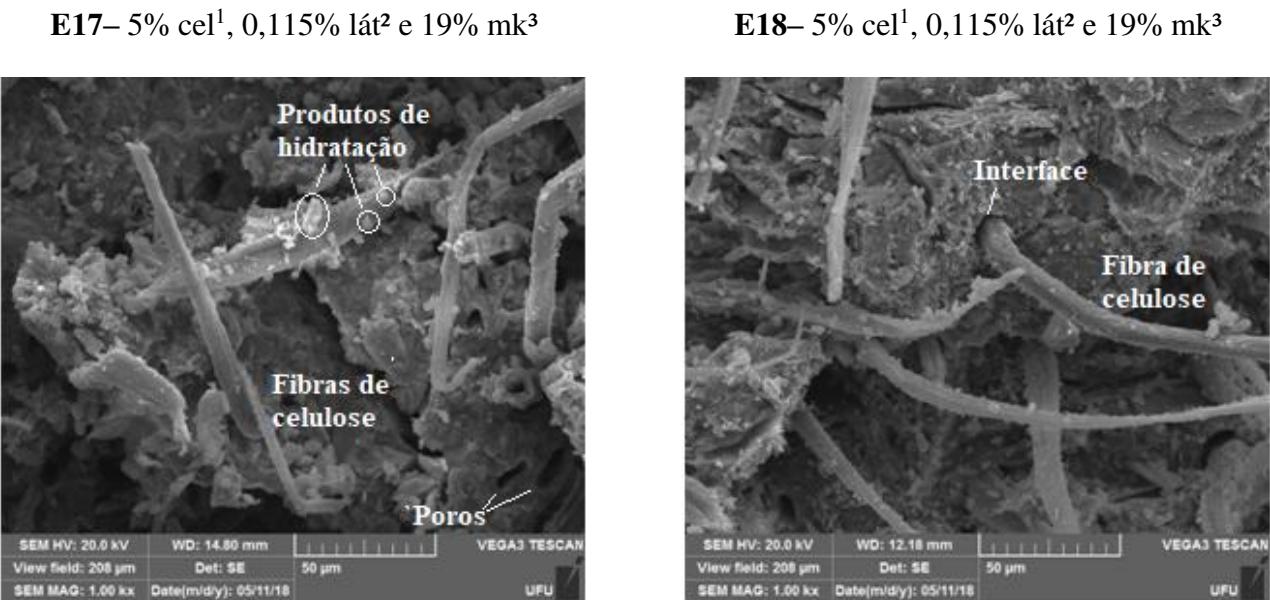
Notas:

1 Cel: celulose;

2 Lát: látex;

3 Mk: metacaulim.

Figura 38 - Micrografias da seção de ruptura dos compósitos E17 e E18



Fonte: Autor.

Notas:

1 Cel: celulose;

2 Lát: látex; e

3 Mk: metacaulim.

De modo geral, observou-se uma matriz densa, com poucos vazios e bem aderida às fibras. Não foi possível notar o descolamento das fibras na região da interface que seria proporcionado pela variação de volume decorrente da alta absorção de água (BALLESTEROS, 2014). Devido à presença de grupos hidroxilas na estrutura da celulose que aumentam sua hidrofilicidade, a absorção de água dos compósitos foi significativa apesar da pequena porosidade observada nas micrografias (TONOLI et al., 2009). As fibras preservaram-se intactas e mesmo para pequenos teores de polpa (< 2%), experimento 2, por exemplo, estas foram arrancadas durante o ensaio de flexão. No experimento 8 (figura 35), observou-se que o mecanismo de fratura da fibra foi por sua extração e não por seu rompimento, o que possivelmente proporcionou o maior valor de tenacidade encontrado nos ensaios de resistência à flexão realizados (aproximadamente

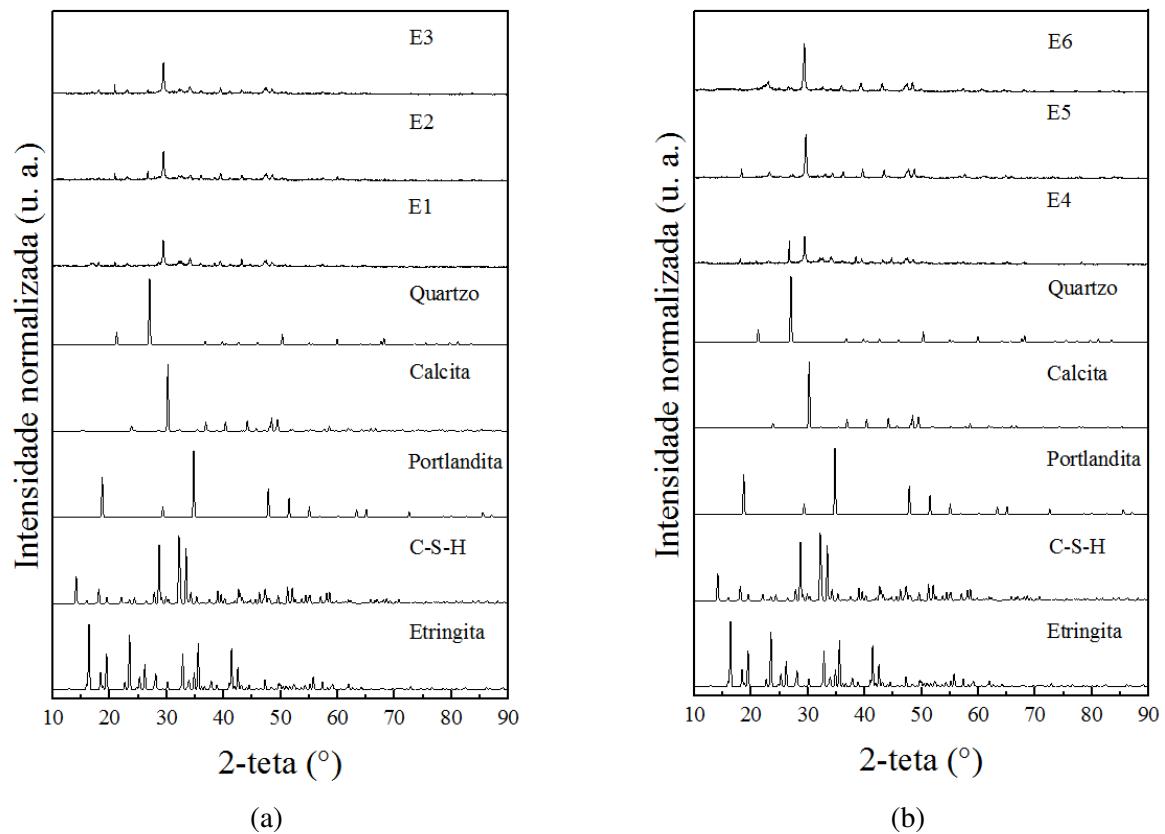
1,68 kJ/m<sup>2</sup>)(SAVASTANO JR. et al., 2005; ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

Nos pontos analisados notou-se uma dispersão homogênea da polpa celulósica em toda a matriz mesmo para compósitos com altos teores de fibra, como por exemplo, no experimento 10, cuja porcentagem de fibra é de 9,95% (figura 36). No entanto, não é possível afirmar a ausência de aglomerações que eventualmente prejudicariam o desempenho do compósito, uma vez que o valor do módulo de ruptura para estes experimentos (experimento 10, por exemplo, cujo módulo de ruptura foi de 4,54 MPa) foi menor quando comparado aos demais. Foi observada deposição de produtos de hidratação na superfície das fibras. A degradação e a durabilidade da fibra de celulose reforçando compósitos cimentícios modificados com emulsão de látex natural e metacaulim devem ser investigadas por estudos posteriores.

#### *4.3.2 Difração de raios-X (DRX)*

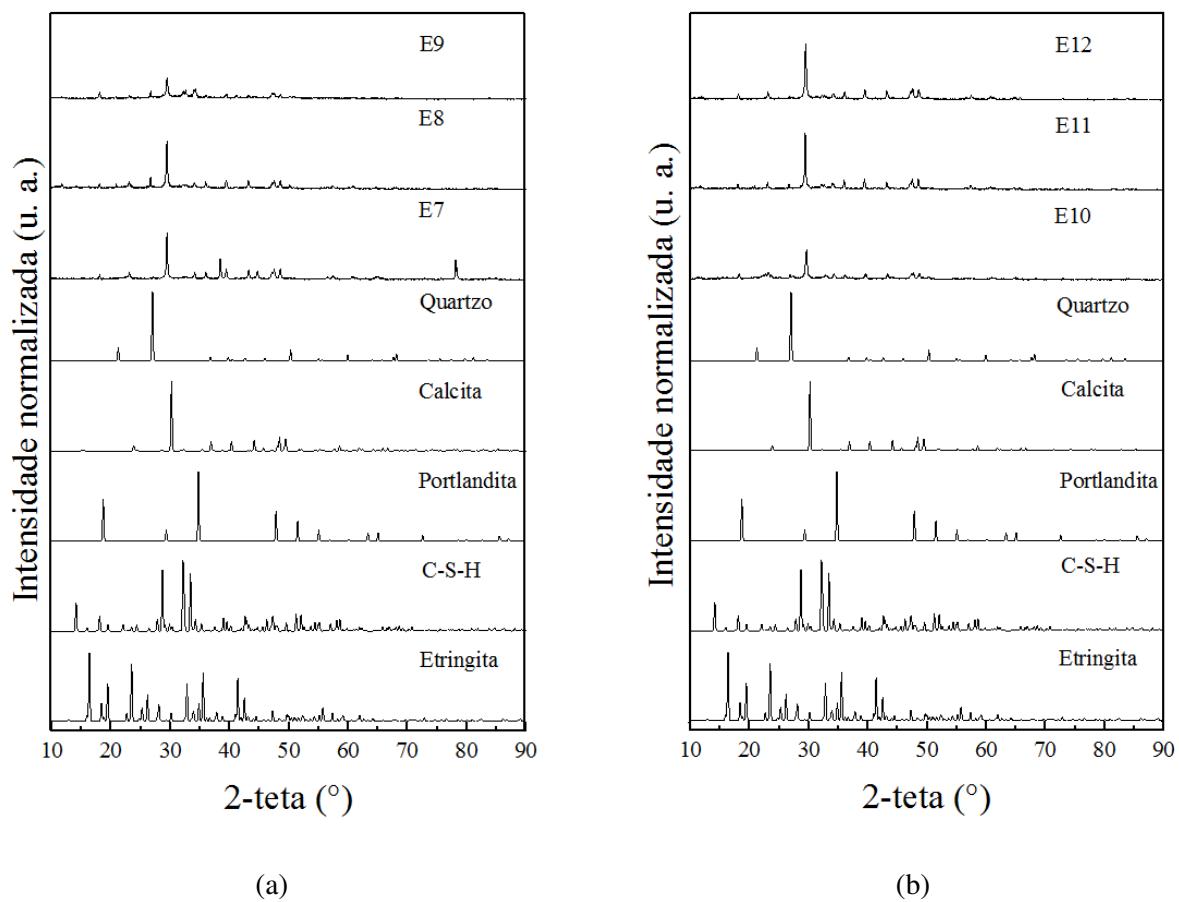
Os difratogramas dos 18 compósitos aos 28 dias de cura estão ilustrados nas figuras 39, 40 e 41. Os principais compostos hidratados identificados foram a etringita ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$ ), o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), a portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

Figura 39 – Difratogramas dos experimentos (a): E1, E2 e E3 e (b): E4, E5 e E6 e seus respectivos produtos de hidratação



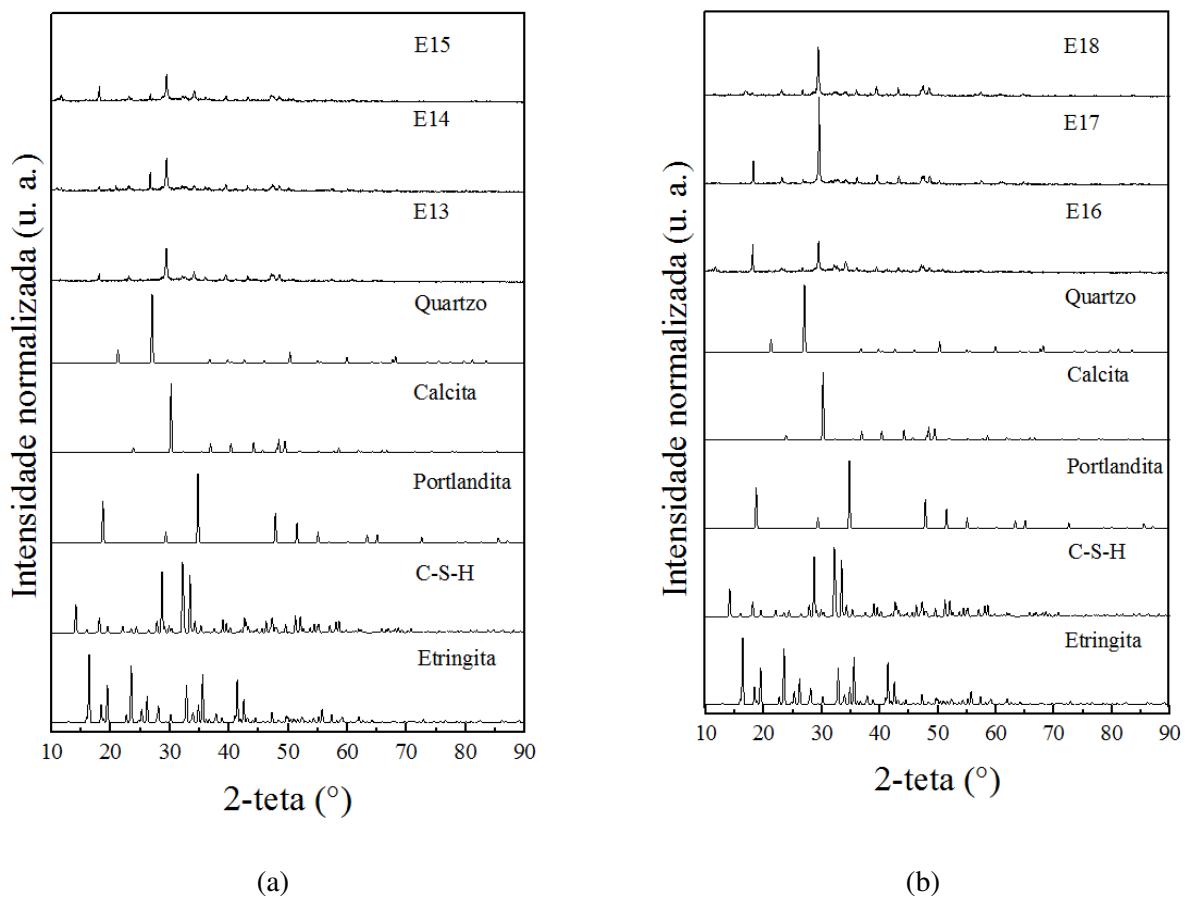
Fonte: Autor.

Figura 40 - Difratogramas dos experimentos (a): E7, E8 e E9 e (b): E10, E11 e E12 e seus respectivos produtos de hidratação



Fonte: Autor.

Figura 41 - Difratogramas dos experimentos (a): E13, E14 e E15 e (b): E16, E17 e E18 e seus respectivos produtos de hidratação



Fonte: Autor.

Pela análise dos difratogramas apresentados nas figuras 39, 40 e 41, foi possível comprovar a presença da etringita nos compósitos cujos principais picos foram em  $2\Theta$  iguais a  $26,3^\circ$ ,  $32,7^\circ$  e  $41,4^\circ$  (ICSD 155395). A identificação da portlandita indica que há cal remanescente mesmo após 28 dias de cura. A presença do hidróxido de cálcio é fundamental para determinação da reatividade do metacaulim, uma vez que este é responsável pelo consumo da portlandita nas reações pozolânicas. Assim, analisando os principais picos característicos da portlandita em  $2\Theta$  iguais a  $18^\circ$ ,  $34,2^\circ$  e  $47,7^\circ$  (ICSD 15471) notou-se que a intensidade destes picos é inversamente proporcional à quantidade de metacaulim na mistura, ou seja, quanto maior a quantidade de metacaulim nos compósitos, menor é a intensidade dos picos referentes à portlandita. Há que ressaltar que houve uma redução significativa do hidróxido de cálcio para uma substituição de 40% da massa total de cimento por metacaulim, o que, possivelmente, diminuiu a alcalinidade da matriz. A presença de calcita em  $2\Theta$  iguais a  $30^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $44^\circ$  e  $48,4^\circ$  (ICSD 150) indica que

possivelmente ocorreram reações de carbonatação durante o período de cura dos compósitos. Ainda, a calcita pode ser proveniente do fíler calcário que compõe o cimento anidro. Por fim, os difratogramas apresentaram o principal pico de quartzo em  $2\Theta$  igual a  $26,8^\circ$  (ICSD 89281) proveniente das estruturas cristalinas do metacaulim que não participam da reação pozolânica. O pico de quartzo teve maior intensidade nos compósitos com maiores quantidades de metacaulim (% de metacaulim  $\geq 19\%$ ). Alguns dos principais picos da etringita, do C-S-H, da portlandita, da calcita e do quartzo possivelmente não puderam ser identificados devido à pequena quantidade existente no compósito e/ou sobreposição dos picos. Resultados semelhantes foram reportados por Hoppe Filho et al., 2017, Romano et al., 2016 e Medina (2011) em seus estudos.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos após realização dos ensaios de flexão e absorção de água e sua posterior otimização concluiu-se que:

- A utilização da emulsão de látex natural em compósitos cimentícios, considerando o método de moldagem adotado, foi efetiva uma vez que possibilitou uma possível impregnação do polímero às fibras naturais vegetais, hidrofobizando-a.
- A partir do planejamento experimental adotado observou um aumento dos valores dos módulos de elasticidade para compósitos com menores teores de celulose. Já o látex e o metacaulim proporcionaram pequenas variações no módulo de elasticidade.
- Para o módulo de ruptura ou resistência à flexão, o experimento 8 (com 8,5% de celulose, 0,21% de látex e 34% de metacaulim) atingiu o maior módulo de ruptura de 14,42 MPa. Ainda, quanto maior a quantidade de látex nos compósitos, maior foi o valor do módulo de ruptura. O metacaulim não teve interferência significativa no módulo de ruptura para as faixas e idades (28 dias) estudadas.
- Verificou-se que apenas a celulose apresentou influência significativa na tenacidade. Nesse sentido, a variação da tenacidade foi proporcional ao teor de polpa no compósito. O experimento 8 também apresentou o melhor valor de tenacidade (1,68 kJ/m<sup>2</sup>) com 8,5% de celulose.
- Para absorção de água apenas a celulose exibiu interferência significativa. Assim, menores valores de absorção de água foram encontrados para menores concentrações de celulose. O compósito que apresentou menor absorção de água foi com 1,5% de celulose, 0,02% de látex e 4% de metacaulim, com absorção de 10,28%.
- As micrografias dos compósitos apresentaram fibras bem preservadas, intactas, cujo mecanismo de fratura foi por arrancamento. O arrancamento da fibra proporciona maiores valores de resistência e tenacidade pós fissuração. As

micrografias também identificaram uma matriz densa e pouco porosa o que confirma a maior influência da polpa na absorção de água.

- Pela análise dos difratogramas dos compósitos apresentados foi possível verificar que o metacaulim consumiu parte da portlandita presente na matriz, reduzindo sua alcalinidade.
- Em vista dos resultados obtidos concluiu-se que, com o método de moldagem adotado e considerando os limites de constituintes utilizados, os compósitos reforçados com polpa de celulose, látex e metacaulim apresentaram bom desempenho aos 28 dias de idade.
- Um estudo mais aprofundado sobre a durabilidade dos compósitos reforçados com polpa de celulose branqueada, emulsão de látex natural e metacaulim deve ser realizado para verificar se o uso do látex associado ao metacaulim foi suficiente para tornar a matriz menos agressiva às fibras celulósicas a longo prazo.

## REFERÊNCIAS

ADIWILAGA, K.; KUSH, A. Cloning and characterization of cDNA encoding farnesyl diphosphate synthase from rubber tree (*Hevea brasiliensis*). *Plant Molecular Biology*, v. 30, n. 5, p. 935-946, mar. 1996. <https://doi.org/10.1007/BF00020805>.

AGGARWAL, L. K.; THAPLIYAL, P. C.; KARADE, S. R. Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsions. *Construction and Building Materials*, Índia, v. 21, n. 2, p. 379-383, set. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.08.007>.

AGOSTINI, D. L. S. *Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2009.

ALEIXO, D. M. *Influência do cloreto de magnésio da hidratação do cimento Portland para cimentação de poços de petróleo*. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2011.

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 & Concrete Composites*. v.42, p. 49-58, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.001>.

ALVAREZ, V. A.; RUSCEKAITE, R. A.; VÁRQUEZ, A. Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of Composites made from a Biodegradable Matrix and Alkaline-Treated Sisal Fibers. *Composite Materials*, Argentina, v. 37, n. 17, p. 1575-1588, fev. 2003.  
<https://doi.org/10.1177/0021998303035180>.

ANJOS, M. A. S.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. Compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 7, n. 2, p. 339-345, ago. 2003.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662003000200026>.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; GARCÍA-HORTAL, J. A; BARRA, M. Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. *Cellulose*, v. 18, n. 2,

p. 281-289, jan. 2011. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9493-3>.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. *Construction and Building Materials*, Espanha, v. 79, n. 1, p. 115-128, jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.035>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

\_\_\_\_\_. NBR 8522: Concreto – Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 2008.

\_\_\_\_\_. NBR 14656: Cimento Portland e suas matérias-primas – Análise química por spectrometria de raios X – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_\_. NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. NBR NM 15: Cimento Portland – Análise Química – Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 18: Cimento Portland – Análise Química – Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

\_\_\_\_\_. NBR NM 20: Cimento Portland e suas matérias-primas – Análise química – Determinação de dióxido de carbono por gasometria. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. NBR NM 65: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – C 948-81. Dry and wet bulk 'density, water absorption and apparent porosity of thin sections of glass-fiber-reinforced concrete, 2009.

\_\_\_\_\_.D 1076-02: Standard Specification for Rubber – Concentrated, Ammonia Preserved, Creamed, and Centrifuged Natural Latex, 2017.

\_\_\_\_\_.E 871-82: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2013.

BALLESTEROS, J. E. M. *Compósitos cimentícios reforçados com polpa celulósica tratada por hornificação para aplicação em construções rurais*. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

BARDELLA, P. S.; BARBOSA, D. C.; GLADIS, C. Sistemas de cura em concretos produzidos com cimento Portland de Alto-Forno com utilização de sílica ativa. In: 1º ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA-PROJETO-PRODUÇÃO EM CONCRETO PRÉ-MOLDADO, 1., 2005, Campinas. *Anais...* Campinas: Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, 2005.

BENTUR A.; MINDESS S. *Fibre reinforced cementitious composites*. 2<sup>a</sup> ed., Grã-Bretanha: Taylor & Francis, 2007.

BERNARDI, S. T. *Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de Aramida Kevlar*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BIJEN, J. Improved Mechanical Properties of Glass Fibre Reinforced Cement by Polymer Modification. *Cement & Concrete Composites*, v. 12, n. 2, p. 95-101, fev. 1990.  
[https://doi.org/10.1016/0958-9465\(90\)90046-Z](https://doi.org/10.1016/0958-9465(90)90046-Z).

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer Sciense*, Alemanha, v. 24, n. 2, p. 221-274, maio 1999. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5).

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, p. 819-829, abr. 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600020>.

CALLISTER, W.D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. 5<sup>a</sup> edição, Rio de Janeiro: LTC, 2000.

CAO, Y.; ZAVATTIERI, P.; YOUNGBLOOD, J.; MOON, R.; WEISS, J. The relationship between cellulose nanocrystal dispersion and strength. *Construction and building materials*, Estados Unidos, v. 119, n. 1, p. 71-79, ago. 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.077>.

CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. A. C.; CASCUDO, H. C. *Argamassas de revestimento: características, propriedades e métodos de ensaio*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1995. (Relatório técnico, 68).

CLARAMUNT, J.; ARDANUY, M.; GARCÍA-HORTAL, J. A. Effect of drying and rewetting cycles on the structure and physicochemical characteristics of softwood fibres for reinforcement of cementitious composites. *Carbohydrate Polymers*, Espanha, v. 79, n. 1, p. 200-205, jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.057>.

CLARO, P. I. C.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; RODRIGUES, V. B.; LUCHESI, B. R.; SILVA, L. E.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Curaua and eucalyptus nanofibers film by continuous casting: Mechanical and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, São Carlos, v. 181, p. 1093-1101, fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.037>.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 99-107, out. 2009.

DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E.; FERREIRA, F. C.; GONÇALVES, P. S. Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, p. 239-245, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000300015>.

D'ALMEIDA, A.L.F.S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W. Acetilação da Fibra de Bucha (Luffa

cylindrica). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n. 1, p. 59-62, 2005.  
<https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100013>.

DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JR., H.; JOHN, V. M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 2, p. 140-146, fev. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.01.017>.

EICHHORN, S. J.; BAILLIE, C. A.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P.; DUFRESNE, A.; ENTWISTLE, K. M.; HERRERA-FRANCO, P. J.; ESCAMILLA, G. C.; GROOM, L.; HUGHES, M.; HILL, C.; RIALS, T. G.; WILD, P. M. Review current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of materials science*, EUA, v. 36, n. 9, p. 2107-2131, maio 2001.  
<https://doi.org/10.1023/A:1017512029696>.

EL-DIADAMONY, H.; AMER, A. A.; SOKKARY, T. M.; EL-HOSENY, S. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *HBRC Journal*, Egito, maio 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005>.

FÉLIX, A. H. O. *Compósitos de polipropileno com Fibra de vidro utilizando Vinil trietoxisilano como agente de adesão*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

FLAUZINO NETO, W. P.; MARIANO, M.; SILVA, I. S. V.; SILVÉRIO, H. A.; PUTAUX, J.; OTAGURO, H.; PASQUINI, D.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated soy hulls. *Carbohydrate Polymers*, v. 153, p. 143-152, jul. 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.073>.

GABRIELII, I.; GATENHOLM, P.; GLASSER, W.G.; JAIN, R. K.; KENNE, L. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicelluloses from aspen wood. *Carbohydrate Polymers*, Suécia, v. 43, n. 4, p. 367-374, dez. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00181-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00181-8).

HEALEY, A. M.; HENDRA, P. J.; WEST, Y. D. A Fourier-transform Raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber. *Polymer*, v. 27, n. 18, p. 4009-4024, jan. 1996. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00257-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00257-1).

HOFFMANN, A. T. *Influência da adição de sílica ativa, relação água/aglomerante, temperatura e tempo de cura no coeficiente de difusão de cloreto em concretos*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

HOPPE FILHO, J. *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; TANAKA, R. S.; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TGA). *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, fev. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0206>.

JIANG, Z.; HU, C. Selective extraction and conversion of lignin in actual biomass to monophenols: A review. *Journal of energy chemistry, China*, v. 25, n. 6, p. 947-956, out. 2016. [DOI: 10.1016/j.jecchem.2016.10.008](https://doi.org/10.1016/j.jecchem.2016.10.008).

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 behavior of cement. *Construction and Building Materials*, v. 68, p. 1-9, out. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.043>.

JOSEPH, J.; JOHN, L. Natural rubber latex modified cement concrete – A review. *International Journal of Engineering Science and Computing*, v. 7, n. 4, p. 10772-10774, abr. 2017.

KHAMPUT, P.; SUWEERO, K. Properties of Mortar Mixing with Medium Ammonia Concentrated Latex. *Energy Procedia*, v. 9, n. 1, p. 559-567, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.065>.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. *Química da madeira*. 3<sup>o</sup>ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, 2005, 86. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/

LEITE, M. T.; BARROZO, M. A. S.; RIBEIRO, E. J. Canonical analysis technique as an approach to determine optimal conditions for lactic acid production by *Lactobacillus helveticus*

ATCC 15009. *International Journal of Chemical Engineering*, Brazil, n. 1, p. 9, out. 2011. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/303874>.

LI, Z.; WANG, L.; WANG, X. Flexural Characteristics of Coir Fiber Reinforced Cementitious Composites. *Fibers and Polymers*, Australia, v. 7, n. 3, p. 286-294, ago. 2006. <https://doi.org/10.1007/BF02875686>.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, Alemanha, v. 25, n. 7, p. 771-787, jan. 2004. <https://doi.org/10.1002/marc.200300268>.

LIMA, P.R.L; TOLEDO FILHO, R. Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal. *Ambiente construído*, v. 8, n.4, p. 7-19, dez. 2008.

LOW, I. M.; MCGRATH, M.; LAWRENCE, D.; SCHMIDT, P.; LANE, J.; LATELLA, B. A.; SIM, K. S. Mechanical and fracture properties of cellulose-fibre-reinforced epoxy laminates. *Composites*, Australia, v. 38, n. 3, p. 963-974, mar. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.06.019>.

MACVICAR, R.; MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J. Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites. *Cement & Concrete Composites*, Canada, v. 21, n. 3, p. 189-196, jul. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00050-X).

MANOHAR, N.; JAYARAMUDU, J.; SUCHISMITA, S.; RAJKUMAR, K.; REDDY, A. B.; SADIKU, E. R.; PRITI, R.; MAURYA, D. J. A unique application of the second order derivate of FTIR-ATR spectra for compositional analyses of natural rubber and polychoroprene rubber and their blends. *Polymer Testing*, v. 62, p. 447-453, jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.030>.

MARQUES, M. G. S. *Caracterização das propriedades da fibra vegetal de Arumã para aplicação como reforço à matriz cimentícia*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009.

MEDINA, E. A. *Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento portland e hidróxido de cálcio*. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais*. 1a Ed. São Paulo, SP. PINI, 1994. 580p.

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

METACAULIM DO BRASIL Estudo da influência do Metacaulim HP como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland [2003]. Disponível em:  
<<http://www.metacaulim.com.br/pdf/metacaulim-hp-usp.pdf>>. Acesso em: 04 jan. 2018.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, EUA, v. 20, n. 3, p. 848-889, mar. 2006.  
<https://doi.org/10.1021/ef0502397>.

MOHANTA, N.; ACHARYA, S.K. Fiber surface treatment: Its effect on structural, thermal, and mechanical properties of Luffa cylindrical fiber and its composite. *Journal of composite materials*, v. 50, n.22, p. 1-15, dez. 2015. <https://doi.org/10.1177/0021998315615654>.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of kraft pulp fiber – cement composites to wet/dry cycling. *Cement and concrete composites*, Barking, v. 27, n. 4, p. 435-448, 2005.  
[DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2004.07.006](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.07.006).

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-413, jul. 2008.  
<https://doi.org/10.5902/19805098451>.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Review*, EUA, v. 1, n. 7, p. 3941-3994, set. 2011. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da Madeira de Pinus oocarpa Parte I –Estudos dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Árvore*, Viçosa, v. 29,

n. 3, p. 461-470, abr. 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>.

MOTTA, L.A.C. *Melhoria do desempenho de fibras de coco e sisal para reforço de matrizes cimentícias através do tratamento termomecânico e impregnação de resinas*. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MOTTA, L.A.C.; JOHN, V.M.; AGOPYAN, V. Thermo-mechanical treatment to improve properties of sisal fibres for composites. *Materials Science Forum*, v. 636-637, p. 253-259, mar. 2010. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.253>.

NAGARAJ, T. S.; IYENGAR, K. T. S. R.; RAO, B. K. Super plasticized natural rubber latex modified concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 18, n. 1, p. 138-144, jan. 1988. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90131-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90131-7).

NEVILLE, A. M. *Propriedades do concreto*. Tradução: Salvador E. Giammusso. 2a Ed. Ver. Atual. São Paulo, SP, PINI, 1997.

OHAMA, Y. Polymer-based Admixtures. *Cement and Concrete Composites*, Japão, v. 20, n. 2-3, p. 189-212, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00065-6).

OKE, I. Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. *SURG – Studies by undergraduate researches at Guelph*, Ontário, v. 3, n. 2, p. 77-80, 2010.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. *Cement and Concrete Composites*, EUA, v. 68, n. 1, p. 96-108, fev. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.02.014>.

PAIVA, H.; VELOSA, A.; CACHIM, P.; FERREIRA, V. M. Effect of pozzolans with different physical and chemical characteristics on concrete properties. *Materiales de Construcción*, Portugal, v. 66, n. 322, jun. 2016. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2016.01815>.

PARIZE, D. D. S.; OLIVEIRA, J. E.; WILLIAMS, T.; WOOD, D.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; KLAMCZYNSKI, A. P.; GLENN, G. M.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spun nanocomposites of poly(lactic acid)/cellulose nanocrystals from Eucalyptus kraft pulp. *Carbohydrate Polymers*, São Carlos, v. 174, p. 923-932, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.019>.

PERA, J.; AMROUZ, A. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. *Advanced Cement Based Materials*, v. 7, n. 2, p. 49-56, mar. 1998.

[https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00016-3).

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; PEREIRA, M. L. C. P. Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose / NbOPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros*, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 88-95, 2012.

<https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000002>.

PERUZZI, A. P. *Comportamento das fibras de vidro convencionais em matriz de cimento Portland modificada com látex e adição de sílica ativa*. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

PETERS, S. J.; RUSHING, T. S.; LANDIS, E. N.; CUMMINS, T. K. Nanocellulose and Microcellulose Fibers for Concrete. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, EUA, v. 2, n. 2142, p. 25-28, 2010.

<https://doi.org/10.3141/2142-04>.

PIMENTEL, M. G.; BORGES, J. P. C.; PICANÇO, M. S.; GHAVAMI, K. Resposta à flexão e análise de tenacidade de argamassas reforçadas com fibra de Curauá. *Revista Matéria*, v. 21, n. 1, p. 18-26, 2016. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160001.0003>.

POSSAN, E. *Previsão de vida útil de estruturas de concreto armado: estudo do período de iniciação da corrosão desencadeada por carbonatação*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÈRE, A. M.; BRON, R.; 7e Congrès Internatinal de la Chimie des Ciments, Paris, France, 1980.

RILEM. *Technical Committee 49 TRF - Test for determination of modulus of rupture and limit of proportionality of thin fibre reinforced cement section* – Matériaux et Constructions, v.17, n.102, p.441-443, 1989.

RIPPEL, M. M. *Caracterização Microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural*. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

ROMANO, R. C. O.; FUJII, A. L.; SOUZA, R. B.; TAKEASHI, M. S.; PILEGGI, R. G.; CINCOTTO, M. A. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. *Cerâmica*, São Paulo, v. 62, n. 363, p. 215-223, 2016. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623632039>.

ROY, D. M.; ARJUNAN, P.; SILSBE, M. R. Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 12, p. 1809-1813, dez. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00548-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00548-8).

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Lignins – isolation methods and chemical characterization. *Ciência Rural*, Brasil, v. 31, n. 5, p. 917-928, out. 2001. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>.

SANTANA, R. C.; FARNESE, A. C. C.; FORTES, M. C. B.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation. *Separation and Purification Technology*, v. 64, n. 1, p. 8-15, nov. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.004>.

SANTANA, R. C.; SANTOS, M. A.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Evaluation of the influence of process variables on flotation of phosphate. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 555-560, out. 2010. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.555>.

SANTOS, C. H. C. *Preparação e caracterização de blendas elastoméricas totalmente verdes*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2014.

SAVASTANO JR., H. *Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo*. Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2000.

SAVASTANO JR.; WARDON, P.G.; COUTTS, R.S.P. Microstructure and mechanical properties of waste fibre-cement composites. *Cement and Concrete Composites*, v.27, n.5, p. 583-592, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.009>.

SENFF, L.; FOLGUERAS, M V; HOTZA, D. Hidratação do CP V ARI – RS: A Influência da água nas reações de hidratação: Hidratação do CP V ARI – RS: A Influência da água nas reações de hidratação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49., 2005, São Pedro. *Anais...* São Pedro: Cbc, 2005. p. 1 - 12.

SHI, C.; GRATTAN-BELLEW, P. E.; STEGEMANN, J. A. Conversion of a waste mud into a pozzolanic material. *Construction and Building Materials*, v. 13, n. 5, p. 279-284, jul. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(99\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(99)00026-4).

SHOBHA, M. S.; SHASHIDHAR, C.; RAO, H. S. Strength Studies of Natural Rubber Latex Modified High Performance Concrete. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, v. 2, n. 5, p. 1836-1852, maio 2013.

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

SILVA, E.; MARQUES, M.; FORNARI JUNIOR, C. Aplicação de fibra de coco em matrizes cimentícias. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, Bahia, v. 8, n. 8, p. 1555-1561, dez. 2012. <http://dx.doi.org/10.5902/223611706096>.

SILVA, E. J.; MARQUES, M. L.; VELASCO, F. G.; FORNARI JUNIOR, C.; LUZARDO, F. M.; TASHIMA, M. M. A new treatment for coconut fibers to improve the properties of cement-based composites – Combined effect of natural latex / pozzolanic materials. *Sustainable and Technologies*, Bahia, v. 12, p. 44-51, jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.04.003>.

SILVA, J.S. *Estudo de concretos de diferentes resistências à compressão quando submetidos a altas temperaturas sem e com incorporação de fibras de polietereftalato de etileno (PET)*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, Maringá, v. 32, n. 3, p. 661-671, abr. 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>.

SMOOK, G. A. Overview of the Pulp and Paper Industry from a Chemical Industry Perspective. *Chem. Tech. Biotechnol*, Canadá, v. 45, n. 1, p. 15-27, ago. 1988. <https://doi.org/10.1002/jctb.280450104>.

SOUZA, R. M. ATR: Avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens do Instituto de Tecnologia de alimentos ITAL*, Campinas, v. 21, n. 3, 3p, 2009.

TEZUKA, Y. *Concreto armado com fibras*. São Paulo, SP. ABCP, 1989. 24p.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, EUA, v. 72, n. 1, p. 834-847, set. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044>.

TOLEDO FILHO, R. D.; GHAVAMI, K.; SANJUÁN, M. A.; ENGLAND, G. L. Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres. *Cement & Concrete Composites*, v. 27, n. 5, p. 537-546, maio 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.005>.

TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO JR., H.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; ROCCO LAHR, F. A. Cellulose modified fibres in cement based composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Brasil, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, dez. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.016>.

TONOLI, G.H.D.; SANTOS, S.F.; SAVASTANO JR., H.; DELVASTO, S.; MEIJA DE GUTIÉRREZ, R.; MURPHY, M.M.L. Effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious roofing tiles reinforced with fique fibre. *Cement & Concrete Composites*, v. 33, p. 225-232, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.013>.

WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S.; GARCÍA, R. E.; ESTRELLA, R. M.; PATIÑO, G. L.; ZHANG, Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites*, México, v. 79, p. 45-52, fev. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>.

WANG, M.; WANG, R.; YAO, H.; FARHAN, S.; ZHENG, S.; WANG, Z.; DU, C.; JIANG, H. Research on the mechanism of polymer latex modified cement. *Construction and Building Materials*, China, v. 111, n. 1, p. 710-718, fev. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.117>.

WEI, J. Degradation behavior and kinetics of sisal fiber in pore solutions of sustainable cementitious composite containing metakaolin. *Polymer Degradation and Stability*, EUA, v. 150, p. 1-12, abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.027>.

WEI, J.; MA, S.; THOMAS, D. G. Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber-reinforced cement composites. *Corrosion Science*, EUA, v. 106, n. 1, p. 1-15, jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.020>.

WILLE, V. K. D.; PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLDEBELLA, R.; GEISBRECHT, B. M.; SACCOL, A. F. O. Cellulose pulp produced from bulrush fiber. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 47, n. 5, maio 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20160652>.

YAN, L.; KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. *Composites Part B*, v. 92, p. 94-132, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.002>.

YIN, J.; YUAN, T.; LU, Y.; SONG, K.; LI, H.; ZHAO, G.; YIN, Y. Effect of compression combined with steam treatment on the porosity, chemical composition and cellulose crystalline structure of wood cell walls. *Carbohydrate Polymers*, China, v. 1, n. 1, p.163-172, jan. 2017. [doi:10.1016/j.carbpol.2016.08.013](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.013).

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. *Surface Science Techniques*, USA, v. 51, p. 3-34, 2013. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1).

ZHU, W. H. *Utilisation of banana fibre in composite materials*. Dissertação (Mestrado) – Victoria University of Technology, Melborne, 1993.