



VINNICIUS DORDENONI PIZZOL

**CARBONATAÇÃO ACELERADA: NOVA
TECNOLOGIA DE CURA PARA FIBROCIMENTO
SEM AMIANTO**

LAVRAS – MG

2013

VINNICIUS DORDENONI PIZZOL

**CARBONATAÇÃO ACELERADA: NOVA TECNOLOGIA DE CURA
PARA FIBROCIMENTO SEM AMIANTO**

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

Orientador

Dr. Lourival Marin Mendes

Coorientador

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Pizzol, Vinnicius Dordenoni.

Carbonatação acelerada: nova tecnologia de cura para
fibrocimento sem amianto / Vinnicius Dordenoni Pizzol. – Lavras:
UFLA, 2013.

60 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Lourival Marin Mendes.

Bibliografia.

1. Compósitos à base de cimento. 2. Polpa de celulose. 3. Fibras.
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 676.121

VINNICIUS DORDENONI PIZZOL

**CARBONATAÇÃO ACELERADA: NOVA TECNOLOGIA DE CURA
PARA FIBROCIMENTO SEM AMIANTO**

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

APROVADA em 18 de fevereiro de 2013.

Dr. Holmer Savastano Júnior USP

Dr. Antônio Carlos Neri UFLA

Dr. Lourival Marin Mendes

Orientador

LAVRAS – MG

2013

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (CTM), pela oportunidade concedida para realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores Dr. Lourival Marin Mendes, Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli e Dr. Holmer Savastano Junior pela orientação, paciência, amizade, dedicação e seus ensinamentos que foram de grande relevância para a realização deste trabalho e meu crescimento profissional.

À Empresa Infibra, ao Laboratório de Construção e Ambiência – FZEA e à Escola Politécnica de Engenharia – USP, pelo apoio técnico e físico durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus amigos João Renato Cavalcante, Armando Mattoso Millem, Aline Fernandes, Amélia Guimarães, Marcela Gomes, Olívia Lopes, Bárbara Guimarães, Joabel Raabe, Rafael Farinassi Mendes e Adriele Lima pelas risadas, sonhos, lágrimas e pelos momentos partilhados.

Aos amigos da pós-graduação e da UEPAM que contribuíram e caminharam ao meu lado.

Aos meus pais Orelinda e Maurilio e demais familiares, a quem devo o colo, o sonho, o carinho, e que incentivaram este período de dedicação exclusiva à ciência.

RESUMO

A carbonatação ocorre nos compósitos de fibrocimento através da difusão de dióxido de carbono (CO_2) pelos dos poros insaturados da matriz de cimento, e sua reação com o hidróxido de cálcio, forma carbonato de cálcio (CaCO_3). A utilização dessa tecnologia para a produção de fibrocimento consiste em um processo interessante para reduzir prematuramente a alcalinidade da matriz de cimento, que é prejudicial para o reforço da fibra de celulose. É também uma iniciativa para o sequestro de CO_2 e substituição parcial de fibras à base de petróleo, para uma indústria mais sustentável. Portanto, o objetivo do presente trabalho é mostrar o impacto de carbonatação acelerada na microestrutura e nas propriedades químicas e mecânicas de fibrocimento reforçado com polpa de celulose e fibras sintéticas. Depois da carbonatação acelerada a microestrutura das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, e determinadas às propriedades físicas e mecânicas. A eficácia da carbonatação acelerada foi confirmada por difração de raios X e análise termogravimétrica. Carbonatação acelerada aumentou a densidade aparente e diminuiu a absorção de água e a porosidade. As micrografias demonstram que o CaCO_3 formado é precipitado na estrutura dos poros da matriz, preenchendo os vazios e impedindo a penetração de água. A interface entre as fibras de celulose e a matriz de cimento foi melhorada e conseqüentemente o desempenho mecânico. Os resultados obtidos sugerem que a carbonatação acelerada pode ser um procedimento eficaz para mitigar a degradação de fibras de celulose, melhorar as propriedades físicas e mecânicas e uma forma de captação e uso de CO_2 .

Palavras-chave: Compósitos à base de cimento. Fibras. Polpa de celulose.

ABSTRACT

The carbonation occurs in fiber cement composites through carbon dioxide diffusion (CO_2), unsaturated pores of the cement matrix, and its reaction with the calcium hydroxide form calcium carbonate (CaCO_3). The use of this technology for fiber cement production consists in an interesting process to reduce prematurely the cement matrix alkalinity, which is detrimental for the enhancement of cellulose fiber. It also is an initiative for CO_2 sequestration and partial replacement of petroleum-based fibers, for an industry more sustainable. Therefore, the objective of this work is to show the impact of accelerated carbonation on the microstructure and in the chemical and mechanical properties of fiber cement reinforced with cellulose pulp and synthetic fibers. After the accelerated carbonation the microstructure of the samples was evaluated by scanning electron microscopy and determined physical and mechanical properties. The effectiveness of accelerated carbonation was confirmed by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. Accelerated carbonation increased density and decreased water absorption and porosity. The micrographs show that CaCO_3 formed is precipitated in the structure of the matrix pore, filling the voids and preventing the water penetration. The interface between the cellulose fibers and the cement matrix has been improved and consequently the mechanical performance. The results suggest that the accelerated carbonation can be an effective procedure for mitigating degradation of cellulose fibers, to improve the physical and mechanical properties and a capture form and use of CO_2 .

Keywords: Cement based composites. Fibers. Cellulose pulp.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
2.1	Histórico do desenvolvimento de fibrocimento sem amianto.....	10
2.2	Processo <i>Hatschek</i> de produção de fibrocimento.....	11
2.3	Hidratação e cura do cimento.....	13
2.4	Processo de Carbonatação.....	15
2.5	Componentes do fibrocimento.....	18
2.5.1	Cimento <i>Portland</i> e adições.....	18
2.5.2	Fibras celulósicas.....	20
2.5.3	Fibras sintéticas.....	25
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1	Amostragem e carbonatação acelerada.....	26
3.2	Retirada dos corpos de prova.....	28
3.3	Envelhecimento acelerado.....	29
3.4	Ensaio físicos.....	30
3.5	Ensaio de retração por secagem.....	31
3.6	Ensaio mecânico: flexão.....	32
3.7	Termogravimetria (TG).....	34
3.8	Difração de raios X (DRX).....	35
3.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Efeito da carbonatação acelerada nas propriedades químicas do fibrocimento.....	37
4.2	Efeito da carbonatação acelerada na microestrutura da matriz do fibrocimento.....	41
4.3	Efeito da carbonatação acelerada nas propriedades mecânicas do fibrocimento.....	49
5	CONCLUSÕES.....	53
	REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

Os produtos de fibrocimento têm sido amplamente utilizados no mundo devido à sua versatilidade para a fabricação de materiais construtivos, tais como placas planas para divisórias, telhas corrugadas e caixas d'água, presentes em grande parte das habitações e em galpões agrícolas e industriais (IKAI et al., 2010).

Atualmente, a produção mundial de compósitos cimentícios com reforço de fibras celulósicas, combinadas ou não a fibras sintéticas, está localizada em grande parte nos Estados Unidos da América, Europa, Oceania e Ásia (HEINRICKS et al., 2000). No Brasil o setor de fibrocimento possui 17 fábricas, distribuídas por 10 Estados brasileiros, que empregam mais de 5 mil pessoas diretamente para a produção de 1,3 milhões de toneladas de produtos por ano (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPOSTOS AO AMIANTO - ABREA, 2012).

No Brasil, o fibrocimento é considerado a melhor solução para as habitações destinadas ao segmento da população com menor poder aquisitivo, em razão do seu menor custo frente a outras soluções construtivas convencionais para coberturas (SAVASTANO JÚNIOR; WARDEN; COUTTS, 2003).

Novas tecnologias estão sendo testadas e até mesmo implantadas no processo de produção de fibrocimento, uma delas é a substituição do amianto por fibras vegetais, como a celulose. Tonoli et al. (2009) aponta que tais fibras são amplamente disponíveis na maioria dos países em desenvolvimento, obtidas de árvores madeireiras ou de plantas anuais, além de apresentar diversas características interessantes: como baixa densidade, caráter renovável, biodegradável e disponibilidade a baixo custo e em uma grande variedade de morfologias e razões de aspecto.

As fibras curtas de Eucalipto apresentam características favoráveis ao seu uso, como reforço de componentes construtivos de pequena espessura. O pequeno comprimento das fibras é uma vantagem para a dispersão e distribuição dos elementos de reforço na matriz cimentícia.

Outra tecnologia que pode melhorar ainda mais a qualidade dos compósitos sem amianto é a carbonatação acelerada. Resumidamente, a carbonatação pode ser descrita como a difusão do CO_2 presente na atmosfera, através dos poros insaturados de matrizes cimentícias. O CO_2 é dissolvido na fase aquosa presente nos poros, transformando-se em ácido carbônico (H_2CO_3), o qual se dissocia como íons HCO_3^- e CO_3^{2-} , juntamente com a dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que libera íons Ca^{2+} e OH^- , os quais precipitam e formam o carbonato de cálcio (CaCO_3).

Em compósitos reforçados com fibras vegetais e de celulose, a carbonatação da matriz é potencializada devido à sua alta porosidade, que facilita a penetração do CO_2 permitindo, dependendo do cimento, formação de carbonato de cálcio no interior do material. Essa formação de carbonato conduz diminuição da alcalinidade do meio (diminuição do pH), fornecendo, por consequência, um ambiente menos agressivo à fibra.

Assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo do desempenho de compósitos cimentícios reforçados com fibras celulósicas, submetidos a um processo de carbonatação acelerada, com ênfase na avaliação da estrutura do compósito, e as consequências nas características químicas, físicas e mecânicas do fibrocimento.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Histórico do desenvolvimento de fibrocimento sem amianto

James Hardie e Coy Pty Ltd. começaram a fabricação de produtos de cimento amianto na Austrália em 1917. Depois de estabelecer fábricas ao redor da Austrália, a empresa ampliou a produção para a Nova Zelândia em 1938. *James Hardie e Coy Pty Ltd.* em meados de 1940 utilizaram a celulose, como um substituto econômico do amianto. Esse trabalho foi intensificado durante e depois da Segunda Guerra Mundial, quando houve uma escassez mundial de fibras de amianto.

Uma investigação foi conduzida em *Camélia*, pela *Heathand Hackworthy* (COUTTS, 2005) para descobrir se a polpa de papel poderia ser usada para substituir o amianto completamente ou parcialmente em placas de fibrocimento. Dentre as fibras estudadas estavam: bagaço de cana, madeiras nativas, palha de trigo, sacos de cimento e papel não branqueado. Experimentos com placas autoclavadas mostram que o melhor resultado foi obtido com o papel não branqueado (*kraft*), que forneceu grande resistência ao material compósito. Entretanto, quando o suprimento de amianto foi restaurado, esse trabalho foi descontinuado.

O interesse pelas fibras vegetais renovou-se na década de 1960, foi então que para fazer placas mais baratas, utilizou-se a metade do amianto e substituiu-se a outra metade por fibras de madeira. Foi verificado, inclusive, que esse material apresentava melhores resultados (conformação e uniformidade) que o produto antes comercializado somente reforçado com amianto, sendo até mais fácil para fixar e cortar (COUTTS, 2005).

Foi na década de 1970, quando o uso do amianto começou a ser contestado por razões de saúde, que *James Hardie* fez forte compromisso com a

substituição total do reforço de amianto em seus produtos. Esforços globais foram iniciados com legislações para remoção do amianto como reforço em uma grande gama de produtos.

A Austrália foi o primeiro país a usar tecnologia totalmente livre de amianto na produção de fibrocimento (a Nova Zelândia adotou essa tecnologia logo em seguida). As indústrias *James Hardie* vêm produzindo fibrocimento sem amianto desde 1981 e têm fornecido sua tecnologia de produção sem amianto para a Nova Zelândia, Ásia, América do Norte e recentemente para a América do Sul (COUTTS, 2005).

2.2 Processo *Hatschek* de produção de fibrocimento

O processo original para a produção de fibrocimento foi desenvolvido por Ludwig *Hatschek* no final do século XIX, baseado no processo de produção de papel. Desde então, o processo *Hatschek* tem sido submetido a constantes aperfeiçoamentos em busca de um desempenho melhor, sem afetar seu princípio básico: a filtragem de uma suspensão bem diluída de cimento em um cilindro rotativo (TONOLI et al., 2009).

Esse processo consiste na produção de placas de fibrocimento pela superposição de lâminas finas feitas de uma suspensão de cimento, fibras, aditivos minerais e água. As lâminas finas de fibrocimento obtidas pela retenção dos sólidos durante a filtragem são transferidas e acumuladas em uma prensa cilíndrica, até adquirir a espessura desejada. As fibras celulósicas têm papel essencial neste processo, pois formam a rede de fibras que retêm os sólidos da suspensão durante a filtragem (NEGRO et al., 2005). Alguns estágios típicos do processo *Hatschek* estão numerados na Figura 1, conforme citado por Dias, Savastano Júnior e John (2010).

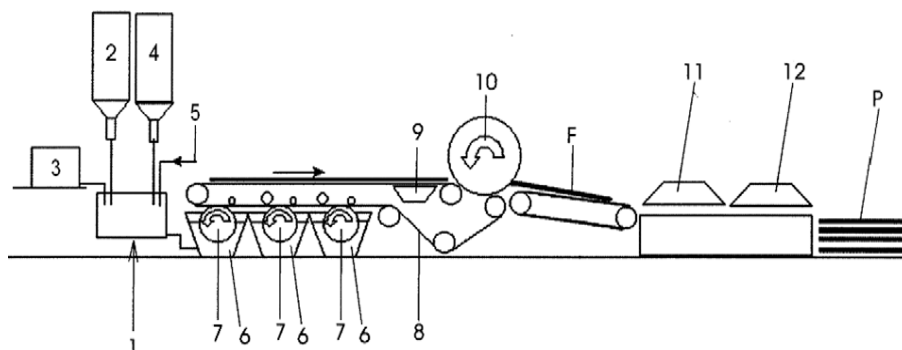


Figura 1 Processo *Hatschek*

Fonte: Dias, Savastano Júnior e John (2010)

O primeiro estágio é preparar a suspensão (estágio 1), que consiste na mistura da proporção adequada dos materiais sólidos com a água, em uma baixa concentração de sólidos (10-15% da massa total). Cimento (estágio 2), fibras celulósicas e/ou sintéticas (estágio 3), calcário e outros aditivos minerais (estágio 4) e água (estágio 5) são os materiais mais comumente utilizados pela tecnologia sem amianto. A suspensão é então transportada para os tanques ou cubas (estágio 6) com cilindros rotativos (estágio 7), onde o material sólido é retido. Em sequência, uma esteira de feltro (estágio 8) remove o material do cilindro, formando uma lâmina fresca de fibrocimento. O vácuo (estágio 9) é aplicado para remover a água da lâmina antes desta ser transferida para a prensa cilíndrica (ou cilindro de formação da placa) (estágio 10) onde a sobreposição das lâminas é realizada. Finalmente, a placa de fibrocimento fresca (F) é cortada (estágio 11), conformada em moldes ondulados ou em painéis planos (estágio 12) e submetida à cura para obtenção do produto final (P).

Segundo Tonoli et al. (2009), atualmente, esse é o processo mais empregado no mundo para a produção de fibrocimento. Quase 85% dos produtos de fibrocimento vendidos no mundo são produzidos pelo processo *Hatschek*. Por

outro lado, a composição do fibrocimento vem sofrendo constantes mudanças pela incorporação de novos aditivos químicos e minerais, diferentes fibras sintéticas e cimentos com novas características.

Atualmente existem duas rotas de produção dos materiais sem amianto usando o processo *Hatschek*:

- a) produtos curados sob pressão (autoclavados), reforçados somente com fibras celulósicas, principalmente destinados à fabricação de placas para revestimento externo, para divisórias internas e para forros;
- b) produtos curados ao ar, reforçados por fibras sintéticas resistentes a álcalis, combinadas com fibras celulósicas refinadas, comumente usadas para a confecção de telhas onduladas.

2.3 Hidratação e cura do cimento

O contato do grão de cimento anidro com a água resulta na dissolução dos íons Ca^{2+} e Si^{4+} , oriundos dos principais componentes do cimento *Portland*: os silicatos tricálcico (C_3S) e bicálcico (C_2S), respectivamente, que representam 75-80% da composição do cimento (RAMACHANDRAN, 1999). O mesmo ocorre com outro componente importante, o aluminato tricálcico (C_3Al), que por sua vez contribui com os íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})^{3-}$ em solução. Com isso, formam-se os chamados embriões das fases hidratadas de silicatos e aluminatos de cálcio, produtos de hidratação do cimento, graças à diferença de solubilidades em relação àquela do grão ainda anidro (ROSSETTO, 2007). Para que esses embriões passem à condição de núcleos estáveis eles precisam superar a chamada energia de ativação (E_a), conforme descrito por Rossetto (2007). De acordo com esse autor, em termos práticos, isso representa uma redução na

relação entre a área de superfície e o volume que satisfaça a redução da energia livre de *Gibbs*. Para maiores detalhes sobre as teorias dos estágios iniciais de hidratação do cimento *Portland* vide referências (YANG; NEUBAUER; JENNINGS, 1997).

A hidratação prossegue até que a pressão osmótica do sistema não seja suficiente para romper a superfície dos grãos anidros, ou seja, o grão entra em equilíbrio com o meio. Na sequência, dois são os mecanismos responsáveis pela redução da energia livre de *Gibbs*: o crescimento das fases hidratadas e a densificação (ROSSETTO, 2007). A contínua disponibilidade de água favorece o crescimento dos hidratados de silicatos e aluminatos de cálcio, enquanto o maior empacotamento das partículas favorece a densificação. Em uma pasta de cimento já hidratada, os produtos de hidratação formados são principalmente o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], a etringita (fases AFt), o monossulfato (fases AFm) e possivelmente fases amorfas ricas em íons Al³⁺ e SO₄²⁻ (PETER; MUNTEAN; MEIER BOHM, 2008). Outro processo importante que ocorre pela difusão do CO₂ presente na atmosfera através dos poros insaturados da matriz cimentícia é a carbonatação.

O processo de hidratação é responsável por reduzir a separação das superfícies cimentícias, pelo crescimento das fases hidratadas que confinam moléculas de água em nanocamadas ao redor dos grãos. Segundo Rossetto, Souza e Pandolfelli (2009), a configuração das superfícies hidratadas, em escala nanométrica, proporciona adesão ao material em função de pontos discretos de contato. De acordo com esses autores, a água confinada permite aderir duas superfícies que com ela possam realizar ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio são formadas quando a eletronegatividade do elemento covalente ao hidrogênio for suficiente para mantê-lo susceptível à interação com o outro elemento que disponibilize um par de elétrons não conjugados (ROSSETTO et al., 2009). Portanto, a água além de provocar a hidratação do cimento, também

apresenta uma função importante na adesão das partículas hidratadas de cimento, pois ela é capaz de doar duas ligações de hidrogênio e de aceitar outras duas (ROSSETO, 2007; ROSSETO et al., 2009).

Enquanto existe água disponível para a hidratação dos grãos anidros de cimento e a estabilidade entre a área superficial e o volume dos núcleos ou embriões não é atingida, os íons são dissociados e transportados por osmose para regiões onde a água dos poros está menos saturada. A formação e precipitação dos núcleos ou embriões, naturalmente aproximam as superfícies dos grãos adjacentes. A secagem ou o consumo da água dos poros da matriz cimentícia cessa o processo de dissolução dos íons dos componentes do cimento, e a partir daí a água confinada atua somente na adesão das fases cimentícias.

Quando adiciona-se fibras celulósicas à matriz cimentícia, estas também são aderidas à matriz por ligações físicas (mecânicas) e por pontes de hidrogênio (TONOLI et al., 2009). Em escala micrométrica, quando a interface entre a fibra e a matriz é porosa, a fibra está ligada à matriz por poucos pontos discretos, devido à rugosidade das superfícies de ambas as fases. Quanto mais próximas se encontrarem as superfícies da fibra e da matriz, ou seja, quanto melhor a interface, mais pontos discretos de ligação ocorrerão. Em escala nanométrica, quanto mais próximas estiverem as superfícies, menores serão os capilares entre as partículas e mais fortes serão as ligações de hidrogênio por água confinada (ROSSETO et al., 2009). Segundo esses autores, quanto menos camadas de água existir entre as partículas, mais fortes serão as ligações de hidrogênio.

2.4 Processo de Carbonatação

Uma questão importante raramente considerada no debate ambiental sobre materiais à base de cimento é a reabsorção ou captação de CO_2 da atmosfera. Após a exposição ao ar ao longo do tempo, o cimento absorve CO_2

atmosférico. Esse processo é denominado carbonatação e é uma propriedade intrínseca do concreto que tem como base cimento *Portland*.

A carbonatação irá ocorrer durante a vida útil de uma estrutura, bem como depois da demolição. A principal consequência de carbonatação é a queda do pH de valores entre 12,5 e 13,5, para um valor de 8,3 nas zonas totalmente carbonatadas (SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993).

Resumidamente, a carbonatação pode ser descrita como a difusão do CO_2 presente na atmosfera, através dos poros insaturados de matrizes cimentícias. O CO_2 é dissolvido na fase aquosa presente nos poros, transformando-se em ácido carbônico (H_2CO_3), o qual se dissocia como íons HCO_3^- e CO_3^{2-} , juntamente com a dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que libera íons Ca^{2+} e OH^- , os quais precipitam e formam o carbonato de cálcio (CaCO_3) (PETER; MUNTEAN; MEIER BOHM, 2008).

A carbonatação do concreto é um dos principais processos físico-químicos que pode limitar o tempo de vida de estruturas, principalmente do concreto armado, pois reduz a proteção das barras de aço e permite a corrosão. Porém, Tonoli et al. (2010a) defendem que a carbonatação pode ser uma alternativa para aumentar a durabilidade das fibras naturais em matriz de cimento.

A carbonatação é a reação dos produtos de hidratação do cimento com dióxido de carbono (CO_2) que pode representar grande impacto sobre o crescimento sustentável da indústria da construção e no futuro pelo consumo de CO_2 dos poluentes. Entre os produtos de hidratação da pasta de cimento, o que reage mais rapidamente é o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resultando no carbonato de cálcio (CaCO_3). Esse processo inicia-se na camada mais externa do compósito e move-se gradualmente para as camadas internas, através das fissuras e do sistema de poros permeáveis.

Testes envolvendo carbonatação artificial de produtos com fibras de amianto têm mostrado a formação de cerca de 35-40% de CaCO_3 , com o consequente aumento na resistência do compósito, a redução da absorção de água e energia específica. Toledo Filho et al. (2003) relataram um aumento significativo em termos de durabilidade de compósitos de cimento reforçados com fibras vegetais após 109 dias de exposição à atmosfera de dióxido de carbono.

Segundo Silva (2002), em compósitos reforçados com fibras de celulose, a carbonatação do compósito é potencializada devido à sua alta porosidade, que facilita a penetração do CO_2 permitindo, dependendo do cimento, formação de carbonato de cálcio no interior do material. Seu efeito, em compósitos à base de cimento *Portland*, pode ser descrito como benéfico ao material. O consumo de álcalis, presentes nos poros do material, conduz a uma diminuição da alcalinidade do meio (diminuição do pH), fornecendo, por consequência, um ambiente menos agressivo à fibra. O mesmo autor ainda afirma que a carbonatação conduz a uma maior densificação do material, aumentando a massa específica. E consequentemente maiores valores de resistência mecânica e do módulo de elasticidade.

Em seu trabalho, Silva (2002) utilizou amostras de fibrocimentos com celulose, carbonatadas durante 14 dias e os resultados mostraram que a carbonatação aumentou o módulo de ruptura (MOR) do compósito de 12,5 MPa para 14,8 MPa, acompanhado de elevação no módulo de elasticidade (MOE) de 5,9 GPa para 7,3 GPa. Além disso, redução da porosidade em 15% e aumento em aproximadamente 6,5% na massa específica.

Almeida et al. (2010) avaliaram a carbonatação acelerada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas, através da carbonatação aos 3 dias e aos 27 dias de idade, onde constataram que entre os compósitos carbonatados têm o melhor desempenho mecânico, principalmente

quanto ao MOR. É importante destacar que o MOR indica a participação conjunta da matriz e das fibras, ou seja, essa propriedade mecânica está relacionada com a resistência mecânica da matriz e os mecanismos de tenacificação entre as fibras e a matriz (BENTUR; MINDESS, 1990).

A partir da difração de raios X, técnica que possibilita identificar as fases cristalinas, Almeida et al. (2010) constataram que a amostra sem carbonatação apresentou maior intensidade de pico relacionada à existência de *Portlandita* $[Ca(OH)_2]$ e que todas as amostras carbonatadas apresentaram pico com alta intensidade para a calcita ($CaCO_3$) e silicatos. Assim, justificaram a melhora das propriedades mecânicas das amostras carbonatadas pela melhora da interface entre fibra e matriz com maior formação de $CaCO_3$ e redução da quantidade de $Ca(OH)_2$. A formação de carbonato de cálcio também justifica a maior densificação das matrizes carbonatadas, uma vez que o mesmo é mais denso que o hidróxido de cálcio.

2.5 Componentes do fibrocimento

Fibrocimento sem amianto é constituído basicamente por diferentes porcentagens de cimento *Portland*, calcário, fibras vegetais e sintéticas, abaixo está a definição e a função de cada componente.

2.5.1 Cimento *Portland* e adições

O cimento *Portland* é o componente principal, têm a função de ligante, podendo representar valores superiores a 80% da massa de materiais secos que formam o compósito (CHUNG, 2005).

Cimento *Portland* é a denominação convencionada mundial para o material usualmente conhecido na construção civil. É um pó fino com

propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água. Depois de endurecido, mesmo que seja novamente submetido à ação da água, o cimento *Portland* não se decompõe (ABCP, 2002). O cimento *Portland*, misturado com água e outros materiais de construção, tais como a areia, brita, pó de pedra, a cal e outros, resulta nos concretos e nas argamassas usadas na construção de casas, edifícios, pontes, barragens etc.

O cimento *Portland* foi criado por um construtor inglês, Joseph Aspdin, que o patenteou em 1824. Nessa época, era comum na Inglaterra construir com pedra de *Portland*, uma ilha situada no Sul desse país. Devido à semelhança do cimento com a cor e a dureza dessa pedra, Aspdin registrou esse nome em sua patente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO *PORTLAND* - ABCP, 2002).

O cimento *Portland* é composto de clínquer e de adições. O clínquer é o principal componente e está presente em todos os tipos de cimento *Portland*. As adições podem variar de um tipo de cimento para outro e são principalmente elas que definem os diferentes tipos de cimento.

O clínquer tem como matérias-primas o calcário e a argila, obtidos de jazidas em geral situadas nas proximidades das fábricas de cimento. O clínquer em pó tem a peculiaridade de desenvolver uma reação química em presença de água, na qual ele, primeiramente, torna-se pastoso e, em seguida, endurece, adquirindo elevada resistência e durabilidade. Essa característica adquirida pelo clínquer faz dele um ligante hidráulico muito resistente.

As adições são matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento *Portland* hoje disponíveis no mercado. Essas matérias-primas são o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozzolânicos e os materiais carbonáticos.

O calcário é usado como substituição parcial do cimento *Portland*, com o objetivo de reduzir custos de produção do fibrocimento, sendo considerado um

produto de enchimento, representando a segunda maior porcentagem que forma o composto em questão (BEZERRA et al., 2006).

2.5.2 Fibras celulósicas

As pastas e argamassas cimentícias apresentam comportamento frágil, ou seja, fraturam-se sem deformação plástica sob esforços de tração e cargas dinâmicas. A fim de melhorar o desempenho dessas argamassas para aplicações específicas, são adicionadas fibras que podem ser orgânicas ou inorgânicas, constituindo assim os materiais compósitos.

As fibras celulósicas receberam considerável atenção no desenvolvimento dos compósitos sem o uso do amianto por apresentarem inúmeras vantagens, como, por exemplo, disponibilidade, baixo custo e aspectos favoráveis quanto às questões ambientais (biodegradabilidade, produto sustentável).

O uso de fibras de celulose em compósitos de cimento é importante por causa da retenção de partículas de cimento em processos industriais e alguns efeitos de reforço no início dos anos, em virtude da substituição do amianto (BEZERRA et al., 2006).

Tonoli et al. (2009) afirma que o uso das fibras celulósicas obtidas de polpas *kraft* é predominante na produção de fibrocimento pelo processo *Hatscheck*, pois permitem a obtenção de placas finas. Com esse tipo de fibras é possível a formação de uma rede tridimensional de fibras que retêm os grãos da matriz cimentícia.

O custo da polpa de *Pinus* é relativamente elevado. Então, um número considerável de pesquisas tem sido realizado para encontrar alternativas mais baratas e plantas de crescimento mais rápido para o suprimento de fibras. Algumas espécies do gênero *Eucalyptus* têm sido muito utilizadas em países

tropicais por apresentarem rápido crescimento e fibras de boa qualidade a preço relativamente baixo (CAMPINHOS JÚNIOR, 1999).

A polpa de *Eucalyptus* (folhosa) apresenta fibras mais curtas do que a polpa de *Pinus* (conífera) que apresenta fibras. Usando fibras curtas é possível obter-se uma maior densidade de fibras em massa ou em volume, em relação às fibras longas e, portanto, consegue-se reduzir as áreas sem fibras, isto é, a distância entre as fibras. Adicionalmente, quanto menor o comprimento da fibra (o que geralmente está relacionado com menor razão de aspecto), mais fácil se torna sua dispersão (CHUNG, 2005).

Segundo Tonoli et al. (2010b), o compósito à base de cimento normalmente mostra um comportamento mecânico frágil (Figura 2a). As fibras possibilitam o surgimento de mecanismos de tenacificação que, por sua vez, promovem um comportamento mecânico pseudoplástico do compósito. Ou seja, as fibras aumentam a resistência mecânica e a capacidade do compósito absorver a energia, com a distribuição de microfissuras ao longo do material (Figura 2b). A fratura dos compósitos pode ocorrer a partir de defeitos do material, que podem ser fibras rompidas, falhas na matriz e descolamentos entre fibras e matriz ocorridos na interface (TONOLI et al., 2009).

O uso de fibras vegetais apresenta algumas desvantagens, sendo as principais a baixa durabilidade e a mineralização das fibras. Muitas tentativas de produção de argamassas ou pastas de cimento *Portland* comum reforçadas com fibras vegetais fracassaram devido ao fato de os compósitos apresentarem vida útil entre 2 a 4 anos (AGOPYAN, 1991). Segundo o mesmo autor, uma das principais razões para ocorrer essa rápida degradação é a elevada alcalinidade da água presente nos poros da matriz de cimento *Portland* com pH próximo de 13, o que leva à mineralização das fibras.

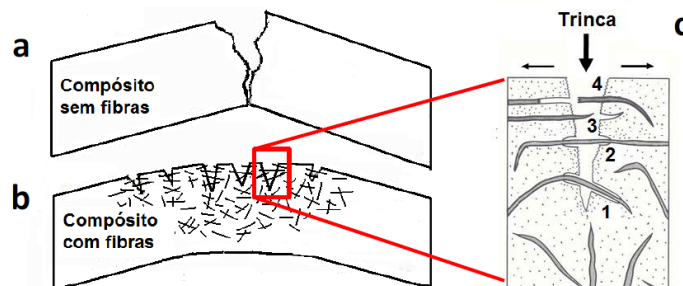


Figura 2 Representação esquemática do comportamento à flexão de um compósito: a) sem fibras, e b) reforçado com fibras; c) detalhe do caminhamento da trinca através do compósito reforçado com fibras: (ponto 1) e (ponto 2) *bridging* e descolamento da fibra; (ponto 3) arrancamento (*pull-out*) da fibra; (ponto 4) rompimento da fibra

Fonte: Tonoli et al. (2009)

A chamada mineralização das fibras é o processo de reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento em seu interior (lúmen das fibras). A região da matriz em torno da fibra (interface ou zona de transição) é caracterizada pela porosidade elevada, permitindo o acúmulo de água e maior concentração de hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ que por sua vez degrada a fibra (SAVASTANO JÚNIOR; DANTAS; AGOPYAN, 1994).

O aumento da durabilidade das fibras vegetais como reforço em cimento pode ser abordado por diferentes tecnologias, por exemplo, estudo com impregnação das fibras com agentes repelentes à água, tratamentos superficiais para selar os poros dos compósitos, redução da alcalinidade da matriz com uso de adições ou tipos alternativos de aglomerantes (AGOPYAN, 1991), combinação da impregnação das fibras com silanos e modificação da matriz (DELVASTO et al., 2004).

Tratamentos químicos superficiais nas fibras celulósicas com agentes de acoplamento são recomendados para reduzir seu caráter hidrofílico e melhorar suas propriedades de adesão com a matriz e durabilidade (BLANKENHORN et

al., 2001; PEHANICH; BLANKENHORN; SILSBEE, 2004). O uso de silanos para diminuir o caráter hidrofílico das polpas celulósicas em matriz cimentícia e reduzir a degradação das fibras foi também avaliado por Tonoli et al. (2010a).

O emprego de reforço híbrido tem sido estudado por trabalhos desenvolvidos para o aprimoramento das fibras sintéticas como reforço de matrizes cimentícias, tendo em vista o seu bom desempenho mecânico e durabilidade (HANNANT, 1998; KALBSKOPF et al., 2002).

A carbonatação acelerada da matriz de cimento *Portland* também pode ser empregada para melhorar a durabilidade dos compósitos pela modificação da matriz cimentícia, pois reduz a alcalinidade da matriz, entre outros fatores, diminuindo o pH do meio, tornando-o menos agressivo para as fibras (TOLEDO FILHO et al., 2003; TONOLI et al., 2010a).

Mohr, Biernacki e Kurtis (2007) avaliaram a durabilidade de compósitos com adições minerais após ciclos de imersão e secagem com resultados promissores. A melhora da durabilidade desses compósitos está relacionada com a redução do teor de hidróxido de cálcio e estabilização da alcalinidade, ou seja, a diminuição da formação de etringita e hidróxido de cálcio favoreceu a durabilidade. Tais resultados são obtidos também em compósitos carbonatados, demonstrando a grande viabilidade da carbonatação.

A baixa durabilidade das fibras na matriz cimentícia ocasiona a redução do desempenho do compósito de fibrocimento, pois além de ocorrer a degradação das fibras com perda de propriedades, também ocorre a perda de aderência entre fibra e matriz, e conseqüente redução de propriedades mecânicas do compósito.

O estudo da durabilidade de compósitos cimentícios com polpas celulósicas tem sido objeto de estudo em diversos países e no Brasil, onde foram obtidas as propriedades mecânicas e características microestruturais desses

compósitos após ensaios de envelhecimento natural e acelerado (MACVICAR; MATUANA; BALATINECZ, 1999).

Silva (2002) avaliou a durabilidade de compósitos produzidos com cimento de escória de alto forno reforçados com fibras de celulose através de ensaios de envelhecimento natural e acelerado, mas ressaltou que estudos ainda devem ser realizados para um melhor entendimento do comportamento físico e mecânico desses compósitos.

Dias (2005) estudou os efeitos do envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico de fibrocimentos com fibras de celulose e de álcool polivinílico (PVA), além de fibrocimentos com amianto em uso por mais de 30 anos. Foi concluído que os efeitos de degradação dos fibrocimentos dependem da composição dos materiais, do método de envelhecimento e do ambiente que o fibrocimento ficará exposto. Ainda no mesmo trabalho, concluiu-se que o método de envelhecimento acelerado adotado não representou fielmente as condições de envelhecimento natural e, portanto, precisa ser reformulado.

Apesar de diversos trabalhos encontrados na literatura, aspectos relativos à durabilidade dos compósitos cimentícios com fibras celulósicas ainda devem ser investigados para que esses materiais tenham sua vida útil garantida pelo maior tempo possível, principalmente quando expostos às condições climáticas brasileiras, que diferem das condições predominantes em outros países.

Para o estudo da durabilidade de compósito cimentício reforçado com polpas celulósicas, é importante lembrar que esse constituirá um elemento construtivo que, por sua vez, fará parte de um sistema construtivo exposto às condições ambientais naturais, ou seja, deve-se considerar o elemento construtivo inserido no ambiente construído para a identificação dos agentes de degradação.

2.5.3 Fibras sintéticas

As fibras sintéticas são adicionadas à matriz para melhorar a durabilidade e as propriedades mecânicas. Fibras de PVA, fibras de vidro resistentes a álcalis (*AR-glass*) e, mais recentemente, fibras de polipropileno (PP), são exemplos de fibras sintéticas usadas em larga escala na indústria para fibrocimentos curados ao ar. Entretanto, uma preocupação para as indústrias de fibrocimento refere-se à disponibilidade destas fibras no mercado para a atual demanda e seu alto custo (aproximadamente 40% do custo total de matérias-primas), o que pode tornar impraticável a produção do fibrocimento de baixo custo. Reduzir o conteúdo de fibras sintéticas é uma forma efetiva de diminuir os custos de produção em fibrocimentos sem amianto curados ao ar (DIAS; SAVASTANO JÚNIOR; JOHN, 2010).

Dentre as fibras sintéticas utilizadas cabe destacar o PVA que é um polímero sintético com estrutura $(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$, produzido industrialmente pela hidrólise do polivinilacetato. O grupamento OH da estrutura química tem alta afinidade química com materiais à base de cimento. As fibras de PVA apresentam as seguintes características: moderada solubilidade em água; elevada tenacidade; e boa resistência ao ambiente alcalino, ao envelhecimento e ao ataque por agentes biológicos. Essas são características fundamentais para as fibras de PVA usadas como reforço dos cimentos.

Segundo Eternit (2008), fibrocimentos com fibras sintéticas aumentam os custos de produção em torno de 30% a 60% em relação ao fibrocimento de amianto. Mesmo em compósitos com fibras vegetais e sintéticas em associação, o custo das fibras sintéticas é o maior comparado às demais matérias-primas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras foram cedidas pela Empresa INFIBRA S. A., localizada em Leme - SP. A empresa produz telhas e moldados de fibrocimento (com amianto e com celulose), caixas d'água de polietileno, forros de PVC e portas sanfonadas.

O material foi recolhido na empresa num único dia, com a finalidade de se amostrar um lote com os mesmos parâmetros de produção. Os tratamentos e as análises no fibrocimento foram realizados nos laboratórios de Construções rurais e Ambiência da Universidade de São Paulo (USP), no campus de Pirassununga.

3.1 Amostragem e carbonatação acelerada

O fibrocimento utilizado foi produzido pelo Processo *Hatschek*, e as matérias-primas constituintes foram: cimento: 70%, CII-E 40 RS, celulose: 4%, fibra curta (*Eucalyptus*), calcário: 24,2% e fibras de PVA: 1,8%.

As amostras foram retiradas após a formação da manta e antes da ondulação, Figura 3a e 3b, os retalhos da regularização da largura, estágio 11 da Figura 1. A espessura das amostras iniciais foi de 4 mm, com comprimento de 400mm e largura de 200mm.

As amostras retiradas foram embaladas em filmes e sacos plásticos, Figura 3c, para que não houvesse perda de água durante o transporte da empresa para o laboratório.

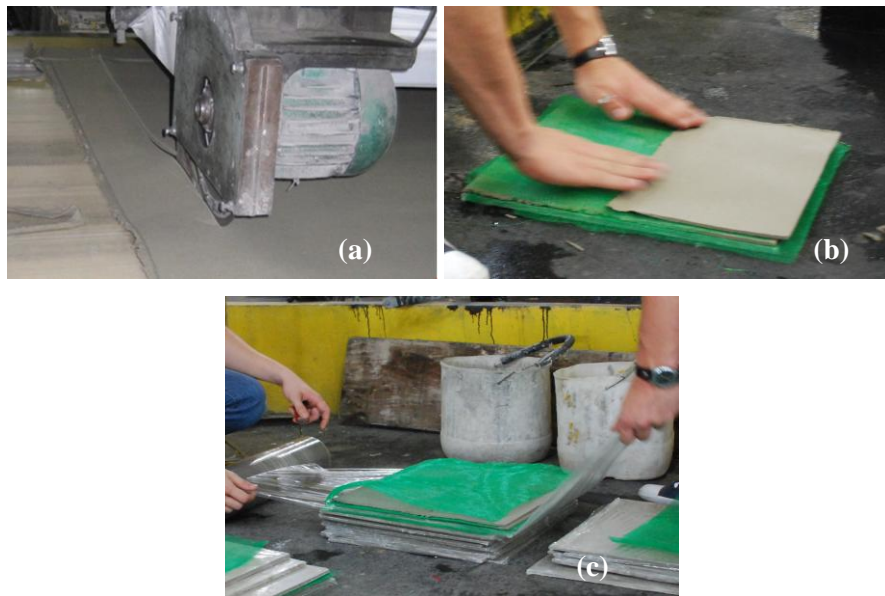


Figura 3 Retirada e embalagem da amostra inicial. (a) regularização da telha do fibrocimento, (b) amostra inicial e (c) embalagem para transporte

A carbonatação acelerada foi realizada em câmara climática *Thermotron, Model SM – 3.5s* (Figura 4). Foram avaliados diferentes tempos de carbonatação: 0 h (referência sem carbonatação), 2h, 4h, 6h, 8h e 10 horas.



Figura 4 Câmara climática para carbonatação acelerada

A ocorrência da carbonatação foi inicialmente avaliada por titulação com solução *fenolftaleína* 2%, usualmente empregada para indicação do pH. Essa solução de *fenolftaleína* é aplicada à superfície de fratura dos materiais e apresenta coloração violeta quando em contato com elementos básicos ($\text{pH} > 7$), como os produtos de hidratação alcalinos do cimento, e incolor quando o pH é ácido ($\text{pH} < 7$), indicando a ocorrência do processo de carbonatação.

3.2 Retirada dos corpos de prova

Aos 10 dias de cura, as amostras retiradas na empresa foram cortadas em corpos de prova para realização dos ensaios físico e mecânico e para o envelhecimento acelerado. A Tabela 1 demonstra a quantidade de corpos de provas por condição e por ensaio.

Tabela 1 Números de corpos de prova por condição e ensaio

Condição	E. Físicos	E. Mecânico	Retração	Total
Cura 10 dias	6 x 10 = 60	10 x 10 = 100	3 x 10 = 30	190
Envelhecimento acelerado	6 x 10 = 60	10 x 10 = 100	0	160
Total	120	200	30	350

As dimensões das amostras em todos os ensaios foram as mesmas (160 mm de comprimento, 30 mm de largura e espessura de 4 mm), conforme descrito na Figura 5.

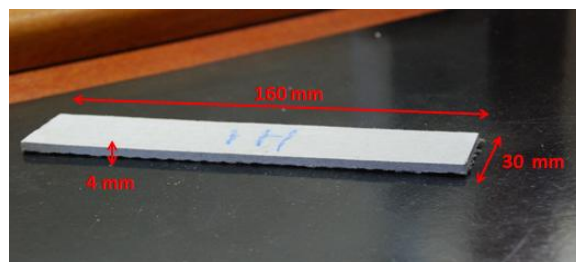


Figura 5 Dimensões os corpos de prova

3.3 Envelhecimento acelerado

Uma câmara de envelhecimento acelerado com ciclos de imersão-secagem instalada no laboratório da Faculdade Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA) simula de modo acelerado o comportamento do compósito sob o efeito de ambiente externo, através do ataque da água alcalinada sobre as fibras celulósicas.

O procedimento foi adaptado da norma EN 494 (EUROPEAN STANDARD, 1994) e consiste em ciclos de imersão e secagem. Em cada ciclo, os compósitos foram submetidos à imersão completa em água por 170 min para que a água preencha os poros. Após intervalo de 10 min, os compósitos foram aquecidos até a temperatura de 70°C por igual período de 170 min para secagem dos poros. Sob essas condições, as fibras entraram em contato com a água alcalina dos poros da matriz cimentícia hidratada, estabelecendo-se um fluxo de migração dos íons oriundos da dissolução do grão de cimento para dentro da fibra. A degradação dos compósitos foi avaliada após ciclos de envelhecimento acelerado, pois esses ensaios apresentam a vantagem de fornecerem resultados em menor intervalo de tempo.

Corpos de prova de todos os tratamentos foram submetidos a 200 ciclos de envelhecimento acelerado e após os ciclos, tiveram verificadas suas propriedades mecânicas e físicas determinadas.

Nos intervalos entre todas as etapas do presente trabalho (cura, envelhecimentos e ensaios), os compósitos foram mantidos secos (60°C por 48h) e em recipientes fechados para minimizar os efeitos da carbonatação. A carbonatação natural ocorrida durante o envelhecimento acelerado foi desprezada, já que estudo prévio (Tonoli et al., 2010a) comprovou que a formação de fases CaCO_3 não ocorre de forma significativa nessas condições.

3.4 Ensaios físicos

Os ensaios físicos seguiram os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 1981), com 6 corpos de prova por tratamento. A caracterização física dos compósitos foi realizada com 10 dias de cura e após o envelhecimento acelerado. Os seguintes parâmetros físicos foram determinados: absorção de água (AA), porosidade aparente ou índice de vazios (PA) e densidade aparente (DA). A Equação 1 foi utilizada para o cálculo da absorção de água, AA, em %, dos compósitos. A porosidade aparente, PA, em %, e a densidade aparente, DA, em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, foram determinadas com as Equação 2 e Equação 3, respectivamente.

$$AA = \frac{M_{sss} - M_{seca}}{M_{seca}} \times 100 \quad (1)$$

$$PA = \frac{M_{sss} - M_{seca}}{M_{sss} - M_i} \times 100 \quad (2)$$

$$DA = \frac{M_{seca}}{M_{sss} - M_i} \times \rho \quad (3)$$

Onde: M_{sss} é a massa do compósito saturado em água e com superfície seca e M_{seca} é a massa do compósito seco em estufa ventilada a 105 °C por 24 horas. M_i é a massa do compósito saturado imerso em água e ρ é a densidade da água ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

3.5 Ensaio de retração por secagem

Em componentes cimentícios de baixa espessura, como utilizados na presente pesquisa, possuem uma matriz susceptível às variações de volume devido a mudanças nas condições de umidade (BENTUR; MINDESS, 2007). As variações no volume podem ser agravadas com a adição de fibras devido ao inchamento e retração das mesmas, principalmente com fibras do gênero *Eucalyptus*. Essas variações de volume podem causar problemas na durabilidade dos compósitos devido às fissuras provocadas e distorções que ocorrem em sua forma (TONOLI et al., 2009).

Nesta etapa do trabalho, foi avaliado o efeito da carbonatação acelerada na variação dimensional dos compósitos. A metodologia foi adaptada da norma NBR 15498 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2007). Três corpos de prova por tratamento tiveram bases metálicas coladas com massa plástica nas extremidades para a leitura do comprimento. Posteriormente, mantidos em câmara climática por 15 dias nas condições de umidade relativa de 50% e temperatura de 23°C. O comprimento dos compósitos foi mensurado diariamente utilizando o aparato apresentado na Figura 7, que está equipado com relógio comparador digital *Mitutoyo* 543-250B (sensibilidade de 0,001 mm). A Equação 6 foi utilizada para verificar as variações das dimensões longitudinais.

$$LV (\%) = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100 \quad (6)$$

Onde: L_0 e L_t são os comprimentos iniciais após 15 dias dentro da câmara climática.



Figura 7 Aparato para medição da variação dimensional dos compósitos e amostras prontas para o ensaio

3.6 Ensaio mecânico: flexão

A flexão foi realizada em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL- 30000, equipada com célula de carga de 1 kN. A amostragem foi de 10 corpos de prova por tratamento.

A configuração de flexão foi com quatro pontos (distância entre apoios inferiores igual a 135 mm e distância entre apoios superiores igual a 45 mm) com uma taxa de deflexão de 5 mm/min. Sendo determinado os valores de módulo de ruptura (MOR), Equação 4 e a tenacidade ou energia específica (TE) do compósito, Equação 7. Os procedimentos adotados para os ensaios foram baseados em Reunion Internationale des Laboratoires d'essais et des Recheches

sur les Materiaux et les Constructions - RILEM (1984) e em Savastano Júnior (2000).

$$MOR = \frac{P_{max} \times L_v}{b \times h^2} \quad (4)$$

$$EE = \frac{\text{Energia absorvida}}{b \times h} \quad (5)$$

Onde: P_{max} é a carga máxima atingida, L_v é igual à medida do maior vão do ensaio (135 mm), b e h são a largura e a espessura dos compósitos, respectivamente.

A energia específica (EE) é definida como a energia absorvida durante o teste de flexão, dividida pela área da secção transversal da amostra, Equação 5, como descrito previamente (TONOLI et al., 2007). A energia absorvida é obtida pela integral da área sob a curva carga vs deformação específica até o ponto correspondente a 30% da carga máxima atingida (correspondente à tensão de $0,3 \times MOR$). A flecha durante o teste de flexão foi coletada por um deflectômetro posicionado no meio do vão, na face inferior do compósito. Os valores de tensão (δ) foram calculados com a Equação 4 para cada valor de carga, P . Os valores de deformação foram divididos pela medida do vão (135 mm), sendo assim chamada de deformação específica. A Figura 6 esquematiza uma curva típica de tensão vs flecha específica do compósito cimentício e as propriedades mecânicas MOR e Energia específica (EE) que foram avaliadas no presente trabalho.

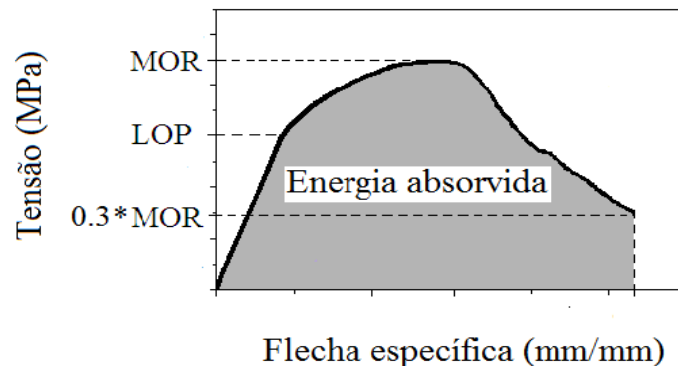


Figura 6 Definição dos parâmetros mecânicos em uma curva típica de tensão vs deformação específica

Fonte: Tonoli et al. (2009)

3.7 Termogravimetria (TG)

Trata-se de um método quantitativo, resultando num gráfico que relaciona as variações de massa ocorridas na amostra durante o aquecimento com o tempo ou temperatura. A derivada dessa curva em relação à temperatura DTG, que permite determinar as temperaturas limites das reações de decomposição para cada produto (FORDHAM; SMALLEY, 1985; TSIVILIS et al., 1998). Assim, é possível a quantificação aproximada e identificação dos produtos hidratados em função das adições em estudo. A hidratação do cimento pode ser avaliada pela perda de massa dos compostos hidratados até a temperatura de 1000°C. Alguns picos de DTG e intervalo de temperatura têm sido avaliados em diversos estudos para a investigação do cimento hidratado (GIORDANO; SOUZA; JOHN, 2009):

- a) 30 – 225°C: C-S-H + Aluminatos;
- b) 225 – 295°C: Fibras de PVA;
- c) 295 – 370°C: Fibras de celulose;

- d) 370 – 420°C: Hidróxido de magnésio;
- e) 420 – 580°C: Hidróxido de cálcio;
- f) 580 – 1000°C: Carbonato de cálcio.

Para análise termogravimétrica foram escolhidas amostras já ensaiadas no ensaio de flexão e essas moídas e peneiradas. O pó resultante foi lacrado em sacos plásticos até a análise. A termogravimetria foi realizada em uma termobalança *NETZSCH* modelo STA 409 PG. Padronizou o ensaio, mantendo a massa das amostras em $1,0 \pm 0,001$ g, com o intuito de minimizar distorções dos resultados provenientes da quantidade de massa heterogênea (HOPPE FILHO, 2008; TAYLOR, 1997). O ensaio foi realizado em atmosfera de gás nitrogênio, com taxa de 60 ml/minuto, para melhor quantificação dos compostos inerentes ao fibrocimento. Foi adotada uma taxa de aquecimento de 10°C/min varrendo de 30 °C a 1000°C, em cadinho de alumina com volume de 3,4 ml.

3.8 Difração de raios X (DRX)

Essa técnica de microanálise consiste na identificação de elementos cristalinos presentes nas amostras, caracterizando-se por ser uma análise qualitativa. Foram obtidos difratogramas que permitem identificar as fases cristalinas a partir dos picos. Assim, essa técnica foi empregada com o objetivo de identificar as principais fases cristalinas e comparação entre as amostras para os principais compostos encontrados no cimento *Portland* hidratado. Foram obtidas várias listagens contendo o ângulo, distância interplanar com a respectiva intensidade dos picos e ainda as intensidades relativas para várias substâncias identificadas pela base de dados “*International Centre for Diffraction Data*” (ICDD).

As fases cimentícias foram identificadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento *Rigaku Rotoflex* RU-200B com goniômetro horizontal, câmara multifuncional e monocromador. As condições de operação foram: 50 kV de voltagem, 100 mA de corrente elétrica, velocidade de 1°/min e passo de 0,02°. Após os ensaios mecânicos, as amostras foram imersas em etanol por 10 h e secas em estufa sob 60°C por 24 h, conforme realizado por Mohr, Biernacki e Kurtis (2007). As amostras usadas nessa análise foram moídas passadas por uma peneira de 80 *mesh* e armazenadas em embalagens seladas até o momento de realização do ensaio.

3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O efeito das diferentes condições de cura na microestrutura dos compósitos foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura ambiental (MEVA), com equipamento marca *FEI Quanta 600 FEG (Field Emission Gun)* e sistemas de microanálise *Quantax (Bruker)*, utilizando-se detector *GAD* (detector analítico gasoso) em superfícies polidas de secções transversais dos compósitos. As imagens obtidas permitiram a identificação de fases cimentícias pelo contraste entre números atômicos. Áreas escuras e claras estão relacionadas aos elementos leves e pesados, respectivamente. Os procedimentos para preparação das amostras adotados foram os descritos por Savastano Júnior et al. (2005). A identificação dos elementos químicos na secção transversal dos compósitos foi realizada por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nas mesmas amostras com superfície polida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito da carbonatação acelerada nas propriedades químicas do fibrocimento

A avaliação inicial com solução de *fenolftaleína* 2%, usualmente empregada para indicação do pH, indicou que com o aumento do tempo de carbonatação a coloração violeta ficou menos intensa, ou seja, o meio teve sua alcalinidade reduzida. A solução de *fenolftaleína* apresenta coloração violeta quando em contato com elementos básicos ($\text{pH} > 7$), como os produtos de hidratação alcalinos do cimento, e incolor quando o pH é ácido ($\text{pH} < 7$). Na Figura 8a estão ilustradas as amostras após a aplicação da solução de *fenolftaleína*, nota-se a mudança da coloração de violeta intenso para incolor no tempo de 10 horas.

Na Figura 8b, nota-se a redução da intensidade do violeta, o que pode comprovar a queda do pH. O valor de pH da água dos poros da matriz é normalmente superior a 13. Essa elevada alcalinidade ocorre devido à formação do hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , durante a hidratação do cimento. No entanto, o Ca(OH)_2 pode desaparecer gradualmente, através da combinação com dióxido de carbono (CO_2) de modo a formar o carbonato de cálcio (CaCO_3), no processo conhecido como carbonatação. Com isso, a matriz torna-se menos alcalina e o valor de pH da água dos poros pode ser reduzido para um valor inferior a 9 (HOOPS, 1988), justificando a coloração (incolor) das amostras carbonatadas.

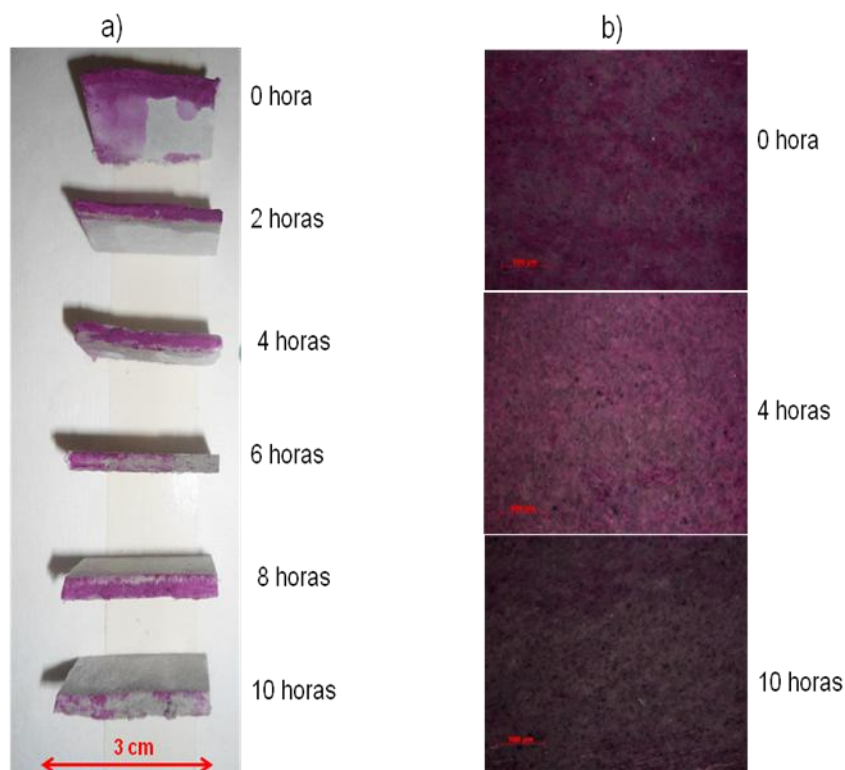


Figura 8 Aplicação de *fenolftaleína* na superfície das amostras. a) Coloração de todos os tratamentos; b) Foto microscópica com aplicação de 100x

A avaliação com *fenolftaleína* é uma análise visual e para comprovar que realmente ocorreu a carbonatação foram feitas a análise termogravimétrica e a difração de raios X.

No Gráfico 1 estão as curvas de TG e DTG dos compósitos em função da temperatura. Segundo Rostami et al. (2012), a perda acentuada de massa entre 105 e 150°C é evidente na curva de TG e indica desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

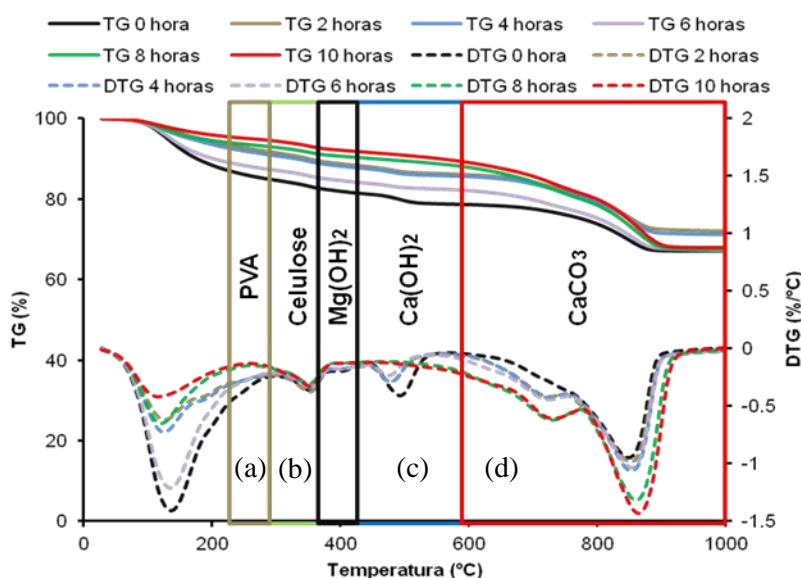


Gráfico 1 Análise termogravimétrica dos compostos. (a) 225 – 295°C: decomposição das fibras de PVA, (b) 295 – 370°C: decomposição da celulose, (c) 420 – 580°C: decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e (d) 580 – 1000°C: decomposição do CaCO_3

O intervalo de temperatura entre 225 e 295°C (Gráfico 1, detalhe *a*) corresponde à faixa de degradação das fibras de PVA. Nenhum pico foi observado nessa faixa de temperatura, porque durante a moagem da amostra para a análise de TG, as fibras de PVA foram removidas após sua retenção nas peneiras. A etapa de peneiramento foi adotada a fim de concentrar a discussão sobre as mudanças observadas na matriz de cimento.

A região de temperatura entre 295 e 370°C (Gráfico 1, detalhe *b*) corresponde à degradação de fibras de celulose, e não foram observadas alterações nessa faixa de temperatura uma vez que a concentração de fibras de celulose é a mesma para todos os tratamentos, sendo que qualquer variação está relacionada com a quantidade de fibras que passou pela peneira durante a preparação da amostra para análise.

No detalhe *c* do Gráfico 1, está evidenciado as alterações nos picos endotérmicos entre 450 e 500°C relacionados à decomposição do Ca(OH)_2 . A perda de massa nesse intervalo diminui à medida que aumenta o tempo de exposição de carbonatação, até não ser mais observada para as amostras carbonatadas durante 8 e 10 horas.

De acordo com o detalhe *d* no Gráfico 1, a carbonatação aumentou a perda de massa no intervalo entre 650 e 750°C. Rostami et al. (2012) apontam que essa perda de massa esta relacionada com decomposição do CaCO_3 mal cristalizado, tal fato não é observado para amostra controle. O intervalo entre 750 e 950°C refere-se à decomposição do CaCO_3 bem cristalizado, conforme relatado por Rostami et al. (2012). Portanto, nota-se nessa faixa de temperatura uma maior intensidade de perda de massa para as amostras mais carbonatadas.

No Gráfico 2 estão os espectros de DRX das amostras nas diferentes condições de carbonatação. Nota-se que a intensidade do pico de Ca(OH)_2 nas amostras submetidas à carbonatação acelerada diminui com o tempo de exposição de carbonatação (detalhe *a* no Gráfico 2). Nas amostras carbonatadas durante 8 e 10 h, o pico do Ca(OH)_2 desapareceu enquanto a intensidade do pico de CaCO_3 aumentou (detalhe *b* no Gráfico 2). Esses resultados indicam a adsorção do CO_2 pela matriz cimentícia, fato observado por Almeida et al. (2010) e Tonoli et al. (2010a).

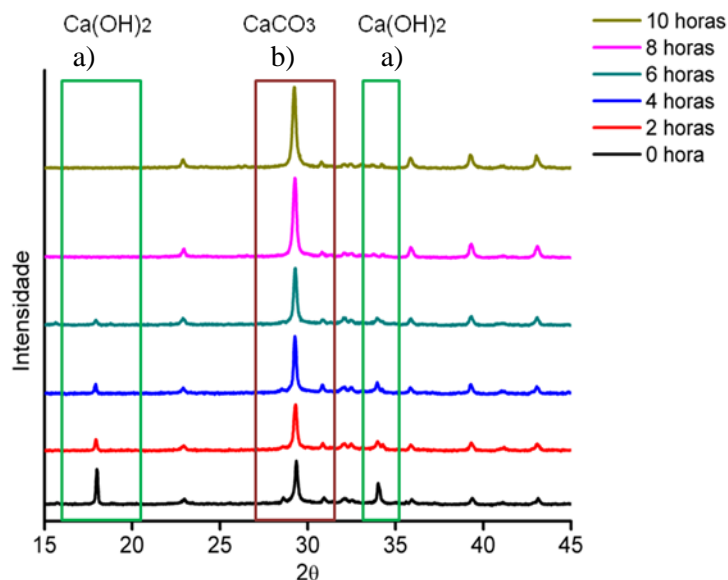


Gráfico 2 Espectros de difração de raios X (DRX) das amostras em diferentes condições de carbonatação

Combinando os resultados da titulação com *fenolftaleína*, TG e DRX é possível afirmar que o processo de carbonatação ocorreu e que o Ca(OH)_2 foi parcialmente ou completamente (no caso de 8 e 10 h de tratamento) transformado principalmente em CaCO_3 , reduzindo assim o pH da matriz e tornando-a menos agressiva para as fibras celulósicas.

4.2 Efeito da carbonatação acelerada na microestrutura da matriz do fibrocimento

Nos gráficos abaixo estão descritos os resultados das propriedades físicas dos compósitos. Pode-se observar que a carbonatação conduziu a um aumento da densidade aparente dos compósitos, Gráfico 3. Com a reação de carbonatação forma principalmente CaCO_3 nos compósitos, que é mais denso do que o Ca(OH)_2 (BERTOS et al., 2004).

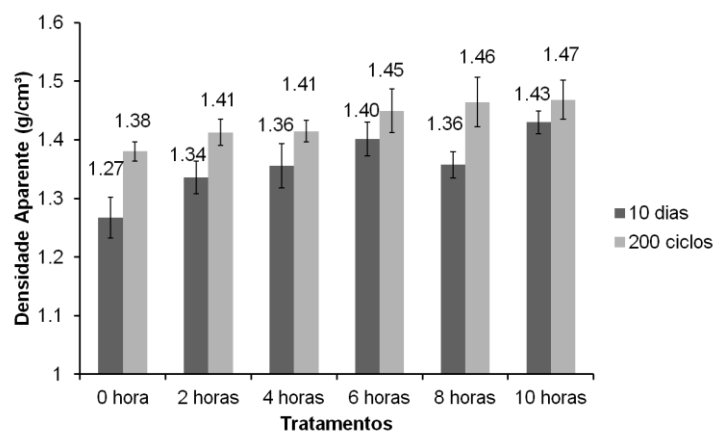


Gráfico 3 Densidade aparente aos 10 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado

A densidade aparente aos 10 dias aumentou com o tempo de carbonatação (Figura 12a). Em relação à testemunha o tratamento de 2 horas de carbonatação aumentou a densidade em 5,5%, o de 4 horas em 7%, 6 horas em 10,2%, 8 horas em 7% e o tratamento de 10 horas em 12,6%. Assim, verifica-se que a formação de CaCO_3 , comprovada pela TG (Gráfico 1) e DRX (Gráfico 2), torna o compósito mais denso. O aumento da densidade dos compósitos também pode ser explicado pela melhora na interface entre fibra e matriz, conforme será apresentado posteriormente nas imagens de MEV.

No Gráfico 3, também estão os resultados da densidade aparente após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Para todos os tratamentos a densidade aparente após 200 ciclos de envelhecimento aumentou quando comparada a densidade aos 10 dias. Segundo Tonoli et al. (2010a), a exposição do compósito à água durante os ciclos de envelhecimento, ou seja, a reintrodução de água no sistema após o período de cura, reativa a dissolução dos íons (principalmente Ca^{2+}) de grãos anidros e de fases cimentícias menos estáveis como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Novamente, esses íons são transportados e reprecipitados em locais que favoreçam a estabilidade dos embriões, geralmente nos locais onde existam

poros na matriz cimentícia, como na interface entre fibra e matriz. Assim, os ciclos de envelhecimento acelerado promovem a continuação da hidratação do compósito, tornando a matriz mais densa. Essa explicação acima proposta por Tonoli et al. (2010a) pode ser utilizada para esclarecer por que a testemunha (sem carbonatação) ganhou mais densidade que as carbonatadas (8,7% de aumento e os carbonatados em média 4,5%). De acordo com o resultados de TG e DRX, a quantidade de Ca(OH)_2 é maior na testemunha, esse componente é menos estável e em contato com água foi dissociado e posteriormente reprecipitado, aumentando a densidade.

Fengel e Wegener (1984) apontam que quanto mais íons das fases cimentícias são reprecipitados nas paredes celulares das fibras e dentro das cavidades internas das fibras (lúmens), maior será a degradação da estrutura da fibra celulósica pela quebra de ligações intermoleculares. Esse processo é denominado como mineralização das fibras e é prejudicial às propriedades da matriz (MOHR; BIERNACKI; KURTIS, 2006; MOHR; NANKO; KURTIS, 2005). Como o ganho da densidade na testemunha foi maior após o envelhecimento, acredita-se que os íons possam ter comprometido a integridade das fibras diminuindo seu desempenho mecânico. Já na cura com carbonatação acelerada a matriz se mostrou mais estável no contato com a água devido à formação de carbonato de cálcio e o consumo de Ca(OH)_2 , assim espera-se que as fibras tenham sofrido menos mineralização.

A tendência de aumento da densidade com o aumento da carbonatação observado aos 10 dias foi mantida para o envelhecimento acelerado. Comparado os tratamentos com a testemunha o aumento da densidade para 2h, 4h, 6h, 8h e 10 horas foi respectivamente: 2,2%; 2,2%; 5%; 5,8% e 6,5%.

Quanto à absorção de água e a porosidade aparente, durante a reação de carbonatação o CaCO_3 é precipitado nos poros da matriz, preenchendo os vazios, assim, impede a entrada de água, devido à diminuição do tamanho dos

poros e ao mesmo tempo aumenta o volume de sólidos, tal fato também foi observado por Almeida et al. (2010) e Tonoli et al. (2010a). Então, como se esperava, a carbonatação acelerada diminuiu a absorção de água (Gráfico 5) e porosidade aparente (Gráfico 4).

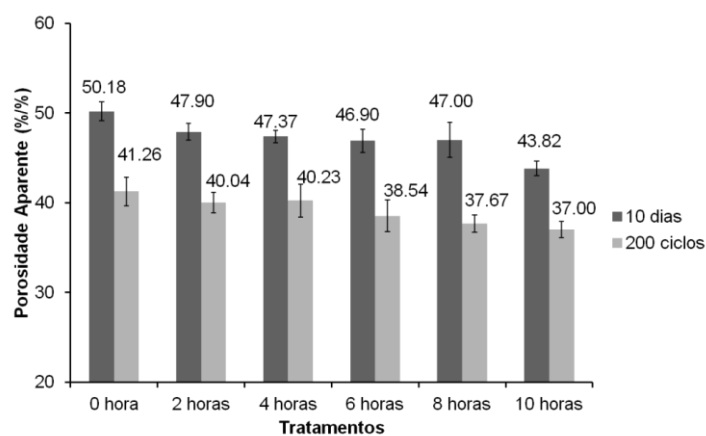


Gráfico 4 Porosidade aparente aos 10 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado

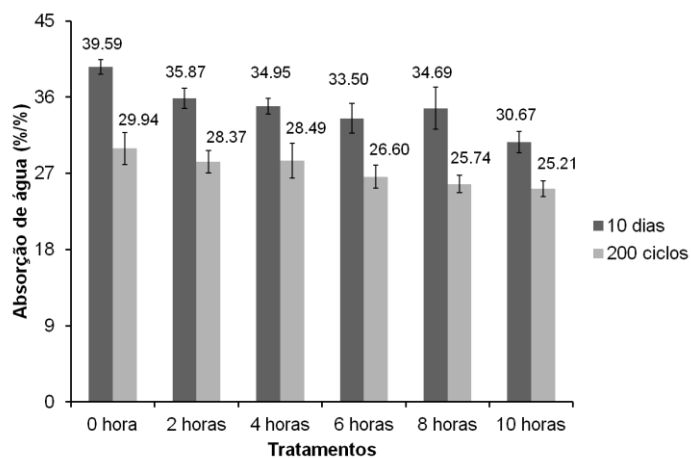


Gráfico 5 Absorção de água aos 10 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado

Para a PA a redução foi de 12,7% aos 10 dias de cura para o tratamento com 10 h de carbonatação. Aos 200 ciclos a porosidade também diminuiu em 10,3% para o mesmo tratamento. Aos 10 dias e depois dos 200 ciclos de envelhecimento acelerado a AA para o tratamento com 10 horas de carbonatação diminuiu 22,5% aos 10 dias e 15,8% após o envelhecimento quando comparada à testemunha.

A Figura 9 representa as imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos antes e depois de 10 h de carbonatação. A análise dessas micrografias permite observar a diferença entre a microestrutura das fases do cimento desenvolvidas após exposição à carbonatação acelerada e seu impacto na interface entre as fibras e a matriz de cimento. Como pode ser observada na Figura 9b, a matriz de cimento é mais densa e compacta, possivelmente favorecendo a melhor adesão entre fibra e matriz, comprovando os resultados físicos acima descritos.

A Figura 9a (setas 1) ilustra as agulhas formadas nos poros da matriz e em torno das fibras de celulose no interior do material não carbonatadas. Essas estruturas são provavelmente os monossulfoaluminatos, como a etringita $[(\text{CA}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25,7})]$. A quantidade de água de cristalização, na etringita, é muito grande o que resulta em um grande aumento de volume. Surgem fissuras na pasta endurecida de cimento ao redor da etringita. Como resultado, aumento da porosidade, devido às fissuras observadas ao redor das fibras de celulose e PVA, Figura 10a (setas 3).

Diferentes dos compostos não carbonatados, agulhas de etringita não foram observadas (Figura 9b) nas amostras carbonatadas. Nesse caso, a microestrutura é compacta (Figura 10b) e é constituída por camadas (setas 5 na Figura 9b), provavelmente relacionadas com as fases de CaCO_3 . A presença de etringita foi detectada pela DRX na amostra não carbonatada (Gráfico 6) e ausente na carbonatada por 10 h (Gráfico 7).

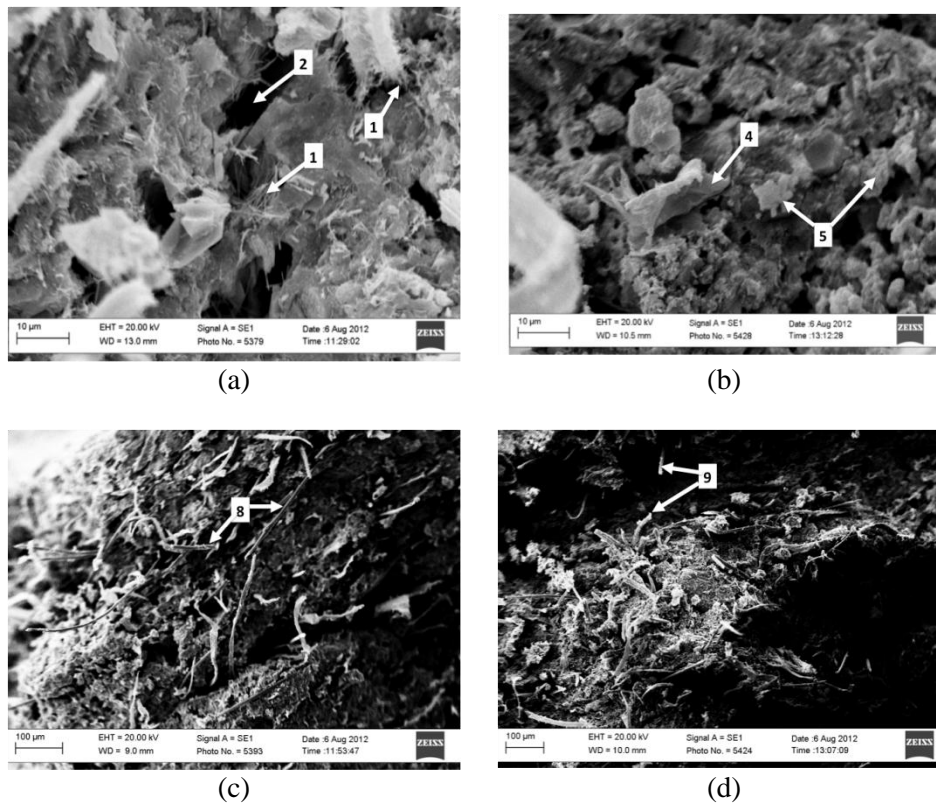


Figura 9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de ruptura das amostras aos 10 dias de cura. (a,c) amostra sem carbonatação/testemunha e (b,d) amostra carbonatada por 10 horas

As fibras de celulose foram puxadas para fora a partir da matriz de cimento nos compósitos não carbonatadas (Figura 9a seta 2), enquanto a melhor adesão das fibras de celulose nos compósitos carbonatadas conduziu à ruptura dessas fibras (Figura 9a seta 4), como também relatado por Almeida et al. (2010). Devido ao menor módulo de elasticidade e à resistência alcalina elevada, as fibras de PVA foram arrancadas, a partir da matriz, em ambas. Na superfície de fratura da amostra não carbonatada (Figura 9c setas 8), observa-se um maior número de fibras que foram arrancadas da matriz (*pull-out*), devido à menor aderência com a matriz, comparada à carbonatada (Figura 9d setas 9). Isso é

uma prova clara de maior aderência da fibra à matriz nos compósitos carbonatados.

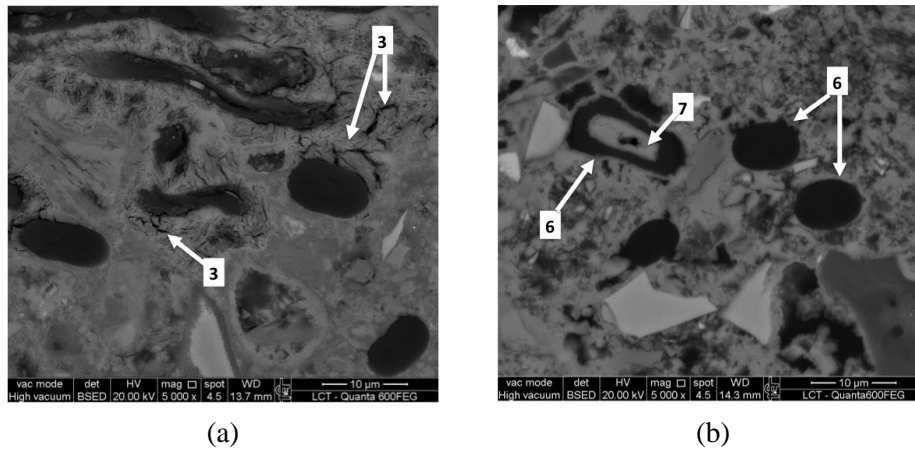


Figura 10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida das amostras aos 10 dias de cura. (a) amostra sem carbonatação/testemunha e (b) amostra carbonatada por 10 horas

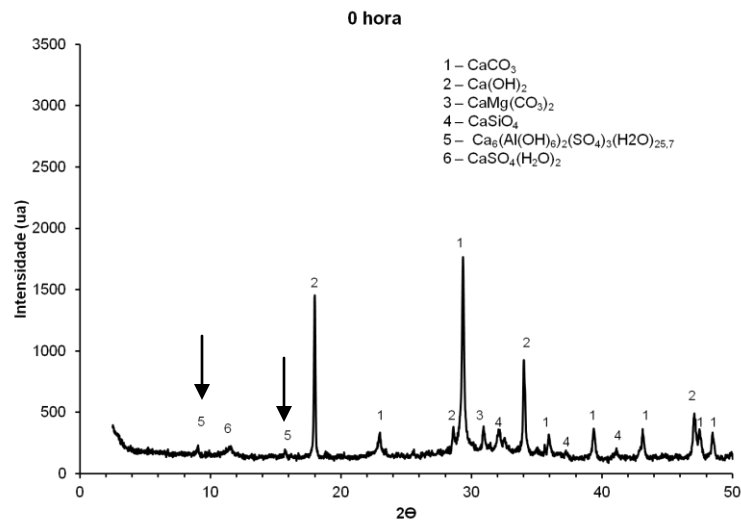


Gráfico 6 Difratograma da amostra não carbonatada

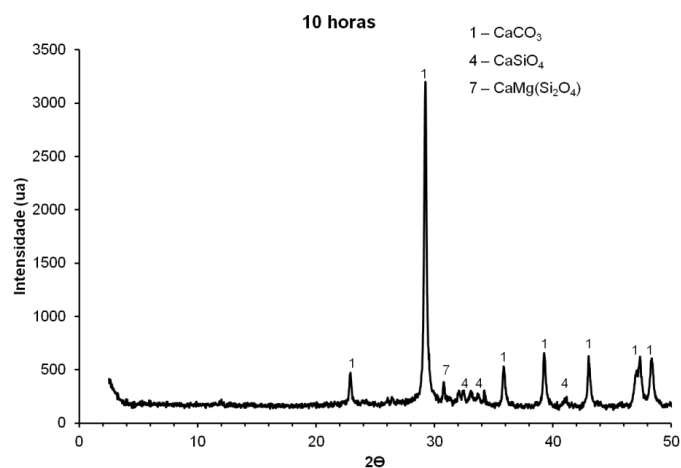


Gráfico 7 Difratoograma da amostra carbonatada por 10 h

Outra propriedade física estudada foi a retração por secagem aos 10 dias (Gráfico 8). A retração diminuiu com o aumento do tempo de carbonatação, sendo 3,7 vezes menor para o tempo de 10 h de carbonatação comparado à testemunha. Bertos et al. (2004) afirmam que a redução da retração nas amostras carbonatadas pode ser justificada pelo fato de que as matrizes podem ter sofrido encolhimento durante o processo de carbonatação. A vantagem da retração causada pela carbonatação é que ela ocorre ainda no processo de cura, onde não causaria grandes problemas ao compósito como ocorre no não carbonatado. Portanto, tais dados indicam que a carbonatação precoce melhora a integridade estrutural podendo não afetar as demais propriedades.

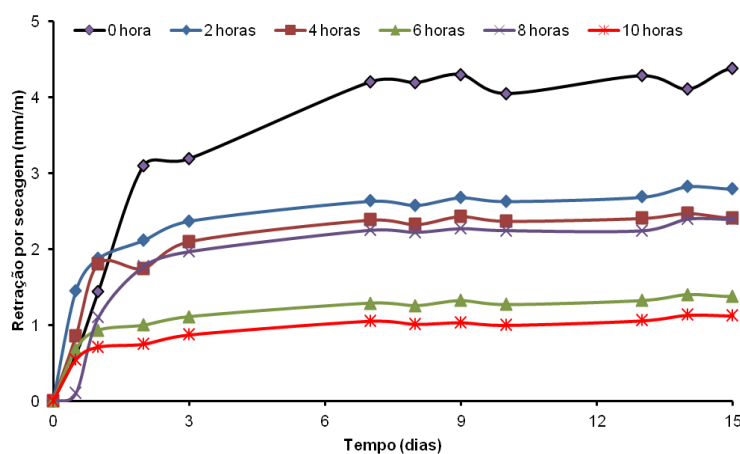


Gráfico 8 Retração por secagem em função do tempo, das amostras de fibrocimento em diferentes tempos de carbonatação

4.3 Efeito da carbonatação acelerada nas propriedades mecânicas do fibrocimento

Aos 10 dias e após os 200 ciclos de envelhecimento acelerado amostras de cada tratamento foram ensaiadas para verificação do módulo de ruptura (Gráfico 9) e da energia específica (Gráfico 10) dos compósitos.

A carbonatação aumentou significativamente o módulo de ruptura – MOR (Gráfico 9) e a energia específica – EE (Gráfico 10) dos compósitos aos 10 dias de cura, devido à melhoria da aderência entre fibra e matriz cimentícia, como é possível identificar na Figura 10b. De Silva et al. (2006) estudaram a microestrutura de aglomerantes carbonatados e afirmaram que as características de resistência da matriz não estão apenas relacionada com a quantidade de CaCO_3 formada, estando principalmente relacionada com a morfologia. Esses autores sugeriram que o aumento de resistência se deve a estruturas cristalinas bem desenvolvidas que são constituídas por blocos de cristais de CaCO_3 que em conjunto tem configuração em camadas (Figura 9b).

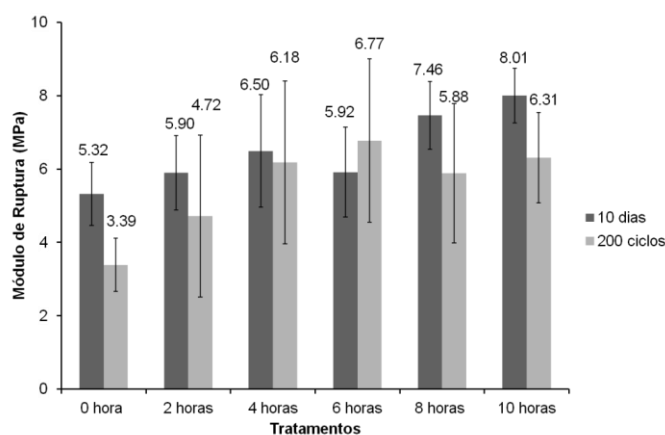


Gráfico 9 Módulo de ruptura aos 10 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado

A carbonatação causou um aumento no MOR da matriz de 5,31 MPa para 8,01 MPa, como resultado da densificação do material, pela transformação do Ca(OH)_2 em carbonatos. Sendo importante destacar que o MOR indica a participação conjunta da matriz e das fibras, ou seja, essa propriedade mecânica está relacionada com a resistência mecânica da matriz e os mecanismos de tenacificação entre as fibras e a matriz (BENTUR; MINDESS, 2007). Após o envelhecimento acelerado o MOR diminuiu, tal fator por ser atribuído a degradação e o desgaste da fibra. Após o envelhecimento acelerado, Akers e Studinka (1989) apontaram queda na resistência à tração de fibras celulósicas devido à mineralização e o ataque alcalino, como consequência desse mecanismo, observa-se a redução da capacidade de reforço das fibras e a perda da aderência entre fibra e matriz.

A carbonatação acelerada melhorou a EE aos 10 dias de cura, chegando a melhorar tal propriedade de 3,62 kJ/m² (testemunha) para 5,84kJ/m² (10 h de carbonatação), Gráfico 10. A energia específica está relacionada com os mecanismos de tenacificação associados às fibras, os quais atuam no processo de fratura do compósito, tais como desprendimento (*debond*), arrancamento (*pull-*

out), pontes (*bridging*) e fratura de fibras. Os compósitos carbonatados apresentam valores de energia específica superiores aos dos compósitos não carbonatados. Esse resultado indica que a aplicação da carbonatação acelerada minimizou a degradação da fibra e melhorou sua interface com a matriz.

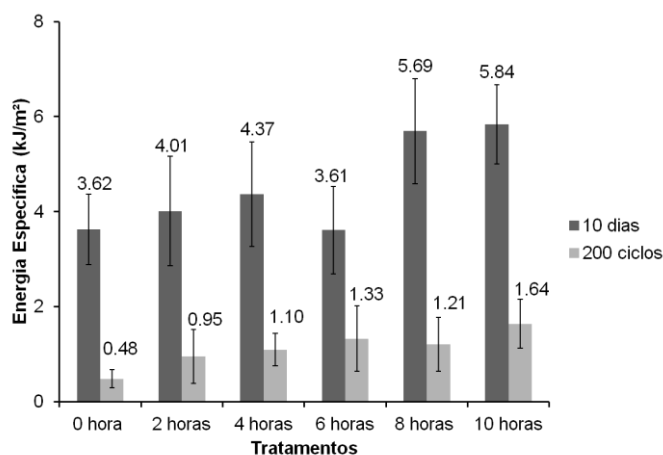


Gráfico 10 Energia específica aos 10 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado

A energia específica dos compósitos diminuiu drasticamente após o envelhecimento acelerado, a queda da tenacidade está possivelmente relacionada ao aumento da rigidez da interface, decorrente da densificação do material, provocada pela reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento. Os exemplares carbonatados mostraram uma redução menor na EE após o envelhecimento acelerado (em torno de 71%) quando comparados aos não carbonatados (em torno de 87%), indicando a forte influência da integridade das fibras nessa propriedade, condicionada principalmente à alcalinidade do meio em que se encontra. Os valores para as amostras carbonatadas ainda continuaram superiores à testemunha, para o tempo de 2 h de carbonatação, o valor da EE é

aproximadamente o dobro da testemunha, já para 10 horas de carbonatação tal valor é 3,4 vezes superior.

Fissuras e espaços vazios são observados na matriz ao redor das fibras de celulose e fibras de PVA nas amostras não carbonatadas (setas 3 da Figura 10a). Isso é indicativo da falta de adesão entre as fibras e a matriz, como resultado, durante o ensaio de flexão, as fibras foram puxadas para fora da matriz de cimento (seta 2 na Figura 9a) diminuindo o MOR e a EE.

Portanto, além da possibilidade do sequestro de CO_2 foram obtidos resultados promissores para o desempenho mecânico e o desempenho no longo prazo do fibrocimento. Tais resultados podem ajudar também na substituição de fibras sintéticas que são caras e representar o maior custo de produção.

5 CONCLUSÕES

A carbonatação acelerada nas primeiras horas de cura foi comprovada pelos três métodos analisados: *fenolftaleína*, análise termogravimétrica e difração de raios x.

A carbonatação acelerada é uma boa iniciativa para captura de CO₂ e uma forma interessante para reduzir prematuramente a alcalinidade da matriz de cimento pelo consumo de Ca(OH)₂ na pasta, o que resulta na densificação da matriz, menor porosidade e menor absorção de água, sendo comprovadas pelas imagens da MEV.

As melhorias de propriedades mecânicas podem ser atribuídas à precipitação de carbonato de cálcio que reduziu a porosidade, especialmente melhorou a interface fibra-matriz.

A disseminação do uso de carbonatação acelerada durante a cura inicial se encaixa bem com a necessidade crescente de tecnologias e matérias-primas mais sustentáveis, em primeiro lugar pelo consumo de CO₂, eventualmente gerados pelos processos industriais e em segundo lugar a substituição parcial das fibras de polímero derivados de petróleo, o componente de maior custo utilizado para melhorar a durabilidade dos compósitos. A tecnologia para o uso da cura com carbonatação acelerada é de fácil aplicação no setor sem ter que modificar o processo.

REFERÊNCIAS

AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento**: uso de fibras vegetais. 1991. 204 f. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

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

ALMEIDA, A. E. F. S. et al. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 10, n. 4, p. 233-246, out./dez. 2010.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Relatório anual 2002**. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/cont_pavi.htm>. Acesso em: 1 jun. 2012.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPOSTOS AO AMIANTO. **Panorama do setor**: ano base 2011. Disponível em: <<http://www.abrea.com.br/07panorama.htm>>. Acesso em: 18 maio 2012.

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

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. 2nd ed. London: Taylor & Francis, 2007.

BERTOS, M. F. et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. B112, p. 193-205, 2004.

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

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

CAMPINHOS JÚNIOR, E. Sustainable plantations of high-yield Eucalyptus trees for production of fiber: the Aracruz case. **New Forests**, Dordrecht, v. 17, p. 129-143, 1999.

CHUNG, D. D. L. Dispersion of short fibers in cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Reston, v. 17, n. 4, p. 379-383, 2005.

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

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

DE SILVA, P. et al. Carbonate binders: reaction kinetics, strength and microstructure. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 28, p. 613-620, 2006.

DIAS, C. M. R. **Efeitos do envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico dos fibrocimentos**. 2005. 125 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; JOHN, V. M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 24, n. 2, p. 140-146, 2010.

ETERNIT. **Relatório anual de 2008**. São Paulo, 2008. 35 f.
EUROPEAN STANDARD. **EN 494**: fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing – products specification and test methods. London: British Standards Institution, 1994.

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

FORDHAM, C. J.; SMALLEY, I. J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 15, p. 141-144, 1985.

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

HANNANT, D. J. Durability of polypropylene fibers in *Portland* cement-based composites: eighteen years of data. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 28, n. 12, p. 1809-1817, 1998.

HEINRICKS, H. et al. Global review of technologies and markets for building materials. In: **INORGANICBONDED WOOD AND FIBER COMPOSITE MATERIALS**, 7., Sun Valley, 2000. **Proceedings...** Moscow: University of Idaho, 2000. 12 p.

HOOBS, D. W. **Alkali-silica reaction in concrete**. Londres: Thomas Telford, 1988. 183 p.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. 247 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

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

KALBSKOPF, R. et al. Durability of fiber-cement roofing products. **INORGANIC-BONDED WOOD AND FIBER COMPOSITE MATERIALS CONFERENCE**, 20., 2002, Sun Valley. **Proceedings...** Sun Valley: [s. n.], 2002. p. 1-7.

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

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

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of Kraft Pulp Fiber-Cement Composites to Wet/Dry Cycling. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 27, n. 4, p. 435-448, 2005.

NEGRO, C. et al. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fibre cement composites by the Hatschek process. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 35, n. 11, p. 2095-2103, 2005.

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

PETER, M. A.; MUNTEAN, A.; MEIER BOHM, M. Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 38, n. 12, p. 1385-1393, 2008.

RAMACHANDRAN, V. S. Concrete science. In: RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Ed.). **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications**. New Jersey: Noyes Publication; New York: W. Andrew, 1999. 934 p.

REUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DES RECHESCHES SUR LES MATERIAUX ET LES CONSTRUCTIONS. RILEM 49TFR: testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Matériaux et Constructions**, Paris, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

ROSSETTO, H. L. **Contribuições para a ciência e engenharia dos materiais cimentícios: processamento, durabilidade e resistência mecânica**. 2007. 124 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ROSSETTO, H. L.; SOUZA, M. F.; PANDOLFELLI, V. C. Adesão em materiais cimentícios: “in-built nanotechnology”. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, p. 199-205, 2009.

ROSTAMI, V. et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 42, p. 186–193, 2012.

SAETTA, A. V.; SCHREFLER, B. A.; VITALIANI, R. The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 23, p. 761–772, 1993.

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

SAVASTANO JÚNIOR, H. **Sistema de cobertura para construção de baixo custo**: uso de fibras vegetais e de outros resíduos agroindustriais. 2000. 144 f. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

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

SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. 2002. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.

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

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

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

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

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

TSIVILIS, S. et al. A study on the hydration of *Portland* limestone cement by means of TG. **Journal of thermal analysis**, London, v. 52, p. 863-870, 1998.

YANG, M.; NEUBAUER, C. M.; JENNINGS, H. M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions. **Advanced Cement Based Materials**, Evanston, v. 5, p. 1-7, 1997.