

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação de mestrado

**FIBROCIMENTOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM SISAL QUIMICAMENTE
TRATADO E NANOARGILA**

Thamires Alves da Silveira

Pelotas, 2023

Thamires Alves da Silveira

**Fibrocimentos híbridos reforçados com sisal quimicamente tratado e
nanoargila**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis

Coorientador: Prof. Dr. André Luiz Missio

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S587f Silveira, Thamires Alves da

Fibrocimentos híbridos reforçados com sisal quimicamente tratado e nanoargila [recurso eletrônico] / Thamires Alves da Silveira ; Rafael de Avila Delucis, orientador ; André Luiz Missio, coorientador. — Pelotas, 2023.

95 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Fibras vegetais. 2. Compósitos cimentícios. 3. Álcool furfúrico. 4. Bentonita. 5. Propriedades mecânicas. I. Delucis, Rafael de Avila, orient. II. Missio, André Luiz, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Simone Godinho Maisonave CRB: 10/1733

Thamires Alves da Silveira

Fibrocimentos híbridos reforçados com sisal quimicamente tratado e nanoargila

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 18/12/2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis (Orientador)

Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. André Luiz Missio (Coorientador)

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Rubens Camaratta

Doutor em Ingeniería y Producción Industrial pela Universitat Politècnica de València

Prof. Dr. Ângela Azevedo de Azevedo

Doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Agradecimentos

Agradeço a Deus, à minha família e ao meu namorado, Lucas Melo, por sempre me apoiarem, compreenderem a minha jornada e, muitas vezes, pela compreensão da minha ausência enquanto me dedicava a este trabalho. Sem o apoio de vocês eu não teria conseguido.

Ao meu ex-colega de graduação e amigo, Arthur Aramburu, por todo auxílio, colaboração e ensinamentos oferecidos ao longo do trabalho.

Expresso minha gratidão ao meu orientador, Rafael Delucis, por aceitar orientar-me, pela compreensão ao longo deste período, pela paciência e pelos valiosos ensinamentos proporcionados.

Agradeço também ao meu coorientador, André Missio, pela colaboração e por todas as correções necessárias.

Aos colegas do PPGCEM, Felipe e Cristian, que me auxiliaram nos ensaios e contribuíram para eu alcançar este ponto.

Aos laboratoristas Rodrigo Castro e Ricardo Ripoll, pelo auxílio na realização dos ensaios apresentados neste trabalho.

Obrigada a todos.

Resumo

SILVEIRA, Thamires Alves da. **Fibrocimentos híbridos reforçados com sisal quimicamente tratado e nanoargila**. Orientador: Rafael de Avila Delucis. 2023. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

A adição de fibras naturais em compósitos cimentícios pode melhorar algumas propriedades mecânicas, tais como a resistência à tração na flexão, a tenacidade e a tenacidade à fratura. Entretanto, essas fibras podem sofrer mecanismo de hidrólise devido ao meio altamente alcalino do cimento, o que pode requerer um tratamento de selamento da fibra ou a adição de uma pozolana para reduzir o pH do cimento em hidratação. Com o intuito de mitigar os efeitos negativos ocasionados pela matriz cimentícia e potencializar a função de reforço das fibras vegetais, usando ambas as estratégias citadas de modo sinérgico, o objetivo principal do presente estudo foi avaliar o desempenho mecânico de compósitos cimentícios incorporados com nanoargila, reforçados com fibras de sisal quimicamente tratadas e com substituição parcial do cimento por calcário. As fibras foram tratadas com poli-álcool furfurílico (AF) em percentual de 50% e foram introduzidas em uma pasta de cimento (relação água/cimento de 0,4) em uma quantidade de 2% em relação à massa de cimento. A nanoargila foi adicionada em percentuais de 1% e 5%. As fibras foram estudadas por microscopia ótica, composição química (análises químicas via-úmida), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA). Os compósitos estudados foram submetidos a ensaios no estado plástico (quanto a sua reologia e afinidade com água) e no estado endurecido (quanto a propriedades físicas e mecânicas). As características mecânicas avaliadas foram resistência à tração na flexão, resistência à compressão e tenacidade à fratura e os resultados apontaram para uma boa compatibilidade entre o AF, as fibras e a nanoargila. Nos ensaios das pastas em estado fresco, as estratégias testadas (tratamento da fibra e adição de pozolana) mitigaram os efeitos negativos referentes a sua adição em matrizes cimentícias, melhorando a trabalhabilidade. No estado endurecido, a adição combinada de nanoargila e AF manteve valores de porosidade e absorção de água das pastas, exceto para os compósitos com 1% de nanoargila (NC1) e 50% de álcool (FA50), que obtiveram aumentos (13% e 33% para porosidade e 23% e 25% para a absorção de água, respectivamente). Em termos de densidade, os compósitos obtiveram valores levemente reduzidos (4%). A sinergia das ações das fibras tratadas e da nanoargila resultou em aumento de resistência à flexão (12-19%), em relação ao obtido no compósito controle, bem como redução do comportamento frágil (observado pelo comportamento das curvas). Nas propriedades de tenacidade e módulo de elasticidade a combinação de AF e nanoargila apresentou aumento (8% e 97%) na tenacidade dos compósitos com 1% de nanoargila e 50% de álcool (NC1FA50) e com 5% de nanoargila e 50% de álcool (NC5FA50), respectivamente, enquanto, em relação ao módulo de elasticidade, obteve-se aumento de 158% e redução de 10%, em relação aos compósitos supracitados. No ensaio de tenacidade à fratura também foi evidente a melhoria da resistência, principalmente nos compósitos com adição combinada de AF e nanoargila. Palavras-chave: Fibras vegetais. Compósitos cimentícios. Álcool furfurílico. Bentonita. Propriedades mecânicas.

Abstract

SILVEIRA, Thamires Alves da. **Hybrid Fiber-Cement Composites Reinforced with Chemically Treated Sisal and Nano-Clay**. Advisor: Rafael de Avila Delucis. 2023. 95f. Dissertation (Master's in Materials Science and Engineering) - Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2023.

The addition of natural fibers in cementitious composites can enhance certain mechanical properties, such as flexural tensile strength, toughness, and fracture toughness. However, these fibers may undergo a hydrolysis mechanism due to the highly alkaline environment of the cement, which may require fiber sealing treatment or the addition of a pozzolan to reduce the pH of the hydrating cement. In order to mitigate the negative effects caused by the cementitious matrix and enhance the reinforcing function of plant fibers, employing both mentioned strategies synergistically, the main objective of the present study was to evaluate the mechanical performance of cementitious composites incorporated with nano clay, reinforced with chemically treated sisal fibers, and with partial substitution of the cement by limestone. The fibers were treated with poly-furfuryl alcohol (AF) at a 50% percentage and introduced into a cement paste (water/cement ratio of 0.4) at a quantity of 2% relative to the cement mass. Nano clay was added at percentages of 1% and 5%. The fibers were examined through optical microscopy, chemical composition (wet chemical analyses), infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetric analysis (TGA). The studied composites underwent tests in the plastic state (regarding their rheology and water affinity) and in the hardened state (regarding physical and mechanical properties). The evaluated mechanical characteristics included flexural tensile strength, compressive strength, and fracture toughness, with results indicating good compatibility between AF, fibers, and nano clay. In the fresh state tests, the strategies tested (fiber treatment and pozzolan addition) mitigated the negative effects related to their addition in cementitious matrices, improving workability. In the hardened state, the combined addition of nano clay and AF maintained values of paste porosity and water absorption, except for composites with 1% nano clay (NC1) and 50% alcohol (FA50), which experienced increases (13% and 33% for porosity and 23% and 25% for water absorption, respectively). In terms of density, the composites maintained slightly reduced values (4%). The synergy of the actions of treated fibers and nano clay resulted in increased flexural strength (12-19%) compared to the control composite, as well as a reduction in brittle behavior (observed by the behavior of the curves). In terms of toughness and modulus of elasticity, the combination of AF and nano clay showed an increase (8% and 97%) in the toughness of composites with 1% nano clay and 50% alcohol (NC1FA50) and with 5% nano clay and 50% alcohol (NC5FA50), respectively, while, concerning the modulus of elasticity, an increase of 158% and a reduction of 10% were obtained, relative to the composites. In the fracture toughness test, there was also evident improvement in resistance, especially in composites with combined addition of AF and nano clay.

Keywords: Sisal fiber. Fiber cement. Furfuryl alcohol. Nanoclay. Mechanical properties.

Lista de Figuras

Figura 1 - Fibras longas (a), fibras curtas (b) e polpa (c) derivadas de fibras vegetais.....	18
Figura 2 - Processo de extração da fibra de sisal, a começar pela planta (a), o processo de decorticação (b), secagem ao sol (c), resultado na fibra bruta (d).	19
Figura 3 - Esquema da parede celular da fibra de sisal.	20
Figura 4 - Fluxograma de obtenção do álcool furfúrico	22
Figura 5 - Estrutura cristalina de uma nanoargila MMT.....	25
Figura 6 - Reação esquemática de hidratação do Cimento Portland.	27
Figura 7 - Cimento (a), calcário (b), fibra de sisal (c) e nanoargila (d) utilizados no presente estudo.....	36
Figura 8 - Fibras de sisal após o tratamento prévio	40
Figura 9 - Material dividido em moldes a) e espécimes entalhados com haste de 8mm b)	41
Figura 10 - Espécimes desmoldados (a) e curado sob pressão (b).	42
Figura 11 - Análise de fluidez da mistura no flow table.	44
Figura 12 - Espécime no ensaio de flexão em três pontos (a), espécimes após os ensaios mecânicos (b) e espécime na execução do ensaio de compressão (c).....	45
Figura 13 - Espécimes entalhados moldados para o ensaio de tenacidade à fratura (a) esquema utilizado para moldagem (b).....	47
Figura 14 - Micrografias das fibras de sisal obtidas em microscópio ótico.....	48
Figura 15 - Espectro de infravermelho da fibra de sisal pura	49
Figura 16 - Teores médios dos principais compostos químicos da fibra de sisal.	50
Figura 17 - Termograma do calcário agrícola.....	53
Figura 18 - Curvas granulométricas do calcário e do cimento.....	54
Figura 19 - Espectro de infravermelho da nanoargila.....	56
Figura 20 - Difratograma de raios x da nanoargila.	57
Figura 21 - Termograma da nanoargila.....	58
Figura 22 - Espectros de infravermelho das reações induzidas (a) e dos materiais separados (b).....	59

Figura 23 – Tamanho médio das aberturas das pastas medidas no ensaio de flow table.	63
Figura 24 - Absorção de água (a), porosidade (b) e densidade (c) dos compósitos.	66
Figura 25 - Gráfico tensão versus deformação dos ensaios de flexão em três pontos dos espécimes.....	68
Figura 26 - Deflexão máxima à flexão dos compósitos.	69
Figura 27 - Resistência à flexão dos compósitos.	70
Figura 28 - Tenacidade medida em flexão dos compósitos.	71
Figura 29 - Gráfico tensão versus deformação dos ensaios de compressão dos espécimes.	72
Figura 30 - Resistência à compressão dos compósitos.	73
Figura 31 - Módulo de elasticidade medido em compressão dos compósitos..	75
Figura 32 - Tenacidade à fratura dos compósitos.	76

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química (% em massa dos óxidos) do CPV- ARI e do calcário agrícola	28
Tabela 2 - Traços utilizados.	39
Tabela 3 - Médias e desvios referentes ao diâmetro e ao comprimento da fibra de sisal.	48
Tabela 4 - Composição química elementar do cimento, calcário e nanoargila.	51
Tabela 5 - Resultados de ensaio de requerimento de água e tempo de pega	63

Sumário

1. Introdução	13
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos	16
2. Revisão da literatura	17
2.1 Fibras vegetais	17
2.1.2 Fibras de sisal.....	18
2.1.3 Tratamentos químicos em fibras vegetais	20
2.1.4 Tratamento de furfurilação	21
2.2 Nanoargila montmorilonita	23
2.3 Compósitos cimentícios	25
2.3.1 Calcário em compósitos cimentícios.....	27
2.3.2 Fibrocimentos reforçados com fibras vegetais.....	29
2.3.3 Nanoargila em compósitos cimentícios.....	32
2.3.4 Cura de fibrocimentos sob pressão	34
3. Metodologia	36
3.1 Matérias-primas e seus padrões.....	36
3.1.1 Cimento e calcário	36
3.1.2 Fibras de Sisal	37
3.1.3 Nanoargila	38
3.2 Reações induzidas	38
3.3 Composição e moldagem dos compósitos	39
3.4 Propriedades no estado plástico.....	43
3.5 Propriedades no estado endurecido	44
4. Resultados e discussões	48
4.1 Análise da fibra de sisal	48
4.2 Análise dos pós cerâmicos	51

4.3 Reações induzidas	59
4.4 Características dos compósitos	62
4.4.1 Fluidez, requerimento de água e tempo de pega	62
4.4.2 Propriedades físicas dos compósitos.....	65
4.4.3 Propriedades mecânicas avaliadas em resistência à tração na flexão 67	
4.4.4 Propriedades mecânicas avaliadas em resistência à compressão ..	71
4.4.5 Tenacidade à fratura dos compósitos	75
5. Conclusão	77
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	79
6. Referência Bibliográficas	81
Anexos	93

1. Introdução

Sabe-se que a construção civil é responsável por grandes impactos ambientais negativos, desde o processo de extração dos materiais, até o descarte dos resíduos gerados. De acordo com Munaro et al. (2020), o setor da construção é responsável por um terço de todo o consumo de energia da humanidade. Dentre os materiais de construção, a produção mundial anual de materiais cimentícios está na ordem de bilhões de toneladas e, conseqüentemente, o cimento Portland é atualmente responsável por aproximadamente 7% da geração mundial de CO₂ (CHONG et al., 2020). Reduzir a emissão de gases de efeito estufa, diminuir o consumo de materiais não renováveis e limitar o descarte de materiais não biodegradáveis na indústria de materiais cimentícios é crucial para promover a sustentabilidade e minimizar o impacto ambiental nesse setor produtivo tão importante nos âmbitos econômico e social em todo o mundo.

A inclusão de fibras para reforçar e substituir outros materiais de construção existe desde a antiguidade, mas foi na década de 1940 que a utilização de fibras vegetais, tais como a juta e o sisal, ganhou espaço e então uma grande quantidade de peças pré-fabricadas não estruturais foram implementadas (CLARAMUNT et al., 2011; MUNARO; TAVARES; BRAGANÇA, 2020). Segundo Jaber; Mahdi; Hassan (2020), a introdução de fibras em materiais à base de cimento serve para reduzir algumas características negativas, tais como alta fragilidade, baixa resistência à fissuração, má deformabilidade em flexão e baixa resistência à flexão em comparação com sua resistência à compressão. Na literatura há relatos de melhorias em diferentes propriedades mecânicas de fibrocimentos devido à adição de fibras vegetais, incluindo resistência à flexão e à compressão, ductilidade, redução de fissuração e aumento de tenacidade (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). Também há relatos de que a incorporação de fibras naturais em uma matriz de cimento influencia a densidade e a condutividade térmica, de modo que, normalmente, há uma diminuição dos valores de condutividade térmica e densidade com o aumento da fração de fibras (HAMDAOUI et al., 2021).

Entretanto, alguns fatores ainda limitam a qualidade desses compósitos, como um retardo no tempo de pega, perda de trabalhabilidade e a degradação

da fibra devido à elevada alcalinidade ($\text{pH} > 12$) da matriz cimentícia, ocasionada pelos produtos das reações de hidratação do cimento, como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CLARAMUNT et al., 2011). O processo de degradação das fibras em meio alcalino causa diversas modificações na estrutura da fibra que podem prejudicar seu desempenho. De forma simplificada, o processo ocorre com a degradação da lignina e de parte da hemicelulose, o que leva à exposição da holocelulose (celulose e hemicelulose) na solução porosa e na fase sólida da matriz. Posteriormente, o restante da lignina e a celulose também sofre o processo de degradação, deixando a fibra sem a capacidade de reforçar o compósito. Ademais, esse mecanismo de degradação é acelerado em condições de temperaturas altas (acima de $75\text{ }^\circ\text{C}$) (SANTANA et al., 2021).

De acordo com Pickering et al. (2016), dentro desse contexto de degradação das fibras, outras características negativas podem ser apresentadas nos compósitos fibra vegetal/cimento, tais como: baixa durabilidade, a alta permeabilidade e a fraca ligação entre a interface da fibra e da matriz cimentícia. Dessa forma, em resumo, a degradação alcalina das fibras vegetais em materiais cimentícios pode resultar em uma diminuição da resistência mecânica das fibras, mudanças em sua morfologia com reduções de comprimento e de diâmetro, alterações na composição química e perda de aderência com a matriz cimentícia.

Para evitar essa degradação, adições pozolânicas têm sido utilizadas para reduzir a alcalinidade do meio cimentício, além de processos químicos e físicos que podem ser adotados para modificar a superfície das fibras a fim de protegê-las (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). Embora ambas abordagens tenham sido extensivamente estudadas separadamente, o uso conjunto das duas estratégias foi realizado em pouquíssimos trabalhos (SILVA et al., 2017), o que parece ser uma lacuna na literatura.

As pozolanas reagem quimicamente com os íons alcalinos liberados pela hidratação do cimento, tais como o NaOH e o KOH , formando compostos não expansivos que podem preencher os poros do compósito cimentício, aumentando valores de resistência mecânica e durabilidade, por conta da redução da agressividade do cimento em relação às fibras vegetais (WEI; MEYER, 2015). Nesse sentido, em razão de sua composição química rica em silicatos, a inserção de nanoargilas pode auxiliar no consumo de íons alcalinos formados durante a hidratação do cimento, reduzindo a intensidade do processo

de hidrólise da fibra vegetal. A utilização de pozolanas à base de argila é motivada principalmente pela disponibilidade desses materiais e pelos benefícios significativos que proporcionam à durabilidade dos compósitos. A nanoargila, em particular, é composta principalmente por sílica, seguida pela alumina, representando conjuntamente 60% de sua composição total. Essa característica a torna um material pozolânico crucial, não apenas devido à sua composição, mas também à sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio gerado durante o processo de hidratação do cimento. Ao interagir com o hidróxido de cálcio, a nanoargila promove a formação do gel C-S-H e hidratos de aluminato de cálcio, contribuindo assim para melhorar as propriedades dos materiais à base de cimento (NIU et al., 2021). Além disso, dependendo da temperatura de calcinação e do tipo de argila utilizado, é possível alcançar um aumento na resistência, especialmente nas fases iniciais de cura. Esse aumento ocorre devido a uma combinação do efeito de preenchimento proporcionado pela nanoargila e da aceleração da hidratação do cimento, pois refinam significativamente a estrutura porosa de materiais à base de cimento, devido ao seu efeito pozolânico e de preenchimento. Portanto, a nanoargila não apenas atua como um componente pozolânico valioso, mas também desempenha um papel relevante no aprimoramento das propriedades mecânicas durante o processo de cura, tornando-a uma escolha vantajosa em aplicações de construção (SABIR; WILD; BAI, 2001).

Já os tratamentos das fibras visam selar parcialmente as mesmas, dificultando a deposição de Ca(OH)_2 em sua superfície (CLARAMUNT et al., 2011). Embora a acetilação (reação com $\text{(CH}_3\text{CO}_2\text{O)}$), a mercerização (reação com NaOH ou KOH em condições brandas) e a silanização (reação com silanos) sejam os mais reportados na literatura, os tratamentos químicos podem ser realizados mediante a impregnação de monômeros nas cadeias celulósicas e posterior polimerização *in situ* dessas substâncias (HABIBI, 2014). Dentro desse contexto, uma estratégia pertinente nesse sentido seria o uso do álcool furfurílico (AF), que é um produto químico muito utilizado para o tratamento de madeiras (KIM et al., 2014). Esse processo, chamado de furfurilação ocorre mediante a reação do álcool furfurílico e um catalisador no interior da madeira, sendo considerado um processo ambientalmente amigável, pois não envolve utilização de materiais originários de combustíveis fósseis.

Atualmente, há uma limitação nos estudos que exploram o tratamento químico por furfurilação em fibras vegetais para compósitos cimentícios. Diante desse cenário, busca-se inovação e o início de novas pesquisas envolvendo essa técnica, visando iniciar investigações por meio deste trabalho. Dessa forma, através do presente estudo, pretende-se produzir e caracterizar novos fibrocimentos reforçados com fibras naturais de sisal tratadas quimicamente por furfurilação e incorporados com nanoargila.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Investigar a influência da incorporação de fibras de sisal tratadas por furfurilação e nanoargila em propriedades físicas e mecânicas de fibrocimentos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a trabalhabilidade da pasta de cimento com as adições;
- Determinar a variação do tempo de pega causado pelas adições na matriz cimentícia;
- Avaliar o efeito da incorporação de fibras de sisal furfuriladas e da nanoargila no desempenho mecânico dos fibrocimentos.;
- Comparar compósitos obtidos com fibras tratadas previamente e fibras tratadas durante a hidratação do cimento.

2. Revisão da literatura

2.1 Fibras vegetais

As fibras vegetais possuem, na sua composição, porções variadas de celulose, lignina e hemiceluloses, além de porções menores de proteínas, peptídeos e substâncias inorgânicas (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). De acordo com Naveen et al. (2018), a natureza hidrofílica das fibras naturais pode ser atribuída ao teor e à estrutura da celulose amorfa e de hemiceluloses, uma vez que há uma grande quantidade de hidroxilas livres nesses compostos, as quais são capazes de formar ligações de hidrogênio com íons de oxigênio presentes na água.

Além da composição, as fibras possuem diversas classificações, tais como quanto a sua origem ou o local de extração na planta. Além disso, as fibras podem ser apresentadas em diversos diâmetros, comprimentos e formatos, tais como filamentos, polpas, microfibras e etc. A Figura 1 ilustra os principais formatos de fibras vegetais, incluindo fibras longas (comprimentos entre 20 e 100 cm), fibras curtas (comprimentos de até 3 cm) e as polpas (arranjos de microfibras, também chamadas de microfibrilas ou nanofibrilas). Quando em escala nanométrica, normalmente as fibras são dispersas em água com diâmetros que variam entre 10 e 100 nm (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).



Figura 1 - Fibras longas (a), fibras curtas (b) e polpa (c) derivadas de fibras vegetais.

Fonte: (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015)

2.1.2 Fibras de sisal

A fibra de sisal é amplamente utilizada em diversos setores da economia, desde a agricultura, até o setor têxtil. Essas fibras são extraídas da folha da planta *Agave sisalana*, que possui como característica seu formato de espada. Essa planta é original do México, mas tem sido cultivada em diversos países, como Brasil. A produção do sisal se destaca por ser uma planta cultivada em climas quentes e regiões áridas, onde dificilmente outras plantas se desenvolvem, além de ter uma fácil adaptação a diferentes tipos de solos, ser resistente a pragas e ter sistema de cultivo simples (NAVEEN et al., 2018).

O processo de extração da fibra pode ser feito de três formas: maceração, raspagem ou decorticação mecânica, sendo esse último o mais comum. Esse processo é feito através do esmagamento das folhas entre facas cegas e então a umidade e a polpa são retiradas da fibra, a qual é então seca ao sol (NAVEEN et al., 2018). Na Figura 2 são mostrados alguns passos do processamento de fibras de sisal.



Figura 2 - Processo de extração da fibra de sisal, a começar pela planta (a), o processo de decorticação (b), secagem ao sol (c), resultado na fibra bruta (d).
Fonte: (NAVEEN et al., 2018)

A fibra de sisal *in natura* possui diâmetro entre 100 e 300 μm e comprimento de 1-1,5 m. Seu formato é fibrilar no sentido longitudinal da folha. Sua parede celular é constituída por celulose, em orientação espiral, que atua como se fosse um reforço para uma fase contínua, constituída de lignina e hemiceluloses (NAVEEN et al., 2018). Anatomicamente, a fibra é dividida em quatro partes principais: parede primária, secundária, terciária e lúmen, conforme apresentado na Figura 3.

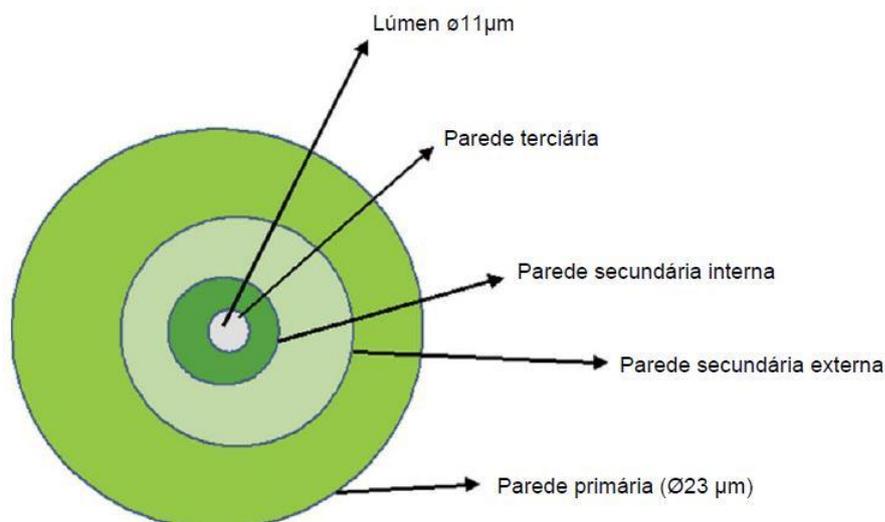


Figura 3 - Esquema da parede celular da fibra de sisal.

Fonte: (NAVEEN et al., 2018)

De acordo com Joseph, Thomas e Pavithran (1996), na composição química do sisal, o conteúdo de celulose varia de 43 a 88 m%, o de lignina de 3 a 9 m%, o de hemiceluloses de 1 a 24 m%, o de ceras ~2 m% e o de cinzas de 0,6 a 1,1 m%, dependendo da idade da planta. Em relação às propriedades físicas e mecânicas, a fibra de sisal possui níveis de densidade (1,33–1,50 g/cm³), resistência à tração (400–700 MPa) e módulo de Young (9–38 GPa) comparáveis aos de outras fibras naturais de grande relevância tecnológica, como as fibras de juta e de bambu (FERREIRA et al., 2015).

2.1.3 Tratamentos químicos em fibras vegetais

Os tratamentos químicos são uma das alternativas de melhoramento do desempenho das fibras e da interação fibra/matriz em compósitos. Além disso, agem na superfície da fibra, na alteração da estrutura cristalina, remoção de compostos amorfos e de baixo peso molecular, como as hemiceluloses (PEREIRA et al., 2021). De forma geral, os tratamentos químicos aplicados em fibras vegetais proporcionam maior estabilidade térmica, melhor adesão superficial a matrizes, preenchimento de vazios e também podem provocar aumento de hidrofobicidade (DELUCIS et al., 2023). Além disso, a transição para o uso de produtos químicos mais sustentáveis no tratamento de fibras vegetais

é crucial, uma vez que os produtos convencionais, muitas vezes são derivados de fontes não renováveis. Portanto, há uma grande necessidade de redução do impacto ambiental e de promoção da sustentabilidade em toda a cadeia de produção têxtil e de materiais compósitos baseados em fibras naturais.

2.1.4 Tratamento de furfurilação

O álcool furfurílico (FA) é um produto químico obtido de biomassa lignocelulósica não comestível, especialmente resíduos agrícolas e florestais, sendo então um produto ambientalmente amigável e industrialmente viável (IROEGBU; HLANGOTHI, 2019). O processo de hidrólise química dessas biomassas produz o furfural e o hidroximetilfurfural (HMF), além de compostos fenólicos e ácidos alifáticos (UR-REHMAN et al., 2015). O furfural e o HMF são originados da desidratação de açúcares dotados de 5 (e.g. xilose) ou 6 (e.g. glicose) carbonos, os quais estão presentes em hemiceluloses, na celulose e no amido. Segundo Chen et al., (2020), a hidrólise de hemiceluloses resulta em furfural, enquanto a celulose é convertida em HMF, sendo ambos produtos podem ser destinado para uma série de aplicações.

O furfural, derivado das hemiceluloses, é a matéria-prima para a produção de álcool furfurílico (AF), além de álcool tetrahydro furfurílico, acetil furano, ácido furóico, metil furano e tetrahydrofurano (THF), sendo esses aplicáveis em uma ampla gama de produtos (CLAUSER et al., 2018). Atualmente, cerca de 60% do furfural mundialmente produzido é convertido em AF, sendo esse o produto mais importante e utilizado em diversos setores da economia, como o farmacêutico e de manufatura de materiais (IROEGBU; HLANGOTHI, 2019). A Figura 4 ilustra o fluxograma do processo de obtenção do AF a partir de hemiceluloses de biomassa.

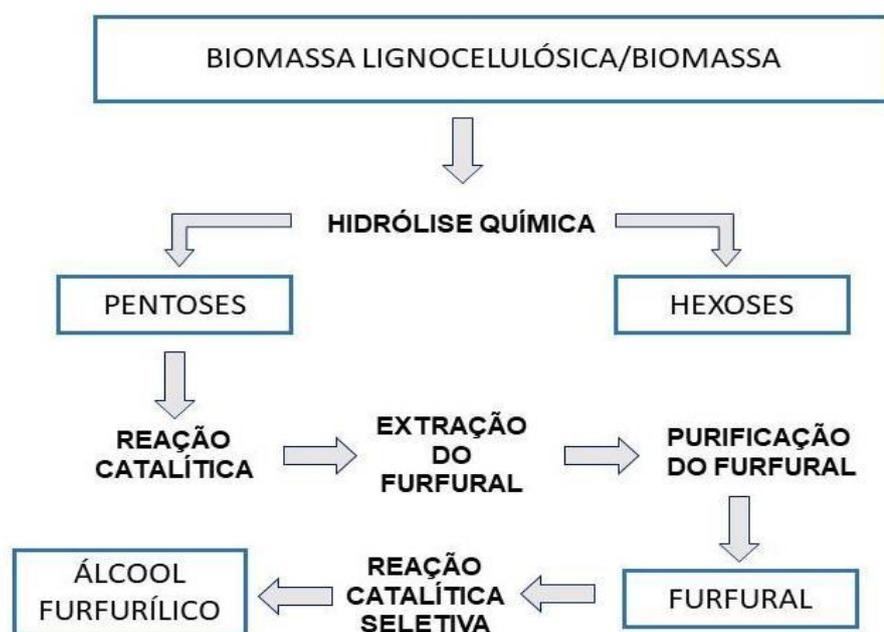


Figura 4 - Fluxograma de obtenção do álcool furfurílico.

Fonte: Adaptado (IROEGBU; HLANGOTHI, 2019)

O AF é um líquido incolor ou amarelo claro, que, após ser exposto ao calor ou a períodos prolongados de luz, torna-se marrom ou vermelho escuro. Ademais, possui boa solubilidade em solventes orgânicos, tais como clorofórmio, éter e acetona (AHMAD; LUYT; DJOKOVIĆ, 2013). Também é classificado como um furano heterocíclico ou mesmo como um álcool primário. Embora exiba alguns comportamentos típicos desses álcoois, também apresenta a peculiar característica química de reagir com ácidos fortes para formar um material resinoso complexo. O AF também é um composto químico muito reativo, sendo possível que reações de substituição ocorram nas posições de carbono C2 e/ou C5 (MOTAUNG; MNGOMEZULU; HATO, 2016).

O poli (álcool furfurílico) (PFA) é um polímero termoendurecível reticulado, que é produzido através da polimerização do FA catalisada por algum ácido. As aplicações do PFA incluem diversos usos bem-sucedidos em larga escala, incluindo núcleos e moldes de fundição de metal, revestimentos resistentes à corrosão, misturas em concreto, adesivos e ligantes de madeira, materiais com baixa inflamabilidade e baixa liberação de fumaça, modificador para superfícies

de fibra natural e precursor para carbonos vítreos e nanocargas de carbono (AHMAD; LUYT; DJOKOVIĆ, 2013).

O processo de furfurilação da madeira é um tratamento químico realizado para melhorar as propriedades da madeira através da impregnação do AF e subsequente polimerização no interior dos espaços inter e intracelulares da madeira, tornando-a mais resistente mecanicamente e ao ataque de agentes de biodegradação. Esse processo, conhecido como polimerização *in situ*, é conhecido como uma alternativa sustentável e eficiente de tratamento, pois substitui, em muitos casos, tratamentos tradicionalmente realizados na madeira com compostos químicos tóxicos baseados em cobre, cromo e arsênio. Dessa forma, as madeiras tratadas também são consideradas produtos ambientalmente amigáveis, não-tóxicos e podem ser aplicados tanto internamente quanto externamente, além de possuírem alta durabilidade, baixa absorção de água, alta estabilidade dimensional e boas propriedades mecânicas (ACOSTA et al., 2022).

Em um estudo recente, Aramburu et al. (2023) realizaram um tratamento de furfurilação em uma celulose microfibrilada (MFC), a qual foi adicionada a uma pasta cimentícia na proporção de 0,2% em relação à massa de cimento. Os resultados relatados por esses autores indicaram que no estado fresco, as pastas com MFC furfurilada apresentaram melhor trabalhabilidade, menor consumo de água e tempo de pega reduzido quando comparadas às pastas com MFC não tratada. No estado endurecido, a MFC tratada apresentou uma melhoria na resistência mecânica dos compósitos em idades iniciais em comparação com o MFC convencional.

2.2 Nanoargila montmorilonita

Os materiais argilosos são explorados há muitas décadas e seu uso é de grande importância em diversos setores, tais como agricultura, indústria cerâmica e construção civil. São considerados materiais de baixo custo, comercialmente disponíveis, modificáveis, recicláveis e não corrosivos (SABA; JAWAID; ASIM, 2016). As argilas são formadas a partir do intemperismo e

erosão de rochas feldspáticas. São constituídas por quantidades variadas de ferro, magnésio, metais alcalinos e metais alcalinos-terrosos.

A nanoargila é um tipo de argila com partículas muito pequenas, da ordem de nanômetros. Essa característica confere propriedades únicas, como alta superfície específica e alta capacidade de adsorção de substâncias. Nanoargila ainda é um termo geral designado a nanopartículas de silicatos minerais, que se apresentam no formato de múltiplas camadas. A estrutura de cristais em camadas tem proporções que variam de 100 a 1000 nanômetros. Essas nanoplacas estão ligadas paralelamente por forças de Van der Waals e interações eletrostáticas (RAFIEE; SHAHZADI, 2019). Os principais grupos de argilas, em termos de geometria, que são as caulinitas, as montmorilonitas e vermiculitas e os cloritos. A estrutura cristalina da caulinita (1:1) é formada por camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio intercalados, com apenas uma camada de tetraedros de silício por cada camada de octaedros de alumínio. As montmorilonitas e vermiculitas (2:1) são minerais que possuem uma estrutura cristalina de camadas empilhadas, com duas camadas de tetraedros de silício e uma camada de octaedros de alumínio intercalados. Já os cloritos (2:2) possuem estrutura cristalina em camadas empilhadas, com duas camadas de tetraedros de silício e duas camadas de octaedros de alumínio intercalados. Além disso, as nanorgilas podem ser classificadas de acordo com sua composição química e morfologia.

As nanoargilas montmorilonitas (MMT) têm aspectos semelhantes às argilas saponíticas, do grupo de minerais filossilicatos. São macias e possuem partículas extremamente pequenas com estrutura de grãos em forma de camadas finas, derivados do minério de bentonita e formando normalmente cristais microscópicos com uma estrutura anisotrópica laminar (SABA; JAWAID; ASIM, 2016). Na sua estrutura há duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio, tendo como formulação química $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 5 tem-se a estrutura cristalina de uma nanoargila MMT.

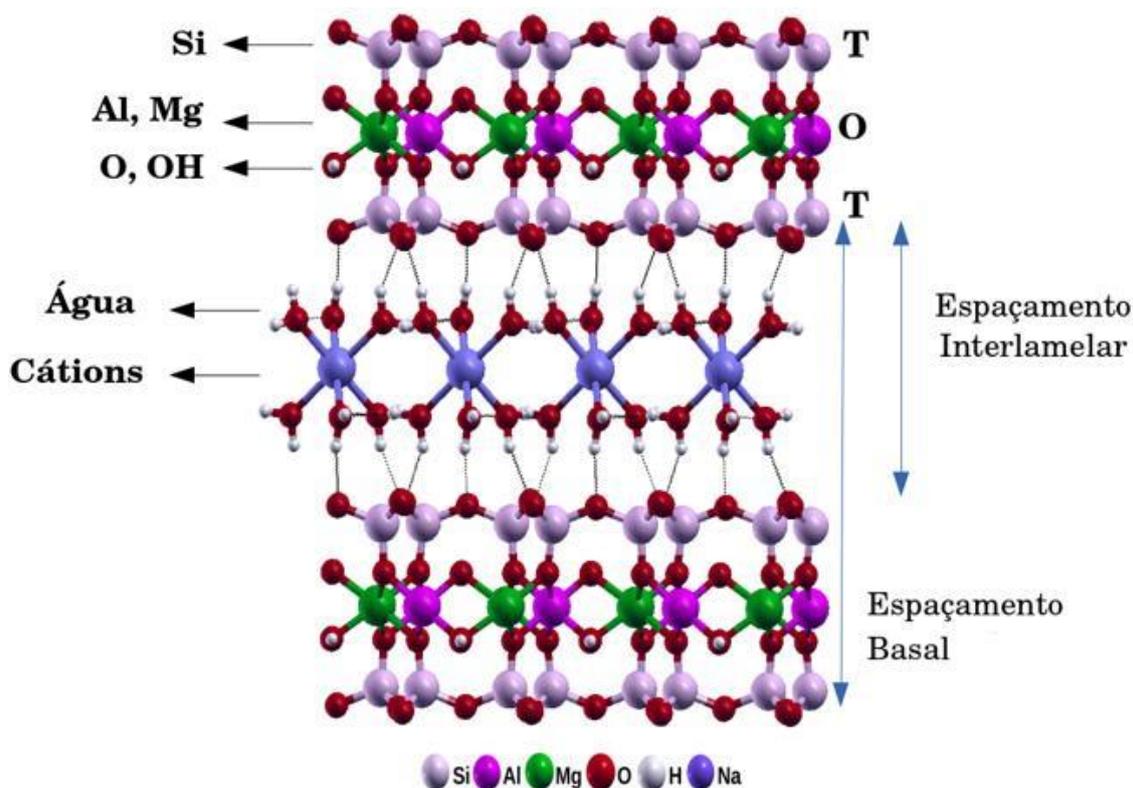


Figura 5 - Estrutura cristalina de uma nanoargila MMT.
Fonte: (FONSECA et al., 2017)

A nanoargila MMT na sua forma natural é altamente hidrofílica, pois sua estrutura em camadas permite que o material absorva água. Atualmente, os diversos estudos sobre esse material apresentam a nanoargila como um material bem valioso para a produção de materiais compósitos cimentícios e poliméricos em geral devido a seus níveis altos de estabilidade térmica, resistência mecânica, biocompatibilidade e grande abundância (RAFIEE; SHAHZADI, 2019).

2.3 Compósitos cimentícios

O consumo de cimento pela humanidade fica atrás apenas do de água, sendo essa uma matéria-prima muito importante em uma grande diversidade de aplicações, devido a sua conformabilidade, baixo custo e bom desempenho mecânico. Os compósitos de cimento Portland são materiais que possuem uma matriz cimentícia aglomerante composta por cimento e reforços dispersos em

seu interior. Atualmente, existem inúmeros compósitos cimentícios, mas os concretos e as argamassas são os principais tipos em termos de volume de produção e utilização. De acordo com Kurtis (2015), em geral, a indústria dos compósitos cimentícios busca materiais de baixo custo, ecologicamente sustentáveis, duráveis, mecanicamente resistentes e dotados de rápidos tempos de pega e de cura. De forma a alcançar essas características, existem muitos estudos voltados para materiais cimentícios suplementares, adições químicas e reforços com fibras (FU et al., 2017).

O cimento Portland tem como principal constituinte o clínquer, fabricado pela calcinação de calcário, argila, areia e minério de ferro. O calcário fornece o carbonato de cálcio (CaCO_3), que é responsável por 90% da composição do cimento. A argila fornece o silicato de alumínio (Al_2SiO_5) e o silicato de ferro (Fe_2SiO_4) e, por fim, o quartzo e o minério de ferro são adicionados para fazer as correções de sílica e ferro (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Esses compostos são queimados em fornos rotativos com alta temperatura, formando os principais produtos do clínquer que são o silicato tricálcico (C_3S), também chamado de alita, silicato dicálcico (C_2S), também chamado de belita, aluminato tricálcico (C_3A), ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) e gesso (CSO_3H_2) (CHEUNG et al., 2011; NEVILLE, 2016).

Quando o cimento entra em contato com a água ocorre um processo de cura (chamado de hidratação do cimento), o qual pode ser dividido em duas partes: a hidratação dos aluminatos e a hidratação dos silicatos. A fase mais reativa ocorre durante a reação do C_3A , que é rápida e libera muito calor, sendo também responsável pela pega do cimento. Após a formação do clínquer e seus compostos, é adicionado sulfato de cálcio ou gipsita (CaSO_4) em teores de 2-5 m%, que funciona como um retardador de pega do clínquer durante as reações de hidratação. Esse processo é explicado devido à formação de sulfoaluminato de cálcio, chamado de etringita, sobre a superfície do C_3S , o qual forma uma camada pouco solúvel, que reduz a velocidade de penetração da água e, logo, retarda a hidratação do silicato (AITCIN, 2007). Na Figura 6 é apresentado o esquema do processo com os grãos do cimento e os compostos químicos envolvidos na hidratação do cimento Portland.

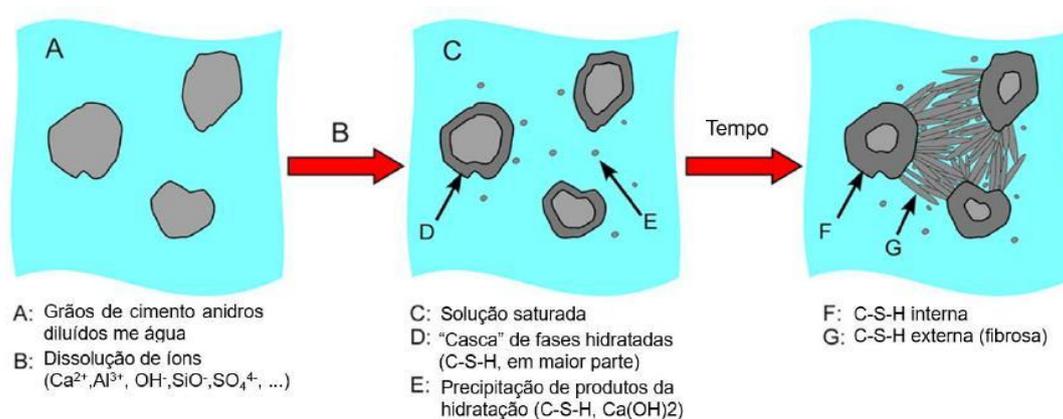


Figura 6 - Reação esquemática de hidratação do Cimento Portland.
 Fonte: Adaptado (FU et al., 2017)

Em contraste, os silicatos (C_3S e C_2S) reagem de forma mais lenta e formam hidróxidos de silicato de cálcio (C-S-H) e CH (hidróxido de cálcio). O C-S-H forma em torno de 50–60 m% do produto de hidratação total. O C_2S e o C_3S são responsáveis pela resistência do compósito após a sua hidratação, sendo o C_3S atuante na resistência do compósito em todas as idades e o C_2S mais atuante em idades tardias. O C_4AF está presente em proporções menores no clínquer e acelera a hidratação dos silicatos, porém tem pouca influência na resistência do cimento endurecido (FU et al., 2017). Já o C_3A contribui para a resistência no primeiro dia e é responsável pela formação da etringita, que ocupa entre 15% e 20% do volume da pasta e possui papel secundário na microestrutura dos compósitos cimentícios. Além disso, o excesso de etringita no cimento é indesejável, pois pode causar a desagregação do cimento curado. Todas essas reações devem ocorrer sob uma relação água/cimento adequada e são responsáveis por colaborar com importantes propriedades de resistência mecânica, fluência e porosidade no estado endurecido (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

2.3.1 Calcário em compósitos cimentícios

O filler calcário, muito usado como material cimentício suplementar, é formado por carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio (MgCO_3). Como já mencionado, é utilizado comumente na produção de cimentos,

normalmente na composição do clínquer. Possui alta disponibilidade, baixo impacto ambiental e produção barata, pois envolve basicamente o processo de extração de matéria-prima (rochas sedimentares) e sua moagem, gerando aproximadamente de 26 a 75 CO₂/ton (LEESE; CASEY, 2012).

Em compósitos cimentícios, os materiais considerados inertes e de baixa reatividade (como o calcário) têm como função a diluição do cimento e a melhoria no empacotamento das partículas (DAMINELI; JOHN, 2012). Por ser um material mais fino que o cimento, sua área superficial é maior, proporcionando também maior área para deposição e formação de hidratos (NG; CHEN; KWAN, 2017). Esse fenômeno é denominado de nucleação. Ademais, a nucleação das reações de hidratação do cimento ocasionada pela presença de calcário pode conferir maior resistência mecânica nas primeiras idades da pasta (BENTZ et al., 2017; MOON et al., 2017). Na Tabela 1 abaixo é possível verificar a composição química (% em massa de óxidos) dos dois materiais baseados na literatura.

Tabela 1 - Composição química (% em massa dos óxidos) do CPV- ARI e do calcário agrícola.

	CaO	MgO	SiO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
Cimento	63,5	3,1	19,4	4,1	2,3	0,2	1,1	3,0	-	-	-
Calcário	39,1	8,9	9,0	2,2	1,2	0,1	0,4	-	<0,1	0,2	0,1

Fonte: Adaptado de (ALMEIDA et al., 2010)

A substituição do cimento Portland por calcário, como mencionado anteriormente, normalmente, é baseada na redução de custos. Assim, o calcário é usado como um enchimento inerte para reduzir o consumo de cimento, a geração de calor durante o endurecimento, o que, conseqüentemente, reduz a formação de fissuras e promove a sustentabilidade, por conta do seu baixo impacto ambiental no processo de produção. Ademais, segundo estudo de Daminieli e John (DAMINELI; JOHN, 2012), a melhoria do empacotamento permite reduzir a quantidade de água na composição, permitindo atingir maiores valores de resistência mecânica e melhoria na eficiência do ligante.

2.3.2 Fibrocimentos reforçados com fibras vegetais

Os materiais baseados em cimento endurecido, normalmente, possuem desvantagens como a baixa resistência à tração e a baixa tenacidade à fratura. Uma maneira eficaz para resolver essas desvantagens é reforçar com a aplicação de fibras curtas uniformes, distribuídas e orientadas aleatoriamente para controlar a formação de microfissuras (WEI; MEYER, 2014a).

A produção de fibrocimentos de baixo custo e bom desempenho, em países em desenvolvimento, é uma grande necessidade. De acordo com Bodnarova et al. (2018), a primeira produção de um fibrocimento ocorreu no século XIX em um equipamento desenvolvido por Ludwig Hatschek, que foi inspirado no processo de produção do papel. Esse processo envolvia a mistura de cimento, água e fibras de amianto em uma máquina chamada "Hatschek", que prensava a mistura em folhas finas. As folhas eram secas e cortadas em tamanhos e formas variados, tornando-se um material versátil e durável. A partir disso, o processo Hatschek passou por muitos aprimoramentos e modificações ao longo do tempo, com a utilização de novos materiais e máquinas modernizadas, para torná-lo mais seguro, eficiente e capaz de produzir produtos de alta qualidade. Atualmente, esse é o processo mais empregado no mundo para produção de fibrocimentos.

Conforme Tonoli et al. (2009), as fibras têm sido empregadas nos materiais cimentícios com intuito de aumentar a tenacidade original da matriz cimentícia. Os mesmos autores afirmaram que a alta disponibilidade, o baixo custo e a alta biodegradabilidade são características que impulsionaram as pesquisas para utilização das fibras vegetais em materiais cimentícios. Ademais, nas últimas três décadas, a busca por um material que substituísse a fibra de amianto motivou diversas pesquisas para encontrar uma fibra que atendesse aos níveis de desempenho necessários. O reforço de matrizes cimentícias com fibras permite melhorar a resistência à tração, a tenacidade à fratura e a ductilidade do material, além de selar as fissuras desenvolvidas. De acordo com estudos recentes de Hamdaoui et al. (2021), normalmente, a presença de fibras em compósitos não melhora a resistência ao surgimento de trincas, mas influencia o comportamento pós-fissuração, tornando a tenacidade do compósito maior, em torno de 65 %. Ainda tratando-se do estudo realizado, constatou-se que há

grande relevância no uso de fibras vegetais como isolante térmico, pois a condutividade térmica das fibras é próxima à dos materiais de isolamento térmico mais comumente usados. Os valores de condutividade térmica relatados situaram-se entre 0,04 e 0,07 $W.m^{-1}.K^{-1}$. No entanto, sua capacidade calorífica é significativamente maior (cerca de 2500 $J.kg^{-1}$).

Ademais, como material de construção muito utilizado, as argamassas com fibras naturais, por terem a adição de material orgânico, precisam ser estudadas quanto comportamento ao fogo. Conforme trabalho realizado por Jiang et al. (2021), em que foram medidos diversas propriedades associados à flamabilidade utilizado o método LOI (*Limiting Oxygen Index*) e um calorímetro de cone, foi necessária a adição de aditivos retardantes de chama nos compósitos reforçados com fibras de palha de trigo. Os aditivos estudados foram polifosfato de amônio, hidróxido de magnésio e hidróxido de alumínio, e os resultados obtidos demonstraram que os compósitos com retardadores de chama superam significativamente os compósitos controle em termos de termoestabilidade, retardamento de chama e supressão de fumaça.

A capacidade de reforço de uma fibra naturais em compósitos cimentícios depende do tipo e da quantidade de fibra, além de sua geometria, distribuição e adesão com a matriz cimentícia (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015). Segundo o Tonoli et al. (2007), o uso de microfibras em forma de polpa kraft são predominantes na produção de fibrocimentos pelo processo de Hatschek, tendo em vista que, além de serem mais resistentes à elevada alcalinidade do cimento, elas permitem a produção de placas mais finas.

Os principais objetivos a serem alcançados para desenvolver compósitos com propriedades mecânicas bem balanceada são: dispersão homogênea das fibras na matriz, interação equilibrada entre a matriz de cimento e as fibras, baixa porosidade da matriz e porcentagem otimizada de fibras (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015).

Para a utilização das fibras, por vezes, são recomendados alguns tratamentos químicos ou mecânicos prévios. No estudo feito por Tonoli et al. (2007), utilizando fibras de sisal para reforço de fibrocimentos, foi estudada a utilização de fibras com diferentes graus de refinamento. De forma geral, o aumento do grau refinamento proporcionou fibrilação das fibras e, conseqüentemente, houve melhoria na ancoragem entre a matriz de cimento e

a fibra. Esses autores também obtiveram aumento no módulo de ruptura da matriz em idades iniciais. Entretanto, indicaram que um refinamento excessivo ocasionou encurtamento das fibras, redução de desempenho mecânico e redução de tenacidade.

Em estudo de Tonoli et al. (2009), os autores analisaram a utilização de fibras curtas de eucalipto e de pinus em fibrocimentos. Em uma análise comparativa entre as duas fibras, após 28 dias de cura, os compósitos apresentaram resultados semelhantes de módulo de ruptura (MOR). Em relação à tenacidade, os valores foram maiores para as polpas não branqueadas de pinus. Nos ciclos de envelhecimento acelerado, o compósito com polpa de eucalipto mostrou resultados de tenacidade superiores e melhores em relação ao desempenho mecânico, fato esse associado à morfologia da fibra (comprimento e diâmetro). Também é ressaltado o efeito da distribuição das fibras, onde as fibras de eucalipto, por serem menores, encontram-se mais bem distribuídas, dividindo melhor a força recebida. Isso explicou os ganhos em módulo de ruptura (MOR) e tenacidade. Além disso, as fibras longas da polpa de pinus possuem a tendência de enroscarem entre si e formarem uma rede de fibras aglomeradas, ou seja, não se espalham de forma eficiente na matriz, o que intensifica a formação de poros e causa o aprisionamento de ar na matriz, prejudicando o seu desempenho mecânico. Em relação à densidade e à porosidade aparente, a polpa de eucalipto apresentou menores índices por conta de sua morfologia mais curta e fina. A presença das fibras contribuiu não só para o alto desempenho mecânico, mas também na manutenção dessa característica após envelhecimento acelerado (TONOLI et al., 2009).

No estudo feito por Savastano, Warden e Coutts (2003) utilizando fibra de sisal em matrizes de cimento Portland e com escória de alto de forno obteve-se, aos 28 dias, bom comportamento mecânico, comparado com outros trabalhos na mesma linha. A adição de 12% em massa de fibra para uma matriz com escória de alto forno quimicamente ativada obteve aumento de 43 vezes na resistência à fratura, analisada através do ensaio de flexão, quando comparado à matriz feita com cimento Portland não reforçado. Nessa mesma dosagem (12 m%) de fibra notou-se também um aumento na tenacidade do compósito com escória de alto forno quimicamente ativada. O módulo de ruptura do compósito de cimento Portland reforçado com fibra aumentou 5 vezes se comparado a

estudos semelhantes. Além disso, foi possível verificar mudanças no compósito de cimento Portland com 8 m% de fibra em relação ao módulo de elasticidade (passou de 7 GPa para 11 GPa) e absorção de água (passou de 22% para 30%), sendo esse resultado considerado negativo.

2.3.3 Nanoargila em compósitos cimentícios

Segundo estudo de Wei e Meyer (2014b), por ser considerado um material pozolânico, as nanoargilas não reduzem apenas a porosidade do material em idades iniciais, mas também melhoram a resistência do cimento. Na substituição de até 2 m% do cimento, elas podem acelerar a formação de gel C-S-H nas primeiras idades de hidratação, além de ter potencial para melhorar a microestrutura da matriz cimentícia.

O estudo realizado por Sapiai et al. (2020) verificou a utilização de nanoargila montmorilonita para o preenchimento de poros em compósitos híbridos. Os autores relataram que foi possível verificar o aumento de propriedades mecânicas, principalmente em teores menores que 5 m% de adição, em que se obteve aumentos no módulo de tração longitudinal de 14%, 10,3 e 1,47% para percentuais de 1 m%, 3 m% e 5 m% de nanoargila, respectivamente. Por outro lado, houve redução do módulo para adições superiores a 5 m% devido à má dispersão da nanoargila no compósito, aspecto relevante para atingir um bom desempenho.

Corroborando esses resultados, o estudo de Mylsami et al. (2019) também obteve resultados relevantes em adições de 1-4 m% de nanoargila montmorilonita cloisite 30B, em relação ao desempenho mecânico. Na resistência à flexão de três pontos, resistência à compressão e ao impacto, os resultados aumentaram à medida em que se foi adicionando a nanoargila até 3 m% e, a partir de 4 m%, esses valores começaram a reduzir devido à má adesão na interface do compósito, gerando microfissuras, bem como transferência não uniforme das tensões internas devido à aglomeração do material no interior da matriz.

Em relação ao processo de absorção de água em compósitos, a nanoargila tem um papel importante na redução, principalmente em teores maiores que 5 m%, onde o teor de água de equilíbrio reduz continuamente na

medida que o teor de nanoargila aumenta, obtendo seu ponto máximo na adição de 5 m% (MOHAN; KANNY, 2011).

Ademais, no estudo realizado por Hakamy, Shaikh e Low (2015), foi analisada a utilização de nanoargilas montmorilonita cloisite 30B e nanoargilas calcinadas em compósitos com cimento Portland, em percentuais de 1-3 m% de substituição. Nas análises de porosidade, densidade e absorção de água, foi notável o melhoramento dos índices em relação ao traço contendo apenas cimento Portland, onde os melhores resultados foram no traço com 1 m% de nanoargila, em que houve redução da porosidade e absorção de água e o aumento da densidade, produzindo uma microestrutura mais densa e consolidada. Na resistência à compressão, obteve-se aumentos de aproximadamente 32%, 23% e 17%, enquanto na resistência em flexão os aumentos obtidos foram de 32%, 29% e 25%, respectivamente, para 1%, 2% e 3% de nanoargila. Dessa forma, a adição de nanoargila pode aumentar a porosidade e absorção de água em relação à adição de 1% e isso devido à má dispersão e aglomeração de nanoargila, que produz mais vazios na matriz.

Ademais, devido a pozzolanicidade da nanoargila, ela reduz o tamanho dos poros e a porosidade da matriz, além de melhorar a resistência mecânica e as propriedades no estado endurecido da matriz. Além disso, nos compósitos com 1% de nanoargila obteve-se menores quantidades de C_3S e C_2S e maior quantidade de $Ca(OH)_2$, quando comparado com o compósito com 1% de nanoargila calcinada. Esse resultado demonstra que a reação pozzolânica é menor nas argilas não calcinadas, além de as argilas calcinadas possuírem grande quantidade de material amorfo e com alta reatividade pozzolânica (HAKAMY; SHAIKH; LOW, 2015).

Foi realizado um estudo por Farzadnia et al. (2013), utilizando 1%, 2% e 3% de nanoargila haloisita em uma matriz cimentícia. A nanoargila haloisita possui propriedades semelhantes ao SiO_2 e composição química semelhante ao metacaulim, portanto, durante o processo de hidratação, a nanoargila reage com o cimento e altera as propriedades químicas, além de seu caráter pozzolânico produzir íons que levam à formação de minerais cimentícios. Ademais, a sílica liberada da nanoargila haloisita, reage com o íon cálcio para formar os silicatos de cálcio hidratados. Nos resultados do estudo, em relação à fluidez, houve uma redução de 65%, na adição de 3% de nanoargila, em comparação com a amostra

de controle (0% de nanoargila), atribuído a grande área superficial e alta quantidade de SiO_2 , logo a fluidez foi reduzida a medida que se adicionou nanoargila. A incorporação de 3% de nanoargila aumentou em 24% a resistência a compressão aos 28 dias, quando comparado ao controle.

Na curva tensão vs. deformação, foi perceptível o comportamento mais frágil dos compósitos com nanoargila, em todos os percentuais, quando comparado ao controle. Esse fato pode ser atribuído à redução de vazios na pasta de cimento dos compósitos com nanoargila, o que os torna mais compactos e mais densos, além de uma ligação mais forte na matriz de cimento, devido à reticulação da forma tubular presente nas partículas da nanoargila haloisita (FARZADNIA et al., 2013).

2.3.4 Cura de fibrocimentos sob pressão

O processo de cura em autoclave é importante para acelerar os processos de fabricação de fibrocimentos, possibilitando rápida disponibilidade e redução de espaços físicos para armazenamento de materiais. A cura em autoclave para compósitos cimentícios com polpas celulósicas tem sido avaliado em alguns estudos a fim de reduzir o tempo de cura, aumentar a durabilidade e reduzir o consumo de cimento (BENTUR; AKERS, 1989; COUTTS; NI, 1995).

O processo de endurecimento ocorre por conta das altas temperaturas e pressões atingidas, que potencializam as reações químicas de hidratação. O principal processo que ocorre é uma interação entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a SiO_2 e a água, formando hidrossilicatos de cálcio, que unem os grãos que não reagiram e formam aglomerados artificiais (LUKMANOVA; MUKHAMETRAKHIMOV; GILMANSHIN, 2019).

A cura térmica tem diversos efeitos nas propriedades mecânicas dos fibrocimentos. O principal efeito é conferir essas propriedades em um curto espaço de tempo, incluindo a transformação do hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) de uma forma amorfa em uma forma mais cristalina, denominada tobermorita. Outro benefício é a ativação de materiais inertes como a sílica, pois em alguns estudos anteriores foi relatado que, numa condição de alto teor de cimento e baixa relação água/ligante, o cimento permanece desidratado sob cura normal de 28 dias, mesmo com a presença de materiais pozolânicos reativos

como a sílica ativa. Já na cura térmica, a sílica ativa já é gradualmente dissolvida e reage com a portlandita ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando um novo C-S-H (KUNCHARIYAKUN; SINYOUNG; KAJITVICHYANUKUL, 2022). Em relação à zona de transição interfacial fibra-matriz, já foi relatada uma zona mais espessa para o caso da cura com autoclave, comparada à cura convencional por 28 dias (KUNCHARIYAKUN; SINYOUNG; KAJITVICHYANUKUL, 2022).

Os autores Kunchariyakun et al. (2022) analisaram o efeito de diferentes tipos de cura em argamassas com adição de fibra de celulose de madeira (em forma de polpa). Foram analisadas a cura normal ao ar por 28 dias, a cura térmica a 70 °C e a cura em autoclave. Comparadas à cura convencional, as curas térmicas proporcionaram aumento nas resistências à compressão e à flexão (aproximadamente 100% para ambos) em fibrocimentos com adição de fibra de madeira em proporções de 0 a 5%, em substituição à quantidade de cimento. Esse aumento de resistência devido à cura em autoclave ou ao tratamento hidrotérmico foi devido à criação de novos produtos cristalinos como o hidrato de silicato de cálcio cristalino (C-S-H), resultando ainda na prevenção da hidrólise alcalina da fibra.

3. Metodologia

3.1 Matérias-primas e seus padrões

3.1.1 Cimento e calcário

O cimento utilizado foi o cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI) da marca Cauê. A utilização desse tipo de cimento foi devido ao fato de ser considerado o mais puro, ou seja, não apresenta adição mineral em sua composição, que poderia interagir com a nanoargila e/ou com as fibras. De acordo com a ABNT NBR 16697/18, o cimento Portland CPV-ARI é considerado um cimento de alta resistência inicial, assumindo valores mínimos de 34 MPa de resistência à compressão aos 7 dias. Na Figura 7a é apresentado o cimento utilizado. Mais detalhes sobre esse cimento constam no Anexo A deste documento.



Figura 7 - Cimento (a), calcário (b), fibra de sisal (c) e nanoargila (d) utilizados no presente estudo.

Fonte: Autor

A utilização do calcário agrícola serviu para a substituição parcial do cimento, de forma a reduzir custos e aumentar o apelo ambiental dos fibrocimentos, além desse ser um material comumente utilizado na fabricação de fibrocimentos em indústrias. O calcário agrícola estudado foi da marca Dagoberto Barcelos. Na Figura 7b é apresentada uma fotografia do calcário utilizado.

A composição elementar semiquantitativa do cimento foi analisada por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) por espectroscopia de energia dispersiva (EDX) em um equipamento EDX-720 da marca Shimadzu Scientific Instruments, contendo tubo de ródio (Rh) e detector refrigerado com nitrogênio líquido (N₂). A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) utilizando um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q50. Para tanto, a amostra foi mantida cadinho aberto e aquecida de 50 °C a 250 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera inerte de N₂, seguindo a norma ASTM D7582-15.

A granulometria dos materiais foi analisada por meio de difração a laser (equipamento CILAS 1180), na faixa de 0,04 a 500.00 μm, com comprimento de onda de 830 nm. Para tal, as partículas foram suspensas em álcool isopropílico e agitadas a 200 rpm.

3.1.2 Fibras de Sisal

As fibras de sisal foram adquiridas comercialmente na forma de fios e a revendedora se chama Compel, localizada em Arujá-SP. Essa fibra foi utilizada como reforço na matriz e foi escolhida por ser uma fibra nativa do Brasil, de baixo custo e alta disponibilidade. As fibras foram cortadas manualmente com comprimento igual a 2 cm. Em todos os traços foram utilizados 2 m% de sisal em relação ao aglomerante. Na Figura 7c encontra-se uma fotografia das fibras de sisal utilizadas.

As características morfológicas das fibras foram avaliadas em microscópio óptico com câmera da marca Opton (modelo TNB-04T-PL) com lentes 4×/0,10 e 10×/0,25. A seção transversal da fibra foi medida a partir das imagens obtidas no microscópio usando o software Image-J, que foi usado para

calcular os valores médios e desvios de 30 fibras. As fibras secas foram preparadas (Tappi 257 cm-12) e caracterizadas por meio de análises químicas via-úmida para obtenção dos teores de umidade (método gravimétrico), cinzas (T211 om-93), extrativos etanol-tolueno (Tappi T204 om-97), lignina insolúvel em ácido (Tappi T222 om-98) e holocelulose (massa restante até 100%). A estrutura química foi analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (equipamento modelo 400, Perkin Elmer Spectrum) em amostras de pó em pastilhas de KBr em absorvância direta. Um total de 32 varreduras (intervalo de 1000 a 4000 cm^{-1}) foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} .

3.1.3 Nanoargila

A nanoargila utilizada foi do tipo bentonita hidrofílica (PGV), que é uma argila montmorilonita natural, quimicamente modificada com um sal quaternário de amônio, que possui grupamentos polares e uma densidade de aproximadamente 2400 g/cm^3 . A inclusão de nanoargilas serviu para ajudar na preservação da fibra, devido à grande quantidade de sílica em sua composição, sua elevada área superficial e sua consequente alta atividade pozolânica. Foram confeccionados compósitos com 1 m% e 5 m% de nanoargila em relação ao cimento. Na Figura 7d é apresentada a nanoargila utilizada.

Os ensaios de distribuição granulométrica por difração a laser, FT-IR, TGA e FRX foram realizados conforme os mesmos procedimentos e equipamentos utilizados para as análises do cimento e calcário. Os padrões de DRX foram adquiridos usando um difratômetro de raios x (D8 Advance, marca Bruker), empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda = 1,5418 Å) a 40 kV e 40 mA.

3.2 Reações induzidas

Para simular o processo de degradação do sisal devido ao ambiente alcalino imposto pela matriz cimentícia, foi realizada uma reação de degradação induzida utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH; 98% de pureza; Sigma Aldrich). O NaOH foi adicionado à água até atingir um pH 12 ($\approx 1,7$ m%

NaOH em relação à água destilada), que é semelhante à matriz de cimento. As seguintes misturas de materiais, incluindo fibras, foram imersas nessa solução de NaOH: i) somente fibras, ii) fibras + nanoargila, iii) fibras + nanoargila + AF + anidrido maleico (AM). O AM (98% de pureza, marca Aldrich) foi utilizado como catalisador para o AF (98% de pureza, marca Aldrich). As proporções desses materiais seguiram àquelas usadas nos compósitos, conforme apresentada na Tabela 2. Após 60 dias de reação induzida, as amostras foram avaliadas por FT-IR utilizando o mesmo equipamento e parâmetros citados anteriormente.

3.3 Composição e moldagem dos compósitos

Os fibrocimentos foram dosados baseando-se no traço, em massa, utilizado no trabalho de Tonoli et al. (2009). O teor de fibras utilizado foi de 2 m%, definido através de análises realizadas e estudos de autores (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; CLARAMUNT et al., 2011; TONOLI et al., 2009). Todas as pastas de fibrocimento foram confeccionadas com relação água/cimento (*a/c*) de 0,4, que foi determinado através do ensaio de água de consistência de pasta padrão, conforme a ASTM C187-16 (2016). Esse ensaio de água de consistência determina a relação *a/c* adequada para atingir uma coesão estável entre as partículas de cimento ao mesmo tempo que garante uma presença de água suficiente para a sua hidratação. Na Tabela 2 são apresentadas as proporções de cada material para confecção dos compósitos.

Tabela 2 - Traços utilizados.

Nomenclatura	Cimento (g)	Calcário (g)	Sisal (g)	Água (g)	Nanoargila (g)	AF (g)	AM (g)
CON					0,00	0,00	0,00
NC1					23,24	0,00	0,00
NC5					116,21	0,00	0,00
NC1FA50	2324,16	385,35	55,30	929,66	23,24	27,65	1,38
NC1FA50P					23,24	27,65	1,38
NC5FA50					116,21	27,65	1,38
FA50					0,00	27,65	1,38

Fonte: Autor

O processamento dos compósitos foi realizado conforme Aramburu et al. (2023). No processo de moldagem dos corpos de prova, foi feita a mistura prévia manualmente dos materiais, misturando a pasta de cimento com o calcário e as fibras. Nos traços com utilização de AF, os materiais foram misturados com a água e as fibras, e, posteriormente, com a pasta de cimento, formando uma pasta única de cimento e fibras. Todos os materiais passaram por homogeneização em uma argamassadeira de eixo vertical e movimento planetário com a rotação de 140 rpm por 3 min e mais 220 rpm por mais 1 min, de forma semelhante às metodologias utilizadas por Kolour, Ashraf e Landis (2021) e Hisseine, Omran e Tagnit-Hamou (2018).

Em um grupo de amostras (NC1FA50P), as fibras receberam um tratamento de furfurilação prévio, no qual as fibras foram submetidas a imersão na mistura de AF, AM e água, posteriormente passando por aquecimento em estufa a 80 °C por 24 h, conforme é apresentado na Figura 8. Após esse período, a mistura obteve coloração marrom-avermelhada, que é a coloração característica do AF após seu contato ou exposição prolongada ao ar e à luz do dia (IROEGBU; HLANGOTHI, 2019). A total mudança de sua cor após a reação em estufa indica que o tratamento foi eficaz na conversão de AF em poli(álcool furfurílico). Posteriormente, o material foi misturado com a pasta de cimento, conforme realizado com o restante das amostras.



Figura 8 - Fibras de sisal após o tratamento prévio.
Fonte: Autor

Os espécimes foram moldados de acordo com a ASTM C305 (2014), usando moldes prismáticos de 40 × 40 × 160 mm para realização dos ensaios mecânicos e tenacidade à fratura, que foram preenchidos com a massa fresca, conforme apresentado na Figura 9a. Para os espécimes sujeitos ao ensaio de tenacidade à fratura, as amostras foram pré-entalhadas com uma haste de 8 mm de espessura posicionada transversalmente no meio do comprimento (Figura 9b), no molde ainda fresco. O material foi dividido em duas camadas e compactados sobre uma mesa vibratória. Foram moldados seis corpos de prova e após a moldagem, os espécimes foram deixados em processo de secagem ao ar.

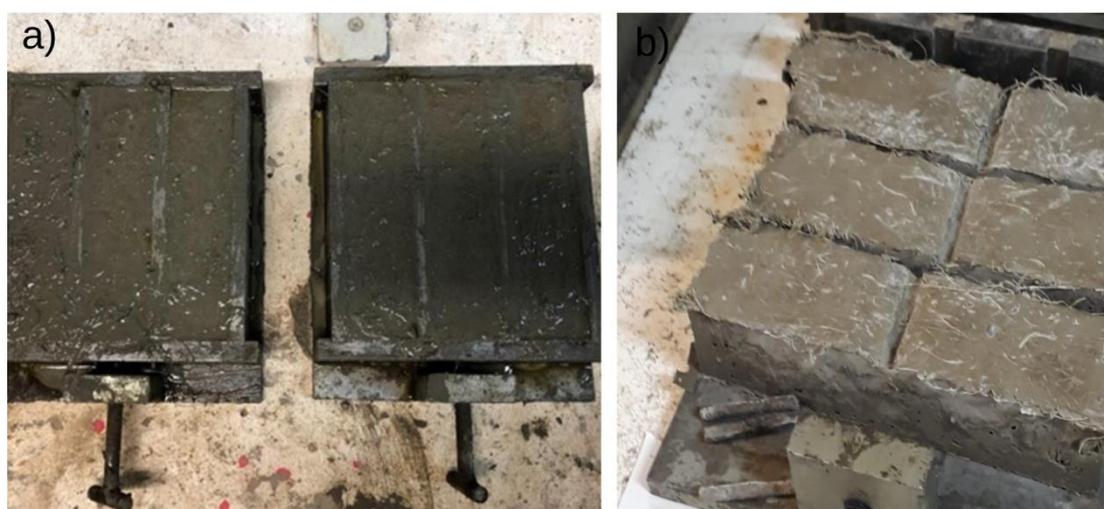


Figura 9 - Material dividido em moldes a) e espécimes entalhados com haste de 8mm b).
Fonte: Autor

Atingindo a consistência para desmoldar, os corpos de prova foram desmoldados após cura ao ar por 5 dias e levados para o processo de cura sob pressão na autoclave por um período de 8 h, conforme procedimento descrito por Tawfik e Abd-El-Razik (2022). O processo de aquecimento foi realizado durante o processo de cura sob pressão dos compósitos, no qual foram induzidas a pressão máxima de 1,5 kgf/cm² através de uma autoclave Phoenix AV (modelo AV-18), pelo período de 8 h, induzindo assim o processo de polimerização do AF. Na Figura 10a é possível visualizar os espécimes após a desmoldagem e na Figura 10b após a cura sob pressão.



Figura 10 - Espécimes desmoldados (a) e curado sob pressão (b).

Fonte: Autor

As características de densidade, porosidade e absorção de água foram aferidas após o processo de cura em autoclave, de acordo com a ASTM C948-23 (2023). Os seis corpos de prova ficaram imersos em água por 24 h e, após o período, foi determinada sua massa (A) em uma balança hidrostática. Para a determinação da massa saturada com superfície seca (B), os espécimes foram retirados da água e secos com pano. Após as pesagens, os espécimes foram levados para estufa em temperatura de 100 °C por 24 h e assim foi medida sua massa seca (C). Dessa forma, foi possível calcular os valores de porosidade, densidade e absorção de água dos corpos de prova, através das Equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$\text{Porosidade aparente} = \frac{B-C}{B-A} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Densidade} = \frac{C}{B-A} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Absorção de água} = \frac{B-C}{C} * 100 \quad (3)$$

3.4 Propriedades no estado plástico

Após a determinação da quantidade de água anteriormente descrito, também foi analisado os tempos de pega inicial e final com o auxílio de um aparelho de Vicat, de acordo com a ASTM C191-21 (2021). O tempo de pega é definido como o tempo necessário para que a agulha penetre na amostra até uma determinada profundidade predefinida. O tempo de pega inicial foi determinado pelo tempo decorrido do contato entre o cimento e a água e o tempo em que a agulha não consegue mais penetrar 4 mm no fundo do cone, podendo variar ± 1 mm. O tempo final de pega foi determinado pelo tempo em que não houve penetração da agulha na superfície do cone. No presente estudo não foi possível avaliar o tempo de pega inicial, pois o resultado obtido não foi considerado confiável, tendo em vista as fibras de sisal eventualmente impediam a progressão da agulha do aparelho. Dessa forma, obteve-se o resultado do tempo de pega final dos compósitos.

A fluidez e trabalhabilidade da pasta foi analisada através do ensaio de *flow table*, de acordo com a ASTM C230/C230M-20 (2020). As pastas foram moldadas em um cone metálico com medidas normatizadas ($10 \times 7 \times 6$ cm³) em cima de uma mesa de abatimento, conforme mostra a Figura 11. Após o processo, são tomadas três medidas do diâmetro do espalhamento da pasta e a média anotada.



Figura 11 - Análise de fluidez da mistura no *flow table*.

Fonte: Autor

3.5 Propriedades no estado endurecido

O desempenho mecânico dos fibrocimentos foi avaliado através de ensaios de tração na flexão, conforme a norma ASTM C348 (2014). Os seis corpos-de-prova foram produzidos com 40 × 40 × 160 mm (largura × altura × comprimento) e caracterizados após cura em autoclave em uma máquina de ensaio universal de ensaios mecânicos da marca EMIC, modelo DL 30000, disponível no Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas (UFPEL). Na Figura 12 é possível analisar os corpos de prova durante e após os ensaios mecânicos. A máquina foi equipada com uma célula de carga com velocidade de carregamento ajustada para 50 N/s e um vão (L) de 100 mm. Através do ensaio de flexão em três pontos foi avaliada a tensão máxima na amostra (σ_{fmax}), calculada pela Equação 5, determinada quando a carga (F) atingiu o valor máximo na curva tensão *versus* deformação. A deformação (ϵ) na superfície inferior dos corpos de prova foi calculada a partir da deflexão máxima (D) através da Equação 6. A tenacidade (T) foi obtida a partir da energia absorvida no ensaio

de flexão, sendo calculada através da integral abaixo da área da curva tensão *versus* deformação.

$$\sigma_f = \frac{3 * F * L}{2 * W * h^2} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{6 * D * W}{L^2} \quad (6)$$

Em que: L= 100 mm, W = 40 mm, h = 40 mm, F é a carga máxima, m o coeficiente angular da reta e D a deflexão máxima.



Figura 12 - Espécime no ensaio de flexão em três pontos (a), espécimes após os ensaios mecânicos (b) e espécime na execução do ensaio de compressão (c).

Fonte: Autor

Após o rompimento dos espécimes, amostras foram retiradas para análises morfológicas por meio de uma microscopia ótica (MO). O ensaio foi realizado em um equipamento da marca Dino-Lite, modelo Pro. As duas metades de cada um dos espécimes ensaiados em flexão foram utilizadas para os ensaios de compressão, a partir dos quais determinou-se a tensão de compressão (σ_c), de acordo com a norma ASTM C348-21 (2021). Foram posicionados os pratos de compressão prismáticos no tamanho 40 mm × 40 mm e aplicado o carregamento a uma velocidade de 500 N/s. Na Figura 12c é mostrada a vista lateral de um espécime sob ensaio de compressão. Com base nessas curvas tensão *versus* deformação obtidas em compressão, foi determinado o módulo de elasticidade como a inclinação da reta tangente à parte elástica da deformação.

Em relação ao ensaio de tenacidade à fratura (K_{Ic}), os seis espécimes receberam um entalhe de 8 mm sob o corpo de prova e foram ensaiados em flexão sob um vão (L) de 120 mm, após prosseguir com os padrões da norma ISO 12135 (2021). Através da Equação 7 foi possível encontrar a tenacidade à fratura dos compósitos, usando os parâmetros calculados com as Equações 8 e 9. Nas Figuras 12a e 12b, tem-se detalhes sobre os espécimes ensaiados para a determinação das propriedades em tração na flexão e na Figura 13 são mostrados alguns espécimes moldados para os ensaios de tenacidade à fratura.

$$K_{Ic} = \frac{L * P_f}{b * w^{3/2}} f(\beta) \quad (7)$$

$$\beta = \frac{a}{w} \quad (8)$$

$$f(\beta) = \frac{3}{2} \sqrt{\beta} \frac{1,99 - \beta(1 - \beta)(2,15 - 3,93\beta + 2,7\beta^2)}{(1 + 2\beta)(1 - \beta)^{3/2}} \quad (9)$$

Em que: $L = 120$ mm, $b = 40$ mm, $w = 40$ mm, a é o comprimento do entalhe, P_f é a carga necessária para a ruptura.

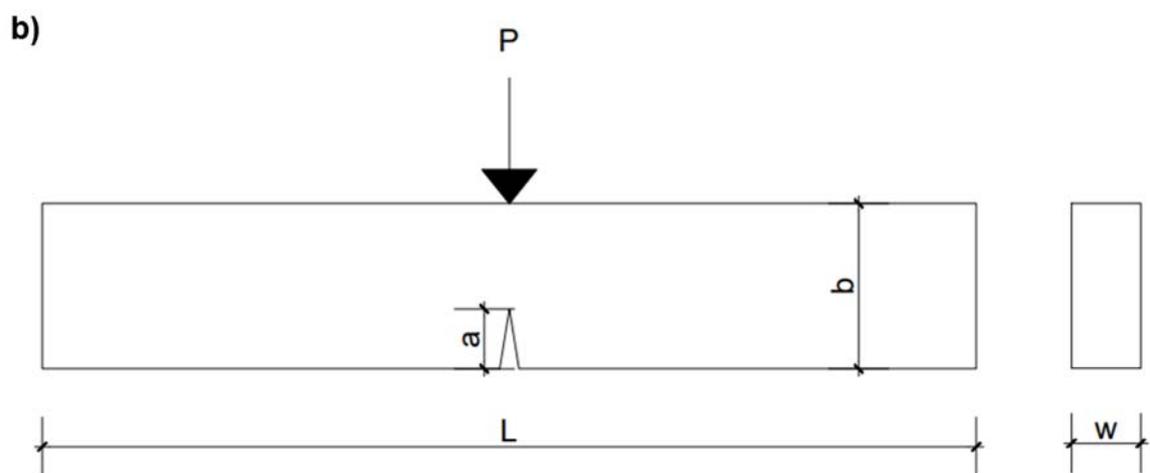


Figura 13 - Espécimes entalhados moldados para o ensaio de tenacidade à fratura (a) esquema utilizado para moldagem (b).

Fonte: Autor

4. Resultados e discussões

4.1 Análise da fibra de sisal

O diâmetro das fibras de sisal utilizadas no presente trabalho (Figura 14 e Tabela 3) está de acordo com o apresentado na literatura. Portanto, esses resultados corroboram os estudos de Bekele, Lemu e Jiru (2022), que obtiveram valores de 0,474 mm, bem como Moran et al. (2008), que apresentam uma faixa de diâmetros de fibra entre 0,1 e 0,5 mm. Quanto ao comprimento, os valores mostrados na Tabela 3 confirmam a precisão do corte manual realizado para ajustar essa dimensão das fibras.



Figura 14 - Micrografias das fibras de sisal obtidas em microscópio ótico.

Fonte: Autor

Tabela 3 - Médias e desvios referentes ao diâmetro e ao comprimento da fibra de sisal.

Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)
0,488 ± 0,117	19,150 ± 5,967

Fonte: Autor

Na Figura 15 é apresentado o espectro infravermelho da fibra de sisal. O espectro apresenta modos de vibração característicos de materiais lignocelulósicos, conforme descrito por Herrera-Franco e Valadez-González (2005).

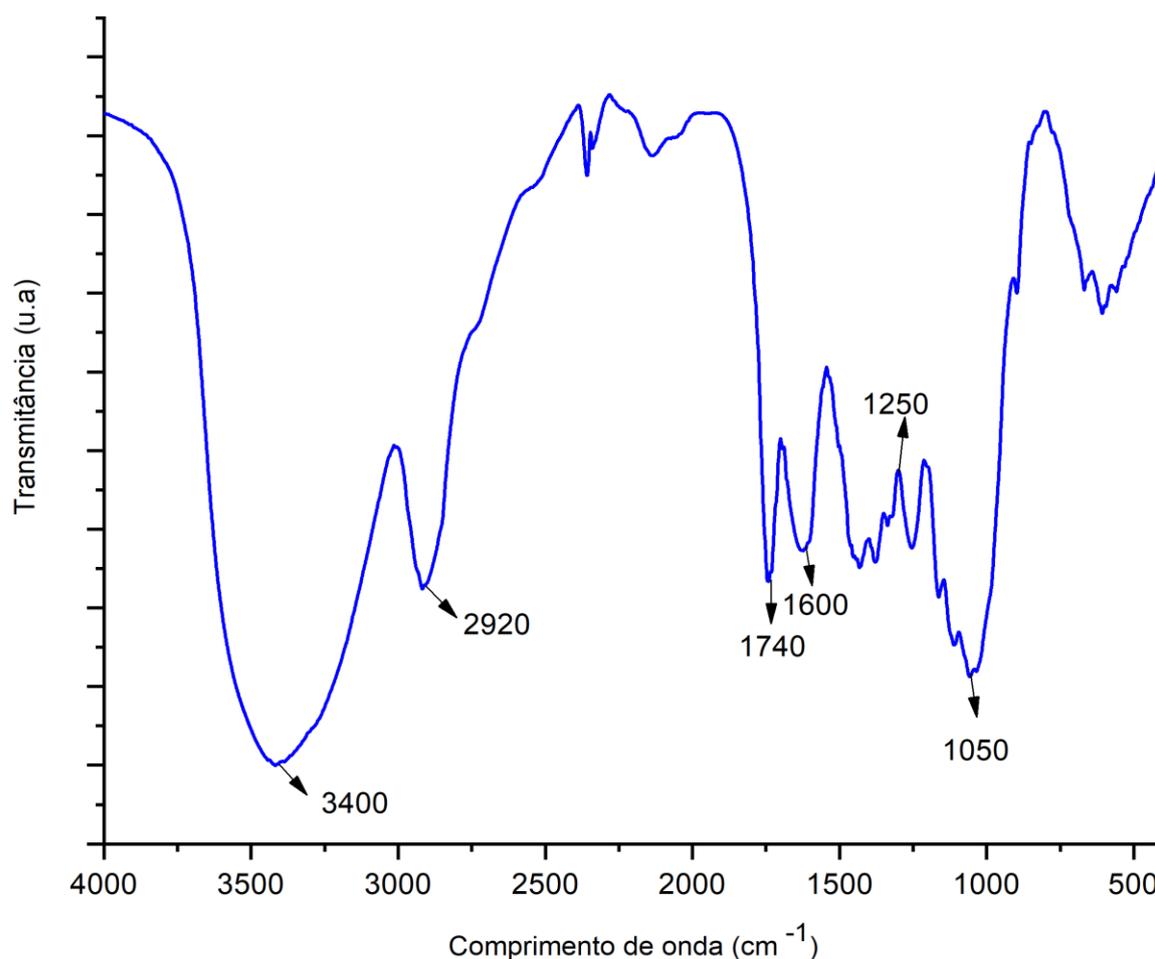


Figura 15 - Espectro de infravermelho da fibra de sisal pura.

Fonte: Autor

Observou-se a presença da banda de absorção -OH em torno de 3400 cm^{-1} , indicando grupos hidroxila (-OH) presentes na celulose e hemicelulose da fibra, como mencionado por Teklu (2021). O pico em torno de 2920 cm^{-1} indica ligações C-H presentes na celulose e hemicelulose. A banda de absorção de C=O está em torno de 1740 cm^{-1} , indicando grupos carbonila (C=O) presentes em compostos como lignina e pectina da fibra (FILHO; SILVA; TOLEDO FILHO, 2013). O pico em torno de 1634 cm^{-1} representa ligações C-C na celulose e hemicelulose, e o pico em torno de 1050 cm^{-1} indica ligações C-O nessas mesmas estruturas. O pico em 1250 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica de ligações C-O-C de éter, éster ou grupos fenólicos presentes. O pico em 1057 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do tipo C-O e à vibração do grupo C-H, ambos encontrados na celulose (FERREIRA et al., 2015). Em geral, é

possível verificar com o espectro FT-IR da fibra de sisal estudada, que suas ligações químicas são qualitativamente consideradas normais.

A composição química da fibra de sisal é apresentada na Figura 16. Nessa composição encontrou-se 84% de holocelulose (celulose e hemicelulose), 7,5% de lignina, 7,1% de extrativos (compostos aromáticos, flavonoides, pectina, ceras, e outros compostos orgânicos) e 1,8% de cinzas. O resultado dessa análise química corrobora o estudo de Toledo Filho et al., (2009), que informaram percentuais de celulose (70%), hemicelulose (12%), lignina (10%) e uma pequena quantidade (2%) de outros materiais lignocelulósicos. Valores semelhantes também são apresentados por Alshaya et al. (2018): celulose (73%), hemicelulose (13%), lignina (11%), extrativos (1,33%) e cinzas (0,33%). É importante notar que a quantidade e composição dos extrativos presentes na fibra de sisal podem variar dependendo da espécie de sisal, da região geográfica e das condições ambientais em que a planta é cultivada. Em geral, a quantidade de cinzas na fibra de sisal é relativamente baixa em comparação com outras fibras vegetais, como a juta e o cânhamo (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). Ademais, a composição química encontrada na fibra de sisal em estudo converge também com os resultados obtidos por FTIR. Essa análise química quantitativa ainda confirma a condição normal do sisal estudado, o que indica que houve um desenvolvimento e extração da planta adequados, bem como um transporte e armazenamento que não danificaram o material.

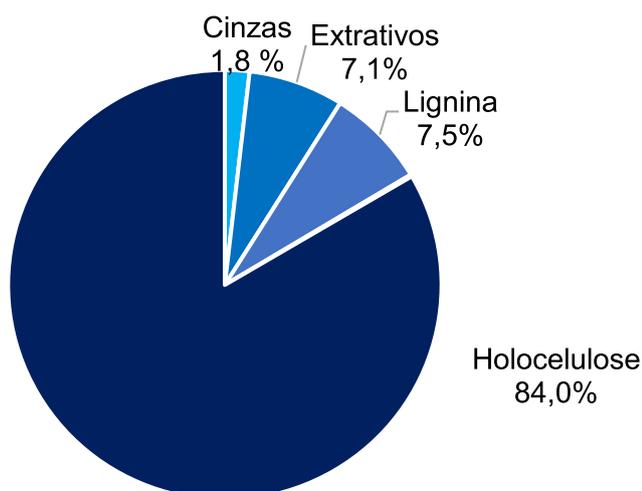


Figura 16 - Teores médios dos principais compostos químicos da fibra de sisal.

Fonte: Autor

4.2 Análise dos pós cerâmicos

A composição elementar semi-quantitativa do cimento, do calcário e da nanoargila foi analisada por meio da espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) por espectroscopia de energia dispersiva (EDX). Os resultados obtidos foram registrados na Tabela 4. É importante notar que o ensaio não permite a detecção direta da presença de carbono e oxigênio nos materiais analisados. No entanto, considerando a composição química já conhecida do cimento (por exemplo, C_3S e C_2S) e de seus produtos de hidratação (por exemplo, C-S-H e $Ca(OH)_2$), é possível inferir a presença desses compostos característicos (SILVA et al., 2020b).

Tabela 4 - Composição química elementar do cimento, calcário e nanoargila.

	Ca	Si	Fe	Al	S	K	Ti	Mn	Sr	Zr	Mg	Zn	Cu	Nb	Y
Cimento	77,85	9,68	4,53	2,90	2,18	2,04	0,39	0,22	0,19	0,02	-	-	-	-	-
Calcário	6,88	55,89	13,62	17,65	0,13	0,16	0,72	0,11	0,09	0,32	3,42	0,08	0,06	0,04	0,02
Nanoargila	74,50	7,28	2,60	0,99	-	0,67	-	0,22	0,05	-	13,67	-	0,06	-	-

Fonte: Autor

O resultado obtido no ensaio está em concordância com o que é encontrado na literatura para todos os materiais em estudo (ARAMBURU et al., 2023; DE OLIVEIRA et al., 2023). No contexto do cimento, a presença de cálcio (Ca) e silício (Si) está associada aos silicatos tricálcico e dicálcico. Quando esses compostos reagem em meio aquoso, formam os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) presentes nos compósitos, responsáveis por grande parte das propriedades mecânicas do cimento endurecido.

O calcário também reage durante o processo de formação do cimento com o alumínio (Al) e o ferro (Fe). Portanto, a presença desses elementos está associada ao aluminato tricálcico (C_3A) e ao ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Pequenas e variáveis quantidades de óxido de potássio (K_2O) estão relacionadas a componentes menores no cimento, que prontamente formam soluções de hidróxido de potássio (KOH) à medida que as fases de aluminato e óxido de ferro se hidratam para absorver os íons sulfato.

No estudo realizado por Borges, Neto e Mendonça (2021), também foram identificados os elementos presentes na Tabela 4, com quantidades similares,

destacando a predominância de Ca e Si. As composições de CaO e Al₂O₃ foram aproximadamente de 64% e 17%, respectivamente. Esses resultados evidenciam que a presença do CaO, como componente majoritário, está em conformidade com as especificações do material em questão. A similaridade dos resultados encontrados nessa pesquisa antecedente com os dados da nossa análise reforça a consistência e a confiabilidade das conclusões sobre a composição do cimento em estudo.

Como esperado, o elemento de maior concentração no calcário é o Ca, provavelmente presente em forma de carbonato de cálcio (CaCO₃), seguido do magnésio em forma de óxido de magnésio (MgO). Esse segundo elemento é característico do calcário dolomítico agrícola. Esses resultados estão coerentes com alguns apresentados nos estudos consultados a partir da literatura (CRNKOVIC et al., 2004; MOON et al., 2017).

Conforme é perceptível na Tabela 4, os elementos químicos majoritários da nanoargila são o Si e Al, presentes nos argilominerais. Esses resultados eram esperados com base em Alharbi et al., (2020), que apresentaram valores próximos aos encontrados em termos de teores de SiO₂ (61,24 %) e Al₂O₃ (20,89%). Ademais, da mesma forma que é apresentado no estudo realizado por De Paiva et al., (2008), que analisaram 7 tipos de nanoargila. De acordo com esses autores, o Si é o elemento majoritário de nanoargilas bentonitas, que são filossilicatos caracterizados por suas estruturas em camadas, ricas em silicatos. Esse Si contribui para formação das camadas dos tetraedros de silício-oxigênio que são a parte fundamental da estrutura das nanoargilas, conferindo estabilidade e coesão para as partículas (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). A presença do Al também é essencial na estrutura 3D da nanoargila, pois substitui parte do Si na estrutura das camadas, resultando na formação de cargas negativas na superfície das partículas de argila. Essa carga negativa é uma característica importante, pois influencia as propriedades de adsorção, troca iônica e interações com outras substâncias na superfície das partículas. A interação dos elementos na nanoargila com os componentes do cimento pode ser complexa e depende das proporções, das condições de hidratação e dos processos de fabricação (CARASTAN, 2007; RAFIEE; SHAHZADI, 2019).

A Figura 17 mostra os resultados obtidos com a análise termogravimétrica do calcário. Em conformidade com o estudo de Lee et al., (LEE et al., 1993), a

primeira etapa da curva, ocorrente em temperaturas mais baixas (até aproximadamente 100 °C), é associada com a perda de umidade adsorvida na superfície do calcário. A segunda etapa está associada com a decomposição dos carbonatos presentes no calcário (400 °C - 750 °C) e a terceira etapa está associada com a decomposição de outros componentes presentes no calcário (GABROVŠEK; VUK; KAUČIČ, 2006).

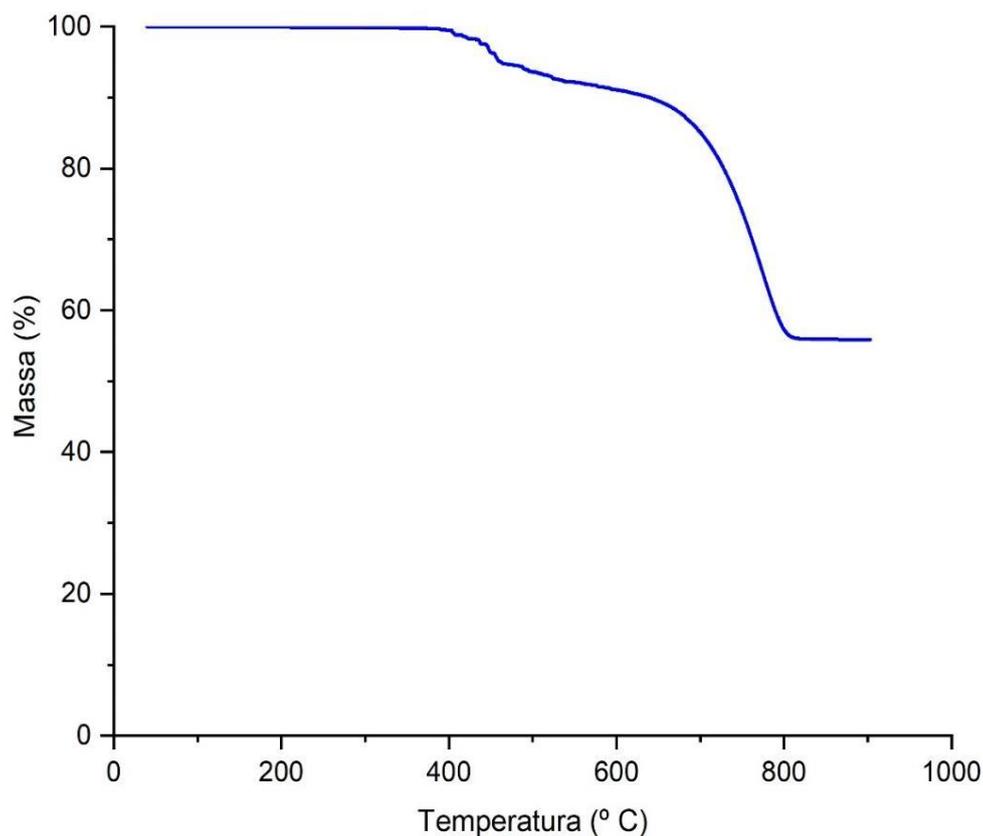


Figura 17 - Termograma do calcário agrícola.

Fonte: Autor

Durante a termogravimetria do calcário agrícola, a decomposição térmica do CaCO_3 ocorre em uma faixa de temperatura que varia entre 600 °C e 900 °C, o que pode variar dependendo das impurezas presentes (GABROVŠEK; VUK; KAUČIČ, 2006). Similar ao que foi obtido para os demais pós cerâmicos, os resultados apresentados são semelhantes à literatura consultada (SOUZA; BRAGANÇA, 2013). Assim, o principal evento térmico de perda de massa ocorre logo após 600 °C. Esse processo se deve à calcinação do calcário, que começa a acontecer a partir dos 400 °C, de forma análoga ao relatado na literatura

(ÁVILA; CRNKOVIC; MILIOLI, 2006). Essa decomposição forma óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂).

A análise da distribuição granulométrica do calcário e do cimento foi realizada por difração a laser e as curvas obtidas foram apresentadas na Figura 18. Conforme curva granulométrica apresentada para o calcário, 90% (D₉₀) das partículas apresentaram tamanho inferior 185,57 µm. O diâmetro equivalente a 50% (D₅₀) da massa acumulada foi de 73,55 µm e o referente a 10% (D₁₀) foi de 17,51 µm. Sendo assim, o calcário possui diâmetro médio de 90,21 µm. Esse resultado confirma a ideia do estudo, que foi a inclusão de um material que ajudasse no empacotamento das partículas, proporcionando efeito filler. Essa granulometria calcário pode desempenhar um papel importante nas propriedades do fibrocimento endurecido, ajudando a preencher os vazios, melhorando a compactidade e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas.

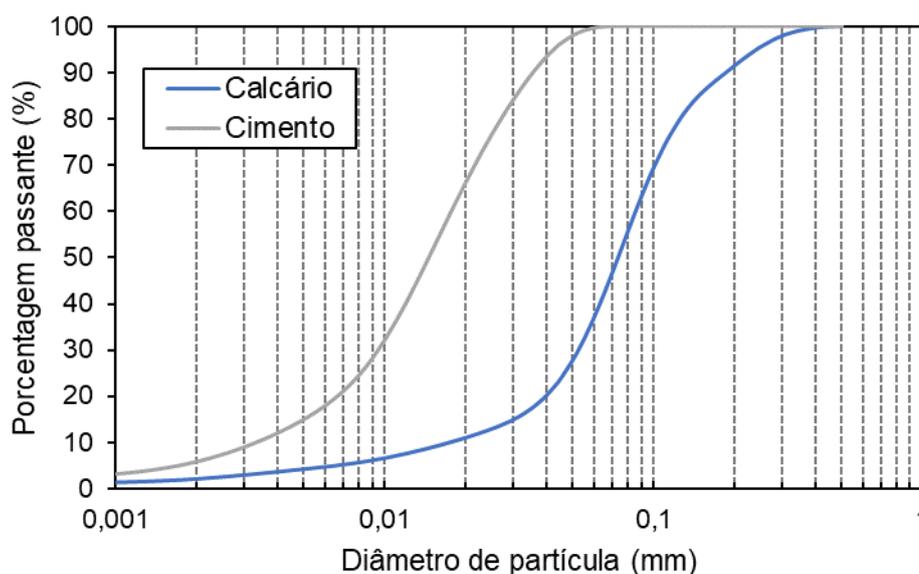


Figura 18 - Curvas granulométricas do calcário e do cimento.

Fonte: Autor

Em relação ao cimento, a curva granulométrica apresentou que 90% das partículas apresentaram tamanho inferior a 35,50 µm, 50% das partículas com tamanho inferior a 14,54 µm e 10% das partículas com 3,30 µm, totalizando diâmetro médio do cimento de 17,35 µm. Quanto maior a superfície de contato cimento-água, maior quantidade de gel formado na hidratação e

consequentemente maior resistência inicial, logo a finura do material melhora a reação de hidratação. Ademais, o material estudado está em concordância com a especificação de materiais finos apresentada na ASTM C33-18 (2018).

A Figura 19 exibe os resultados de FT-IR da nanoargila. Nos espectros da nanoargila, foi possível identificar a presença de bandas de absorção nas regiões de 2920 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (pertencentes aos grupos CH_3 e CH_2), respectivamente (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Ainda de acordo com os autores, na faixa de 1469 cm^{-1} e 3510 cm^{-1} , observam-se deformações angulares do grupo metileno e estiramentos da ligação O-H, respectivamente. A banda a 1624 cm^{-1} indica a flexão do grupo H-O-H, enquanto a banda principal a 1067 cm^{-1} e um pequeno pico a 972 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento de Si-O e Al-O, respectivamente (AHMAD; LUYT; DJOKOVIĆ, 2013). É importante notar que essas análises estão em conformidade com os resultados relatados na literatura, como demonstrado em estudos anteriores (AHMAD; LUYT; DJOKOVIĆ, 2013; DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; MARTINS et al., 2015; NEGM et al., 2017).

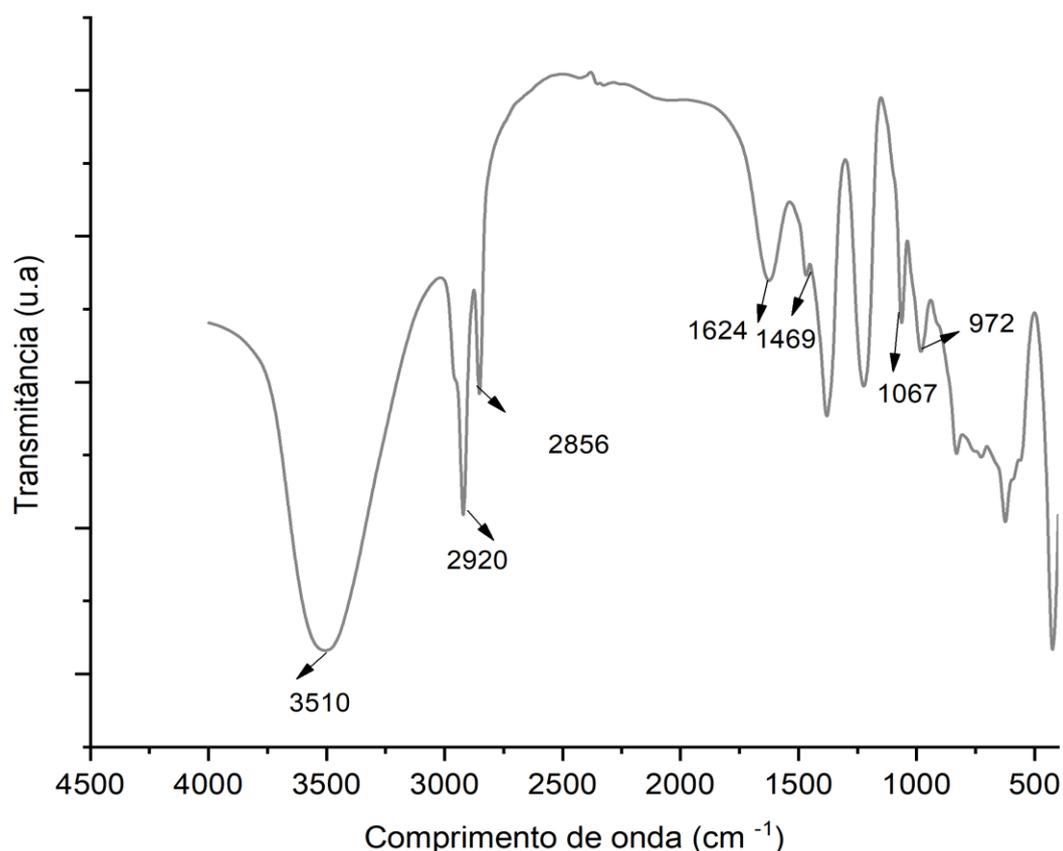


Figura 19 - Espectro de infravermelho da nanoargila.
Fonte: Autor

A Figura 20 ilustra o padrão de DRX da nanoargila utilizada no estudo. O padrão exibido está consistente com o que foi descrito pelos autores Hakamy, Shaik; Low (2015) e Irshidat e Al-Saleh (2018), onde foram identificados picos de difração correspondentes a uma fase cristalina a 2θ de cerca de 10° e entre 20° e 40° . Além disso, conforme relatado em Supri et al., (2008) e Mohan; Kanny (2011), a natureza dos picos, estreitos e agudos, reflete a alta cristalinidade e organização da estrutura da nanoargila. De acordo com Anaissi et al. (2009), os picos próximos a 26° , 33° e 35° , também visualizados no presente estudo, são característicos da fase akaganeíta (β -FeOOH). Entretanto, materiais de granulometria nanométrica, tal qual a nanoargila se encaixa, apresentam picos largos e estreitos, portanto entende-se que o material em questão deve passar por novos estudos para confirmar sua granulometria nanométrica.

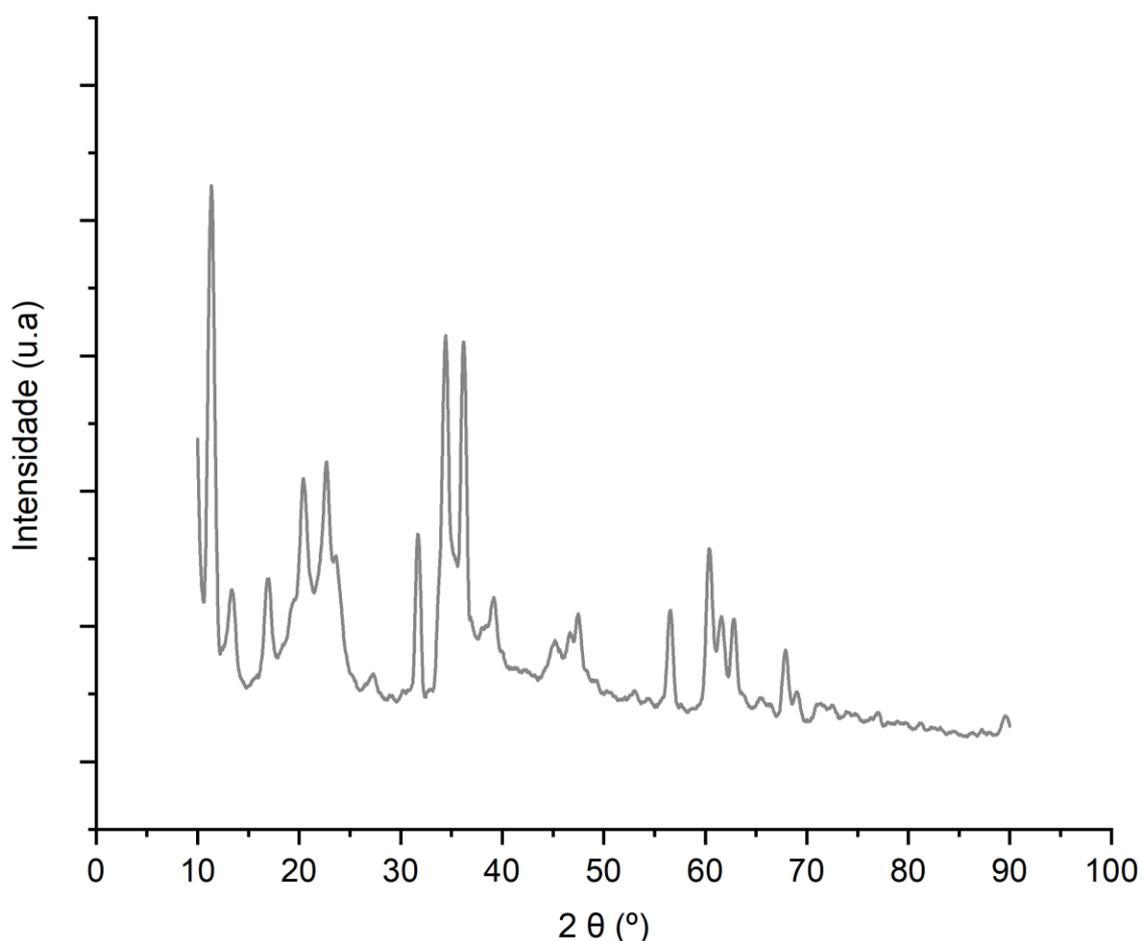


Figura 20 - Difratograma de raios x da nanoargila.

Fonte: Autor

A Figura 21 apresenta o termograma da nanoargila utilizada. Conforme observado, há uma ligeira perda inicial de massa (até aproximadamente 100 °C) associada à eliminação de umidade adsorvida e solventes residuais que podem estar presentes na amostra. Esse processo também está relacionado à perda de água interlamelar e voláteis adsorvidos nas camadas da argila. Acima de 300 °C ocorre um evento importante de degradação indicada por uma intensidade acentuada de perda de massa, relacionada à decomposição térmica das moléculas orgânicas presentes na argila, como os grupos orgânicos intercalados (ÖNAL; SARIKAYA, 2007). Ainda de acordo com os autores supracitados, com o aumento contínuo da temperatura, ocorre uma perda constante de massa devido à decomposição dos componentes orgânicos restantes e, finalmente, à formação de cinzas residuais após a completa degradação térmica. A perda de massa acima de 400 °C é atribuída tanto à degradação orgânica contínua das

moléculas intercaladas quanto à desidroxilação dos grupos OH remanescentes da nanoargila (ÖNAL; SARIKAYA, 2007).

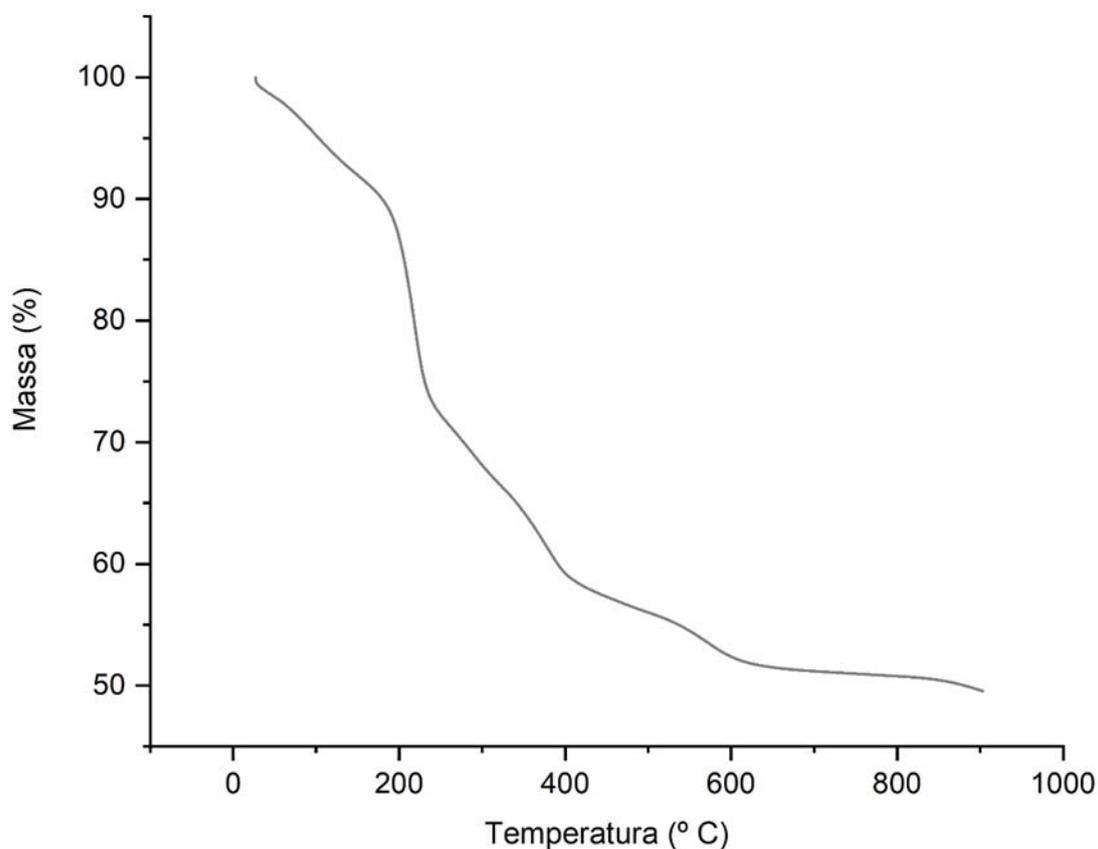


Figura 21 - Termograma da nanoargila.

Fonte: Autor

A partir de aproximadamente 600 °C, a curva TGA se estabiliza, sugerindo que não há mais perda de massa significativa. O resíduo final (~50%) corresponde à degradação térmica da filossilicata para uma fase amorfa (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; IRSHIDAT; AL-SALEH, 2018). Estudos realizados por Bozdogan, Kibarer e Rzayev (2012) e por Hakamy, Shaik e Low (2015) também exibiram termogramas semelhantes de nanoargila. Em conjunto, os resultados obtidos por FT-IR, DRX e TGA indicam que a nanoargila em estudo parece ter condições normais em termos de características químicas e estruturais.

4.3 Reações induzidas

O comportamento da fibra frente à degradação por hidrólise alcalina foi avaliado para as fibras puras, as fibras tratadas com AF e com a adição de nanoargila, mantendo as proporções empregadas nos compósitos. Tais resultados obtidos por FTIR são apresentados na Figura 22. Para fins de comparação, os espectros na fibra e da nanoargila puras também foram plotados no gráfico.

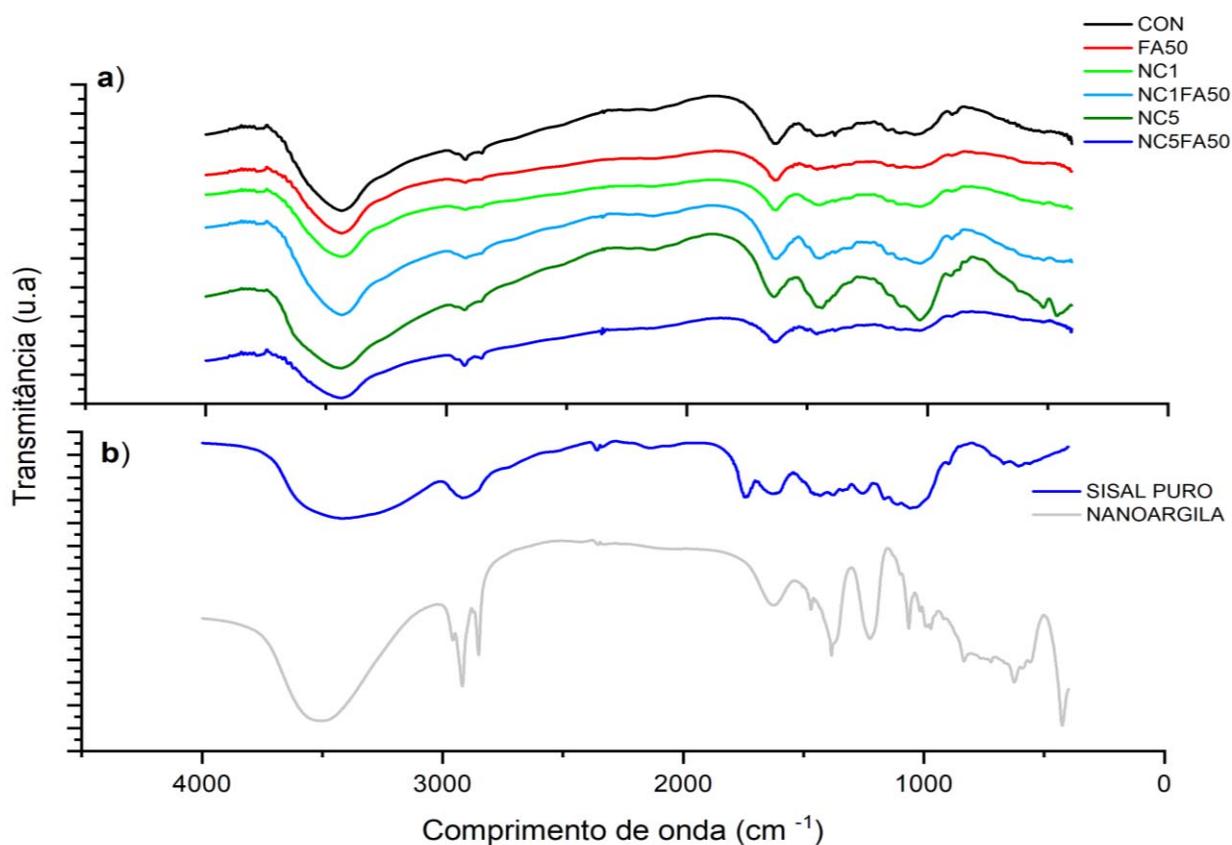


Figura 22 - Espectros de infravermelho das reações induzidas (a) e dos materiais separados (b).

Fonte: Autor

Normalmente, em lignocelulósicos sujeitos a processos de hidrólise alcalina, as bandas de deformação angular dos grupos C-H (1300 a 1500 cm⁻¹) mostram variações na intensidade e no formato, devido às mudanças estruturais na fibra. A hidrólise alcalina pode levar à formação de grupos carboxila (-COOH) a partir de grupos aldeídos ou cetonas presentes na fibra, resultando em uma nova banda de estiramento C=O em torno de 1600 cm⁻¹. Mudanças também

ocorrem nas bandas de estiramento C-O (1000 a 1300 cm^{-1}) e na banda de estiramento C=C (1500 a 1600 cm^{-1}), indicando alterações na estrutura química (MOTAUNG; MNGOMEZULU; HATO, 2016).

O aumento na intensidade das bandas de estiramento C-H (2800 a 3000 cm^{-1}) é observado devido à introdução dos grupos alifáticos do álcool furfurílico. Uma nova banda de absorção na região da ligação C=O, em torno de 1600 cm^{-1} , surge devido à presença de grupos cetona no álcool furfurílico e no anidrido maleico. A banda de estiramento C=C (1500-1600 cm^{-1}) também sofre mudanças no formato e na intensidade do espectro, evidenciando as alterações na estrutura química do compósito. A presença do álcool furfurílico polimerizado é corroborada pelo aparecimento da banda de absorção de carbonila a 1600 cm^{-1} (PRANGER; NUNNERY; TANNENBAUM, 2012).

As bandas em torno de 2900 cm^{-1} representam vibrações de estiramento de grupos metila (C-H), enquanto as bandas em torno de 1350 cm^{-1} representam vibrações de flexão de grupos C-H em fibras naturais. A literatura aborda que as intensidades de todas essas bandas aumentaram com o tratamento alcalino devido à remoção de lignina e hemicelulose (MOTAUNG et al., 2017). No presente estudo, não foi considerado expressivo o aumento da intensidade dessas bandas, podendo justificar que o tratamento com álcool furfurílico e que a adição de nanoargila foram efetivos na proteção e coesão do fibrocimento. No entanto, aquelas atribuídas às vibrações aromáticas de estruturas de lignina e hemicelulose, aproximadamente, a 1500 e 1450 cm^{-1} , são menos intensas (MOTAUNG et al., 2017). As faixas de absorção entre 3000 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} estão associadas às ligações de hidrogênio, confirmando a presença de hidroxilas em todas as composições estudadas. A presença do AF é evidenciado pela abertura de anéis para formação estruturas de dicetona, como evidenciado pelo surgimento da banda de absorção de carbonila em 1700 cm^{-1} , de forma semelhante ao encontrado por Pranger, Nunnery e Tannenbaum (PRANGER; NUNNERY; TANNENBAUM, 2012). Sua presença ainda é evidenciada pelo pico em torno de 1600 cm^{-1} , onde o aumento na intensidade nesse ponto é atribuído à vibração dos anéis de furano 2,5-dissubstituídos. Dessa forma, os resultados da análise FT-IR corroboram de maneira consistente a presença do álcool furfurílico polimerizado (JIA; FIEDLER, 2018).

Os espectros das fibras tratadas com álcali mostraram picos semelhantes, mas com intensidades reduzidas, especialmente os picos em torno de 3000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} apresentaram diminuição de intensidade com a concentração de álcali, incluindo o pico em 1625 cm^{-1} , que praticamente desapareceu na concentração de álcali, em relação a fibra pura. Essas mudanças indicam a presença de compostos aromáticos, como lignina, hemicelulose e pectinas, que foram afetados pelo tratamento alcalino (MOTAUNG; MNGOMEZULU; HATO, 2016). Ao comparar o espectro da fibra antes e após a hidrólise alcalina, é possível observar a redução na intensidade da banda de estiramento C-H ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) e da banda de estiramento O-H devido à quebra das ligações dos grupos hidroxila. A presença de grupos hidroxila em carboidratos é indicada por uma banda ampla entre $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (SAW; SARKHEL; ARUP, 2011).

Em relação a nanoargila, os picos proeminentes em 3500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , relacionados a presença dos grupos hidroxila e das ligações de hidrogênio, também estão presentes nas composições, evidenciando que houve a interação da nanoargila com a matriz do fibrocimento. A nanoargila pode ter grupos superficiais que interagem com a água e outros componentes químicos por meio de ligações de hidrogênio, desempenhando um papel importante em propriedades como a absorção de água e interações em sistemas de materiais compósitos, podendo assim melhorar a adesão e as propriedades mecânicas (AHMAD et al., 2010).

Os picos em 1800 cm^{-1} foram atribuídos à vibração de estiramento C-O de grupos acetila em compostos de hemicelulose. A intensidade desses picos é mantida no caso do tratamento com NaOH para as fibras de sisal, o que indica que o tratamento com NaOH não foi capaz de reduzir os compostos de hemicelulose das fibras. O pico em torno de $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído ao estiramento C-H do grupo hidroxila na celulose e à existência de uma ligação β -glicosídica entre os monossacarídeos na fibra de sisal não tratadas. Da mesma forma, esses compostos também estão presentes nas fibras tratadas, o que indica que o tratamento não minimiza nem remove esses compostos das fibras (BEKELE; LEMU; JIRU, 2022). Dessa forma entende-se que o tratamento aplicado apresentou bons resultados na proteção da fibra. Numa comparação entre os espectros, verifica-se que houve degradação devido à solução alcalina usada para tal, mas não houve qualquer proteção que possa ser atribuída à

presença de nanoargila ou o tratamento de furfurilação. Esse resultado é inesperado e não condiz com os demais obtidos no presente estudo. O motivo para isso deve ser o tempo de exposição das fibras na solução alcalina, portanto sugere-se que esse tempo seja diminuído em um estudo futuro.

4.4 Características dos compósitos

4.4.1 Fluidez, requerimento de água e tempo de pega

A Figura 23 apresenta a fluidez para cada pasta confeccionada, mantendo a relação a/c constante. Os resultados mostram que a fibra de sisal alterou significativamente a trabalhabilidade das pastas. Enquanto o diâmetro de abertura na *flow table* foi de 264,67 mm na pasta de cimento CPV-ARI, a incorporação de fibra na dosagem de 2% no traço controle aumentou o espalhamento em 9%, melhorando a trabalhabilidade da pasta controle. Por sua vez, as pastas FA50 e NC1FA50 obtiveram aberturas de 282,50 e 266,50 mm, respectivamente, o que representa que a furfurilação não prejudicou a trabalhabilidade. Nas pastas com a adição de 5% de nanoargila, houve uma diminuição de 21-23 %, fato que pode ser atribuído ao efeito de empacotamento causado pela nanoargila na pasta, conforme é mencionado em estudos esse comportamento semelhante (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

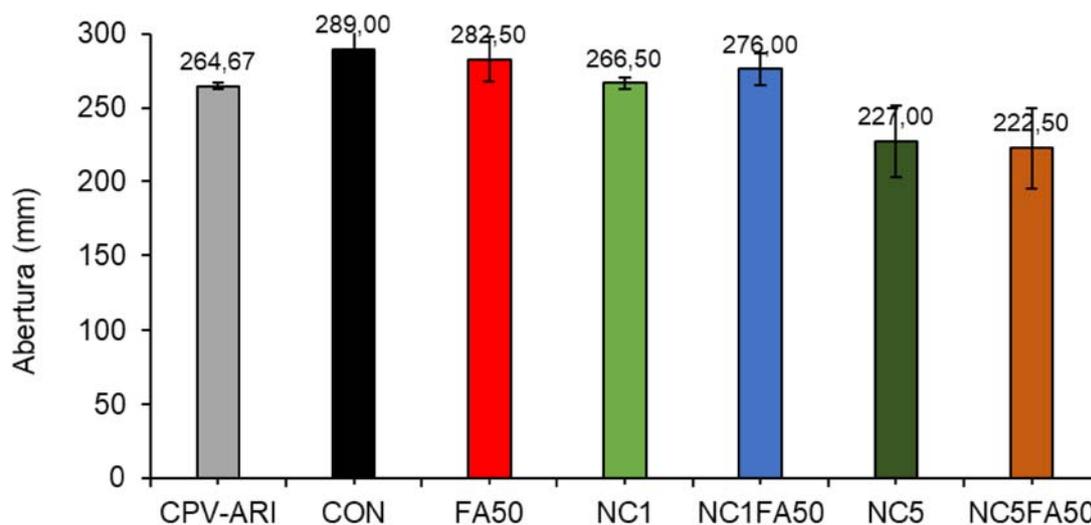


Figura 23 – Tamanho médio das aberturas das pastas medidas no ensaio de *flow table*.

Fonte: Autor

No ensaio de água de consistência, a pasta apenas com cimento CPV-ARI obteve consistência ideal em 33% (a/c igual a 0,33), enquanto a pasta controle obteve consistência ideal em 40% (a/c igual a 0,40) (Tabela 5). É perceptível que adição de fibras aumentou a necessidade de água na mistura. Isso se deve à hidrofiliabilidade das fibras, fato semelhante ao relatado por Aramburu et al. (2023). Devido à sua natureza hidrofílica, as fibras de sisal absorvem água da mistura, reduzindo a quantidade de água disponível para hidratar o cimento. Isso afeta a fluidez e a trabalhabilidade da mistura, exigindo uma quantidade maior de água para atingir a consistência desejada (FERREIRA et al., 2012). Essa hidrofiliabilidade se deve à presença de grupos funcionais polares em sua estrutura, como hidroxilas (-OH) e grupos carboxílicos (-COOH), que são responsáveis pela interação da fibra com a água (ELFALEH et al., 2023). A presença desses grupos químicos foi confirmada nos resultados prévios de FT-IR.

Tabela 5 - Resultados de ensaio de requerimento de água e tempo de pega.

Pastas	Requerimento de água (%)	Tempo de pega (minutos)
CON	40%	730
CPV-ARI	33%	330

Fonte: Autor

Dessa forma, adotou-se como o padrão de adição de água de 40% em todas as misturas. Os resultados obtidos vão ao encontro dos obtidos por Roma, Martello e Savastano (2008), Hisseine, Omran e Tagnit-Hamou (2018), que relataram a perda de fluidez das pastas de cimento com fibras, o que ainda aumenta proporcionalmente com o aumento da quantidade de fibras. Em alguns casos são utilizados aditivos para que seja melhorada a trabalhabilidade da amostra (CHOI; CHOI, 2021; SILVA et al., 2020a).

Em fibrocimentos, uma perda significativa de trabalhabilidade pode tornar a mistura difícil de ser moldada, o que pode ser problemático, especialmente em aplicações que exigem moldagem precisa ou preenchimento de formas complexas. No entanto, em alguns casos, uma perda moderada de trabalhabilidade pode ser aceitável, desde que a mistura final seja satisfatória quando misturada e moldada. Já um aumento na viscosidade pode tornar a mistura mais espessa e menos fluída. Isso pode ser indesejável em algumas situações, mas pode ser vantajoso em outras. Por exemplo, uma maior viscosidade pode melhorar a aderência e a coesão do fibrocimento, o que pode ser benéfico em aplicações que exigem aderência a superfícies verticais ou inclinadas.

Na Tabela 5, através dos resultados obtidos é possível analisar que houve aumento do tempo de pega em função da adição das fibras de sisal. Esse resultado corrobora trabalhos semelhantes, como Kolour, Ashraf e Landis (2021) e Hisseine, Omran, Tagnit-Hamou (HISSEINE; OMRAN; TAGNIT-HAMOU, 2018). É estabelecido na literatura que a presença de fibras pode alterar a hidratação do cimento de diferentes maneiras. Onuaguluchi, Panesar e Sain (2014) mostraram que as fibras retardam a hidratação do cimento em 1 dia, mas acelera a hidratação depois desse período, o que é um comportamento semelhante ao encontrado neste trabalho, já que a controle retardou a hidratação no primeiro dia (atraso no tempo de pega).

Ainda os autores Jiao et al. (2016) afirmaram que esse efeito está relacionado com o átomo de oxigênio de hidroxilas e carboxilas que possuem elétrons desemparelhados, que reagem com íons cálcios e formam um complexo hidrofílico, que pode se adsorver nas partículas de cimento. Assim, o número de sítios ativos entre as partículas de cimento e a água diminui e as distâncias entre as partículas de cimento aumentam. Com esse efeito, as taxas de formação de

C-S-H e hidróxido de cálcio diminuem e as partículas de cimento com a fibra demoram mais tempo para se hidratar nas primeiras horas.

4.4.2 Propriedades físicas dos compósitos

Em relação às propriedades físicas dos compósitos, suas densidades, absorções de água e porosidades aparentes são descritas na Figura 24. A absorção de água e a porosidade parecem estar fortemente ligadas com as adições isoladas, pois em relação à pasta controle, a pasta NC1 apresentou porosidade e absorção de água maiores em 23% e 13%, respectivamente. Esse resultado, no entanto, não ocorreu quando 5% de nanoargila foi adicionada (NC5). Portanto, parece haver um efeito de saturação da adição de nanoargila entre 1 e 5%, o qual ocorreu de forma que grande parte do 1% de nanoargila reagiu com o cimento, mas esse mesmo cimento não foi capaz de consumir a grande quantidade de nanoargila adicionada na pasta NC5. Essa adição maior de nanoargila contribuiu para a redução de porosidade e absorção de água, tendo em vista que os poros presentes foram preenchidos, aumentando assim a compacidade do compósito. Resultados análogos foram relatados por Wei e Meyer (2014b), com base em perdas de propriedades mecânicas avaliadas em compressão e flexão. Tais autores reforçaram fibrocimentos com fibras longas de sisal e para evitar a degradação das fibras, modificaram a matriz usando uma blenda de nanoargila e metacaulim.

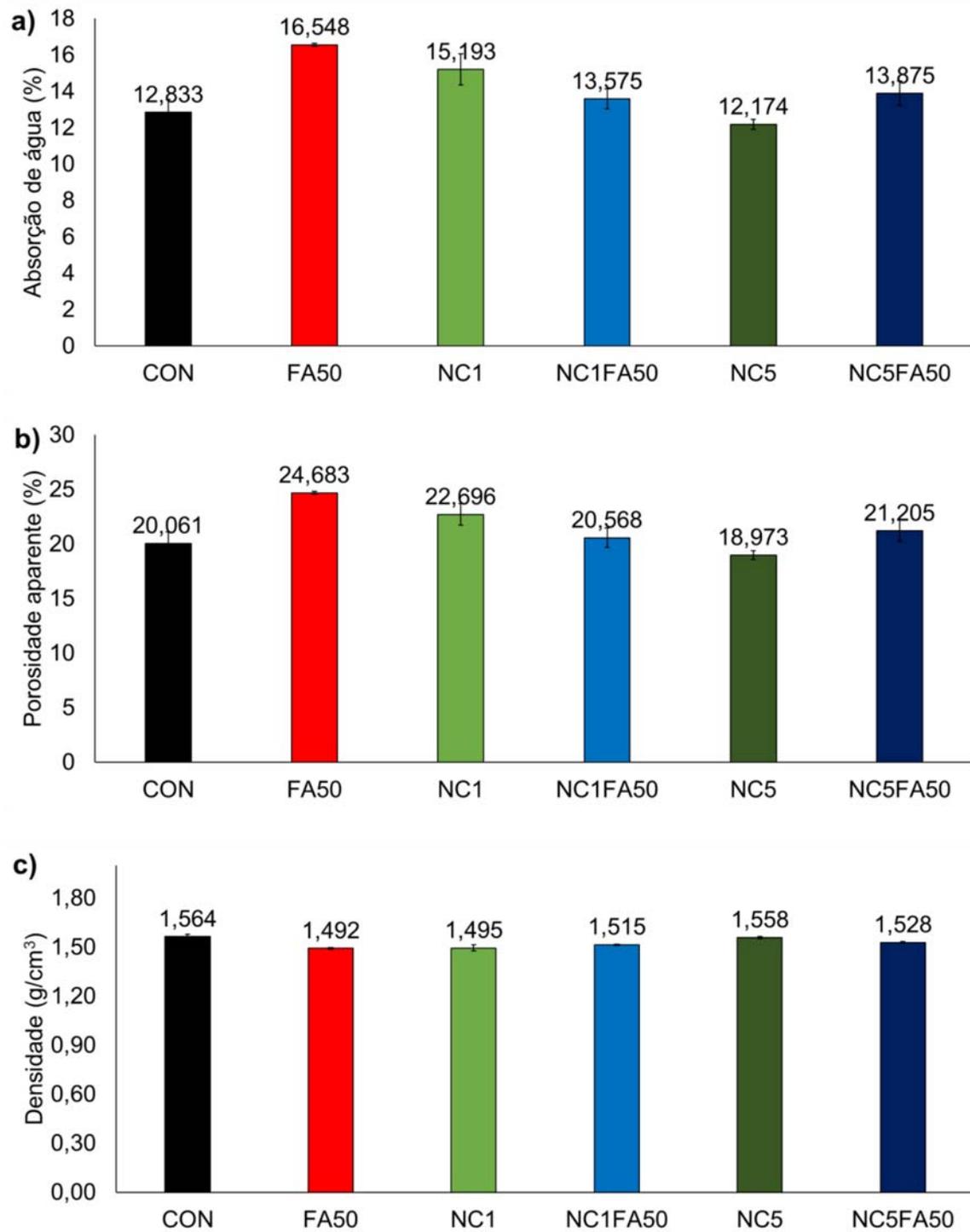


Figura 24 - Absorção de água (a), porosidade (b) e densidade (c) dos compósitos.

Fonte: Autor

Ademais, em concordância com resultados encontrados no trabalho de Aramburu et al., (ARAMBURU et al., 2023), a adição de 50% de AF (na pasta FA50) ocasionou aumentos de 25% e 33%, respectivamente, na absorção de água e na porosidade dos compósitos, comparados ao controle. Tais valores médios obtidos no presente estudo são similares a alguns reportados na literatura para fibrocimentos reforçados com diferentes fibras naturais (HASAN; HORVÁTH; ALPÁR, 2022; MORTON; COOKE; AKERS, 2010).

Os compósitos NC5, NC1FA50 e NC5FA50 apresentaram absorção de água e porosidade similares ao compósito controle. Esse fato mostra que o AF e a nanoargila juntos, não promovem nenhum efeito negativo na estrutura do compósito que fosse capaz de modificar essas propriedades físicas.

Em relação à densidade, no geral, os compósitos apresentaram valores levemente menores que o controle, exceto no NC5 e NC5F50 que se mantiveram muito próximos ao controle. Essa diferença observada na comparação entre compósitos adicionados com 1 e 5% de nanoargila pode ser atribuída ao processo de saturação supramencionado. Portanto, a diminuição da densidade para os compósitos de 1% de nanoargila evidencia que a adição de nanoargila como filler nesses casos, ajudou no empacotamento das partículas, mantendo a compacidade semelhante ao controle, sem interferir na porosidade e absorção de água dos compósitos.

4.4.3 Propriedades mecânicas avaliadas em resistência à tração na flexão

A Figura 25 apresenta os gráficos de tensão *versus* deformação obtidos no ensaio de tração na flexão. As curvas apresentadas apontam para um comportamento tenaz dos compósitos submetidos à flexão, visto a existência da área plástica alongada. Essas curvas de flexão ainda revelam que houve homogeneidade em relação ao comportamento das curvas e deformação de ruptura dos fibrocimentos, exceto no compósito com tratamento prévio da fibra (NC1FA50P).

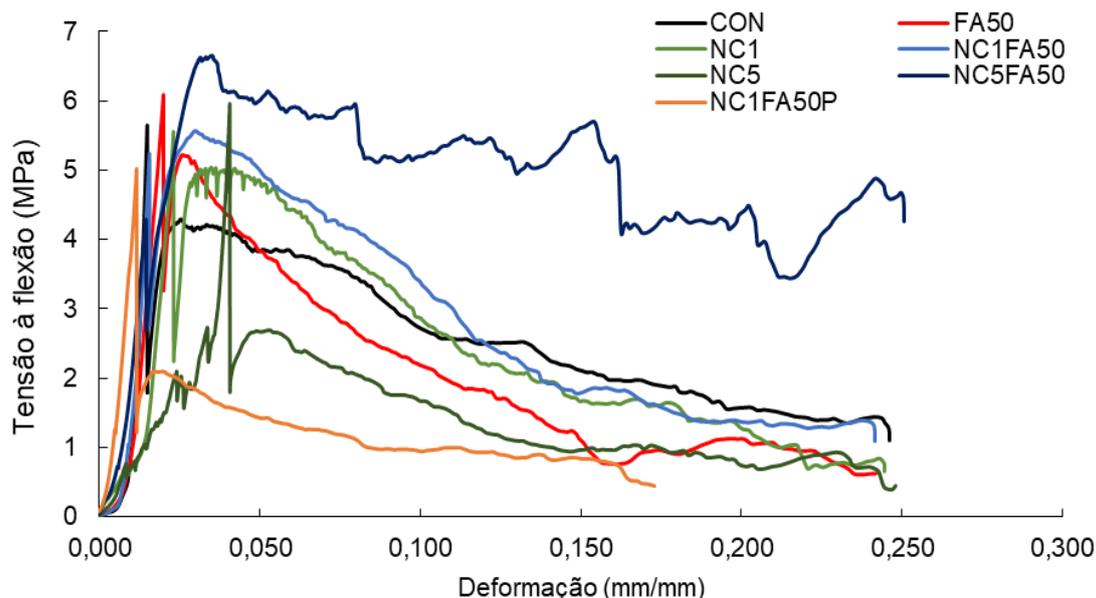


Figura 25 - Gráfico tensão *versus* deformação dos ensaios de flexão em três pontos dos espécimes.

Fonte: Autor

Além disso, esse comportamento mecânico foi similar ao reportado em alguns estudos recentes (ZHANG et al., 2020), em que há um comportamento elástico inicial, um ponto de ruptura acentuado relacionado à falha da matriz, seguido de uma deformação plástica não uniforme relacionada às sucessivas falhas nas fibras. Ademais, essa porção linear da curva seguida de uma fratura súbita no compósito é semelhante ao encontrado por Claramunt e Ardanuy (2013) com o mesmo percentual de fibras. Outros trabalhos também relataram curvas similares atribuídas à presença das fibras (LIMA et al. 2017). A presença das fibras vegetais no fibrocimento, além de contribuírem para o comportamento tenaz do material, permitiu uma deformação plástica significativa antes da fratura final. Durante a aplicação de carga, as fibras de sisal ajudaram a redistribuir as tensões na matriz cimentícia, absorvendo energia e retardando a propagação de trincas. Isso resulta em um comportamento mais dúctil e uma maior capacidade do material de deformar-se antes de atingir o ponto de ruptura (LIMA; FILHO; LIMA, 2013).

Em relação a esse aspecto, na Figura 24 é apresentada a deformação máxima à flexão dos compósitos que representa a capacidade do material se deformar permanentemente antes de romper. O compósito NC1FA50 foi o que

apresentou melhor deformação máxima e a melhor capacidade de deformar-se plasticamente antes de romper. Conforme era perceptível na Figura 26, o compósito NC1FA50P apresentou menor deformação de ruptura, o que indica que seu tratamento prévio não foi benéfico.

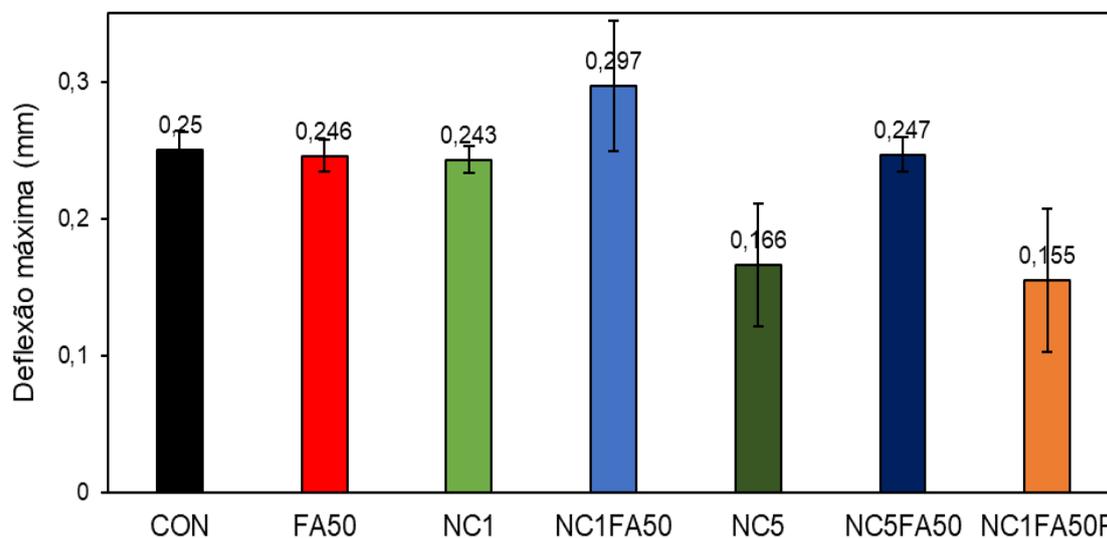


Figura 26 - Deflexão máxima à flexão dos compósitos.

Fonte: Autor

O compósito NC5 apresentou a menor deflexão, o que pode ser atribuído ao anteriormente referido mecanismo de saturação da adição de nanoargila. O compósito NC1FA50P também teve um menor valor médio de deformação máxima, o que também já foi explicado anteriormente. Além disso, com exceção do compósito NC1FA50, os demais compósitos apresentaram níveis de deformação máxima similares ao controle. Por outro lado, o compósito NC1FA50 apresentou a maior deformabilidade, o que parece ser um efeito do combinado do tratamento químico e da adição pozolânica. Portanto, é possível atribuir esse resultado a uma preservação da fibra de sisal atrelada a essas duas intervenções (LIMA; FILHO; LIMA, 2013; MOTAUNG et al., 2017; MOTAUNG; MNGOMEZULU; HATO, 2016).

A Figura 27 apresenta a resistência a flexão obtida para os compósitos. Quanto a essa resistência à flexão, a adição de 5% de nanoargila nos grupos NN5AF0 e NN5AF50 causou aumentos significativos, de modo que, respectivamente, esses grupos apresentaram médias 19,30% e 12,84% maiores do que o grupo controle. Na literatura, aumentos em resistência causados por

esse tipo de nanoargila são atribuídos à redução da porosidade capilar devido ao preenchimento mais eficaz dos poros do cimento pelos produtos de hidratação (KALPOKAITĖ-DIČKUVIENĖ et al., 2021). Além disso, o grupo NN1AF50 também apresentou resistência à flexão superior (15,72%) ao grupo controle, o que indica que o efeito combinado do tratamento químico da fibra vegetal e da adição da nanoargila foi importante nesse caso. Esse efeito combinado, possivelmente, se deu de modo que as fibras tratadas quimicamente foram mais quimicamente compatíveis com a matriz cimentícia e, assim, puderam se ligar de forma mais eficaz à matriz melhorada pela nanoargila em termos de coesão pelo preenchimento de poros capilares.

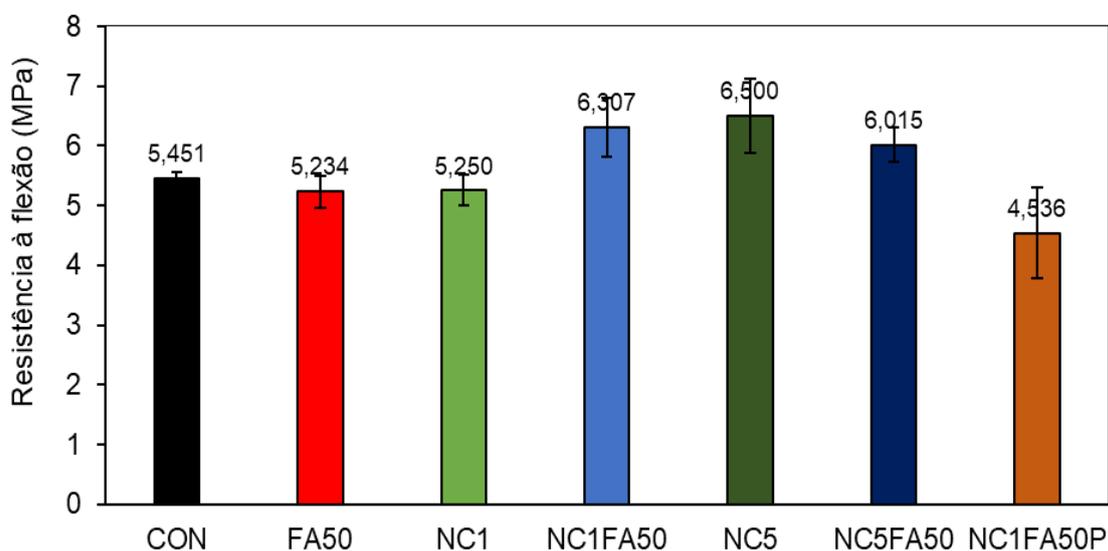


Figura 27 - Resistência à flexão dos compósitos.

Fonte: Autor

A Figura 28 mostra resultados obtidos com o ensaio de flexão e analisados para a obtenção da tenacidade. Observa-se que não houve qualquer ganho relacionado à incorporação de nanoargila ou tratamento químico da fibra e, inclusive, houve perdas nos compósitos FA50 e NC5. Nada obstante, a combinação dessas intervenções gerou aumentos em tenacidade, com a amostra NC1FA50 apresentando um acréscimo leve em relação ao grupo controle e o grupo NC5FA50 apresentando uma vantagem bem mais expressiva de aproximadamente 100% nessa comparação. Uma vez que a tenacidade é um papel comumente atribuído às fibras em fibrocimento, é possível indicar que a

combinação entre a adição de nanoargila e o tratamento de furfurilação maximizaram a ação das fibras de sisal, embora isso só tenha ocorrido quando ambas as operações tenham sido realizadas em combinação.

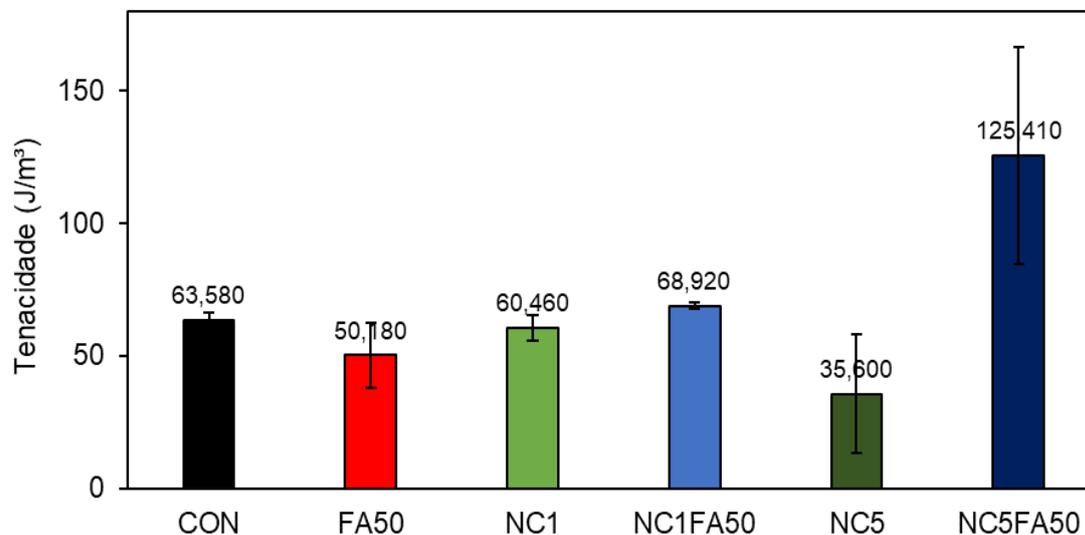


Figura 28 - Tenacidade medida em flexão dos compósitos.

Fonte: Autor

4.4.4 Propriedades mecânicas avaliadas em resistência à compressão

As curvas obtidas no ensaio de compressão (Figura 29) mostram um comportamento esperado, que incluiu uma região elástica inicial, um ponto de pico de tensão, uma região de estirção e, finalmente, uma ruptura. Essas curvas também foram similares em formato àquelas vistas em outros estudos sobre fibrocimentos reforçados com fibras naturais (FARZADNIA et al., 2013; TEIXEIRA et al., 2020; TONOLI et al., 2009). Pereira et al. (2015) explorou a utilização de fibras de sisal com comprimentos curtos (25 mm) e longos (45 mm) em uma matriz cimentícia. O estudo analisou o comportamento mecânico do fibrocimento sob diferentes tipos de carga, incluindo flexão, compressão e impacto. No ensaio de compressão, observou-se um comportamento caracterizado por deformações maiores, acompanhadas por uma queda gradual na carga aplicada, conforme é evidenciado nos resultados apresentados no presente trabalho.

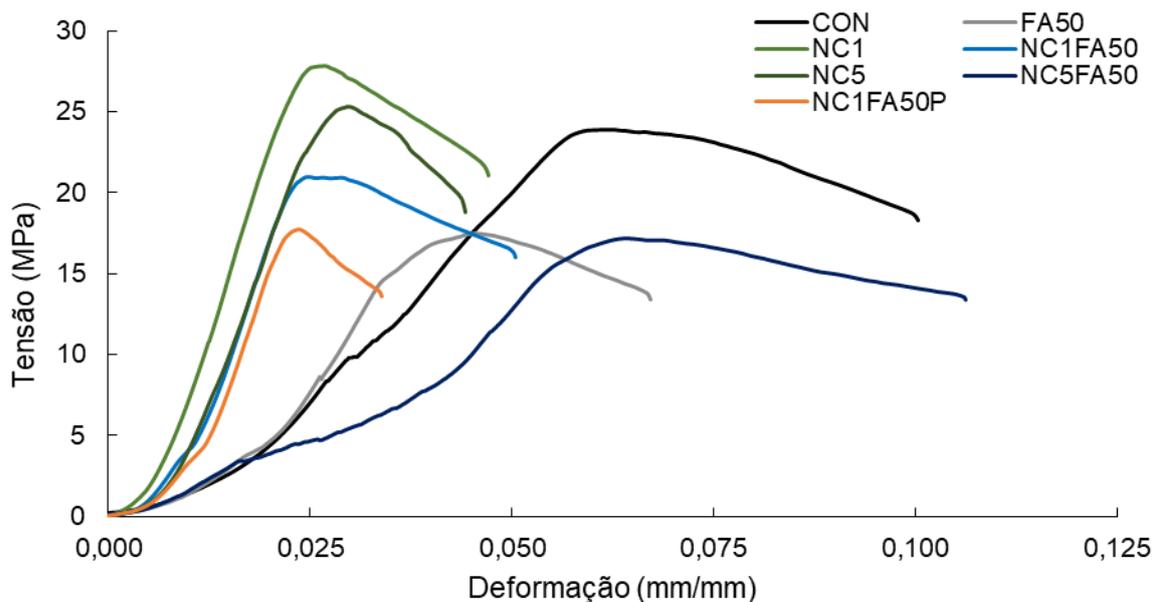


Figura 29 - Gráfico tensão *versus* deformação dos ensaios de compressão dos espécimes.

Fonte: Autor

A Figura 30 apresenta os valores de resistência à compressão dos espécimes. Esses resultados foram maiores para a amostra controle e para a amostra NC1, que obtiveram valores médios em torno de 23 MPa. Portanto a adição de AF e AM pode ter afetado negativamente a formação de compostos de hidratação do cimento, o que explica as perdas de resistência observadas. Além disso, a menor resistência do compósito NC5 em relação ao controle novamente aponta para um problema associado ao excesso de nanoargila, que pode levar a aglomeração, segregação e incompatibilidade, conforme já foi mencionado. Tal prejuízo em fibrocimentos incorporados com uma quantidade excessiva de pozolana também já foi relatado na literatura (MYLSAMY et al., 2019). Também é perceptível que o tratamento prévio prejudicou a resistência à compressão dos compósitos, com base nos valores obtidos para o compósito NC1FA50P.

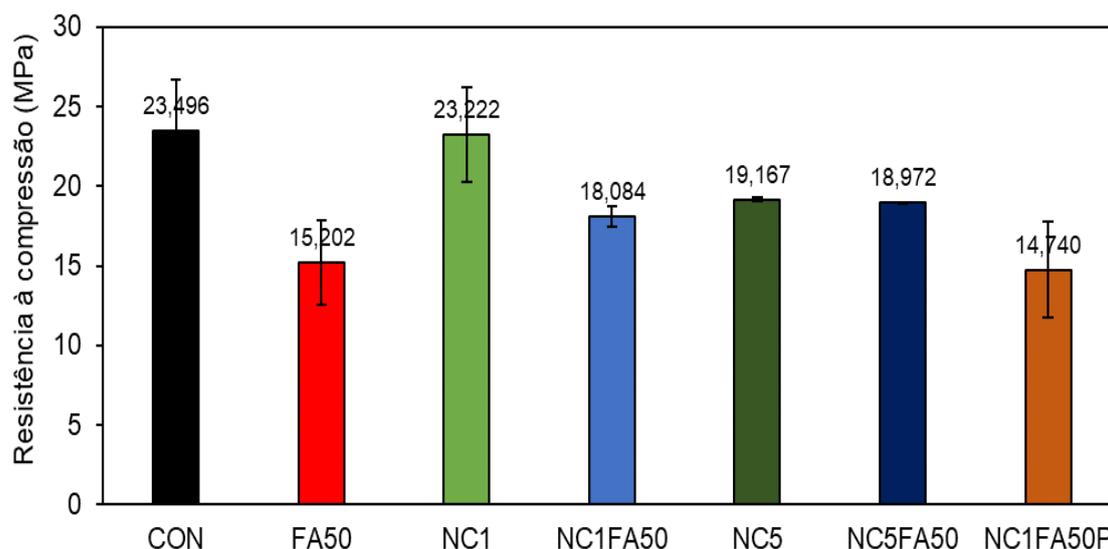


Figura 30 - Resistência à compressão dos compósitos.

Fonte: Autor

Os valores obtidos no presente estudo, tanto de resistência à flexão, quanto de resistência à compressão, foram semelhantes aos encontrados por Kunchariyakun, Sinyoung e Kajitvichyanukul (2022), os quais utilizaram o mesmo processo de cura em autoclave, bem como a adição de fibras vegetais em cimento. O presente trabalho diferiu-se nos tratamentos aplicados.

Em relação aos esforços de compressão, Choi; Choi (2021) analisaram a utilização de percentuais variados de fibras vegetais em fibrocimentos de matriz cimentícia composta por CPV-ARI. Como resultado com a adição de 2% de fibra, aos 7 dias, foram apresentados valores semelhantes aos encontrados no presente estudo, em torno de 25 MPa. Isso ocorre porque os locais de nucleação dos produtos da reação de hidratação do cimento foram fornecidos pela própria fibra após o tempo de pega, que acelerou a hidratação do cimento.

Segundo Pereira et al. (2015) em relação à resistência à compressão, a adição de fibras curtas de sisal (25 mm) teve um efeito ligeiramente negativo, resultando em uma redução de 3 MPa em comparação à amostra sem fibras. No entanto, é importante ressaltar que a presença das fibras, preservou a integridade do espécime em uma faixa mais ampla de deformação. Vale destacar que os valores de resistência à compressão obtidos por esses autores foram

semelhantes aos encontrados no presente estudo, em torno de 25 MPa, quando fibras curtas foram utilizadas.

Em relação aos valores apresentados, o estudo conduzido por Filho, Silva e Filho (2013) encontrou resistência à compressão próxima a 32 MPa após 28 dias de cura para compósitos contendo fibra de sisal, cimento Portland (CPII-F) e metacaulim (filler). O presente trabalho aponta para resultados semelhantes aos encontrados nessa literatura.

Além disso, pode-se mencionar os resultados encontrados no estudo realizado por Krishna et al. (2018), que testaram a utilização de fibras de coco e sisal com aproximadamente 3 cm de comprimento em um concreto contendo cimento Portland comum. Foram utilizados percentuais de 0,5% a 2% de fibras e obteve-se uma resistência à compressão próxima a 30 MPa após 7 dias de cura. Esses resultados também são similares em valores médios àqueles observados no presente estudo.

Esses resultados demonstram uma consistência entre os estudos, indicando que a adição de fibras vegetais em compósitos de cimento Portland pode resultar em valores de resistência à compressão na faixa de 30 a 32 MPa. Essa constatação reforça a viabilidade desses materiais como alternativas para aplicações estruturais que requerem boa resistência mecânica.

Em relação ao módulo de elasticidade, o gráfico de barras das amostras em estudo é apresentado na Figura 31. O compósito NC1 foi o que apresentou maior módulo de elasticidade, seguido pelo compósito NC1FA50. Portanto a adição de 1% de nanoargila resultou em valores ótimos de rigidez, o que também valeu para os compósitos híbridos. Com a adição de 5% de nanoargila no compósito NC5, ainda houve ganho de propriedades, ainda que menos expressivo. Assim, verifica-se novamente a saturação dessa quantidade de nanoargila. Já quanto ao tratamento de furfurilação, verificou-se aumento (158%) bem menos marcante do que na adição de nanoargila (NC1) que obteve aumento de 174%, exceto para o compósito NC5FA50. Portanto, a adição de nanoargila em excesso combinada com o tratamento químico da fibra trouxe o valor mais baixo em termos dessa propriedade.

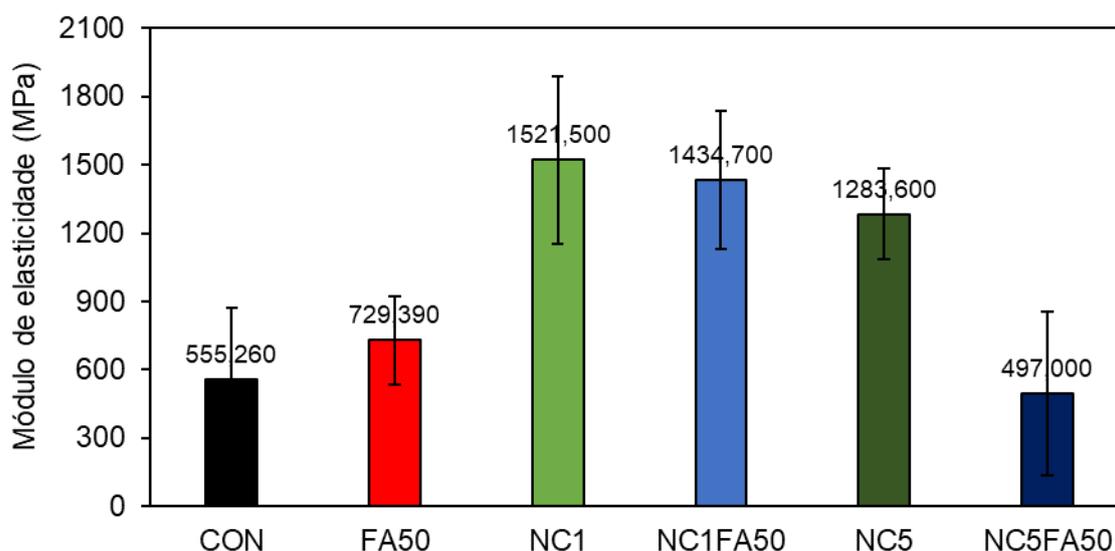


Figura 31 - Módulo de elasticidade medido em compressão dos compósitos.

Fonte: Autor

4.4.5 Tenacidade à fratura dos compósitos

Em relação aos valores obtidos de tenacidade à fratura, apresentados na Figura 32, o melhor resultado foi obtido para o compósito FA50, o qual obteve resultado 23% superior ao controle. Portanto, pode-se deduzir que a adição de fibras tratadas melhora a tenacidade à fratura do material e, conseqüentemente, sua resistência à propagação de trincas, antes de fraturar. Isso não se confirmou nos compósitos híbridos, então nos fibrocimentos incorporados com fibra quimicamente tratada, quando houve adição de nanoargila, os ganhos em tenacidade à fratura foram perdidos. Portanto, nesse caso, a adição de nanoargila pode ter influenciado negativamente a interação entre as fibras tratadas e a matriz cimentícia. Isso pode resultar em uma diminuição da eficácia das fibras tratadas na resistência à fratura. Ademais, os valores encontrados estão em conformidade com os apresentados pela literatura (AKHAVAN; CATCHMARK; RAJABIPOUR, 2017; HAMDAOUI et al., 2021; SILVA et al., 2020a).

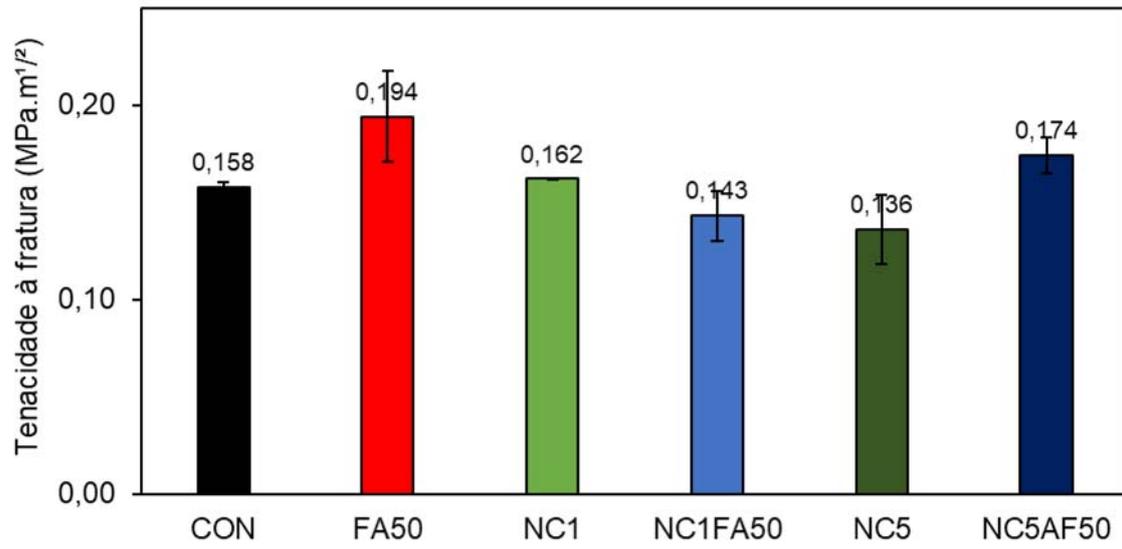


Figura 32 - Tenacidade à fratura dos compósitos.

Fonte: Autor

5. Conclusão

Através da análise realizada, podemos concluir que o álcool furfurílico demonstrou ter compatibilidade química com as fibras de sisal e a nanoargila. Durante o processo de polimerização, o álcool furfurílico reage com as hidroxilas presentes nas fibras e na nanoargila. Além disso, a adição de anidrido maleico e a cura em autoclave foram suficientes para catalisar esse processo. A evidência dessa reação pode ser observada nas bandas de absorção em torno de 1700 cm^{-1} , onde há diferença no pico, comparando o material sem tratamento com os que receberam tratamento.

No estado fresco, através do ensaio de *flow table*, foi possível perceber que a inclusão de fibras não tratadas afetou a trabalhabilidade do material, exigindo uma maior quantidade de água para atingir a consistência ideal e retardando o tempo de pega do cimento. A furfurilação das fibras mostrou-se eficaz na mitigação desses efeitos de forma satisfatória, com um aumento na quantidade de álcool furfurílico sendo benéfico nesses aspectos. No que diz respeito ao estado endurecido e às propriedades físicas, também foi observado um efeito positivo significativo da adição de álcool furfurílico e nanoargila, especialmente na compacidade dos compósitos. Além disso, fica evidente, principalmente através do *flow table* e pelos ensaios físicos, que a redução da hidrofobicidade das fibras poderia ter sido mais eficaz com maiores quantidades de álcool furfurílico. No entanto, em relação à porosidade e absorção de água, apenas o uso de álcool furfurílico (50%) e nanoargila (1%) não foi suficiente para manter pelo menos os mesmos níveis de porosidade e absorção de água observados na amostra controle, resultando em aumentos desses valores.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, os compósitos atenderam às expectativas, demonstrando uma resposta evidente nas zonas plástica e elástica, sem apresentar rupturas frágeis, especialmente no teste de flexão. Isso reforça a ideia de que as adições de álcool furfurílico e nanoargila, quando combinadas, produziram os melhores resultados em termos de resistência à flexão, mantendo ao tempo boas propriedades de compressão. Em relação ao compósito que foi realizado o tratamento prévio da fibra, não foi considerado um resultado satisfatório, tendo em vista que a resistência a flexão, compressão e ductilidade do compósito foi bem prejudicado, provavelmente em

virtude da degradação ocorrida na fibra de sisal. Além disso, em relação à deformação máxima dos compósitos no teste de flexão, observou-se um desempenho superior na amostra NC1FA50, indicando que o tratamento foi eficaz na proteção e evitou a fragilidade das fibras e, conseqüentemente, aumentou a sua resistência a resistência à flexão. Isso também contribuiu para um resultado de módulo de elasticidade significativamente maior nesse compósito, com um valor bem superior ao da amostra controle. Quanto à tenacidade e a tenacidade à fratura, o compósito NC5FA50 obteve a melhor combinação dessas duas propriedades, tendo aumento satisfatório em ambas. Na tenacidade à fratura em específico, a adição de 50% de álcool furfurílico resultou no melhor desempenho, mostrando que o tratamento químico foi eficaz na proteção da fibra, contribuindo para o aumento à resistência a trincas do compósito.

Os novos compósitos em estudo, com destaque para o NC1FA50 e NC5FA50, podem ser considerados para diversas aplicações em setores de construção civil, tais como pisos de tráfego leve, peças de mobiliário urbano, painéis de revestimento, elementos de fachada sustentáveis, entre outros.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Além das conclusões que destacaram a eficácia da furfurilação das fibras e da adição de nanoargila no desenvolvimento de compósitos de fibrocimento, aqui estão algumas sugestões para investigações futuras:

1. Ensaio de durabilidade mediante ciclos de molhagem e secagem: Para avaliar de forma mais abrangente a resistência dos compósitos de fibrocimento a condições ambientais adversas, seria valioso conduzir ensaios de durabilidade que simulem ciclos de molhagem e secagem. Esses testes podem ajudar a determinar a capacidade dos materiais de resistir a mudanças repetidas de umidade e secagem, imitando condições climáticas variáveis. Esses ensaios já estão sendo realizados no grupo de pesquisa;

2. Avaliação de sustentabilidade: Considerando a crescente importância da sustentabilidade na construção civil, futuros trabalhos podem explorar o impacto ambiental dos compósitos de fibrocimento desenvolvidos. Isso pode envolver a análise do ciclo de vida dos materiais e a consideração de aspectos como a pegada de carbono;

3. Ensaio de inflamabilidade utilizando um cone calorímetro: Dada a importância da segurança contra incêndios em aplicações de construção, sugere-se a realização de ensaios de inflamabilidade em compósitos de fibrocimento utilizando um cone calorímetro. Esses testes podem fornecer informações cruciais sobre como esses materiais reagem em condições de incêndio, incluindo a taxa de liberação de calor, a produção de gases tóxicos e a formação de fumaça. É importante ressaltar que essas análises já estão sendo realizadas em colaboração com colegas pesquisadores da Universidade de Turim, consolidando a pesquisa interinstitucional e promovendo uma abordagem abrangente.

4. Ensaio de pozolanicidade: Tendo em vista algumas características apresentadas pela nanoargila estudada, seria interessante a confirmação da pozolanicidade da argila em questão, pois seu comportamento em alguns momentos foi de pozolana, mas em outros, apenas de material de inerte para preenchimento. Portanto, entende-se que é necessário a realização do mesmo para confirmação da atividade pozolânica.

5. Ensaio de pré-modificação da nanoargila: Essa análise da nanoargila seria interessante para avaliação de propriedades iniciais, características estruturais ou reatividade, com o intuito de estabelecer uma base para modificações subsequentes planejadas. É importante para compreender o comportamento da nanoargila e orientar de maneira eficaz os passos subsequentes, até mesmo para garantir a granulometria nanométrica.

6. Referência Bibliográficas

ACOSTA, A. P. et al. Juvenile and mature woods from pine subjected to in situ polymerization with furfuryl alcohol. **Wood Material Science and Engineering**, v. 17, n. 3, p. 151–156, 2022.

AHMAD, E. E. M.; LUYT, A. S.; DJOKOVIĆ, V. Thermal and dynamic mechanical properties of bio-based poly(furfuryl alcohol)/sisal whiskers nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 4, p. 1265–1276, 2013.

AHMAD, M. B. et al. Synthesis and Characterization of Silver / Clay / Starch Bionanocomposites by Green Method. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, 2010.

AKHAVAN, A.; CATCHMARK, J.; RAJABIPOUR, F. Ductility enhancement of autoclaved cellulose fiber reinforced cement boards manufactured using a laboratory method simulating the Hatschek process. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 251–259, 2017.

ALHARBI, Y. R. et al. Effect of using available metakaoline and nano materials on the behavior of reactive powder concrete. **Construction and Building Materials**, n. xxxx, 2020.

ALMEIDA, A. E. et al. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 4, p. 233–246, 2010.

ALSHAYA, N. et al. The Use of Plant-Based Natural Fibers in Reinforced Cement Composites. **International Journal of Architectural, Civil and Construction Sciences**, 2018.

ANAISSE, F. J. et al. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado β -FeOOH/bentonita. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2006–2010, 2009.

ARAMBURU, A. B. et al. Cement matrix reinforced with microfibrillated cellulose treated with furfuryl alcohol. **Cellulose**, 2023.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 115–128, 2015.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. Estudo termogravimétrico do efeito da temperatura e da atmosfera na absorção de dióxido de enxofre por calcário. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1244–1249, 2006.

BEKELE, A. E.; LEMU, H. G.; JIRU, M. G. Experimental study of physical, chemical and mechanical properties of enset and sisal fibers. **Polymer Testing**, v. 106, n. August 2021, 2022.

BENTUR, A.; AKERS, S. A. S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced cement composites cured in a normal environment. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 2, p. 99–109, 1989.

BENTZ, D. P. et al. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 43–56, 2017.

BODNAROVA, L; HOSKO, M; MARTINEC, P. Methods of testing the properties of fibre-cement composites Methods of testing the properties of fibre-cement composites. **Materials Science and Engineering**, p. 0–7, 2018.

BORGES, A.; NETO, O. M.; MENDONÇA, A. Análise química-mineralógica de cimentos Portland comerciais. **REUCP**, v. 15, n. August, p. 66–73, 2021.

BOZDOGAN, D.; KIBARER, G.; RZAYEV, Z. M. O. Functional Copolymer / Organo-MMT Nanoarchitectures . XV . Interlamellar Complex-Radical Alternating Copolymerization of α -Olefins (C 6-12) with Maleic Anhydride in the Presence of Reactive and Non-Reactive Organoclays. **International Review of Chemical Engineering**, v. 4, n. March, 2012.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

CHEN, X. et al. Total utilization of lignin and carbohydrates in Eucalyptus grandis: An integrated biorefinery strategy towards phenolics, levulinic acid, and furfural. **Biotechnology for Biofuels**, v. 13, n. 1, p. 1–10, 2020.

CHEUNG, J. et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1289–1309, 2011.

- CHOI, H.; CHOI, Y. C. Setting characteristics of natural cellulose fiber reinforced cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 271, 2021.
- CHONG, B. W. et al. Properties of concrete with eggshell powder: A review. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 120, n. December 2019, 2020.
- CLARAMUNT, J. et al. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 586–595, 2011.
- CLAUSER, N. M. et al. Techno-economic assessment pellet production in a pine sawdust. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, p. 1–16, 2018.
- COUTTS, R. S. P.; NI, Y. Autoclaved bamboo pulp fibre reinforced cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 17, n. 2, p. 99–106, 1995.
- CRNKOVIC, P. M. et al. O EFEITO DA GRANULOMETRIA NA DECREPITAÇÃO DURANTE A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE CALCÁRIOS E CARVÃO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 58–61, 2004.
- DAMINELI, B. L.; JOHN, V. M. Developing Low CO₂ concretes: Is clinker replacement sufficient? The need of cement use efficiency improvement. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 342–351, 2012.
- DE OLIVEIRA, A. I. et al. Use of Dregs as a Replacement for Hydrated Lime in Cement Coating Mortar. **Journal of Composites Science**, v. 7, n. 5, p. 181, maio 2023.
- DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Ceramica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.
- DELUCIS, R. DE A. et al. Green Stalk Fibers and their Application in Cement-Based Composites. In: INAMUDDIN, D.; ALTALHI, T.; ALROOQI, A. (Eds.). . **Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science Natural Materials Based Green Composites 1: Plant Fibers**. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier, 2023. p. 195–218.
- ELFALEH, I. et al. A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. **Results in**

Engineering, v. 19, n. June, p. 101–271, 2023.

FARZADNIA, N. et al. Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 48, p. 97–104, 2013.

FERREIRA, S. R. et al. Influência de ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre a aderência com matrizes de cimento Portland. **Revista Materia**, v. 17, n. 2, p. 1024–1034, 2012.

FERREIRA, S. R. et al. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 730–740, 2015.

FILHO, J. D. A. M.; SILVA, F. D. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement and Concrete Composites**, v. 40, p. 30–39, 2013.

FONSECA, C. G. et al. Structural and thermodynamic investigation of the hydration-dehydration process of Na⁺-Montmorillonite using DFT calculations. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 212–219, 2017.

FU, T. et al. Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials. **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications**, p. 455–482, 2017.

GABROVŠEK, R.; VUK, T.; KAUČIČ, V. Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. **Acta Chimica Slovenica**, v. 53, n. 2, p. 159–165, 2006.

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014.

HAKAMY, A.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M. Characteristics of nanoclay and calcined nanoclay-cement nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 78, p. 174–184, 2015.

HAMDAOUI, O. et al. Thermal and mechanical properties of hardened cement paste reinforced with *Posidonia-Oceanica* natural fibers. **Construction and Building Materials**, v. 269, p. 121–339, 2021.

HASAN, K. M. F.; HORVÁTH, P. G.; ALPÁR, T. Lignocellulosic Fiber Cement

Compatibility : A State of the Art Review. **Journal of Natural Fibers**, v. 19, n. 13, p. 5409–5434, 2022.

HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 36, n. 8, p. 597–608, 2005.

HISSEINE, O. A.; OMRAN, A. F.; TAGNIT-HAMOU, A. Influence of Cellulose Filaments on Cement Paste and Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 6, p. 04018109, 2018.

IROEGBU, A. O.; HLANGOTHI, S. P. Furfuryl Alcohol a Versatile, Eco-Sustainable Compound in Perspective. **Chemistry Africa**, v. 2, n. 2, p. 223–239, 2019.

IRSHIDAT, M. R.; AL-SALEH, M. H. Thermal performance and fire resistance of nanoclay modified cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 213–219, 2018.

J. CLARAMUNT, M. ARDANUY, F. P. AND H. V. Mechanical Performance of Cement Mortar Composites Reinforced with Cellulose Fibres. **Proceedings of the 9th International Conference on Composite Science and Technology**, p. 477, 2013.

JABER, H. A.; MAHDI, R. S.; HASSAN, A. K. Influence of eggshell powder on the Portland cement mortar properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 20, p. 391–396, 2020.

JIA, Y.; FIEDLER, B. Influence of Furfuryl Alcohol Fiber Pre-Treatment on the Moisture Absorption and Mechanical Properties of Flax Fiber Composites. **Fibers**, v. 6, p. 00–59, 2018.

JIANG, D. et al. Effect of modified wheat straw fiber on properties of fiber cement-based composites at high temperatures. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2039–2060, 2021.

JIAO, L. et al. Natural Cellulose Nanofibers As Sustainable Enhancers in Construction Cement. **Plos One**, v. 11, n. 12, p. 1–13, 2016.

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites.

Polymer, v. 37, n. 23, p. 5139–5149, 1996.

KALPOKAITĖ-DIČKUVIENĖ, R. et al. Structural observation of cement paste modified with hydrophobic organoclay. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121–931, 2021.

KIM, T. et al. Thermodynamics and reaction pathways of furfuryl alcohol oligomer formation. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 66–70, 2014.

KOLOUR, H. H.; ASHRAF, W.; LANDIS, E. N. Hydration and early age properties of cement pastes modified with cellulose nanofibrils. **Transportation Research Record**, v. 2675, n. 9, p. 38–46, 2021.

KRISHNA, N. K. et al. Enhancement of properties of concrete using natural fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 11, p. 23816–23823, 2018.

KUNCHARIYAKUN, K.; SINYOUNG, S.; KAJITVICHYANUKUL, P. Comparative microstructures and mechanical properties of mortar incorporating wood fiber waste from various curing conditions. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, n. October 2021, p. e00855, 2022.

KURTIS, K. E. Innovations in cement-based materials : Addressing sustainability in structural and infrastructure applications. **MRS Bulletin**, v. 40, n. December, 2015.

LEE, J. T. et al. Thermal decomposition of limestone in a large scale thermogravimetric analyzer. **Thermochimica Acta**, v. 213, n. C, p. 223–240, 1993.

LEESE, R.; CASEY, D. Embodied CO₂ e of UK cement , additions and cementitious material. **MPA Cement**, v. 226, p. 4–9, 2012.

LIMA, P. R.; FILHO, R. D. T.; LIMA, J. M. F. Mecanismo de fissuração sob tração direta de compósitos cimentícios reforçados com fibras curtas de sisal. **Engevista**, v. 15, n. 1, p. 95–103, 2013.

LIMA, P. R. L. et al. Effect of Surface Biopolymeric Treatment on Sisal Fiber Properties and Fiber-Cement Bond. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 12, n. 2, p. 59–71, 2017.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p.

1244–1256, 2011.

LUKMANOVA, L. V.; MUKHAMETRAKHIMOV, R. K.; GILMANSHIN, I. R. Investigation of mechanical properties of fiber-cement board reinforced with cellulosic fibers. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 570, p. 012–113, 2019.

MARTINS, M. G. et al. Synthesis and characterization of montmorillonite clay intercalated with molecular magnetic compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 228, n. April, p. 99–104, 2015.

MOHAN, T. P.; KANNY, K. Water barrier properties of nanoclay filled sisal fibre reinforced epoxy composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 4, p. 385–393, 2011.

MOON, G. D. et al. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 129–136, 2017.

MORAN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.

MORTON, J. H.; COOKE, T.; AKERS, S. A. S. Performance of slash pine fibers in fiber cement products. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 165–170, 2010.

MOTAUNG, T. E. et al. Agave and sisal fibre-reinforced polyfurfuryl alcohol composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 30, n. 10, p. 1323–1343, 2017.

MOTAUNG, T. E.; MNGOMEZULU, M. E.; HATO, M. J. Effects of alkali treatment on the poly (furfuryl) alcohol – flax fibre composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 1–13, 2016.

MUNARO, M. R.; TAVARES, S. F.; BRAGANÇA, L. Towards circular and more sustainable buildings: A systematic literature review on the circular economy in the built environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, p. 121–134, 2020.

MYLSAMY, B. et al. Impact of nanoclay on mechanical and structural properties of treated *Coccinia indica* fibre reinforced epoxy composites. **Journal of**

Materials Research and Technology, v. 8, n. 6, p. 6021–6028, 2019.

NAVEEN, J. et al. Mechanical and physical properties of sisal and hybrid sisal fiber-reinforced polymer composites. **Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites**, p. 427–440, 2018.

NEGM, N. A. et al. Production of biodiesel production from castor oil using modified montmorillonite clay Biodiesel production from one-step heterogeneous catalyzed process of Castor oil and Jatropha oil using novel sulphonated phenyl silane montmorillonite catalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 234, n. January, p. 157–163, 2017.

NEVILLE, A. . **Propriedades do Concreto**. 5ª ed. Porto Alegre, RS: [s.n.].

NG, P. L.; CHEN, J. J.; KWAN, A. K. H. Adiabatic Temperature Rise of Concrete with Limestone Fines Added as a Filler. **Procedia Engineering**, v. 172, p. 768–775, 2017.

NIU, X. et al. Properties of cement-based materials incorporating nano-clay and calcined nano-clay : A review. v. 284, 2021.

ÖNAL, M.; SARIKAYA, Y. Thermal behavior of a bentonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 167–172, 2007.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, p. 96–108, 2016.

ONUAGULUCHI, O.; PANESAR, D. K.; SAIN, M. Properties of nanofibre reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 63, p. 119–124, 2014.

PEREIRA, M. V. et al. On the Strengthening of Cement Mortar by Natural Fibers. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 177–183, 2015.

PEREIRA, P. H. F. et al. Effect of chemical treatment of pineapple crown fiber in the production, chemical composition, crystalline structure, thermal stability and thermal degradation kinetic properties of cellulosic materials. **Carbohydrate Research**, v. 499, p. 108227, jan. 2021.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent

developments in natural fibre composites and their mechanical performance.

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 83, p. 98–112, 2016.

PRANGER, L. A.; NUNNERY, G. A.; TANNENBAUM, R. Mechanism of the nanoparticle-catalyzed polymerization of furfuryl alcohol and the thermal and mechanical properties of the resulting nanocomposites. **Composites Part B**, v. 43, n. 3, p. 1139–1146, 2012.

RAFIEE, R.; SHAHZADI, R. Mechanical Properties of Nanoclay and Nanoclay Reinforced Polymers: A Review. **Polymer Composites**, v. 40, n. 2, p. 431–445, 2019.

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

SABA, N.; JAWAID, M.; ASIM, M. Recent Advances in Nanoclay/Natural Fibers Hybrid Composites. **Engineering Materials**, p. 1–28, 2016.

SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001.

SANTANA, H. A. et al. Vegetable fibers behavior in geopolymers and alkali-activated cement based matrices : A review. **Journal of Building Engineering**, v. 44, n. April, p. 103291, 2021.

SAPIAI, N. et al. Mechanical properties of nanoclay-filled kenaf and hybrid glass/kenaf fiber composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, n. xxxx, p. 1787–1791, 2020.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 3, p. 311–319, 2003.

SAW, S.; SARKHEL, G.; ARUP, C. Surface modification of coir fibre involving oxidation of lignins followed by reaction with furfuryl alcohol: Characterization and stability. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 8, p. 3763–3769, 2011.

SILVA, D. W. et al. Influence of thermal treatment of eucalyptus fibers on the physical-mechanical properties of extruded fiber-cement composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. S348–S352, 2020a.

SILVA, E. J. DA et al. A new treatment for coconut fibers to improve the properties of cement-based composites – Combined effect of natural latex/pozzolanic materials. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 12, p. 44–51, 2017.

SILVA, L. A. et al. XRD investigation of cement pastes incorporating concrete floor polishing waste. **Ceramica**, v. 66, n. 380, p. 373–378, 2020b.

SOCIEDADE AMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **ASTM C187**: Standard Test Method for Amount of Water Required for Normal Consistency of Hydraulic Cement Paste. United States, 2016.

SOCIEDADE AMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **ASTM C191**: Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle. United States, 2021.

SOCIEDADE AMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **ASTM C230/230M**: Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement. United States, 2020.

SOCIEDADE AMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **ASTM C33/33M**: Standard Specification for Concrete Aggregates. United States, 2018.

SOCIEDADE AMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **ASTM C348**: Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars. United States, 2021.

SOCIEDADE AMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **ASTM C948**: Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete. United States, 2023.

SOCIEDADE AMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. **ASTM C305**: Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency. United States, 2014.

SOUZA, F.; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante.

Cerâmica, v. 59, p. 331–337, 2013.

SUPRI, A. G.; SALMAH, H.; HAZWAN, K. Low Density Polyethylene-Nanoclay Composites: The Effect of Poly(acrylic acid) on Mechanical Properties, XRD, Morphology Properties and Water Absorption. **Malaysian Polymer Journal**, v. 3, n. 2, 2008.

TAWFIK, A.; ABD-EL-RAZIK, R. A. Design, fabrication, and characterization of distinguished lightweight and sustainable building materials. **Journal of Building Engineering**, v. 46, n. October 2021, p. 103–712, 2022.

TEIXEIRA, J. N. et al. Lignocellulosic Materials for Fiber Cement Production. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, p. 2193–2200, 2020.

TEKLU, T. Characterization of Physico-chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Ethiopian Sisal Fibers. **Journal of Natural Fibers**, p. 1–12, 2021.

TOLEDO FILHO, R. D. et al. Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 6, p. 2409–2420, 2009.

TONOLI, G. H. D. et al. Performance and durability of cement based composites reinforced with refined sisal pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, n. 2, p. 149–156, 2007.

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

UR-REHMAN, S. et al. Xylitol : A Review on Bioproduction, Application, Health Benefits, and Related Safety Issues. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 8398, n. December 2017, p. 1549–7852, 2015.

WEI, J.; MEYER, C. Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 511–523, 2014a.

WEI, J.; MEYER, C. Sisal fiber-reinforced cement composite with Portland cement substitution by a combination of metakaolin and nanoclay. **Journal of**

Materials Science, v. 49, n. 21, p. 7604–7619, 2014b.

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

ZHANG, L. et al. Flexural Properties of Renewable Coir Fiber Reinforced Magnesium Phosphate Cement, Considering Fiber Length. **Materials**, v. 13, n. 17, p. 3692, ago. 2020.

Anexos

ANEXO A

CP V-ARI	Especificações ABNT	
ENSAIOS FÍSICOS		
Blaine (cm ² /g)	≥3000	NBR NM 76
Tempo de início de pega (h:min)	≥1	NBR NM 65
Tempo de fim de pega (h:min)	≤10	NBR NM 65
Finura na peneira # 200 (%)	≤6,0	NBR 11579
Finura na peneira # 325 (%)	–	NBR 9202
Expansibilidade a quente (mm)	≤5,0	NBR 11582
Consistência normal (%)	–	NBR NM 43
Resistência à compressão 1 dia (MPa)	≥14,0	NBR 7215
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	≥24,0	NBR 7215

Resistência à compressão 7 dias (MPa)	$\geq 34,0$	NBR 7215
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	–	NBR 7215
ENSAIOS QUÍMICOS		
Perda ao fogo (%)	$\leq 4,5$	NBR 5743
Resíduo insolúvel (%)	$\leq 1,0$	NBR 5744
Trióxido de enxofre – SO ₃ (%)	$\leq 3,5$	NBR 5745
Óxido de cálcio livre – CaO Livre (%)	–	NBR 7227
Óxido de magnésio – MgO (%)	$\leq 6,5$	NBR 9203
Óxido de alumínio – Al ₂ O ₃ (%)	–	NBR 9203
Óxido de silício – SiO ₂ (%)	–	NBR 9203
Óxido de ferro – Fe ₂ O ₃ (%)	–	NBR 9203
Óxido de cálcio – CaO (%)	–	NBR 9203
Equivalente alcalino (%)	–	–