

NANOFIBRILAS CELULÓSICAS OBTIDAS POR DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA PARA REFORÇO EM FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS

Isabela Rodrigues de Campos Oliveira¹; Thaís Ferreira da Silva¹; Matheus Felipe Silva¹;
Rafael Farinassi Mendes¹; Danilo Wisky Silva¹; Lourival Marin Mendes¹; Alessandra de
Souza Fonseca¹; Gustavo Henrique Denzin Tonoli¹.

1 - Department of Forest Science, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-000 Lavras, MG, Brazil.

Resumo: A extrusão pode ser uma alternativa ao principal processo utilizado nas indústrias de fibrocimento em todo o mundo (processo Hatschek) por permitir entre muitas vantagens a produção de compósitos cimentícios com geometrias diferenciadas e requerendo baixo investimento inicial para produção industrial. Esse trabalho teve como objetivo, a obtenção de nanofibrilas celulósicas de polpa de eucalipto e sua aplicação na engenharia de compósitos de fibrocimento sem amianto produzido pelo processo de extrusão. As nanofibrilas foram produzidas em desfibrilador mecânico e caracterizadas quanto a sua morfologia. Os compósitos extrudados foram produzidos com 0,5 e 1,0% (em massa) de nanofibrilas e comparados com compósitos sem nanofibrilas. Os compósitos foram testados quanto as suas propriedades mecânicas (flexão) e físicas (absorção de água e porosidade aparente) e pelos resultados obtidos não foram observadas diferenças significativas para modulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) e deformação específica total. O conteúdo de 1% de nanofibrilas foi efetivo para aumentar a rigidez (MOE) dos compósitos, apesar de aumentar também sua absorção de água. O presente trabalho gerou informações importantes sobre as propriedades das nanofibrilas celulósicas obtidas por desfibrilação mecânica para o desenvolvimento de novos materiais e de engenharia de produtos à base de cimento obtidos por extrusão.

Palavras-chave: nanofibras celulósicas, fibrocimento extrudado, desempenho mecânico, fibras vegetais.

Abstract: This work aimed to obtain cellulosic nanofibers from eucalyptus pulp and apply them for engineering of non-asbestos fiber-cement composites by the extrusion method. Extrusion may be an alternative process for the commonly used Hatschek process, leading to some advantages such as different geometries and low cost of initial investment. Cellulose nanofibers were produced by mechanical defibrillation and characterized about their morphology. Composites were produced with the reinforcement of 0.5 and 1.0% (by mass) of nanofibers, and compared to unreinforced composites. Composites were bending tested and no significant differences were observed regarding modulus of rupture (MOR), limit of proportionality (LOP) and total specific deformation. The content of 1% of nanofibers led to an effective increase of modulus of elasticity (MOE), but increased the water absorption of the composites. The present work presents important information about the properties of cellulose nanofibers for development of new materials and engineering of cement-based composites using the extrusion process.

Keywords: cellulose nanofibers, extruded fiber-cement, mechanical performance, vegetable fibers.

1. Introdução

Nos materiais em nano escala, há uma relação atípica entre área superficial e volume total que estes materiais possuem, já que são constituídos por partículas de pequenas dimensões (pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm). Quanto menor for a partícula, maior será a predominância da superfície perante o volume, ou seja, tem-se geralmente mais átomos na superfície do que no interior do material (QUA e HORNSBY, 2011), o que proporcionará propriedades diferenciadas ainda não completamente compreendidas e estudadas pela ciência. Considerando essas propriedades diferenciadas dos materiais em nano escala, existe um interesse crescente nos possíveis usos das nanofibrilas celulósicas por serem provenientes de um biopolímero abundante na natureza, a celulose, e por seu uso como reforços em compósitos diversos.

No caso específico das matrizes cimentícias, a inclusão de fibras como reforço tem sido estudada, nas últimas décadas, para melhoria na capacidade de absorção de energia de fratura do compósito, que, sem o reforço das fibras, falharia de maneira brusca, após iniciada a fissuração. O cimento-amianto foi o primeiro material de construção fibro-reforçado produzido em escala industrial, que devido ao seu baixo custo e ao seu ótimo comportamento mecânico, tem sido um dos materiais de construção mais utilizados. As fibras vegetais tem sido utilizadas em substituição ao amianto (devido a possibilidade de seu banimento) como reforço de matrizes frágeis à base de cimento têm despertado grande interesse nos países em desenvolvimento pelo seu baixo custo, disponibilidade, economia de energia, por serem de fonte renovável, não tóxicas e também no que se refere às questões ambientais (MACVICAR et al., 1999). O emprego dos compósitos em placas, telhas de cobertura e componentes pré-fabricados, pode representar significativa contribuição para o crescimento da infraestrutura em países em desenvolvimento. Também nos países desenvolvidos, o uso de fibrocimentos que utilizam polpa celulósica tem sido consagrado, graças a constantes aperfeiçoamentos das matérias-primas, processos produtivos com consumo racionalizado de energia e custos de investimento cada vez menores (Coutts, 2005). Atualmente, os compósitos de fibrocimento com fibras celulósicas podem ser encontrados em produtos como telhas, painéis de vedação (paredes) e outros materiais de construção não estruturais, principalmente produtos em placas delgadas.

O processo Hatschek tem sido o principal processo de fabricação dos produtos de fibrocimento, embora a um alto custo de investimento para a implementação da linha de produção. A extrusão tem demonstrado grandes vantagens para a produção de compósitos de fibrocimento em comparação com o processo Hatschek, devido a: utilização de máquinas mais simples para produção continuada; produção livre de resíduos líquidos e sólidos; possibilidade de melhor alinhamento das fibras, o que o torna vantajoso para certos produtos; além da utilização de baixa relação água/cimento o que promove uma maior compactação do compósito gerado, que por sua vez se traduz como um produto mais resistente e durável para situações de fadiga gerada em processo de envelhecimento natural. Apesar destas vantagens, ainda são necessárias pesquisas para elucidar os aspectos fundamentais sobre as variáveis do processo de extrusão, sobre as matérias-primas empregadas, sobre a possibilidade de melhorar a dispersão do material de reforço quando usando nanofibras celulósicas e sobre a durabilidade dos produtos extrudados obtidos. Resultados preliminares tem demonstrado que a extrusão é uma técnica importante para o desenvolvimento de compósitos de fibrocimento (Teixeira et al. 2012). O fato de se utilizar a extrusão como processo de fabricação do fibrocimento, o processo permite baixas relações de água/cimento, em torno de 0,15 a 0,20, o

que diminuirá a concentração de água e produtos alcalinos de hidratação do cimento ao redor das nanofibras, promovendo uma maior compactação do compósito gerado, que por sua vez pode gerar um produto mais resistente para situações de fadiga verificada no processo de envelhecimento do compósito.

Ainda faltam informações para o entendimento de alguns aspectos ainda pouco esclarecidos, como por exemplo, a evolução do comportamento mecânico dos compósitos ao longo tempo, e a relação entre o tipo de reforço e a durabilidade dos compósitos. Acredita-se que as nanofibrilas de celulose sejam mais efetivas para reforço do que suas equivalentes em micro/macro escala, devido à interações entre os elementos de nanodimensões que formam uma rede percolada conectada por ligações de hidrogênio, desde que exista a boa dispersão de nanofibras na matriz (Anglés e Dufresne, 2001; Nakagaito et al., 2009). Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da adição de diferentes porcentagens de nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus sp.* nas propriedades físicas e mecânicas de fibrocimentos produzidos pelo processo de extrusão.

2. Material e métodos

Obtenção e caracterização das nanofibrilas celulósicas

Nanofibrilas foram obtidas através de um desfibrilador mecânico conforme mencionado por Guimarães Jr. (2015a; 2015b), utilizando-se o equipamento Super Masscolloider Massuko Sangyo modelo MKCA6-2. Esse equipamento é utilizado no refino em nanoescala de matérias-primas para diversas aplicações, tais como, indústria alimentícia, química, medicina, cosmética, combustível e meio ambiente. Soluções contendo 1% (m/v) de polpa celulósica, saturadas em água durante 48 h, sendo posteriormente agitadas a 2000 rpm por 1 h foram processadas em desfibrilador mecânico com velocidade de 1500 rpm, com distância de 0,1 mm entre a pedra rotativa e a fixa, ambas com ranhuras e de carbeto de silício. A suspensão com aspecto gelatinoso foi obtida depois de 35 passagens pelo desfibrilador. O excesso de água foi removido por filtração. As etapas para obtenção das nanofibrilas são ilustradas na Figura 1.

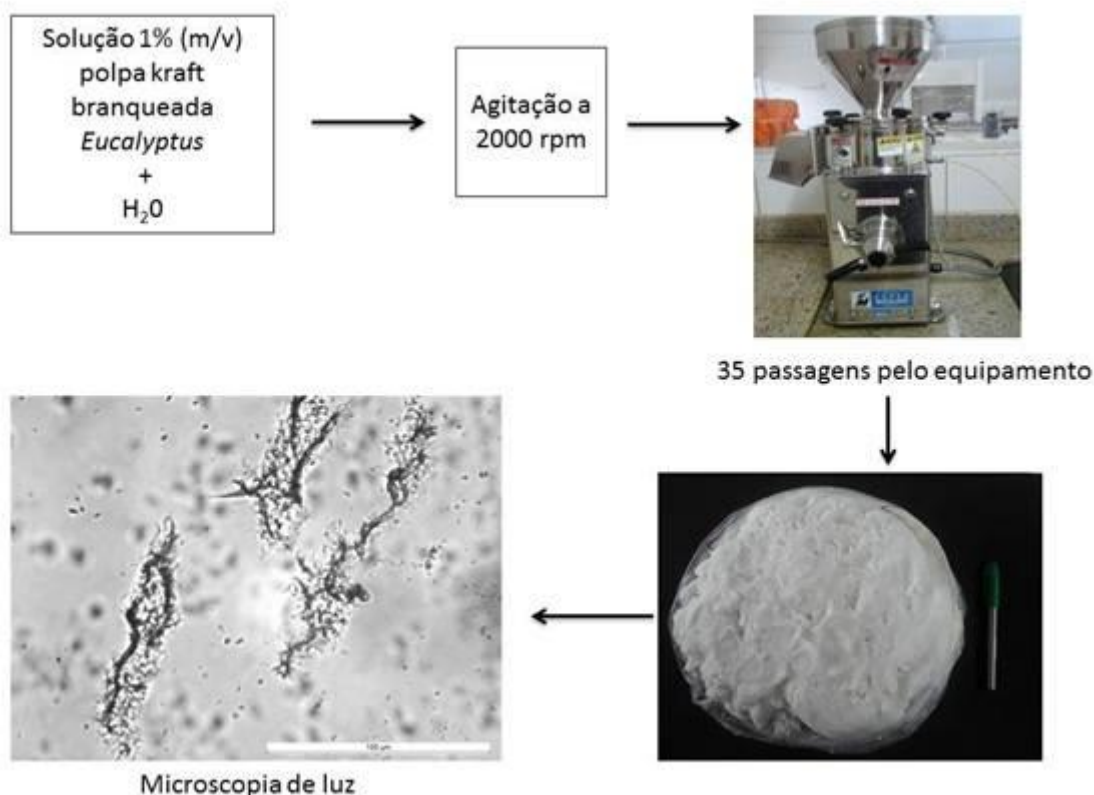


Figura 1. Etapas da produção de nanofibrilas no desfibrilador Supermasscolloider e posterior caracterização

Caracterização das nanofibrilas

Microscopia de luz e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As nanofibrilas foram visualizadas em um microscópio de luz Olympus BX51 (Japan) e em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) FEI Tecnai 12 operado a 120 kV. Para a visualização no MET, as amostras foram preparadas com uma suspensão diluída de nanofibrilas, adicionando acetato de uranila como agente contrastante. Gotas da suspensão de nanofibrilas foram depositadas em grades de cobre de 400 mesh recobertos com filme formvar/carbono, e secos para visualização no MET. O diâmetro médio das nanofibrilas foi determinado por análises das imagens de MET no software ImageJ (ImageJ 1.48v, National Institutes of Health, USA). Um mínimo de 500 medições foram utilizadas.

Produção dos compósitos

A composição (% em massa) de cada matéria-prima utilizada nas misturas para produção dos compósitos foi de aproximadamente: 0 a 1% de nanofibrilas; 60 a 80% de cimento Portland (CPV-ARI); 10 a 20% de calcário; relação água/cimento em torno de 0,3; e 0,1 a 0,5% de aditivos auxiliares de processo (modificadores reológicos e surfactante). Uma argamassadeira com três velocidades de agitação foi utilizada para a mistura dos constituintes do compósito.

Os compósitos foram obtidos em uma extrusora a vácuo de laboratório Verdés mod. 051. Placas de fibrocimento medindo aproximadamente 30 mm x 200 mm foram preparadas pela extrusora em laboratório, a espessura do corpo-de-prova foi de aproximadamente 15 mm.

Após a moldagem, as placas foram armazenadas em saco plástico selado para cura em temperatura ambiente por dois dias. Em seguida as placas foram submetidas a cura térmica (em torno de 60°C) em ambiente com alta umidade relativa (>90% UR) para acelerar e/ou otimizar o processo de cura (total de sete dias). Em torno de 10 corpos-de-prova foram preparados para cada série / tratamento. Na Figura 2 estão representadas as etapas da produção dos compósitos.



Figura 2. Etapas de produção dos compósitos extrudados

Caracterização dos compósitos

Propriedades mecânicas dos compósitos

Os testes de flexão foram executados em uma máquina de testes universal TIME-SHIJIN modelo WDW-20E, equipada com célula de carga de 1 kN. Uma configuração com três cutelos (vão inferior igual a 150 mm) foi empregada na determinação dos valores médios de limite de proporcionalidade (LOP), módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE), e deformação específica total dos compósitos. Estas configurações seguem os procedimentos sugeridos em RILEM (1984) e descrito em detalhes em trabalhos anteriores (Tonoli et al. 2010, Tonoli et al. 2011). Foram avaliados em torno de cinco corpos-de-prova para cada série / tratamento. Estes testes foram realizados aos sete dias de cura térmica.

Caracterização microestrutural

Os valores médios de absorção de água (AA) dos compósitos foram obtidos seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (1981). Foram avaliados em torno de cinco corpos-de-prova para cada série/tratamento.

3. Resultados e discussão:

Características das nanofibrilas obtidas

Na Figura 3 observam-se imagens (100 μm) de microscopia de luz das nanofibrilas obtidas com o mesmo número de passagens no desfibrilador, o que demonstra que na mesma amostra possui diferentes graus de desfibrilação. Observa-se que ainda existem fibras que não foram totalmente desfibriladas (Figura 3a), mas que grande parte já fica difícil de ser visualizada com microscopia de luz (Figura 3b) depois de 35 passagens no desfibrilador. Já na Figura 4 estão apresentadas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das micro/nanofibrilas de eucalipto obtidas pela desfibrilação mecânica. Observa-se que a grande maioria dos filamentos obtidos tem diâmetros inferiores a 100 nm. Medições dos diâmetros das nanofibrilas mostraram que em torno de 55% dos elementos fibrosos apresenta diâmetro inferior a 40 nm, e o diâmetro médio observado é de 50 ± 41 nm.

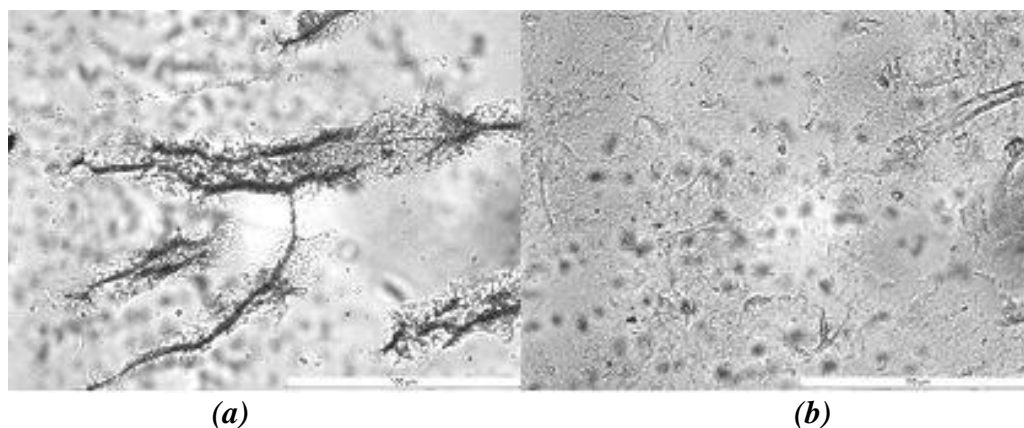


Figura 3. Imagens de microscopia de luz da suspensão de nanofibrilas obtidas: (a) fibras ainda não totalmente desfibriladas; e (b) fibras quase que totalmente desfibriladas, gerando nanofibrilas dificilmente observadas com microscopia de luz.

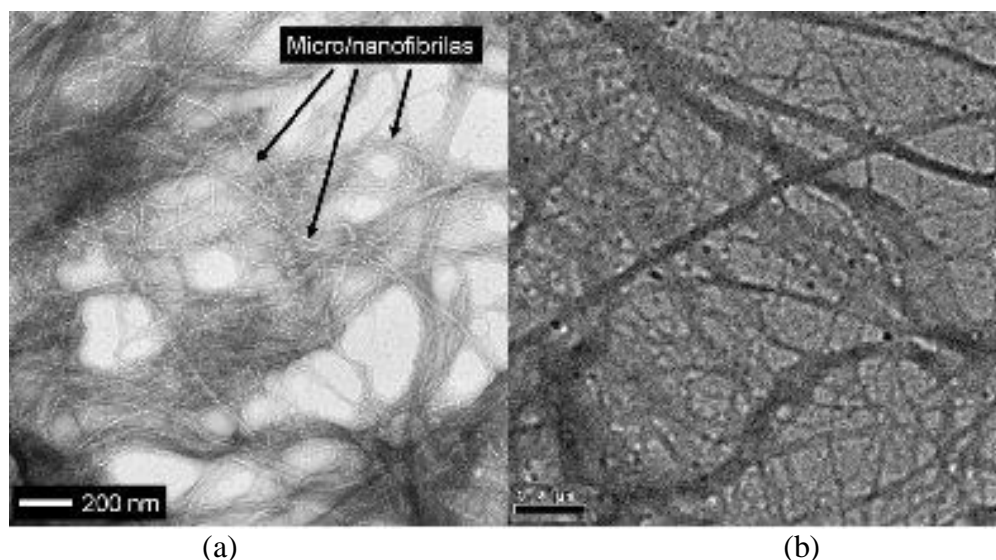


Figura 4. (a,b) Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanofibrilas obtidas.

Extrudabilidade

Diversos fatores influenciam na extrusão dos compósitos, entre eles, os mais críticos observados no presente trabalho foram a quantidade de água e de aditivos químicos (surfactante e modificadores reológicos). Assim, foi necessário diminuir a quantidade de água das nanofibrilas até aproximadamente 10% de massa seca antes de incorporá-la na massa de cimento e manter a relação água/cimento entre 0,2 e 0,3 obtendo massa homogênea e com propriedades reológicas adequadas para a extrudabilidade, como ilustra a Figura 5.



Figura 5. Aspecto da massa com nanofibrilas após mistura e características de uma extrusão bem sucedida

A Figura 6 mostra uma extrusão sem os aditivos químicos (surfactante e modificador reológico), onde foi avaliado se as nanofibrilas poderiam substituir esses aditivos. Observou-

se que sem os aditivos a massa não atinge as características reológicas necessárias para o sucesso na extrusão, o que não permitiu que a massa fosse empurrada pela boquilha da extrusora.

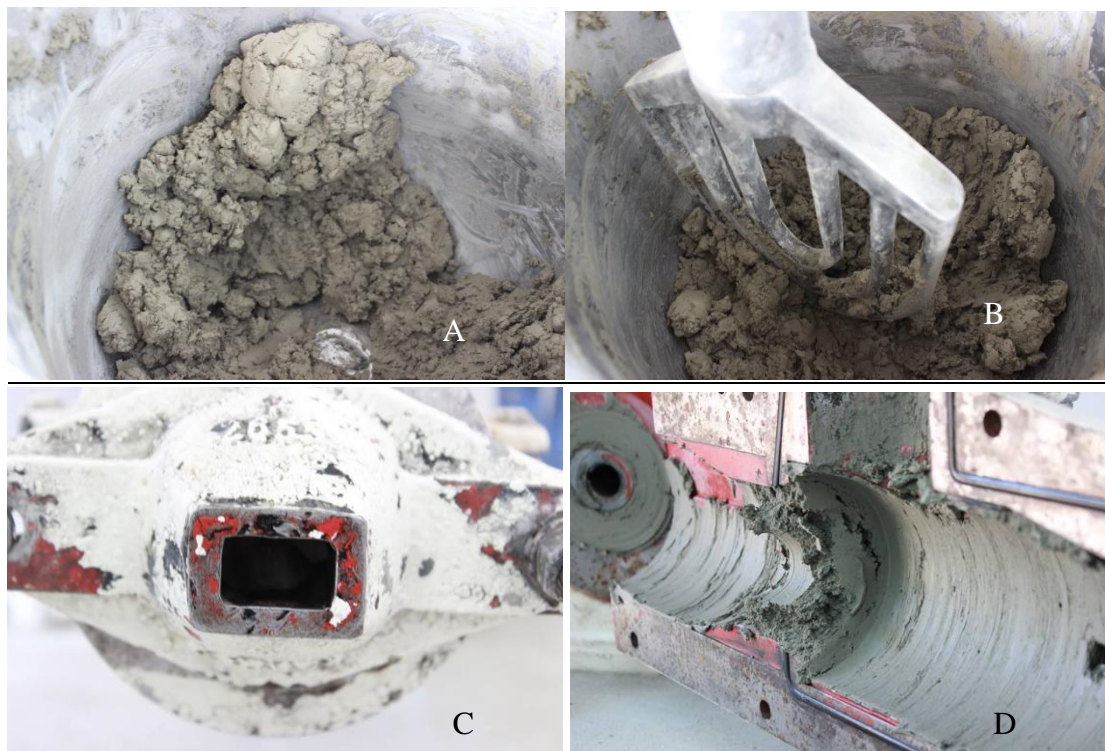


Figura 6. Massa sem aditivo surfactante e modificador reológico, gerando uma mistura inadequada para a extrusão. Observa-se que a massa não passou pela boquilha (imagem C).

Propriedades mecânicas e físicas dos compósitos

A Tabela 1 mostra o desempenho mecânico e físico dos compósitos reforçados com nanofibrilas de celulose. Não foram observadas diferenças significativas para MOR, LOP e deformação específica total entre os compósitos com reforço de 0,5 e 1,0% de nanofibras e aqueles sem reforço após sete dias de cura. Provavelmente a quantidade de nanofibrilas não foi suficiente para propiciar um reforço adequado para a matriz cimentícia. Pode também ter ocorrido uma má distribuição das mesmas dentro na matriz, sendo que as nanofibras podem ter ficado aglomeradas ou não desfibrilaram adequadamente durante a mistura. Esses fatores podem atuar isoladamente ou em conjunto. Adicionalmente, o fato de as nanofibrilas terem grande área superficial, pode ter aumentado a sua interação com a matriz de cimento, diminuindo a capacidade de escorregamento durante a flexão que gera a absorção de energia pelo compósito. Entretanto, o MOE dos compósitos com 1% de nanofibrilas aumentou significativamente, demonstrando que as nanofibrilas são efetivas para o aumento da rigidez dos corpos-de-prova. Também o fato de estarem em nanoescala e com grande área superficial, pode ter acelerado a mineralização das nanofibrilas, devido a alta alcalinidade do cimento (Tonoli et al., 2010).

Compósitos reforçados com 1% de nanofibrilas apresentaram maior absorção de água em relação aos demais. Essa característica pode ser um aspecto negativo que é consequência da hidrofiliabilidade das nanofibrilas celulósicas ou de defeitos na microestrutura dos compósitos gerados pelas nanofibrilas.

Tabela 1. Efeito do uso de nanofibrilas como reforço no desempenho mecânico e físico dos compósitos.

Conteúdo de nanofibrilas	MOR ¹ (MPa)	LOP ¹ (MPa)	MOE ¹ (GPa)	Deformação específica total (mm/mm)	AA ² (%)
0.0%	8,8±1,0 a	7,2±1,8 a	13,7±1,3 b	0.0021±0.0002 a	6,7±0,7 b
0,5%	8,6±0,6a	7,3±0,3 a	13,0±1,3 b	0.0023±0.0003 a	6,0±0,9 b
1,0%	9,2±0,6 a	8,7±0,6 a	17,5±3,5 a	0.0020±0.0002 a	12,0±0,6 a

Letras iguais não apresentam diferença estatística à 95% de probabilidade pelo Teste de Tukey. MOE=Módulo de Elasticidade; MOR=Módulo de ruptura ou resistência à Flexão; LOP=Limite de proporcionalidade; AA=Absorção de água. ¹ Valores médios de 5 repetições. ² Valores médios de 7 repetições. Valores entre parêntesis expressam o desvio padrão.

4. Conclusão

A adição de nanofibrilas na mistura de fibrocimentos não resultou em diferença significativa para MOR, LOP e deformação específica total dos compósitos. Este comportamento pode ter ocorrido devido a diversos fatores entre eles: quantidade insuficiente de reforço, má distribuição ou aglomeração das nanofibrilas ou aceleração da mineralização das nanofibrilas devido a alta reatividade decorrente de sua alta área superficial. Compósitos reforçados com 1% de nanofibrilas apresentaram maior MOE em relação aos demais tratamentos, o que demonstra que as nanofibrilas são efetivas para o aumento da rigidez dos corpos-de-prova. O aumento da absorção de água nos compósitos com 1% de nanofibrilas pode ser um aspecto negativo, podendo ser consequência da hidrofiliabilidade das nanofibrilas celulósicas ou de defeitos na microestrutura dos compósitos gerados pelas nanofibrilas. Portanto, a obtenção de nanofibrilas celulósicas por desfibrilação mecânica e o processo de extrusão são estratégias com potencial e que devem ser melhor avaliadas/exploradas para o desenvolvimento e engenharia de novos produtos de fibrocimento.

5. Agradecimentos:

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

Referências Bibliográficas:

ANGLÈS MN, DUFRESNE A. Plasticized starch/tunicin whisker nanocomposites. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, v.34, p.2921-2931, 2001.

COUTTS RSP. A review of Australian research into natural fibre cement composites. *Cement & Concrete Composites* 27 (2005) p.518-526.

GUIMARÃES JR. M.; BOTARO, VR.; NOVACK, K. M.; FLAUZINO NETO, W. P.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.15, p.6751-6768, 2015a.

GUIMARÃES JR. M, BOTARO VR, NOVACK KM, TEIXEIRA FG, TONOLI GHD. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. *Industrial Crops and Products*. 2015b; 70:72–83.

MACVICAR R, MATUANA LM, BALATINECZ JJ. Aging mechanism in cellulose fiber reinforced cement composites. *Cem Concr Comp* 1999; 21:189–96.

NAKAGAITO A, IWAMOTO S, YANO H. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Appl Phys A* 80:93–97. 2005.

QUA, E.H.; HORNSBY, P.R. Preparation and characterization of nanocellulose reinforced polyamide-6. *Plastics, Rubber and Composites*, v.40, n° 6/7, p.300-306, 2011.

TEIXEIRA R.S. ; TONOLI, G. H. D. ; SANTOS, S. F. ; FIORELLI, J. ; SAVASTANO JUNIOR, Holmer ; LAHR, F. A. R. . Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibres. *Key Engineering Materials*, v. 517, p. 450-457, 2012.

TONOLI, G. H. D. Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento. 2009. 148p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

TONOLI, G. H. D. ; SANTOS, S. F. ; SAVASTANO JUNIOR, Holmer ; DELVASTO, S. ; GUTIERREZ, R. M. ; MURPHY, M. M. L. . Effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious roofing tiles reinforced with fique fibre. *Cement & Concrete Composites*, v. 33, p. 225-232, 2011.