



IANCA OLIVEIRA BORGES

**CHEMICAL MODIFICATION OF PINUS KRAFT PULP WITH
ALUMINUM SULFATE FOR FIBER-CEMENT**

**LAVRAS - MG
2023**

IANCA OLIVEIRA BORGES

**CHEMICAL MODIFICATION OF PINUS KRAFT PULP WITH ALUMINUM
SULFATE FOR FIBER-CEMENT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de PósGraduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Bioprodutos e Bioprocessos, para a obtenção do título de Mestra.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

Prof. Dr. Holmer Savastano Junior
Coorientador

Prof. Dr. Vinnicius Dordenoni Pizzol
Coorientador

Prof. Dr. Saulo Rocha Ferreira
Coorientador

**LAVRAS - MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Borges, Ianca Oliveira.

Chemical modification of pinus Kraft pulp with aluminum sulfate for fiber-cement / Ianca Oliveira Borges. - 2023.

58 p.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador(a): Holmer Savastano Junior, Vinnicius

Dordenoni Pizzol, Saulo Rocha Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Sulfato de alumínio. 2. Polpa Kraft. 3. Fibrocimento. I. Denzin Tonoli, Gustavo Henrique. II. Junior, Holmer Savastano. III. Pizzol, Vinnicius Dordenoni. IV. Ferreira, Saulo Rocha. V. Título.

IANCA OLIVEIRA BORGES

**CHEMICAL MODIFICATION OF PINUS KRAFT PULP WITH ALUMINUM
SULFATE FOR FIBER-CEMENT**

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE DE PINUS KRAFT COM SULFATO DE
ALUMÍNIO PARA FIBROCIMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de PósGraduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Bioprodutos e Bioprocessos, para a obtenção do título de Mestra.

APROVADA em 17 de janeiro de 2023.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli - Universidade Federal de Lavras (UFLA)
Profa. Dra. Jenaina Ribeiro Soares - Universidade Federal de Lavras (UFLA)
Profa. Dra. Lina Bufalino - Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA)

**LAVRAS - MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Aos colegas e técnicos (Marina Oliveira, Anielly Pacheco, Danillo Wisky, Henrique Andrade, Lorrán de Sousa Arantes e Aline Norberto Ferreira), ao Laboratório de Nanotecnologia (NENF), Laboratório de Compósitos Lignocelulósicos, a Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM) do Departamento de Ciências Florestais, Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras, e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos, que colaboraram diretamente ou indiretamente na execução deste trabalho.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de PósGraduação em Engenharia de Biomateriais (BIOMAT), pela oportunidade concedida para realização do mestrado.

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

Aos professores Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli (UFLA) e Dr. Vinnicius Dordenoni Pizzol (UNIBH) pela orientação, paciência, incentivo, amizade, dedicação e seus ensinamentos que foram de grande relevância para a realização deste trabalho e meu crescimento profissional.

À Empresa Klabin pelo apoio técnico durante o desenvolvimento desta pesquisa. E aos colegas do Laboratório de Construções & Ambiente (C&A) da FZEA/USP, campus de Pirassununga, pelo apoio físico e acolhimento.

Ao meu companheiro Marlon de Andrade Pinto pelas risadas, sonhos, apoio e pelos momentos partilhados durante o período dedicado à pesquisa.

Aos meus pais Valdinéria Oliveira Borges e Ronan Borges, minha irmã Lara Oliveira Borges e meu irmão Ronan Borges Júnior, e a todos os familiares e amigos, em especial a Maria Clara Rodrigues, que incentivaram este período de dedicação exclusiva à ciência, a quem devo o apoio, o sonho e o carinho.

“O principal objetivo da educação é criar pessoas capazes de fazer coisas novas e não simplesmente repetir o que outras gerações fizeram.”

(Jean Piaget)

RESUMO

A indústria utiliza polpa celulósica Kraft branqueada para fabricação de compósitos cimentícios. No entanto, devido à degradação dessas fibras e incompatibilidade de alguns de seus componentes com a matriz cimentícia, este trabalho avaliou o efeito do sulfato de alumínio (modificação química) em celulose Kraft. O objetivo da pesquisa foi avaliar os efeitos do tratamento com sulfato de alumínio (AS) nas concentrações de 0%, 4% e 11% na superfície da polpa Kraft de *Pinus* sp. não branqueada refinada e fibrocimentos derivados aos 28 dias de cura e após 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Foram avaliadas as propriedades da superfície das fibras, através das análises de microscopia de luz, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (SEM/EDS), termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e valor de retenção de água (WRV). Os compósitos foram avaliados através de ensaios físicos, mecânicos e microestruturais. Os resultados das análises das fibras tratadas sugerem que o AS é um agente modificador superficial, ou seja, após sua hidrólise, em hidróxido de alumínio, será depositado de forma homogênea na superfície das fibras vegetais. O tratamento com AS reduziu a absorção de água (WA) em aproximadamente 3% e a porosidade aparente (AP) em aproximadamente 10%, dos compósitos cimentícios. Este efeito foi mais intenso após envelhecimento acelerado. Além disso, a presença de AS afetou as propriedades mecânicas dos compósitos antes e após envelhecimento acelerado, aumentando o módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) e módulo elástico (MOE), devido à mineralização e a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento no interior dos espaços vazios, preenchendo os poros e, possivelmente, melhorando a interface entre a fibra e a matriz. Portanto, a modificação com AS parece intensificar a precipitação do cálcio superficialmente e no interior das fibras vegetais, desempenhando um papel importante na minimização da fragilização e melhoria da rigidez dos compósitos durante os 28 dias de cura e ciclos de imersão e secagem.

Palavras-chaves: Matriz cimentícia. Modificação química. Envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

The use of bleached Kraft cellulosic pulp in the manufacture of cementitious composites is used in industry; however, due to the degradation of these fibers and incompatibility of the cementitious matrix with some substances present in vegetable fibers, this work evaluated the effect of aluminum sulfate (chemical modification) on Kraft cellulose. The research aimed to understand treatment effects with aluminum sulfate (AS) at concentrations of 0%, 4%, and 11% on the surface of Kraft pulp of *Pinus* spp. unbleached refined and derived fiber-cement on the 28th curing day and after 200 cycles of accelerated aging. Fiber surface properties were evaluated through light microscopy analysis, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS), thermogravimetry and its derivative (TGA/DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and water retention value (WRV). The composites were evaluated through physical, mechanical and microstructural tests. The results of the analyzes of the treated fibers suggest that the AS is a surface modifying agent, that is, after its hydrolysis, in aluminum hydroxide, it will be deposited homogeneously on the surface of the vegetable fibers. The treatment with AS is capable of reducing water absorption (WA) by approximately 3% and apparent porosity (AP) by approximately 10% of cementitious composites. This effect was more intense after accelerated aging. Furthermore, the presence of AS affected the mechanical properties of the composites before and after accelerated aging, increasing the modulus of rupture (MOR), the limit of proportionality (LOP), and the modulus of elastic (MOE), due to mineralization and re-precipitation of the cement hydration products inside the voids, filling the pores and possibly improving the interface between the fiber and the matrix. Therefore, modification with AS appears to enhance calcium precipitation both superficially and within the plant fibers, playing an important role in minimizing embrittlement and improving the stiffness of the composites during on the 28th curing day and soaking, and drying cycles.

Keywords: Cement matrix. Chemical modification. Accelerated aging.

SUMÁRIO

1. Conteúdo da dissertação.....	11
2. Introdução.....	12
3. Objetivos.....	14
4. Planejamento.....	14
5. Referencial teórico.....	14
5.1 Histórico do fibrocimento sem amianto.....	14
5.2 Fibras vegetais: composição, estrutura e aplicações.....	17
5.3 Fibras celulósicas de Pinus.....	20
Utilização de fibras celulósicas em fibrocimentos.....	20
5.4 Aplicação do cimento Portland em compósitos.....	21
5.5 Estratégias para melhoria do desempenho e da durabilidade de fibrocimentos.....	22
5.6 Comentários finais sobre a revisão bibliográfica.....	26
Referência Bibliográfica.....	28
EFFECT OF THE MODIFICATION OF PINUS KRAFT PULP WITH ALUMINUM SULFATE IN CEMENTITIOUS COMPOSITES.....	34
Introduction.....	35
Materials.....	36
Methods.....	37
Preparation of alkaline process water.....	37
Chemical modification of fibers with aluminum sulfate.....	37
Water retention value (WRV) of modified fibers.....	37
Microstructure of the surface of modified fibers and cementitious composites.....	37
Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM with EDS) of the modified fibers.....	38
Thermogravimetry (TGA) of modified fibers.....	38
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of the modified fibers.....	39
Preparation of the cement composites (flat plates).....	39
Physical characterization of cement composites.....	39
Mechanical characterization of cement composites.....	39
Accelerated aging of cementitious composites.....	40
Results and discussions.....	40
Effect of fiber surface modification: water retention value (WRV) and optical microscopy.....	40

Effect of fiber surface modification: Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM with EDS).....	42
Effect of modification on the fiber surface: Thermogravimetry (TGA)	44
Effect of fiber surface modification: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	45
Effect of fiber surface modification in cementitious composites: physical properties	46
Effect of fiber surface modification in cementitious composites: mechanical performance	48
Effect of fiber surface modification in cementitious composites: microstructure	51
Conclusions	52
Bibliographic references	54
6. Conclusões da dissertação e sugestões de estudos	58

1. Conteúdo da dissertação

A dissertação está organizada em três partes, sendo a ordem da apresentação e os conteúdos abordados expressos a seguir:

1ª parte - Introdução, Objetivos, Planejamento, Referencial Teórico: Nesta seção é apresentada a parte introdutória da dissertação, os principais objetivos do estudo e a revisão bibliográfica sobre os principais tópicos abordados na presente pesquisa, destacando-se informações essenciais para a compreensão das fibras vegetais, relação do reforço com a matriz, histórico do processo de produção do fibrocimento, estratégias para melhoria do desempenho e da durabilidade de compósitos de fibrocimento, refino da polpa celulósica e a influência do sulfato de alumínio nas fibras e no cimento.

2ª parte – Effect of the modification of pinus Kraft pulp with aluminum sulfate in cementitious composites (1º Artigo): Nesta segunda seção será apresentado o artigo desenvolvido, baseado na avaliação da superfície das fibras de Pinus não branqueadas contendo adições de sulfato de alumínio e suas influências nas propriedades físicas, mecânicas e microestrutural dos compósitos de fibrocimento antes e após envelhecimento acelerado. As análises foram feitas utilizando microscopia de luz, Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (SEM/EDS), Termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), valor de retenção de água (WRV), ensaios de resistência à flexão, rigidez, tenacidade, porosidade e absorção de água. O intuito foi analisar os efeitos do tratamento com sulfato de alumínio (AS) nas fibras de polpas Kraft, em suas principais características de interesse para o fibrocimento.

3ª parte – Conclusões e sugestões para estudos futuros: Nesta terceira seção serão apresentadas as conclusões da dissertação e possíveis temas para trabalhos futuros, com base nos resultados demonstrados no artigo (seção anterior).

2. Introdução

O Brasil é um dos principais produtores de celulose e papel, sendo mundialmente competitivo neste setor, com uma contribuição significativa para a economia. As principais fontes de celulose para a produção de papel são as espécies vegetais dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, dependendo das características desejadas para o produto final (SALLES *et al.*, 2011). Além disso, a tecnologia mais usada para obtenção de celulose é o processo Kraft, aplicado na remoção de lignina (deslignificação) da madeira, utilizando solução alcalina de hidróxido de sódio em alta pressão e temperatura (MICHELETTO *et al.*, 2019).

De acordo com Marcondes *et al.* (2018), o sistema de branqueamento livre de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free* - ECF) é uma etapa que produz consideráveis teores de poluentes no setor de celulose e papel, devido à geração de organocloreto, que são substâncias orgânicas normalmente utilizadas para o controle de pragas no setor agropecuário. Pensando nisso, as indústrias estão sempre em busca de novas tecnologias, focadas em processos alternativos aos convencionais e a aplicação da polpa Kraft não branqueada para produtos inovadores, agregando valor aos mesmos, como embalagens, filtros e produtos de fibrocimento, para que, assim, possam se encaixar nas crescentes exigências ambientais.

Devido ao seu baixo custo, os fibrocimentos estão sendo amplamente utilizados no mundo devido à sua versatilidade para a fabricação de materiais construtivos, com aplicação em diversos setores da construção civil, como segmentos comerciais, construções rurais e habitações (SANTOS *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2022). São encontrados em diversos produtos, como tubos que passaram pelo processo de extrusão sem pressão e materiais de construção não estruturais, principalmente produtos como revestimento e telhado, além de caixas d'água, placas planas, forros e divisórias (ASHORI *et al.*, 2012). A sua estrutura de fácil manuseio, alta resistência e elasticidade, moldagem simples e espessura que pode variar entre 6 e 40 milímetros (mm), estão sendo aplicadas na confecção de paredes internas e externas, revestimentos, entre outros. São constituídas de cimento, areia e uma estrutura de reforço, podendo ser aço, plástico, fibras naturais de celulose, dentre outras (TOPÇU; CANBAZ, 2015).

A fibra celulósica é utilizada na produção de placas cimentícias devido à baixa densidade, caráter renovável, biodegradável e sustentável, além de ampla disponibilidade e baixo custo (COUTTS, 2005; TONOLI *et al.*, 2012; NASSAR *et al.*, 2022). O intuito dessa aplicação é reforçar a microestrutura, aumentando a resistência ao impacto desta matriz frágil

e minimizando os efeitos da retração, principalmente, para reduzir a fissuração da matriz (MENG *et al.* 2019; ADEDIRAN *et al.* 2020; AKINWANDE *et al.*, 2022). Entretanto, a aplicação dessas fibras ainda acarreta alguns impasses. Em vista disso, se faz necessário o uso de técnicas que sirvam como complemento positivo às fibras celulósicas, evitando sua degradação. Os processos já conhecidos de mistura e moldagem normalmente estabelecem problemas com a complexidade na distribuição das fibras na matriz, podendo gerar uma estrutura com numerosos espaços vazios, ocasionando o aumento da porosidade do produto e comprometendo a resistência e durabilidade do material (ALMEIDA *et al.*, 2013; JO *et al.*, 2015; SADIQ *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2022). Os compósitos de fibrocimento com fibras celulósicas podem ser usados na manufatura de telhas, painéis de vedação (paredes) e outros elementos construtivos não estruturais (FONSECA *et al.*, 2016).

O refino é um tratamento mecânico, dado às polpas em suspensão, com o intuito de melhorar as condições de ligações entre elas, visando à produção de materiais com as características desejadas, já que as fibras vindas da polpação não apresentam características de ligação suficientes para permitir adequado desempenho em máquina e resistência ao material (MANFREDI, 2010). O processo de refino ocasiona melhoria nas propriedades de resistência mecânica, opacidade, decréscimo na porosidade, menor índice de retenção de água e drenabilidade, considerando o menor consumo de energia (BAKER, 2000).

Os agentes de mineralização, como o sulfato de alumínio - AS ($Al_2(SO_4)_3$), são responsáveis por melhorarem a adesão e compatibilidade da matriz de cimento com as fibras de origem vegetal. A utilização do AS como mineralizante impede a liberação de açúcar das fibras orgânicas, reduzindo a higroscopicidade e a absorção de água. Além disso, também são utilizados mineralizantes complexos, como $Al_2(SO_4)_3 + Ca(OH)_2$ (cal hidratada), capazes de aumentar a eficiência do sulfato de alumínio, neutralizar o ambiente ácido causado pelo AS e melhorar a trabalhabilidade da mistura (BOLTRYK; PAWLUCZUK, 2014; BALCIUNAS *et al.*, 2015; AMARAL *et al.*, 2022).

A necessidade de aplicação das fibras Kraft não branqueadas de Pinus¹, agregando valor monetário e novas formas para produção de fibrocimento, torna-se uma das justificativas desta pesquisa. Além do argumento supracitado, trazer a aplicação dos compósitos como alternativas sustentáveis, aumentando a durabilidade e vida útil dos fibrocimentos. A presente pesquisa abre espaço para estudos inovadores, com temáticas abrangendo soluções para utilização da polpa não branqueada e tecnologias para compósitos com matriz cimentícia, levando em consideração as questões econômicas e ambientais.

¹ Os elementos estruturais das madeiras de Pinus são chamados de traqueídeos. Entretanto, para melhorar a compressão e facilitar o entendimento ao longo do estudo, utilizou-se o termo “fibra” ao invés de “traqueídeo”.

3. Objetivos

O presente estudo possui como objetivo avaliar o efeito da modificação química com sulfato de alumínio (0%, 4% e 11%) na morfologia superficial de fibras de celulose Kraft não branqueadas e seu efeito nas propriedades microestruturais, físicas e mecânicas do cimento compósitos, antes (28 dias) e após a técnica de envelhecimento acelerado (200 ciclos). Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o efeito do tratamento químico com sulfato de alumínio em diferentes concentrações na qualidade da fibra;
- Avaliar o efeito do tratamento químico com sulfato de alumínio na performance de fibrocimentos, após-cura e após envelhecimento acelerado.

4. Planejamento

O cronograma utilizado para a realização dos conteúdos presentes na dissertação, as etapas e os processos de confecção podem ser encontrados na Figura 1.

Figura 1. Cronograma das etapas para realização da dissertação.



Fonte: Autoria própria, 2022.

5. Referencial teórico

5.1 Histórico do fibrocimento sem amianto

O fibrocimento pode ser definido como um compósito viável de baixo custo formado, principalmente, por cimento Portland com a ausência de agregados, presença de minerais e fibras, que servem para fortalecer, de forma distribuída, toda a matriz cimentícia. Exibe

tenacidade, ductilidade, melhoria na resistência à flexão e resistência à trincas em comparação aos materiais à base de cimento não reforçados com fibra (HAMZEH *et al.*, 2013).

A aplicação do fibrocimento é um método conhecido desde o início do século XX, na Austrália, sendo produzido em escala industrial com a inserção das fibras de amianto (COUTTS, 2005). A utilização deste mineral como reforço era bastante comum, devido a uma série de características positivas, como o custo-benefício, durabilidade da fibra, resistência mecânica, química, física e intempérica (PAKRAVAN *et al.*, 2012; MA *et al.*, 2022). Durante vários anos o amianto foi considerado uma fibra mineral de alta potência e valor agregado, além de ser um material abundante na natureza, podendo assim ser usado em larga escala (URREA-CEFERINO *et al.*, 2019).

O amianto possui diversas vantagens de resistência à tração e altas temperaturas, além de baixa condutividade térmica, resistência a micro-organismos e a produtos químicos, excelente isolamento elétrico e acústico, alta durabilidade, flexibilidade, fácil manuseio para ser tecido ou fiado, boa interação com a água e afinidade com o cimento, resinas e ligantes. Entretanto, esse material é responsável por diversos casos cancerígenos, levando 58 países a proibirem sua utilização (MARQUES *et al.*, 2016).

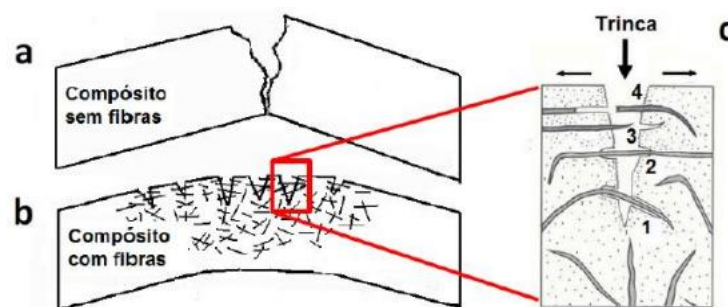
No decorrer da utilização do amianto, diversos trabalhadores começaram a relatar doenças ao inalarem a substância, que entrava em contato com o pulmão e causa graves problemas de saúde, ficando conhecida como a doença do pulmão de pedra (ARDANUY *et al.*, 2015). Devido a estes fatos e à pressão mundial, durante a década de 1970, iniciaram-se os questionamentos sobre o uso do amianto e suas complicações para saúde, surgindo uma necessidade de pesquisas para encontrar fibras capazes de substituir a utilização do mesmo e manter as propriedades do compósito. Após diversas repercussões negativas sobre o amianto, implantaram-se legislações em diversos países do mundo para a sua remoção em diversas mercadorias (COUTTS, 2005).

Em meados da década de 1990, um dos materiais alternativos encontrados, para o setor de fibrocimento, foram às fibras sintéticas de PVA (Álcool polivinílico) que, em 2003, foram substituídas por alguns fabricantes pela fibra de polipropileno (PP) na produção de telhas e caixas d'água (MARQUES *et al.*, 2016; NASSAR *et al.*, 2022).

No Brasil, as empresas que fabricam telhas de fibrocimento estão demonstrando interesse na utilização de fibras alternativas, como as fibras vegetais, devido a sua abundância na natureza, sustentabilidade, benefícios econômicos e caráter atóxico (FARUK *et al.*, 2012). Entretanto, para a utilização dessas fibras, é de suma importância avaliar sua degradação quando está em contato com materiais cimentícios, devido à alta alcalinidade da água presente

nos poros da matriz cimentícia, causando fragilidade, quanto às suas propriedades no compósito (TONOLI *et al.*, 2016). A maior parte dos materiais de cimento apresentam fragilidade em seu comportamento mecânico, são quebráveis e, quando expostos à tração ou deformações por alongamento, propendem à formação de fissuras (JO *et al.*, 2014). Além disso, quando submetidos à tensões de flexão apresentam baixa resistência a fraturas, diminuindo sua durabilidade (ALREKABI *et al.*, 2017; CORREIA *et al.*, 2018). A inserção de fibras vegetais, sintéticas ou minerais (Figura 2) na matriz cimentícia promove diversas vantagens, como aumento da tenacidade, resistência à flexão, controle da fissuração e diminuição na propagação de trincas (CORREIA *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2022; AMARAL *et al.*, 2022).

Figura 2. Representação esquemática do comportamento à flexão de um compósito: a) compósito sem fibras, b) compósito com fibras e c) caminhamento da trinca através do compósito com fibras: [1] deslocamento, [2] interceptação, [3] arrancamento (*pull-out*) da fibra e [4] rompimento da fibra.



Fonte: TONOLI, 2009a.

Os estudos e as aplicações de compósitos a base de cimento e fibras vegetais vêm-se intensificado nas últimas décadas no mercado como uma alternativa para substituição de fibras de amianto (KHORAMI & GANJIAN, 2011), tendo como principal objetivo, encontrar materiais que melhorem as propriedades físicas, mecânicas e químicas do cerâmico e um maior controle na fissuração, evitando a ruptura frágil do compósito (WON *et al.*, 2012; CUROSU *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2019).

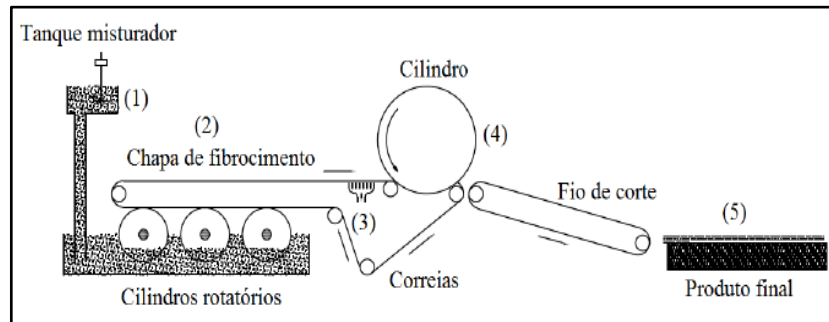
Processo *Hatschek* para produção do fibrocimento

O fibrocimento pode ser fabricado por diferentes processos, porém aqueles com maiores vendas no mundo ainda são produzidos pelo método *Hatschek*, desenvolvido no final do século XIX e empregado na fabricação do papel e de telhas onduladas (IKAI *et al.*, 2010).

A Figura 3 mostra o processo *Hatschek* para produção de telhas, que consiste em uma suspensão de água, cimento, alguns minerais e fibras que são misturados (1) e inseridos em

uma cuba, que contem cilindros envolvidos por uma tela. Os cilindros colhem uma quantia de materiais sólidos e o excedente de água fica armazenado no interior do mesmo. As finas camadas geradas nestes cilindros são agregadas em um feltro (2), que percorre ao longo de caixas vazias (3), para recolher o restante da água. A camada agrupada vai para outro cilindro (4), responsável pela prensa, a fim de padronizar o produto (5) (NEGRO *et al.*, 2005).

Figura 3. Esquema do processo Hatschek para a produção de telhas de fibrocimento.



Fonte: FARRAPO, 2015.

Apesar da metodologia citada acima ser comumente adotada para produção do fibrocimento, com cerca de 85% das exportações mundiais, nota-se mudanças nos componentes com a incorporação de novos aditivos químicos e minerais, diferentes fibras sintéticas e cimentos com novas características (TONOLI, *et al.* 2009).

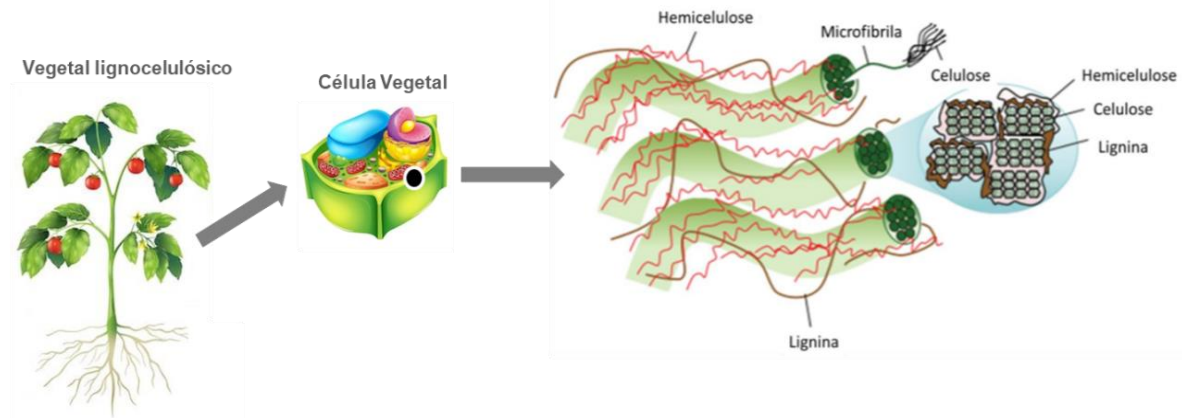
O processo Hatschek possui como principal desvantagem a geração de grande quantidade de águas residuais. Para que haja uma redução na quantidade de água desperdiçada, é necessário a instalação de sistemas de filtragem ou ajuste do pH da água para reutilização (IKAI *et al.*, 2010; NASSAR *et al.*, 2022).

5.2 Fibras vegetais: composição, estrutura e aplicações

Pensando na redução de contaminantes, a população tem buscado, cada vez mais, formas adequadas para o descarte de materiais e o reaproveitamento de resíduos industriais, reduzindo a utilização de recursos não renováveis. Assim, os esforços estão aumentando exponencialmente para encontrar fibras que atendam às tendências globais como viabilidade econômica, utilizações, custos e impacto ambiental. As fibras vegetais são alternativas para substituição parcial ou total de fibras sintéticas e de amianto, por dispor de características mecânicas e térmicas essenciais aos materiais de fibrocimento. Existem variadas fontes dessas fibras, como o algodão, cânhamo, linho, sisal, arroz, cana de açúcar, coco, entre outras (PEREIRA *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2020). No entanto, a mais utilizada mundialmente é a madeira, sendo fonte renovável e sustentável.

De acordo com Pason *et al.* (2006), as fibras vegetais são materiais lignocelulósicos, constituídas principalmente por celulose variando de 40 a 60%, hemicelulose entre 20 e 40% e lignina de 10 a 25% (Figura 4). O material a ser produzido baseia-se de acordo com a quantidade desses componentes, fatores climáticos, propriedades do solo e particularidades de cada região.

Figura 4. Esquema da estrutura dos materiais lignocelulósicos.



Fonte: Adaptado Lee *et al.*, 2014.

Juarez *et al.* (2009) afirmam que a principal alicerce da fibra é a celulose, um carboidrato complexo normalmente formado por uma cadeia linear de milhares de unidades individuais de glicose. As ligações internas formadas entre as unidades de glicose são covalentes, que confere à molécula de celulose rigidez e alta resistência à tração. No entanto, as cadeias de celulose condensadas são unidas por meio de ligações menos resistentes, como as de hidrogênio e Van der Waals.

A hemicelulose é uma molécula polimérica natural, composta por polissacarídeos dos quais se distingue a xilose. A quantidade de xilose varia dependendo do tipo de planta e de onde se origina. Além disso, possui caráter ácido que pode ter um efeito negativo nas reações de hidratação do cimento, podendo diminuir a alcalinidade ao reagir com o hidróxido de cálcio (JUAREZ *et al.*, 2009).

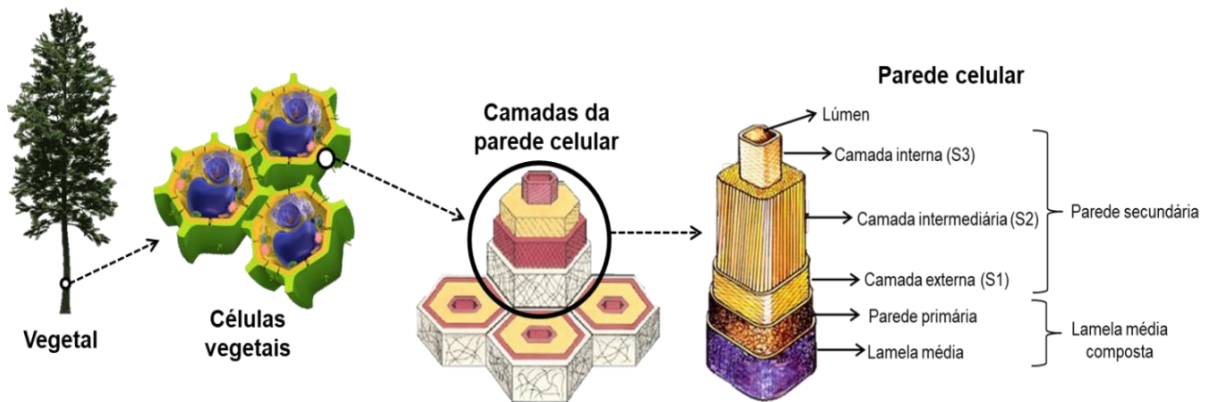
A lignina tem uma estrutura tridimensional complexa, composta de unidades fenil-propano ligadas de diferentes maneiras. A lignina e as hemiceluloses, compostos amorfos, mantêm a ligação entre as microfibrilas de celulose, que são parcialmente cristalizadas (JUAREZ *et al.*, 2009).

As plantas que são cultivadas pelo conteúdo de fibras naturais são classificadas como primárias, como, por exemplo, a juta, cânhamo, kenaf e sisal. Já as secundárias, são aquelas cujas as fibras são subprodutos, como o abacaxi, óleo de palma e coco (FARUK *et al.*, 2012;

PEREIRA *et al.*, 2020). Além disso, possuem a classificação como madeiras, também conhecidas como fibras lignocelulósicas, devido ao seu alto teor de lignina e as não madeiras, que possuem um teor de lignina menor (JAWAID; ABDUL KHALIL, 2011).

A estrutura das fibras vegetais (Figura 5) é composta por: I) lamela média, camada fina na parte externa da fibra, responsável por unir (colar) as células adjacentes, formando o tecido, sendo composta de hemiceluloses, lignina e pectina, sendo a última responsável pela ligação entre as fibras; II) parede celular primária formada por polissacarídeos, como hemiceluloses e conjuntos desorganizados de fibrilas celulósicas; III) parede celular secundária subdividida em parede secundária externa (S1), parede secundária média (S2) e parede secundária interna (S3), com a função de conceder estabilidade mecânica a planta, composta principalmente de microfibrilas, estruturas semi-cristalinas da célula vegetal que são ordenadas em arranjos espirais, apresentando diâmetro médio entre 10 à 30 nanômetros (nm), embebidas em uma matriz de hemiceluloses e lignina, resultando em um empacotamento que varia de 30 à 100 cadeias de celulose (TONOLI *et al.*, 2009; THOMAS *et al.*, 2011; BALLESTEROS *et al.*, 2019).

Figura 5. Diagrama esquemático da estrutura da parede celular das fibras vegetais.



Fonte: Adaptado Raven *et al.* (2001).

As fibras vegetais apresentam diversas vantagens, entre elas a disponibilidade, boas propriedades físicas e químicas como baixas densidades, rigidez e dureza, baixo custo e aspectos favoráveis quanto às questões ambientais, como biodegradabilidade e produto sustentável, ganhando reconhecimento na produção dos compósitos sem o uso do amianto (JAWAID; ABDUL KHALIL, 2011; FARUK *et al.*, 2012; ARDANUY *et al.*, 2015; AKINWANDE *et al.*, 2022).

De acordo com Tonoli *et al.* (2009), a aplicação de fibrocimento que possui fibras de polpa celulósica se tornou habitual, graças ao aperfeiçoamento da matéria-prima, dos

processos produtivos com racionalização do consumo de energia e dos custos de investimento cada vez mais baixos. As fibras celulósicas, originadas das polpas Kraft, são predominantes na fabricação de fibrocimento pelo processo Hatschek, por garantir menor espessura das placas. Com isso, pode ser formada uma rede tridimensional de fibras que detêm os grãos da matriz cimentícia.

5.3 Fibras celulósicas de Pinus

A utilização do gênero florestal *Pinus* para fins industriais possui ampla aplicação na indústria de celulose, papel, painéis e outros produtos. As duas espécies que mais se destacam na silvicultura brasileira são *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*, introduzidas dos Estados Unidos (GRUBERT, 2014). A madeira de *Pinus taeda* possui muitos usos por ser de alta qualidade, sendo implantada em construções civis, fabricação de móveis, painéis e celulose. Vale ressaltar que esta espécie não é produtora de resina. A madeira de *Pinus elliottii* também é de excelente qualidade para muitos usos, além de ser produtora de resina (GRUBERT, 2014).

A celulose obtida do Pinus (coníferas), que são classificadas como de fibra longa, oferecem maior resistência mecânica e porosidade. Devido a isso, são utilizadas na fabricação de embalagens, certificados, registros civis, carteiras de habilitação e outros documentos que requeiram longa vida útil. Além disso, estão sendo a solução ideal para diferentes segmentos como tissue (papel higiênico, toalhas e guardanapos), embalagens e papéis especiais como filtros e produtos de fibrocimento (PAULA *et al.*, 2019).

Utilização de fibras celulósicas em fibrocimentos

É de suma importância estudar os processos de fracionamento das fibras vegetais, possibilitando a utilização dos componentes estruturais em aplicações específicas. Há diversos métodos para que ocorra esta separação, explorando as diferenças químicas e estruturais destes componentes (SILVA *et al.*, 2009).

É possível obter celulose pelos variados tipos de matrizes lignocelulósicas, envolvendo uma série de metodologias com objetivo principal de isolar as fibras de celulose. O processo Kraft (polpação) é um dos processos mais usados para atingir estas expectativas, em que a lignina e as hemiceluloses são removidas (deslignificação) por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinação entre eles, evitando a assolação das fibrilas de celulose, a fim de se obter o grau de separação requerido. Escolher o melhor processo é de suma importância para determinar a qualidade e rendimento da polpa celulósica (SILVA *et al.*, 2009; LAVOINE *et al.*, 2012). O método de polpação celulósica Kraft cozinha a matéria-

prima com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) a temperaturas de aproximadamente 160°C, possibilitando a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica. Geralmente, esse método possui como resultado polpas celulósicas com coloração escura (marrom), necessitando de processos de branqueamento para atingir níveis de alvura sem que haja perda das propriedades físicas e mecânicas (SILVA *et al.*, 2009).

De acordo com Gustafsson *et al.* (2003), a realização do branqueamento da polpa celulósica é benéfica para a interação das fibras com a matriz cimentícia, já que os constituintes da camada externa da fibra, capazes de afetar a hidratação e coagulação do material cimentício, são degradadas quimicamente. Além disso, as fibras branqueadas possuem uma melhor interação fibra-matriz do que as fibras não branqueadas, pois se tornam mais reativas para fazer ligações de hidrogênio. Entretanto, as branqueadas mineralizam mais do que as não branqueadas, tornando as fibras não branqueadas melhores em desempenho mecânico.

5.4 Aplicação do cimento Portland em compósitos

O cimento Portland é amplamente utilizado para materiais de construção, sendo que em 2014 foram processadas aproximadamente 4,3 bilhões de toneladas e a produção brasileira nesse mesmo ano atingiu 81 milhões de toneladas do material. Ao final de 2018, a produção de cimento Portland anual atingiu 4,1 bilhões de toneladas (SNIC, 2019). As vendas de cimento no Brasil em dezembro de 2021 somaram 4,8 milhões de toneladas, um crescimento de 1,6% em relação ao mesmo mês de 2020, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC, 2021).

Os compósitos de cimento Portland são os materiais de construção mais utilizados em todo o mundo, isso ocorre devido à disponibilidade de sua matéria-prima e excelente comportamento à compressão. Entretanto, os materiais cimentícios possuem comportamento frágil e baixa resistência à tração, fato que pode ser explicado pelos defeitos macroscópicos (poros) e parcialmente atribuído ao principal constituinte da pasta de cimento endurecida, o hidrato de silicato de cálcio (C-S-H), que possui propriedade inata (SOARES *et al.*, 2020).

Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas para promover ganhos de resistência à compressão e tração em compósitos à base de cimento, gerando novos materiais de cimento com o foco em diminuir fissuras, porosidade e impedir trincas. No entanto, na maioria das vezes, esses trabalhos não são compatíveis com os processos usuais da construção civil, tornando difícil a aplicação desses compósitos industrialmente.

5.5 Estratégias para melhoria do desempenho e da durabilidade de fibrocimentos

Novas estratégias, para produção de fibrocimentos, estão sendo analisadas, testadas e implantadas no processo. O objetivo é melhorar a adesão das fibras com a matriz cimentícia, proporcionando a melhoria do desempenho e da durabilidade dos compósitos.

Refino da polpa celulósica

Em diversas indústrias de fibrocimento, as polpas celulósicas são tratadas mecanicamente através da refinação, promovendo a fibrilação da superfície das fibras, aumentando sua superfície de contato e melhorando a retenção das partículas na matriz cimentícia. Entretanto, pode-se dizer que para obter bons resultados da ação mecânica para mudanças estruturais da fibra dependem de alguns fatores, tais como a característica da polpa a ser refinada, tipo da fibra, tipo do refinador, condições de refino e aspectos econômicos do processo (BAKER, 1995; FUENTE *et al.*, 2009).

O refinador de discos trouxe uma enorme influência nas indústrias de papel e celulose, causando um aumento na sua popularidade, principalmente em fábricas de alta produção. Sua funcionalidade consiste em um elemento giratório e outro estacionário, sendo que a diferença essencial está no plano de ação do refinador ser perpendicular ao eixo de rotação, permitindo um melhor aproveitamento e manipulação das lâminas do estator e do rotor, aumentando a eficiência da refinação e a facilidade de fabricação. A área de refinação é extensa, permitindo maior quantidade de fibras sendo tratada ao mesmo tempo, possibilitando uma melhor utilização de energia e uma redução no consumo energético por tonelada (PIRES *et al.*, 1988).

O estudo de Bäckström *et al.* (2008) que comparou os índices de retenção de água antes e após fibrilação (refino), obteve resultados que comprovaram maior carga superficial (relacionada com a área de superfície acessível) e aumento no valor de retenção de água (WRV). O inchamento da fibra também aumentou, de acordo com Laine e Stenius (1997) e Scallan (1983) essa propriedade leva à mudanças significativas na parede da fibra, podendo aumentar a conformidade e diminuir a rigidez, levando a uma maior área de contato entre as fibras e promovendo sua ligação. Além disso, o inchaço pode ocasionar no descolamento e separação das microfibrilas e lamelas, tornando a estrutura celular mais solta e aumentando a flexibilidade da fibra. Esteves *et al.* (2021) relatam que o aumento do WRV, após refino, foi dependente da quantidade de grupos carregados (carga total de fibras) na polpa, ou seja, a polpa com maior quantidade de grupos carregados possui maior valor no índice de retenção de água no estado não refinado, e o refino aumenta significativamente essa retenção, enquanto

a polpa com menor quantidade de grupos carregados inicia-se com um baixo nível de WRV e o refino pouco afeta essa propriedade. Portanto, o estudo de Esteves *et al.* (2021) comprovou uma correlação com a carga da fibra, sendo que cargas de fibras mais altas levam a um WRV maior e, se a carga for suficientemente alta, o refino é significativamente melhorado por uma maior fibrilação externa.

As modificações da superfície das fibras, como o aumento da fibrilação e pré-tratamentos com sulfato de alumínio (AS), são estratégias que podem melhorar a interface entre fibra e matriz cimentícia e diminuir a degradação das fibras em meio alcalino. A pesquisa de Anjos *et al.* (2003) verificou que compósitos reforçados com polpas refinadas apresentam menor absorção de água e porosidade aparente, melhor performance dos compósitos e tendências de crescimento na resistência à flexão, sendo que as fibras refinadas promovem, em relação à matriz pura, uma resistência a flexão quase 110% maior e aumento da capacidade de absorver energia de 28 vezes, quase quintuplicando a deformação na ruptura. Já os ensaios realizados por Knuth *et al.* (2017) mostraram que o refino não altera o teor de lignina e ocasiona maior resistência ao compósito, devido a maior alteração na superfície e na morfologia das fibras, ou seja, o refino possibilita a proteção da fibra a partir da lignina, sem causar prejuízo na resistência do material, sendo perfeitamente utilizáveis na fabricação de fibrocimentos.

O processo de refino pode ocasionar desvantagens, como quebra ou corte das fibras e, por consequência, a diminuição do tamanho da fibra; e efeitos positivos, como o aumento da superfície específica, deixando a fibra mais flexível e macia, com maior capacidade de formar uma rede de filamentos que captura as partículas da matriz cimentícia, podendo ocasionar melhorias nas propriedades mecânicas, durabilidade e tenacidade dos compósitos.

Modificação da polpa com sulfato de alumínio (AS)

A literatura demonstra que fibras de polpas celulósicas não branqueadas são mais interessantes para o desempenho dos fibrocimentos do que fibras branqueadas (TONOLI *et al.*, 2010). Entretanto, para evitar a incompatibilidade das fibras com maiores conteúdos de lignina com a matriz cimentícia, podem-se realizar tratamentos superficiais das fibras, buscando também melhorar sua durabilidade dentro do meio alcalino.

A utilização do sulfato de alumínio (AS), como tratamento químico das fibras vegetais, possui a finalidade de protegê-las contra a agressão do meio alcalino proporcionado pelo cimento, através do processo de “mineralização” superficial das fibras, além de imobilizar a matéria orgânica constituinte e diminuir sua capacidade de absorção de água, de modo a

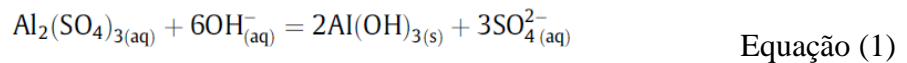
evitar possíveis variações dimensionais; reduzir ao mínimo a incompatibilidade química e das reações de pega e endurecimento do cimento; e proporcionar melhores qualidades ao compósito produzido, como a durabilidade, resistência ao fogo e ao ataque de microrganismos (SARMIENTO E FREIRE, 1996).

A patente de Cook *et al.* (2005) se refere ao estudo do compósito cimentício reforçado com fibras de celulose após serem tratadas quimicamente, sendo utilizado no estudo (i) cimento, (ii) opcionalmente, areia, agregado, ou areia e agregado, e (iii) fibras de celulose conhecida como FOLEY FLUFFS (R) da Buckeye Technologies Inc. (Memphis, Tenn.) tratadas quimicamente. A metodologia adotada pela invenção consiste na suspensão da polpa, ajuste do pH para cerca de 4,0 e adição do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) em solução aquosa à polpa, que posteriormente é agitada. As fibras são secas e, opcionalmente, pulverizadas com uma solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) com carga de 2,5% em massa das fibras, sendo a faixa aceitável e preferida de 0,5% a 3%. Quando o ácido cítrico, em solução aquosa, é pulverizado nas fibras, ele fica seco nas mesmas. Quando as fibras são tratadas com sulfato de alumínio (AS) e são formuladas para interagir com a matriz cimentícia, a utilização do ácido cítrico serve para criar um ambiente ácido, para quando o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, utilizado para tratar as fibras do material for exposto à umidade durante a mistura. Além disso, a pesquisa relata que o sulfato de alumínio solúvel introduzido na pasta de celulose é convertido em hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) insolúvel, composto responsável pela precipitação na fibra. Dessa forma, espera-se que as fibras tratadas estejam revestidas/preenchidas com $\text{Al}(\text{OH})_3$ e que esse tratamento proporcione proteção ao ataque alcalino e degradativo para a estrutura da fibra de celulose na matriz cimentícia.

O sulfato de alumínio é um sal ácido, ou seja, em solução aquosa hidrolisa em ácido sulfúrico e hidróxido de alumínio (HA), uma substância gelatinosa que aglutina as partículas em suspensão na água e as precipita. Além disso, em meio alcalino, forma partículas em suspensão na água, às quais as impurezas presentes no meio se aderem ao hidróxido de alumínio. Para que essa reação ocorra é necessária à utilização de água suficientemente alcalina, para que haja a reação com o ácido sulfúrico (ácido forte, corrosivo e oxidante) liberado. Dessa forma, o ácido sulfúrico liberado reage com a alcalinidade para formar sulfato de cálcio e hidróxido de alumínio (CUNHA, 1946). Além de formar uma camada de sulfato e hidróxido de alumínio (HA) na superfície das fibras da polpa, a utilização do AS pode ser benéfica também na mistura dos materiais cimentícios devido a sua capacidade de reagir com o óxido de cálcio (CaO) ou hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar a etringita, produto normal da hidratação inicial do cimento, tratando-se de um mineral composto de sulfato de

cálcio e alumínio hidratado, podendo diminuir a permeabilidade e aumentar a compactação do material (HE *et al.*, 2019). Entretanto, é importante destacar que excesso de etringita pode causar maior retração dos compósitos/placas/telhas.

Em meio alcalino, o sulfato de alumínio é adequado para a saturação das fibras vegetais devido à formação de compostos de Al(OH)_3 insolúveis em água (Equação 1), que são responsáveis por preencherem os poros e lacunas presentes na matriz cimentícia (FERGUSSON; HART, 1996). O tratamento com AS evita efeitos da hidratação do cimento e aumenta a resistência ao fogo, pois sua temperatura de decomposição é aproximadamente de 210-300 °C (LAOUTID *et al.*, 2017). As fibras vegetais fixam os íons de cálcio em sua superfície, através da formação de um complexo estável de cálcio-pectina (LE *et al.*, 2011).



A patente de Fischer (1998), como o método de produção de produtos formados com fibras orgânicas, como reforço, mineralizadas por sulfato de alumínio e sílica, relata que a adição do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ leva a uma mudança no potencial eletrocinético (potencial Zeta) das fibras, causando a mineralização subsequente da parte orgânica das fibras quando há adição da sílica, preferencialmente, amorfa, em pequenas quantidades são suficientes, com o intuito de obter um produto a base de cimento, com alta rigidez. De acordo com a pesquisa de Ling *et al.* (2000), aditivos químicos melhoram as propriedades mecânicas de forma proporcional de compósitos cimentícios com fibras vegetais como reforço, contudo, o estudo afirma que concentrações maiores do que 5%, em relação à massa total de cimento, ocasionam redução nestas mesmas propriedades. Entretanto, no processo de mineralização algumas substâncias lignocelulósicas das paredes celulares podem degradar, causando a fragilidade das fibras, podendo deixá-las quebradiças e ocasionar a corrosão da armadura quando associadas ao compósito.

Modificação da polpa com sulfato de alumínio (AS) na matriz cimentícia

O processo com solução salina utilizando o sulfato de alumínio, hidróxido de sódio, cloreto de alumínio, dentre outras, possui o objetivo de melhorar a adesão das fibras com a matriz e consiste em impregnar as fibras vegetais, com o intuito de melhorar a compatibilização através da liberação de componentes químicos da madeira na solução e impregnação do aditivo acelerador na parede celular. Além disso, quando o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é usado como mineralizador, tem a capacidade de reduzir a higroscopicidade e a absorção de água dos compósitos (SUKARTANA *et al.*, 2000).

Diversos aditivos de aceleração, ou aceleradores, são comumente usados em matrizes cimentícias para aumentar a pega e/ou o desenvolvimento precoce da resistência. O sulfato de alumínio pode atuar como acelerador para o cimento Portland e é o principal componente de acelerador livre de álcalis no mercado, sendo capaz de agilizar o processo de hidratação do aluminato tricálcico (C3A), que libera muito calor nas primeiras horas e reage com água formando a etringita (HAN *et al.*, 2016). Além disso, pode promover a cristalização da etringita (prejudicial ao fibrocimento em excesso) e acelerar a pega do cimento (PAGLIA *et al.*, 2001). Entretanto, de acordo com DiNoia e Saandberg (2004), o sulfato de alumínio pode acelerar o processo de hidratação da fase aluminato no cimento, mas inibir o da alita (C3S) (que confere parte da resistência mecânica do cimento curado), portanto o equilíbrio deve ser buscado.

De acordo com Kai *et al.* (2005), com o aumento da concentração de sulfato de alumínio (0 a 4%), o tempo de pega do cimento foi drasticamente reduzido e a resistência à compressão inicial melhorada, mas a tardia foi reduzida de 0 a 5%. Ambas as propriedades diminuíram quando o teor de AS foi superior a 5%. Man (2005) utilizou sulfato de alumínio entre 0 e 2% e relatou que a solução acelerou a hidratação do cimento, aumentou a retração a seco (prejudicial no caso do fibrocimento) e aumentou a resistência inicial, mas reduziu a resistência tardia. Liu (2007) estudou a relação entre a resistência do concreto, a taxa de expansão e a concentração de sulfato de alumínio na faixa entre 8 a 13%, mostrando que o aumento de AS causou diminuição na resistência e elevação na taxa de expansão do material. Vale ressaltar que as pesquisas acima não discutiram especialmente o mecanismo envolvido na proteção das fibras ou no desempenho mecânico, e investigaram uma parte ou não investigaram sistematicamente o efeito do sulfato de alumínio na hidratação cimento.

Portanto, o AS é um componente utilizado como acelerador de pega no cimento e tem ampla aplicação como aditivo impermeabilizante no cimento e agente expansivo (prejudicial ao fibrocimento quando em excesso). Assim, ainda é necessário avaliar quais os mecanismos de ação do sulfato de alumínio nos fibrocimentos nas condições testadas nessa presente pesquisa, fornecendo uma evidência prática e confiável para sua correta aplicação em produtos de fibrocimento.

5.6 Comentários finais sobre a revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica apresentada norteou informações essenciais para a compreensão das fibras vegetais, relação do reforço com a matriz, processo de produção do fibrocimento, refino da polpa celulósica e a influência do sulfato de alumínio nas fibras e no

cimento. Os mecanismos de degradação das fibras nos compósitos cimentícios, reportados em literatura, também constam nesta revisão bibliográfica. Além disso, os tópicos apresentados servem como base para definição e entendimento das metodologias adotadas na atual pesquisa.

É notória a necessidade de analisar as propriedades de reforço e matriz, verificando as propriedades das fibras de polpa Kraft (não branqueadas) de Pinus e os efeitos destas no desempenho do fibrocimento. Entre as análises necessárias destaca-se a aderência da fibra na matriz cimentícia, analisando os efeitos das propriedades da superfície das fibras, como a fibrilação e interação do sulfato de alumínio, no processamento e desempenho dos compósitos. Ressalta-se também a importância em se avaliar o compósito quanto ao seu desempenho após exposições a intempéries, ou seja, sua durabilidade.

Pensando nas lacunas apresentadas no referencial teórico, foram sugeridos tratamentos com sulfato de alumínio na superfície das fibras, sendo uma estratégia utilizada para mineralizar às fibras no interior do compósito, protegendo-as contra a agressão do meio alcalino, proporcionado pelo cimento, e melhorar sua aderência com a matriz cimentícia. Dessa forma, pretende-se, com a presente pesquisa, contribuir para a compreensão das polpas não branqueadas nos mecanismos de aderência com a matriz cimentícia, utilização do sulfato de alumínio como tratamento químico, avaliando sua influência na mineralização das fibras e na hidratação do cimento. Além disso, trazer informações pertinentes quanto à degradação das fibras e dos compósitos de fibrocimento expostos às intempéries.

REFERÊNCIAS

- ADEDIRAN, A. A.; AKINWANDE, A. A.; BALOGUN, O. A.; ADESINA, O. S.; ALIYU, S. J.; ERINLE, T. J.; NYIKA, J.; OLAYANJU, A. Selected properties of waste wig, egg shell and waste paper hybrid composites as potencial material for wall partitioning. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
- AKINWANDE, A. A.; BALOGUN, O. A.; ROMANOVSKI, V.; DANSO, H.; KAMAROU, M.; ADEMATI, A. O. Mechanical performance and Taguchi optimization of kenaf fiber/cement-paperboard composite for interior application. **Environmental Science and Pollution Research** 29:52675–52688, 2022.
- ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**. Barking, v. 42, p. 49-58, 2013.
- ALREKABI, S.; CUNDY, A. B.; LAMPROPOULOS, A.; WHITBY, R. L. D. *et al.* Mechanical performance of novel cement-based composites prepared with nano-fibres, and hybrid nano- and micro-fibres. **Composite Structures**, v. 178, p. 145–156, 2017.
- AMARAL, L. M.; RODRIGUES, C. S.; POGGIALI, F. S. J. Hornification on vegetable fibers to improve fiber-cement composites: A critical review. **Journal of Building Engineering** 8, 2022.
- ANJOS, M. A. S.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. Compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.2, p.339-345, 2003.
- 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.
- ASHORI, A.; TABARSA, T.; SEPAHVAND, S. Cement-bonded composite boards made from poplar strands. **Construction and Building Materials**, 2012.
- BÄCKSTRÖM, M.; KOLAR, M. C.; HTUN, M. Characterisation of fines from unbleached Kraft pulps and their impact on sheet properties. **Holzforschung**, vol. 62, no. 5, pp. 546-552, 2008.
- BAKER, C. F. **Refining Technology**. 1st ed, United Kingdom. Pira International Ltd, p.139-149, 2000.
- BAKER, C. F. **Optimization of paper Mill refining systems**. In: 3rd International Conference and Exhibition, Atlanta, Paper 13, 1995.
- BALCIUNAS, G.; PUNDIENE, I.; LUKOSIUNE, L. L.; VEJELIS, S.; KORJAKINS, A. Impact of hemp shives aggregate mineralization on physical–mechanical properties and structure of composite with cementitious binding material. **Industrial Crops and Products** 77, 724–734, 2015.
- BALLESTEROS, J. E. M.; MARMOL, G.; FILOMENO, R.; RODIER, L. *et al.* Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. **Construction and Building Materials**, v. 205, p. 52–60, 2019.

BOLTRYK, M., PAWLUCZUK, E. Properties of a lightweight cement composite with an ecological organic filler. **Construction and Building Materials**. 51, 97–105, 2014.

COOK, J. T.; SCHOGGEN, H. L.; BELL, R. I.; SMITH, D. J.; MORTON, G. H. **Cementitious material reinforced with chemically treated cellulose fiber**. United States Patent. Patent No.: US 6,942,726 B2, p. 35. Assignee: BKI Holding Corporation, Wilmington, DE (US). Date of Patent: Sep. 13, 2005.

CORREIA, V. DA C.; SANTOS, S. F.; TEIXEIRA, R. S.; SAVASTANO JUNIOR, H. Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 376–384, 2018.

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

CUNHA, A. Determinação do pH ótimo de floculação e dosagem mínima de coagulantes. **Revista DAE**. Edição nº 17, 1946.

CUROSU, I.; MECHTCHERINE, V.; BELLMANN, C.; LIEBSCHER, M. *et al.* Tensile behavior of high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC) made with high-performance polyethylene, aramid and PBO fibers. **Cement and Concrete Research**, v. 98, p. 71–81, 2017.

DINOIA, T. P.; SAANDBERG, P. Alkali-free shotcrete accelerator interactions with cement and admixtures. **Taylor & Francis Group**, London, pp 137–144, 2004.

ESTEVEZ, C. V.; SEVASTYANOVA, O.; ÖSTLUND, S.; BRÄNNVALL, E. Differences and similarities between Kraft and oxygen delignification of softwood fibers: effects on mechanical properties. **Cellulose** 28, 3775–3788, 2021.

FARRAPO, A. L. **Durabilidade de fibrocimento reforçado com polpa de sisal após 10 anos de envelhecimento natural**. Universidade Federal de Lavras. Lavras, p. 16, 2015.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; SAIN, M.; FINK, H. P. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FERGUSON, J.; HART, R. **CXC Chemistry**. Oxford University Press; Revised edition, 512 pages, ISBN 0199142440, 1996.

FISCHER, H. **Method of producing formed articles of a fiber reinforced, hydraulically setting material**. United States Patent. Patent Number: 5,795,515, p. 3. Assignee: Nueva AG, Weesen, Switzerland. Date of Patent: Aug. 18, 1998.

FONSECA, C. S.; DA SILVA, T. F.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, I. R. C. *et al.* Micro/Nanofibrilas Celulósicas de Eucalyptus em Fibrocimentos Extrudados. **CERNE**, v. 22 n. 1, p. 59-68, 2016.

FUENTE, E.; TONOLI, G. H. D.; MONTE, C.; SAVASTANO JUNIOR, H.; ROCCO LAHR, F.A.; BLANCO, A. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre–cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 1017-1022, 2009.

GRUBERT, W. **Utilização de feixes de fibras de Pinus spp. e partículas de polietileno de baixa densidade (PEBD) para produção de painéis aglomerado**. Universidade Federal de

Santa Catarina. Curso de graduação em engenharia florestal - Campus Curitibanos. Curitibanos, 2014.

GUSTAFSSON, J. S.; CIOVICA, L.; PELTONEN, J. The ultrastructure of spruce Kraft pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Polímeros**, v.44, p. 661-670, 2003.

HAMZEH, Y.; ZIABARI, K. P.; TORKAMAN, J.; ASHORI, A.; JAFARI, M. Study on the effects of white rice husk ash and fibrous materials additions on some properties of fiber-cement composites. **Journal of Environmental Management**. Volume 117, Pages 263-267, 2013.

HAN, J.; WANG, K.; WANG, Y.; SHI, J. Study of aluminum sulfate and anhydrite on cement hydration process. **Mater Struct** 49, 1105–1114, 2016.

HE, H.; WANG, Y.; WANG, J. Effects of Aggregate Micro Fines (AMF), Aluminum Sulfate and Polypropylene Fiber (PPF) on Properties of Machine-Made Sand Concrete. **Applied Sciences**, 9, 2250, 2019.

IKAI, S.; ZAMPIERI, V.; RODRIGUES, A. V. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n. 2, p. 171-180, 2010.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 1–18, 2011.

JO, B.; CHAKRABORTY, S.; LEE, Y. S. Hydration study of the polymer modified jute fibre reinforced cement paste using analytical techniques. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 166-173, 2015.

JO, B.; CHAKRABORTY, S.; YOON, K. W. A hypothetical model based on effectiveness of combined alkali and polymer latex modified jute fibre in controlling the setting and hydration behaviour of cement. **Construction and Building Materials**. Guildford, v. 68, p. 1-9, 2014.

JUAREZ, C.; FAJARDO, G.; VALDEZ, P. Caracterisation microstructurale des fibres naturelles pour des materiaux composites a base de ciment. **Canadian Journal of Civil Engineering**. Vol. 36, Issue 3. NRC Research Press, 2009.

KAI, S.; L. TAO, L. LI, Z. LIU. Research on the low-alkali accelerating admixture for shotcrete. **Concrete**. P. 59-62, 2005.

KHORAMI, M.; GANJIAN, E. Comparing flexural behavior of fiber-cement composites reinforced bagasse: wheat and eucalyptus. **Construction and Building Materials**, 2011.

KNUTH, F. A.; GONÇALVES, M. R. F.; GATTO, D. A.; KNUTH, R. D. Feixes de fibras lignocelulósicas refinadas mecanicamente em compósitos cimentícios para avaliação da resistência à tração. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 21, n. 2, p. 46-50, 2017.

LAINE, J.; STENIUS P. Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial Kraft pulps. **Paperi ja puu**. Vol. 79. Nº 4. 257–266, 1997.

LAOUTID, F.; LORGUILLOUX, M.; BONNAUD, L.; LESUEUR, D.; DUBOIS, P. Fire retardant behaviour of halogen-free calcium-based hydrated minerals. **Polym. Degrad. Stabil.** 136, 89–97, 2017.

- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.
- LE, T. M.; DALMAY, P.; PATAPY, C.; PEYRATOUT, C.; SMITH, A.; CHOTARD, T. Mechanical properties of hemp-lime reinforced mortars: influence of the chemical treatment of fibers. **J. Compos. Mater.** 47 (22), 2347–2357, 2011.
- LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal**, vol. 2014, Article ID 631013, 20 pages, 2014.
- LING, F. Ma; YAMAUCHI, H.; PULIDO, O. R.; TAMURA, Y.; SASAKI, H.; KAWAY, S. Manufacture of cement-bonded boards from wood and other lignocellulosic materials: relationship between cement hydration and mechanical properties of cement-bonded boards, in: **Proceeding of Wood-cement Composites in the Asia-Pacific Region**, Rydges Hotel, Canberra, Austrália, p. 13-23, 2000.
- LIU, Y. **Study the impact of fly ash and aluminum sulfate incorporation on concrete impermeability**. D. Gui zhou university, 2007.
- MA, C.; FAN, F.; CHEN, M.; LI, S.; CHEN, YL.; PAN, Z.; LIU, R. Preparation of a novel superabsorbent fiber–cement composite and evaluation of its self-healing performance. **Cement and Concrete Composites** 133, 2022.
- MAN, Z. **Research on the hydration process and mechanism of cement with chemical admixtures**, D. Wu han university of technology, 2005.
- MANFREDI, V., **Curso sobre refinação de celulose**, ABTCP, São Paulo, p.78- 156, 2010.
- MARCONDES, C. J.; VENTORIM, G.; SANTOS, R.; PEREIRA, F. A. Avaliação do efeito das variáveis de processo no branqueamento de polpa celulósica com peróxido de hidrogênio. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, n. 3, p. 1192-1201, 2018.
- MARQUES, V. M.; GOMES, L. P.; KERN, A. P. Avaliação ambiental do ciclo de vida de telhas de fibrocimento com fibras de amianto ou com fibras de polipropileno. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 16, n. 1, p. 187-201, 2016.
- MENG, J.; ZHONG, J.; XIAO, H.; OU, J. Enhancement of strength and ductility of cement-based composites by incorporating silica nanoparticle coated polyvinylalcohol fibers. **AIP Advances** 9(6):1–5, 2019.
- MICHELETTO, J.; SAMPAIO, N. M. F. M.; RUIZ, H. Z.; MARTINS, L. R. R. *et al.*, Acute ecotoxicity on *Daphnia magna* to evaluate effluent samples of Kraft pulp mill treated by UV/H₂O₂ process. **Revista Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, vol.14 n 2 Taubaté, 2019.
- NASSAR, R. U. D.; SOROUSHIAN, P.; BALACHANDRA, A.; NASSAR, S.; WEERASIRI, R.; DARSANASIRI, N.; ABDOL, N. Effect of fiber type and content on the performance of extruded wood fiber cement products. **Case Studies in Construction Materials** 16, 2022.
- NEGRO, C.; FUENTE, E.; BLANCO, A.; SÁNCHEZ, L. M. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of

fibre cement composites by the Hatschek process. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 35, n. 11, p. 2095-2103, 2005.

PAGLIA, C.; WOMBACHER, F.; BOHNI, H. The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: I. Characterization of the setting behavior. **Cement and Concrete Research**, v. 31, Issue 6, Pages 913-918, 2001.

PAKRAVAN, H.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M. Investigation on polymeric fibers as reinforcement in cementitious composites: Flexural performance. **Journal of industrial textiles**, v. 42, n. 1, p. 3-18, 2012.

PASON, P.; KYU, K. L.; RATANAKHANOKCHAI, K. Paenibacillus curdlanolyticus strain B-6 xylanolytic-cellulolytic enzyme system that degrades insoluble polysaccharides. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 72, n. 4, p. 2483-2490, 2006.

PAULA, I.; GUERTA, A. C.; MARTINEZ, R. M. Comparison of eucalypt, pine, and sugarcane cellulose fibers used for paper production. **Revista Árvore** 43 (4): e430411, 2019.

PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. DE F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. DE C. *et al.* Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 1, p. 9-22, 2015.

PEREIRA, T. G. T.; SILVA, D. W.; EUGÊNIO, T. M. C.; SCATOLINO, M. V.; TERRA, I. C. C.; FONSECA, C. S.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Coconut fibers and quartzite wastes for fiber-cement production by extrusion. **Materials Today: Proceedings** 31, 2020.

PIRES, F. S.; KUAN, G. S. S.; BENAZZI, R. C.; BUGAJER, S. **Preparação de Massa, Refinação**. In: PHILIP, P. & D'ALMEIDA, M.L.O. Tecnologia de Fabricação de Celulose e Papel. Volume II. 2 ed, São Paulo. Publicação IPT, p.588-614, 1988.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHCHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 6ª ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro. 2001.

SADIQ, K. M.; BZENI, D. K. H.; SHAI, K. H. Deflection hardening behaviour of jute strands reinforced lightweight cementitious composite. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 102-111, 2015.

SALLES, T. T.; SILVA, M. L.; SOARES, N. S.; MORAES, A. C. Exportação brasileira de papel e celulose: sua dinâmica pela equação gravitacional. **Revista Árvore**. 35 (3): 573-580, 2011.

SANTOS, S. F.; SCHMIDT, R.; ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D. *et al.* Supercritical carbonation treatment on extruded fibre-cement reinforced with vegetable fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 84-94, 2015.

SARMIENTO, C. R.; FREIRE, W. J. Tratamento aplicado ao bagaço de cana-de- açúcar visando sua utilização para fins de material de construção. In: **Workshop reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil**. Anais... São Paulo: Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, pp. 132-37, 1996.

SCALLAN A. The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review. **Tappi Journal**. Vol. 66. 73-75, 1983.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO – SNIC. **Relatório Setorial – Balanço 2021**.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO – SNIC. **Relatório Setorial – Balanço 2019**.

SOARES, P. A.; BENEDETTI, A. Z.; SOUZA T. C.; CALIXTO, J. M. *et al.* Early-age behavior of blast-furnace slag cement pastes produced with carbon nanotubes grown directly on clinker. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, 2020.

SUKARTANA, P.; RUSHELIA, R.; SULASTININGSIH, I. M. Resistance of Wood- and Bamboo-Cement Boards to subterranean termite *Coptotermes gestroi* Wasmann (Isoptera: Rhinotermitidae). In: **wood-cement composites in the asia-pacific region**. Anais... Australia, 2000. p. 62-65, 2000.

THOMAS, S.; PAUL, S. A.; POTHAN, L. A.; DEEPA, B. Natural fibres: structure, properties and applications. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo – Campus São Carlos, p. 150, 2009a.

TONOLI, G. H. D.; ALMEIDA, A. E. F. S.; SILVA, M. A. P.; BASSA, A.; OYAKAWA, D.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Surface properties of eucalyptus pulp fibres as reinforcement of cement based composites. **Holzforschung**, Berlin, v. 64, n. 5, 2010.

TONOLI, G. H. D.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J.; PEREIRA-DASILVA, M.A. *et al.* Impact of bleaching pine fibre on the fibre/cement interface. **Journal of Materials Science**, v. 47 (9), p. 4167-4177, 2012.

TONOLI, G. H. D.; FILHO, U. P. R.; SAVASTANO JR., H.; BRAS, J. *et al.* Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 40, n. 12, p. 2046-2053, 2009.

TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO JUNIOR, H.; PIZZOL, V. D.; URREA, G. *et al.* Rationalizing the impact of aging on fiber–matrix interface and stability of cement-based composites submitted to carbonation at early ages. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 17, p. 7929–7943, 2016.

TOPÇU, I.; CANBAZ, M. Properties of concrete containing waste glass. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 267-274, 2015.

URREA-CEFERINO, G. E.; PANESAR, D. K.; SAVASTANO JUNIOR, H. Adjusting curing parameters for innovative and durable vegetable fibre-cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, n. 97, p. 121–133, 2019.

WON, J. P.; HONG, B. T.; CHOI, T. J.; KANG, J. W. *et al.* Flexural behaviour of amorphous micro-steel fibre-reinforced cement composites. **Composite Structures**, v. 94, n. 4, p. 1443–1449, 2012.

EFFECT OF THE MODIFICATION OF PINUS KRAFT PULP WITH ALUMINUM SULFATE IN CEMENTITIOUS COMPOSITES

Ianca Oliveira Borges ^{a*}, Rodrigo Campos Cabral de Menezes ^a, Danillo Wisky Silva ^b, Nayara Bergamo Casagrande ^b, Mário Vanoli Scatolino ^c, Lorrann de Sousa Arantes ^a, Gustavo Henrique Denzin Tonoli ^a.

^a Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Cx P.3037, CEP 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brazil.

^b KLABIN S.A., Otácilio Costa, SC, CEP 88540-000, Brazil.

^c Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Cx P. 137, Mossoró, RN CEP 59625-900, Brazil.

*Corresponding author. Tel: +55 31 99313-8936; E-mail address: iancaborges@hotmail.com

Abstract

The use of bleached Kraft cellulosic pulp in the manufacture of cementitious composites is used in industry; however, due to the degradation of these fibers and incompatibility of the cementitious matrix with some substances present in vegetable fibers, this work evaluated the effect of aluminum sulfate hydrolysis (chemical modification) on Kraft cellulose. The research aimed to understand treatment effects with aluminum sulfate (AS) at concentrations of 0%, 4%, and 11% on the surface of Kraft pulp of *Pinus* spp. unbleached and derived fiber-cement on the 28th curing day and after 200 cycles of accelerated aging. The surface properties of the modified fibers were evaluated; and the composites through physical, mechanical and microstructural tests. The results of the analyzes of the treated fibers suggest that the AS is a surface modifying agent, that is, after its hydrolysis, in aluminum hydroxide, it will be deposited homogeneously on the surface of the vegetable fibers. The treatment with AS is capable of reducing water absorption (WA) by approximately 3% and apparent porosity (AP) by approximately 10% of cementitious composites. This effect was more intense after accelerated aging. Furthermore, the presence of AS affected the mechanical properties of the composites before and after accelerated aging, increasing the modulus of rupture (MOR), the limit of proportionality (LOP), and the modulus of elastic (MOE), due to mineralization and re-precipitation of the cement hydration products inside the voids, filling the pores and possibly improving the interface between the fiber and the matrix. Therefore, modification with AS appears to enhance calcium precipitation both superficially and within the plant fibers, playing an important role in minimizing embrittlement and improving the stiffness of the composites during on the 28th curing day and soaking, and drying cycles.

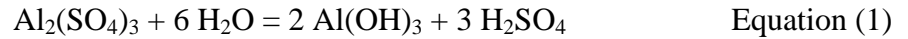
Keywords: Cement matrix; chemical modification; accelerated aging.

Introduction

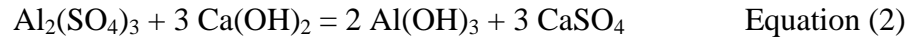
Cement-based products have good compressive strength, although they are fragile under certain flexural stresses and loads. This behavior involves low specific energy performance related to material collapse when its flexural strength is exceeded (HALVAEI et al., 2014; ADEDIRAN et al., 2021). The addition of vegetal fibers is essential to reinforce cement-based materials of brittle nature to increase their specific energy, reducing cracking events and their propagation in the material and reducing abrupt rupture, that is, stresses bridges generated along the matrix, which allows a final progressive collapse (AGOPYAN et al., 2005; MELO FILHO et al., 2013; PEREIRA et al., 2020). Among other advantages are the energy absorption from the material before failure, the possibility of post-crack work, and greater resistance to fatigue (JAMSHIDI; RAMEZANIANPOUR, 2011; NASSAR et al., 2022). Therefore, the wide versatility of these fibers in construction materials has made their use frequent, mainly due to their high availability and origin from renewable sources, a good alternative to asbestos fibers (ARDANUY et al., 2015; MA et al., 2022), and remarkable mechanical performance of the composite under flexural stresses (TIAN et al., 2016). Classically fiber-cement industries use pine Kraft fibers as reinforcing material in their products due to their performance in corrugated elements and the filtering operation during composites production (IKAI et al., 2010).

The chemical composition and hygroscopic character of cellulosic pulps hinder their compatibilization with cement. Despite the advantages offered by vegetable fibers to fiber cement, one of the challenges faced by these materials is the low durability in the alkaline environment of the Portland cement matrix and high porosity of the composites (TIAN et al., 2016; NASSAR et al., 2022; AKINWANDE et al., 2022). Considering these conditions, strategies and fiber surface modifications are being studied to improve the performance and durability of fiber cement composites, such as the chemical treatment with AS decreased fiber porosity and degradation in an alkaline medium (PANTAWEE et al., 2017).

Aluminum sulfate (AS) is an acidic salt; hence, in an aqueous solution, it hydrolyzes (Equation 1) in sulfuric acid and aluminum hydroxide (AH), a gelatinous substance that agglutinates particles suspended in water and precipitates them. Furthermore, in an alkaline medium, it forms particles in suspension in water, to which the impurities present in the medium adhere to the aluminum hydroxide. For this reaction to occur, it is necessary to use sufficiently alkaline water so that there is a reaction with the sulfuric acid (strong, corrosive, and oxidizing acid) released (CUNHA, 1946).



The alkaline pH water used in this study was artificially produced with the addition of cement, that is, high concentrations of calcium (Ca). Thus, the sulfuric acid released in a given pH zone reacts with alkalinity to form calcium sulfate and aluminum hydroxide, as shown in Equation 2.



A good interaction (adhesion) between the fiber and matrix is essential for the reinforcing capacity of the fibers and, thus, to improve the mechanical performance of composites at the fiber-matrix interface (FARUK et al., 2012; AMARAL et al., 2022). The pre-treatment aims to improve the adhesion of the fibers to the matrix and consists of impregnating the plant fibers in a solution of AS. The process with AS saline solution, also known as a mineralization agent, improves the compatibility between matrix and fiber by promoting the release of chemical components from the wood in the solution and the impregnation of the accelerator additive in the cell wall. Furthermore, when $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ is used as a mineralizer, it can reduce composites' hygroscopicity and water absorption (SUKARTANA et al., 2000).

The objective of the research was to evaluate the effect of chemical modification with AS (0%, 4%, and 11%) on the surface morphology of unbleached Kraft pine pulp fibers and its effect on the microstructural, physical and mechanical properties of the cementitious composites, before (on the 28th curing day) and after accelerated aging technique (200 cycles).

Materials

The unbleached Kraft pulp sheets from *Pinus* spp. from an industrial process were used in the experiments after going through fibrillation (35 °SR refinement, Schopper Riegler Grade), as used in the fiber cement sector. Portland cement CPV-ARI and ground agricultural limestone (carbonate filler) were used as the cement matrix. In addition, the modifying agent ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) was used in the chemical treatment of the fibers, which has the appearance of a white powder with an aluminum content of at least 6%.

Methods

Preparation of alkaline process water

For the chemical treatment of fibers and preparation of the cement boards, alkaline water (pH~12-13) was used, a simulation of reusing water commonly used in the fiber cement manufacturing process. The preparation of this water consisted of a 15% solids solution prepared in a container with 1 L of water and 150 g of cement. After decanting the solid part (~15 min), the alkaline water is removed and stored in another container. During preparing the alkaline water and chemical treatment of the fibers, the solution Hydrogenonic potential (pH) was evaluated using a previously calibrated ph meter (W38 BEL ENGINEERING).

Chemical modification of fibers with aluminum sulfate

Unbleached pine Kraft pulp (PKP) fibers were immersed in a solution containing 1.000 mL of alkaline water (pH~12-13) and AS at concentrations of 0% (PKP_{0%}AS), 4% (PKP_{4%}AS), and 11% (PKP_{11%}AS). Then, they were taken to a mechanical stirring at 300 rpm for 15 min for 24 h so that the fibers could undergo the AS precipitation process.

Water retention value (WRV) of modified fibers

The moisture content was determined whenever relevant due to the need to calculate the amount of water, by mass, incorporated in the cellulosic pulps, for dimensioning the water retention value (WRV). The aim is to evaluate the wet mass present in the material, which is quantified by the difference in mass of the initial and final sample after drying in an oven at 105 °C for 24 h, following NBR NM-ISSO 287 (2012). The WRV was determined before and after the chemical treatment with aluminum sulfate. The objective is to verify the water absorption capacity of the pulp with and without chemical treatment, following the SCAN-C 62:00 (2000) standard.

Microstructure of the surface of modified fibers and cementitious composites

Pinus's unbleached Kraft pulp fibers were visualized under an optical microscope before and after the chemical treatment with AS (0%, 4%, and 11%). All samples were diluted to 0.1% suspended solids and visualized in an optical microscope model BA210E (Motic) with a magnification of up to 100x and an attached tablet.

Fractures of composites with modified fibers (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS) and without modification (PKP_{0%}AS) were visualized under the same optical microscope to evaluate the fractured region of the composites, the specific energy mechanisms associated with the fibers and its mineralization.

Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM with EDS) of the modified fibers

Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM with EDS) analyses were performed to confirm the presence of aluminum (Al) and calcium (Ca) precipitates in unbleached pine Kraft pulp fibers. The samples were prepared in a suspension of 0.1% of solids with alkaline water and kept in an airtight environment to avoid contact with the sample with the air because the CO₂ in the air easily reacts with the calcium hydroxide present in the alkaline water. Subsequently, the suspended fibers were taken for SEM analysis with EDS and placed in the aluminum sample holder with carbon tape, so it was possible to observe only the presence of aluminum in the formulations. Finally, the material was metalized with carbon for 6 seconds, without carrier gas, and analyzed in the LEO EVO 40 XVP Scanning Electronic Microscope (Manufacturer Carl Zeiss, 2002) with X-ray Microanalysis System (Quantax EDS) (Manufacturer Bruker, 2019) working distance for EDS between 9 and 9.5, tungsten filament beam by thermionic emission, with an electron acceleration voltage of 20 keV.

Thermogravimetry (TGA) of modified fibers

After being treated with aluminum sulfate, the samples (PKP_{0%}AS; PKP_{4%}AS; PKP_{11%}AS) were oven-dried with air circulation at 90 °C so that they were in suitable conditions for the test, then they were left in a desiccator with silica gel until they reached room temperature, for approximately 15 min, to be later stored in 5 mL hermetically sealed plastic bottles. Then they were transferred to alumina crucibles and heated in NETZSCH equipment, model STA 449, JUPITER TGA-DSC instruments, with a heating rate of 10 °C/min from a temperature of 30 °C to 600 °C in a nitrogen atmosphere of 50 mL/min. Data were compiled in Excel, and graphs were generated in the OriginPro 8, using the percentile filter technique with 20 points per window to eliminate noise.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of the modified fibers

The chemical modification efficiency of unbleached pine Kraft fiber pulps with and without modification was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) using the attenuated total reflectance modulus (ATR). The analyses were carried out in the spectral range from 400 to 4,000 cm^{-1} , with a resolution of 2 cm^{-1} . For each sample, 32 scans were performed to analyze the modified pulp fibers (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS) and the group control (PKP_{0%}AS) using the Varian 660 FTIR spectrophotometer equipment. It was subsequently submitted to the percentile filter technique with 20 points per window to eliminate coarse noise in the signal.

Preparation of the cement composites (flat plates)

The variables to be evaluated resulted in 3 different treatments, all of them with the presence of 10% of unbleached Pinus Kraft pulp fibers concerning the total mass of cement, with the AS content as chemical treatment (0%, 4%, and 11%) about the dry mass of the pulp and use of accelerated aging. The treatments were carried out with 77.2% cement; 12.8% limestone; 10% Pinus Kraft pulp (PKP), and AS variation, with the composite formulations being the same as those reported for the fibers: PKP_{0%}AS; PKP_{4%}AS, and PKP_{11%}AS.

The cementitious composites were molded on a laboratory scale using the adapted technique of vacuum drainage of the mixture and subsequent pressing at 10 tons (simulation of the Hatschek process), according to Eusebio et al. (1998); Savastano Junior et al. (2000) and Tonoli (2009). Thus, the plates were made with dimensions of 200 mm x 200 mm x 5 mm, with a total of 330 g (~17% solids) in dry mass.

Physical characterization of cement composites

The American Society For Testing And Materials (ASTM C 948, 1981) standard was followed to carry out the analysis of water absorption (WA) and apparent porosity (AP). The average of twelve specimens for each formulation was considered, and the physical characterization was performed on the 28th day of curing and 200 cycles of accelerated aging.

Mechanical characterization of cement composites

The mechanical bending test follows the recommendations of the *Reunion Internationale des Laboratoires d'essais et des Recherches sur les Materiaux et les Constructions - RILEM* (1984), using the universal testing machine Emic DL-30000 equipped

with a load of 1 kN. A four-point bending configuration was used, with a distance between the lower supports equal to 135 mm and the upper supports equal to 45 mm, with a deflection rate of 0.5 mm/min. The stress values are determined at the limit of proportionality (LOP), modulus of rupture (MOR), modulus of elastic (MOE), and specific energy (SE) of the specimens, as also described by Tonoli et al. (2009). The composites were tested wet after immersion for 24 h in water to normalize the moisture condition.

Accelerated aging of cementitious composites

The accelerated aging simulates the behavior of the composite more quickly for its durability evaluation in an external environment through immersion cycles, establishing the contact of the cement matrix and the cellulosic fibers with the alkaline water through its penetration through the pores of the composites and subsequent drying (SILVA et al., 2009; LIMA et al., 2019). The adopted practice was adapted from the EN 494 standard (EUROPEAN STANDARD, 1994). It consisted of immersion and drying cycles, where the specimens were subjected to 200 cycles and were wholly immersed in water for 170 min to fill the pores. Subsequently, the compounds remained inert for 10 min and underwent drying of the pores, which lasted 170 min at a temperature of 70 °C. Under these conditions, the degradation of composites was evaluated after the accelerated aging cycles due to the advantages of providing the results with a simulation of their exposure to weathering in a shorter period. After the specimens were submitted to this process, their physical and mechanical properties were verified.

Results and discussions

Effect of fiber surface modification: water retention value (WRV) and optical microscopy

The water retention value (WRV) was determined before and after the fibers were chemically treated with AS in alkaline water. The WRV showed an increase in its values (Figure 1) for the treatments PKP_{4%}AS (2.09 g/g) and PKP_{11%}AS (2.14 g/g) concerning PKP_{0%}AS (1.97 g/g), indicating that apparently, the aluminum hydroxide (AH) molecules may be able to agglutinate the particles present in the medium, which possibly remain adhered only to the surface of the fibers, effectively allowing water to penetrate the internal capillary structure. Therefore, both concentrations (4% and 11% of AS) cause higher values for WRV or a higher degree of swelling in the water when compared to the reference.

Optical microscopy analysis (Figures 1a-c) shows that, after adding AS to unbleached Kraft pulps, aluminum hydroxide precipitated and agglutinated the particles present in the medium, coating the fiber, a fact explained by Kitaoka and Tanaka (2002), who studied the load characteristics of pulp suspensions containing aluminum sulfate, reporting the occurrence of adsorption of aluminum components in the cellulose and the formation of aluminum flakes in a heterogeneous way on the surface of the fibers. The images (Figure 1b-c) show the precipitation of aluminum hydroxide accumulated on the surface of the fibers, bringing AH adhesion and homogeneity to the cell wall. Yang et al. (2017) found that AH tightly surrounds the cellulose, evenly distributed on the surface and inside the fibers. Therefore, aluminum hydroxide was successfully added to the fiber cell wall and deposited in the cell cavity.

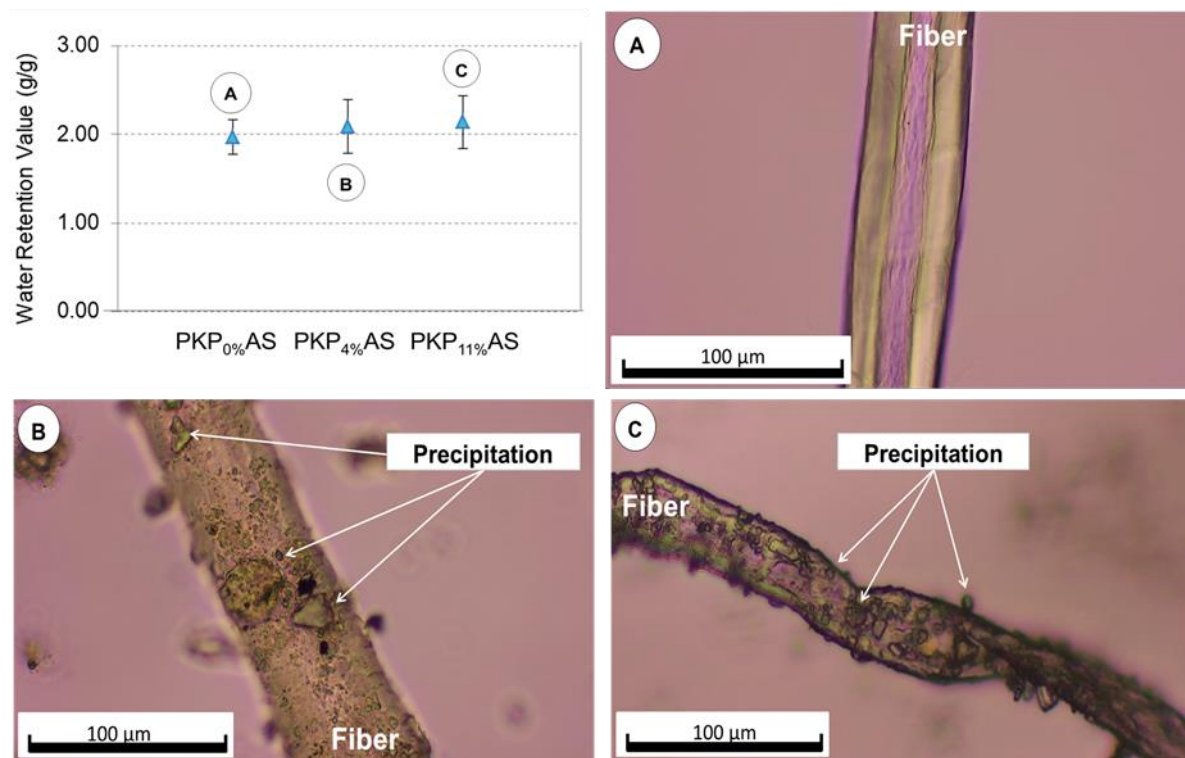


Fig. 1. Water retention value and images from optical microscopy of Kraft pine pulp fibers after treatment with (a) 0% aluminum sulfate; (b) 4% aluminum sulfate, and (c) 11% aluminum sulfate.

The water retention results, together with the optical microscopy images, indicate that aluminum hydroxide is deposited on the surface of the fibers and calcium (present in alkaline water) can be adsorbed and precipitated inside, which can facilitate compatibilization of the fiber with the cement matrix and possibly reduce fiber degradation to alkaline attack, provided by the matrix rich in calcium hydroxide. In addition, according to Chen and Sun (2018), adding AS can significantly reduce the setting time and increase the compressive and

flexural strength of the cement paste. Fischer's (1998) patent, as the method of producing products formed with vegetable fibers, as reinforcement, mineralized by AS and silica, reports that the addition of AS leads to a change in the electrokinetic potential (Zeta potential) of the fibers, resulting in the subsequent mineralization of the organic part of the fibers and a cement-based product with high rigidity.

Effect of fiber surface modification: Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM with EDS)

Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM with EDS) of unbleached Kraft pulp fibers, which is represented in Figure 2a-b, indicates the presence of aluminum (red) and calcium (green) precipitated in the fibers due to the presence of aluminum hydroxide, responsible for agglutinating the particles present in the medium and coating the fiber. The PKP_{4%}AS treatment showed low sulfur (S) peaks related to the released sulfuric acid, which reacts with alkalinity to form calcium sulfate and aluminum hydroxide. In addition, the presence of calcium (Ca) is lower for PKP_{4%}AS (Figure 2a) when compared to the images of the PKP_{11%}AS sample (Figure 2b), which have higher aluminum contents, which leads to increased concentrations of sample sulfur. When low levels of AS sulfate are added to cement, the calcium concentration in the solid and the pH may change. In this case, the crystallization rate of ettringite, a component formed mainly in agglomerates and of small size, will be relatively low.

Sulfate ions can react with calcium ions to form a gypsum derivative, which is more active than primitive gypsum and can react with tricalcium aluminate more easily to form ettringite crystals, as seen in Figure 2a-b. Furthermore, AS can react with calcium hydroxide to obtain ettringite in the absence of tricalcium aluminate. There are two types of ettringite; the first is needle-like. It aggregates unevenly in lacunae, and the second is short-acicular and is widely and evenly distributed in the cement paste (KAN et al., 2013).

Regarding the mechanisms of ettringite formation, Xue (1984) and Yang et al. (1984) agree that ettringite is formed by dissolution and precipitation rather than a solid phase reaction. The formation of ettringite is mainly related to the concentration of calcium hydroxide; the main factors are the concentration of calcium in the solution and the pH. According to Mehta (1973) and Kan et al. (2013), when the AS content is high, calcium is consumed in small amounts, and the alkalinity of the solution decreases, increasing and spreading the formation of ettringite. The addition of AS consumes calcium ions in solution

and supplies aluminum ions and sulfate ions, forming ettringite. Therefore, adding AS influences the calcium hydration concentration and affects ettringite formation.

The intermediate product, aluminum hydration, usually cannot constantly exist, so it soon turns to ettringite in the presence of calcium hydroxide. At the same time, these reactions consume calcium hydroxide. The reduction of this element accelerates the hydration of calcium silicate; that is, the ettringite crystals grow among themselves in a large network, serving as the skeleton of the cement paste, and the C-S-H gel fills it, forming a denser structure. Therefore, the rapid mass formation of ettringite and calcium silicate accelerates the setting of the cement (Kan et al., 2013).

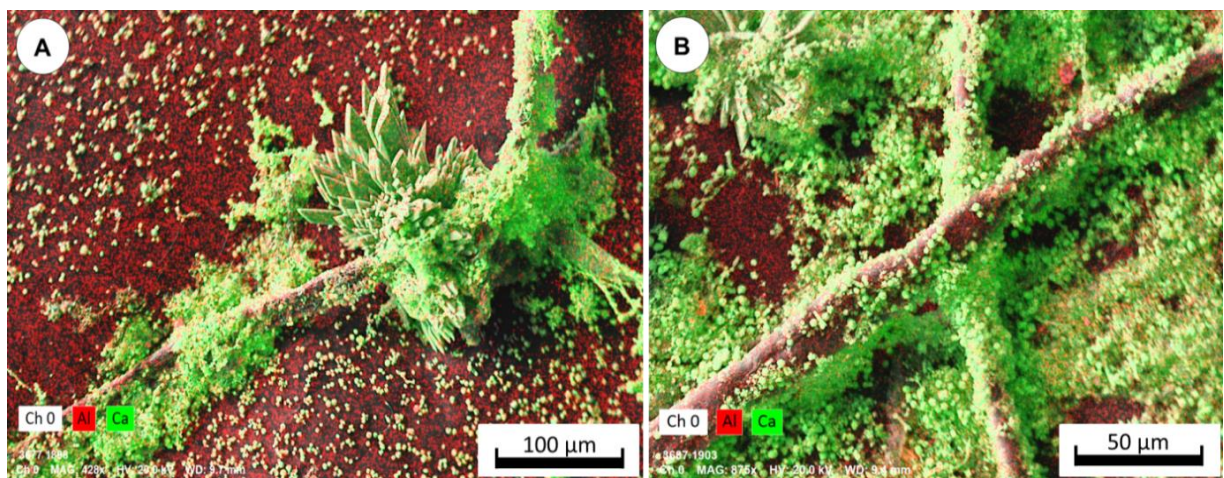
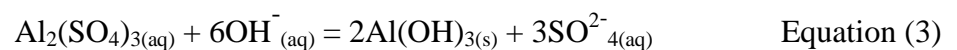


Fig. 2. SEM analysis with EDS of Kraft pine pulp fibers after treatment with (a) 4% AS and (b) 11% AS.

According to Fergusson and Hart (1996), in an alkaline medium, AS is suitable for the saturation of plant fibers due to the formation of water-insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$ compounds (Equation 3), which are responsible for filling the pores and gaps present in the cement matrix. Plant fibers fix calcium ions on their surface, probably by forming a stable calcium-pectin complex (LE et al., 2011).



SEM with EDS aims to improve understanding of the chemical treatment of unbleached Kraft pine cellulose fibers with aluminum sulfate. The main product generated with AS is aluminum hydroxide. Still, hydrolysis and polymerization reactions are very complex and almost instantaneous. The hydrolysis products combine to form a series of polynuclear aluminum species, which promote the destabilization of colloids precipitating in the fiber.

Effect of modification on the fiber surface: Thermogravimetry (TGA)

The thermogravimetry technique was used to confirm the aluminum hydroxide reaction in the cellulosic pulp through the ash percentage and the approximate amount of AS and AH precipitated in the fibers over time. This test measures the variation of the sample's mass as a function of temperature, resulting in a graph that, through its derivative, it is possible to obtain the limit temperatures of the decomposition reactions of each constituent of the material.

Figure 3 presents the thermogravimetry curves (Figure 3a) and the first derivative from the thermogravimetry curves (DTG) (Figure 3b) of the fibers with and without chemical modification with aluminum sulfate. From the TG and DTG curves, it is possible to observe the degradation stages for the fibers with (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS) and without treatment (PKP_{0%}AS). Initially, evaporation of the adsorbed water occurred at around 100 °C. The temperature region between 295 and 370 °C is related to the degradation of cellulose fibers or biomass, predominantly associated with the decomposition of hemicellulose, being composed of amorphous structures and various saccharides (xylose, mannose, glucose, galactose, etc.), rich in ramifications and more accessible to be degraded. Cellulose is decomposed between 315-400 °C, due to the presence of ordered structures, with greater strength, greater thermal stability, and long unbranched glucose chains (MARTINS et al., 2009). At approximately 360 and 400 °C, the loss of OH groups present in the composition water occurs, and the thermal degradation of lignin occurs between 280 and 500 °C (ALVAREZ; VÁZQUEZ, 2004; TOMCZAC et al., 2007). The decomposition of calcium hydroxide (Ca(OH)₂) occurs between 450 and 500°C (ROSTAMI et al., 2012). Aluminum hydroxide is decomposed at 300°C and approximately 400°C. Practically all the decomposition of the water of hydration of AS occurs. LAOUTID et al. (2017) state that treatment with AS affects cement hydration and increases fire resistance, as its decomposition temperature is approximately 210-300 °C.

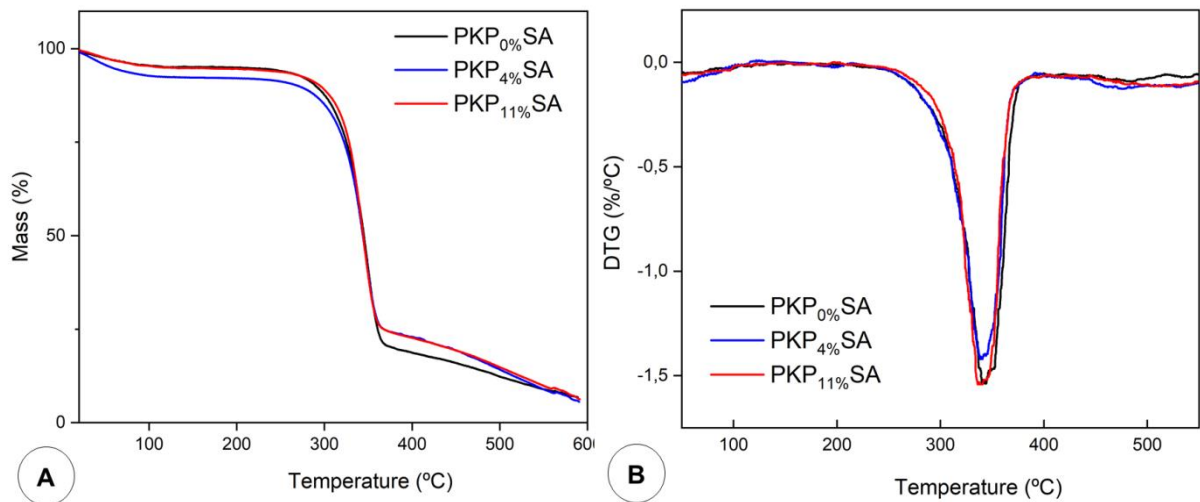


Fig. 3. Thermogravimetric analysis of Kraft pulp fibers from Pinus control (PKP_{0%}AS) and modified (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS): a) mass loss concentration; and b) first derivative of thermogravimetric curves.

The TGA/DTG data allow for analyzing the ash content and estimating how much aluminum hydroxide precipitated in the fibers. The higher the ash concentration, the more AH was absorbed and adhered to the fiber or on the fiber surface. For both treatments (PKP_{0%}AS; PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS), it is estimated that, after thermal decomposition, 6% ash remained. There was a total mass loss of approximately 94% for both treatments, corresponding to the loss of free and adsorbed water and the decomposition of aluminum hydroxide. Therefore, the results show a low presence of aluminum sulfate, which may occur due to the low concentrations used in the research, and aluminum hydroxide, indicating a surface adhesion of the compounds studied in the unbleached Kraft pulp fibers.

Effect of fiber surface modification: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR-ATR allows for analyzing the chemical structure of a given material's surface and evaluating the chemical interaction between the modifying agents and cellulose (ALBIRANTE et al., 2013). Figure 4 shows the infrared spectra of Kraft pulp fibers with and without AS treatment in the suspensions. The spectra for the treatments with (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS) and without modification (PKP_{0%}AS) showed a wide band in the region with an interval between 3,700 and 3,000 cm^{-1} , which indicates vibrations of the OH groups present in the molecules of cellulose. Between 3,000 and 2,800 cm^{-1} , CH₂ (methylene) vibrations from compounds such as residual hemicelluloses in the pulp are indicated (ABIDI et al., 2014; LV et al., 2015). Furthermore, for the bands detected in this range, it is observed that with increasing AS concentration (PKP_{11%}AS), the spectrum increasingly resembles the spectrum

obtained in the control sample (PKP_{0%}AS), which may indicate the interaction of the pulp with the surface modifying agent or the breaking of the CH₂-CH₂OH bonds of cellulose and hemicelluloses by hydrolysis. The bands in the range of 1800-1500 cm⁻¹ refer to the carbonyl groups of the hemicelluloses, C=O bonds, or may indicate the adsorption of water in the pulp. The bands measured in the range 1500-1200 cm⁻¹ can be related to the C-O, OH, CH, and CH₂ bonds of cellulose (SILVERSTEIN et al., 1994; MA et al., 2015). The bands detected in the range of 1200-900 cm⁻¹ can be related to the C-O and C-O-C bonds of hemicellulose and cellulose. And the band close to 610 cm⁻¹ refers to the C-O stretching of the acetyl groups of cellulose (SILVERSTEIN et al., 1994; BOUKIR et al., 2018).

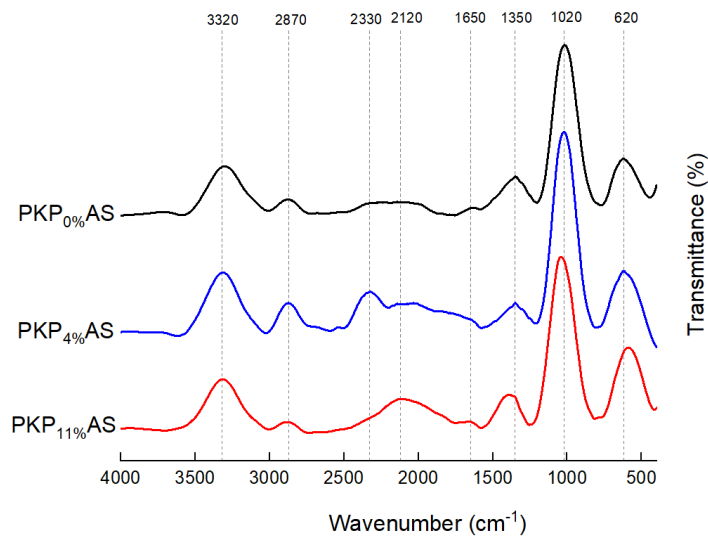


Fig. 4. FTIR curves of control (PKP_{0%}AS) and modified (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS) Kraft pulp fibers.

The band analyzes indicate the presence of AS atoms on the fibers and possible association, through chemical bonding, of the hydrolyzed AS with the cellulose or with the residual hemicelluloses present in the cellulose pulp due to the Kraft pulping, complementing the results obtained by microscopy images, SEM/EDS and TGA/DTG.

Effect of fiber surface modification in cementitious composites: physical properties

With this topic, we intend to understand the effect of chemical treatment with AS on Kraft pulp fibers on the performance of cementitious composites before (on the 28th curing day) and after 200 cycles of accelerated aging. Figure 5a-b shows the data referring to the treatments carried out for the physical properties (WA and AP) of the fiber-cement composites. The average values and standard deviation were discriminated. It is noted that composites with unbleached Kraft fibers treated with AS showed a slight decrease in water

absorption and porosity, caused by the precipitation of aluminum hydroxide and calcium hydration products (from alkaline water) on the surface and inside the vegetable fibers, facilitating the compatibility of the fibers with the cement matrix and possibly reducing the fiber degradation to alkaline attack. Pantawee et al. (2017) used hemp fibers chemically treated with $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ to produce concrete and obtained improvement in the compressive strength of the composites. In addition, the increasing amount of AS accelerated the setting and hardening of the matrix, resulting in the formation of ettringite, and the hydration products filled the pores of the fibers. Therefore, the results suggest that AS increases precipitation rates in fiber lumens or fiber-matrix transition zone.

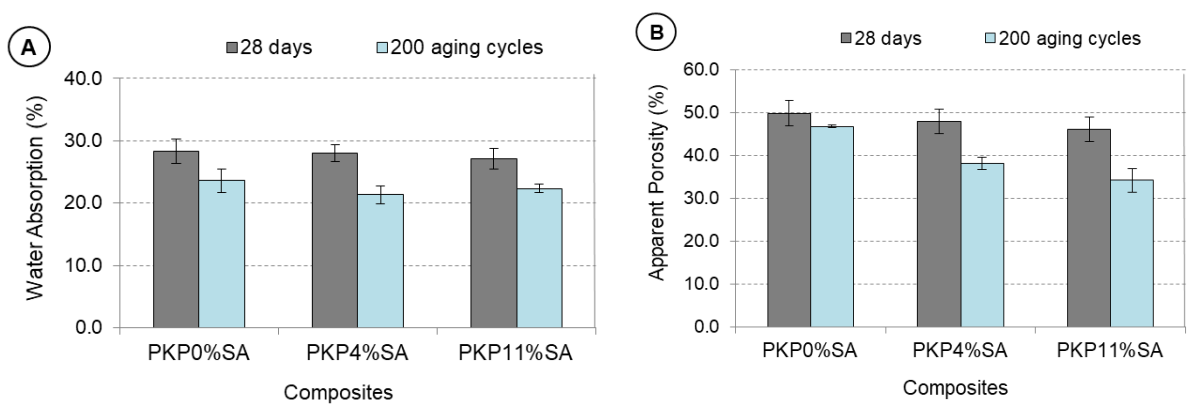


Fig. 5. Average values and standard deviation of physical properties (a) water absorption (WA); and (b) apparent porosity (AP) for cementitious composites tested at on the 28th curing day and 200 aging cycles.

After undergoing accelerated aging, the WA and AP values decreased significantly for the composites with treated fibers, which can be attributed to the filling of the matrix pores by the continuity of the cement hydration process during the 200 cycles and the re-precipitation of calcium in the pores of the matrix, causing the voids to be filled, preventing the entry of water, due to the decrease in the size of the pores and at the same time increasing the volume of solids. In previous studies concerning accelerated aging in composites, Correia et al. (2018) and Ballesteros et al. (2019) reported a reduction in WA and AP correlated with the application of a more significant number of cycles, as previously exposed cement hydration over time modifies the matrix structure. NBR 7.581-1 (ABNT, 2014) defines the classification and requirements for fiber cement corrugated roofing sheets. The treatments PKP_{0%}AS, PKP_{4%}AS, and PKP_{11%}AS are within the required parameters, with water absorption content equal to or less than 37%.

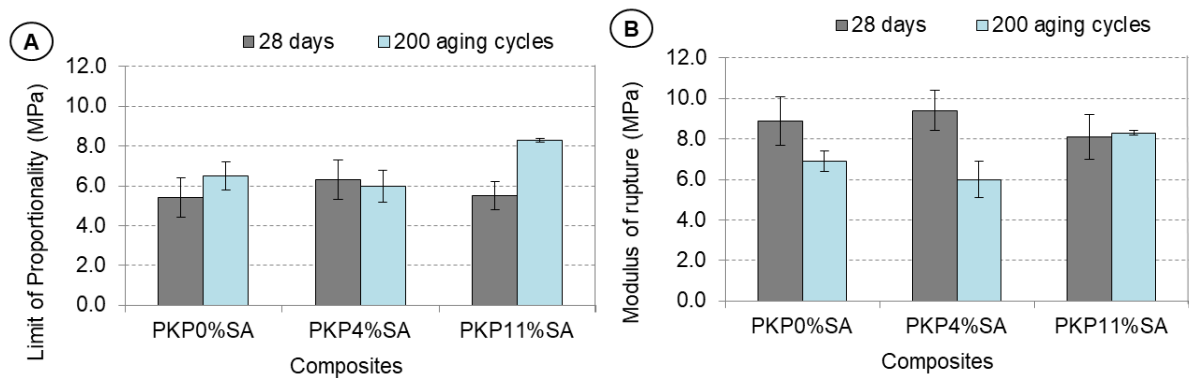
Effect of fiber surface modification in cementitious composites: mechanical performance

On the 28th curing day of curing, the limit of proportionality (LOP), Figure 6a, increased with the addition of AS when compared to the data without the presence of AS (control - PKP_{0%}AS), indicating greater resistance to first cracks, creating the possibility of work in the post-cracked stage. Evaluating the performance of cementitious composites reinforced with unbleached Kraft pulp fibers treated with AS after aging (200 cycles of wetting and drying), it is observed that the composites PKP_{0%}AS and PKP_{11%}AS showed an increase in the limit of proportionality, bringing greater resistance of the composites in the first cracks. The sample with 11% AS obtained a significant increase from 5.5 MPa to 8.3 MPa, related to the presence of aluminum sulfate, responsible for intensifying the agglutination and re-precipitation of cement hydration products, for example, the calcium, inside the voids, filling the pores and improving the interface between the fiber and the matrix.

The data in Figure 6b show that the PKP_{4%}AS treatment significantly increases the modulus of rupture (MOR) on the 28th curing day of curing, a property related to the mechanical strength of the cementitious material and the specific energy mechanisms between the fibers and the cement, indicating the joint participation of matrix and reinforcement. After aging cycles, the PKP_{11%}AS formulation showed no decrease in MOR, indicating that the presence of AS influences the reduction of fiber degradation and wear to alkaline attack, causing an increase in the flexural strength of cementitious composites with treated unbleached Kraft fibers. The treatments PKP_{0%}AS and PKP_{4%}AS showed significant losses in MOR, compared to those corresponding to on the 28th curing day of curing, a fact reported by Tonoli et al. (2009) in their study evaluating the modification of cellulose fibers to improve their durability in fiber cement composites where the average values of MOR and SE significantly decreased after 200 aging cycles, due to the densification of the fiber-matrix interface, which improves binding of the fiber to the matrix and, consequently, leads to fiber breakage. The study by Nassar et al. (2022) also reported losses in flexural strength and specific energy in extruded fiber cement boards after different accelerated aging conditions. The researchers believe that the petrification effect of the fibers causes the reduction in flexural specific energy due to the rehydration of the cement. In addition, aging cycles cause a reduction in the degree of polymerization of wood fibers and, consequently, a reduction in flexural specific energy.

The modulus of elastic (MOE), Figure 6c, shows an increase for the formulations PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS compared to the control data (PKP_{0%}AS), indicating greater stiffness and improved adhesion between fiber and cementitious matrix. With accelerated aging, the modulus of elastic data showed a slight increase for the PKP_{11%}AS treatment, being attributed to fiber adhesion to the matrix and mineralization, a phenomenon to which the vegetable fiber, during the curing process, absorbs water highly alkaline and cement hydration products, which may induce fiber stiffening and cause MOR losses. This fact was also observed by Tonoli et al. (2009), whose work showed that accelerated aging increased the MOE values, resulting from the continuous densification and hydration of the cement caused by the immersion and drying cycles. The PKP_{0%}AS and PKP_{4%}AS formulations had a decrease in this property after accelerated aging.

The specific energy (SE) data, Figure 6d, showed a decrease for the PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS treatments when compared to the control composite on the 28th curing day, bringing lower specific energy to cementitious composites, a fact reported by Tonoli et al. (2009), where the fiber lumens were probably not filled with cement hydration products (rich in calcium), which led to greater composite SE without fiber treatment. The study by Melo Silva et al. (2013) and Šavija and Lukovic (2016) reported a reduction in MOR and EE, mainly related to the degradation of reinforcement fibers by alkaline hydrolysis and mineralization. Therefore, the specific energy of the composites of the current research also showed a drastic decrease after accelerated aging due to the high adhesion index of the fiber in the matrix and reduction of the fiber slip (pull-out), which can lead to a reduction in specific energy, resulting from fiber mineralization and material densification, caused by reprecipitation of cement hydration products.



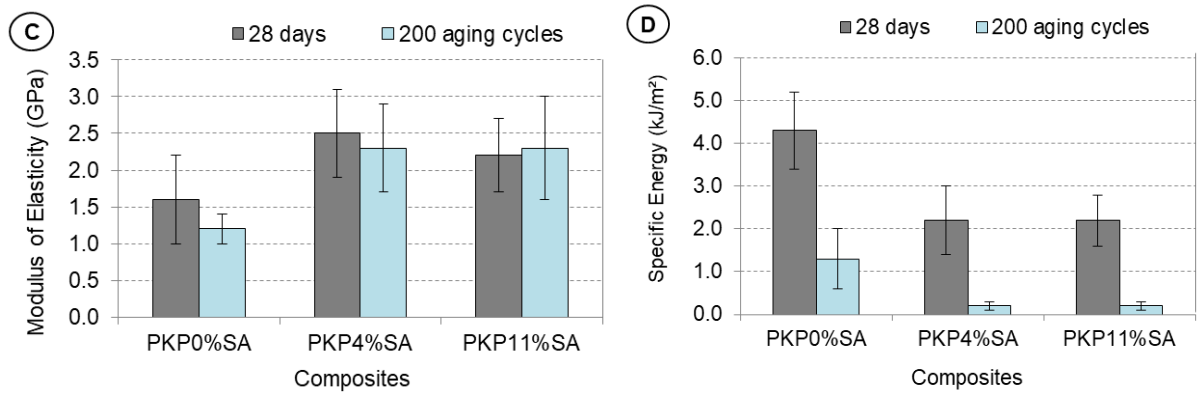


Fig. 6. Average and standard deviation values of mechanical properties (a) limit of proportionality (LOP); (b) modulus of rupture (MOR); (c) modulus of elasticity (MOE) and (d) specific energy (SE) for cementitious composites tested on the 28th curing day and 200 aging cycles.

Figure 7a compares characteristic stress versus specific deformation curvatures of cementitious composites using modified and unmodified fibers. The treatments PKP_{0%}AS, PKP_{4%}AS, and PKP_{11%}AS show that the presence of fibers ensured a ductile and pseudoplastic behavior of the composites on the 28th curing day, with the peak strength (MOR) occurring after the first cracking resistance (LOP). However, treated and untreated fiber-reinforced composites, after 200 cycles of accelerated aging (Figure 7b), exhibited a less stable fracture process because they showed a large drop in SE and MOR, as seen in Figure 6b-d, compared to composites on the 28th curing day. In the case of 200 cycles, the adhesion of the treated fibers may be greater in the cementitious matrix, as seen in the MOE data (Figure 6c), which may rupture instead of carrying out the entire sliding process by friction.

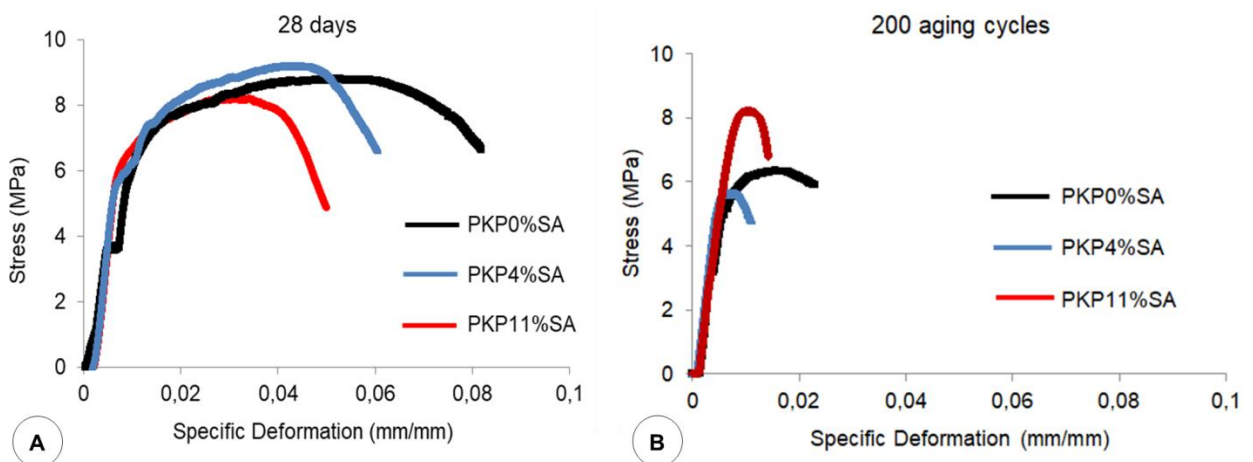


Figure 7. Stress x deformation curves of the flexural tests of cementitious composites with fibers modified by different percentages of aluminum sulfate, being (a) on the 28th curing day and (b) after 200 cycles of accelerated aging.

It is noteworthy that all treatments PKP_{0%}AS, PKP_{4%}AS, and PKP_{11%}AS are classified in category 3 and meet the technical standard NBR 15498 (ABNT, 2007) on the 28th curing day for flat cement slabs free of asbestos, which determines MOR values in flexure for boards tested in a saturated state, that is 4-7 MPa for category II, 7-13 MPa for category III, and >13 MPa for category IV.

Effect of fiber surface modification in cementitious composites: microstructure

Figure 8a-b-c shows fracture by optical microscopy of cementitious composites reinforced with unmodified (PKP_{0%}AS) and modified (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS) fibers with AS on the 28th curing day and Figure 8d-e-f after 200 cycles of accelerated aging. The images indicate the occurrence of fiber breakage after the immersion and drying process, especially when the modifying agent is added, which explains the decrease in the material's specific energy. Also, the composites on the 28th curing day, with unmodified fibers and those modified with aluminum sulfate, presented the tenacity mechanisms associated with the fibers, which act in the composite fracture process, such as detachment, pullout, and bridge and fracture of fiber, capable of improving the material's ability to absorb energy and permanently deform without fracturing, through the fiber sliding instead of breaking.

The PKP_{4%}AS composite shows evidence of a fiber mineralization step, which is the formation of ettringite/monosulfate and calcium hydroxide (CH) on the fiber surface, being also evident in the SEM image with EDS (Figure 2a-b) that the needle-shaped crystals were formed, which may be the formation of ettringite and precipitated calcium, the predominant element observed in the outer part of the fiber. Furthermore, calcium present in alkaline water penetrates the fiber lumen during fiber treatment and composite curing, leading to the formation of ettringite/monosulfate and calcium hydroxide (CH). The same observation was reported by Mohr et al. (2007) and Tonoli et al. (2009) for modified Kraft fibers. The composites reinforced with unmodified fibers (PKP_{0%}AS) did not present, for the most part, the formation of ettringite crystals and are not filled with cement hydration products, indicating that, after undergoing hydrolysis, AS presents greater adsorption on the surface of the fibers, acting as a barrier to the aqueous solution. Its presence (PKP_{4%}AS and PKP_{11%}AS) increases the reprecipitation and precipitation of mineral phases on the surface of plant fibers.

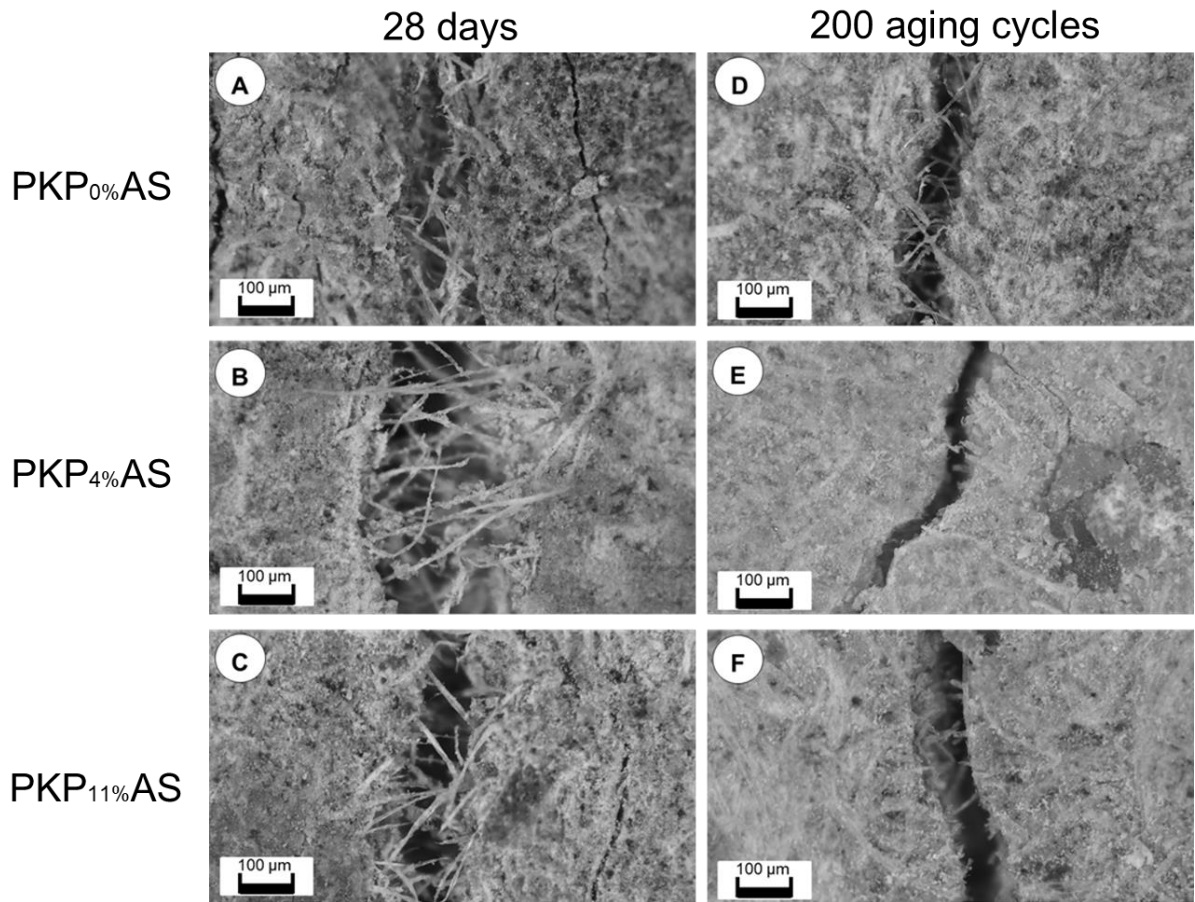


Fig. 8. Images from optical of the fracture of composites reinforced with unbleached Kraft pine pulp fibers (a-b-c) on the 28th curing day and (d-e-f) after 200 cycles of accelerated aging, being: (a-d) 0% aluminum sulfate; (b-e) 4% AS and (c-f) 11% AS.

Therefore, with the analyses carried out in this research, it is believed that the cement hydration products and the sulfate-rich phases, such as ettringite and monosulfate, were deposited mainly on the surface of the fibers. Thus, AS modification enhances precipitation in the fibers and plays an important role in minimizing degradation and embrittlement during the curing and immersion-drying cycle.

Conclusions

In this work, unbleached Kraft pulp was applied to improve the performance and durability of cementitious composites through AS treatment and accelerated aging cycles. The water retention results of the fibers, together with optical microscopy images, SEM/EDS, TGA/DTG, and FTIR, suggest that AS is a surface modifying agent, presenting for the samples PKP_{0%}AS, PKP_{4%}AS, PKP_{11%}AS ash content of 6%, that is, after its hydrolysis, in aluminum hydroxide, it will be deposited homogeneously and on the surface of the vegetable

fibers, being able to impregnate, precipitate and agglutinate on the surface of the raw pinus Kraft cellulose fibers.

Fiber surface modification, such as treatment with 4% and 11% AS, is a strategy capable of reducing water absorption (WA) by approximately 3% and apparent porosity (AP), decreasing by approximately 10%, of cementitious composites, mainly and more significantly, after accelerated aging cycles, attributed to the intensification of precipitation and reprecipitation of calcium in the matrix pores, caused by aluminum hydroxide, and to the filling of the matrix pores, reducing the voids present, due to the continuity of cement hydration during the process of 200 immersion and drying cycles.

The presence of 4% and 11% AS significantly affected the mechanical properties of the composites before and after accelerated aging, keeping values equal to the reference (PKP_{0%AS}) or causing an increase in the properties of the modulus of rupture (MOR), the limit of proportionality (LOP) and modulus of elasticity (MOE), due to the intensification of precipitation and reprecipitation of cement hydration products inside the voids, filling the pores and, possibly, improving the interface between the fiber and the matrix. However, with the presence of AS (PKP_{4%AS} and PKP_{11%AS}), there was a decrease of 49% before and 15% after accelerated aging in the specific energy (SE) property due to the high adhesion index of the fiber in the matrix and a reduction of the fiber slip (pull-out). Furthermore, calcium (present in alkaline water) can be adsorbed and precipitated within the fibers, facilitating fiber compatibility with the cement matrix and possibly reducing fiber degradation to alkaline attack, improving mechanical properties (MOR, LOP, and MOE) of treatments PKP_{4%AS} and PKP_{11%AS}.

These data reflect on the forms of application of the cementitious composite, being able to be used in the manufacture of covering tiles that adopted better results of elastic modulus (MOE), meaning that the material will suffer less deformation between the supports of the structure, for example. On the other hand, those composites that obtained higher values of modulus of rupture (MOR) and specific energy (SE) can be appropriated in the production of both tiles and flat plates.

Acknowledgments: The authors are grateful for the financial support from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), Brazilian Network of Lignocellulosic Composites (RELIGAR), BIOSMAT Network (FZEA-USP), Electronic Microscopy and Ultrastructural Analysis Laboratory (LME-UFLA), Forest Nanotechnology and Lignocellulosic Composites Laboratory at the Federal University of Lavras (UFLA) for this study.

REFERENCES

- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 9-16, 2014.
- ADEDIRAN, A. A.; AKINWANDE, A. A.; BALOGUN, O. A.; ADESINA, O. S.; ALIYU, S. J.; ERINLE, T. J.; NYIKA, J.; OLAYANJU, A. Selected properties of waste wig, egg shell and waste paper hybrid composites as potencial material for wall partitioning. **Materials Today: Proceedings**. 2020.
- AGOPYAN, V. et al. Developments on vegetable fibre-cement based materials in Sao Paulo, Brazil: an overview. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 27, n. 5, p. 527-536, May. 2005.
- AKINWANDE, A. A.; BALOGUN, O. A.; ROMANOVSKI, V.; DANSO, H.; KAMAROU, M.; ADEMATI, A. O. Mechanical performance and Taguchi optimization of kenaf fiber/cement-paperboard composite for interior application. **Environmental Science and Pollution Research** 29:52675–52688, 2022.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- ALVAREZ, V. A., VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 84, p. 13– 21, 2004.
- AMARAL, L. M.; RODRIGUES, C. S.; POGGIALI, F. S. J. Hornification on vegetable fibers to improve fiber-cement composites: A critical review. **Journal of Building Engineering** 8, 2022.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 948- 81**: test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, 1981.
- 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, Mar. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.498**: Placa de fibrocimento sem amianto — Requisitos e métodos de ensaio. 27p, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7581-1**: Telha de fibrocimento – Parte 1: Classificação e requisitos. 21p, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM-ISSO 287:2012**: Papel e cartão - Determinação do teor de umidade de um lote - Método por secagem em estufa (ISO 287:2009, IDT). 12p, 2012.
- BALLESTEROS, J. E. M.; MÁRMOL, G.; FILOMENO, R.; RODIER, L.; SAVASTANO JR., H.; FIORELLI, J. Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. **Construction and Building Materials** 205, 52–60, 2019.

BOUKIR, A.; HAJJI, L.; ZGHARI, B. Effect of Moist and Dry Heat Weathering Conditions on Cellulose Degradation of Historical Manuscripts exposed to Accelerated Ageing: ¹³C NMR and FTIR Spectroscopy as a non-Invasive Monitoring Approach. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, n. 2, p. 641-654, 2018.

CHEN, C.; SUN, Z. Influence of Aluminum Sulfate on Hydration and Properties of Cement Pastes. **Journal of Advanced Concrete Technology** Vol. 16, 522-530. 2018.

CORREIA, V. C.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H.; JOHN, V. M. Utilization of vegetable fibers for production of reinforced cementitious materials, **RILEM Technical Letters** 2, 145–154, 2018.

CUNHA, A. Determinação do pH ótimo de floculação e dosagem mínima de coagulantes. **Revista DAE**. Edição nº 17. 1946.

EUROPEAN STANDARD. **EN 494**: fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing – products specification and test methods. London: British Standards Institution, 1994.

EUSEBIO, D. A.; CABANGON, R. J.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. The Manufacture of Wood Fibre Reinforced Cement Composites from *Eucalyptus pellita* and *Acacia mangium* Chemithermomechanical Pulp. In: **Pacific rim bio-based composites symposium**. Philippines: Bogor Agricultural University, p. 428-436. 1998.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, **Progress in Polymer Science** 37, 1552–1596. 2012.

FERGUSON, J.; HART, R. **CXC Chemistry**. Oxford University Press; Revised edition, 512 pages, ISBN 0199142440. 1996.

FISCHER, H. **Method of producing formed articles of a fiber reinforced, hydraulically setting material**. United States Patent. Patent Number: 5,795,515, p. 3. Assignee: Nueva AG, Weesen, Switzerland. Date of Patent: Aug. 18, 1998.

HALVAEI, M.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M. Application of low modulus polymeric fibers in engineered cementitious composites, **Journal of Industrial Textiles** 43 (4):511-524, 2014.

IKAI, S.; REICHERT, J. R.; RODRIGUES, A. V.; ZAMPIERI, V. A. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process, **Construction and Building Materials** 24, 171–180, 2010.

JAMSHIDI, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Laboratory and industrial investigations on hybrid of acrylic and glass short fibers as an alternative for substituting asbestos in Hatschek process. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 25, p. 298-302, Jan. 2011.

KAN, C.; LAN, M.; KONG, L.; YANG, J. Effect of Aluminium Sulfate on Cement Properties. **Materials Science Forum**. 743-744. 285-291. 2013.

KITAOKA, T.; TANAKA, H. Fiber charge characteristics of pulp suspension containing aluminum sulfate. **The Japan Wood Research Societ** 48:38-45, 2002.

LAOUTID, F.; LORGUILLOUX, M.; BONNAUD, L.; LESUEUR, D.; DUBOIS, P. Fire retardant behaviour of halogen-free calcium-based hydrated minerals. **Polym. Degrad. Stabil.** 136, 89–97, 2017.

- LE, T. M.; DALMAY, P.; PATAPY, C.; PEYRATOUT, C.; SMITH, A.; CHOTARD, T. Mechanical properties of hemp-lime reinforced mortars: influence of the chemical treatment of fibers. **J. Compos. Mater.** 47 (22), 2347–2357, 2011.
- LIMA, P. R. L. et al. Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades de microconcreto reforçado com fibras longas de sisal. **Ambiente Construído**, vol.19, nº.1, Porto Alegre. 2019.
- LV, P.; ALMEIDA, G.; PERRÉ, P. TGA-FTIR analysis of torrefaction of lignocellulosic componentes (cellulose, xylan, lignin) in isothermal conditions over a wide range of time durations. **Bioresources**, v. 10, n. 3, p. 4239-4251, 2015.
- MA, C.; FAN, F.; CHEN, M.; LI, S.; CHEN, YI.; PAN, Z.; LIU, R. Preparation of a novel superabsorbent fiber–cement composite and evaluation of its self-healing performance. **Cement and Concrete Composites** 133, 2022.
- MA, Z.; CHEN, D.; GU, J.; BAO, B.; ZHANG, Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251-259, 2015.
- MARTINS, M. A; MATTOSO, L. H.; PESSOA, J. D. C Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açai (Euterpe oleracea Mart.) **Revista Brasileira Fruticultura**, v.31.n.4, p.1150-1157, 2009.
- MEHTA, P. K. Effect of lime on hydration of pastes containing gypsum and calcium aluminates or calcium sulfoaluminate. **J. American Ceramic Society.** 6. 315-319. 1973.
- MELO FILHO, J. D. A.; SILVA, F. D. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems, **Cement and Concrete Composites** 40, 30–39. 2013.
- MOHR, B. J; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of Kraft pulp fiber–cement composites. **Cement and Concrete Research.** Volume 37, Issue 11, Pages 1531-1543. 2007.
- NASSAR, R. U. D.; SOROUSHIAN, P.; BALACHANDRA, A.; NASSAR, S.; WEERASIRI, R.; DARSANASIRI, N.; ABDOL, N. Effect of fiber type and content on the performance of extruded wood fiber cement products. **Case Studies in Construction Materials** 16, 2022.
- PANTAWEE, S.; SINSIRI, T.; JATURAPITAKKUL, C.; CHINDAPRASIRT, P. Utilization of hemp concrete using hemp shiv as coarse aggregate with aluminium sulfate $[Al_2(SO_4)_3]$ and hydrated lime $[Ca(OH)_2]$ treatment. **Construction and Building Materials** 156, 435-442, 2017.
- PEREIRA, T. G. T.; SILVA, D. W.; EUGÊNIO, T. M. C.; SCATOLINO, M. V.; TERRA, I. C. C.; FONSECA, C. S.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Coconut fibers and quartzite wastes for fiber-cement production by extrusion. **Materials Today: Proceedings** 31, 2020.
- REUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DES RECHESCHES SUR LES MATERIAUX ET LES CONSTRUCTIONS. RILEM 49TFR: testing methods for fibre reinforced cement-based composites. **Matériaux et Constructions**, Paris, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

- ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J.; HE, Z. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 42, p. 186– 193, 2012.
- SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 379-384. 2000.
- ŠAVIJA, B.; LUKOVIC, M. Carbonation of cement paste: understanding, challenges, and opportunities, **Construction and Building Materials** 117, 285–301, 2016.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-C 62:00**. Chemical pulp. Water Retention Value. Stockholm, Sweden, p. 5. 2000.
- SILVA, A. C.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JOHN, V. M. Envelhecimento de compósitos à base de escória de alto-forno reforçados com polpa celulósica residual de eucalipto. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 1, p. 25-44, jan./mar. 2009.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, I. C. Identificação de Compostos Orgânicos. Livro impresso. Edição: 5. Editora: Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (RJ), 1994.
- SUKARTANA, P.; RUSHELIA, R.; SULASTININGSIH, I. M. Resistance of Wood- and Bamboo-Cement Boards to subterranean termite *Coptotermes gestroi* Wasmann (Isoptera: Rhinotermitidae). In: **WOOD- CEMENT COMPOSITES IN THE ASIA-PACIFIC REGION. Anais do Wood-Cement Composites in the Asia-Pacific Region**. Australia, 2000. p. 62-65. 2000.
- TIAN, H.; ZHANG, Y. X.; YANG, C.; DING, Y. Recent advances in experimental study on mechanical behaviour of natural fibre reinforced cementitious composites, **Structural Concrete** 17, 564–575, 2016.
- TOMCZAC, F., SATYANARAYANA, K. G., SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part II – morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing**, vol. 38, p. 1710–1721, 2007.
- TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO JUNIOR, H.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; ROCCO LAHR, F. A. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. Volume 40, Issue 12, Pages 2046-2053, 2009.
- XUE, J. G. On the expansion associated with ettringite formation. **J. Chinese Ceramic Society**. 12. 252-257. 1984.
- YANG, F.; ZHANG, Y.; FENG, Y. Adding Aluminum Hydroxide to Plant Fibers Using In Situ Precipitation to Improve Heat Resistance. **BioResources** 12(1), 1826-1834. 2017.
- YANG, N. R.; ZHONG, B. Q.; DONG, P.; WANG, J. Ettringite formation and conditions for its stability. **J. Chinese Ceramic Society**. 12. 155-165. 1984.

6. Conclusões da dissertação e sugestões de estudos

O presente estudo contribuiu para fornecer informações mais conclusivas sobre o efeito, principalmente, do tratamento químico das polpas não branqueadas (Kraft) de Pinus com sulfato de alumínio, com o objetivo principal de avançar na utilização das fibras não branqueadas em indústrias e para o progresso tecnológico na produção de compósitos cimentícios com fibras vegetais como reforço.

O processo de refino da polpa celulósica é responsável pela aplicação de um trabalho mecânico em um meio aquoso, fazendo com que a morfologia das fibras e sua estrutura física e química sejam modificadas. O sulfato de alumínio é hidrolisado em hidróxido de alumínio (HA), responsável pela intensificação da precipitação dos produtos de hidratação do cimento nas fibras vegetais, sendo melhor adsorvido na parede celular, melhorando a capacidade de impregnar, precipitar e aglutinar na superfície das fibras de polpa Kraft não branqueadas de Pinus de forma homogênea, através da adesão das fibras com as partículas e impurezas presentes no meio aquoso, ao qual se encontram, melhorando as propriedades físicas, mecânicas e microestrutural dos fibrocimentos, podendo facilitar na compatibilização da fibra com a matriz cimentícia e possivelmente diminuir a degradação da fibra ao ataque alcalino proporcionado pela matriz rica em cálcio.

A partir dos resultados obtidos, é possível observar uma tendência positiva na utilização do tratamento com sulfato de alumínio das fibras de polpas Kraft que não passaram pelo branqueamento, trazendo benefícios ambientais e econômicos para indústrias do ramo da celulose e do fibrocimento. Entretanto, novos estudos na área precisam ser desenvolvidos para melhorar a compressão do tema abordado, um exemplo seria a inserção de tecnologias em escalas nano, como a inserção de nanoargilas, e fibras sintéticas, com o intuito de melhorar as propriedades de energia específica (tenacidade), módulo de ruptura e a interface fibra com a matriz cimentícia. Por fim, sugere-se também a aplicação de sílica, seguindo a patente de Cook *et al.* (2005), visando entender melhor sua utilização no âmbito da construção civil.