

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IMPERMEABILIZANTE A BASE DA
RESINA DE BREU BRANCO DA AMAZÔNIA**

VIRLANE REIS CUNHA

MANAUS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

VIRLANE REIS CUNHA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IMPERMEABILIZANTE A BASE DA
RESINA DE BREU BRANCO DA AMAZÔNIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração em Materiais e Componentes de Construção.

Orientador: Prof Dr. Raimundo Kennedy Vieira

MANAUS

2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C972i Cunha, Virlane Reis
Produção e caracterização de impermeabilizante a base da resina de breu branco da Amazônia : Prospecção da resina de breu branco da Amazônia como impermeabilizante de fibras naturais em compósitos. / Virlane Reis Cunha . 2020
100 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Kennedy Vieira
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas.

1. breu branco da Amazônia. 2. Impermeabilizante. 3. Fibras naturais. 4. Compósitos leves . 5. Compósitos laminados. I. Vieira, Raimundo Kennedy. II. Universidade Federal do Amazonas III.
Título

RESUMO

Resumo da dissertação apresentada ao PPGEC/UFAM como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil (Msc.)

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IMPERMEABILIZANTE A BASE DE RESINA DE BREU BRANCO DA AMAZÔNIA

Virlane Reis Cunha

2020

Orientador: Raimundo Kennedy Vieira

Programa: Engenharia Civil

Atualmente o maior desafio da construção civil é aliar o desempenho de um determinado material com a redução do impacto ambiental de sua produção sem que este processo seja demasiadamente oneroso. Outro destaque se dá para o problema de degradação prematura em compósitos reforçados com fibras naturais, que influencia o desempenho da matriz cimentícia, pois o concreto apresenta uma maior permeabilidade, durante a hidratação permite outros elementos agressivos entrar, levando a carbonatação e ataque de íons cloreto resultando em problemas de corrosão promovendo a alcalinidade da matriz cimentícia. Em compósitos reforçados com fibras naturais, a água presente nos poros é altamente alcalina, ocasionando dissolução da hemicelulose e lignina e hidrólise alcalina das moléculas de celulose, reduzindo o grau de polimerização e resistência das fibras. Além disso, os produtos de hidratação, principalmente o hidróxido de cálcio, migram para paredes, lumens e vazios das fibras, ocasionando mineralização das fibras. Diante da busca por novas fontes de energias renováveis visando à prática de ações para um desenvolvimento sustentável. A resina de breu branco se destaca, como impermeabilizante, em função da sua hidrofobicidade, observada na calafetação de barcos, podendo contribuir na impermeabilização de fibras, para realização de concretos leves, exaurindo o ataque a carbonatação em matrizes cimentícias, bem como matriz polimérica na produção de compósitos reforçados com fibras vegetais, corroborando para um desenvolvimento altamente renovável, e verde quando comparada a resinas a base de poliuretanos obtidos por isocianatos. No presente estudo realizou-se a extração e caracterização da resina de breu branco da Amazônia e avaliou-se o potencial da resina na impermeabilização

de caroços resíduos de açaí do Amazonas e tecido de juta e malva, na confecção de compósitos naturais. A caracterização da resina de breu foi realizada pelas técnicas de espectrometria de massas CG/EM, análise de infravermelho acoplada a transformada de fourrier FT/IR, e análise de difração de raio-x DRX, que validaram nas frações de extratos em etanol e acetato a composição dos constituintes do gênero principal de breu *Protium Hephaphyllum*, os compostos pentacíclicos de alfa e beta amirina e amironas. A estabilidade térmica dos extratos foi investigada através da análise termogravimétrica TGA, os compostos são constituídos de grupos OH, que resulta em uma forte ligação intermolecular, em média a estabilidade térmica norteia 250 °C. Em meio aquoso os extratos resultaram na dispersão sólida hidrofóbica, em função desta qualidade em testes de absorção de água avaliou-se as resinas de breu extraídas em etanol e acetato, que não apresentaram dispersão quando comparadas a resina industrial. Quanto a prospecção ao potencial impermeabilizante das resinas de breu avaliou-se ao despeja-la como revestimento de superfície em resíduos caroços de açaí a fim de qualificar o potencial de impermeabilização em meio ao severos ataques alcalinos promovidos durante a hidratação da massa cimentícia, o melhor método de impermeabilização se deu para resina de breu aquecido, os corpos de provas que tiveram os caroços agregados, impermeabilizados com a resina tiveram resistência de 6,49 MPa, resistindo e inibindo severas condições de alcalinidade e carbonatação da matriz cimentícia. Para a produção de compósitos laminados, o uso da resina de breu extraída ou aquecida não promoveu a proteção das fibras em meio a matriz cimentícia, bem como não promoveu a qualidade de resistência. Quanto ao ensaio de flexão o melhor índice de resistência se deu ao revestimento dos tecidos de juta e malva, impermeabilizado com a resina industrial que promoveu resistência em média de 7,87 (MPa).

Palavras chaves: Breu branco da Amazônia; Caracterização; Compósitos leves; Compósitos laminados.

ABSTRACT

Summary of the dissertation presented to the PPGEC / UFAM as part of the requirements needed to obtain a Master's degree in Civil Engineering (MSc.)

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF AMAZON WHITE RESIN AND ITS APPLICATION AS WATERPROOF IN CIVIL CONSTRUCTION

Virlane Reis Cunha

2020

Advisor: Raimundo Kennedy Vieira

Department: Civil Engineering

Currently the biggest challenge for civil construction is to combine the performance of a given material with the reduction of the environmental impact of its production without this process being too expensive. Another highlight is the problem of premature degradation in composites reinforced with natural fibers, which influences the performance of the cementitious matrix, as the concrete presents a greater permeability, during hydration allows other aggressive elements to enter, leading to carbonation and attack of chloride ions resulting in corrosion problems promoting the alkalinity of the cementitious matrix. In composites reinforced with natural fibers, the water present in the pores is highly alkaline, causing dissolution of hemicellulose and lignin and alkaline hydrolysis of cellulose molecules, reducing the degree of polymerization and resistance of the fibers. In addition, hydration products, especially calcium hydroxide, migrate to the walls, lumens and voids of the fibers, causing mineralization of the fibers. In view of the search for new sources of renewable energy aiming at the practice of actions for sustainable development. The white pitch resin stands out as a waterproofing agent, due to its hydrophobicity, observed in the caulking of boats, which can contribute to the waterproofing of fibers, for the realization of light concrete, exhausting the attack on carbonation in cementitious matrices, as well as polymeric matrix in production of composites reinforced with vegetable fibers, contributing to a highly renewable development, and green when compared to resins based on polyurethanes obtained by isocyanates. In the present study, the extraction and characterization of the white rosin resin from the Amazon was carried out and the potential of the resin was evaluated in the waterproofing of açai residues from

Amazonas and jute and mauve fabric, in making natural composites. The pitch resin characterization was performed by CG / EM mass spectrometry techniques, infrared analysis coupled to FT / IR fourrier transform, and X-ray diffraction analysis, which validated the extraction fractions in ethanol and acetate the composition of the constituents of the main rosin genus Protium Hephthaphyllum, the pentacyclic compounds of alpha and beta amirine and ammonia. The thermal stability of the extracts was investigated through TGA thermogravimetric analysis, the compounds are made up of OH groups, which results in a strong intermolecular bond, on average the thermal stability guides 250 ° C. In aqueous media, the extracts resulted in a solid hydrophobic dispersion, as a result of this quality in water absorption tests, the pitch resins extracted in ethanol and acetate were evaluated, which did not show dispersion when compared to industrial resin. As for prospecting for the waterproofing potential of rosin resins, it was evaluated by pouring it as a surface coating on açáí stone residues in order to qualify the waterproofing potential amid the severe alkaline attacks promoted during the hydration of the cementitious mass, the best waterproofing method was used for heated pitch resin, the specimens that had the aggregates, waterproofed with the resin had a resistance of 6.49 MPa, resisting and inhibiting severe conditions of alkalinity and carbonation of the cementitious matrix. For the production of laminated composites, the use of extracted or heated pitch resin did not promote the protection of the fibers in the cement matrix, nor did it promote the resistance quality. As for the flexion test, the best resistance index was given to the covering of the jute and mauve fabrics, waterproofed with the industrial resin that promoted resistance on average of 7.87 (MPa).

Key words: White rosin from the Amazon; Description; Light composites; Laminated composites.

SUMÁRIO

Capítulo 1-INTRODUÇÃO	15
1.2 Justificativa	17
1.3 Objetivos	20
1.3.1 Objetivo Geral	20
1.3.2 Objetivos Específicos	20
1.4 Estrutura da dissertação	21
Capítulo 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Resina de Breu	22
2.1.1 Distribuição taxonômica do gênero <i>Protium</i> família Burseraceae	22
2.1.2 Constituição Química	22
2.2 Usos tradicionais das espécies <i>protium</i>	24
2.3 Prospecção ao potencial adesivo	25
2.4 Reticulantes	26
2.5 Compósitos cimentícios com adição de fibras e partículas	28
2.6 Concreto leve	29
2.7 Placas cimentícias	30
2.7.1 Reforço vegetal	30
2.7.2 Resíduos de açaí	30
2.8 Fibras naturais	31
2.8.1 Fibra de juta e malva	31
2.9 Mecanismo de degradação da fibra natural no ambiente alcalino e rico em minerais da matriz do cimento.	33
2.10 Tipos de mecanismos e tratamentos de superfície	34
2.10.1 Revestimento de superfície	34
2.10.2 Revestimento poliméricos	34
2.10.3 Nancompósitos	35
2.10.4 Polímeros naturais	35

2.10.5 Impermeabilização	35
Capítulo 3- METODOLOGIA	37
Capítulo 4- CARACTERIZAÇÃO DA RESINA DE BREU BRANCO DA AMAZÔNIA	39
4.1 INTRODUÇÃO	39
4.2 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	40
4.3 Caracterização dos extratos.....	40
4.3.1 Espectrometria de massas CG/MS	40
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FTIR)	40
4.4 Propriedade físico mecânicas.....	41
4.4.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG-DTG).....	41
4.4.2 Difratoograma de Raio X pelo método do pó	41
4.4.3 Teste de resistência a solventes	41
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.5.1 Obtenção dos extratos de breu branco da amazônia	42
4.5.2 Espectrometria de massas CG/MS	42
4.5.3 Espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FTIR)	45
4.5.4 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG-DTG-DSC).....	46
4.5.5 Difratoograma de Raio X pelo método do pó	48
4.5.6 Teste de resistência a solventes	49
4.6 CONCLUSÕES PARCIAIS	50
Capítulo 5- PRODUÇÃO DE CONCRETO LEVE COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS CAROÇOS DE AÇAÍ COMO AGREGADO IMPERMEABILIZADOS COM A RESINA DE BREU	52
5.1 INTRODUÇÃO	52
5.2 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS.....	55
5. 2.1. Caracterização dos materiais.....	55
5.2.2 Trabalhabilidade de resina de breu branco	55
5.2.3 Impermeabilização dos caroços de açaí	55
5.2.4 Análise morfológica e absorção de água do caroço de açaí.....	56
Análise de variância-ANOVA	56

5.2.5	Produção do concreto leve	56
5.2.6.	Análise microestrutural e propriedades mecânicas.....	57
5.2.7	Produção de concreto leve sem saturação.....	57
5.2.8.	Análise microestrutural e propriedades mecânicas.....	57
5.3	RESSULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.3.1	Caracterização dos materiais	58
5.3.2	Trabalhabilidade de resina de breu branco	58
5.3.3	Impermeabilização dos caroços de açaí.....	59
5.3.4	Análise morfológica e absorção de água do caroço de açaí.....	60
	Análise de variância-ANOVA	61
5.4.5	Produção do concreto leve	63
5.4.6	Análise microestrutural e propriedades mecânicas.....	64
5.4.7	Produção de concreto leve sem saturação.....	65
5.4.8	Análise microestrutural e propriedades mecânicas.....	68
5.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	71
Capítulo 6- INFLUÊNCIA DA IMPERMEABILIZAÇÃO DE FIBRAS COM A RESINA DE BREU BRANCO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS.....		73
6.1	INTRODUÇÃO	73
6.2.	MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS	74
6.2.1	Materiais	74
6.2.2	Impermeabilização do tecido de juta e malva.....	75
6.2.3	Produção do compósito laminado.....	76
6.2.4	Propriedades mecânicas	77
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
6.3.1	Flexão em quatro pontos dos laminados.....	79
6. 2	Modo de Fratura.....	85
6.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	88
Capítulo 7- CONCLUSÃO		89
7.	Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.....	89
7.1	Conclusão.....	89

7.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	91
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Estrutura dos principais constituintes da resina de <i>Protium</i>	24
Figura 2-Compósito (Matriz + reforço).....	28
Figura 3-Diagrama referente aos tipos de compósitos e suas subdivisões. Fonte: Adaptado de (Callister e Rethwisch, 2012).	29
Figura 4-Imagens obtidas por MEV: (a) Seções Elípticas das fibras de juta, (b) Seções elípticas das fibras de malva, (c) Seções reais das fibras de juta e (d) Seções reais das fibras de malva.	32
Figura 5-planejamento experimental da pesquisa.....	37
Figura 6-Extratos de breu comercial, extrato em acetato na cor amarelada e extrato em etanol na cor escura.	42
Figura 7-Espectro íon massa resina de breu extraída em acetato	43
Figura 9- Espectro de infravermelho dos extratos de breu	45
Figura 10- Termogramas de extrato de breu extraído em acetato	46
Figura 11-Termogramas de Extrato de breu extraído em etanol	47
Figura 12- Termogramas de análise de diferencial de calorimetria dos extratos.	47
Figura 13-Gráfico de Difração de Raio X.	48
Figura 14-Gráfico de Difração de Raio X.	49
Figura 15- Resíduo de resina de breu extraído em acetato, massa residual hidrofóbica.	49
Figura 16-Resíduo de resina de breu extraído em etanol, massa residual resistente a tetraidrofurano.	50
Figura 17-Fluxograma do pré-processamento do caroço de açaí	55
Figura 18-Curva granulométrica da areia	58
Figura 19-Melhora de trabalhabilidade da resina de breu comercial extraída em acetato solubilizada em etanol.	59
Figura 20-Melhora de trabalhabilidade da resina de breu comercial extraída em etanol solubilizada em etanol.	59
Figura 21-Processo de impermeabilização dos resíduos caroços de açaí.....	60
Figura 22-Morfologia do caroço do açaí in natura	60
Figura 23-Gráfico de Bloxplot.....	63
Figura 24- Comparação macroscópica entre os corpos de provas.....	63

Figura 25-comparação macroscópica entre os corpos de provas I-Impermeabilizados com a resina em extraído em breu. II- corpo de prova sem tratamento de impermeabilização.	64
Figura 26-B (caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu aquecido).....	66
Figura 27-E (caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol).....	66
Figura 28- I (Caroços de açaí impermeabilizados com a resina industrial).....	67
Figura 29- (A) Desmoldagem após 24 h, (B) desmoldagem após 1 semana.....	67
Figura 30-S (caroços de açaí sem impermeabilizante).	68
Figura 31-Comparação macroscópica dos tipos de impermeabilizações adotados nos concretos leves sem saturação.	70
Figura 32-Impermeabilização do tecido de juta e malva.	75
Figura 33-Impermeabilização do tecido de juta e malva, em meio ao revestimento de breu in natura.	76
Figura 34-O empilhamento de sucessivas camadas de reforço com fibras orientadas para um compósito laminar.	76
Figura 35- Máquina de Ensaio AME- 5 kN.....	77
Figura 36-Gráfico de tensão deflexão dos compósitos.....	79
Figura 37- Placas laminadas após o ensaio de flexão 4 pontos.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Estrutura dos principais constituintes da resina de <i>Protium</i>	27
Tabela 2-Valores referentes a espessura das fibras de juta e malva.	32
Tabela 3- Porcentagem de resistência da resina extraída em Acetato, em diferentes solventes.	49
Tabela 4- Porcentagem de resistência da resina extraída em Etanol, em diferentes solventes.	50
Tabela 5- Características físicas do agregado miúdo e caroço de açaí.....	58
Tabela 6-Absorção de água em porcentagem.	61
Tabela 7- Resumo de amostragem.....	62
Tabela 8- Anova fator único	62
Tabela 9 -Resistência a compressão dos concreto leves.....	64
Tabela 10-Resistência a compressão dos concretos leves sem saturação.....	68
Tabela 11-Propriedades Mecânicas obtidas a partir das Curvas Tensão x Deflexão dos compósitos impermeabilizado com a resina de breu extraído em etanol e etanol, solubilizado em breu aquecido, resina industrial e as fibras sem impermeabilização.	82

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ABAM - Alfa e beta amirina

ASTM - American standards for testing and materials

DSC - Differential scanning calorimetry

DRX-Difracção de raio-X

UFAM - Universidade Federal do Amazonas

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

ATG - Análise termogravimétrica

Capítulo 1-INTRODUÇÃO

O breu branco é oriundo de uma planta que pertence ao gênero *Protium*, concernente à família *Burseraceae*. Dentre os abundantes gêneros que se vinculam nesta família, a espécie *Protium Heptaphyllum* é muito comum, destacando-se especificamente na região amazônica (Rüdiger & Veiga-Junior, 2013).

A resina viscosa, conhecida como resina de breu branco da Amazônia, é naturalmente produzida e exsudada na forma de líquido como um mecanismo de auto-proteção quando a árvore sofre intervenções físicas (Rüdiger, Siani, & Veiga Junior, 2007).

Vários produtos da resina de breu com composições químicas diferentes estão disponíveis no mercado comercial (Vieira et al., 2014).

As composições químicas dos constituintes da resina, variam devido a diversidade dos taxons, por isso há muitos estudos voltados para a caracterização dos constituintes desta resina e suas aplicações, vastamente citadas na literatura, como: atividade anticonceptiva, anti-inflamatória, antimicrobiana, e atividades antioxidantes, bem como efeito protetor gastrointestinal. Uma das aplicações tradicionais, a calafetagem na retificação de barcos, despertou investigações para o seu potencial de aderência (Vieira, Vieira, Kim, & Netravali, 2014).

Estudos pioneiros para esta propriedade foram realizados por (Vieira et al., 2014), investigando métodos de teste em pequena escala com corpo de provas de madeira e resina de breu branco, de acordo com ASTM D1002, constatou-se resistência ao cisalhamento e resistência à tração, ainda que valores baixos, quando comparados com adesivos comerciais, o que salienta a necessidade de mais estudos para compreender e melhorar as propriedades da resina.

O comportamento térmico dos isômeros triterpênicos pentacíclicos alfa e beta amirina (ABAM), constituintes principais da oleoresina de breu, foram investigados por (da Silva Júnior et al., 2017) Dados qualitativos experimentais de testes de solubilidade em água mostraram que a mistura de alfa e beta amirina isolada e padronizada caracterizavam insolúveis em água.

De acordo com a análise de difração de raio-x (da Silva Júnior et al., 2017), observou que a tentativa de dissolução de (ABAM), resultou na amorfização dos cristais isolados, pela formação de dispersão sólida com polímeros hidrofílicos.

Atualmente o maior desafio da construção civil é aliar o desempenho de um determinado material com a redução do impacto ambiental de sua produção sem que este processo seja demasiadamente oneroso (Higuchi, 2018).

O desempenho das infraestruturas de concreto, enfrenta o sério problema da degradação prematura, pois o concreto apresenta uma maior permeabilidade que permite e outros elementos agressivos para entrar, levando a carbonatação e ataque de íons cloreto resultando em problemas de corrosão (Tahri et al., 2017).

Diante destas perspectivas a resina de breu branco se destaca, como impermeabilizante, em função da sua hidrofobicidade, observada na calafetação de barcos, podendo contribuir na impermeabilização de fibras, para realização de concretos leves, exaurindo o ataque a carbonatação em matrizes cimentícias, bem como matriz polimérica na produção de compósitos reforçados com fibras vegetais, atenuando para um desenvolvimento altamente renovável, e verde quando comparada a resinas a base de poliuretanos obtidos por isocianatos (Alarcon et al. 2017).

Compósitos formados por matrizes poliméricas e fibras vegetais constituem, na atualidade, interesse na pesquisa de materiais compósitos, em função da substituição do uso do petróleo, em busca por novas fontes de energias renováveis intensificou diversos estudos em várias áreas, incluindo a engenharia civil, visando à prática de ações para um desenvolvimento sustentável (Vieira, Vieira & Netravali, 2016).

Visto que a indústria da construção civil é uma das que mais danos causam ao meio ambiente, a necessidade de estudos que possibilitam a integração de materiais naturais renováveis, visando melhorar determinadas propriedades, de modo a enquadrá-las nas especificações vigentes.

Diante desta perspectiva, a biodiversidade amazônica demonstra ter potencial para fornecer materiais de reposição mais sustentáveis. O breu branco da Amazônia se encaixa nessa descrição, uma vez que na forma sólida é aderente e hidrofóbico. Estas excelentes propriedades e sua disponibilidade abundante na Amazônia fazem desta resina natural uma matéria-prima potencial para produção de polímeros verdes, impermeabilizante, para aplicações na engenharia civil.

Este trabalho tem por objetivo caracterizar a resina de breu branco, com potencial impermeabilizante, seguindo os princípios da química verde, para aplicações na engenharia civil, a caracterização foi realizada por meio de análises químicas e físicas.

1.2 Justificativa

A construção civil utiliza entre 40 e 50% dos recursos naturais no Brasil, gera 25% dos resíduos sólidos, consome 25% da água e ocupa 12% das terras, (UNEP, 2012) de fato, a indústria da construção civil é uma das que mais danos causam ao meio ambiente.

Em função da crescente preocupação mundial com o meio ambiente, a utilização de recursos e materiais renováveis representam uma fonte de alternativa de grande potencial econômico.

A Amazônia apresenta uma biodiversidade atrativa para estudos e pesquisas sobre propriedades funcionais de frutos e vegetais, além de seus resíduos. A caracterização desses produtos de origem vegetal é importante para a constatação da presença de compostos bioativos, além de poder gerar benefícios para a população amazônica (Pereira, 2015).

A utilização de materiais à base de petróleo, em polímeros, fibras, compósitos, vem perdendo interesse no mercado ecosustentável. Esses materiais apresentam grandes problemas em termos de sua natureza não degradável e descartabilidade de fim de vida. Além disso, o petróleo tem origem fóssil, é um recurso de fonte não renovável. A qual está se esgotando devido ao seu elevado consumo (Alarcon et al., 2017). Como resultado, desponta o interesse a substituição deste material, os recursos naturais sustentáveis e renováveis destacam-se para substituir os materiais à base de petróleo.

Atualmente as pesquisas são conduzidas no intuito de descobrir novos monômeros renováveis a partir da biomassa para a síntese de polímeros sustentáveis, atualmente, são utilizados para tal fim: lignina, terpenos e óleos vegetais (triglicerídeos), podendo ser polimerizados por reações de epoxidação (formando poliálcoois, aminas), maleinização, esterificação, oxidação com o oxigênio atmosférico, reação de Diels-Alder, imidação, sulfonação, adição de grupos acrílicos e etc. Tais reações seguem os princípios da química verde por ser rápida, eficiente e não utilizar reagentes tóxicos e solventes (Alarcon et al., 2017).

A biodiversidade amazônica demonstra ter potencial para fornecer materiais de reposição mais sustentáveis. Esses materiais orgânicos são biodegradáveis e, podem ser descartados de forma fácil ou simplesmente compostada, essencialmente completando o ciclo de carbono pretendido pela natureza (Vieira, Vieira & Netravali 2016).

Um material que se destaca com relevância é resina de “Breu Branco” da Amazônia, uma vez que na forma sólida é muito aderente, hidrofóbica e forte. Estas

excelentes propriedades e sua disponibilidade abundante na Amazônia fazem desta resina natural uma matéria-prima potencial para produção de polímeros verdes para aplicação como adesivos ou resinas em compósitos (Vieira, Vieira & Netravali 2016).

A hidrofobicidade foi observada por (da Silva Júnior et al., 2017), Dados qualitativos experimentais de testes de solubilidade em água mostraram que a mistura de alfa e beta amirina isolada e padronizada caracterizavam insolúveis em água.

De acordo com a análise de difração de raios-X da Silva Júnior et al., (2017) observou que a tentativa de dissolução de (ABAM), resultou na amorfização dos cristais isolados, pela formação de dispersão sólida com polímeros hidrofílicos.

Ao investigar a propriedade adesiva, (Vieira et al., 2014) de acordo com ASTM D1002 observou resistência ao cisalhamento e resistência à tração, ainda que valores baixos, quando comparados com adesivos comerciais, o que salienta a necessidade de mais estudos para compreender e melhorar as propriedades da resina.

Em função destes resultados observados por, (Vieira, Vieira & Netravali 2016), (Alarcon et al. 2017) e (da Silva Júnior et al., 2017), a hidrofobicidade foi avaliada em testes de impermeabilização de caroços resíduos de açaí, que posteriormente foram agregados na produção de concreto leve. Por fim a resina de breu foi despejada, recobrando celulose e fibras de malva e juta, para avaliação do ataque a carbonatação, visando corroborar com pesquisas neste seguimento.

A hidratação do cimento apresenta-se como um fator crucial na compreensão do comportamento de degradação das fibras (Oliveira, 2017); um dos problemas na utilização de fibras vegetais como reforço em matrizes cimentícias está relacionado à durabilidade do compósito. Muitos estudos sobre a redução da alcalinidade da matriz vêm sendo realizados a fim de diminuir a degradação da fibra e assim melhorar a durabilidade de compósitos com fibras vegetais.

A perda de resistência desses compósitos ao longo do tempo se deve, em parte, à alcalinidade da matriz. A água presente nos poros é altamente alcalina, ocasionando dissolução da hemicelulose e lignina e hidrólise alcalina das moléculas de celulose, reduzindo o grau de polimerização e resistência das fibras. Além disso, os produtos de hidratação, principalmente o hidróxido de cálcio, migram para paredes, lumens e vazios das fibras, ocasionando mineralização das fibras (Pan et al., 2017).

Com a conclusão desta dissertação, almeja-se produzir a resina de breu branco da amazônia, com potencial impermeabilizante seguindo os princípios da química verde, para aplicações na engenharia civil.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Extrair e caracterizar a resina de breu branco da Amazônia, investigando seu potencial impermeabilizante;

1.3.2 Objetivos Específicos

- Realizar a extração da resina, avaliar e caracterizar a constituição química dos extratos;
- Otimizar a trabalhabilidade da resina seguindo os princípios da química verde;
- Promover a prospecção do uso da resina como impermeabilizante, na produção de concretos leves, usando caroços resíduos de açaí do Amazonas como fibra de reforço;
- Investigar o potencial impermeabilizante a ataques químicos em tecido de fibras de juta e malva que posteriormente serão agregados constituindo compósitos laminados;

1.4 Estrutura da dissertação

Esta dissertação foi dividida em 7 capítulos:

- Capítulo 1: Capítulo introdutório;
- Capítulo 2: apresentação e definições conceituais, neste capítulo são explanados conceitos apresentando a resina de breu branco da Amazônia, sua distribuição taxonômica, constituição química e usos tradicionais do gênero *protium*. Seguida uma breve explicação de conceitos que idealizam a prospecção ao potencial impermeabilizante, expondo conceito de adesivos, polímeros e reticulantes;
- Capítulo 3: métodos, materiais utilizados e metodologia utilizada nesta dissertação;
- Capítulo 4: Descreve o artigo intitulado: Caracterização da Resina de Breu Branco da Amazônia;
- Capítulo 5: Descreve o artigo intitulado: Produção de concreto leve, com adição de resíduos de caroços de açaí como agregado, impermeabilizados com a resina de breu;
- Capítulo 6: Descreve o artigo intitulado: Caracterização de compósitos laminados, revestidos com tecido de juta e malva impermeabilizados com a resina de breu;
- Capítulo 7: Capítulo conclusivo.

Capítulo 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resina de Breu

O breu é oriundo de uma planta que pertence ao gênero *Protium*, concernente à família *Burseraceae*. Dentre os abundantes gêneros que vinculam-se nesta família, a espécie *Protium heptaphyllum* é muito comum, destacando-se especificamente na região amazônica (Rüdiger e Veiga-Junior 2013).

A resina viscosa, conhecida como resina de breu branco, é naturalmente produzida e exsudada na forma de líquido como um mecanismo de auto-proteção quando a árvore sofre intervenções físicas (Rüdiger e Veiga-Junior 2013).

2.1.1 Distribuição taxonômica do gênero *Protium* família *Burseraceae*

A família *Burseraceae* é considerada com cerca de 700 espécies incluídas em 18 gêneros. Suas árvores e arbustos resiníferos geralmente figuram de forma proeminente das regiões onde ocorre, uma vez que tal propriedade levou ao uso de espécies desta família desde a antiguidade por suas propriedades aromáticas e muitas aplicações medicinais. Embora a família seja distribuída em regiões tropicais e subtropicais do mundo, a família *Burseraceae* é amplamente representada pelo gênero *Protium*, que compreende cerca de 135 espécies. É o gênero mais predominante na América (Rüdiger et al., 2007).

A grande importância das espécies de *Protium* é exclusiva e indubitavelmente conferida à sua capacidade de produzir oleoresinas aromáticas abundantes. As árvores pertencentes a este gênero são denominadas por uma série de nomes populares que trazem à mente esta propriedade proeminente, tais como: anine, caraño, animecillo, copal, copalillo, almécega, almíscar, galbano, breu, breu branco, breu vermelho, jauaricica, goma-limão ou Brasil-elemi (Rüdiger et al., 2007). Depois de liberar seus compostos voláteis, os exsudatos se voltam para um material amarelado maleável que se transforma em uma resina cinzenta dura em pé sobre os troncos feridos.

2.1.2 Constituição Química

As oleoresinas frescas das espécies de *Burseraceae* podem conter até 30% de óleos essenciais; este conteúdo é reduzido para cerca de 8% ou menos na solidificação. O óleo essencial da resina é predominantemente constituído por monômeros, representados principalmente pelo esqueleto de tipo mentaniano com níveis variáveis de

instauração. O p-cimeno totalmente aromatizado e os respectivos álcoois, são os compostos mais abundantes encontrados de um estudo das resinas de *Protium heptaphyllum* (Rüdiger et al., 2007) e *Protium icicariba* (Rüdiger, 2012).

Resinas envelhecidas desta última espécie; bem como amostras comerciais (misturadas), geralmente mostram grandes quantidades de fenilpropanóides na sua composição. Os sesquiterpenos são geralmente detectados em vestígios na maioria dos óleos de resina reportados por (Rüdiger et al., 2007).

De acordo com (Rüdiger et al., 2007) os sesquiterpenos representam a característica principal no perfil químico do óleo foliar, variando de 78-94% para óleos essenciais de *P. strumosum*, *P. grandifolium*, *P. llewelynii* e *P. hebetatum*. No entanto, algumas espécies são relatadas como possuindo maior conteúdo em monoterpênos nas folhas; como nos casos de *P. icicariba*, *P. decandrum*, *P. llewelynii* e *P. heptaphyllum*. O cariofileno é geralmente ubíquo, o sesquiterpeno é o mais predominante entre os presentes nos óleos essenciais da folha *Protium*. Este composto pode ser acompanhado por uma presença significativa de α -humuleno, aromadendreno, isómeros de bergamoteno ou outros sesquiterpenos do tipo selineno.

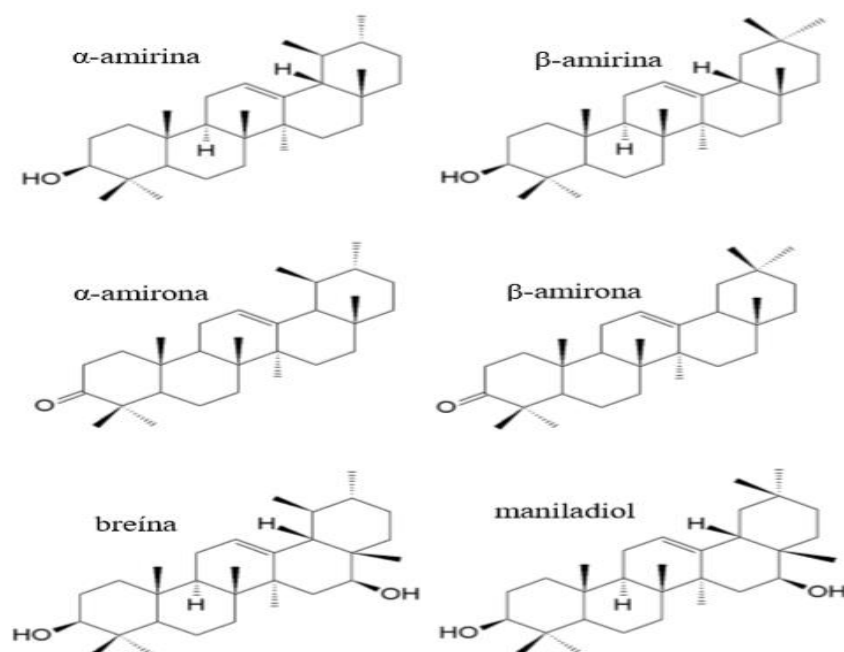
Os álcoois de sesquiterpeno são representados principalmente por tipos de cadinane e eudesmane. Óleos de hastes e pequenos ramos também apresentaram perfis químicos similares com o óleo foliar (Rüdiger et al., 2007).

Além dos óleos essenciais, os compostos não voláteis nos exsudados de *Protium*, são formados por uma mistura natural de 30% de protamirina, 25% de protelemica e 37,5% de proteleresina, constituídas de triterpenos, principalmente das séries oleano, ursano e eufano, com óleo essencial rico em compostos mono e sesquiterpênicos, semelhante ao encontrado em suas folhas (Zoghbi et al., 2005).

O principal componente desta resina é um triterpeno pentacíclico, denominado α e β -amirina (uma mistura isomérica), os quais juntos correspondem a 45,3% da constituição química da resina, seguido pela mistura de breína e maniladiol, que respondem por 9,5% (Ferreira, 2017).

A Figura 1, adaptada por Almeida (2013), apresenta os compostos α e β -amirina obtidos pela oxidação da α e β -amirina por meio de síntese química.

Figura 1-Estrutura dos principais constituintes da resina de *Protium*.



Fonte: Adaptado por (Almeida, 2013).

2.2 Usos tradicionais das espécies *protium*

A oleoresina é usada na fabricação de vernizes e corantes ou para consertar e fazer qualquer tipo de barco de madeira impermeável. A resina também é frequentemente queimada para iluminar as casas na floresta e repelir insetos indesejáveis. Sua queima produz fumaça aromática para muitos rituais religiosos (Rüdiger et al., 2007).

A resina foi amplamente utilizada para diversos fins pelas tribos nativas em seu medicamento tradicional, e como agente externo cosméticos, para curar feridas bandagens, para evitar a piora de membros e dentes quebrados, ou como emoliente, rubifaciente e anti-séptico (Vieira et al., 2014). A fumaça é inalada como analgésico. A casca da raiz é adstringente e afirmava-se ter depuração renal e propriedades anti-sifilíticas.

Outras propriedades são descritas para diferentes partes das plantas, como sendo um tônico e estimulante, analgésico, cicatrizante ou contraceptivo, laxante, hemostático, antirreumático, e para o tratamento de gonorreia, estômago e doenças pulmonares, e em aplicações odontológicas, dentre outras (Ferreira, 2017).

2.3 Prospecção ao potencial adesivo

Esta abordagem se faz devido a resina de breu branco se caracterizar pelo aspecto ligante, pegajoso e adesivo, (Vieira et al., 2014) acusa essas manifestações devido a brusca transição vítrea, em que os principais componentes alfa e beta amirina sofrem em temperatura ambiente, nos extratos das resinas e mesma solubilizada por aquecimento nota-se a rápida transição de um fluido líquido (mole) para um estado altamente viscoso.

Por definição, os adesivos são substâncias capazes de manter dois materiais unidos pela junção de suas superfícies (Pinto et al., 2012).

Os adesivos podem ser classificados em duas principais famílias: adesivos estruturais e não estruturais. Os adesivos não estruturais são normalmente fáceis de utilizar, fixam-se rapidamente e requerem moderados níveis de força coesiva na colagem final (inferiores a 6,0 MPa) e moderada resistência nas condições ambientais de serviço, por exemplo, em temperaturas na faixa de 5 a 35 °C. Em função de suas características, muitos adesivos não estruturais são utilizados em linhas de união rápida, tornando-se os de maior uso, abrangendo desta forma a maior porção do mercado de adesivos, como a indústria de calçados, automotiva e da construção civil (Petrie, 2000)

Os tipos mais comuns de adesivos não estruturais são os seguintes: a) adesivos PSA (Pressure Sensitive Adhesives - Adesivos Sensíveis à Pressão), b) adesivos de contato, c) emulsões termoplásticas e elastoméricas, d) adesivos hot melt, adesivos sólidos, feitos com polímeros termoplásticos que apresentam ou não pegajosidade (tack) e que são aplicados no estado fundido, ganhando resistência à medida que se solidificam (Pinto et al., 2012). Na família dos adesivos não estruturais sintéticos, estão ainda os de base aquosa, de base solvente, ou os adesivos sólidos.

Os adesivos sintéticos mais utilizados para compósitos são: melamina-formaldeído, ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, tanino-formaldeído e poliuretanas. Sendo o fenol derivado do benzeno, que é sintetizado a óleo; a uréia derivada da amônia; a melamina e o formaldeído, derivados do petróleo e as poliuretanas produzidas a partir de isocianatos e polióis (Pinto et al., 2012). Considerados adesivos termofixos que endurecem por meio de reações químicas ativadas por temperatura ou catalizadores (Pinto et al., 2012).

O grande problema das resinas à base de formaldeído é que liberam fenol e os isocianatos, composto volátil irritante e altamente tóxico durante a prensagem a quente,

o que destitui a qualidade do ar interior, afetando o conforto humano, a saúde e a produtividade (Barbosa, 2016).

Os mecanismos de obtenção dos adesivos sintéticos são a poliadição de isocianato e uretano, preparados a partir de petroquímicos derivados do petróleo, não degradável, logo a uma tendência para produção e caracterização de novos monômeros renováveis a partir da biomassa para a síntese de polímeros sustentáveis, exaurindo o uso de petroquímicos (Alarcon et al., 2017).

O que se caracteriza como princípio da química verde por ser rápida, eficiente e não utilizar reagentes tóxicos e solventes. Tais reações podem ser polimerizadas por reações de epoxidação (formando poliálcoois, amins), maleinização, esterificação, oxidação com o oxigênio, reação de Diels-Alder, imidação, sulfonação, adição de grupos acrílicos e reticulantes (Alarcon et al., 2017).

Os polímeros são macromoléculas que se permitem serem moldadas de acordo com a área a ser empregada (Fernandes, 2017).

A síntese de polímeros está em ascendência e se mostra altamente proveitosa principalmente quando se trata de polímeros naturais, em função da biodegradabilidade e biocompatibilidade, portanto a resina de breu branco, corresponde a essa perspectiva, em função das propriedades já mencionadas.

2.4 Reticulantes

A reticulação das cadeias poliméricas é o processo também denominado de reação de entrecruzamento, que é um tipo de modificação química que visa unir suas cadeias poliméricas, ou ainda, ligar suas cadeias às de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas (Karger-Kocsis, Mahmood & Pegoretti 2015). Esse procedimento ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais a alguns reagentes reticulantes (Gonsalves et al., 2011). A estratégia do uso de reticulantes ou cross-linkings são baseadas em coordenação as estruturas moleculares, baseadas nas propriedades mecânicas desejáveis (Gonsalves et al., 2011).

Com a reação de reticulação espera-se principalmente melhorar a trabalhabilidade da resina de breu comercial, melhorando a estabilidade química, visto que é uma resina naturalmente pegajosa e altamente viscosa, e rapidamente exhibe uma transição vítrea.

De acordo com (Gonsalves et al., 2011), foi possível encontrar uma variedade de reticulantes empregados como agentes de reticulação em diversas publicações (Gonsalves et al., 2011).

Tabela 1-Estrutura dos principais constituintes da resina de *Protium*.

Reagente reticulante	Mecanismo
Aldeídos: monofuncionais (formaldeído) ou bifuncionais (gloxal e glutaraldeído)	A reticulação ocorre via adição nucleofílica da amina à carbonila dos agentes. A reação de eliminação subsequente produz as correspondentes aldiminas ou bases de Schiff. O mesmo mecanismo reacional ocorre quando são empregadas cetonas bifuncionais (benzoquinona). As correspondentes cetiminas são geradas por meio desse processo.
Ácido carboxílicos: ácidos nitriloacético, etilenodiaminotetracético e dietilenotriaminopentacético	A reação se processa via adição nucleofílica para originar as amidas correspondentes.
Hexametileno di-isocianato (HMDI),	O composto bifuncional empregado como agente de entrecruzamento é capaz de unir cadeias através dos grupos amino e/ou hidroxila do heteropolímero. Devido à baixa solubilidade e à elevada reatividade dessa substância em fase aquosa, meio favorável à forma canônica do HMDI, reticulações empregando esse ligante devem ser conduzidas em solventes orgânicos. A reticulação com HMDI ocorre via ataque nucleofílico do grupo amino e/ou hidroxila do agente de entrecruzamento, para produzir, respectivamente, os grupos amido e carbamato.
Etilenoglicol diglicidil éter (EDGE)	A reação com os grupos hidroxila, exige uma etapa de proteção dos grupos amino, que pode ser realizada empregando benzaldeído em meio metanólico ou ftalimida. Após processo de reticulação, a desproteção dos grupos amino pode ser realizada empregando-se uma solução de ácido clorídrico diluído, o que libera esses grupos para futuras modificações químicas.

Fonte: (Gonsalves et al., 2011).

Como os reticulantes químicos mencionados apresentam custos elevados, e altamente tóxicos, neste trabalho optamos pelo uso de solventes orgânicos para melhorar a trabalhabilidade da resina, em testes de bancada observou-se a boa solubilização da resina de breu comercial em meio álcool, visando um aumento na viscosidade.

Com a trabalhabilidade da resina melhorada serão realizados de impermeabilização, para a produção de concretos leves.

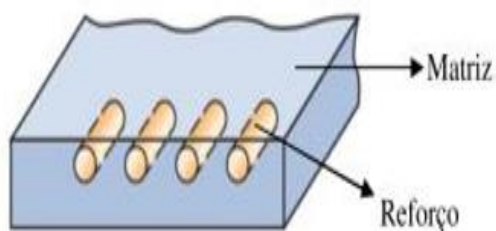
Esta parte da revisão de literatura é destinada a aplicações na engenharia civil, explicações de conceitos as principais aplicações são apresentadas, aprofundando concepções sobre compósitos, concretos leves, e reforços utilizados, nesta etapa é introduzida uma breve explicação sobre as fibras de apoio: caroços de açaí e fibra de malta e juta.

2.5 Compósitos cimentícios com adição de fibras e partículas

De acordo com a norma ASTM D3878-95, compósito é um produto obtido através da união de dois ou mais materiais insolúveis entre si, com o intuito de formar um novo material, com determinadas propriedades não encontradas em materiais isolados (Callister e Rethwisch, 2012).

Os compósitos são formados por dois ou mais materiais, portanto multifásico, (Figura 2), a matriz (fase contínua) que irá circundar a outra fase (descontínua ou dispersa) denominada reforço gerando um novo material que une as melhores propriedades daqueles que foram misturados, em uma ação combinada (Callister e Rethwisch, 2012).

Figura 2-Compósito (Matriz + reforço)



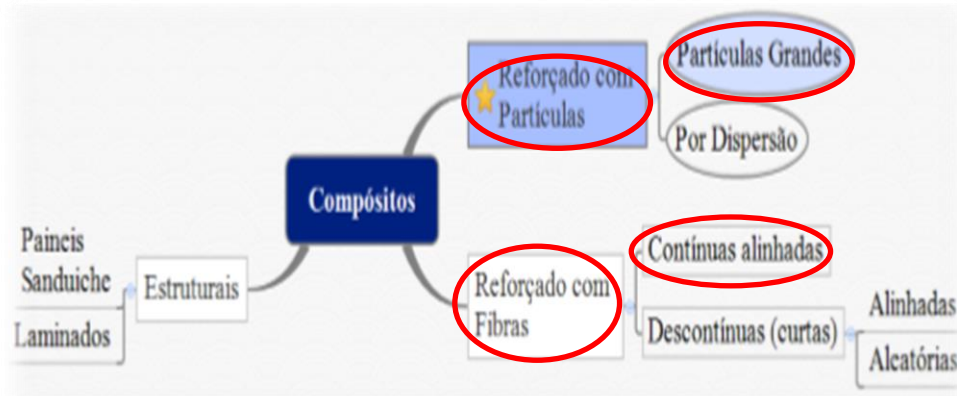
Fonte: (Callister e Rethwisch, 2012).

Os compósitos são divididos em 3 tipos, sendo eles:

Reforçados com partículas; Reforçados com fibras; e os estruturais (Callister e Rethwisch, 2012). Neste estudo será desenvolvido o do tipo reforçado com partículas devido ao uso de caroços resíduos de açaí. Esta categoria divide-se ainda em reforçados com partículas grandes, e reforçados com partículas por dispersão (Figura 2), sendo estudado nesse trabalho, o de partículas grandes, para produção de concretos leves. As placas cimentícias enquadram-se em compósitos reforçados com fibras, contínuas

alinhas (devido ao uso das fibras de juta e malva unidirecionalmente) (Callister e Rethwisch, 2012).

Figura 3-Diagrama referente aos tipos de compósitos e suas subdivisões. Fonte: Adaptado de (Callister e Rethwisch, 2012).



Quanto aos compósitos reforçados por partículas, a sua principal característica se refere a transferência de tensões matriz-partículas. O aumento no comportamento mecânico vai depender da interação partícula/matriz, quanto mais homogênea essa distribuição, o compósito tende a ter melhores propriedades mecânicas (Callister e Rethwisch, 2012). Quanto aos compósitos reforçados por fibras, suas propriedades são influenciadas pelo comprimento, orientação, concentração e distribuição das fibras.

Quando as fibras são alinhadas, os compósitos podem chegar a valores de módulo de elasticidade e de limite de resistência à tração próximos aos de compósitos com fibras contínuas. Quando as fibras são aleatórias, há menor eficiência mecânica dos compósitos em relação aos de fibras contínuas, contudo, possuem menor custo de produção e maior facilidade de fabricação em relação aos compósitos de fibras contínuas (Varanda, 2012).

A resistência dos compósitos é afetada pelas propriedades físicas e químicas da fibra ou partícula utilizada na fase dispersa, uma vez que essas são normalmente mais rígidas e resistentes que a matriz (Silva, 2015).

2.6 Concreto leve

As densidades dos concretos tradicionais variam entre 2200 a 2600 kg/m³, o que leva a infra e superestruturas de grande porte e ao elevado consumo de insumos. Deste modo, procurando contornar essa situação, atualmente procura-se utilizar concretos com

agregados mais leves que os usuais (concretos leves), substituindo-os parcial ou completamente (Neville, 2016).

Como vantagem dos concretos leves temos a redução do peso próprio e o aumento da capacidade de absorção de energia. Entretanto, como desvantagem a utilização dos agregados leves interfere em várias características do concreto, como a quantidade de água de amassamento e resistência (Angelin, 2014), por conta dos agregados leves na maioria das vezes absorverem mais água e ter resistência menor que os agregados tradicionais.

Segundo Angelin (2014), o concreto leve apresenta absorção de água superior a do concreto tradicional, por conta do tipo de agregado utilizado, o que pode afetar algumas propriedades do concreto endurecido.

Para a produção do concreto leve, Angelin (2014) recomenda que a ordem de colocação no equipamento de mistura seja a adição dos materiais sólidos e uma parte da água, até os mesmos apresentarem uma mistura homogênea, para posteriormente inserir o agregado graúdo leve pré-saturado e o restante da água para finalização do processo. Esse procedimento é válido para agregados que apresentem absorção de água superior a 10%.

2.7 Placas cimentícias

A NBR 15498 (ABNT, 2016) define que a placa de fibrocimento é o produto resultante da mistura de cimento Portland, agregados, adições ou aditivos com reforço de fibras, fios, filamentos ou telas com exceção de fibras de amianto. A mesma norma NBR 15498, também define que as placas podem ser classificadas em Classe A ou Classe B, cabendo o fabricante a indicação de classe e categoria da placa. As primeiras são indicadas para aplicações externas sujeitas à ação direta de sol, chuva, calor e umidade. Elas ainda podem ser classificadas em quatro categorias segundo a resistência à tração na flexão.

2.7.1 Reforço vegetal

Reforços em compósitos são feitos com o intuito de elevar a resistência mecânica da matriz.

2.7.2 Resíduos de açaí

Os valores referentes ao açaí não são altos somente em sua produção, mas o impacto ambiental em termos de resíduo da fruta, no caso o caroço sem a polpa, também

possui valores expressivos (Carneiro, Cavalcante, Silva, & Silva, 2013), Em relação às indústrias de beneficiamento do açaí, o lixo orgânico gerado é em torno de 140 m³ que em sua grande maioria são destinados à queima em caldeiras. Estudos apontam que 80% do fruto de açaí corresponde ao caroço, portanto, considerando somente a produção de 2014, de 200 mil toneladas, o lixo gerado seria algo em torno de 160 mil toneladas (Barbosa, 2016).

A semente do açaí é constituída morfologicamente pela polpa, endocarpo, pericarpo/tegumento, endosperma, embrião e cicatriz (Santos, 2014). As fibras do fruto do açaizeiro encontram-se fixadas ao redor da semente do fruto, e após o beneficiamento do suco, elas se localizam no mesocarpo do fruto, justamente onde se localiza a polpa. Depois de desidratadas naturalmente podem ser facilmente removidas com as mãos e possuem um comprimento médio da ordem de 12 mm (Pereira, 2015).

2.8 Fibras naturais

As fibras naturais podem ser obtidas de diferentes partes de uma planta: caule (algodão), folha (juta, malva), semente (sisal) ou frutos (coco) (Oliveira, 2017). Estas fibras dão resistência superior a compostos quando reforçado com a matriz polimérica. Ampla disponibilidade de bio-fibras e a facilidade na fabricação de conforto tem atraído pesquisadores para produzir biocompósitos à base de fibras para suas pesquisas (Mittal, Saini, & Sinha, 2016).

Plantas produzem dois tipos de fibras naturais: uma é principalmente fibra e a outra é fibra secundária. A Fibra obtida diretamente da raiz da planta é chamado de fibra primária, enquanto as fibras secundárias são os subprodutos da utilização da fibra primária (Mittal et al., 2016).

Fibras primárias incluem juta, cânhamo, kenaf, sisal e algodão, enquanto as plantas secundárias incluem palha de trigo, bagaço, abacaxi, agave, dendê e coco (Mittal et al., 2016).

2.8.1 Fibra de juta e malva

Os imigrantes japoneses incluíram a cultura da produção de fibra na região norte devido as condições climáticas, quente e úmido, como indicado para o crescimento acelerado. A principal destinação se dava a embalagens principalmente de café, com a mudança nas embalagens de mercadorias o mercado de juta entrou em colapso,

atualmente busca-se por novos seguimentos que agreguem financeiramente para produção de malva e juta (Oliveira, 2017).

No estado do Amazonas, o principal produtor da juta (*Corchorus capsularis*) e malva (*Urena lobata L*), é o município de Manacapuru, onde a semeadura começa logo após o período das cheias, nas áreas de várzeas que afloram à beira do rio Solimões, à medida que o rio baixa, muitas das vezes as sementes são lançadas ainda na lama, sempre depois de julho. As longas hastes, que se erguem do solo sem que nenhum adubo lhes seja ofertado, são cortadas a golpes de terçado, e depois são imergidas as hastes na água do próprio rio para assim separar as fibras do caule (Oliveira, 2017).

A malva assemelha-se na cor e na resistência à fibra de juta. Sua resistência é considerada superior à da fibra de Kenaf, planta nativa do sul da Ásia, com características similares a fibra de juta, cultivada no Brasil. Em alguns casos, as propriedades das fibras de malva se equiparam ou até mesmo superam as propriedades das fibras de Juta (Oliveira, 2017).

Oliveira (2017) realizou análise microestrutural da secção das fibras de juta e malva e observou que a espessura média obtida para as fibras de juta foi 2 vezes maior que a espessura obtida para a fibra de malva (Tabela 2); Observou ainda que tanto para as fibras de juta como para as fibras de malva a seção real da fibra aproxima-se mais a uma seção elíptica, como pode ser verificado na Figura 3.

Tabela 2-Valores referentes a espessura das fibras de juta e malva.

Fibras	Intervalo (mm)	Média (mm)	CV (%)
Malva	0,04 – 0,11	0,08	22,52
Juta	0,08 – 0,24	0,15	27,81

Fonte: adaptado por (Oliveira, 2017).

Figura 4-Imagens obtidas por MEV: (a) Seções Elípticas das fibras de juta, (b) Seções elípticas das fibras de malva, (c) Seções reais das fibras de juta e (d) Seções reais das fibras de malva.

2.10 Tipos de mecanismos e tratamentos de superfície

A degradação prematura dos compósitos é um problema atual e sério relacionado ao fato de que a matriz cimentícia apresenta uma maior permeabilidade que permite que outros elementos agressivos entrem, levando a carbonatação e ataque de íons cloreto resultando em problemas de corrosão (Pan et al., 2017).

De acordo com a composição química do tratamento de superfícies, eles podem ser classificados em duas categorias: inorgânicos e orgânicos. Tratamentos de superfície orgânicos são os mais tratados comumente mais usados por causa de seu bom efeito protetor. No entanto, existem preocupações sobre a sua fraca resistência ao fogo, facilidade para rachaduras e desligamentos, vida útil limitada e dificuldade de remoção depois de perder seus efeitos protetores (Berndt, 2011).

O tratamento de superfície inorgânico mais comum é a solução de silicato de sódio, em um grau muito menor, silicatos de potássio, silicato de lítio e fluossilicatos também foram relatados como sendo usado para tratamentos de superfície inorgânicos (Pan et al., 2017). Embora inorgânico tratamentos de superfície têm melhor desempenho de durabilidade na área especialmente da penetração profundidade e interações com substrato cimentício. Em termos de funções, os tratamentos de superfície são agrupados em três tipos: impregnação hidrofóbica, impregnação e revestimentos.

2.10.1 Revestimento de superfície

O revestimento de superfície forma um filme de polímero contínuo que atua como uma barreira física para impedir a penetração de substâncias corrosivas no substrato de cimento. Existem vários tipos de revestimentos de superfície, incluindo revestimentos poliméricos, nanocompósitos de polímero / argila formando um filme polimérico denso com uma espessura de cerca de 0,1–1 mm na superfície de concreto (Pan et al., 2017).

2.10.2 Revestimento poliméricos

Resinas epóxi, acrílico e poliuretano são protetores tradicionais de revestimentos que foram utilizados na indústria da construção para muitos anos. O ácido acrílico tem boa resistência ao alcalóide, oxidação e intemperismo, mas a sua força de ligação e ductilidade são relativamente pobres em comparação com a resina epóxi (Berndt, 2011). Revestimento de poliuretano tem melhor desempenho na proteção de concreto sem encolhimento, com alta resistência ao ataque ácido. No entanto, não é estável em um

ambiente altamente alcalino. Além disso, isocianatos que são as principais matérias-primas que compõem o poliuretano são prejudiciais a saúde humana (Berndt, 2011).

2.10.3 Nanocompósitos

Polímeros de revestimentos nanocompósitos geralmente têm maior resistência, de tração módulo, resistência à abrasão, resistência ao calor e estabilidade térmica. A adição de nanopartículas pode reduzir a permeabilidade a gás e inflamabilidade, etc (Pan et al., 2017). A incorporação de um inorgânico nanocompósito pode melhorar as propriedades de barreira e desacelerar a degradação de polímeros, aumentando o caminho de difusão (Pan et al., 2017).

As aplicações de revestimentos de nanocompósitos de polímero em estruturas de concreto são muito limitadas (Scarfato, Di, Letizia, Russo, & Incarnato, 2012). Apenas alguns pesquisadores investigaram as propriedades dos revestimentos de nanocompósitos de polímero - argila em materiais cimentícios (Wei, 2018).

2.10.4 Polímeros naturais

Polímeros naturais como amido podem ser usados para a preparação de materiais nanocompósitos devido ao seu baixo preço. Seu potencial para aplicação na engenharia civil, tem atraído interesse devido suas propriedades notáveis (Pan et al., 2017).

2.10.5 Impermeabilização

O uso de tratamentos de superfície de concreto com materiais impermeabilizantes conhecidos como sealers impedem o acesso de substâncias agressivas é uma maneira importante que contribuindo para a durabilidade do concreto (Pan et al., 2017).

A resistência à água do concreto revestido está relacionada principalmente a efeito de barreira do revestimento de polímero. A difusão da água dos revestimentos poliméricos está relacionada a dois fatores principais. O primeiro é a disponibilidade de furos de tamanho molecular no polímero, o que depende da microestrutura do polímero, densidade de reticulação e morfologia. Estas três propriedades são funções do grau de cura, molecular rigidez de cadeia, estequiometria e densidade de energia coesiva do Revestimento. O segundo fator é a afinidade polímero-água que é relacionado à presença de sítios de ligação de hidrogênio ao longo das cadeias poliméricas (Pan et al., 2017).

Vários estudos demonstram que revestimentos de epóxi e poliuretano, são eficientes por apresentarem mecanismos de difusão, capilaridade e permeabilidade (Pan

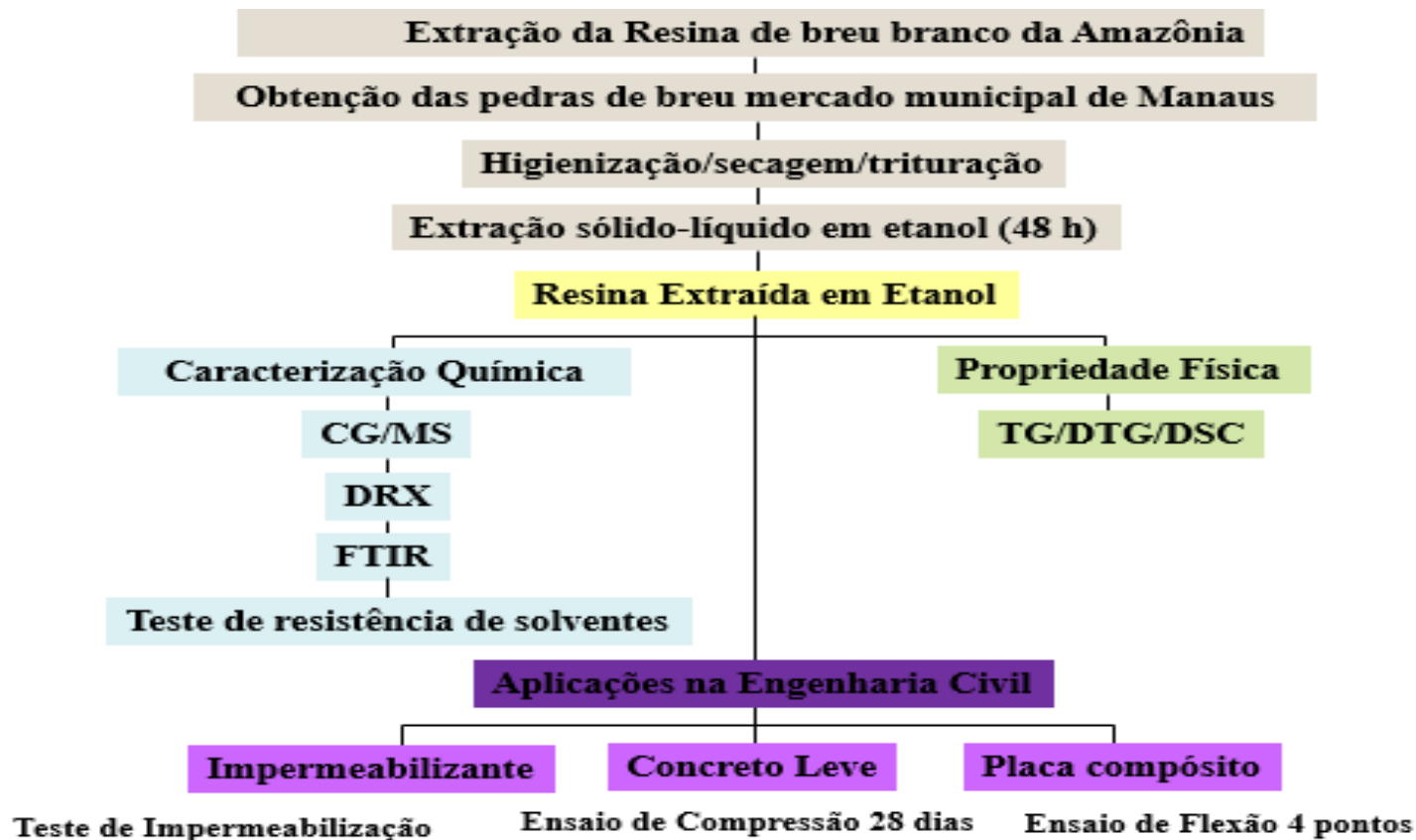
et al., 2017) em uma comparação entre a capacidade de impermeabilização de concreto com três resinas poliméricas (epóxi, silicone e acrílico) observou que: o silicone base é mais eficaz (99,2%) na redução da absorção de água por capilaridade do que a resina epóxi (93,6%), mas em termos de difusão de cloretos a resina epóxi é 100% eficaz, enquanto o verniz de silicone não vai além 67,5%.

Diante destas perspectivas a resina de breu banco se destaca, em função da sua hidrofobicidade, podendo contribuir como resina impermeabilizante, na impermeabilização de fibras, para realização de concretos leves, exaurindo o ataque a carbonatação em matrizes cimentícias, bem como matriz polimérica na produção de compósitos reforçados com fibras vegetais, corroborando para um desenvolvimento altamente renovável, e verde quando comparada a resinas a base de poliuretanos obtidos por isocianatos (Pan et al., 2017).

Capítulo 3- METODOLOGIA

Na figura 5 temos o planejamento experimental da pesquisa.

Figura 5-planejamento experimental da pesquisa.



A metodologia utilizada nesta dissertação foi dividida em três etapas:

- a) Extração e caracterização da resina de breu branco, por corroboração de análises químicas e físico-químicas e otimização da trabalhabilidade da resina;
- b) Investigação das propriedades física-mecânicas da resina de breu comercial;
- c) A terceira e última etapa é atribuída a aplicações da resina de breu branco na engenharia civil, são abordadas as principais aplicações na engenharia civil e metodologias utilizadas para realização de compósitos, concretos leves e técnicas de impermeabilização de fibras naturais.

Capítulo 4- CARACTERIZAÇÃO DA RESINA DE BREU BRANCO DA AMAZÔNIA

4.1 INTRODUÇÃO

O breu branco, é oriundo de uma espécie de planta que pertence ao gênero *Protium*, da família *Burseraceae* (Rüdiger & Veiga-Junior, 2013). *Protium* é o gênero mais heterogêneo da família, o gênero principal na América do Sul, sendo dividido em 135 espécies descritas. Seu principal centro de diversidade está na Amazônia, com setenta e três espécies, quarenta e duas delas endêmicas na região (Zuñiga, Sampaio, & Veiga Junior, 2017).

A resina viscosa, conhecida como resina de breu, é naturalmente produzida e exsudada na forma de líquido como um mecanismo de auto-proteção quando árvore sofre intervenções físicas (Vieira et al., 2014).

Vários produtos de resina de breu com composições químicas diferentes estão disponíveis no mercado. As composições químicas dos constituintes da resina, variam devido a diversidade dos taxons, por isso há muitos estudos voltados para a caracterização dos constituintes desta resina e suas aplicações, vastamente citadas na literatura, como: atividade anticonceptiva, anti-inflamatória, antimicrobiana, e atividades antioxidantes, bem como efeito protetor gastrointestinal uma das aplicações tradicionais, a calafetagem na retificação de barcos, despertou investigações para o seu potencial de aderência (Vieira et al., 2014).

Estudos pioneiros para esta propriedade foram realizados por (Vieira, Vieira, e Netravali, 2016), investigando métodos de teste em pequena escala com corpo de provas de madeira e resina de breu branco, de acordo com ASTM D1002, constatou-se resistência ao cisalhamento e resistência à tração, ainda que valores baixos, quando comparados com adesivos comerciais, o que salienta a necessidade de mais estudos para compreender e melhorar as propriedades da resina de breu. Diante da perceptiva explanada, este capítulo tem por objetivo explicar quanto a prospecção ao potencial impermeabilizante da resina de breu branco da Amazônia.

4.2 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A pedra de breu (resina bruta) foi obtida no mercado municipal de Manaus. Os extratos foram realizados pelo método sólido-líquido por exaustão durante 48 h, em meio aos solventes acetato de etila previamente destilado (Aldrich) e etanol 95,0 % (Biotec).

As pedras de breus foram trituradas manualmente, em seguida pesou-se 0,150 g da resina bruta, em duplicata para o preenchimento dos recipientes que foram completados separadamente com 500 mL de acetato de etila e etanol.

Após 48 h, de interação massa/soluto, os extratos foram filtrados, a concentração e retirada dos solventes se deu por rotaevaporação, toda essa metodologia foi adotada de acordo com Ferreira (2017), que ainda destaca para melhores valores de rendimentos a partir do método maceração exaustiva.

4.3 Caracterização dos extratos

A caracterização dos extratos deu-se por análises químicas e físico-químicas.

4.3.1 Espectrometria de massas CG/MS

Os íons moleculares e seus fragmentos foram adquiridos em espectrômetro de massa por captura de íons LCQ-Fleet, da Thermo Fisher Scientific, localizado na Central Analítica da UFAM. As amostras foram solubilizadas em metanol grau HPLC na concentração de $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, pré-ionizadas com $10 \mu\text{L}$ de NH_3OH , e injetadas por inserção direta no espectrômetro de massas com fluxo de $30 \mu\text{L}/\text{min}$ de gás oxigênio.

Posteriormente, as amostras foram infundidas por uma bomba de injeção automática com um fluxo contínuo de $10 \mu\text{L}/\text{min}$ e ionizadas por eletrospray (IES), sendo os íons observados no modo negativo $[\text{M} - \text{H}]^-$. Os Espectros de Massas por Captura de Íons foram editados no software Xcalibur 2.0.7.

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FTIR)

A análise espectroscópica dos extratos foi realizada utilizando o equipamento IR Prestige-21. Foram preparadas pastilhas brometo de potássio (KBr) em proporções adequadas, a partir da submissão da mistura de (KBr) a 10 toneladas em prensa hidráulica. Os extratos foram diluídos nos respectivos solventes acetato de etila e etanol, em seguida separou-se $1 \mu\text{L}$ e novamente diluiu-se em $10 \mu\text{L}$ de metanol grau HPLC, em seguida diluição foi despejada com auxílio de uma pipeta automática sobre as pastilhas de (KBr). A análise foi realizada na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.4 Propriedade físico mecânicas

A segunda etapa deste capítulo, foi destinado a investigação das propriedades termogravimétricas e físico-mecânicas das resinas de breu branco.

4.4.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG-DTG)

As curvas de TG-DTG foram obtidas em um aparelho SDT Q600 da TA Instrument, localizado no laboratório de Ensaio Físico-Químicos/FT/UFAM. A amostra foi aferida a aproximadamente 10 mg, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até a temperatura final de 800 °C, com fluxo de gás N 5.0 de 30 ml/min. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

4.4.2 Difratoograma de Raio X pelo método do pó

A análise foi realizada pelo método da amostra em pó, no Difratorômetro Siemens DMAX 2000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a kV, corrente de A, Cu α , = , Å. A amostra foi colocada em suporte de vidro, e exposta à radiação $5^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$.

4.4.3 Teste de resistência a solventes

Para o teste de resistência a solventes, previamente pesou-se a resina com massas próximas de 0,5 mg, por conseguinte as amostras foram submergidas em 20 mL de solvente (água, etanol, metanol, acetona, acetato de etila, tetraidrofurano e tolueno) em diferentes béqueres, sob agitação por 60 min. Após essa etapa, os solventes foram transferidos para outros béqueres e colocados em estufa por 24 h a 70 °C para secagem. Os mesmos foram pesados após esse tempo para verificar a quantidade de polímero residual, com isso foi possível calcular a resistência a solventes seguindo a equação (1):

$$\text{Resistência do solvente (\%)} = \frac{m_r - m_0}{m_0} \cdot 100$$

Onde m_0 é a massa inicial da resina e m_r é a massa residual encontrada em cada béquer depois do tratamento com os solventes.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados os resultados de obtenção dos extratos, caracterização bem como resultados das propriedades físico-químicas.

4.5.1 Obtenção dos extratos de breu branco da amazônia

Os extratos resultantes são apresentados na Figura 6, respectivamente: extrato em acetato na cor amarelada e extrato em etanol na cor escura.

Figura 6-Extratos de breu comercial, extrato em acetato na cor amarelada e extrato em etanol na cor escura.

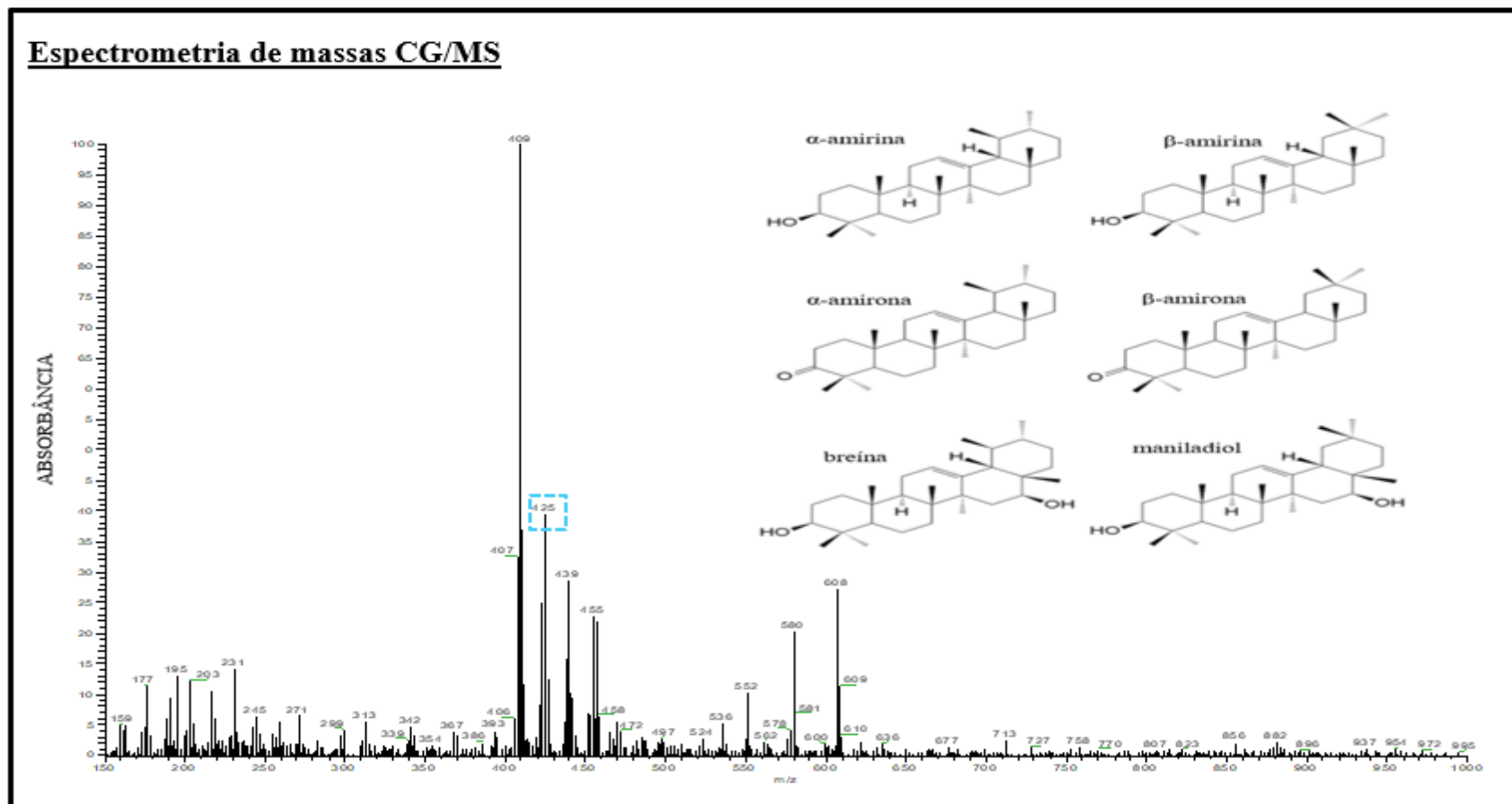


Fonte: Própria do autor.

4.5.2 Espectrometria de massas CG/MS

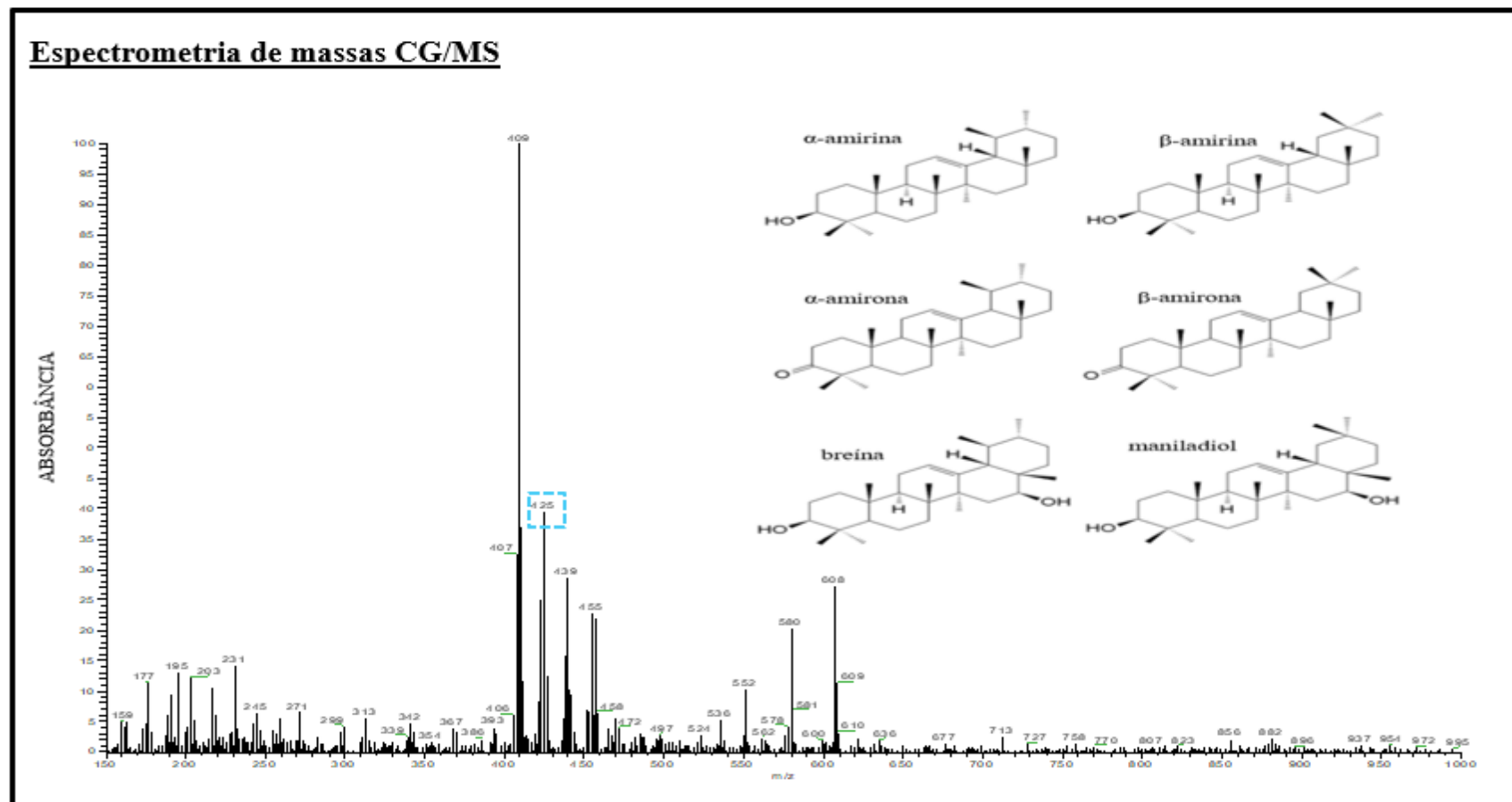
Os extratos brutos da resina de breu comercial foram submetidos a análise de espectrometria de massas, para validar se a extração nos respectivos solventes acetato e etanol, foi eficiente na extração dos triterpenos α e β amirina, como resultado em meio a um espectro característico de mistura foi possível identificar o íon massa com índice de retenção 425 em ambos os espectros resultantes das extrações, o que se sugere de acordo com (Vieira, Vieira, & Netravali, 2016), para validação dos extratos em mistura. A extração em meio ao solvente de média e alta polaridade foi eficiente, pois sob essas condições o espectro apresenta isômeros característicos dos triterpenos.

Figura 7-Espectro íon massa resina de breu extraída em acetato



Fonte: Própria do autor.

Figura 8-Espectro íon massa resina de breu extraída em etanol

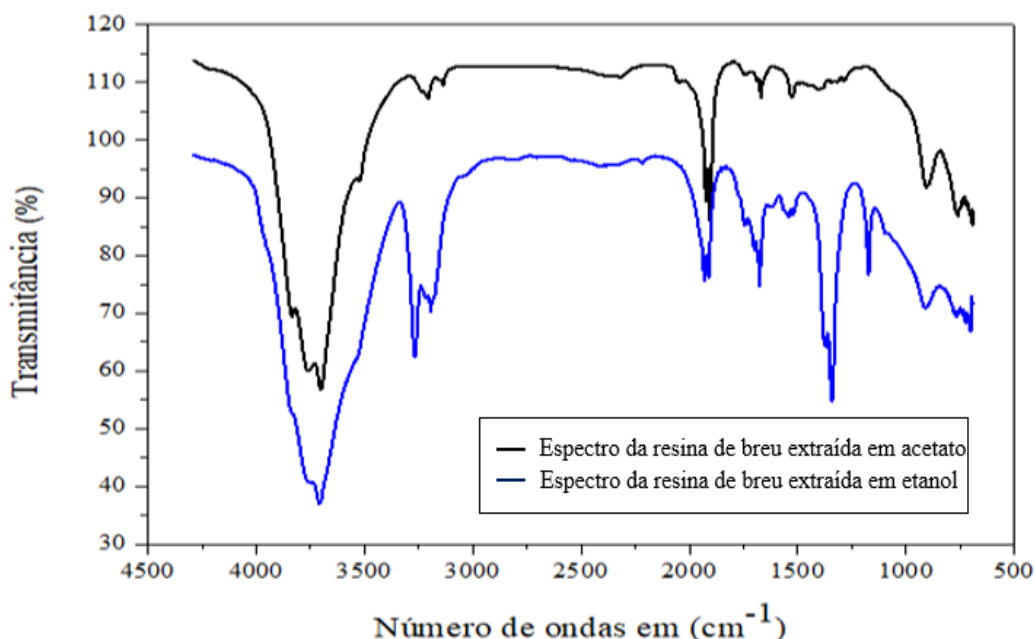


Fonte: Própria do autor.

4.5.3 Espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FTIR)

Com o espectro obtido do extrato da resina de breu em acetato figura 9 (linha preta), verificou-se uma banda referente às vibrações de estiramento e dobramento da ligação de compostos carboxílicos entre $407,53-619,58\text{ cm}^{-1}$. Seguido de vibrações referentes ao estiramento e dobramento da ligação C (=O)-C entre $1239,64-1384,38\text{ cm}^{-1}$. A vibração de estiramento da ligação C=O se mostra intensa em $1617,37-1637,66\text{ cm}^{-1}$. Também é verificada uma banda de maior intensidade entre $2921,11-3416,07\text{ cm}^{-1}$, associada às vibrações de deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados a carbono, sendo característica de ligações C-H em cadeias cíclicas. Por conseguinte, se observa grande similaridade com a sua estrutura, visto que a maior parte é composta por cadeias cíclicas. Duas bandas intensas em $2921,11\text{ cm}^{-1}$ e $3416,07\text{ cm}^{-1}$ referem-se às vibrações de dobramento das ligações C-H dos grupos metileno e metila, respectivamente (Ferreira, 2017), (da Silva Júnior et al., 2017).

Figura 8- Espectro de infravermelho dos extratos de breu



Com o espectro obtido do extrato da resina de breu em etanol figura 9 (linha azul), verificou-se uma banda referente às vibrações de estiramento e dobramento da ligação de compostos carboxílicos entre $409,12-618,26\text{ cm}^{-1}$.

A vibração de estiramento da ligação C=O se mostrou intensa em $1078,79-1250,08\text{ cm}^{-1}$. Bem como bandas referentes às vibrações de estiramento e dobramento da ligação C (=O)-C entre $1384,08-1617,79\text{ cm}^{-1}$. De acordo com (Vieira, Vieira, &

Netravali, 2016) essas bandas são características de celulose. Também foi verificada uma banda de maior intensidade entre 1637,66-2900,87 cm^{-1} , associada às vibrações de deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados a carbono, sendo característica de ligações C-H em cadeias cíclicas. Por conseguinte, amirina, se observa grande similaridade com a sua estrutura, visto que a maior parte é composta por cadeias cíclicas. Duas bandas intensas em 2974,55 cm^{-1} e 3415,66 cm^{-1} referem-se às vibrações de dobramento das ligações C-H dos grupos metileno e metila, respectivamente (Ferreira, 2017).

4.5.4 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG-DTG-DSC)

A partir das curvas TG-DTA/DTG Figura 10 e 11, foi possível determinar que o mesmo apresenta uma estabilidade térmica até 130,0 °C. onde é evidenciado a desidratação em seguida a resina extraída em acetato, sofre duas etapas de decomposição. Sendo a primeira etapa de 200,0 °C atribuído a degradação de água residual, %. A segunda etapa ocorre no intervalo de 210,0 - 360,0 °C que é atribuída a decomposição e oxidação de amirinas. Esses compostos têm grupos OH, o que implica uma forte ligação intermolecular (Vieira, Vieira, & Netravali, 2016).

Figura 9- Termogramas de extrato de breu extraído em acetato

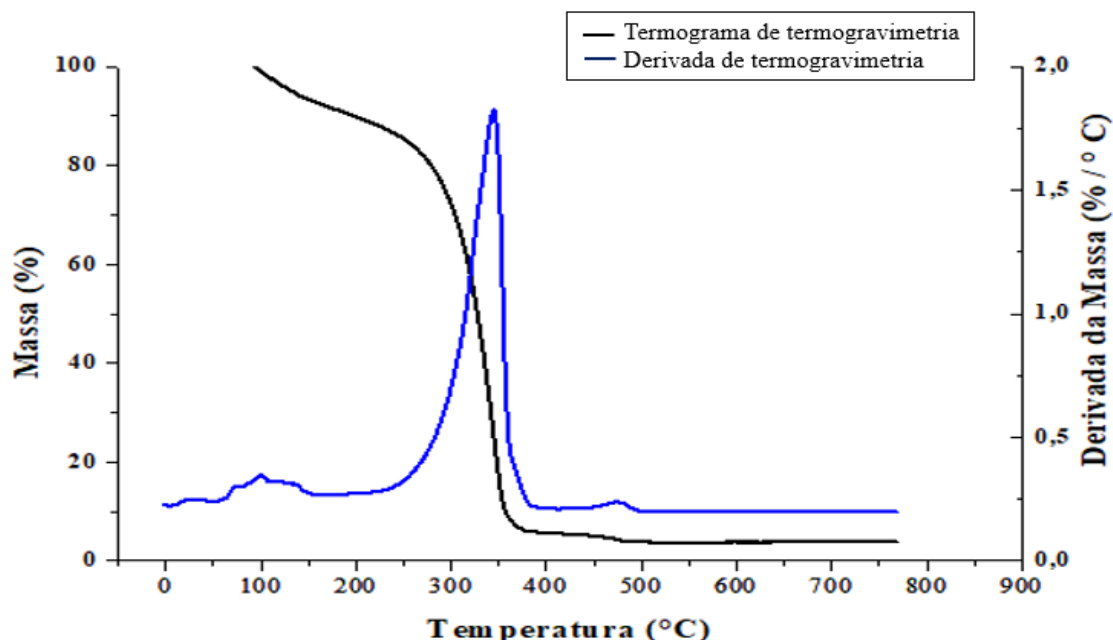
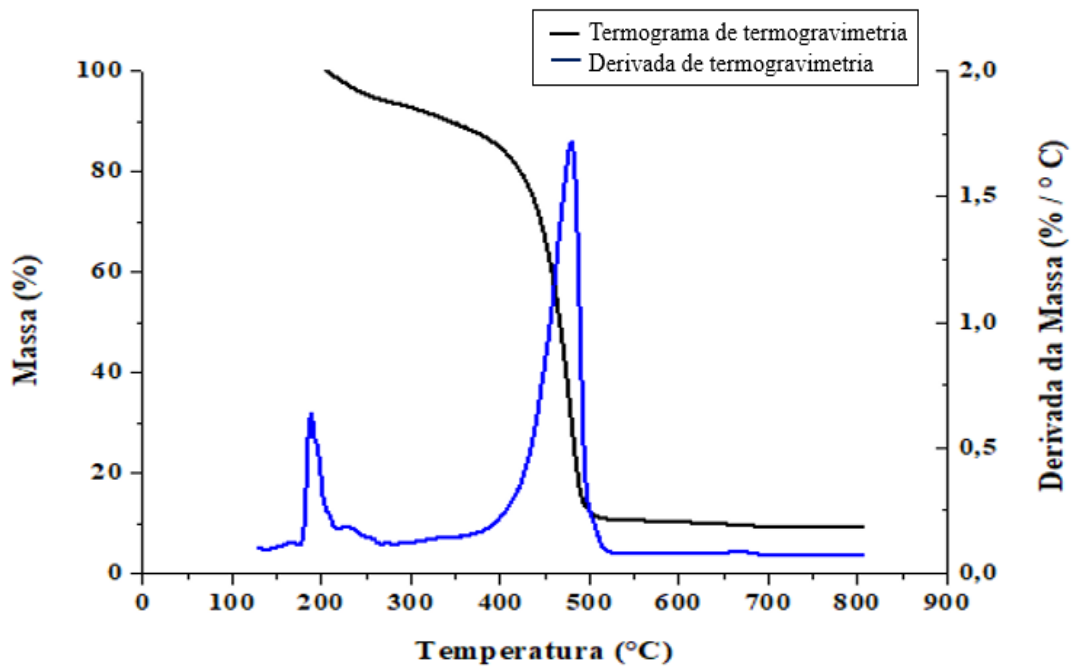
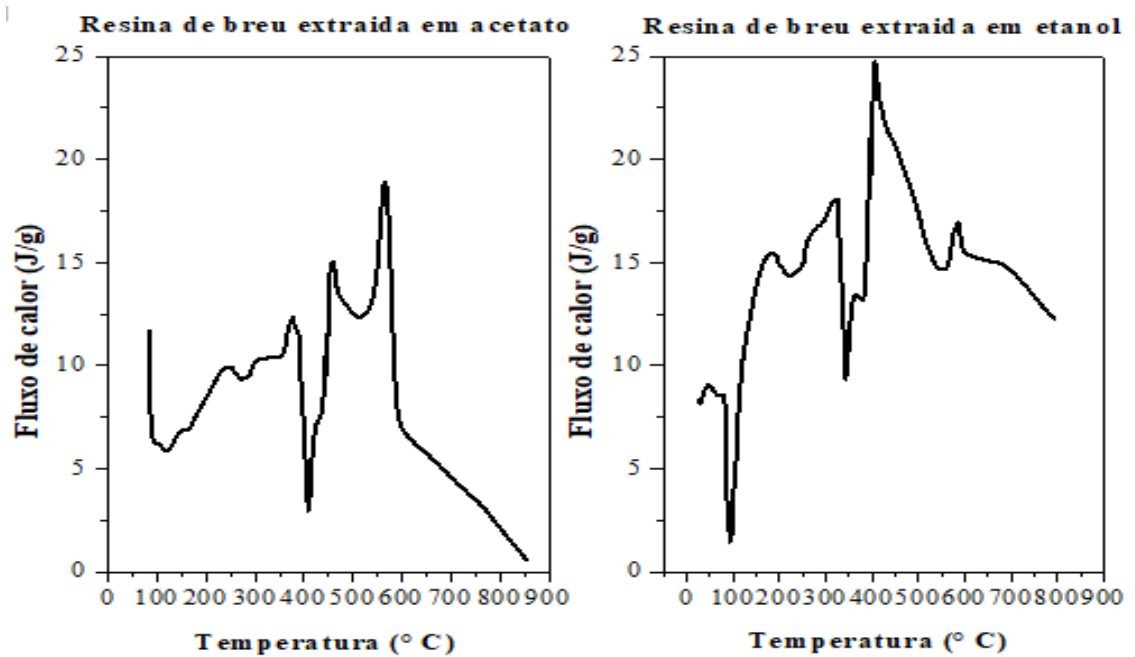


Figura 10-Termogramas de Extrato de breu extraído em etanol



Através das curvas de DSC figura 12, é possível observar um pico exotérmico de enrijecimento durante o aquecimento é observado a ganha de novas massas, que pode ser atribuído a relaxação estrutural seguido de 2 transições vítreas cíclicas, caracterizando que após essa temperatura o extrato deixa de ser um sólido maleável e torna-se um fluido viscoso (Alarcon et al., 2017).

Figura 11- Termogramas de análise de diferencial de calorimetria dos extratos.

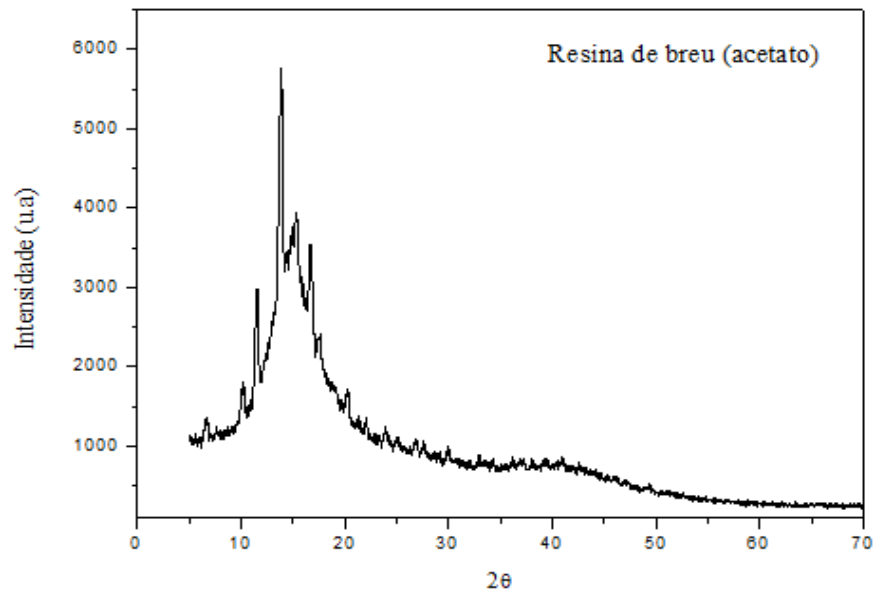


4.5.5 Difratoograma de Raio X pelo método do pó

A partir do difratograma de Raio x da resina extraída em acetato de etila, não apresentou indícios de cristalinidade, o aspecto em desordem dos picos é característico da amorfização e dispersão sólida com polímeros (da Silva Júnior et al., 2017).

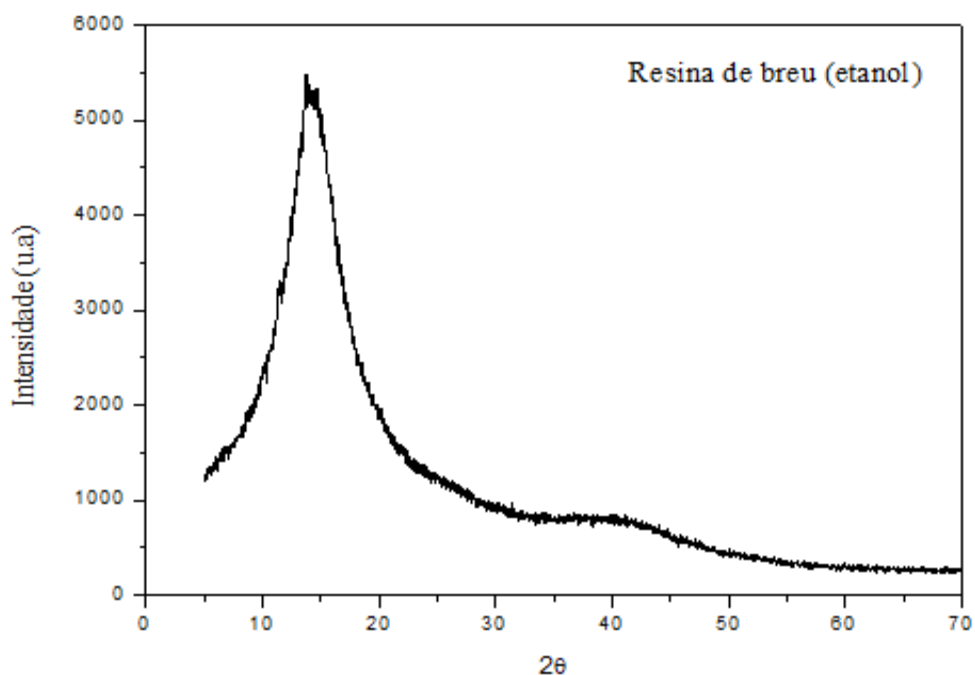
Este resultado é satisfatório pois espera-se que não haja fusão da resina, somente transição vítrea e relaxação estrutural (Alarcon et al., 2017).

Figura 12-Gráfico de Difração de Raio X.



Os picos de difração da resina de breu extraído em etanol, caracterizam essa amostra como uma rede semi cristalina, onde a intensidade da reflexão cristalina é claramente vista pelos picos mais óbvios no difratograma, bem como picos de menor intensidade característicos também da amorfização e dispersão sólida com polímeros, como observado por (da Silva Júnior et al., 2017).

Figura 13-Gráfico de Difração de Raio X.



4.5.6 Teste de resistência a solventes

A resina extraída em acetato mostrou pouca resistência para solventes orgânicos polares, como pode ser visto na Tabela 3, entretanto mostrou grande resistência para a água. Com isso é possível fazer uma escala de resistência, sendo: Água > Tolueno > Tetraidrofurano > Metanol > Etanol = Acetato = Acetona.

Tabela 3- Porcentagem de resistência da resina extraída em Acetato, em diferentes solventes.



Solvente	M ₀ (g)	M _r (g)	Resistência %
Água	57,6097	57,6392	2,95
Água Resíduo	49,5078	49,7435	23,57
Etanol	33,5271	33,5152	1,19
Etanol Resíduo	33,4102	33,3752	3,5
Tetraidrofurano	56,7232	56,6780	4,52
Acetato	20,1102	20,1074	0,28
Acetona	19,3278	19,2859	0,41
Metanol	50,3044	50,2617	4,27
Tolueno	51,7955	51,7308	6,47

Figura 14- Resíduo de resina de breu extraído em acetato, massa residual hidrofóbica.

Tabela 4- Porcentagem de resistência da resina extraída em Etanol, em diferentes solventes.



Solvente	M_0 (g)	M_r (g)	Resistência %
Água	33,9898	33,5088	48,1
Etanol	50,3071	50,2554	5,17
Tetraidrofurano	57,1714	56,6712	50,02
Acetato	20,1864	20,1092	7,72
Acetona	19,7404	19,2777	46,27
Metanol	50,3231	49,8946	42,85
Tolueno	58,0626	57,6069	45,57

Figura 15-Resíduo de resina de breu extraído em etanol, massa residual resistente a tetraidrofurano.

m_0 = Massa inicial do polímero m_r = Massa residual do polímero após tratamento com solvente

A resina extraída em etanol mostrou melhor resistência para solventes orgânicos polares, como pode ser visto na Tabela 4, atenuando resistência a tetraidrofurano e água. Com isso é possível fazer uma escala de resistência, sendo: Acetona > Tolueno > Metanol > Acetato = Acetato = Etanol.

4.6 CONCLUSÕES PARCIAIS

A forte interação cinética, e seletiva entre os compostos da resina de breu, e o solvente de média e alta polaridade foi eficiente, validando os mecanismos de extração

em meio aos solventes acetato e etanol. Através da análise de espectrometria de massas foi possível identificar princípio de picos em meio a mistura, que caracterizam a constituição de alfa e beta amirina, nos cromatogramas.

Bandas cíclicas associadas às vibrações de deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados a carbono, sendo característica de ligações C-H em cadeias cíclicas, foram observados em ambos espectros de infravermelho, caracterizando amirina, visto que a sua estrutura, a maior parte é composta por cadeias cíclicas.

Em média a estabilidade térmica de ambos extratos norteiam 250 °C que é atribuída a decomposição e oxidação de amirinas. Esses compostos têm grupos OH, o que implica uma forte ligação intermolecular.

A análise de DRX, confirmou picos característicos de alfa e beta amirina, em meio amorfo e semi cristalino.

A hidrofobicidade da resina de breu se destacou notoriamente no teste de resistência a solventes destacando-se a resina extraída em etanol, que apresentou resistência a água e tetraidrofurano.

Capítulo 5- PRODUÇÃO DE CONCRETO LEVE COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS CAROÇOS DE AÇAÍ COMO AGREGADO IMPERMEABILIZADOS COM A RESINA DE BREU

5.1 INTRODUÇÃO

Reduzir o peso é um alvo crucial da indústria da construção. De fato, muitas vantagens podem derivar a partir de um concreto leve, como: economia de tempo e despesas na fabricação, manuseio, maiores performances de isolamento térmico, e em geral, a redução da unidade. O peso dos concretos é alcançado substituindo-se os agregados convencionais naturais por materiais artificiais ou residuais (Colangelo, Cioffi, Liguori, & Iucolano, 2016).

Os agregados leves podem ser classificados nas seguintes categorias: natural (como pedra-pomes, diatomita, cinzas vulcânicas, etc.) e artificiais (como perlita, xisto expandido, argila, ardósia, cinzas de combustível pulverizado sinterizado (Colangelo et al., 2016). A diminuição da disponibilidade de agregados naturais construção civil e os problemas ambientais relacionados à mineração agregada levam ao uso de materiais artificiais e ou residuais como substituto agregado.

Podemos ainda citar os agregados leves de origem residual natural como um desses materiais alternativos, eles podem ser utilizados para a produção do concreto leve, atenuando o impacto ambiental e de acordo com a relação resistência/densidade, pode ser utilizado em diversos elementos estruturais.

Como agregado alternativo natural no concreto leve podemos utilizar o caroço de açaí, presente na região amazônica, que gera uma grande quantidade de resíduo sólido o qual não é comumente reutilizado. Em 2016, a produção de açaí no Brasil foi de 1,33 toneladas, e é o principal produto agrícola da região Norte, representando 1,7% do valor total da produção nacional agrícola (IBGE, 2016), o que mostra a importância socioeconômica deste fruto para a região Amazônica.

De acordo com Moraes (2018), o processamento de extração, inicia-se com a limpeza dos frutos, que são lavados em tanques plásticos com água limpa e clorada a 50 °C por 20 minutos para facilitar a maceração, em seguida são retirados dos tanques e encaminhados manualmente em engradados plásticos para as coifas das máquinas de despulpamento. No despulpamento é feita a separação da semente; casca e polpa saem juntos para fornecer o suco, por meio de despulpadeiras mecânicas. Os resíduos resultantes do despulpamento são as sementes (Figueiredo, 2018).

Segundo Pereira (2019), o caroço (sementes) de açaí possui diâmetro médio de 11,5 mm, o caroço representa 80% a 90% do fruto, que após o beneficiamento da polpa, transforma-se em resíduo orgânico comumente utilizado para queima em forneiras com baixo valor agregado. Apesar de ser uma fonte de material lignocelulósico renovável, este resíduo representa um grave problema ambiental, por exemplo para a quantidade produzida por exemplo no ano de 2017 tem-se cerca de 1,19 toneladas de resíduo sólido gerado.

Segundo (Angelin, 2014), o concreto leve apresenta absorção de água superior a do concreto tradicional, por conta do tipo de agregado utilizado, o que pode afetar algumas propriedades do concreto endurecido.

A hidratação do cimento apresenta-se como um fator crucial na compreensão do comportamento de degradação das fibra, um dos problemas na utilização de fibras vegetais como reforço em matrizes cimentícias está relacionado à durabilidade do compósito (Wei & Meyer, 2015).

A microestrutura de um concreto, devido a sua grande heterogeneidade, pode ser dividida em três zonas distintas; sendo elas a zona de pasta (matriz), zona de agregado e por última zona intermediária que possui alta importância para a durabilidade do material, denominada de zona de transição. Apesar da constituição semelhante a da matriz, a zona de transição fornece ao concreto uma região mais frágil, devido a uma película de água adsorvida pelo agregado fazendo com que a zona de transição possua relação água/cimento mais elevada e conseqüente, possua porosidade maior em comparação a matriz (Sales et al., 2018).

Essa película adsorvida contribui, ainda, para a cristalização do hidróxido de cálcio e da etringita, que possuem dimensões maiores, quando comparados aos outros cristais formados durante a hidratação. A orientação predominantemente direcional nesta região de transição contribui para a diminuição da densidade dessa zona (Sales et al., 2018).

A extensão da zona de transição varia de 20 μm a 30 μm , essa interface possui grande influência no transporte de contaminantes, por exemplo, os íons de cloro que por meio do processo de difusão, atravessam o interior da massa de concreto principalmente por essas zonas de maior porosidade, atingindo profundidades maiores e reduzindo a durabilidade do concreto (Sales et al., 2018)..

Durabilidade pode ser entendida como a capacidade do material em suportar as solicitações para as quais foi concebido ao longo de um determinado período, em

decorrência de um ou mais processos patológicos instalados de maneira físico-mecânica, química, biológica ou eletroquímica (Sales et al., 2018).

Os mecanismos de degradação deterioração ou de envelhecimento comprometem o desempenho do material, componente ou sistema, reduzindo ou anulando sua aptidão ao uso nas condições de serviços (Sales et al., 2018).

De forma a estimular a vida útil do agregado a matriz frente a ação de permeabilidade, absorção capilar, difusão e migração. A resina de breu branco, atende a concepção de impermeabilizar os caroços resíduos de açaí, como revestimento impermeabilizante contribuindo para atenuação da absorção de água nos caroços de açaí encontrado no meio alcalino da matriz cimentícia.

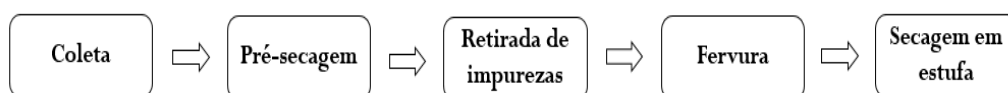
De acordo (Pan et al., 2017), o tratamento de superfície a agentes, são classificados em duas categorias: tratamentos inorgânicos e tratamentos orgânicos. A resina de breu branco, se enquadra ao tratamento de superfície orgânica, visto que a resina atende a qualidade de hidrofóbica e possui estabilidade térmica norteia 250°C espera-se que a resina extraída de breu branco da Amazônia, responda as preocupações dos tratamentos de superfície, sobre a sua fraca resistência ao fogo, facilidade para rachaduras e desligamentos, vida útil limitada e dificuldade de remoção depois de perder seus efeitos protetores.

5.2 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS

5.2.1. Caracterização dos materiais

Os caroços de açaí, oriundos da palmeira *Euterpe precatoria* Mart. (açazeiro) foram coletados em feiras livres na Zona Leste da cidade de Manaus-AM e passaram por pré-processamento seguindo o esquema na Figura 17.

Figura 16-Fluxograma do pré-processamento do caroço de açaí



Após a coleta eles foram previamente secos ao ar livre por um período de 24 horas. Em seguida passaram pelo peneiramento para a retirada de impurezas e resíduos de outros materiais, o que possibilitou também a separação do caroço e da “borra”. Após estas etapas, os caroços foram fervidos em água durante 30 minutos para inativar a amêndoa, e eliminar impurezas presentes, e posteriormente foram secos em estufa a 65 °C durante 48 horas.

O cimento utilizado para a produção da matriz cimentícia foi o CP IV 32-RS da Mizu, que tem resistência de 34 MPa (28 dias), massa específica de 2,93 g/cm³ e Blaine de 51,73 m²/kg (segundo informações do fabricante).

Caracterizou-se o agregado miúdo quanto a massa específica e massa específica aparente, conforme a NBR, NM.52-2009 (ABNT, 2009), e também sua composição granulométrica, conforme a norma NBR NM 248/2009 (ABNT, 2009).

O caroço de açaí foi caracterizado quanto a massa unitária e volume de vazios, conforme a NBR NM 45/2006, quanto a massa específica e massa específica aparente, conforme a NBR NM 53/2009, e também aspectos de sua composição granulométrica, conforme a norma NBR NM 248/2009.

5.2.2 Trabalhabilidade de resina de breu branco

Visto que a resina extraída em acetato e etanol de acordo com o capítulo 4, tende a apresentar rápida mudança de transição vítrea, foi realizada uma investigação de acordo com o teste de solubilização, visando o aumento de viscosidade a ponto de encontrar melhor trabalhabilidade da resina.

5.2.3 Impermeabilização dos caroços de açaí

Foi necessário a realização de um tratamento de impermeabilização no caroço de açaí a fim de reduzir ou neutralizar a absorção e inchamento, tanto do caroço quanto de

sua fibra, quando em contato com a água de amassamento utilizada no compósito cimentício.

Escolheu-se quatro tipos de tratamento para o revestimento dos caroços de açaí:

- S (caroços de açaí sem impermeabilizante);
- A (caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu extraída em acetato);
- E (caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol);
- I (Caroços de açaí impermeabilizados com a resina industrial).

Após a impermeabilização, os caroços foram submersos em água durante 24 h, propondo hidratação e inchamento dos caroços.

5.2.4 Análise morfológica e absorção de água do caroço de açaí

A análise morfológica foi realizada por meio do da Lupa Carto 60x do laboratório da UFAM, para se analisar visualmente o caroço de açaí in natura, a distribuição das camadas e das fibras e mudanças em relação ao caroço de açaí tratado. Os caroços de açaí foram analisados quanto a absorção de acordo com a NBR NM 53/2003, o ensaio foi realizado para os caroços de açaí “in natura” e após os diferentes tipos de tratamento, buscando-se encontrar o melhor tratamento que reduza a absorção.

Análise de variância-ANOVA

Para uma melhor interpretação dos dados foi gerado, uma nova tabela anova através do próprio Excel.

5.2.5 Produção do concreto leve

Com os caroços devidamente impermeabilizados, moldou-se 5 (cinco) corpos de provas, moldados em corpos-de-prova cilíndricos de dimensões 5 x 10 cm (diâmetro; altura), de acordo com a ABNT NBR 5739/2016.

Respectivamente: 5 corpos de provas com caroços sem impermeabilizante, 5 corpos de provas impermeabilizados com a resina de breu extraída em acetato, 5 corpos de provas impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol e 5 corpos de provas impermeabilizados com a resina industrial. Os corpos de provas foram produzidos a partir do traço: 1:2:3 respectivamente 350 kg de cimento; 714 kg de areia; e 434 kg de caroços de açaí do Amazonas, que foram saturado por 24 h para melhora de hidratação do agregado; por fim foram concentrados em 175 mL de água.

5.2.6. Análise microestrutural e propriedades mecânicas

Os corpos de provas resultantes foram analisados micro estruturalmente após sua desmoldagem, observou-se aspectos de inchamento, fissuras e outros aspectos do corpo de prova relacionados ao uso do caroço de açaí.

O ensaio de compressão foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 5739/2007 no laboratório de ensaio de matérias da EST/UEA, em uma máquina de ensaio universal, EQUILAM Modelo EQTB-100 a uma velocidade de deslocamento de 0,45 Mpa/s. Os concretos leves com diversos tipos de tratamento foram ensaiados aos 28 dias.

5.2.7 Produção de concreto leve sem saturação

Com os caroços devidamente impermeabilizados, moldou-se 5 (cinco) corpos de provas, moldados em corpos-de-prova cilíndricos de dimensões 5 x 10cm (diâmetro; altura), de acordo com a ABNT NBR 5739/2016.

Respectivamente: 5 corpos de provas com caroços sem impermeabilizante, 5 corpos de provas impermeabilizados com a resina de breu extraída em acetato, 5 corpos de provas impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol e 5 corpos de provas impermeabilizados com a resina industrial. Os corpos de provas foram produzidos a partir do traço: 1:2:3 respectivamente 350 kg de cimento; 714 kg de areia; e 434 kg de caroços de açaí do açaí; por fim foram concentrados em 175 mL de água.

5.2.8. Análise microestrutural e propriedades mecânicas

Os corpos de provas resultantes foram analisados micro estruturalmente após sua desmoldagem, observou-se aspectos de inchamento, fissuras e outros aspectos do corpo-de-prova relacionados ao uso do caroço de açaí.

O ensaio de compressão foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 5739/2007 no laboratório de ensaio de matérias da EST/UEA, em uma máquina de ensaio universal, EQUILAM Modelo EQTB-100 a uma velocidade de deslocamento de 0,45 Mpa/s. Os concretos leves com diversos tipos de tratamento foram ensaiados aos 28 dias.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

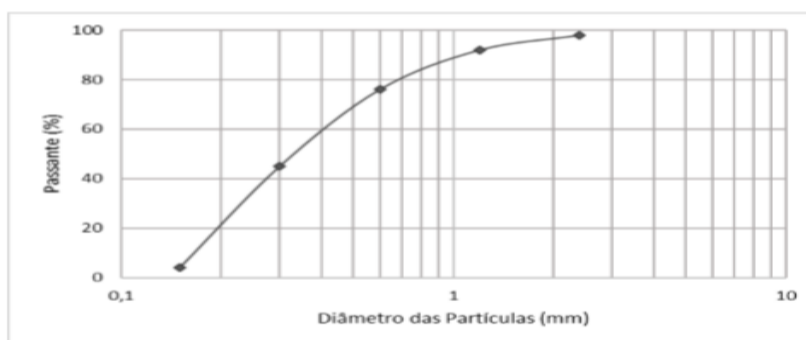
5.3.1 Caracterização dos materiais

Na Tabela 5 mostra-se a caracterização física do agregado miúdo e do caroço de açaí, a curva granulométrica do agregado.

Tabela 5- Características físicas do agregado miúdo e caroço de açaí.

AGREGADO MIÚDO	
Massa específica (g/cm ³)	2,65
Massa específica aparente (g/cm ³)	1,45
Módulo de finura	1,83
Dimensão máxima característica (mm)	2,4
CAROÇO DE AÇAÍ	
Massa específica (g/cm ³)	0,55
Módulo de finura	7,0
Dimensão máxima característica (mm)	12,5

Figura 17-Curva granulométrica da areia



Utilizou-se para a produção dos concretos o agregado miúdo passante na peneira 1,19 mm.

5.3.2 Trabalhabilidade de resina de breu branco

De acordo com o ensaio de solubilização em solventes foi possível observar, que ambas as resinas extraídas em acetato e etanol, solubilizam em acetona, este solvente permite o aumento da viscosidade da resina e rapidamente é volatilizada, todavia não foi possível administrar as atividades a este solvente, devido a toxicidade, não se enquadrando a um solvente verde. Escolheu-se por trabalhar com etanol que respondeu as qualidades solicitadas.

Figura 18-Melhora de trabalhabilidade da resina de breu comercial extraída em acetato solubilizada em etanol.



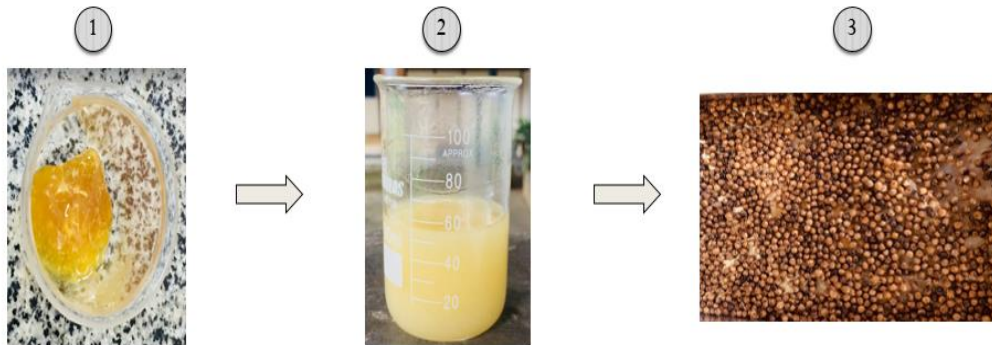
Figura 19-Melhora de trabalhabilidade da resina de breu comercial extraída em etanol solubilizada em etanol.



5.3.3 Impermeabilização dos caroços de açaí

A impermeabilização foi realizada de acordo com (Pan et al., 2017), onde a resina orgânica de breu foi despejada, de modo a revestir formando uma barreira física para impedir a penetração de substâncias corrosivas no substrato de cimento. Para que houvesse a formação de um filme polimérico denso com uma espessura de cerca de 0,1–1 mm na superfície dos caroços de açaí, os extratos de breu extraídos em acetato e etanol, foram solubilizados em etanol, e em triplicata foram despejados sobre os resíduos caroços de açaí de acordo com a Figura 21.

Figura 20-Processo de impermeabilização dos resíduos caroços de açaí.



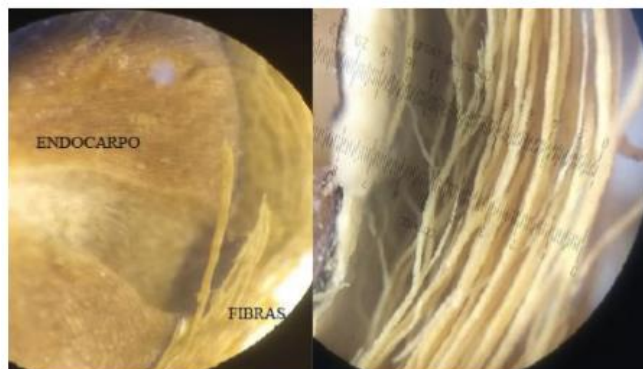
Inicialmente os extratos brutos (1), foram pesados aproximadamente 300 g em um Becker, em seguida solubilizou-se em 50 mL de acetato (2) para melhorar a trabalhabilidade, sobre os caroços devidamente limpos e secos, despejou-se a resina para o revestimento e impermeabilização dos caroços, a resina em meio aos caroços foi seca em temperatura ambiente e 4 horas após realizou-se o mesmo banho, com a resina de impermeabilização.

Outro método adotado foi o uso da resina de breu branco da Amazônia, a quecida e diluída, método utilizado empiricamente pelos mais tradicionais, com a resina quente e maleável, impermeabilizou-se os caroços de açaí.

5.3.4 Análise morfológica e absorção de água do caroço de açaí

Nas fotomicrografias obtidas por microscopia óptica na Figura 22, observa-se que o caroço de açaí tem forma arredondada e o diâmetro em torno de 11 mm (Pereira, 2019).

Figura 21-Morfologia do caroço do açaí in natura



Fonte: Adaptado por (Pereira, 2019).

O caroço é formado por três camadas, o endocarpo, uma casca que o envolve e as fibras que recobrem o caroço. Observa-se também que as fibras se encontram alinhadas e coesas em volta do caroço de açaí, assim como descrito por (Pereira, 2019).

Analisou-se a absorção de água nos caroços impermeabilizados pelas resinas extraídas em acetato e etanol e caroços impermeabilizados com resina industrial, de acordo com a NBR NM 53/2009. Os caroços foram submetidos a saturação em água por 72 horas, após esse tempo imerge em água eles foram secos com auxílio da estufa por 24 horas, os resultados são mostrados na Tabela 6.

Em cálculos preliminares para avaliar a absorção de água em porcentagem obteve-se os valores apresentados na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6-Absorção de água em porcentagem.

Açaí impermeabilizado em resina industrial	3,15%
Açaí impermeabilizado em resina de breu extraído em acetato	3,18%
Açaí impermeabilizado em resina de breu extraído em etanol	2,95%

Em cálculos preliminares para avaliar a absorção de água em porcentagem os valores obtidos e o resultado visual dos caroços superaram as expectativas, os caroços impermeabilizados com a resina de breu extraído em etanol apresentaram menor índice de absorção com 2,95%, seguido dos caroços impermeabilizados com a resina industrial, que absorveu 3,15% de água por último, mas não menos importante os caroços de açaí impermeabilizados em resina de breu extraído em etanol com índice de absorção de 3,18% de água.

Análise de variância-ANOVA

Para avaliar o efeito do método de impermeabilização utilizou-se a análise de variância (ANOVA), baseada em um delineamento de experimento fatorial, utilizando o fator método de impermeabilização de acordo com a resinas empregadas: resina industrial, resina de breu extraída em acetato e etanol.

Tabela 7- Resumo de amostragem

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Resina Industrial	3	13,3392	4,4464	0,118374
Resina de Breu extraído em (acetato)	3	12,9021	4,3007	0,00007136
Resina de Breu extraído em (etanol)	3	12,3168	4,1056	0,051972

Tabela 8- Anova fator único

Anova						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,17543714	2	0,087719	1,544188	0,287736	5,14325285
Dentro dos grupos	0,34083368	6	0,056806			
Total	0,51627082	8				

Como resultado temos que a soma de quadrados do fator (**1,544188**) não apresentou dispersão ao ser comparado com a soma de quadrados do erro (**0,51627082**) o que já é indício de que as massas são iguais.

O valor-p é definido como a probabilidade de se observar um valor da estatística de teste maior ou igual ao encontrado. Tradicionalmente, o valor de corte para rejeitar a hipótese nula é de 0,05, o que significa que, quando não há nenhuma diferença, um valor tão extremo para a estatística de teste é esperado em menos de 5% das vezes.

Com isso adotou-se o teste de hipóteses para avaliar se houve diferença entre os métodos de impermeabilização.

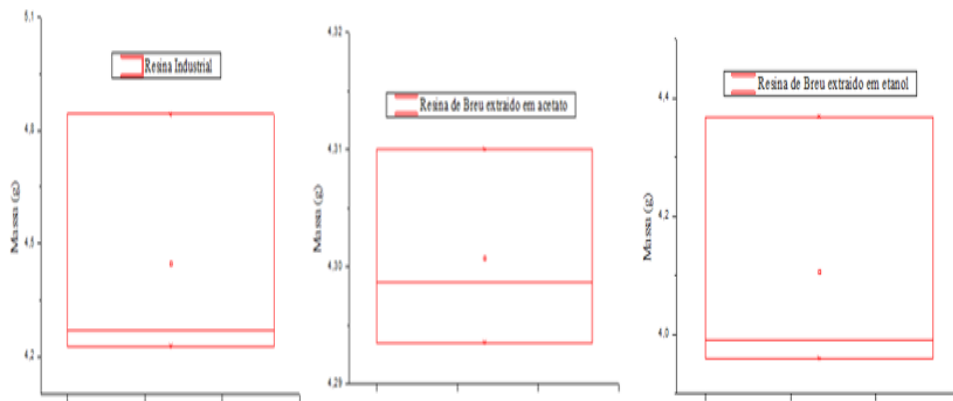
H0: Não há diferença entre os métodos de impermeabilização.

H1: Há diferença entre os métodos de impermeabilização.

Nesse caso ACEITAMOS a hipótese H0, isto é: **0,287736**, não houve evidências significativas sobre dispersão entre os métodos de impermeabilização, o que pode ser observado diante das massas. A análise de variância para os valores obtidos em massa para cada método de impermeabilização mostrou que não houve dispersão entre os métodos analisados, não afetando significativamente (valor $P < 0.05$).

A partir da figura 23 pode-se observar as semelhanças entre as massas referente aos métodos de impermeabilização. O boxplot é formado pelo primeiro e terceiro quartil e pela mediana que constituíram as massas analisadas.

Figura 22-Gráfico de Bloxplot



De acordo com o gráfico é possível realizar a comparação visual entre os métodos de impermeabilização. A variabilidade de absorção de água, entre a resina industrial foi de 0,1183, e a variabilidade da resina de breus extraído em etanol foi de 0,0519. A resina de breu extraído em acetato foi significamente mais discreta, apresentando menor variabilidade entre as massas aferidas 0,0000713.

5.4.5 Produção do concreto leve

Diante da comparação macroscópica entre os corpos de provas com caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu extraída em acetato e etanol, resina industrial e corpo de prova sem impermeabilização, pode-se observar que a impermeabilização com a resina de breu extraída em acetato foi eficiente apresentando poucas manchas de ataques alcalinos quando comparado aos corpos de provas sem impermeabilizante empregado.

Figura 23- Comparação macroscópica entre os corpos de provas.



Observou-se ainda a presença de várias fissuras e grande quantidade de porosidade e vazios no concreto.

Figura 24-comparação macroscópica entre os corpos de provas I- Impermeabilizados com a resina em extraído em breu. II- corpo de prova sem tratamento de impermeabilização.



Pode-se observar que a impermeabilização com a resina de breu extraída em acetato foi eficiente apresentando poucas manchas de ataques alcalinos quando comparado aos corpos de provas sem impermeabilizante empregado. Observou-se ainda a presença de várias fissuras e grande quantidade de porosidade e vazios no concreto.

5.4.6 Análise microestrutural e propriedades mecânicas

Os concretos leves moldados foram avaliados sob esforços de compressão após 28 dias de cura. Esta análise buscou avaliar a influência do tipo de tratamento no comportamento mecânico do concreto. Na Tabela 9 tem-se o resumo da resistência a compressão de cada um.

Tabela 9 -Resistência a compressão dos concreto leves.

Tipo (Impermeabilização)	Tensão (MPa)	Desvio (MPa)
Acetato	1,72 MPa	0,74 MPa
Etanol	0,94 MPa	0,14 MPa
Resina Industrial	0,84 MPa	0,64 MPa
Sem impermeabilização	0,25 MPa	0,31 MPa

Ensaio de compressão 28 dias.

Observa-se que a utilização de tratamento de revestimento dos resíduos de aço com saturação do caroço, não acrescentou resistência a compressão dos concretos e pôde se distinguir assim de acordo com (Pereira, 2019), que os valores obtidos estatisticamente, aseemelha-se aos valores de resistência dos corpos de provas in natura (sem nenhum tipo de tratamento).

5.4.7 Produção de concreto leve sem saturação

A necessidade de saturação dos carços se dá para atenuar absorção da água alcalina da matriz cimentícia nos carços (Angelin, 2014), a saturação dos carços provoca hidratação e inchamento dos agregados, inibindo assim absorção de água alcalina, desse modo a saturação dos carços de açá gera uma proteção quanto a zona de transição que de acordo com (Pan et al., 2017) é a região mais frágil, devido a relação água/cimento que passa a possuir maior porosidade em comparação a matriz, contribuindo assim para a cristalização de hidróxido de cálcio e outros agentes degradáveis.

Por este motivo escolheu-se testar os carços de açá impermeabilizados, sem expor em saturação durante 24 h, para a validação da impermeabilização frente ao revestimento impermeabilizante nos agregados na matriz cimentícia em meio a zona de transição.

Realizou-se quatro tipos de tratamento para o revestimento dos carços de açá:

- S (carços de açá sem impermeabilizante);
- B (carços de açá impermeabilizados com a resina de breu aquecido);
- E (carços de açá impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol);
- I (Carços de açá impermeabilizados com a resina industrial).

Macroscopicamente pode se validar a impermeabilização nos corpos de provas (B), foi possível desmoldagem em 24 h, o revestimento inibiu os ataques alcalinos e degradantes, não havendo dilatação dos resíduos de açá agregados.

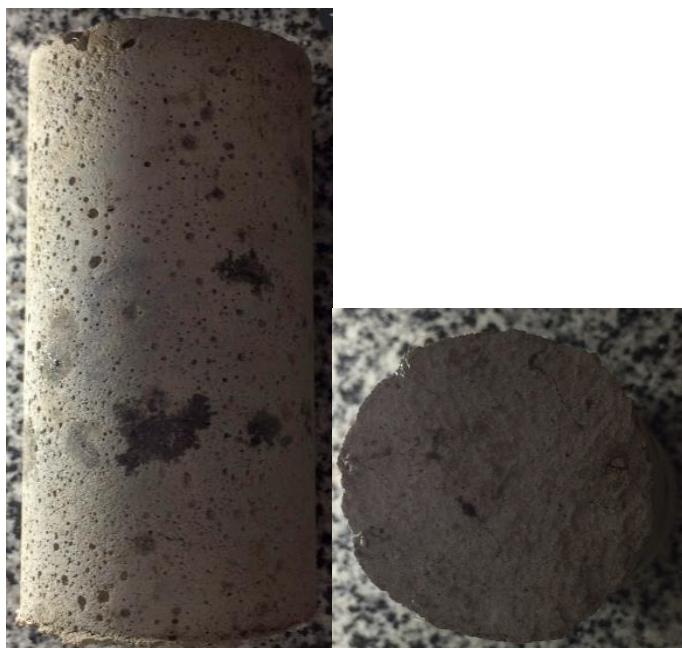


Figura 25-B (caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu aquecido).

A impermeabilização (E) foi eficiente, nota-se que o revestimento da resina de breu extraída em etanol, impediu a promoção de água alcalina, pois não houve dilatação dos caroços, quanto aos ataques foi possível observar bandas cíclicas de carbonatação, que ocasionaram algumas fissuras, todavia a desmoldagem foi realizada dentro das 24 h.

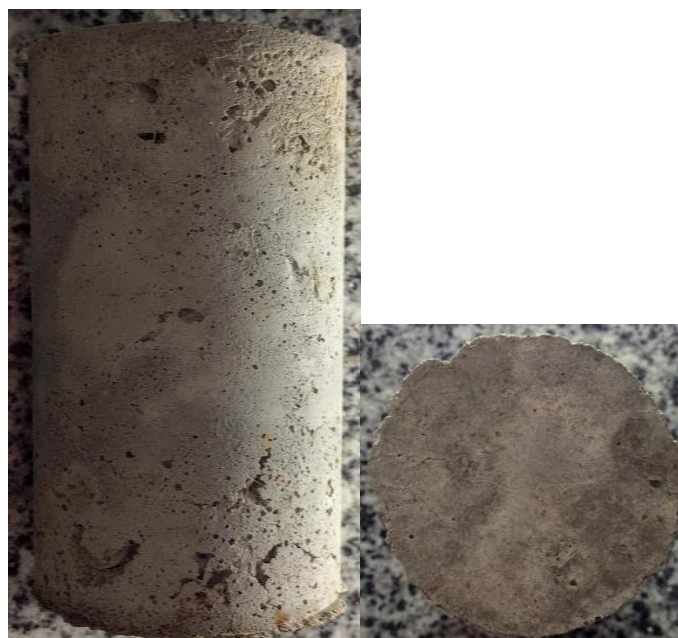


Figura 26-E (caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol)

A impermeabilização com a resina industrial (I), não foi eficiente, as imagens demonstram ataques alcalinos, fissuras e dilatação dos caroços de açaí, os corpos de provas resultantes não suportam a realização de ensaios de propriedades mecânicas.

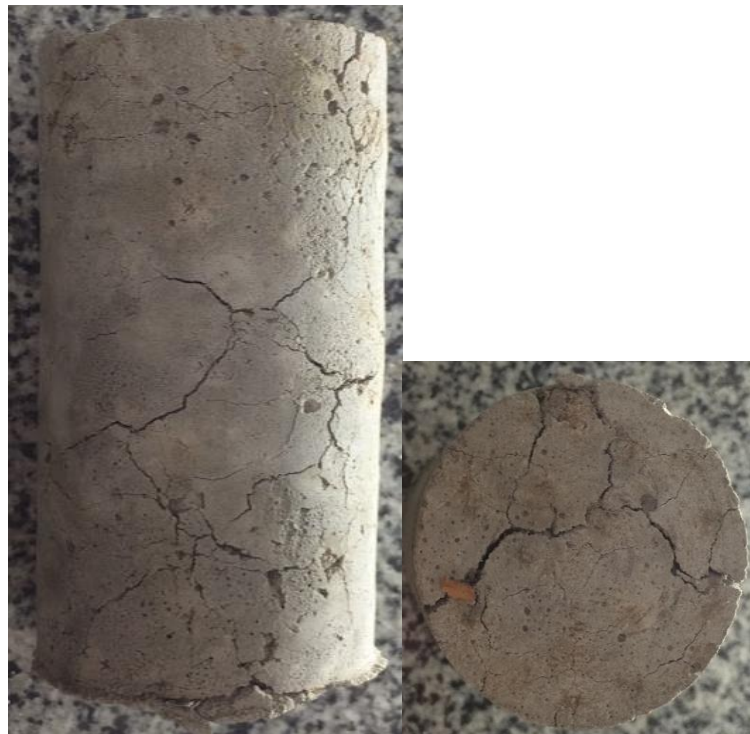


Figura 27- I (Caroços de açaí impermeabilizados com a resina industrial).

Os corpos de provas sem nenhum tipo de revestimento nos agregados demonstraram ataques alcalinos, expansão nos caroços, fissuras e nenhum tipo de resistência.

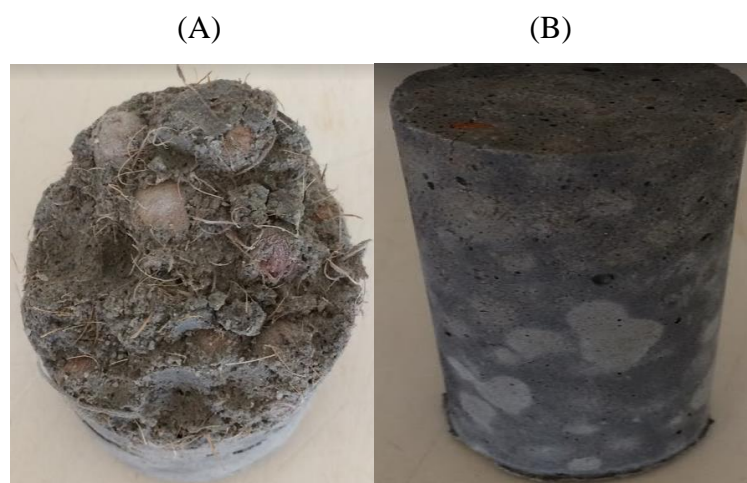


Figura 28- (A) Desmoldagem após 24 h, (B) desmoldagem após 1 semana.

De acordo com a figura 24 (A), é possível demonstrar que a hidratação alcalina retardou o endurecimento do cimento como proposto por (Angelim, 2014).

A desmoldagem só foi possível após 1 semana da produção dos corpos de provas (B), a carbonatação se caracteriza pelas áreas arredondadas esbranquiçadas referentes ao ataque aos caroços de açaí rico em antocianinas (compostos que dão qualidade a cor e sabor adocicado, (Pereira, 2015).



Figura 29-S (caroços de açaí sem impermeabilizante).

5.4.8 Análise microestrutural e propriedades mecânicas

Os concretos leves moldados foram avaliados sob esforços de compressão após 28 dias de cura. Esta análise buscou avaliar a influência do tipo de tratamento no comportamento mecânico do concreto. Na Tabela 10 tem-se o resumo da resistência a compressão de cada um.

Tabela 10-Resistência a compressão dos concretos leves sem saturação

Tipo (Impermeabilização)	Tensão (MPa)	Desvio (MPa)
S (Sem impermeabilização)	MPa	Mpa
B (Resina de breu aquecida)	6,49 MPa	2,14 Mpa
E (Resina extraída em etanol)	0,71 MPa	0,34 Mpa
I (Resina Industrial)	MPa	Mpa

Ensaio de compressão 28 dias.

Os caroços de açaí que não foram impermeabilizados, não suportaram passar pelo ensaio, bem como os corpos de provas que tiveram como agregados, os caroços de açaí impermeabilizados com a resina industrial.

Os caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol, foi eficiente ao severo meio alcalino exposto, todavia não observou-se resistência significativa nos corpos de provas testados.

A utilização dos tratamentos do caroço de açaí com a resina de breu aquecida, acrescentou a resistência a compressão dos concretos e pôde se destacar assim a faixa de resistência de 6.49 MPa.

Pereira (2019), obteve resultados semelhante a essa faixa de resistência para os concretos leves reforçados com com caroços de açaí impreguinados a:

As (Saturados em água);

Aps (Imersos em parafina e saturados);

Ars (Imerso em resina e saturados).

Pereira (2019), relata que a média de resistência encontrada dos concretos enquadra-se em:

$5 < F_{ck} 28 < 8$ MPa: contendo a resistência dos concretos em média entre 5,23MPa a 7,59MPa.

Com isso pode-se observar que resina de breu aquecida, foi eficiente contra os ataques alcalinos, o método de revestimento ofereceu melhor resistência dentre os tratamentos dos caroços não saturados e saturados.

Figura 30-Comparação macroscópica dos tipos de impermeabilizações adotados nos concretos leves sem saturação.

B (Caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu aquecida



E (Caroços de açaí impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol



I (Caroços de açaí impermeabilizados com a resina industrial



5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os caroços impermeabilizados com a resina de breu extraído em etanol apresentaram menor índice de absorção com 2,95%, seguido dos caroços impermeabilizados com a resina industrial, que absorveu 3,15% de água por último, mas não menos importante os caroços de açaí impermeabilizados em resina de breu extraído em etanol com índice de absorção de 3,18% de água.

A análise de variância para os tipos de impermeabilização testados, obtidos em massa de absorção de água nos caroços de açaí mostrou que não houve dispersão entre os métodos analisados, não afetando significativamente (valor $P < 0.05$).

Os concretos leves moldados com caroços de açaí sem impermeabilização apresentaram expansão, inchamento e fissuras, em função do ataque alcalino, em meio a interação matriz cimentícia e apoio. Os concretos leves com que tiveram a impermeabilização dos caroços de açaí, em acetato e etanol apresentaram um melhor comportamento, ambas reduziram a absorção de água alcalina nos caroços de açaí.

Os tratamentos de impermeabilização dos resíduos caroços de açaí não influenciaram a resistência mecânica dos concretos leves.

Quanto aos corpos de provas moldados com caroços de açaí sem saturação, foi possível notar que os caroços sem nenhum tipo de revestimento não suportaram os ataques alcalinos de hidratação do cimento, bem como os corpos de provas que tiveram como agregado os caroços de açaí impermeabilizados com a resina industrial, estes apresentaram fissuras, devido a absorção dos caroços em meio a água alcalina de hidratação da matriz cimentícia, fazendo com isso, não ser realizado o ensaio de compressão.

Os corpos de provas que tiveram os caroços revestidos com a resina de breu extraída em etanol, demonstraram eficiência em meio a severo ataque alcalino, que não influenciou na resistência dos corpos de provas.

O método de impermeabilização realizado, aquecendo a resina de breu e despejando-a sobre os caroços de açaí, resultaram na melhor resistência obtida, que equivale-se aos resultados obtidos por Pereira (2019) na investigação de impermeabilização de caroços de açaí, a resistência de 6,49 Mpa está na faixa dos

melhores valores de resistência observados em três tipos de revestimento: As (Saturados em água); Aps (Imersos em parafina e saturados); Ars (Imerso em resina e saturados).

Mesmo em meio a severas condições de alcalinidade e carbonatação da matriz cimentícia, a resina de breu foi inibidora repelindo esses agentes e promovendo assim eficiência aos ataques e resistência aos corpos de provas sem saturação.

Capítulo 6- INFLUÊNCIA DA IMPERMEABILIZAÇÃO DE FIBRAS COM A RESINA DE BREU BRANCO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

6.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais compósitos reforçados por fibras de origem natural é em grande parte motivado por uma maior consciência ambiental, devido aos problemas de eliminação de resíduos e o esgotamento dos recursos petroquímicos. A utilização de materiais naturais acoplada a modernas técnicas de construção pode reduzir os resíduos de construção, aumentar a eficiência de energia e ao mesmo tempo promover o conceito de sustentabilidade (Oliveira, 2017).

Compósitos reforçados por fibras naturais têm atraído a atenção da comunidade científica principalmente porque eles estão se transformando em uma solução alternativa para as fontes não renováveis como petróleo (Da. Silva, 2018) e altamente maléfico a saúde humana, este sendo o amianto (Almeida et al., 2013).

Como principal fator limitante do uso dessa fibra em matrizes cimentícia temos a sua deterioração precoce, por conta dos produtos de hidratação do cimento (Pereira, 2019), (Almeida et al., 2013), (Rambo et al., 2015) e (Oliveira, 2017) citaram como desvantagem na utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos de matrizes cimentícias é a sua baixa durabilidade. O meio alcalino presente nesta matriz aliado a alta capacidade de absorção de umidade pela fibra, faz com que ela absorva água a qual contém álcalis provenientes da matriz cimentícia, enfraquecendo sua estrutura, ocorrendo alterações de volume bem como a mineralização das fibras, e com o tempo, o compósito torna-se menos durável e resistente.

Visando o aumento da durabilidade dos compósitos e a preservação da integridade da fibra como agente de reforço, tem-se como objetivo testar a resina de breu (*Protium Hephthaphyllum*) in natura, extraída em acetato e etanol, como revestimento de impermeabilização, a fim de bloquear e repelir água alcalina e melhorando assim a aderência fibra-matriz, nas fibras do tecido de malva e juta. Para produção de compósitos do tipo laminares, (Callister e Rethwisch, 2012), os definem como um material composto de painéis ou de folhas bidimensionais que possuem uma direção preferencial a fim de proporcionar uma elevada resistência mecânica.

Optou-se pela utilização do tecido de malva e juta, depois de (Oliveira, 2013), destacar algumas propriedades físico-químicas deste tipo de fibra, obtendo resistência a

tração de 405,33 MPa e módulo de Elasticidade de 29,70 GPa, sendo estas constituídas de 66,33% de celulose, 24,83% de hemicelulose e 10,49% de lignina. E por ser ofertada demasiadamente, sendo o estado do Amazonas o maior produtor a fim de empregar um destino rentável ao tecido.

6.2. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS

6.2.1 Materiais

O tecido de juta e malva foi adquirido no grupo Ciex loja situada na cidade de Manaus-AM. O tecido foi embebecido com as resinas de breu in natura, breu extraídos em acetato, etanol, resina industrial e sem nenhum tipo de impermeabilização conforme o capítulo 3.

Utilizou-se o Cimento Portland CP IV-32 RS, que tem massa específica de $2,67\text{g/cm}^3$, areia quartzosa de rio com massa específica de $2,67\text{g/cm}^3$ (utilizou-se areia com dimensão menor que $1,18\text{mm}$) além da água proveniente da rede de abastecimento.

Utilizou-se como aditivo o superplastificante MCPowerFlow 1108 com teor de sólidos de $42,16\%$ e massa específica de $1,08\text{g/cm}^3$ (dados obtidos pelo fabricante).

A dosagem da placa cimentícia foi realizada conforme (Almeida et al., 2013), onde utilizou-se 100% de cimento portland. Utilizou-se fator água/material cimentante de $0,4$, adição de $1,0\%$ de superplastificante e 6% em volume de tecido distribuídas em três camadas.

A produção das placas cimentícias foram realizadas juntando os métodos de produção do núcleo (matriz cimentícia com adição do tecido de juta). Foram moldadas placas com dimensões de $400 \times 400 \times 10\text{ mm}$ (comprimento x largura x espessura) seguindo a metodologia de (Rambo et al., 2015).

6.2.2 Impermeabilização do tecido de juta e malva

Os tecidos foram cortados em 40 cm de comprimento e largura, em seguida foram mergulhados em um recipiente de plástico de acordo com a figura 31, para absorção total da resina de breu.

Figura 31-Impermeabilização do tecido de juta e malva.



Este método foi adotado para a impermeabilização do tecido de juta e malva com as resinas de breu extraídas em acetato, etanol e a resina industrial.

A resina de breu in natura foi despejada após a solubilização do breu, nos tecidos já cortados como de acordo com a Figura 32.

Figura 32-Impermeabilização do tecido de juta e malva, em meio ao revestimento de breu in natura.

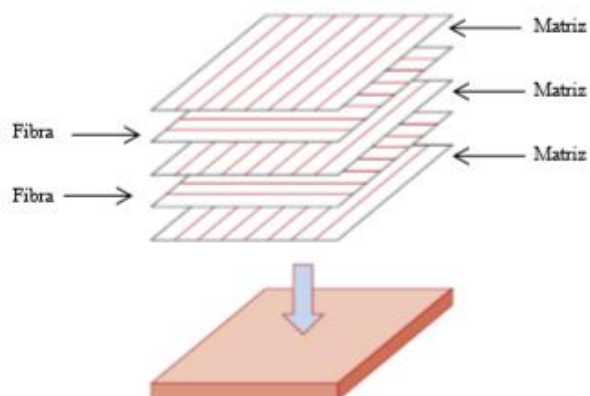


6.2.3 Produção do compósito laminado

No processo de produção, as camadas foram empilhadas e subsequentemente unidas de forma que a orientação da direção (de alta resistência) prossiga com cada camada sucessiva. A sequência de produção do compósito é mostrada na Figura 33 tendo a seguinte sequência:

- 1) Produção de matriz cimentícia;
- 2) adição de tecido de malva e juta alinhadas em 3 camadas;
- 3) Produção da segunda face idêntica a primeira.

Figura 33-O empilhamento de sucessivas camadas de reforço com fibras orientadas para um compósito laminar.

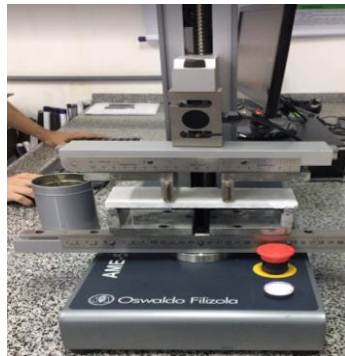


Fonte: (Callister e Rethwisch, 2012), (adaptado).

6.2.4 Propriedades mecânicas

As placas produzidas com dimensões de (400 x 400 x 10) mm foram cortadas em peças com dimensões de 60 x 200 x 10 mm (largura x comprimento x espessura) para serem utilizadas no ensaio de flexão. Foram ensaiados de 3 a 6 corpos de prova aos 28 dias de idade, para cada compósito desenvolvido. O ensaio foi realizado utilizando a máquina Oswaldo Filizola, modelo AME, com célula de carga de 5 kN, a uma taxa de deslocamento de 0,5 mm/min, no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC).

Figura 34- Máquina de Ensaio AME- 5 kN



Os resultados foram expressos em tensão de tração na flexão, onde foi utilizada a equação (1) para o cálculo da mesma. Calculou-se os índices de tenacidade pelo método da RILEM (1984), calculando-se a área sob a curva do gráfico carga x deslocamento até a carga de ruptura e dividindo-se o valor encontrado pela área da seção transversal.

Os resultados foram expressos em tensão de tração na flexão, de acordo com a Equação (1).

$$\sigma = \frac{6 \cdot M}{b \cdot d^2} \quad (1)$$

O índice de tenacidade foi calculado pelo método da RILEM (1984), utilizando-se a área sob a curva do gráfico carga x deslocamento até a 40% da carga de ruptura e dividindo-se o valor encontrado pela área da seção transversal, como mostrado na Equação (2).

$$T = \frac{A}{b \cdot d} \quad (2)$$

onde:

σ = tensão de tração na flexão;

M = momento de inércia;

T = energia absorvida;

b = largura da amostra;

d = altura da amostra e

A = área do gráfico carga x deflexão.

Essa parte encontra-se em elucidação.

Para o cálculo do módulo de elasticidade dos compósitos através dos resultados dos ensaios de flexão, foi adotada a fórmula conhecida da resistência dos materiais. O módulo de elasticidade é obtido da equação de flecha no vão central em função da força aplicada, como mostrado na Equação (3).

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

Onde P/δ é o coeficiente angular da reta obtida da curva $P \times \delta$ (Carga x flecha) no trecho elástico.

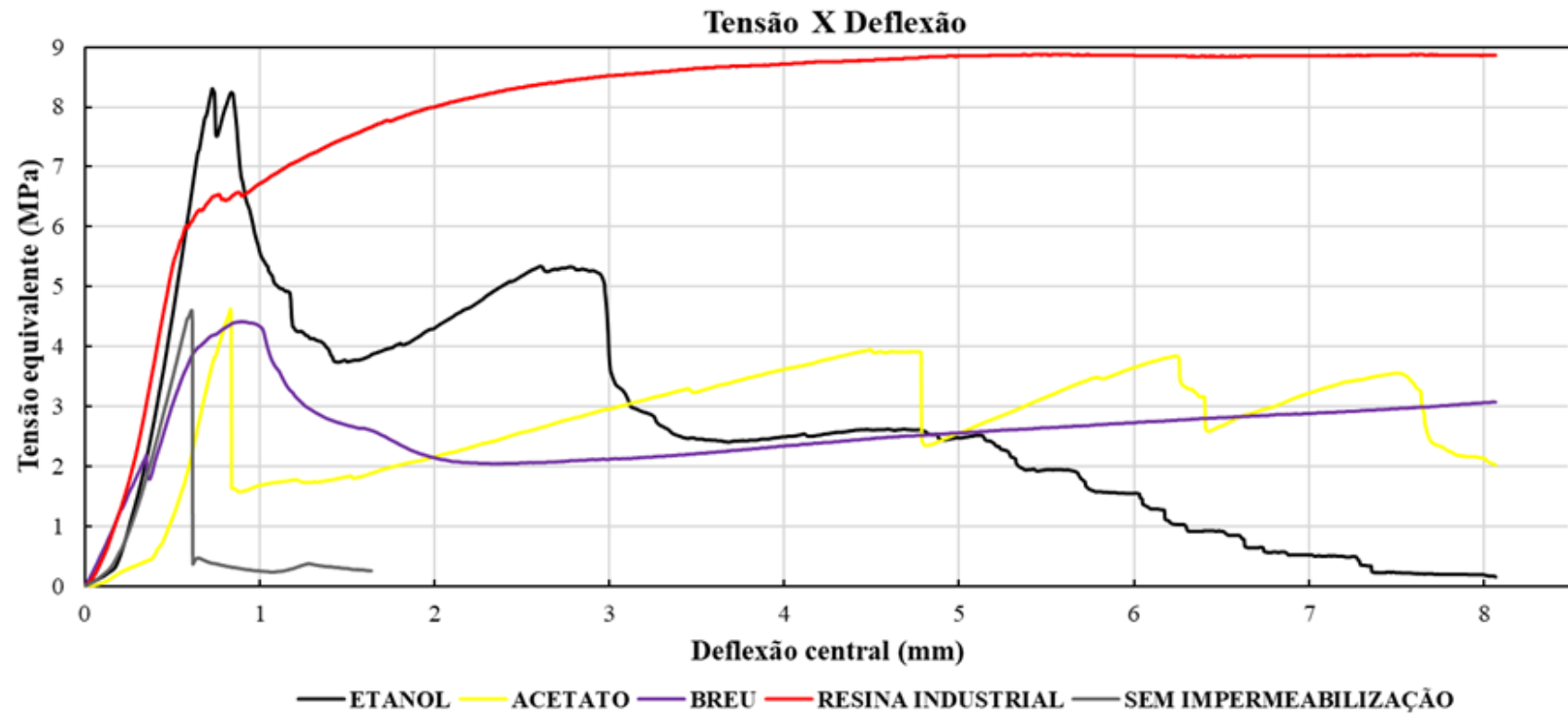
O ensaio de flexão em quatro pontos do painel sanduíche foi realizado de acordo com a Norma ASTM C393-11. O objetivo deste ensaio é avaliar a resistência ao cisalhamento do núcleo e resistência a tração da face inferior do painel. O corpo de prova foi prismático com as seguintes dimensões 20x60x100mm. A distância entre os apoios foi de 180 mm e entre os pontos de aplicação de carga foi 60mm.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.3.1 Flexão em quatro pontos dos laminados

As curvas tensão x deflexão dos laminados reforçadas com tecido de juta e malva impermeabilizados são mostrados na Figura 35.

Figura 35-Gráfico de tensão deflexão dos compósitos



Com base nas curvas de tensão equivalente x deflexão central foram avaliados seis valores de resistência dos compósitos, o trecho onde o material apresenta um comportamento linear elástico, antes do surgimento da primeira fissura, é apresentado como: tensão (σ_{1f}), deflexão de primeira fissura (d_{1f}) e módulo de elasticidade do compósito (E_{comp}).

Quando a curva tensão X deflexão apresenta um pronunciado desvio de linearidade e encerra-se, temos a máxima tensão pós fissuração (σ_u), a deflexão de última fissura (d_u), a tenacidade (T_u) está relacionada à capacidade de absorção de energia dos compósitos, principalmente na região pós-fissuração onde a atuação das fibras é predominante.

As características dos danos observadas concordam bem com as expectativas de (Czél & Wisnom, 2013), onde gráficos típicos de tensão x deflexão com um primeiro pico seguido por uma queda repentina no estresse, que corresponde à desaminação instável das camadas falhadas devido ao excesso de energia de tensão.

Pode se observar que a placa produzida com tecido de juta e malva sem nenhum tipo de tratamento, apresentou resistência em média (5,20 MPa) inicialmente o comportamento do material sob tensão é formado por um ramo linear elástico que caracteriza o material íntegro, apenas com microfissuras ao redor dos grãos do agregado devido a retrações nas primeiras idades da matriz cimentícia. Com o aumento da tensão as microfissuras tendem a se propagar pela pasta de cimento, interligando-se, e resultando em uma leve não linearidade no diagrama tensão-deformação (Lima, Toledo Filho, & Lima, 2012). Nota-se que as três camadas do tecido, não apresentaram resistência ao compósito.

A impermeabilização com a resina de breu extraída em etanol, teve o comportamento inicial com resistência superior a (7,40 MPa), segundo (Czél & Wisnom, 2013), é perceptível a falha convencional, uma fratura única na camada de baixa deformação instantaneamente seguida por uma delaminação instável, que aparece nos gráficos de tensão-deformação como uma queda de carga significativa. Devido ao mal dimensionamento da camada-matriz cimentícia, (Souza et al., 2019), explica que a camada do centro influencia diretamente na aderência entre as camadas.

Vale ressaltar que o tecido de juta está sujeito a maiores variações de resistência, devido ao diâmetro dos fios de juta dentro do tecido variar bastante. (Souza et al., 2019).

Os compósitos impermeabilizados com a resina de breu extraída em acetato, resistiram em média (4,33 MPa). Na curva é possível observar que a partir da primeira fissura, têm-se um endurecimento até uma deflexão inicial, em seguida é possível encontrar um enrijecimento que resiste em entre 0 e 5 mm, seguidos de deflexões.

As fibras reforçadas com a resina de breu extraída em acetato, caracterizaram-se inicialmente com a formação de uma zona de fissuração fictícia, onde os agregados cruzam a fissura e em seguida têm-se a formação microfissuração, apesar de ser assumido que a fissura do concreto inicia tão logo sua resistência seja atingida, ainda assim o compósito suporta as tensões, mantendo certa capacidade de transmissão de esforços perpendicularmente às faces das camadas promovendo as fissuras (Melo filho 2012).

De acordo com (Czél & Wisnom, 2013), Essas sérias limitações observadas os tornam inadequados para muitas aplicações nas quais as condições de carregamento não são totalmente previsíveis e falhas catastróficas não podem ser toleradas.

A impermeabilização em breu aquecido solubilizado, resistiu em média (3,13 MPa), (Rodrigues, 2015), obteve tensão de deflexão (30,00 MPa) enquanto que (Oliveira, 2017), tensão média de (15,02 MPa).

Os compósitos impermeabilizados com a resina industrial indicaram, comportamento linear elástico mais gradual, sem perda súbita e severa de rigidez e iniciação de falha em deformações (Czél & Wisnom, 2013), melhor índice de resistência em média de (7,87 MPa). O compósito apresentou comportamento caracterizado pelo aumento de tensão de flexão mesmo após a fissuração da matriz (Lima et al., 2012).

A razão para esse efeito é que os compósitos revestidos com tecido de juta e malva, impermeabilizados com a resina industrial, apresentaram camadas mais finas, (0,7 mm) de acordo com (Czél & Wisnom, 2013), relataram propriedades mecânicas superiores obtidas pela aplicação de camadas finas de carbono em compósitos. Os autores concordaram que as camadas finas podem mudar o aparecimento de danos em compósitos quase-isotrópicos sob inúmeras condições de carga em direção a deformações mais altas, suprimindo a delaminação e a fissuração da matriz, permitindo potencialmente maiores deformações de projeto em estruturas críticas de compósitos, camadas mais finas têm taxas mais baixas de liberação de energia, atrasando a propagação de trincas intra e interlaminares.

Os valores das propriedades obtidas em cada região estudada e seu respectivo desvio padrão é mostrado na Tabela 11.

Tabela 11-Propriedades Mecânicas obtidas a partir das Curvas Tensão x Deflexão dos compósitos impermeabilizado com a resina de breu extraído em etanol e acetato, solubilizado em breu aquecido, resina industrial e as fibras sem impermeabilização.

Impermeabilização	σ_{lf} (MPa)	d_{lf} (mm)	E_{comp} (GPa)	σ_u (MPa)	δ_u (mm)	T_u (KJ/m ²)
E-01	6,7407	0,8192	18,793	6,8888	1,2011	5,2461
E-02	7,9629	0,5649	17,992	7,0597	1,0245	3,1414
E-03	6,5346	0,6315	17,335	8,2518	7,5629	5,8692
Média	7,0794	0,6718	18,045	7,4001	3,2628	4,7522
Desvio	0,7720	0,1318	0,7301	0,7425	3,7250	1,4293
Impermeabilização	σ_{lf} (MPa)	d_{lf} (mm)	E_{comp} (GPa)	σ_u (MPa)	δ_u (mm)	T_u (KJ/m ²)
A-01	5,3431	0,7331	4,1757	5,3481	0,8561	59,931
A-02	4,2739	0,7769	4,2749	4,5483	1,1886	373,75
A-03	3,1259	0,3355	4,6553	3,1111	0,8498	291,86
Média	4,2476	0,6151	4,3686	4,3358	0,9648	241,84
Desvio	1,1088	0,2431	0,2531	1,1335	0,1938	162,77
Impermeabilização	σ_{lf} (MPa)	d_{lf} (mm)	E_{comp} (GPa)	σ_u (MPa)	δ_u (mm)	T_u (KJ/m ²)
B-01	2,7111	0,4051	12,2578	4,1708	1,6656	2020,83
B-02	4,1703	1,1313	13,4233	2,5648	1,5629	1521,75
B-03	2,1983	1,2207	13,1987	2,6666	1,5629	1520,75
Média	3,0265	0,9190	12,9599	3,1346	1,5971	1687,77
Desvio	1,0231	0,4473	0,6183	0,8992	0,0592	288,433
Impermeabilização	σ_{lf} (MPa)	d_{lf} (mm)	E_{comp} (GPa)	σ_u (MPa)	δ_u (mm)	T_u (KJ/m ²)
I-01	9,8881	0,85623	10,5918	10,5428	4,1413	2,8796
I-02	6,5265	0,70189	10,02	8,6992	8,0368	1,3277
I-03	4,3959	0,25252	14,288	4,3952	4,2489	2,7981
Média	6,9368	0,60354	11,633	7,8790	5,4756	2,3351
Desvio	2,7689	0,31363	2,3167	3,1547	2,2186	0,8734
Impermeabilização	σ_{lf} (MPa)	d_{lf} (mm)	E_{comp} (GPa)	σ_u (MPa)	δ_u (mm)	T_u (KJ/m ²)
F-01	4,2888	0,6350	0,3475	4,4962	0,6848	0,6673
F-02	3,3359	0,9838	0,4589	6,2266	1,3396	1,1478
F-03	3,3936	0,8887	0,5671	4,8881	1,7835	1,7958
Média	3,6727	0,8358	0,4578	5,2036	1,2693	1,2036
Desvio	0,5342	0,1803	0,1098	0,9073	0,5527	0,5663

Os tecidos de juta e malva impermeabilizados com a resina de breu extraída em etanol, proporcionou ao compósito maior capacidade de alongamento e múltipla fissuração, apresentando uma tenacidade média de 4,7522 (kJ/m²). Ao avaliar a tenacidade de compósitos onde realizou diferentes tratamentos fibra/matriz nas propriedades mecânicas de compósitos cimentícios reforçados com fibras de malva (Rodrigues, 2015), obteve 3,52 (kJ/m²) em amostra de compósito com 56 dias em compósitos sem tratamentos.

A tensão média de primeira fissura foi observada em 7,0794 (MPa), as deflexões de primeira fissura foram observadas em 0,6718 (mm), a tensão de ruptura média do compósito é de 7,4001 (MPa) e a deflexão última de 3,2628 (mm).

O alto módulo de elasticidade 18,045 (GPa) é uma influência a capacidade de suporte de carga residual após a falha do componente de alto módulo, em meio a menor tensão ou até a falha, o material de camada fina resistirá, ocorrendo várias fissuras no componente e delaminações, entre os componentes serão localizados e estabilizados, devido a baixa taxa de liberação de energia das camadas finas, possibilitando obter uma quantidade notável de tensão pseudo-dúctil durante e após a falha do componente mais rígido, sem uma grande queda no estresse (Czél & Wisnom, 2013).

Observa-se que após a fissuração dos compósitos houve um acréscimo médio de 61,3% da tensão de primeira fissura, por conta da utilização do tecido de malva e juta. À medida que ocorrem as fissurações do compósito, ocorre esse aumento, causado pelo reforço das fibras longas de juta (Pereira, 2019).

As mesmas características podem ser observadas na curva de tensão x deflexão dos compósitos reforçados com os tecidos de juta e malva devidamente impermeabilizados com a resina de breu extraída em acetato mostrados na tabela 11, observa-se a formação de várias fissuras.

A partir dos resultados obtidos, tem-se que a tensão se inicia em 4,2476 (MPa), a ruptura média do compósito é de 4,3358 (MPa), e a deflexão última norteia em média de 0,9648 (mm).

A absorção de energia dos compósitos que tiveram as três camadas de tecido de juta e malva impermeabilizados com em acetato, foi em média de 241,84 (kJ/m²), ao desenvolver placas cimentícias reforçadas com duas camadas de tecido de juta e malva (Calvacante, 2017), o compósito absorveu 2,19 kJ/m² de energia.

Quanto aos resultados obtidos, dos compósitos impermeabilizados com breu solubilizado tem-se que a deflexão de primeira fissura em média 3,0265 (mm), a tensão

de ruptura média do compósito é de 3,1346 (MPa), com uma deflexão média de 1,5971 (mm) e tenacidade média de 1687,77 (kJ/m²), (Rodrigues, 2015) obteve 1,70 (kJ/m²) em amostra de compósito com 56 dias em compósitos que tiveram as fibras de malva revestidas com verniz.

O módulo de elasticidade dos compósitos, a rigidez do material sólido, foi o segundo melhor resultado obtido, sendo superior aos compósitos que passaram por impermeabilização, com a resina de breu extraído em acetato e resina industrial resultando em média 12,9599 (GPa ou kN / mm²).

Os melhores resultados foram observados nos compósitos reforçados com os tecidos de juta e malva impermeabilizados com a resina industrial, o comportamento linear elástico tem como tensão de primeira fissura em média 6,9368 (MPa), deflexão de primeira fissura 0,6035 (mm). A tensão de ruptura média do compósito é de 7,8790 (MPa), com deflexão média de 5,4756 (mm) tenacidade média de 2,3351 (kJ/m²). Investigando a influência do volume de fibras nas amostras com tratamento nas fibras com verniz (Rodrigues, 2015), obteve 2,27 (kJ/m²) nos compósitos com resíduos cerâmicos revestidos com o tecido de malva envernizados.

As fibras impermeabilizadas com a resina industrial apresentaram maior linearidade, quando comparada as curvas anteriores, tal comportamento deve-se a melhor interação do tecido de juta e malva impermeabilizados a resina industrial com a matriz (Melo Filho, 2005). E alto módulo de elasticidade 11,633 (GPa).

Observa-se que as três camadas de tecido de juta e malva, que não tiveram nenhum tipo de revestimento e impermeabilização, atinge a capacidade de tensão, e o seu limite de resistência, isso ocorreu, pois, o compósito rompeu por flexão total não havendo resistência entre as camadas.

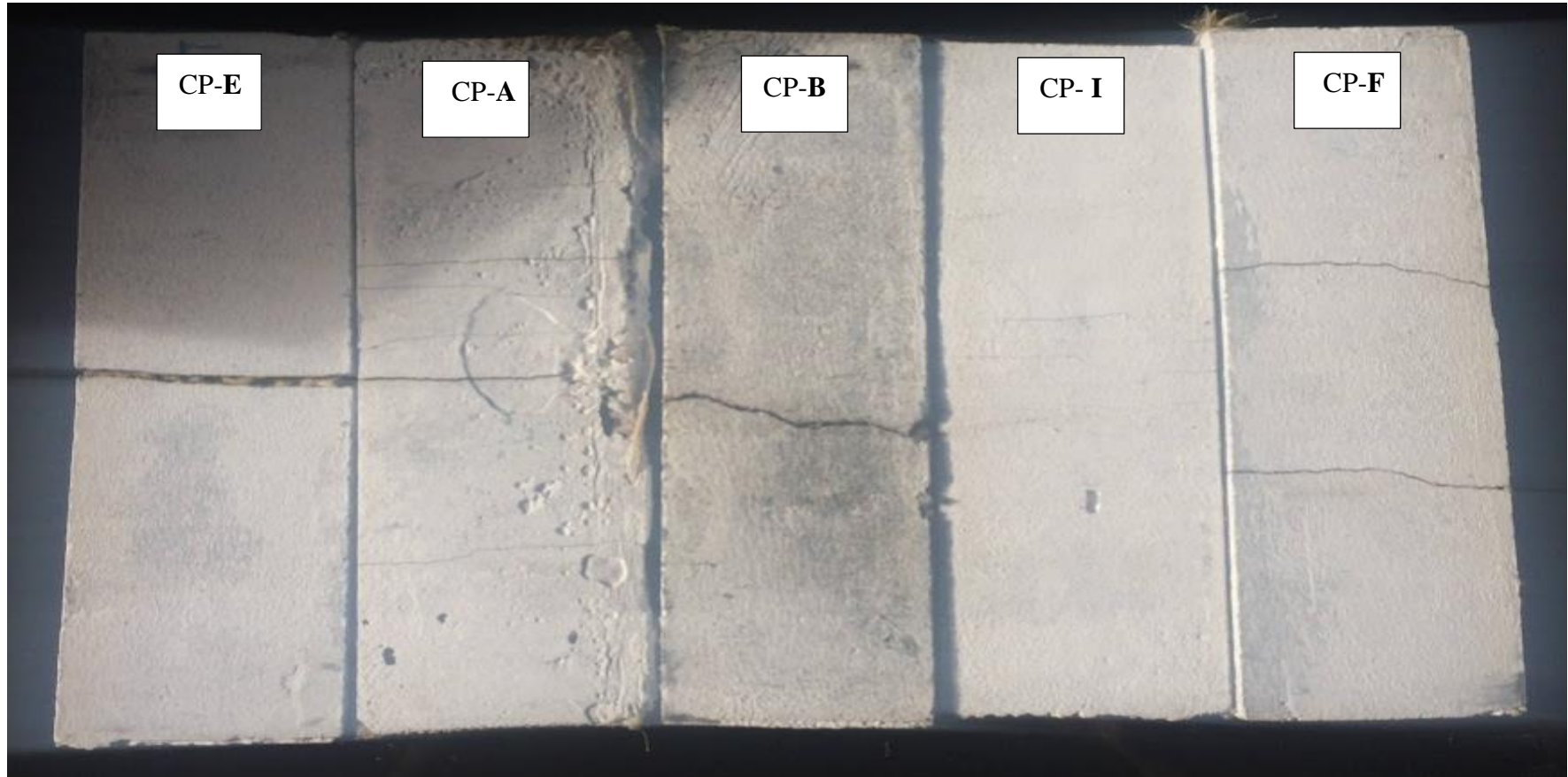
Os valores das propriedades obtidas em cada região estudada e seu respectivo desvio padrão é mostrado na Tabela 11.

A partir dos resultados obtidos, tem-se que a tensão de primeira fissura norteia 3,6727 (MPa), seguida de deflexão de primeira fissura em média 0,8358 (mm), o módulo de elasticidade dos compósitos, a rigidez do material sólido, resultando em média 0,4578 (GPa ou kN / mm²). A tensão de ruptura média do compósito é de 5,2036 (MPa), com uma deflexão última de 0,8358 (mm) e tenacidade média de 1,2036 (kJ/m²).

6.2 Modo de Fratura

O modo de fratura após os ensaios de flexão para os laminados são mostrados na figura 36.

Figura 36- Placas laminadas após o ensaio de flexão 4 pontos.



O compósito laminado reforçado com tecido de juta e malva impermeabilizado na resina de breu extraída em etanol, figura 36- corpo de prova-E, apresentou 1 fissura que abriu na região central da face interior do compósito.

De acordo com (Lima, Toledo Filho, Neumann, & Barros, 2019), são caracterizadas pelo comportamento frágil, apresentando uma única fissura, pois ocorre o rompimento deste material nesse momento.

No caso de compósitos laminados de espessura padrão ou dobras bloqueadas, uma proporção muito alta das camadas pode levar a uma única rachadura em toda a espessura, resultando em falha repentina e quebradiça (Czél & Wisnom, 2013).

Os compósitos revestidos com tecido de juta e malva, impermeabilizados com a resina de breu extraído em acetato, figura 36- corpo de prova A, apresentou seis fissuras, este tipo de falha convencional, de acordo com (Czél & Wisnom, 2013), é uma fratura única na camada de baixa deformação instantaneamente seguida por uma delaminação instável, que aparece nos gráficos de tensão-deformação como uma queda de carga significativa.

O compósito laminado reforçado com tecido de juta e malva, impermeabilizado com a resina de breu aquecida, corpo de prova B, apresentou 6 fissuras bem espaçadas, e uma central, semelhante ao corpo de prova CP-E, Figura 36, (Lima et al., 2019) correlata a contribuição da matriz cimentícia, na região elástica até o aparecimento da primeira fissura, após isto, têm-se as transferências de tensões da matriz para reforço, dando capacidade de suportar cargas e se deformar antes da ruptura.

Caracterizado pela formação de uma única fissura, apresentando perda de resistência até a ruptura na pós-fissuração. A deformação máxima nesses compósitos é usualmente atingida quando as fibras são arrancadas da matriz (Lima et al., 2012).

Os compósitos laminados impermeabilizados com a resina industrial, CP-I figura 36 apresentaram o melhor comportamento após o ensaio, não foi observado o rompimento dos corpos de provas. Denominado como endurecimento na flexão (*deflection hardening*), este comportamento é caracterizado pelo aumento da tensão após o surgimento da primeira fissura, apresentando múltipla fissuração no material, com maior resistência e ductilidade (Lima et al., 2012).

O comportamento desejado do laminado, em que a delaminação é suprimida e são obtidas múltiplas fraturas, o estresse diminui significativamente quando as fibras de baixa

tensão falham e, em seguida, ocorre uma recuperação de tensão, pois as fibras de alta tensão captam toda a carga (Czél & Wisnom, 2013).

Os compósitos reforçados com o tecido de juta e malva, sem nenhum tipo de impermeabilização, figura 36 corpo de prova F, apresentaram um rompimento no início da placa. Caracterizado pela formação de uma única fissura, apresentando perda de resistência até a ruptura na pós-fissuração. A deformação máxima nesses compósitos é usualmente atingida quando as fibras são arrancadas da matriz (Lima et al., 2012).

6.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Durante o desenvolvimento dos compósitos laminados, avaliou-se os tipos de impermeabilizações, e a influência do revestimento nos tecidos de juta e malva, de acordo com os dados sugere-se que o uso da resina de breu extraída ou aquecida, não proporcione a proteção das fibras em meio a matriz cimentícia, bem como promova a qualidade de resistência;

O comportamento à tensão por flexão dos compósitos foi governado pela matriz até o surgimento da primeira fissura. Observa-se que para os compósitos laminados revestidos com as três camadas de tecido juta e malva, impermeabilizados com a resina de breu extraído em etanol, acetato, breu aquecido e os tecidos que não tiveram nenhum tipo de tratamento, caracterizam-se pelo comportamento frágil, apresentando uma única fissura, um enrijecimento até uma deflexão inicial entre 0 e 1 mm, seguidos de deflexões ocorrendo o fenômeno de localização de várias fissuras, uma das fissuras abre muito mais que as demais, ocorrendo o amolecimento da curva tensão-deflexão.

Somente os compósitos revestidos com o tecido de juta e malva, impermeabilizados com resina industrial apresentaram transferência de carga para os tecidos impermeabilizados. O comportamento pós-fissuração foi caracterizado pelo aparecimento de múltiplas fissuras com um aumento na resistência.

Capítulo 7- CONCLUSÃO

7. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

7.1 Conclusão

Quanto a resina de breu pertencente ao gênero *Protium Hephaphyllum*, conhecida popularmente como breu branco da Amazônia, é amplamente ofertado na região amazônica, podendo ser extraído em solventes de média e alta polaridade, as duas extrações foram testadas e avaliadas, como semelhantes, otimizou-se em trabalhar com a resina de breu extraída em etanol, visando acompanhar os princípios da química verde, através da análise de espectrometria de massas e infravermelho validou-se a composição dos principais constituintes da resina de breu alfa e beta amirina e amironas, compostos pentacíclicos que caracterizam o gênero *Protium Hephaphyllum*. Estes compostos são constituídos de grupos OH, que resulta em uma forte ligação intermolecular, em média a estabilidade térmica norteia 250 °C, em meio aquoso os extratos resultam na dispersão sólida hidrofóbica;

Em testes de absorção de água as resinas de breu extraídas em etanol e acetato foram semelhantes a resina industrial. A análise de variância para os tipos de impermeabilização testados, obtidos em massa de absorção de água nos caroços de açaí mostrou que não houve dispersão entre os métodos analisados, não afetando significativamente (valor $P < 0.05$);

Os corpos de provas que tiveram os caroços revestidos com a resina de breu extraída em etanol, demonstraram eficiência em meio a severo ataque alcalino, que não influenciou na resistência dos corpos de provas, mas apresentaram um melhor comportamento, ambas reduziram a absorção de água alcalina nos caroços de açaí;

O melhor método de impermeabilização se deu para resina de breu aquecido, os corpos de provas que tiveram os caroços agregados, impermeabilizados com a resina tiveram resistência de 6,49 MPa, resistindo e inibindo severas condições de alcalinidade e carbonatação da matriz cimentícia, promovendo assim eficiência aos ataques e resistência aos corpos de provas sem saturação.

Para a produção de compósitos laminados, o uso da resina de breu extraída ou aquecida não promoveu a proteção das fibras em meio a matriz cimentícia, bem como promoveu a qualidade de resistência;

Quanto ao ensaio de tração o melhor índice de resistência se deu ao revestimento dos tecidos de juta e malva, com a resina industrial que promoveu resistência em média de 7,87 (MPa). Após a fissuração houve a transferência de carga para os tecidos impermeabilizados. O comportamento pós-fissuração foi caracterizado pelo aparecimento de múltiplas fissuras com um aumento na resistência do compósito.

Para o comportamento a flexão dos compósitos verificou-se que os tipos de impermeabilização dos tecidos não influenciaram a carga de primeira fissura, governada apenas pela matriz.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Ainda devem ser feitos alguns estudos para a validação da impermeabilização resina de breu em compósitos reforçados com os caroços de açaí ou tecido de juta e malva, é necessário um maior incentivo no estudo microestrutural desses compósitos e da durabilidade desses materiais.

Entre alguns itens que são indispensáveis para dar prosseguimento nas pesquisas futuras podemos citar os seguintes:

Avaliar a distribuição microestrutural dos caroços e tecidos no interior da matriz em forma de tecido ou malhas;

Avaliar através de ensaios de fluência na tração ou flexão, os critérios de abertura máxima de fissuras;

Avaliar a durabilidade da impermeabilização dos caroços e fibras nos compósitos em condições de envelhecimento natural e envelhecimento acelerado.

REFERENCIAS

- Alarcon, R., B. da C. Holanda, B., R. de Oliveira, A., G. Magdalena, A., & Bannach, G. (2017). Production and Characterization of the New Thermoplastics Polymer by Linseed Oil and Glycerol Following Green Chemistry Principles. *Revista Virtual de Química*, 9 (1), 163- 175. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.2017013>
- Almeida, P. D. O. de. (2013). Avaliação da Atividade Anti-Inflamatória de Triterpenos Isolados de Óleo-resina de *Protium paniculatum* Engler (Burseraceae). *Dissertação*, 1-69 p.
- Almir Sales, Bernardo F. Tutikian, Carlos Aberto C. de Souza, Fernando do Couto R. Almeida, Manuel Paulo T. Cunha, M. Zita Lourenço, Oswaldo Cascudo, P. H. (2018). *Corrosão e degradação em estruturas de concreto: Teoria, controle e técnicas*.
- Angelin, A. F. (2014). *Concreto leve estrutural - Desempenhos físicos, térmicos, mecânicos e microestruturais*.
- Associação Brasileira de Norma Técnica-ABNT. (2009). *NBR, NM. "NM 52-2009" Agregado miúdo-Determinação da massa específica e massa específica aparente.* Associação Brasileira de Norma Técnica-ABNT. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160150>
- Barbosa, A. de M. (2016). *Compósitos poliméricos com resíduo de açaí para mitigação de efeitos térmicos como estratégias eco-alternativas em habitações na Amazônia*. 92.

Berndt, M. L. (2011). Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. *Construction and Building Materials*, Vol. 25, pp. 3893–3902. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.014>

Callister e Rethwisch. (2012). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*.

Calvacante. (2017). *Calvacante, Daiana Goes*.

Carneiro, J. da S., Cavalcante, B. da S., Silva, M. D. de B., & Silva, R. de S. (2013). Estudo De Viabilidade Do Aproveitamento Energético Da Queima De Carços De Açaí Produzidos No Município De Castanhal-Pa. *Amazônia Em Foco*, 2, 47–63. <https://doi.org/10.1007/s10470-011-9601-1>

Colangelo, F., Cioffi, R., Liguori, B., & Iucolano, F. (2016). AC SC. *Composites Part B*. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.041>

Czél, G., & Wisnom, M. R. (2013). Demonstration of pseudo-ductility in high performance glass/epoxy composites by hybridisation with thin-ply carbon prepreg. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 52, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.04.006>

Da Silva Júnior, W. F., Pinheiro, J. G. de O., Moreira, C. D. L. de F. A., Rüdiger, A. L., Barbosa, E. G., Lima, E. S., ... de Lima, Á. A. N. (2017). Thermal behavior and thermal degradation kinetic parameters of triterpene α , β amyrin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,

127(2), 1757–1766. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6046-x>

Fernandes, B. M. P. (2017). *Influência do processo de reticulação no comportamento de um compósito de poli(dimetilsiloxano)*. 133.

Ferreira, R. G. D. S. (2017). *Obtenção Da Mistura Triterpênica De A, B-Amirenona E Avaliação De Seus Efeitos Hipolipemiante, Hipoglicemiante E Antiobesidade*.

Figueiredo, E. L. (2018). *Avaliação higiênico-sanitária e microbiológica de estabelecimentos que comercializam açaí (Euterpe oleracea Mart .) em Igarapé-Miri – Pará*. 15–29.

Gonsalves. (2011). Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, 34(7), 1215–1223. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700021>

Higuchi, Adna Magni Darwich (2018). *Estudo do Desempenho do Resíduo de Vidro Moído Como Material Cimentício Suplementar Para Aplicação em Concreto Autodensável de Auto Desempenho*. 1–219 f. Dissertação- *Universidade federal do amazonas faculdade de tecnologia programa de pós-graduação em engenharia civil*.

IBGE, (2016). *Anuário Estatístico IBGE 2016 Vol.76*. 76, 1-. Retrieved from https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/20/aeb_2016.pdf
%0Ahttp://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/20/aeb_2016.pdf

Karger-Kocsis, J., Mahmood, H., & Pegoretti, A. (2015). Recent advances

in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Progress in Materials Science*, 73, 1–43.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.003>

Lima, P. R. L., Toledo Filho, R. D., & Lima, J. M. F. (2012). Mecanismo De Fissuração Sob Tração Direta De Compósitos Cimentícios Reforçados Com Fibras Curtas De Sisal. *Engevista*, 15(1), 95.
<https://doi.org/10.22409/engevista.v15i1.363>

Lima, P. R. L., Toledo Filho, R. D., Neumann, R., & Barros, J. A. O. (2019). Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades de microconcreto reforçado com fibras longas de sisal. *Ambiente Construído*, 19(1), 7–20. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212019000100289>

Melo Filho, J. De, Almeida., Andrade, F. De, Dias, R., & Filho, T. (2013). *Cement & Concrete Composites Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems*. 40, 30–39.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.04.003>

Melo Filho, J. de A. (2005). *Desenvolvimento e caracterização de laminados cimentícios, reforçados com fibras longas de sisal*. 1, 1–124.

Mittal, V., Saini, R., & Sinha, S. (2016). Natural fiber-mediated epoxy composites - A review. *Composites Part B: Engineering*, 99, 425–435.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.051>

Oliveira, M. S. de. (2017). *DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE TELHAS CIMENTÍCIAS REFORÇADAS COM TECIDO DE*

FIBRAS VEGETAIS DA AMAZÔNIA. 1–219.

Oliveira, I. R. C. (2013). *Propriedades mecânicas, físicas e químicas de compósitos cimentícios reforçados com fibras longas de juta e de malva.* 95.

Pan, X., Shi, Z., Shi, C., Ling, T. C., & Li, N. (2017). A review on surface treatment for concrete – Part 2: Performance. *Construction and Building Materials*, 133(October), 81–90.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.128>

Pereira, Carlos. Victor. Lamarão. (2015). Extratos Bioativos De frutos Amazônicos Por Química Verde: Extração por Líquido Pressurizado (PLE) e Fluído Supercrítico (SFE). *Tese de Dissertação Dotourado.*

Pereira, M. Clara Macedo. (2019). *DESENVOLVIMENTO DE PAINÉIS SANDUÍCHE COM NÚCLEO DE CONCRETO LEVE COM CAROÇO DE AÇAÍ E LAMINADOS CIMENTÍCIOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE JUTA.* Dissertação- *Universidade federal do amazonas faculdade de tecnologia programa de pós-graduação em engenharia civil.*

Petrie. (2000). *Handbook of Adhesives and Sealants.pdf.*

Pinto. (2012). *Adhesion and Adhesives Technology.*
<https://doi.org/10.3139/9783446431775>

Rambo, M. K. D., Rambo, M. C. D., Rodrigues, K. J. C., & Almeida, G. P. A. (2015). *Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas*

lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. 862–868. Retrieved from <http://dx.doi.org/105902/217946018332>

Rodrigues, F. D. A. (2015). *Estudo Da Influência De Diferentes Tratamentos (Fibra/Matriz) Nas Propriedades Mecânicas De Compósitos Cimentícios Reforçados Com Fibra De Malva*. 99.

Rüdiger, A. L. (2012). *Universidade federal do amazonas instituto de ciências biológicas*. 20871448.

Rüdiger, A. L., Siani, A. C., & Veiga Junior, V. F. (2007). The chemistry and pharmacology of the South America genus *Protium* Burm. f. (Burseraceae). *Pharmacognosy Reviews*, *1*(1), 93–104.

Rüdiger, A. L., & Veiga-Junior, V. F. (2013). Chemodiversity of ursane- and oleanane-type triterpenes in amazonian burseraceae oleoresins. *Chemistry and Biodiversity*, *10*(6), 1142–1153. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201200315>

Santos, V. da S. (2014). *Açaí (Euterpe oleracea Mart.) como importante fonte de alguns elementos químicos essenciais potencialmente biodisponíveis e efeito neuroprotetor de seu extrato frente à neurotoxicidade do Manganês em astrócitos*. 114.

Scarfato, P., Di, L., Letizia, M., Russo, P., & Incarnato, L. (2012). Cement & Concrete Composites Preparation and evaluation of polymer / clay nanocomposite surface treatments for concrete durability enhancement. *Cement and Concrete Composites*, *34*(3), 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.006>

- Silva, G. C. (2015). *Qualidade de painéis aglomerados produzidos com adesivos à base de lignosulfonato e ureia-formaldeído*.
- Souza J. H. S. et. al. Materiais compósitos de matriz poliéster com reforço híbrido de tecido de fibras de juta e mantas de fibra de vidro. *Revista Brazilian Applied Science Review*, Curitiba, v. 3, n. 1, p. 777-790, jan./fev. 2019.
- T. Alarcon, R., B. da C. Holanda, B., R. de Oliveira, A., G. Magdalena, A., & Bannach, G. (2017). Production and Characterization of the New Thermoplastic Polymer by Linseed Oil and Glycerol Following Green Chemistry Principles. *Revista Virtual de Química*, 9(1), 163–175. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170013>
- Tahri, W., Abdollahnejad, Z., Mendes, J., Pacheco-Torgal, F., & de Aguiar, J. B. (2017). Cost efficiency and resistance to chemical attack of a fly ash geopolymeric mortar versus epoxy resin and acrylic paint coatings. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 21(5), 555–571. <https://doi.org/10.1080/19648189.2015.1134674>
- Técnicas, A. A. B. de N. (2016). *NBR 15498: Placa de fibrocimento sem amianto. Rio de Janeiro, 2016*. 2016.
- UNEP DTIE. (2012). Common Carbon Metric. *Carbon*.
- Varanda, L. D. (2012). *Produção e avaliação do desempenho de painéis de partículas de Eucalyptus grandis confeccionados com adição de casca de aveia*.

- Vieira, K.R.; Vieira, A. K.; Netravali, A. N. (2016). Application of the Rosin from White Pitch (*Protium heptaphyllum*) for use as Wood Adhesive. Bio-based Wood Adhesives: Preparation, Characterization, and Testing. In *Bio-based Wood Adhesives: Preparation, Characterization, and Testing*. <https://doi.org/10.1201/9781315369242>
- Vieira, R. K., Vieira, A. K., Kim, J. T., & Netravali, A. N. (2014). Characterization of Amazonic White Pitch (*Protium heptaphyllum*) for potential use as ‘green’ adhesive. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(10), 963–974. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.880220>
- Wei, J. (2018). Degradation behavior and kinetics of sisal fiber in pore solutions of sustainable cementitious composite containing metakaolin. *Polymer Degradation and Stability*, 150(January), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.027>
- Wei, J., & Meyer, C. (2015). Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. *Cement and Concrete Research*, 73, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.019>
- Wei, J., & Meyer, C. (2016). Degradation of natural fiber in ternary blended cement composites containing metakaolin and montmorillonite. *Evaluation and Program Planning*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.004>
- Zoghbi, M. das G. B., & *, Eloisa Helena A. Andrade, Maria da Paz Lima, Tatiana Maria D. Silva, D. C. D. (2005). *The Essential Oils of Five Species of Protium Growing in the North of Brazil*. (June 2014), 37–41.

<https://doi.org/10.1080/0972060X.2013.861994>

Zuñiga, R. M., Sampaio, P. T. B., & Veiga Junior, V. F. (2017). Use of ethophon in the extraction of resin in two species of *Protium* Burm f. and evaluation of its effect on hexane extract composition in *Protium strumosum* Daly. *Journal of Essential Oil Research*, 29(5), 361–366.
<https://doi.org/10.1080/10412905.2017.1303406>