



SARA APARECIDA ALEXANDRE

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLPA DE CELULOSE
PARA MELHORIA DE DURABILIDADE DE
FIBROCIMENTOS**

LAVRAS-MG

2018

SARA APARECIDA ALEXANDRE

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLPA DE CELULOSE PARA MELHORIA DE
DURABILIDADE DE FIBROCIMENTOS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em
Engenharia e Biomateriais, área de
concentração em Compósitos e
Nanocompósitos Lignocelulósicos,
para a obtenção do título de
Mestre.

Prof(a). Dr(a). Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz

Orientadora

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Coorientador

LAVRAS-MG

2018

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

Alexandre, Sara Aparecida.

Modificação superficial de polpa de celulose para melhoria de durabilidade de fibrocimentos / Sara Aparecida Alexandre. - 2018.
129 p. : il.

Orientador(a): Livia Elisabeth Vasconcellos de Siquera Brandão Vaz.

Coorientador(a): Rafael Farinassi Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Compósito cimentício. 2. Polpação Kraft. 3. Revestimento de superfície. I. Vasconcellos de Siquera Brandão Vaz, Livia Elisabeth. II. Mendes, Rafael Farinassi. III. Título.

SARA APARECIDA ALEXANDRE

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLPA DE CELULOSE PARA MELHORIA DE
DURABILIDADE DE FIBROCIMENTOS**

**SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE PULP TO IMPROVE DURABILITY
OF FIBROCIMENTS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em
Engenharia e Biomateriais, área de
concentração em Compósitos e
Nanocompósitos Lignocelulósicos,
para a obtenção do título de
Mestre.

APROVADA em 21 de setembro de 2018.

Dr(a). Adriana de Oliveira Salgado Silva UFSCar

Dr. André Geraldo Cornélio Ribeiro UFLA

Prof(a). Dr(a). Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz

Orientadora

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Coorientador

LAVRAS-MG

2018

À minha querida mãe e minha adorável irmã.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Após o fim de mais um ciclo de minha vida, posso novamente olhar para trás com um agradável sentimento de ter aprendido mais e ver que, mesmo árdua, a caminhada na busca pelo conhecimento foi gratificante. Por este motivo, algumas considerações precisam ser feitas.

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades colocadas durante o trilhar de minha vida acadêmica e jornada de estudos. Sempre que pedi auxílio e proteção fui atendida.

À minha mãe Maria e à minha irmã Sandra, por todo o esforço direcionado a mim para que eu conquistasse “nossos” objetivos. Aos demais familiares por proporcionarem suporte e apoio em momentos desfavoráveis.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz pelos muitos ensinamentos proporcionados, suporte, motivação, amizade, paciência e, de forma marcante, pelo exemplo de profissional que nos inspira a ser. A contribuição a mim proporcionada não foi somente acadêmica, mas também pessoal. Sempre será lembrada carinhosamente pela sua força e determinação.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes pelas inúmeras contribuições para a realização dos trabalhos. Sempre interessado em todas as etapas das atividades desenvolvidas, sua presença foi determinante para a realização de meu mestrado. Muito obrigada.

À aluna de graduação Lara Campidelli Santos por ter me acompanhado em vários de meus trabalhos e por suas contribuições na realização destes. Com você minha caminhada foi mais leve e produtiva.

À Prof^a Dr^a Maria da Glória Bastos de Freitas Mesquita, minha orientadora de graduação, e ao Prof. Dr. Lourival Marin Mendes pela motivação e amizade.

Ao Danilo Silva, Adriele Lima, Tony Carvalho, Laís Oliveira, Nayra Diniz, Carolina Narciso, Livia Salgado, Alan Vilela, Juliana Mendes, Lilian Scalco, entre outros, pelo auxílio em trabalhos, como o processo de extrusão e o envelhecimento acelerado.

Ao doutorando Luís Eduardo Silva e ao Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli pela ajuda na realização da análise de Ângulo de Contato e Energia de Superfície.

Ao Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels da Universidade de Caxias do Sul (UCS) por sua contribuição intelectual.

À querida Universidade Federal de Lavras (UFLA) pelas oportunidades oferecidas e por todo o apoio durante o tempo de estudos de graduação e pós-graduação em Lavras/MG. Será sempre lembrada com muito carinho (e emocionadas lágrimas nos olhos).

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em especial ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall e ao Centro de Microscopia, pelo espaço para realização de algumas análises microestruturais.

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

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMPRAPA Instrumentação) e ao doutorando Pedro Claro.

Aos professores da Graduação e da Pós-Graduação da UFLA pelos inúmeros ensinamentos proporcionados.

A todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuem para o funcionamento do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais da UFLA.

No fim foi possível perceber, como afirma Ray Kroc, que “nenhum de nós é tão bom quanto todos nós juntos.”

“A Educação é amarga, mas seus frutos são doces.”

(Aristóteles)

RESUMO

Materiais cimentícios tendem a romper quando submetidos a esforços de tração devido a sua fragilidade. Por este motivo, agentes de reforços podem ser introduzidos a estes. O amianto é um material bastante empregado para tal finalidade por apresentar boas propriedades físico-mecânicas, baixo custo, boa adesão à matriz e alta durabilidade, mas pode estar associado à ocorrência de algumas doenças respiratórias, o que levou ao seu banimento no Brasil e proibição em alguns países do mundo, como Bélgica e Japão. As fibras sintéticas como o polipropileno se apresentam satisfatórias para esse fim, contudo seu uso implica num fibrocimento de maior custo quando comparado ao fibrocimento produzido com fibras de amianto ou fibras vegetais. Estas são compostas de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Após polpação Kraft do material vegetal, como eucalipto, são removidos a lignina e os extrativos, por afetar negativamente o processo de cura de cimento, permanecendo a celulose (que possui boa resistência mecânica) e grande quantidade de hemicelulose. Assim, podem ser usadas polpas celulósicas para produção de fibrocimentos por processos como extrusão, uma vez que o uso de reforços de origem vegetal em fibrocimentos é economicamente viável, além de serem materiais renováveis e possuírem resistência mecânica equivalente àquela das fibras inorgânicas. Porém, as fibras vegetais sofrem degradação, mineralização e instabilidade dimensional quando expostas ao meio alcalino proporcionado pela matriz de cimento, e com a continuidade do processo de cura desta, há comprometimento das características físicas e mecânicas do compósito. Uma alternativa para contornar essa condição seria a modificação da superfície hidrofílica da fibra da polpa de celulose por meio da inserção de grupos funcionais hidrofóbicos em sua estrutura, melhorando a interação fibra-cimento, mesmo após ser submetido a ciclos de envelhecimento. Neste trabalho, primeiramente abordou-se a modificação da polpa de celulose a partir da aplicação de silano (OTES) e impermeabilizante de tecidos (PFBS), via hidrólise e aplicação direta, respectivamente, na massa seca da polpa em concentrações de 0 (grupo controle), 5, 10, 15, 20 e 25%. Para confirmar a modificação superficial das polpas foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia, microscopia de força atômica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, absorção de umidade e ângulo de contato e energia de superfície. Posteriormente, abordou-se a produção dos compósitos com 5% de polpa (grupo controle, OTES e PFBS conforme as concentrações anteriormente estabelecidas), 60% de cimento Portland, 33% de calcário agrícola, 1% de HPMC, 1% de ADVA e relação água/cimento de 0,4. Estes foram analisados quanto às suas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho físico-mecânico e a durabilidade de compósitos de fibrocimento extrudados e produzidos com polpa celulósica obtida por processo Kraft, a partir de modificação superficial com OTES e PFBS, em diferentes concentrações. Os melhores resultados foram obtidos para o tratamento com 5% de OTES, devido à boa interação fibra-matriz após os ciclos de envelhecimento.

Palavras-chave: Compósito cimentício. Polpa celulósica branqueada. Polpação Kraft. Revestimento de superfície. Tenacidade.

ABSTRACT

Cementitious materials tend to break when subjected to tensile stresses due to their brittleness. For this reason, reinforcing agents may be introduced into them. Asbestos is a material widely used for this purpose because it presents good physical mechanical properties, low cost, good adhesion to the matrix and high durability, but it can be associated with the occurrence of some respiratory diseases, which led to its banishment in Brazil and prohibition in some countries of the world such as Belgium and Japan. Synthetic fibers such as polypropylene are satisfactory for this purpose, but their use implies in a higher cost as compared to fiber cement produced with vegetable fibers or asbestos fibers. Vegetable fibers are composed of cellulose, hemicellulose, lignin and extractives. After Kraft pulping of vegetable material, such as eucalyptus, lignin and extractives are removed, as it adversely affects the cement cure process, remaining cellulose (which has good mechanical resistance) and a large amount of hemicellulose. Thus, cellulosic pulps can be used for fiber cement production by extrusion process, since the use of reinforcements of vegetable origin in fiber cement is economically feasible, as well as being renewable materials that have equivalent mechanical strength to that of inorganic fibers. However, the vegetable fibers undergo degradation, mineralization and dimensional instability when exposed to the alkaline medium provided by cement matrix, and with the continuity of the curing process, there is an impair of the physical and mechanical characteristics of the composite. An alternative to overcome this condition would be the modification of the hydrophilic surface of cellulose pulp by insertion of hydrophobic functional groups in the cellulose structure, improving the fiber cement interaction, even after being submitted to aging cycles. In this work, we first approached the modification of the cellulose pulp from the application of silane (OTES) and waterproofing agent of fabrics (PFBS), through hydrolysis and direct application, respectively, in the pulp dry mass in concentrations of 0 (control group), 5, 10, 15, 20 and 25%. To confirm the surface modification of the pulps, scanning electron microscopy analyzes were performed with energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, tests of moisture absorption, contact angle/surface energy analysis. Subsequently, the production of the composites with 5% of pulp (control group, OTES and PFBS according to the previously established concentrations), 60% of Portland cement, 33% of agricultural limestone, 1% of HPMC, 1% of ADVA and water / cement ratio of 0.4 were approached. The physical, mechanical and microstructural properties of the composites were analyzed after 28 days of curing, 10 and 20 cycles of accelerated aging. In this context, the objective of this work was to evaluate the physical-mechanical performance and durability of extruded cement composites produced with Kraft pulp after superficial modification with OTES and PFBS, in different concentrations. The best results were obtained for the treatment with 5% OTES, due to the good fiber-matrix interaction after the aging cycles.

Keywords: Cement composite. Bleached cellulose pulp. Kraft pulping. Surface coating. Tenacity.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1- Representação esquemática de um compósito de cimento sujeito ao esforço de flexão.....	18
Figura 1.2- Partes funcionais de uma extrusora.....	20
Figura 1.3- Processo de cura do cimento.....	21
Figura 1.4- Representação esquemática da formação e hidratação do cimento Portland.....	24
Figura 1.5- Microestrutura da Zona de Transição entre o agregado e a pasta endurecida de cimento.....	24
Figura 1.6- Estrutura: pontos sólidos (partículas de gel), poros de gel* (entre pontos) e capilares (C).....	25
Figura 1.7- Camadas de uma parede celular completa.....	28
Figura 1.8- Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	29
Figura 1.9- Representação esquemática da molécula de celulose.....	29
Figura 1.10- Esquematização da estrutura da fibra vegetal, com regiões cristalinas e amorfas.....	30
Figura 1.11- Formação da cadeia de celulose.....	30
Figura 1.12- Representação das ligações de hidrogênio supramoleculares da celulose.....	31
Figura 1.13- Representação esquemática de um tipo de hemicelulose.....	32
Figura 1.14- Representação esquemática da lignina de eucalipto.....	32
Figura 1.15- Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina após pré-tratamento.....	36
Figura 1.16- Estrutura do perfluoro-1-octanossulfonato (PFOS).....	39
Figura 1.17- Estrutura do perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS).....	39
Figura 1.18- Revestimento da celulose com Scotchgard®.....	40
Figura 1.19- Estrutura do trietoxi (octil) silano.....	41
Figura 1.20- Ligação entre celulose e trietoxi (octil) silano.....	41

ARTIGO 1

Figura 2.1- Molécula de celulose.....	57
Figura 2.2- Estruturas do PFBS(A) e OTES(B).....	58
Figura 2.3- Processo para modificação superficial da polpa de celulose com silano.....	61
Figura 2.4- Processo de produção de folhas para análises microestruturais.....	62
Figura 2.5- Processo de análise de absorção de umidade das fibras.....	65
Figura 2.6- Micrografia obtida por MEV e espectro obtido por EDS da fibra controle.....	66
Figura 2.7- Micrografia obtida por MEV e espectro obtido por EDS de fibra modificada com OTES.....	66
Figura 2.8- Micrografia obtida por MEV da superfície da fibra modificada com OTES.....	67
Figura 2.9- Micrografia obtida por MEV e espectro obtido por EDS da fibra modificada com PFBS.....	67
Figura 2.10- Micrografia obtida por MEV da superfície da fibra modificada com PFBS.....	68
Figura 2.11- Mapas químicos da polpa de celulose controle e tratadas com OTES e PFBS, ambos a 5% de concentração.....	69

Figura 2.12- Absorção de umidade com o tempo das polpas modificadas superficialmente com OTES.....	70
Figura 2.13- Absorção de umidade com o tempo das polpas modificadas superficialmente com PFBS.....	71
Figura 2.14- Espectro de FTIR para polpas controle e após modificação química com as diferentes concentrações de OTES.....	72
Figura 2.15- Espectro de FTIR para polpas controle e após modificação química com as diferentes concentrações de PFBS.....	73
Figura 2.16- Micrografias obtidas por MFA da amostra de grupo controle e modificadas superficialmente.....	75
Figura 2.17- Ângulo de contato entre a água e as polpas modificadas superficialmente com OTES e PFBS.....	76
Figura 2.18- Energia superficial de polpas controle e modificadas com OTES e PFBS.....	78

ARTIGO 2

Figura 3.1- Processo de produção dos corpos de prova.....	92
Figura 3.2- Esquema de análise a 28 dias de cura.....	94
Figura 3.3- Análises após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	95
Figura 3.4- Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	100
Figura 3.5- Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	102
Figura 3.6- Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos com 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	104
Figura 3.7- Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	107
Figura 3.8- Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	109
Figura 3.9- Valores médios e desvios padrão da relação MOR/LOP dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	111
Figura 3.10- Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	111
Figura 3.11- Valores médios e desvios padrão da tenacidade dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	113
Figura 3.12- Efeito do envelhecimento acelerado sobre a densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente dos compósitos.....	115
Figura 3.13- Micrografias obtidas por MEV de compósitos a 28 dias de cura.....	119
Figura 3.14- Micrografias obtidas por MEV de compósitos após 10 ciclos de envelhecimento acelerado.....	120
Figura 3.15- Micrografias obtidas por MEV de compósitos após 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	122

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1- Principais compostos do cimento Portland.....	22
---	----

ARTIGO 1

Tabela 2.1- Concentração de agentes de modificação superficial na polpa e nomenclatura adotada.....	60
---	----

Tabela 2.2- Valores de R_a e RMS das fibras obtidas por Microscopia de Força Atômica (MFA).....	75
---	----

ARTIGO 2

Tabela 3.1- Quantidade de corpos de prova para repetição de análise físico-mecânica a 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento.....	93
--	----

Tabela 3.2- Norma para placa plana cimentícia (NBR 15498, 2007).....	106
--	-----

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA	
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Fibras vegetais em substituição ao amianto em fibrocimentos.....	18
2.2 Processo de produção do fibrocimento.....	19
2.3 Processo de extrusão para produção de fibrocimento.....	19
2.4 Teorias de cura dos materiais cimentícios.....	21
2.4.1 Teoria de Le Châtelier.....	27
2.4.2 Teoria de Michaëlis.....	27
2.5 Fibras vegetais: composição, estrutura e aplicações	28
2.6 Métodos de obtenção de polpa de celulose.....	33
2.7 Fibra de eucalipto obtida por polpação Kraft.....	35
2.8 Degradação do material lignocelulósico na matriz de cimento.....	36
2.9 Modificação superficial da polpa Kraft.....	38
2.9.1 Impermeabilizante de Tecidos Scotchgard®.....	38
2.9.2 Silano.....	40
REFERÊNCIAS.....	43
ARTIGO 1	
1 INTRODUÇÃO.....	57
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
2.1 Matéria-prima.....	59
2.2 Modificação superficial da polpa de celulose obtida pelo processo Kraft.....	59
2.3 Caracterização da modificação química das fibras.....	61
2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS.....	62
2.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	63
2.3.3 Avaliação do Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	63
2.3.4 Determinação da Absorção de Umidade das Fibras.....	64
2.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	65
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	66
3.2 Determinação da Absorção de Umidade das fibras	69
3.2.1 Silano.....	69
3.2.2 Impermeabilizante de tecidos.....	70
3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	71
3.3.1 Silano.....	72
3.3.2 Impermeabilizante de tecidos.....	73
3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	74
3.5 Avaliação do Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	76
4 CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS.....	80
ARTIGO 2	
1 INTRODUÇÃO.....	88
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	90
2.1 Matéria-prima.....	90
2.2 Formulação dos compósitos.....	90
2.3 Produção dos compósitos.....	91

2.4 Análises a 28 dias de cura.....	93
2.5 Envelhecimento acelerado.....	94
2.6 Caracterização dos compósitos.....	95
2.6.1 Ensaios mecânicos.....	96
2.6.2 Ensaios físicos.....	97
2.6.3 Análise microestrutural de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	98
2.7 Análise estatística.....	98
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
3.1 Efeito do tratamento com agentes de modificação sobre o desempenho físico e mecânico dos compósitos aos 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.....	99
3.1.1 Propriedades físicas.....	99
3.1.1.1 Densidade aparente.....	99
3.1.1.2 Absorção de água.....	100
3.1.1.3 Porosidade aparente.....	102
3.1.2 Propriedades mecânicas.....	104
3.1.2.1 Módulo de ruptura.....	107
3.1.2.2 Limite de proporcionalidade.....	108
3.1.2.3 Módulo de ruptura/limite de proporcionalidade.....	109
3.1.2.4 Módulo de elasticidade.....	109
3.1.2.5 Tenacidade.....	112
3.2 Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades físicas e mecânicas do compósito.....	115
4 CONCLUSÃO.....	123
REFERÊNCIAS.....	125
CONSIDERAÇÕES FINAIS	130

CAPÍTULO 1: CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Matrizes de cimento são materiais de natureza cerâmica, frágeis e quebradiças, as quais tendem à formação e propagação de fissuras quando submetidas a tensões de tração (LOPES et al., 2011a,b). Por isso, se faz necessária inserção de agentes de reforço na matriz de cimento de forma que o compósito eleve sua tenacidade e ductilidade perante solicitação mecânica, para evitar uma fratura brusca.

As propriedades físico-mecânicas de matrizes cimentícias reforçadas – compósitos cimentícios - são influenciadas diretamente pelo processo de fabricação, composição e resistência mecânica do material de reforço utilizado, da interação entre os componentes do compósito e da porosidade da matriz (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; WU; KHAYAT; SHI, 2017).

Tradicionalmente, um material utilizado para reforço de cimentos é a fibra de amianto devido à sua boa resistência física e mecânica, baixo custo, boa adesão com a matriz e alta durabilidade (WINKLER, 2015) originando o que se conhece por fibrocimento. No entanto, tais fibras estão associadas à ocorrência de doenças respiratórias, fato que levou à sua proibição de uso no Brasil e em outros países, como a Irlanda e a Itália (CONSELHO DE SAÚDE DO PARANÁ, s. d.; COUTTS, 2005; INSTITUTO BRASILEIRO DO CRISOTILA, 2016). Diante do exposto, novas pesquisas têm buscado novos materiais de reforço que possam substituir total ou parcialmente o amianto, dentre eles estão as fibras poliméricas sintéticas e as fibras vegetais de celulose.

A utilização das fibras poliméricas sintéticas, entre as quais podem-se citar as fibras de poli(1-metiletileno) (PP) e de poli (álcool vinílico) (PVA) (MARQUES; GOMES; KERN, 2016), pode aumentar o custo de produção do fibrocimento. Além disso, estas fibras não são renováveis (DAI; FAN, 2014).

As fibras de celulose, por sua vez, são materiais de reforço interessantes, por apresentarem baixo custo, baixo impacto ambiental, alta disponibilidade, além de serem renováveis quando comparadas com fibras sintéticas e amianto (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; FERREIRA; CARVALHO, 2014; JESUS et al., 2015; MARQUES; GOMES; KERN, 2016).

A hidrofiliabilidade das fibras vegetais é um obstáculo para sua utilização em matriz de cimento devido a sua degradação, mineralização e a instabilidade dimensional na matriz cimentícia. A fim de minimizar estes problemas, estas podem ser modificadas

superficialmente por agentes químicos (TONOLI et al., 2013; XIE et al., 2010). Dentre estes, podem ser usados silanos via hidrólise, como o (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) (IFUKU; YANO, 2015) e o trietoxi (octil) silano (MENDES et al., 2015), ou aplicação direta de impermeabilizantes de tecidos.

Silanos são agentes de acoplamento com estrutura bifuncional e grupos hidrofóbicos. Assim, eles podem ser acoplados à celulose por meio de reações específicas, como a hidrólise, promovendo melhor adesão entre a celulose e a matriz cimentícia. Os silanos também agem como “hidrofugante”, reduzindo o acesso de solução alcalina para dentro da fibra celulósica, evitando sua mineralização, degradação e movimentação dimensional (MENDES, 2014; MENDES et al., 2015).

O impermeabilizante ao dificultar o acesso dos produtos da hidratação do cimento ao lúmen das fibras celulósicas reduz e controla: a degradação, a mineralização e a instabilidade dimensional da polpa de celulose na matriz de cimento, aumentando sua durabilidade. Um agente de modificação disponível no mercado pode ser o impermeabilizante de tecidos, como o Scotchgard® da empresa 3M. Este produto contém a substância alquiperfluorada (PFAS) composta por perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS), a qual tem ação repelente a água e óleo quando aplicada em tecidos, sendo por isso utilizado para impermeabilização de produtos têxteis, couros e carpetes (CHU; LETCHER, 2014; HUANG et al., 2016; KEANE, 2014; OKAZOE, 2015; OWENS et al., 2003; PHAM et al., 2014; RANI et al., 2018; WANG et al., 2015).

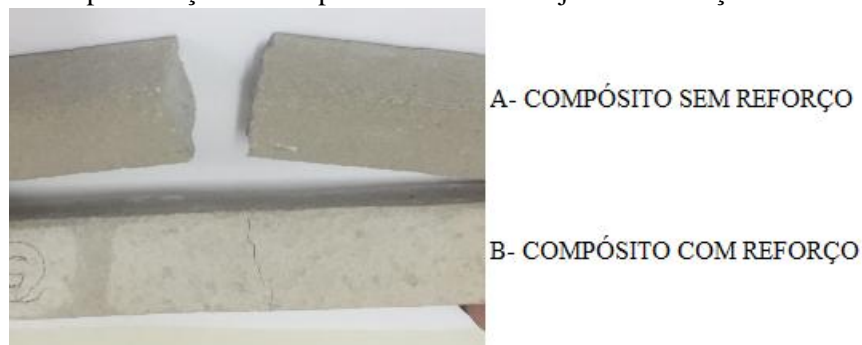
Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir e avaliar a durabilidade de compósitos de fibrocimento extrudados com polpa de celulose modificada superficialmente com silano e impermeabilizante de tecidos em concentrações distintas. Os objetivos específicos foram: (a) avaliar o efeito da modificação química superficial com silano e impermeabilizante de tecidos sobre as propriedades físicas das polpas celulósicas de eucalipto; (b) avaliar o efeito das modificações químicas superficiais na interface fibra-matriz e no desempenho físico-mecânico dos compósitos, antes e após envelhecimento acelerado, analisando, assim, a sua durabilidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fibras vegetais em substituição ao amianto em fibrocimentos

A adição de fibras reduz e controla a fissuração da matriz de cimento por meio da distribuição de microfissuras ao longo do compósito, uma vez que as fissuras são interligadas pelo material de reforço. Essa distribuição, por sua vez, promove aumento na tenacidade e na resistência à tração, flexão e ao impacto. Além disso, ao invés de se romper subitamente após o início da fissuração da matriz, o compósito apresenta uma deformação plástica perceptível (BORG; BALDACCHINO; FERRARA, 2016; LIMA et al., 2007; MENDES et al., 2015; TOLEDO FILHO et al., 2003; TONOLI et al., 2010a,b), conforme Figura 1.1.

Figura 1.1 - Representação de compósito de cimento sujeito ao esforço de flexão de 2 kN.



Fonte: Do autor (2018).

Convencionalmente, um material utilizado como reforço em fibrocimento era o amianto. No entanto, o uso deste foi restringido devido à seus danos à saúde de trabalhadores pela exposição prolongada à mesma. Por isso, estudos têm sido feitos para a incorporação de outros tipos de fibras em compósitos de cimento, incluindo as sintéticas e vegetais (BORG; BALDACCHINO; FERRARA, 2016; KARADE, 2010; KHORAMI; GANJIAN; SRIVASTAV, 2016; OCHI; OKUBO; FUKUI, 2007; SILVA; CHAWLA; TOLEDO FILHO, 2008; SILVA; CHAWLA; TOLEDO FILHO, 2010; TONOLI et al., 2010a,b).

Apesar das fibras sintéticas proporcionarem resultados satisfatórios, elas podem aumentar consideravelmente o custo de produção do fibrocimento, além de não serem renováveis (DAI; FAN, 2014). Já as fibras vegetais são renováveis e amplamente disponíveis. Assim, existe uma grande necessidade de estudar métodos novos e mais baratos de produção de fibra, processos de produção de fibrocimento de baixo custo, e a questão mais importante,

sua durabilidade, a qual está relacionada a formulações de matriz, métodos de processamento e regimes de cura ou desenvolvimento da resistência (COUTTS, 2005).

2.2 Processo de produção do fibrocimento

Quanto à produção de fibrocimentos, podem-se citar os processos Hatschek e a extrusão. No processo Hatschek, as matérias-primas comumente utilizadas são cimento Portland, sílica ativa, material carbonático, polpa de celulose, fibras poliméricas ou de amianto. Neste, uma solução de aproximadamente 20% de sólidos, composta de fibras, cimento e aditivos é misturada em um tanque. Cilindros rotatórios captam essa pasta por meio de sucção, removendo a água da mistura até a obtenção de mantas com a espessura desejada (ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; DRELICH et al., 2015; GOMES; SAVASTANO JÚNIOR, 2014; IKAI et al., 2010; MENDES, 2014; MENDES et al., 2015).

Contudo, o processo Hatschek necessita alto investimento para a implementação da linha de produção, além do material produzido apresentar instabilidade de volume e baixa ductilidade (AKHAVAN; CATCHMARK; RAJABIPOUR, 2017; IKAI et al., 2010; MENDES, 2014; MENDES et al., 2015).

Já o processo de extrusão pode ser uma alternativa econômica para produzir elementos construtivos com características mecânicas e físicas similares, ou até mesmo superiores, aos oriundos de outros processos (SILVA et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2012; ZHOU et al., 2012). Tal fato se deve a alguns fatores como a utilização de máquinas mais simples para produção contínua, a possibilidade de melhor alinhamento das fibras, a produção livre de resíduos (líquidos e sólidos) e utilização de baixa relação água/cimento, gerando um produto com menor porosidade e mais durável às intempéries devido à maior compactação e força de compressão aplicada na formação do compósito (MENDES, 2014; MENDES et al., 2015; QIAN et al., 2003; SANTOS et al., 2015; SHAO et al., 2000; TAKASHIMA et al., 2003).

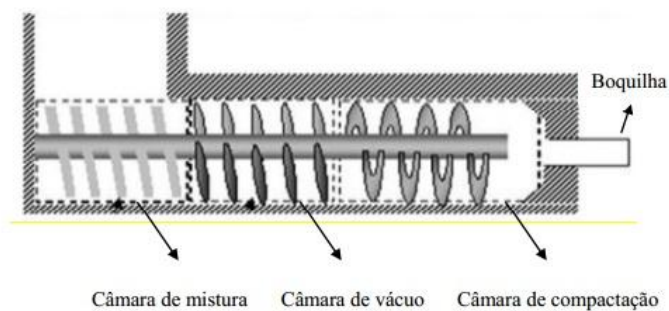
A implementação do processo de extrusão no setor produtivo poderá permitir a implantação de fábricas em regiões de baixa densidade demográfica, devido ao baixo custo da linha de produção. Assim, a barreira de altos investimentos para a instalação de indústrias de fibrocimento seria menor com a viabilização do processo de extrusão, permitindo o surgimento de novos fornecedores no mercado, tornando-o mais competitivo, com melhores e mais diversificados produtos.

2.3 Processo de extrusão para produção de fibrocimento

A extrusão é uma alternativa capaz de produzir elementos construtivos com características mecânicas e físicas satisfatórias, iguais ou superiores aos advindos do processo Hatschek. Segundo Teixeira et al. (2012), a extrusão é um processo de conformação contínua, no qual uma mistura com comportamento pseudoplástico (fluido que apresenta diminuição da viscosidade aparente com aumento da taxa ou tensão de cisalhamento), é forçada a passar por uma abertura estreita, obtendo-se o fluxo desse material e atingindo uma configuração geométrica conferida pela boquilha, cujo propósito é promover a compactação final da mistura cimentícia (LOPES et al., 2014; ROMANO et al., 2014; SHAO et al., 2000; SILVA et al., 2016; TAKASHIMA et al., 2003; TEIXEIRA, 2010).

O esquema básico de uma extrusora é apresentado na Figura 1.2, na qual detalha-se a câmara de mistura, a câmara de vácuo, a câmara de compactação e a boquilha.

Figura 1.2 - Partes funcionais de uma extrusora.



Fonte: Soto (2010).

O propósito da câmara de mistura é fazer a homogeneização da massa, enquanto a câmara de vácuo além de misturar, deve eliminar possíveis bolsões de ar e o excesso de água da massa. Ressalta-se ainda que uma pré-mistura pode ser realizada em batedeira antes da sua adição na extrusora. Já a câmara de compactação tem a função de pressionar a massa contra boquilha, compactando e auxiliando na orientação das fibras na matriz cimentícia (SILVA, 2015a).

A boquilha localizada após esta abertura (no final da câmara de compactação) é responsável pela compactação final da mistura cimentícia e pela conformação desejada do produto. Para a obtenção de produtos extrudados com acabamento adequado, deve-se evitar gradientes de velocidade a fim de que as formulações cimentícias possam fluir uniformemente pela boquilha. Caso as misturas apresentem taxas de velocidade diferentes, podem-se ser

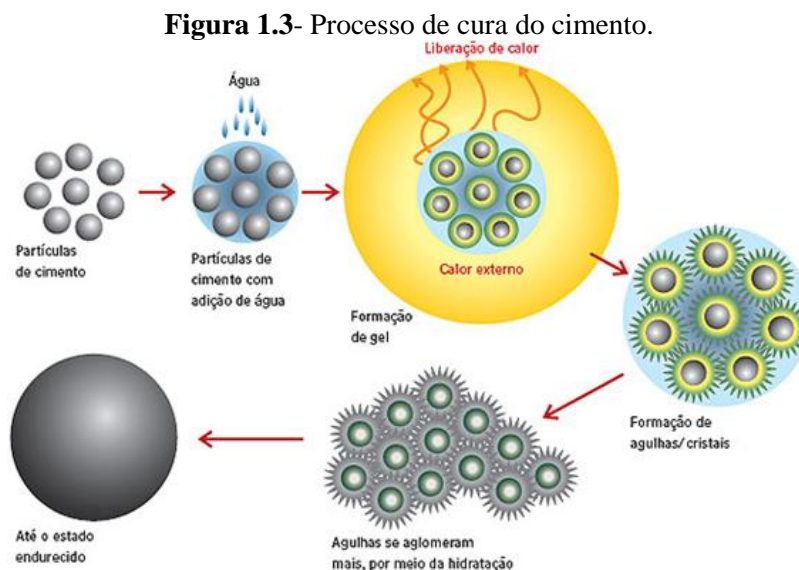
gerados gradientes de tensões durante o processo e o produto extrudado não sairá da boquilha com a geometria desejada (TEIXEIRA, 2010).

Apesar do grande potencial tecnológico da extrusão, ela ainda é pouco adotada nas indústrias de fibrocimento devido, entre outros fatores, ao elevado custo dos modificadores reológicos (SANTOS et al., 2015). Dentre estes, citam-se o hidroxipropileno (metil) celulose (HPMC) que possui capacidade de retenção de água, promovendo o comportamento pseudoplástico da fase contínua, e o aditivo poliéter carboxílico (ADVA), um tipo de lubrificante que evita trincas superficiais nos compósitos, por meio da redução das tensões entre a parede da boquilha e a mistura.

Após a produção dos fibrocimentos, seja pelo processo Hatschek ou extrusão, tais produtos são submetidos ao processo de cura (BRUMAUD et al., 2013; FARRAPO et al., 2017; MENDES, 2014; MENDES et al., 2015).

2.4 Teorias de cura dos materiais cimentícios

Quando ocorre uma hidratação adequada entre as partículas, os componentes do cimento se ligam e ocorre a cura, aumentando a ligação entre fibra e matriz em compósitos (ARRUDA FILHO et al., 2012; SOUZA; OYAKAWA; BATISTA, 2016; WU; KHAYAT; SHI, 2017). Assim, o cimento é um material com propriedades adesivas e coesivas que o fazem capaz de unir fragmentos minerais na forma de uma unidade compacta. Neste contexto, o cimento Portland é um aglomerante hidráulico, endurecendo pela ação da água, por meio de reações químicas de hidratação (ARRUDA FILHO et al., 2012; MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 2015; TEIXEIRA; ANDRADE; BONIFÁCIO, 2015), conforme Figura 1.3.



Fonte: Mehta & Monteiro (1994).

O processo de fabricação do cimento Portland consiste na moagem da matéria-prima (calcários, argilas ou outros materiais que contenham sílica, alumina e óxidos de ferro), na sua mistura e na queima (~1450 °C) em fornos rotativos. Após a sinterização, há a origem de esferas conhecidas como clínqueres. Após o resfriamento destes, ocorre a adição de gesso e um pequeno teor de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conhecido como gipsita, que está presente em todos os tipos de cimento e controla o tempo de pega (enrijecimento da pasta de cimento ou mudança de estado, de fluido para rígido), visto que o aluminato tricálcico (C_3A) resulta no enrijecimento instantâneo da pasta. Por último, o clínquer é moído até se tornar um pó fino, e o material resultante é o cimento Portland (NEVILLE, 2015).

Quatro óxidos fundamentais constituem os diferentes cimentos Portland (clínquer): o óxido de cálcio (CaO) em 60-67%, o dióxido de silício (SiO_2) em 17-25%, o óxido de alumínio (Al_2O_3) em 3-8% e o óxido férrico (Fe_2O_3) em 0,5-6%. Podem haver outros componentes, como óxido de magnésio (MgO) em 0,5-4%, óxido de sódio (Na_2O) e óxido de potássio (K_2O) em 0,3-1,2%, e anidrido sulfúrico (SO_3) em 2-3,5%. A notação abreviada, utilizada na química de cimento, descreve cada óxido por uma letra, respectivamente, $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$; e $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$. A água (H_2O) no cimento hidratado é representada como H, e o anidrido sulfúrico (SO_3), como S. As combinações dos óxidos pode levar à formação de fases, como o silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato de cálcio e ferrita (NEVILLE, 2015; STANEK; SULOVSKEY, 2015). Os compostos e suas abreviaturas estão listados na Tabela 1.1.

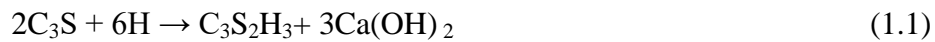
Tabela 1.1 - Principais compostos do cimento Portland.

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: Neville (2015).

Quando o cimento é colocado em água, são formados o C_3S , o C_2S , o C_3A e o C_4AF , conforme as Equações químicas 1.1 a 1.4 apresentadas abaixo (NEVILLE, 2015).

C_3S :



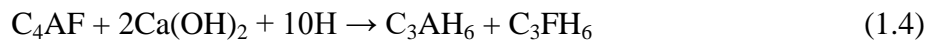
C_2S :



C_3A :



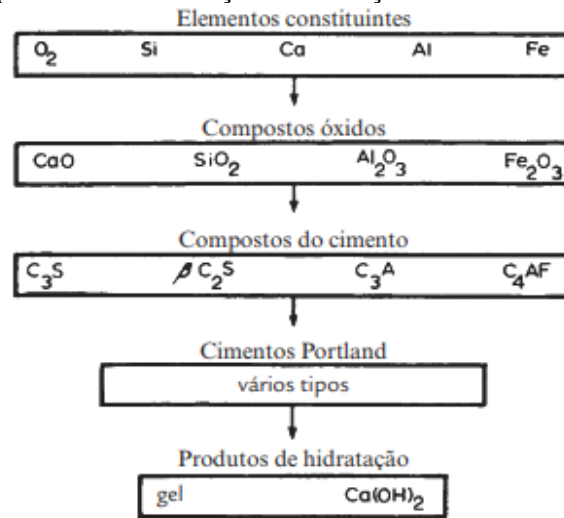
C_4AF :



O C_3S é o responsável pela resistência em todas as idades do cimento, especialmente em idades iniciais (até o fim do primeiro mês de cura). É o segundo componente importante no tempo de pega do cimento e na liberação de calor. O C_2S adquire maior importância no processo de endurecimento em idades mais avançadas, sendo largamente responsável pelo ganho de resistência a um ano ou mais. O C_3A também contribui para a resistência (especialmente o primeiro dia) e para o calor de hidratação (especialmente no início do período de cura). Quando presente em forma cristalina é o responsável pela rapidez de pega. Com a adição de proporção conveniente de gesso, o tempo de hidratação é controlado. O C_4AF em nada contribui para a resistência e forma aluminato hidratado (SIQUEIRA, 2008).

Para uso do cimento Portland, é importante conhecer os produtos formados pela sua hidratação, uma vez que em presença de água, os silicatos e os aluminatos formam produtos hidratados que, com o tempo, originam uma massa firme, resistente e pouco solúvel em água, ou seja, a pasta de cimento hidratada. Portanto, seu mecanismo de pega está relacionado à dissolução, recristalização, hidratação e precipitação de sílica coloidal na presença de água (NEVILLE, 2015; NORTON, 1973). A formação e hidratação do cimento Portland é representada pela Figura 1.4.

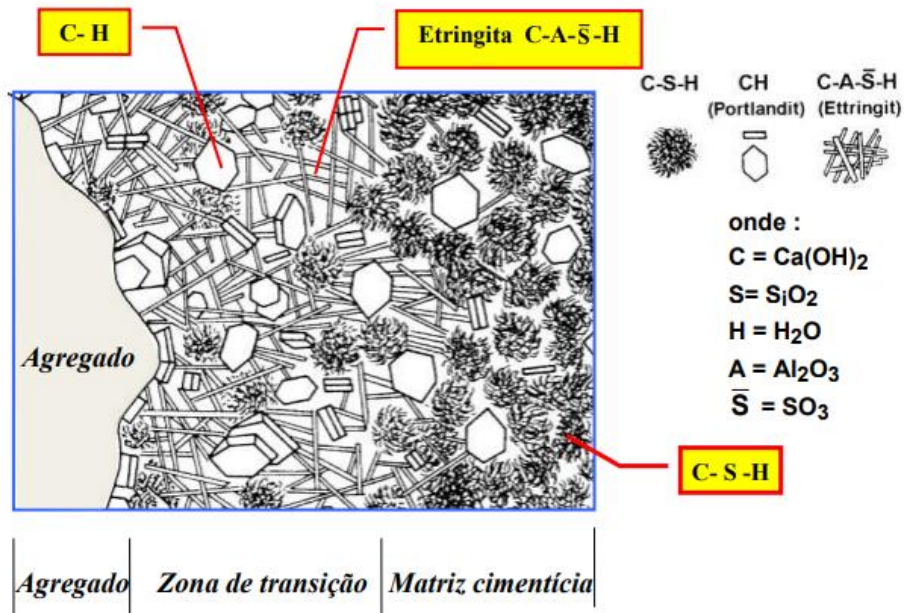
Figura 1.4 – Representação esquemática da formação e hidratação do cimento Portland.



Fonte: Neville (2015).

Os principais compostos hidratados podem ser, de modo geral, classificados como silicatos de cálcio hidratados ou tobermorita (CSH), e aluminato tricálcico hidratado. A portlandita (CH ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) é liberada pela hidrólise do silicato de cálcio (NEVILLE, 2015). Na hidratação do cimento, além de silicatos de cálcio hidratados e portlandita, também é formada a etringita (CASH) ou sulfoaluminatos de cálcio hidratados, conforme Figura 1.5.

Figura 1.5 – Microestrutura da zona de transição entre o agregado e a pasta endurecida de cimento.



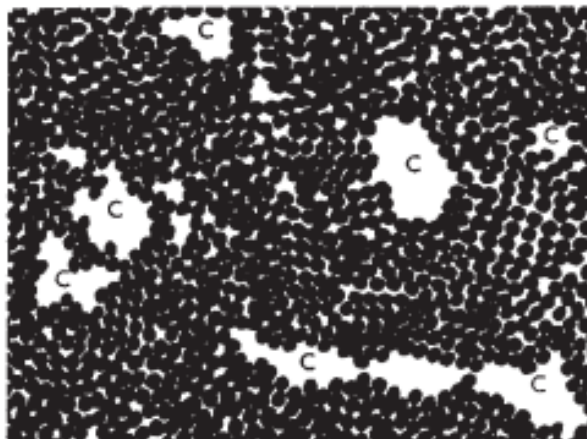
Fonte: Mehta & Monteiro (1994).

Independentemente do modo de precipitação dos produtos formados, a velocidade do processo de hidratação diminui de forma contínua, de modo que, mesmo após um longo período de tempo, ainda exista uma quantidade razoável de cimento anidro. O cimento hidratado adere fortemente ao cimento não hidratado. Além disso, a hidratação do cimento continua a ocorrer no interior da estrutura (NEVILLE, 2015).

Aparentemente, a pega é causada pela hidratação seletiva dos compostos do cimento, sendo o C_3A e o C_3S os primeiros a reagirem. A adição de sulfato de cálcio atrasa a formação de aluminato de cálcio hidratado, e essa é a razão pela qual o C_3S entra em pega antes. Por sua vez, o C_2S enrijece de modo mais gradual. Em um cimento com tempo de pega adequadamente controlado, a estrutura da pasta de cimento hidratada é estabelecida pelo silicato de cálcio hidratado. Caso o C_3A reagir antes, será formado um silicato de cálcio hidratado mais poroso. Os compostos restantes do cimento também se hidratariam no interior dessa estrutura porosa e as propriedades de resistência da pasta de cimento seriam afetadas negativamente (NEVILLE, 2015).

Em qualquer estágio de hidratação, a pasta endurecida de cimento consiste em gel (produtos hidratados, mal cristalizados, derivados dos diversos compostos), cristais de $Ca(OH)_2$, cimento anidro e espaços residuais preenchidos com água na pasta de cimento fresca. Os vazios são denominados poros capilares. No entanto, dentro do gel há vazios intersticiais, denominados poros de gel. Existem, portanto, na estrutura da pasta hidratada, duas classes distintas de poros (NEVILLE, 2015), representadas na Figura 1.6.

Figura 1.6- Estrutura: pontos sólidos (partículas de gel), poros de gel* (entre pontos) e capilares (C).



*As dimensões dos poros de gel estão aumentadas.

Fonte: Neville (2015).

Uma zona porosa ao redor da fibra tende a reduzir a área de contato fibra-matriz e, portanto, as propriedades de ligação. Quanto maior, melhor a ligação entre fibra e matriz.

Assim, a otimização da interface fibra-matriz é necessária para melhorar o comportamento mecânico dos materiais compósitos. Dentre as medidas que devem ser adotadas, estão aquelas que evitam a evaporação precoce, com o fornecimento de água ao compósito até que este realize as reações de hidratação (WU et al., 2017).

O objetivo da cura é manter o concreto saturado, ou o mais próximo possível dessa condição, para promover a hidratação do cimento (REED; LOKUGE; KARUNASENA, 2014). Compósitos cimentícios que curam em baixo teor de umidade tendem a fissurar antes de atingir a resistência mínima aos esforços de retração, devido à perda de água para o ar durante a sua secagem. Esta retração plástica pode ocorrer em qualquer condição climática que provoque elevada taxa de evaporação da umidade superficial, pois o cimento ao perder água sofre contração. No lugar da água evaporada, dentro da estrutura de concreto, formam-se espaços vazios ou poros, os quais fragilizam a peça (ARRUDA FILHO et al., 2012; SOUZA; OYAKAWA; BATISTA, 2016; TEIXEIRA et al., 2015; WU; KHAYAT; SHI, 2017).

O efeito da variação de volume nas estruturas de concreto não seria prejudicial se houvesse liberdade de sua movimentação. Para minimizarem-se os efeitos da retração por secagem, deve ser realizada cura úmida no concreto, por pelo menos sete dias, de forma que a umidade existente ao seu redor impeça a perda de água do interior deste (SOUZA; OYAKAWA; BATISTA, 2016). Estruturas submetidas à cura por molhagem possuem maior resistência (TEIXEIRA et al., 2015).

A quantidade de partículas de cimento hidratadas na matriz e a resistência à tração aumentam conforme aumenta o tempo de cura. A taxa de ganho de resistência é rápida durante a fase inicial de cura, de até 7 dias (KUMAR; GUPTA, 2016; WU et al., 2017). O melhor comportamento da matriz é observado após 28 dias de cura em ambiente úmido (ARRUDA FILHO et al., 2012; HENGGEN et al., 2017; REED; LOKUGE; KARUNASENA, 2014). Com o aumento do tempo de cura de 1 a 28 dias, os teores de cimento não hidratado, C_3S e / ou C_2S e CH tendem diminuir gradualmente.

A idade de cura pode influenciar diretamente as propriedades dos materiais a base de cimento, devido à sua importância na ligação entre os componentes do cimento e destes com qualquer tipo de reforço, como em fibrocimentos (WU; KHAYAT; SHI, 2017). Além disso, os resultados das propriedades físico-mecânicas dos compósitos experimentais (em laboratório) apresentam-se inferiores ao teórico, ou industrial. Isso se deve, em grande parte, à dificuldade de mistura uniforme de grandes volumes de fibras em matriz de cimento e pela necessidade de alto valor de relação água-cimento. Estes problemas podem ser superados na

produção comercial usando alta relação água-cimento na pasta cimentícia seguida de desidratação e compactação (CAMPBELL; COUTTS, 1980).

Para explicar o processo de cura do cimento Portland há duas teorias. A primeira delas é a teoria de Le Châtelier (1882) e a segunda, a teoria de Michaëlis (1893) (NEVILLE, 2015; TESSARO et al., 2015).

2.4.1 Teoria de Le Châtelier

Le Châtelier foi o primeiro a observar que os produtos de hidratação do cimento são, em termos químicos, os mesmos produtos da hidratação de componentes isolados sob as mesmas condições. Sua teoria estabelece que o endurecimento do cimento é explicado pelo engavetamento de cristais que se formam pelo processo de cristalização, de modo que os compostos hidratados precipitam a partir de uma solução supersaturada e se tornam menos solúveis que os anidros. O produto precipitado tem a forma de cristais alongados entrelaçados, com elevadas propriedades adesivas e coesivas (NEVILLE, 2015; NORTON, 1973).

Uma vez que silicatos de cálcio não se hidratam no estado sólido, o cimento Portland, quando misturado a uma grande quantidade de água, produz em poucas horas uma solução supersaturada de Ca(OH)_2 , contendo concentrações de silicato de cálcio hidratados que rapidamente precipitam, em conformidade com a hipótese de Le Châtelier. A precipitação do silicato de cálcio hidratado e do Ca(OH)_2 continua após o período de dormência (NEVILLE, 2015).

2.4.2 Teoria de Michaëlis

A teoria coloidal de Michaëlis, por sua vez, enuncia que a hidratação do cimento dá origem a uma solução supersaturada na qual se formam agulhas e palhetas hexagonais. Nesse processo ocorre a formação de um silicato monocálcico hidratado, de baixa solubilidade, que dá origem a um gel coloidal na massa geleificada, que aprisiona os cristais. Esse gel continua a absorver água, fazendo a massa endurecer e impermeabilizar-se. Assim, o endurecimento após precipitação pode ser devido à retirada de água do material hidratado (NEVILLE, 2015; NORTON, 1973).

Michaëlis também estabelece que o aluminato cristalino, o sulfoaluminato e o hidróxido de cálcio fornecem a resistência inicial. Em seguida, a água saturada com hidróxido de cálcio interage com os silicatos, formando um silicato de cálcio hidratado praticamente

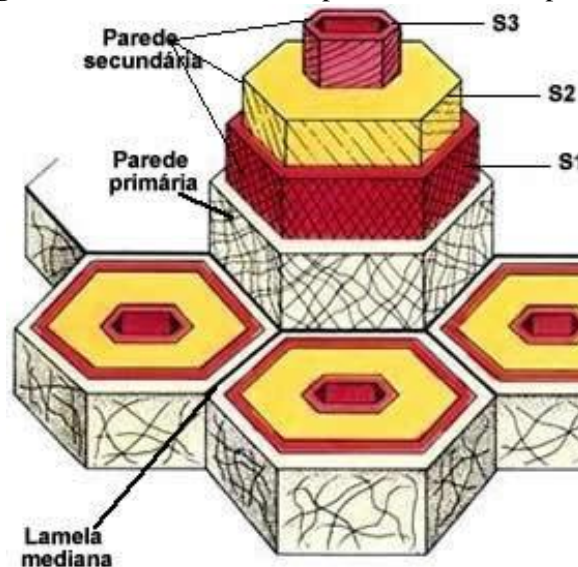
insolúvel, o qual forma uma massa gelatinosa. Essa massa endurece gradualmente devido à perda de água, tanto por secagem externa quanto por hidratação do núcleo anidro dos grãos de cimento, sendo obtida, por fim, a coesão (NEVILLE, 2015).

2.5 Fibras vegetais: composição, estrutura e aplicações

No Brasil, inúmeras fibras naturais apresentam potencial para uso como elemento de reforço em compósitos, tais como as fibras de madeira, sisal, linho, bagaço de cana, coco, bambu, palha de arroz, algodão, eucalipto, entre outras (BILBA; ARSENE; OUENSANGA, 2003; JOHN; THOMAS, 2008; MENDES et al., 2015; MOHANTY et al., 2005; SAVASTANO JÚNIOR et al., 2000; SAVASTANO JÚNIOR et al., 2003; TONOLI et al., 2007; TONOLI et al., 2013).

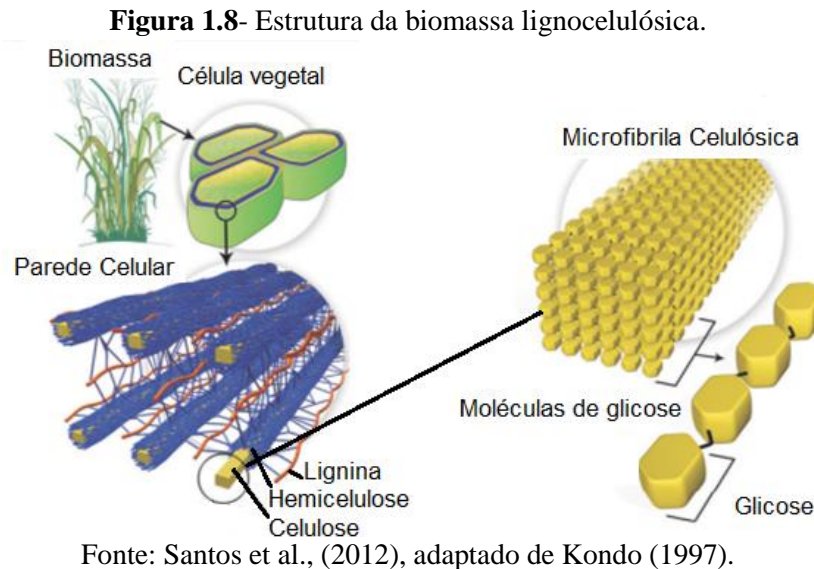
O emprego dessas fibras como reforço em compósitos pode ser feito isoladamente ou em compósitos híbridos, substituindo parcialmente as fibras sintéticas (DIAS et al., 2010). As fibras vegetais possuem várias camadas concêntricas em sua parede celular. A primeira é uma camada primária e a segunda é uma camada secundária (com diferentes composições e orientações de microfibras de celulose). Além disso, possuem uma cavidade central chamada de lúmen ou lacuna. Cada célula está ligada entre si por uma substância intercelular não-celulósica (RAVEN; EVERT; EICHCHORN, 2001). Sua estrutura é representada pela Figura 1.7.

Figura 1.7- Camadas de uma parede celular completa.



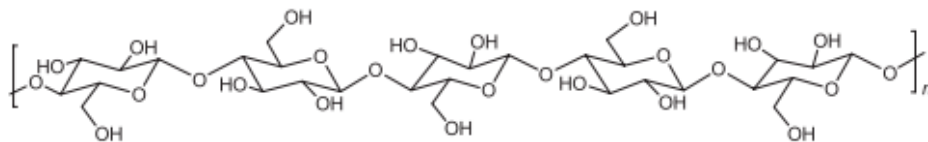
Fonte: Raven, Evert e Eichchorn (2001).

A composição química da biomassa lignocelulósica, geralmente contém 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de outros componentes e extrativos (SANTOS et al., 2012). O modelo cilíndrico de uma fibra natural é apresentado na Figura 1.8.



A celulose é um dos biopolímeros mais abundantes do mundo (ROSELLI et al., 2014). Sua estrutura é representada pela Figura 1.9.

Figura 1.9 – Representação esquemática da molécula de celulose.

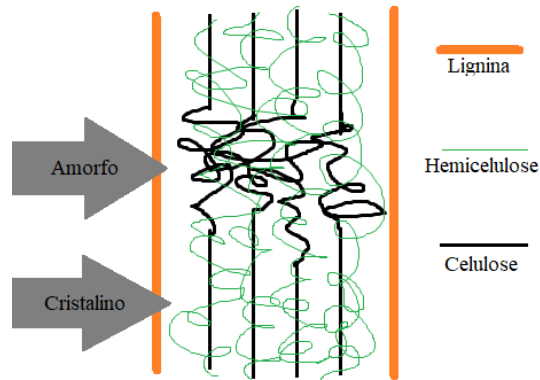


Fonte: Santos et al. (2012).

A estrutura da celulose pode ser subdividida em três níveis organizacionais. O primeiro é definido pela sequência de produtos β -D-glicopiranosídicos (FENGEL; WEGENER, 1989) unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. O segundo nível descreve a conformação molecular (organização espacial das unidades repetitivas) e é caracterizado pelas distâncias das ligações e seus respectivos ângulos, além das ligações de hidrogênio intramoleculares. O terceiro nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina. Estes agregados conferem elevada resistência a tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em outros solventes como álcool e acetona (DING; HIMMEL, 2006; OGEDA et al., 2010).

Nos locais onde as moléculas se encontram muito próximas, em longos segmentos, são desenvolvidas as regiões cristalinas (BENTUR; AKERS, 1989; SMOOK, 1994). As zonas amorfas, por sua vez, podem absorver água devido aos espaços vazios presentes na estrutura da celulose. Portanto, a estrutura semicristalina da celulose influencia a sua reatividade ao controlar o acesso de substâncias químicas aos grupos funcionais e às ligações químicas nas regiões cristalinas (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009; SOUZA et al., 2017). As regiões amorfas e cristalinas presentes na celulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010), são apresentadas na Figura 1.10.

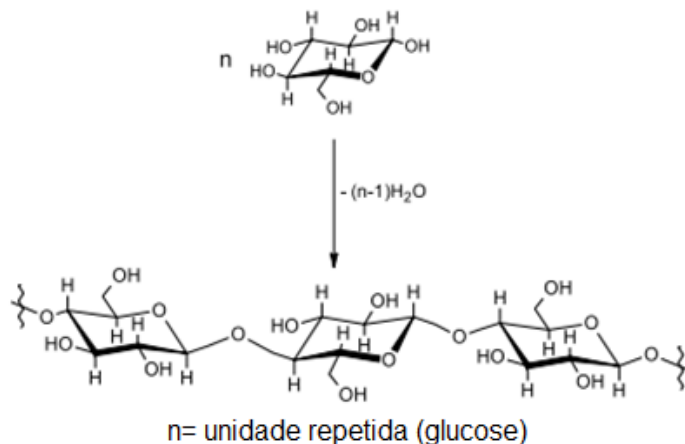
Figura 1.10- Esquematização da estrutura da fibra vegetal, com regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: Do autor (2018), adaptado de Kondo (1997).

As moléculas de celulose ao se alinharem paralelamente para formar uma fibra, eliminam moléculas de água, tornando a microfibrila longa e resistente (SANTOS et al., 2012). Na Figura 1.11, apresenta-se a estrutura da celulose e a sua formação via eliminação de água (SJÖSTRÖM, 1993).

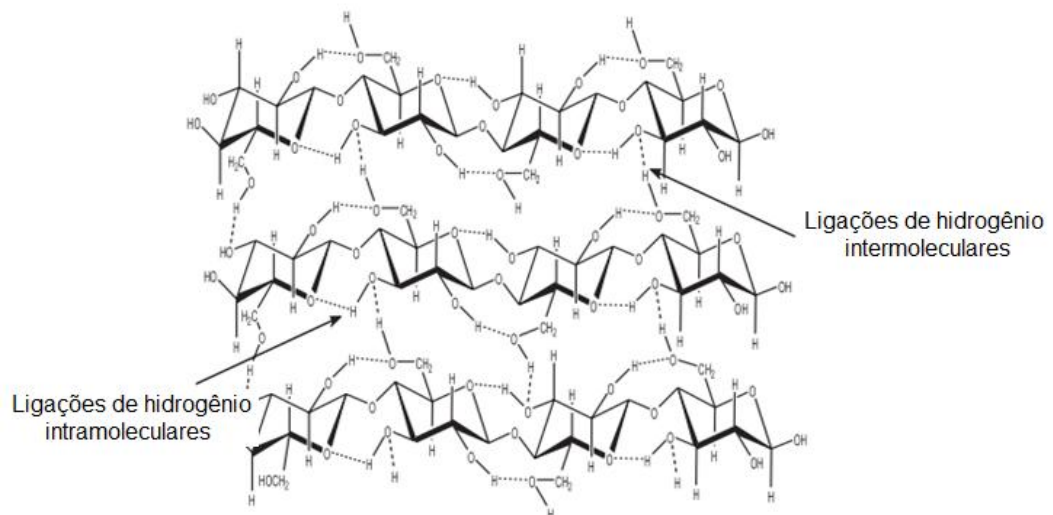
Figura 1.11- Formação da cadeia de celulose.



Fonte: Sjöström (1993).

As ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas (ZHANG, 2008), conforme Figura 1.12. O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal (DONINI et al., 2010). As ligações de hidrogênio intramoleculares entre as hidroxilas conferem resistência à celulose. São fortes e mantêm a rede mais fixa, linear, plana e com características hidrofóbicas. Já as interações intermoleculares entre hidroxilas são responsáveis pela formação da fibra vegetal (NISHIYAMA; LANGAN; CHANZY, 2002; NISHIYAMA et al., 2003; OGEDA et al., 2010; SJÖSTRÖM, 1993; WYMAN et al., 2005).

Figura 1.12 - Representação das ligações de hidrogênio supramolecular da celulose.



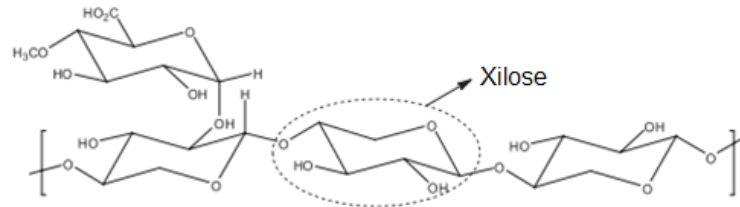
Fonte: Santos et al. (2012).

A formação de ligações de hidrogênio é o principal fator que influencia as propriedades físicas da celulose, tais como solubilidade, reatividade e cristalinidade (KONDO, 1997). Em todos os esquemas propostos de empacotamento cristalino, as cadeias são empilhadas emparelhando as faces hidrofóbicas, as quais contribuem para a insolubilidade da celulose em condições normais. Parte da cadeia de celulose é completamente hidrofóbica, enquanto há partes hidrofílicas e capazes de fazer ligações de hidrogênio (OGEDA et al., 2010; WYMAN et al., 2005).

Em contraste à celulose, a qual é composta apenas de glicose, as hemiceluloses são polímeros compostos de cinco diferentes açúcares (glicose, manose, galactose, xilose e arabinose). Sua estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, conferindo estabilidade e flexibilidade ao agregado. Dependendo do tipo da planta, estes açúcares formam várias estruturas poliméricas que podem se associar com a porção de celulose ou com a lignina. Comparadas com a celulose, as hemiceluloses apresentam maior

susceptibilidade à hidrólise ácida (RAMOS, 2003; SANTOS et al., 2012; SMOOK,1994). Dentre as hemiceluloses existentes, uma das estruturas é representada pela Figura 1.13.

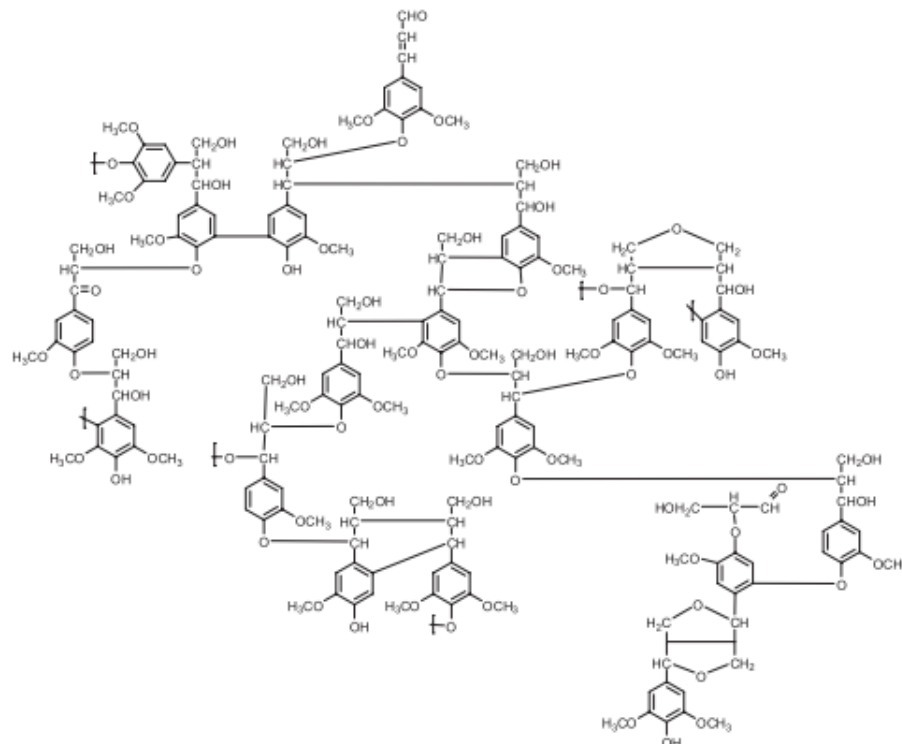
Figura 1.13 – Representação esquemática de um tipo de hemicelulose.



Fonte: Santos et al. (2012).

As fibras contêm uma região amorfa chamada de lignina, com estrutura não homogênea tridimensional complexa, a qual consiste em três diferentes unidades de fenilpropanos: 4-(3-Hidroxiprop-1-enil)fenol, 4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol e 4-(3-hidroxiprop-1-enil)-2,6-dimetoxifenol. A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas. Seu principal papel é manter as fibras de celulose unidas (LU et al., 2002; SANTOS et al., 2012; SMOOK,1994) - Figura 1.14.

Figura 1.14 – Representação esquemática da lignina de eucalipto.



Fonte: Santos et al. (2012).

Em complemento à holocelulose (celulose e hemicelulose) e à lignina, existem várias substâncias que também podem estar presentes nas fibras naturais, como resinas ácidas, ácidos graxos e álcoois. Muitas destas substâncias são solúveis em água ou solventes orgânicos neutros, e são denominados coletivamente de extrativos (SMOOK,1994).

Para o emprego das fibras vegetais na produção de alguns itens, como papéis, estas podem ser submetidas a procedimentos como a polpação Kraft, processo muito utilizado para produzir polpas celulósicas a partir da madeira de eucalipto, por exemplo (SANTOS et al., 2016).

2.6 Métodos de obtenção de polpa de celulose

A composição química da madeira é de grande importância na cura e endurecimento do cimento. As fibras vegetais apresentam interferência na hidratação e na cura da matriz cimentícia, podendo retardá-las por apresentar componentes orgânicos, como os açúcares e a lignina. Por isso, durante a inserção das fibras na matriz de cimento, alguns cuidados devem ser tomados para que estas não atrapalhem sua cura (AZWA et al., 2013).

Os extrativos presentes na madeira são os principais responsáveis pela inibição da solidificação do cimento, uma vez que retardam a pega e o endurecimento do cimento (SIMATUPANG et al., 1978). Assim sendo, a utilização de polpa Kraft, em que estes compostos são em sua maioria removidos, pode ser uma boa alternativa para produção de fibrocimentos. As fibras por este processo possuem propriedades mecânicas comparáveis às fibras inorgânicas devido à sua resistência (CHEN et al., 2011; DENCHEV; DENCHEVA, 2008; JESUS et al., 2015; MOON et al., 2011; QUIÉVY et al., 2010; SIRÓ, 2010).

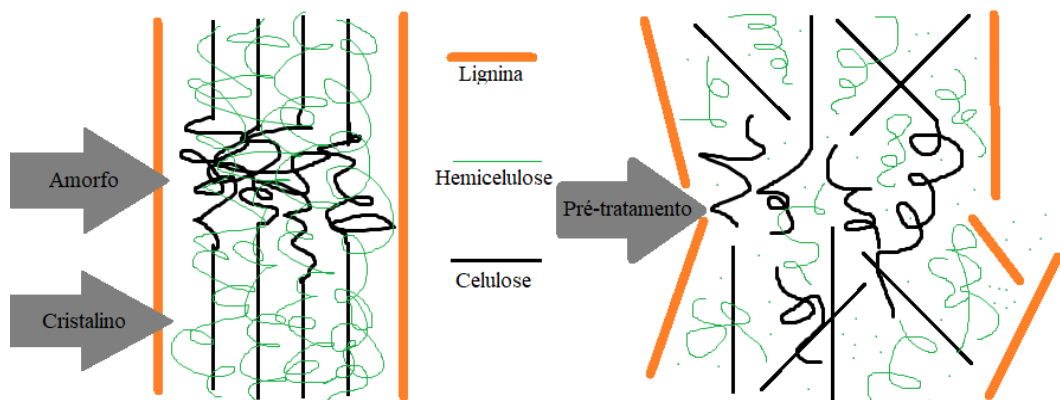
A produção de polpa a partir de fibras vegetais pode ser mecânica (física) ou química (seja por cozimento ou digestão), embora existam alguns processos biológicos e mistos (combinados). Os processos químicos são os que geram as polpas com maior percentual de celulose, sendo os mais utilizados no país (BORREGA et al., 2017; FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO, 2008).

Os processos de polpação químicos transformam aproximadamente metade da madeira em resíduo (grande parte na forma de licor negro), além de demandar grandes quantidades de água, gerando impactos ambientais significativos. Dentre os processos químicos de produção de celulose, podem-se destacar o sulfato Kraft (alcalino) e o sulfito (ácido).

O processo com sulfito vem se apresentando em desuso devido à dificuldade e onerosidade de tratamento e reaproveitamento de seus resíduos. Portanto, a grande maioria das indústrias do país utiliza o processo Kraft (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO, 2008).

A utilização de polpa Kraft, pode ser uma boa alternativa para produção de fibrocimentos por remover grande parte dos compostos que prejudicam a solidificação da matriz cimentícia durante a cura. Nesse processo, ocorre separação das fibras celulósicas por meio da deslignificação parcial ou total da matéria-prima vegetal. São empregados para isso o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S), que agem principalmente sobre a lignina e a hemicelulose, menos resistentes à alcalinidade que a celulose, obtendo fibras celulósicas individualizadas (CARVALHO; SILVA; COLODETTE, 2014; KLOCK; ANDRADE; HERNANDES, 2013), conforme Figura 1.15.

Figura 1.15- Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina após pré-tratamento.



Fonte: Do autor (2018), adaptado de Kondo (1997).

Contudo, neste processo, as hemiceluloses permanecem na polpa em concentrações próximas a 16,6% (ROSELLI et al., 2014; SAUKKONEN et al., 2014). Além disso, a celulose produzida por esse processo contém quantidades negligenciáveis de lignina (BARBOSA et al., 2016).

Nas regiões cristalinas o solvente encontra dificuldade de penetração. Em contraste, um solvente acessa facilmente a regiões amorfas, as quais são mais susceptíveis a reações de degradação (SMOOK, 1994). Uma vez que a celulose é mais resistente ao ataque alcalino que os demais componentes das fibras vegetais, é esperado que esta sofra menor ataque alcalino do cimento (BENTUR; AKERS, 1989).

Embora a polpa sulfito seja mais clara em cor que a polpa sulfato (Kraft), o processo Kraft pode reduzir custos e fornecer um produto mais resistente. Além disso, o uso de polpas

Kraft para reforço em matrizes cimentícias pode apresentar vantagens para produção de fibrocimento, uma vez que o processo é simples, rápido e versátil quanto às matérias-primas empregadas (coníferas, folhosas, resíduos agrícolas, entre outros). Somado a isso, a celulose obtida pelo processo Kraft possui excelente característica em termos mecânicos e baixos teores de extrativos e de lignina, os quais tendem a retardar a hidratação e a cura da matriz de cimento, como também interferem negativamente nas ligações entre agentes de modificação superficial e a celulose (BELGACEM; GANDINI, 2005, 2008; KLOCK; ANDRADE; HERNANDES, 2013).

2.7 Fibra de eucalipto obtida por polpação Kraft

O processo de polpação Kraft consiste na derrubada das árvores, que são descascadas, picadas e selecionadas. O material obtido é submetido ao processo de digestão com hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S) ou sulfato de magnésio (MgSO₄) a temperaturas que variam entre 110-120°C e pressão de 8-10 kgf/cm², sendo formado, da reação do licor branco com lignina e outros componentes, o licor negro. Posteriormente, o material obtido é separado por um processo de lavagem do licor negro. O licor pode ter parte de seus reagentes de digestão recuperados ou reutilizados para fins energéticos, por apresentar alto poder calorífico, tendo em vista que o material orgânico representa aproximadamente metade da massa de madeira inicial (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO, 2008; KLOCK; ANDRADE; HERNANDES, 2013).

Posteriormente, o material lignocelulósico é deslignificado (ou pré-branqueado) com licor branco fraco e oxigênio (pressurizado e submetido à temperatura de 100°C devido a sua baixa solubilidade na mistura). Na última etapa, é branqueado com compostos como ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ácido peracético (C₂H₄O₃) ou com produtos à base de cloro, como dióxido de cloro (ClO₂) ou cloro gasoso (Cl₂) (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO, 2008; KLOCK; ANDRADE; HERNANDES, 2013).

Atualmente, o Brasil possui área de árvores plantadas (eucalipto, pinus, acácia, araucária, paricá e teca, entre outras) que supera a 7,7 milhões de hectares. Desse total, 34% é destinado para a produção de celulose e papel. O gênero *Eucalyptus* é o principal grupo de espécies usados comercialmente no Brasil para a produção de madeira, sendo que, em 2016, a área ocupada por plantios de eucalipto no país totalizou aproximadamente 5,7 milhões de hectares (ABRAF, 2016; IBÁ, 2017). É, portanto, um grupo de espécies de grande importância para o setor florestal brasileiro, sendo sua madeira usada para diversos fins, como

produção de bioenergia, celulose e papel, madeira sólida, móveis, dentre outros (HSING; PAULA; PAULA, 2016).

No Brasil, a quase toda produção de papel se dá a partir da celulose de fibras curtas, obtida de madeiras de áreas de reflorestamento. Essas podem ser duras (eucaliptos) ou mais moles (pinus). A maior difusão do eucalipto se deve às suas vantagens competitivas, como boa aclimação às condições brasileiras (permitindo aproveitamento da planta em até 7 anos), além de conferir propriedades de maciez aos papéis da linha “Tissue” (linha sanitária) (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO, 2008).

Dentre as espécies de eucaliptos plantados no Brasil, destaca-se o *Eucalyptus Urograndis* que é um híbrido clonal entre outras duas espécies, o *Eucalyptus urophylla* (que cresce vigorosamente em diâmetro) e o *Eucalyptus grandis* (que cresce satisfatoriamente em altura). O *Eucalyptus Urograndis* se desenvolve rapidamente, principalmente na faixa etária de 2,5 a 3,5 anos, apresentando baixo índice de mortalidade (10-20%) e plantações relativamente homogêneas, além de fácil adaptabilidade em diversos ambientes (RODRIGUES et al., 2013).

O eucalipto pode ser submetido à polpação Kraft por possuir em sua composição celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. As fibras resultantes do processo possuem celulose e hemicelulose que podem formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, tornando o produto interessante para processos de modificação superficial (CHEN et al., 2013). Além disso, a polpa de eucalipto obtida possui fibras resistentes (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO, 2008). No mais, o *Eucalyptus grandis* é o mais estável dimensionalmente quando submetido à umidade (OLIVEIRA et al., 2009; LOPES et al., 2011a,b). Essas características apresentadas fazem das espécies de eucalipto uma matéria prima atraente para a produção de polpas celulósicas.

2.8 Degradação do material lignocelulósico na matriz de cimento

Em geral, compósitos reforçados apenas com celulose apresentam bom desempenho mecânico antes de envelhecimento acelerado (FARRAPO et al., 2017). Após ciclos de envelhecimento acelerado, que simulam as condições de uso, pode-se observar degradação de fibras vegetais no cimento em meio alcalino, com diminuição da durabilidade, redução da dureza, da força máxima do compósito e das propriedades físicas e mecânicas (ALMEIDA et al., 2013; COUTTS, 2005; LOPES et al., 2011a,b; MOHR; NANKO; KUTIS, 2005; TONOLI et al., 2011; WANG; WU; LI, 2000).

Além disso, o compósito absorve água, o que resulta em mudanças de volume da matriz de cimento e das fibras. Como consequência, há perda de aderência entre fibra e matriz de cimento, resultando em desarticulação dos elementos de reforço e deterioração das propriedades mecânicas dos compósitos (FERREIRA et al., 2012). Há uma tendência de diminuição da absorção de água e porosidade aparente, bem como um aumento na densidade aparente após o envelhecimento do material (FARRAPO et al., 2017) devido à precipitação dos produtos da hidratação do cimento no compósito.

Os produtos gerados na fase de hidratação do cimento, como o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e os silicatos/aluminatos de cálcio hidratados podem causar uma degradação considerável nos constituintes da fibra devido à elevada alcalinidade da matriz, que enfraquece as fibras de celulose, induzindo a sua mineralização e diminuição da tenacidade do compósito em longo prazo (SILVA et al., 2015b; SOUZA et al., 2017; WEI; MEYER, 2015). Por consequência da redução da resistência a tração e tenacidade das fibras, ocorre a diminuição da durabilidade do material. Segundo Tolêdo Filho et al. (2000), este comportamento está associado com a diminuição da resistência à fratura do material vegetal de reforço e à combinação do enfraquecimento das fibras pelo ataque alcalino, mineralização da fibra e variação do volume devido à sua alta absorção de água.

Por último, outro processo que pode contribuir para a fragilização das fibras vegetais é a mineralização, resultante da migração e cristalização de produtos de hidratação, especialmente o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), para a cavidade central, paredes e vazios da fibra. Esse processo compromete o alongamento das fibras, contribuindo para a perda de qualidade das propriedades mecânicas, em especial a ductibilidade do compósito cimentício (TOLEDO FILHO et al., 1997). A formação de grandes cristais de portlandita pode induzir a decomposição das fibras vegetais, com a consequente perda de capacidade de reforço nas idades mais avançadas em virtude da elevada alcalinidade da água presente nos poros da matriz de cimento Portland (AGOPYAN; SAVASTANO JÚNIOR, 2003).

Um modo de aumentar a resistência das fibras vegetais ao ataque alcalino pode ser por meio de tratamentos químicos que reduzam a natureza higroscópica de compostos lignocelulósicos, por meio da introdução de grupos funcionais hidrofóbicos em sua estrutura química. Embora a interação entre fibra e matriz seja mecânica, acredita-se que a modificação das superfícies das fibras por meios químicos pode ser um método alternativo de potencializar a ligação entre as partículas da matriz e as fibras (COUTTS, 2005; HODGSON, 1985). Para desenvolver compósitos que apresentem boas propriedades físico-mecânicas é necessário melhorar a interface entre a matriz e o material lignocelulósico (LOPES et al., 2011a,b).

2.9 Modificação superficial da polpa Kraft

As hidroxilas da celulose podem ser modificadas para as fibras serem usadas como reforço em matriz de cimento (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009; SOUZA et al., 2017). O comportamento hidrofílico da polpa Kraft, em especial da celulose, é um fator limitante em aplicações específicas, como produção de fibrocimentos. Assim, é necessário reduzir a sua absorção de água e aumentar a sua adesão ao cimento (CUNHA; GANDINI, 2010; JIN et al., 2011; KLOCK; ANDRADE; HERNANDES, 2013; LI et al., 2007; LITTUNEN et al., 2011; SHIRGHO et al., 2011; TIAN et al., 1999).

A polpa Kraft possui fibras com celulose e hemicelulose, esta em porções residuais, as quais tendem a influenciar na acetilação dos grupos hidroxila da celulose, competindo em reações de substituição, bloqueando a celulose e reduzindo sua reatividade (ROSELLI et al., 2014). A celulose tem sua superfície facilmente modificada por processos químicos com troca de íons, uma vez que os grupos hidroxila ativos presentes no monômero de celulose tem a capacidade de reagir com grupos de ligantes orgânicos (NAVARRO et al., 2001).

As reações químicas mais importantes da celulose são as ligações glucosídicas (degradação da celulose), de adição e de substituição (GALLEGO; ARTEAGA; FRANCO, 2013). O processo de revestimento é uma das técnicas mais importantes para o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas e autolimpantes (KOCH; BARTHLOTT, 2009). O revestimento superficial da celulose com o impermeabilizante de tecidos, com cloreto de octanoíla ou com materiais à base de silício, como o silano, permite modificações em seu comportamento superficial variando de superhidrofílico a superhidrofóbico, podendo reduzir significativamente a rugosidade da superfície (CHU; LETCHER, 2014; HUANG et al., 2016; KEANE, 2014; MENDES et al., 2015; OKAZOE, 2015; OWENS et al., 2003; PHAM et al., 2014; RANI et al., 2018; SOUZA et al., 2017; WANG et al., 2015; XU et al., 2009).

2.9.1 Impermeabilizante de Tecidos Scotchgard®

A fibra de celulose é um recurso renovável e possui aplicações industriais quando se torna parcialmente hidrofóbica, como na produção de fibrocimentos (KLEMM et al., 2005; LI et al., 2007; MENDES et al., 2015). Impermeabilizantes como o protetor de tecidos em spray da marca Scotchgard® (3M Company) podem ser usados para esta finalidade.

O impermeabilizante Scotchgard® contém substâncias perfluoroalquílicas (PFASs), que são compostos surfactantes orgânicos fluorados, nos quais todas as ligações carbono-hidrogênio (C-H) são substituídas por ligações carbono-flúor (C-F). Dentre os PFASs está o ácido perfluorooctanossulfônico, um químico sintético de fórmula química $C_8HF_{17}O_3S$, que após a hidrólise forma perfluoro-1-octanossulfonato (PFOS), um ânion de fórmula química $C_8F_{17}O_3S^-$, e um cátion H^+ (AQUINO et al., 2018; ATSDR, 2009; CHEN et al., 2018; CHU; LETCHER, 2014; DUDLEY; AREVALO; KNAPPE, 2015; GODFREY, 2016; HUANG et al., 2016; KAMBALA; NAIDU, 2016; KEANE, 2014; MAITY, 2015; PHAM et al., 2014; RANI et al., 2018; SHA; XING; JIANG, 2015; SIGMA ALDRICH, (s. d.); SUNDSTRÖM et al., 2012; ZHAO et al., 2017), conforme Figura 1.16.

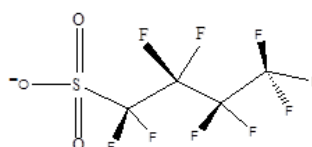
Figura 1.16- Estrutura do perfluoro-1-octanossulfonato (PFOS).



Fonte: Adaptado de Newsted et al. (2008).

O PFOS, composto sintético resistente à degradação, era componente do impermeabilizante Scotchgard® até 2002. Por ser extremamente estável, tóxico, persistente no ambiente e bioacumulativo (incluindo seres humanos), a empresa procurou meios de modificar e substituir tal produto (ATSDR, 2009; GODFREY, 2016; SUNDSTRÖM et al., 2012). Como substituto do PFOS, em 2003 a 3M lançou novos produtos Scotchgard® à base de perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS), um ânion de fórmula química $C_4F_9O_3S^-$, e um cátion H^+ (AQUINO et al., 2018; CHEN et al., 2018; CHU; LETCHER, 2014; DUDLEY; AREVALO; KNAPPE, 2015; FERNANDEZ et al., 2016; KAMBALA; NAIDU, 2016; OLIAEI et al., 2013; RANI et al., 2018; RENNER, 2009; RITTER, 2010; SHA; XING; JIANG, 2015; WANG et al., 2013; WANG et al., 2015), conforme Figura 1.17.

Figura 1.17- Estrutura do perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS).



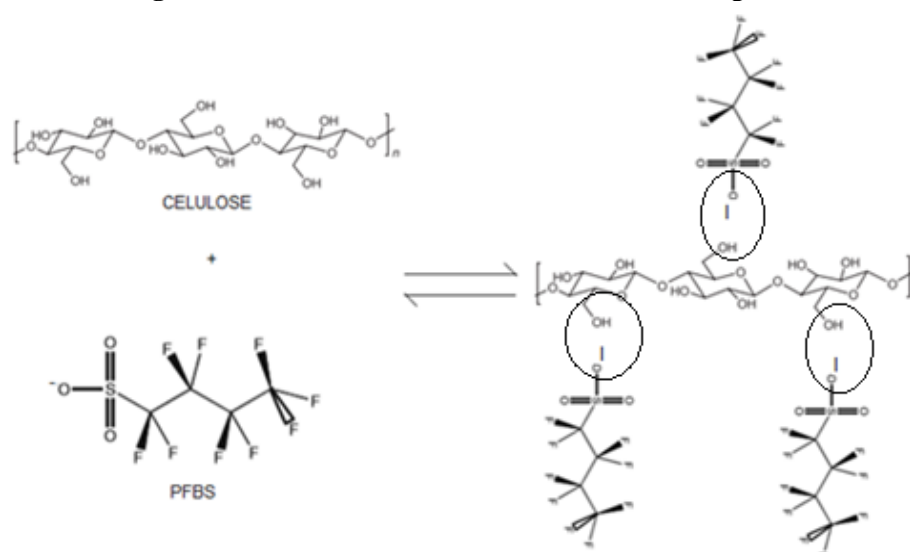
Fonte: Do autor (2008).

O PFBS não possui bioacumulação persistente significativa se comparada ao PFOS e pode ser excretada com o metabolismo de animais em curto espaço de tempo, além dos

produtos de degradação serem atóxicos e menos persistentes no ambiente. Estudos têm constatado que os produtos contendo PFBS têm boa capacidade de impermeabilização e descontaminação, mas eles não conseguem atingir o nível repelente de óleo dos produtos feitos a partir de PFOS (MEJÍA-URUETA; MESTRE-QUINTERO; VIVAS-REYES, 2011; NICNAS, 2005; SHA; XING; JIANG, 2015).

Quanto à utilização do surfactante PFBS para modificação de superfícies, a sua interação com celulose é do tipo íon-dipolo, e pode ser observada na Figura 1.18.

Figura 1.18- Revestimento da celulose com Scotchgard®.



Fonte: Do autor (2018), adaptado de Sigma Aldrich (s. d.) e Newsted et al. (2008).

2.9.2 Silano

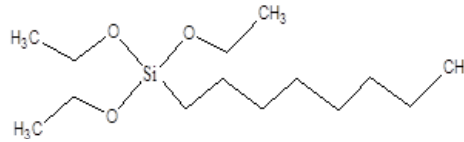
Dentre os produtos utilizados para revestimento e modificação química das fibras celulósicas se destacam também os silanos (ABDELMOULEH et al., 2004; BILBA; ARSENE, 2008; MENDES, 2014; MENDES et al., 2015; PEHANICH et al., 2004; TONOLI et al., 2009), assim como a modificação superficial da celulose para produção de fibrocimentos (MENDES et al., 2015).

Quanto à modificação de celulose, de acordo com Mendes et al. (2015) e Tonoli et al. (2013a), o máximo valor teórico de substituição para a molécula de celulose é 3,0, haja vista a quantidade de OH disponíveis por unidade de glicose, sendo encontrados pelos autores valores inferiores a este para recobrimento de polpa com 10, 25, e 50% de trietoxi (octil) silano e 18% de isocianato (média de 0,59 e 0,40, respectivamente).

Os silanos são populares em indústrias de proteção contra corrosão e promoção de adesão (GU et al., 2017). Dentre os silanos organicamente modificados contendo grupos

alquilas hidrofóbicos, tem-se o trietoxi (octil) silano (276,493 g/mol), de fórmula molecular $C_{14}H_{32}O_3Si$, apresentado na Figura 1.19.

Figura 1.19- Estrutura do trietoxi (octil) silano.

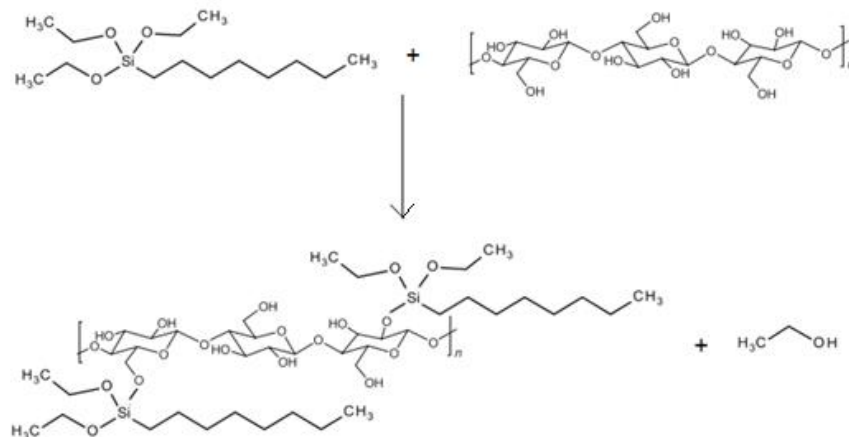


Fonte: Do autor (2018).

O trietoxi (octil) silano pode ser hidrolisado e pode revestir superficialmente a celulose para sua posterior inserção em matriz cimentícia (MENDES et al., 2015), por exemplo, uma vez que é hidrofóbico (PARLETT et al., 2016).

O tratamento de reforços de fibras celulósicas com silano se apresenta bastante promissor no campo do fibrocimento. Esses agentes de acoplamento possuem estrutura semelhante às orgânicas. Desta forma os silanos podem ser acoplados à celulose, por meio de reações de hidrólise, por exemplo, e depois podem se ligar a cadeias inorgânicas que possuam grupos hidroxila. Acredita-se que a reação de condensação ocorra entre os grupos hidroxila dos silanos e o componente celulósico das fibras vegetais (MENDES, 2014; MENDES et al., 2015). Geralmente, a ligação do silano não ocorre com todas as hidroxilas (OH) livres da celulose. A reação de condensação gera celulose modificada superficialmente. A ligação entre celulose e silano hidrolisado pode ser observada na Figura 1.20 (MENDES et al., 2015).

Figura 1.20- Ligação entre celulose e trietoxi (octil) silano.



Fonte: Adaptado de Mendes et al. (2015).

Os silanos possuem dupla função no fibrocimento. Os grupos hidrofóbicos, além de promoverem adesão entre celulose e matriz cimentícia, agem como “hidrofugante”,

impedindo o acesso de solução alcalina ao interior da fibra, evitando sua mineralização (LU et al., 2000; MENDES, 2014; MENDES et al., 2015; PEHANICH et al., 2004).

REFERÊNCIAS

3M. **Environmental and health assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts**. Available on USEPA Administrative Record, 2003.

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUARTE, A. P. SALAH, A. B.; GANDINI, A. Modification of cellulosic fibres with functionalized silanes: development of surface properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 1, p. 43-54, 2004.

ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. 2016. **Anuário Brasileiro da Silvicultura 2016 ano base 2016**. Disponível em: <<http://www.abaf.org.br/wp-content/uploads/2016/04/anuario-de-silvicultura-2016.pdf>>. Acesso: jun. 2018. 60p.

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: Freire, W. J; Beraldo, A. L. (Coordenadores) **Tecnologias e materiais alternativos de construção**, 331p, 2003.

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

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ALBUQUERQUE, I. L. T.; PEREIRA, K. R. O.; SANTOS, M. R. F.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação das propriedades magnéticas da ferrita MnZn modificada com agente silano, objetivando seu uso como biossensor. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 14361-14368, 2015.

ALI, M.; LI, X.; CHOUW, N. Experimental investigations on bond strength between coconut fibre and concrete. **Materials and Design**, v.44, p.596-605, 2013.

ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49-58, 2013.

AQUINO, E.; GALLARDO, R.; MUIR, R.; YALOVITSER, J. **Drinking water standards in new hampshire**. 2018. Disponível em:<https://rockefeller.dartmouth.edu/sites/rockefeller.drupalmultiproduct.dartmouth.edu/files/nhleg_water_regulations_aquino_gallardo_yalovitser_5apr2018final.pdf>. Acesso em: jul. 2018.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: a review of recent research. **Construction and Building Materials, Guildford**, v. 79, n. 1, p. 115-128, 2015.

ARRUDA FILHO, N. T.; DANTAS, C. P.; LEAL, A. F.; BARBOSA, N. P.; SILVA, C. G.; ALEXANDRE, M. V. Resistência mecânica de compósitos cimentícios leves utilizando resíduos industriais e fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 16, n. 8, p.894–902, 2012.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Draft Toxicological Profile for Perfluoroalkyls**. 2009. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>>. Acesso em: jul. 2018.

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**, v. 47, p. 424-442, 2013.

BARBOSA, B. M.; COLODETTE, J. L.; MUGUET, M. C. S.; GOMES, V. J.; OLIVEIRA, R. C. Effects of xylan in eucalyptus pulp production. **Cerne**, v. 22, n. 2, p. 207-214, 2016.

BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. **Composite interfaces**, v.12, n.2, p.41-75, 2005.

BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. **Surface modification of cellulose fibres**. In: Belgacem MN, Gandini A, editors. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. p. 385-400, 2008.

BENTUR, A.; AKERS, S.S.S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced autoclaved cement composites, **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete** v.11, n.2, p.111-5, 1989.

BILBA, K.; ARSENE, M. A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1488-1495, 2008.

BILBA, K.; ARSENE, M. A.; OUENSANGA, A. Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 1, p. 91-96, 2003.

BORG, R. P.; BALDACCHINO, O.; FERRARA, L. Early age performance and mechanical characteristics of recycled PET fibre reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 108, n. 29-47, p. 29-47, 2016.

BORREGA, M.; CONCHA-CARRASCO, S.; PRANOVICH, A.; SIXTA, H. Hot water treatment of hardwood kraft pulp produces high-purity cellulose and polymeric xylan. **Cellulose**, v. 24, n. 11, p. 5133-5145, 2017.

BRUMAUD, C; BESSAIES-BEY, H.; MOHLER, C.; BAUMANN, R.; SCHIMITZ, M.; RADLER, M.; ROUSSEL, N. Cellulose ethers and water retention. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 176-184, 2013.

CAMPBELL, M. D.; COUTTS, R. S. P. Wood fibre-reinforced cement composites. **Journal of Materials Science**, v. 15, n. 8, p. 1962-1970, 1980.

CARVALHO, D. M.; RODRIGUES, M. S.; COLODETTE, J. L. Efeito da qualidade da madeira no desempenho da polpação Kraft. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 3, p. 677-684, 2014.

CHEN, L.; TSUI, M. M. P.; SHI, Q.; HU, C.; WANG, Q.; ZHOU, B.; LAM, P. K. S.; LAM, J. C. W. Accumulation of perfluorobutane sulfonate (PFBS) and impairment of visual function in the eyes of marine medaka after a life-cycle exposure. **Aquatic Toxicology**, v. 201, p. 83-90, 2018.

CHEN, Q.; LIANG, S. H.; THOUAS, G. A. Elastomeric Biomaterials for Tissue Engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 3, p. 584-671, 2013.

CHEN, W.; YU, H. P.; LIU, Y. X.; CHEN, P.; ZHANG, M. X.; HAI, Y. F. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011.

CHEN, Y.; WAN, J.; DONG, X.; MA, Y. Fiber properties of eucalyptus kraft pulp with different carboxyl group contents. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2839-2846, 2013.

CHU, S.; LETCHER, R. J. Formação metabólica in vitro de perfluoroalquilsulfonamidas de surfactantes copolímeros de produtos protetores de tecidos scotchgard pré e pós-2002. **Ciência e tecnologia ambiental**, v. 48, n. 11, p. 6184-6191, 2014.

CONSELHO DE SAÚDE DO PARANÁ. **Relação dos países que baniram o uso do amianto**. Paraná, [s. d.]. Disponível em: <http://www.conselho.saude.pr.gov.br/arquivos/File/RELACAO_DOS_PAISES_QUE_BANIRAM_O_USO_DE_AMIANTO.pdf>. Acesso em: jul. 2018.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.

CUNHA, A. G.; GANDINI, A. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1. Cellulose. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 875-889, 2010.

DAI, D.; FAN, M. Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications. **Natural Fibre Composites**, p. 3-65, 2014.

DAS, S.; JAIN, T. J.; MAITRA, A. Inorganic–Organic Hybrid Nanoparticles from n-Octyl Triethoxy Silane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 252, n. 1, p. 82-88, 2002.

DENCHEV, Z. Z.; DENCHEVA, N. V. Transforming polymer blends into composites: a pathway towards nanostructured materials. **Polymer International**, v. 57, n. 1, p. 11-22, 2008.

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

DING, S. Y.; HIMMEL, M. E. The Maize Primary Cell Wall Microfibril: A New Model Derived from Direct Visualization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 597, 2006.

DONINI, I. A. N.; SALVI, D. T. B.; FUUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 165-178, 2010.

DRELICH, R.; GORZELANCZUK, T.; PAKULA, M.; SCHABOWICZ, K. Automated control of cellulose fibre cement boards with a non-contact ultrasound scanner. **Automation in Construction**, v. 57, p. 55-63, 2015.

DUDLEY, L.; AREVALO, E. C.; KNAPPE, D. R. U. **Removal of Perfluoroalkyl Substances by PAC Adsorption and Anion Exchange** [Project# 4344]. 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/309887015_Legacy_and_Emerging_Perfluoroalkyl_Substances_Are_Important_Drinking_Water_Contaminants_in_the_Cape_Fear_River_Watershed_of_North_Carolina>. Acesso em: jul. 2018.

FARRAPO, C. L.; FONSECA, C. S.; PEREIRA, T. G. T.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; MENDES, R. F. Cellulose Associated with Pet Bottle Waste in Cement Based Composites. **Materials Research**, v. 20, n. 5, p. 1380-1387, 2017.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO. **Papel e celulose**. São Paulo, [s. d.]. Disponível em: <[file:///C:/Users/salex/Downloads/p+l_papel_e_celulose%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/salex/Downloads/p+l_papel_e_celulose%20(1).pdf)>. Acesso em: 06 jun. 2018.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. **Walter de Gruyter**, v. 613, p. 1960-1982, 1989.

FERNANDEZ, N.; RODRIGUEZ-FREIRE, L.; KESWANI, M.; SIERRA-ALVAREZ, R. Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 2, n. 6, p. 975-983, 2016.

FERREIRA, A. M.; CARVALHO, A. J. F. TPS Nanocomposite reinforced with MFC by melting process. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 807-810, 2014.

FERREIRA, S. R.; LIMA, P. R. L.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Influência de Ciclos de Molhagem-Secagem em Fibras de Sisal Sobre a Aderência Com Matrizes de Cimento PORTLAND. **Revista Matéria**, v. 17, n. 2, p. 1024-1034, 2012.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. da; SILVA, F. C. da. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

GALLEGO, R.; ARTEAGA, J. F.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Chemical modification of methyl cellulose with HMDI to modulate the thickening properties in castor oil. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 495-507, 2013.

GODFREY, A. Novas Aplicações de Fotodegradação na Remediação de Poluição. **Revista de Estudos de Graduação em Trento (JUST)**, v. 4, n. 1, p. 27 a 33 de 2016.

GOMES, C. E. M.; SAVASTANO JR, H. Study of hygral behavior of non-asbestos fiber cement made by similar hatschek process. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 121-129, 2014.

GU, X. N.; GUO, H. M.; WANG, F.; LU, Y.; LIN, W. T.; LI, J.; ZHENG, Y. F.; FAN, Y. B. Degradation, hemolysis, and cytotoxicity of silane coatings on biodegradable magnesium alloy. **Materials Letters**, v. 193, p. 266-269, 2017.

GUNASEKARAN, K.; KUMAR, P. S.; LAKSHMIPATH, M. Mechanical and bond properties of coconut shell concrete. **Construction and Building Materials**, v.25, n. 1, p. 92-98, 2011.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479 – 3500, 2010.

HENGEN, M. F.; BRESSLER, L. R.; STÜLP, K.; MOREIRA, L. de S.; PENZ, M.; WEIS, A. Avaliação da resistencia a compressão axial do concreto produzido em obra e seu controle tecnológico. **Revista Infinity**, v. 2, n. 1, p. 80-94, 2017.

HODGSON, A. A. Alternatives to asbestos and asbestos products. **Anjalena Publications Ltd**, 1985.

HSING, T. Y.; PAULA, N. F.; PAULA, R. C. Características dendrométricas, químicas e densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 1, p. 273-283, 2016.

HUANG, P.; LIN, Y.; HSU, C.; CHU, L. **Fluorine-free water repellent, preparation thereof, and applications thereof**. U.S. Patent n. 9.234.311, 2016.

IBÁ – INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES. **Relatório de 2017**. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso: jun. 2018. 80p.

IBC - INSTITUTO BRASILEIRO DO CRISOTILA. **Utilização do amianto no Brasil**. Disponível em <<http://www.ibcbrasil.org.br/pesquisas>>. Acesso em: 28 jun. 2017.

IFUKU, S.; YANO, H. Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite. **International journal of biological macromolecules**, v. 74, p. 428-432, 2015.

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

JESUS, M. S.; SOUZA, T. B.; MORI, F. A.; GUIMARÃES, B. M. R. Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV. **O Papel**, v. 76, n. 8, p. 61-63, 2015.

JIN, H.; KETTUNEN, M.; LAIHO, A.; PYNNONEN, H.; PALTAKARI, J.; MARMUR, A.; IKKALA, O.; RAS, R. H. A. Superhydrophobic and superoleophobic nanocellulose aerogel membranes as bioinspired cargo carriers on water and oil. **Langmuir**, v. 27, n. 5, p. 1930-1934, 2011.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KAMBALA, V. S. R.; NAIDU, R. **Sorbentes de argila modificados por amina**. Patente dos EUA n. 9.284.201, 2016.

KARADE, S. R. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. **Construction and Building Materials**, v. 24, n.8, p. 1323-1330, 2010.

KEANE, N. W. **Encapsulating protective suits with enhanced water repellency**. U.S. Patent Application n. 14/109,067, 2014.

KHORAMI, M.; GANJIAN, E.; SRIVASTAV, A. Feasibility Study on Production of Fiber Cement Board Using Waste Kraft Pulp in Corporation with Polypropylene and Acrylic Fibers. **Materials Today**, v. 2, n. 3, p. 376-380, 2016.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLOCK, U; ANDRADE, A. S.; HERNANDEZ, J. A. Polpa e papel. **FUPEF. Série Didática**, n. 4/98, 2013.

KOCH, K.; BARTHLOTT, W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 367, n. 1893, p. 1487-1509, 2009.

KONDO, T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 35, n. 4, p. 717-723, 1997.

KUDER, K. G.; SHAH, S.P. Processing of high-performance fiber-reinforced cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v.24, n. 2, p. 181-186, 2010.

KUMAR, A.; GUPTA, D. Behavior of cement-stabilized fiber-reinforced pond ash, rice husk ash–soil mixtures. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 44, n. 3, p. 466-474, 2016.

LATORRACA, J. V. de F.; IWAKIRI, S. Efeitos do tratamento das partículas de *Eucalyptus dunnii* (maiden), da variação da relação madeira-cimento e do uso de aditivos sobre as propriedades físicas e mecânicas de chapas de madeira-cimento. **Cerne**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 68-76, 2000.

LI, S.; XIE, H.; ZHANG, S.; WANG, X. Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose. **Chemical Communications**, n. 46, p. 4857-4859, 2007.

LIMA, P. R.; TOLEDO FILHO, R. D.; NAGAHAMA, K. J.; FAIRBAIRN, E. M. Caracterização mecânica de laminados cimentícios esbeltos reforçados com fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 6, p. 644-651, 2007.

LITTUNEN, K.; HIPPI, U.; JOHANSSON, L. S.; OSTERBERG, M.; TAMMELIN, T.; LAINE, J.; SEPPALA, J. Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers. **Carbohydr Polym**, v. 84, n. 3, p. 1039-1047, 2011.

LOPES, C. S. D.; NOLASCO, A. M.; TOMAZELLO FILHO, M.; DIAS, T. dos S.; PANSINI, A. Estudo da massa específica básica e da variação dimensional da madeira de três espécies de eucalipto para a indústria moveleira. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 2, p. 315-322, 2011a.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 16-322, 2011b.

LOPES, M. F.; SANTOS, L.; CHOUPINA, A. A extrusão em tecnologia alimentar: tipos, vantagens e equipamentos. **Sociedade de ciências agrárias de Portugal**, v. 38, n. 1, p. 3-10, 2014.

LU, J. Z.; WU, Q.; MCNABB JUNIOR, H. S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood and Fiber Science**, v. 32, n. 1, p. 88-104, 2000.

LU, Y.; YANG, B.; GREGG, D.; SADDLER, J. N.; MANSFIELD, S. D. Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 98, n. 1-9, p. 641-654, 2002.

MAITY, J. Coating of Fluorinated Polymer on the Surface of Cotton Fabrics-OFPM System. **International Journal of Applied Science and Mathematics**, v. 2, n. 4, p. 2394-2894, 2015.

MARQUES, V. M.; GOMES, L. P.; KERN, A. P. Avaliação ambiental do ciclo de vida de telhas de fibrocimento com fibras de amianto ou com fibras de polipropileno. **Ambiente Construído**, v. 16, n. 1, p. 187-201, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.; CARMONA FILHO, A. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. Pini, p. 161-166, 1994.

MEJÍA-URUETA, R.; MESTRE-QUINTERO, K.; VIVAS-REYES, R. DFT-GIAO calculation of properties of ¹⁹F NMR and stability study of environmentally relevant perfluoroalkylsulfonamides (PFASAmide). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 12, p. 2268-2274, 2011.

MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com poupas celulósicas modificadas com silanos**. 2014. 159 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; OLIVEIRA, J. E.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; GLENN, G.; TONOLI, G. H. D. Modification of eucalyptus pulp fiber using silane coupling agents with aliphatic side chains of different length. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 6, p. 1273-1280, 2015.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. **CRC Press**, 2005.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of thermomechanical pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 8, p. 1646-1649, 2005.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Review**. v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

NAVARRO, R.R.; TATSUMI, K.; SUMI, K.; MATSUMURA, M. Role of anions on heavy metal sorption of a cellulose modified with poly(glycidyl methacrylate) and polyethyleneimine. **Water Research**, v. 35, n. 11, p. 2724-2730, 2001.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto-5ª Edição**. Bookman Editora, 2015.

NEWSTED, J. L.; BEACH, S. A.; GALLAGHER, S. P.; GIESY, J. P. Acute and chronic effects of perfluorobutane sulfonate (PFBS) on the mallard and northern bobwhite quail. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 54, n. 3, p. 535-545, 2008.

NICNAS. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme. **Potassium perfluorobutane sulfonate. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme**. Department of Health and Ageing, Australian Government. 2005. Disponível em: <https://www.nicnas.gov.au/__data/assets/pdf_file/0004/4927/Potassium_Perfluorobutane_Sulfonate_PDF.pdf>. Acesso em: jul. 2018.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.

NISHIYAMA, Y.; SUJIYAMA, J.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.

NORTON, F. H. **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 1973.

OCHI, T.; OKUBO, S.; FUKUI, K. Development of recycled PET fiber and its applications as concrete-reinforcing fiber. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 6, p. 448-455, 2007.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OKAZOE, T. Development of the “PERFECT” direct fluorination method and its industrial applications. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 174, p. 120-131, 2015.

OLIAEI, F; KRIENS, D.; WEBER, R.; WATSON, A. PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 1977-1992, 2013.

OLIVEIRA, J. T. O.; GONÇALVES, F. G.; DELLA LUCIA, R. M.; SARTÓRIO, R. C. Estudo de algumas propriedades mecânicas da madeira de um híbrido clonal de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, v. 33, n. 3, p. 501-509, 2009.

OWENS, J.; MEIER, F. S.; BROMBACHER, S.; VOLMER, D. A. Increasing sensitivity and decreasing spot size using an inexpensive, removable hydrophobic coating for matrix-assisted laser desorption/ionisation plates. **Rapid communications in mass spectrometry**, v. 17, n. 21, p. 2439-2449, 2003.

PARLETT, C. M. A.; ISAACS, M. A.; BEAUMONT, S. K.; BINGHAM, L. M.; HONDOW, N. S.; WILSON, K.; LEE, A. F. Spatially orthogonal chemical functionalization of a hierarchical pore network for catalytic cascade reactions. **Nature materials**, v. 15, n. 2, p. 178, 2016.

PEHANICH, J. L.; BLANKENHORN, P. R.; SILSBEE, M. R. Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites. **Cement e Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 59-65, 2004.

PHAM, T. H.; KEANE, N. W.; KHOR, A.; LUCAS, D. M.; JAAFAR, M. I.; BAKI, K. A. M. **Fluid repellent elastomeric barrier**. U.S. Patent Application n. 14/107.420, 2014.

QIAN, X.; ZHOU, X.; MU, B.; LI, Z. Fiber alignment and property direction dependency of FRC extrudate. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 10, p. 1575-1581, 2003.

QUIÉVY, N.; JACQUET, N.; SCLAVONS, M.; DEROANNE, C.; PAQUOT, M.; DEVAUX, J. Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 3, p. 306-314, 2010.

RAMLI, M.; KWAN, W. H.; ABAS, N, F. Strength and durability of coconut-fiber-reinforced concrete in aggressive environments. **Construction and Building Materials**, v.38, p.554-566, 2013.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RANI K. V.; CHANDWANI, N.; KIKANI, P.; SEMA, S. K.; SARMA, A. K.; SARMA, B. Modificação da superfície hidrofóbica do tecido de seda usando HMDSO polimerizado por plasma. **Revisão de Superfície e Letras**, v. 25, n. 02, p. 1850060, 2018.

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

REED, M.; LOKUGE, W.; KARUNASENA, W. Fibre-reinforced geopolymer concrete with ambient curing for in situ applications. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 12, p. 1347-1354, 2014.

RENNER, R. The long and the short of perfluorinated replacements. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 12–13, 2006.

RITTER, S. K. Fluorochemicals go short. **Chemical & engineering news**, v. 88, n. 5, p. 12-17, 2010.

RODRIGUES, J.; SILVA, J.; NERIS, K.; RODRIGUES, F.; COSTA, F.; SARDINHA, E.; RODRIGUES, J.; CENTENO, A.; MARQUES, F. Desenvolvimento de Eucaliptus urograndis no município de Corumba –GO. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 17, n. 2, p. 9-27, 2013.

RODRÍGUEZ, N. J.; LIMÓN, M. Y.; MICELI, F. A.; GUSMAN, O. G.; ORTIZ, T. P. M.; RIVERA, L. L.; FEJOO, J. A. V. Assessment of coconut fibre insulation characteristics and its use to modulate temperatures in concrete slabs with the aid of a finite element methodology. **Energy and Buildings**, v.43, n. 6, p.1264-1272, 2011.

ROMANO, R. C. O.; SEABRA, M. A.; JOHN, V.M.; PILEGGI, R. G. Rheological characterization of cementitious suspensions mixed with lime or phyllites. **Ambiente Construído**, v. 14, n. 1, p. 75-84, 2014.

ROSELLI, A.; HUMMEL, A.; MONSHIZADEH, A.; MALONEY, T.; SIXTA, H. Ionic liquid extraction method for upgrading eucalyptus kraft pulp to high purity dissolving pulp. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3655-3666, 2014.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, R.; MELLO JÚNIOR, J. A.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G.; PEREIRA, F. A. Polpação Kraft e Kraft/aq da madeira pré-hidrolisada de híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *grandis*. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 4, p. 1281-1290, 2016.

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

SAUKKONEN, E.; LYYTIKÄINEN, K.; GEYDT, P.; BACKFOLK, K. Surface selective removal of xylan from refined never-dried birch kraft pulp. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3677-3690, 2014.

SAVASTANO JUNIOR, H.; WARDEN, P.; COUTTS, R. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 379-384, 2000.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. Potential of alternative fibre cements as building materials for developing areas. **Cement and Concrete composites**, v. 25, n. 6, p. 585-592, 2003.

SHA, M.; XING, P.; JIANG, B. Strategies for synthesizing non-bioaccumulable alternatives to PFOA and PFOS. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, n. 5, p. 491-498, 2015.

SHAO, Y.; MORAS, S.; ULKEM, N.; KUBES, G. Wood fibre-cement composites by extrusion. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 27, n. 3, p. 543-552, 2000.

SHIRGHOLAMI, M. A.; KHALIL-ABAD, M. S.; KHAJAVI, R.; YAZDANSHENAS, M. E. Fabrication of superhydrophobic polymethylsiloxane nanostructures on cotton textiles by a solution immersion process. **Journal of colloid and interface science**, v. 359, n. 2, p. 530-535, 2011.

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/562629?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: jul. 2018.

SILVA, D. W. **Propriedades físico-mecânicas de fibrocimento reforçado com fibras de eucalipto tratadas termicamente**. 2015. 66p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015a.

SILVA, D. W.; MENDES, R. F.; FREIRE, C. S.; VILELA, B. L.; TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, R. S.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Cementitious composites reinforced with kraf tpulp in gwaste. **Key Engineering Materials**, v. 668, p. 390-398, 2016.

SILVA, E. J.; MARQUES, M. L.; FORNARI JÚNIOR, C. Aplicação de fibra de coco em matrizes cimentícias. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1555-1561, 2012.

SILVA, F. A.; CHAWLA, N.; TOLEDO FILHO, R. D. Mechanical Behaviour of Natural Sisal Fibers. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 4, n. 1-8, p. 106-113, 2010.

SILVA, F. A.; CHAWLA, N.; TOLEDO FILHO, R. D. Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15-16, p. 3438-3443, 2008.

SILVA, J. da; MARQUES, M. L.; VELASCO, F. G.; FORNARI JR, C. C. M.; LUZARDO, F. H. M. Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 19, n. 10, p. 981-988, 2015b.

SIMATUPANG, M. H.; SCHWARZ, G. H.; BROKER, F. W. Small scale plants for the manufacture of mineral-bonded wood composites. **Searca**, p. 21, 1978.

SIQUEIRA, L. V. M. **Laboratório de Materiais de Construção: 1ª parte – Cimento**. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/departamentos/dec/labmcc/materiais/ensaios_tecnologicos_cimento_portland.pdf>. Acesso em: mai. 2008.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459- 494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and application. London: **Academic Press**, 1993. 293 p.

SMOOK, G. A. Handbook for pulp and paper technologists. Angus Wilde Publications Inc. **Second Printing**, 1994.

SOTO, Y. J. M. **Adequação de formulações para a produção de Placas de fibrocimento por extrusão**. 2010. 201 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SOUZA, H. O.; OYAKAWA, M.; BATISTA, A. M. Fatores que propiciam aparecimento de fissuras nas lajes maciças em edifícios de interesse social. **Revista Insiet**, v. 1, n. 1, p. 156-196, 2016.

SOUZA, J. D. G. T. de; MOTTA, L. A. de C.; PASQUINI, D.; VIEIRA, J. G.; PIRES, C. Surface chemical modification of sponge gourd fiber aiming at compatibility and application as reinforcement in cementitious matrix. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 269-283, 2017.

STANĚK, T.; SULOVSKEÝ, P. Cimento de baixa energia ativo de baixa densidade. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 203-210, 2015.

SUNDSTRÖM, M.; BOGDANSKA, J.; PHAM, H. V.; ATHANASIOS, V.; NOBEL, S.; McALEES, A.; ERIKSSON, J.; DePIERRE, W.; BERGMAN, A. Radiosynthesis of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorobutanesulfonate (PFBS), including solubility, partition and adhesion studies. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p. 865-871, 2012.

TAKASHIMA, H.; MIYAGAI, K.; HASHIDA, T.; LI, V. C. A design approach for the mechanical properties of polypropylene discontinuous fibre reinforced cementitious composites by extrusion molding. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 70, n. 7/8, p. 853-870, 2003.

TEIXEIRA, R. S. **Utilização de resíduos suco-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 2010. 131p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

TEIXEIRA, R. F.; ANDRADE, P. C. R.; BONIFÁCIO, E. D. Análise estatística da resistência a compressão do concreto. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 13, n. 1, p. 635-643, 2015.

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

TESSARO, A. B.; GONÇALVES, M. R. F.; GATTO, D. A.; POLLNOW, E. N.; CARREÑO, N. L. V.; DELUCIS, R. A. Compósitos cimentícios reforçados com fibras de eucalipto puras e tratadas com tetraetilortossilicato (TEOS 98%). **Ambiente Construído**, v. 15, n. 3, p. 47-55, 2015.

TIAN, C. M.; SHI, Z.H.; ZHANG, H.Y.; XU, Z, J.; SHI, J. R.; GUO, H. Z. Thermal degradation of cotton cellulose. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 55, n. 1, p. 93-98, 1999.

TOLEDO FILHO, R. D.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Comportamento em compressão de argamassas reforçadas com fibras naturais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v.1, n. 1, p.79-88, 1997.

TOLEDO FILHO, R. D.; GHAVAMI, K.; ENGLAND, G. L.; SCRIVENER, K. Development of vegetable fibre–mortar composites of improved durability. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 2, p. 185-196, 2003.

TOLÊDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement and Concrete**, v. 22, n. 2, p. 127-143, 2000.

TONOLI, G. H. D.; BLGACEM, M. N.; SIQUIRA, G.; BRAS, J.; SAVASTANO JR, H.; LAHR, F. A. R. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 68-75, 2013b.

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

TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M. A.; BILBA, K.; SAVSTANO JR, H. Performance and durability of cement based composites reinforced with refined sisal pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 25, n. 2, p. 149-156, 2007.

TONOLI, G. H. D.; MENDES, R. F.; SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; SAVASTANO JR, H. Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. **Holzforschung**, v. 67, n. 8, p. 853-861, 2013a.

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

TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JR, H. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193-201, 2010a.

TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR, H.; DELVASTO, S.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; LOPEZ DE MURPHY, M. M. Effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious roofing tiles reinforced with fique fiber. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 225-232, 2011.

TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO JR, H.; FUENTE, H.; NEGRO, C.; BLANCO, A.; LAHR, F. A. R. Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement based composites. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 2, p. 225-232, 2010b.

WANG, F.; LU, X.; LI, X.; SHIH, K. Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 9, p. 5672-5680, 2015.

WANG, P.; WANG, T.; GIESY, J. P.; LU, Y. Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China. **Chemosphere**, v. 91, n. 6, p. 751-757, 2013.

WANG, Y.; WU, H. C.; LI, V. C. Concrete Reinforcement with Recycled Fibers. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 12, n. 4, p. 314-319, 2000.

WEI, L.; MEYER, C. Degradation Mechanisms of Natural Fiber in the Matrix of Cement Composites. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 1-16, 2015.

WINKLER, J. High levels of dioxin-like PCBs found in organic-farmed eggs caused by coating materials of asbestos-cement fiber plates: a case study. **Environment International**, v. 80, n. 3, p. 72-78, 2015.

WU, Z.; KHAYAT, K. H.; SHI, C. Effect of nano-SiO₂ particles and curing time on development of fiber-matrix bond properties and microstructure of ultra-high strength concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 247-256, 2017.

WYMAN, C. E.; DECKER, S. R.; HIMMEL, M. E.; BRADY, J. W.; SKOPEC, C. E.; VIKARI, L. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility. **Dumitriu**, 2005.

XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806-819, 2010.

XU, Y.; YIN, H.; YUAN, S.; CHEN, Z. Film morphology and orientation of amino silicone adsorbed onto cellulose substrate. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 20, p. 8435-8442, 2009.

ZHANG, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 367-375, 2008.

ZHAO, Y. J.; ZHANG, Z. B.; LIU, Y.; WANG, J. H.; TENG, J. L.; WU, L. S.; ZHANG, Y. L. The Principle and the Application of Self-cleaning Anti-pollution Coating in Power System. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 269, n. 1, p. 012044, 2017.

ZHOU, X.; LI, Z. Light-weight wood–magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 382-389, 2012.

ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DE POLPAS DE CELULOSE MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE A PARTIR DE HIDRÓLISE DE SILANO E APLICAÇÃO DIRETA DE IMPERMEABILIZANTE DE TECIDOS

RESUMO

A modificação de superfícies vem sendo estudada, nos últimos anos, como uma estratégia para aquisição de materiais com características específicas, como a hidrofobicidade. A celulose possui baixo custo, baixa toxicidade e alta disponibilidade. Contudo, a fibra celulósica por ser hidrofílica, quando é introduzida em matriz cimentícia, pode resultar em sua degradação, instabilidade dimensional e mineralização. Uma metodologia interessante para otimização de sua utilização em matrizes cimentícias é a modificação superficial. Neste caso, é desejável um processo que proporcione redução da hidrofilicidade da fibra, para que seja promovida uma boa interação entre celulose e cimento, resultando em materiais duráveis. A celulose pode ser revestida superficialmente com agentes de acoplamento hidrofóbicos. Assim sendo, o presente estudo buscou desenvolver uma estratégia para a modificação superficial da polpa de celulose, obtida a partir do processo Kraft. As interações e reações químicas de cadeias de impermeabilizante de tecidos e silano hidrolisado, respectivamente, com as hidroxilas que compõe superficialmente a polpa celulose, foram avaliadas. A proposta experimental baseou-se na aplicação direta de spray de impermeabilizante de tecidos a base de perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS) e trietoxi (ocil) silano (OTES) via hidrólise, em concentrações de, respectivamente, 0 (controle), 5, 10, 15, 20 e 25% em relação à massa seca de polpa. Por meio de testes de microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), análise de ângulo de contato / energia de superfície e absorção de umidade foi possível observar que os tratamentos modificaram superficialmente a polpa celulósica. Os resultados microestruturais mais satisfatórios foram obtidos para a aplicação de 25% de agente de modificação (OTES e PFBS) sobre a celulose, visto que a eficiência da modificação superficial da polpa de celulose foi proporcional à quantidade de agente de modificação aplicado. Como exceção, o resultado mais satisfatório para a análise de absorção de umidade foi obtido por aplicação de PFBS a 5% sobre a polpa de celulose, o que indica uma possível interação do agente de modificação superficial de caráter iônico com a água após longos períodos de exposição a esta. Algumas análises foram realizadas somente com OTES e PFBS a 5% sobre a massa de polpa de celulose pois estas, se comparados ao grupo controle e demais concentrações dos tratamentos, proporcionaram melhores resultados físicos e mecânicos aos compósitos produzidos, antes e após envelhecimento acelerado.

Palavras-Chave: Modificação superficial. Polpa celulósica Kraft. Hidrofobicidade. Energia superficial.

ABSTRACT

Surface modification has been studied in recent years as a strategy for acquiring materials with specific characteristics, such as hydrophobicity. Cellulose has low cost, low toxicity and high availability. However, cellulosic fiber because it is hydrophilic, when introduced into a cementitious matrix, can result in its degradation, dimensional instability and mineralization. An interesting methodology to optimize its use in cementitious matrixes is surface modification. In this case, a process is desired that provides some hydrophobicity to the fiber, so that a good interaction between cellulose and cement is promoted, resulting in durable materials. The cellulose may be surface coated with hydrophobic coupling agents. Thus, the present study sought to develop a strategy for the surface modification of cellulose pulp, obtained from the Kraft process. The interactions and chemical reactions of fabric waterproofing chains and hydrolyzed silane, respectively, with the hydroxyls that superficially composes the cellulose pulp, were evaluated. The experimental proposal was based on the direct application of perfluorobutane-1-sulphonate (PFBS) and triethoxy (octyl) silane (OTES) base water repellent spray by hydrolysis in concentrations of 0 (control), 5, 10, 15, 20 and 25% in relation to the dry pulp mass. Through tests of elemental analysis, atomic force microscopy (MFA), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), scanning electron microscopy with EDS (SEM with EDS), contact angle / surface energy analysis and absorption of moisture content it was possible to observe that the treatments modified superficially the cellulosic pulp, being the most satisfactory results for the application of 25% of modifying agent (OTES and PFBS) on the cellulose. As an exception, the most satisfactory result for the moisture absorption analysis was obtained by applying 5% PFBS on the cellulose pulp, which indicates a possible interaction of the ionic surface modifying agent with water after long periods of exposure to it. Some analyzes were carried out only with OTES and 5% PFBS on the mass of cellulose pulp because, when compared to the control group and other concentrations of the treatments, they provided better results to composites submitted to physical and mechanical tests before and after accelerated aging .

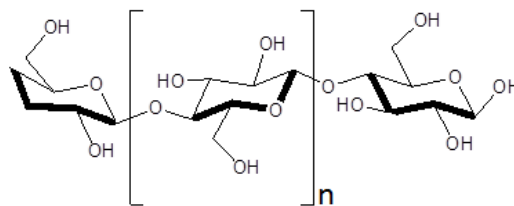
Keywords: Surface modification. Pulp cellulose Kraft. Hydrophobicity. Surface energy.

1 INTRODUÇÃO

As fibras vegetais possuem celulose em sua parede celular e são interessantes para utilização em materiais compósitos por serem materiais renováveis, de baixo custo, baixa densidade, alta disponibilidade e abundância (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017; BACARIN et al., 2017; CHEN et al., 2011; EYLEY; THIELEMANS, 2014; FERREIRA; CARVALHO, 2014; HOLLERTZ et al., 2017; KALIA et al. 2011; MOON et al., 2011; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; QIU; HU, 2013; SILVA FILHO et al., 2013; SIRÓ; PLACKETT, 2010; VUOTI et al., 2013). Contudo, algumas desvantagens precisam ser consideradas, como a hidrofilicidade, por exemplo.

Quando inseridas em cimento, por serem hidrofílicas, implicam instabilidade dimensional, degradação e mineralização devido à alcalinidade e precipitação dos produtos de hidratação do cimento. No entanto, a celulose pode ser funcionalizada superficialmente por meio de suas hidroxilas (AGRAWAL et al., 2014a, b, c; HERRERA; MATHEW; OKSMAN, 2017; ISOGAI et al., 2011; KLEMM et al., 2011; MA; RAMAKRISHNA, 2008; OGEDA et al., 2010; PENG et al. 2011; SEHAQUI et al., 2011; VISHTAL; RETULAINEN, 2014; WYMAN et al., 2005), conforme Figura 2.1.

Figura 2.1- Molécula de celulose.

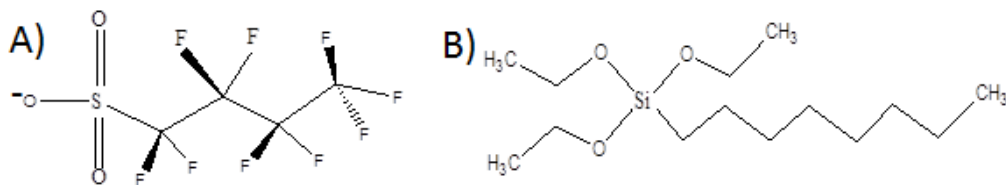


Fonte: Do autor (2018).

Ademais, a celulose pode imobilizar e incorporar superficialmente moléculas hidrofóbicas para aplicações na produção de tecidos em indústrias têxteis (BABEL; KURNIAWAN, 2003; DURÁN; LARSSON; WAGBERG, 2016; GALLEGRO; ARTEAGA; FRANCO, 2013; HAENSCH; HOEPPENER; SCHUBERT, 2010; HAGMAN et al., 2017; LI et al., 2007; MENDES et al., 2015; OLEJNIK et al., 2017; SILVA FILHO et al., 2013; SILVA FILHO; MELO; AIROLDI, 2006; SILVA FILHO et al., 2009; SILVA FILHO et al., 2011; YIN et al., 2011). O revestimento superficial pode ser feito com silanos (KLEMM et al., 2005; KUMAR, 2000; MOON et al., 2011; YIN et al., 2011) ou com impermeabilizante de tecidos, dentre outros produtos.

O impermeabilizante de tecidos Scotchgard® (3M) é repelente de água e de óleo em tecidos, sendo utilizado para impermeabilizar produtos têxteis, couros e carpetes. O Scotchgard® é composto por perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS), componente hidrofóbico capaz de interagir com a celulose. Silanos são hidrofóbicos e possuem aplicações para revestimento e modificação química da superfície da celulose, via hidrólise, para a produção de fibrocimentos (CHU; LETCHER, 2014; HUANG et al., 2016; KEANE, 2014; MENDES et al., 2015; NEWSTED et al., 2008; OKAZOE, 2015; OWENS et al., 2003; PHAM et al., 2014; RANI et al., 2018; WANG et al., 2015). Dentre os silanos, cita-se o trietoxi (octil) silano, ou OTES. O PFBS e OTES são representados pela Figura 2.2.

Figura 2.2- Estruturas do PFBS(a) e OTES(b).



Fonte: Newsted et al. (2008); Do autor (2018).

Tais compostos, ao revestir superficialmente a celulose, promovem uma maior adesão da mesma à matriz de cimento e agem como hidrofugante, reduzindo ou impedindo o acesso da solução alcalina produzida durante a hidratação da matriz de cimento para o lúmen da fibra vegetal, minimizando os eventos de mineralização, degradação e instabilidade dimensional (LU et al., 2000; MENDES et al., 2015; PEHANICH et al., 2004). Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi verificar a modificação superficial de polpa de celulose com silano e com impermeabilizante de tecidos em distintas concentrações sobre a massa seca de polpa de celulose Kraft.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste estudo foi realizado no complexo laboratorial da Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM), localizado na Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil em parceria com a Embrapa Instrumentação, localizado em São Carlos-SP, Brasil e com colaboração do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), localizado em Belo Horizonte-MG, Brasil.

2.1 Matéria-prima

Foram utilizadas folhas de polpa celulósica branqueadas de *Eucalyptus urograndis*, um híbrido clonal entre *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, da empresa Suzano Papel e Celulose, obtida pelo processo de polpação Kraft. O comprimento médio das fibras que compõem a folha da polpa desemaranhada e processada é de 0,703 mm e diâmetro médio é de 0,015 mm, obtidos por 20 repetições de medida pelo microscópio óptico marca Olympus BX41 com auxílio do programa WinCELL e câmera PixeLINK, do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras. Além disso, foram empregados dois agentes de modificação superficial, para a realização de dois tratamentos distintos sobre a polpa após processamento, sendo estes silano (trietoxi (octil) silano - OTES) da empresa Sigma Alderich e impermeabilizante de tecidos (perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS)), marca Scotchgard® da empresa 3M.

2.2 Modificação superficial da polpa de celulose obtida pelo processo Kraft

A polpa de celulose branqueada por processo Kraft foi processada, desemaranhada e posteriormente funcionalizada, a partir de dois tratamentos distintos. O Tratamento 1 foi feito por hidrólise do silano, conforme trabalho de Mendes (2014) e Mendes et al. (2015), para posterior provocação de interação com a celulose. O Tratamento 2 foi realizado por aplicação direta via spray de impermeabilizante de tecidos, marca Scotchgard®, sobre a massa seca de polpa.

Foram utilizadas as concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 % de produto em relação à massa seca de polpa (MENDES et al., 2015) para agente modificador. A polpa sem qualquer modificação (0%, ou controle) foi utilizada nas análises para fins de comparação, conforme esquematizado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Concentração de agentes de modificação superficial na celulose e nomenclatura adotada.

		Massa de agente de modificação/massa de celulose (%)
Tratamento	OTES_5	5
1 (OTES)	OTES_10	10
	OTES_15	15
	OTES_20	20
	OTES_25	25
	PFBS_5	5
Tratamento	PFBS_10	10
2 (PBFS)	PFBS_15	15
	PFBS_20	20
	PFBS_25	25
	CONTROLE	-

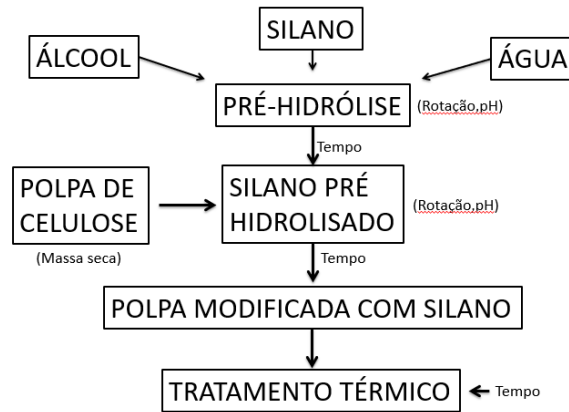
Fonte: Do autor (2018).

O silano, conforme as distintas concentrações ilustradas pela Tabela 2.1, foi submetido a uma pré-hidrólise por 2 horas, sob agitação (rotação de 2000 rpm) em mistura de 18 litros, contendo 9 litros de água destilada (H₂O) e 9 litros etanol (C₂H₆O) (50% água e 50% etanol), à temperatura ambiente. O pH da solução foi reduzido até o valor de 3,0 – 3,5 por análise de pHmetro, mediante a utilização de ácido acético (CH₃COOH).

Posteriormente, a polpa de celulose equivalente a aproximadamente 450 gramas, ou concentração de 2,5% de suspensão de celulose em relação à solução líquida, foi adicionada ao silano pré-hidrolisado, permanecendo em agitação de 4000 rpm por 4 horas, à temperatura ambiente.

No final da reação, a polpa foi filtrada para remoção de excesso de solução e imediatamente submetida a tratamento térmico a 100°C por 12 horas (MENDES, 2014; MENDES et al., 2015), a fim de promover o acoplamento químico dos reagentes químicos (ABDELMOULEH et al., 2002), conforme Figura 2.3.

Figura 2.3– Processo para modificação superficial da polpa de celulose com silano.



Fonte: Do autor (2018).

Para o recobrimento da celulose com impermeabilizante de tecidos, foi utilizado o produto para revestimento de tecidos Scotchgard®, pertencente à empresa 3M LTDA. O impermeabilizante de tecidos em spray foi aplicado diretamente sobre a massa seca da polpa de celulose, uma vez que este possui aplicação que promove distribuição homogênea do produto sobre a superfície a ser modificada, aumentando a eficiência do revestimento superficial da polpa celulósica.

Para isso, foi elaborado um sistema com bandeja forrada com plástico (para evitar perdas e contaminações dos outros tratamentos) e polpa que, ao ser colocado na balança, foi tarado. Posteriormente, foi aplicado o impermeabilizante de tecidos e verificada sua massa, de acordo com as concentrações estabelecidas anteriormente, ilustradas pela Tabela 2.1, e seguindo a relação entre massa de solução aplicada e massa seca de polpa (sendo esta última de 450 gramas). A polpa após modificação foi seca à temperatura ambiente e reservada.

Dentre as 450 gramas da polpa do grupo controle, assim como dos dois tratamentos, a distintas concentrações, foram destinadas 350 gramas para compor o processo de extrusão de fibrocimentos e 100 gramas para as posteriores análises microestruturais de caracterização da modificação química das fibras, a fim de verificar a associação dos agentes de modificação e a superfície da polpa celulósica.

2.3 Caracterização da modificação química das fibras

Para verificar a efetiva modificação da superfície das fibras da polpa de celulose, foram realizadas análises microestruturais. Nas polpas controle e modificadas, em todas as concentrações de agente de modificação, foram realizados os testes de absorção de umidade, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, ângulo de contato e energia de

superfície. Os agentes de modificação superficial foram submetidos apenas a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Visto que os melhores resultados físicos e mecânicos foram obtidos por compósitos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com 5% de agente de modificação superficial antes e após envelhecimento acelerado, foram realizadas nas polpas do grupo controle e modificadas com 5% de OTES e PFBS as análises microestruturais de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura com EDS.

Para análises de microscopia de força atômica e de absorção de umidade (em que é necessário definir a área e espessura de análise) foi pesado aproximadamente 1 grama da massa de polpa celulósica modificada e não modificada. A massa de cada uma foi misturada em água e agitada manualmente, sendo posteriormente despejada em cadinho de porosidade n° 0 e então succionada para formação de uma matriz de celulose, a qual foi compactada por 3 minutos em uma prensa hidráulica a uma pressão de 45 kgf/cm² para a formação da folha de papel, baseado em metodologia adotada por Mendes (2014). Sua espessura média foi de 2 milímetros, diâmetro de 41,8 milímetros e gramatura de 0,073 g/cm², aproximadamente. Posteriormente foram secas à temperatura ambiente. O Esquema é observado na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Processo de produção de folhas para análises microestruturais.



Fonte: Do autor (2018).

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A análise por MEV foi importante para avaliar morfologia, topografia e composição química da polpa celulósica submetida a tratamento superficial, assim como a amostra controle. Para a análise de MEV com EDS, foram utilizadas polpas secas, sendo uma (01)

relativa a amostra controle e duas (02) a amostras modificadas superficialmente, uma por 5% de silano e outra por 5% de impermeabilizante de tecidos. As mesmas foram fixadas em *stubs* e submetidas a metalização com liga ouro-paládio.

O equipamento utilizado foi um JEOL JSM-6360 LV, operando em 5, 10 e 15 kV, pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para realização do mapa químico obtido por EDS foi utilizado microscópio eletrônico de varredura FEG-Quanta 200 FEI, operando a 10 kV.

2.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para essa análise, foram utilizadas folhas de polpa secas, sendo uma (01) relativa a amostra controle e duas (02) a amostras modificadas superficialmente, uma por 5% de silano e outra por 5% impermeabilizante de tecidos. As superfícies da polpa modificada e não modificadas foram analisadas utilizando o microscópio de força atômica da marca Asylum Research, modelo MFP3D, no modo de operação *tapping*, no qual além da ponta de silício oscilar acima da superfície, ela entra em contato com a amostra a cada ciclo de oscilação, em temperatura ambiente no ar. A área analisada, para as amostras controle, polpa modificada com OTES e PFBS a 5% foram, respectivamente, 5, 20 e 10 μm^2 .

Foram investigados a morfologia, a rugosidade média (R_a) e a rugosidade média quadrática (RMS) (a qual representa o desvio padrão da distribuição das alturas nas superfícies das fibras analisadas). Essa análise permitirá traçar um paralelo direto entre as superfícies não modificadas e aquelas modificadas, por meio de diferentes produtos e processos.

2.3.3 Avaliação do Ângulo de Contato e Energia de Superfície

As medidas de ângulo de contato e energia de superfície foram realizadas depositando gotas calibradas com volume aproximado de 0,5 μl de líquidos com polaridades diferentes nas superfícies das polpas de celulose modificadas e não modificadas quimicamente em sua superfície, a fim de verificar a eficiência da modificação superficial. Foram utilizados, para as análises, emaranhados da polpa de celulose controle e as polpas modificadas, ambas secas.

Os líquidos utilizados foram o glicerol, água e diiodometano. O primeiro composto é polar, o segundo parcialmente polar e o terceiro apolar, de acordo com Kalin e Polajnar (2014). Estes foram aplicados sobre a polpa celulósica modificada superficialmente e a

amostra controle. O glicerol e o diiodometano podem fornecer informações no que diz respeito à energia de superfície, enquanto a água fornece dados acerca do ângulo de contato, hidrofobicidade, rugosidade e molhabilidade das superfícies analisadas. O aparelho para a medição do ângulo de contato foi um goniômetro da marca Krüss.

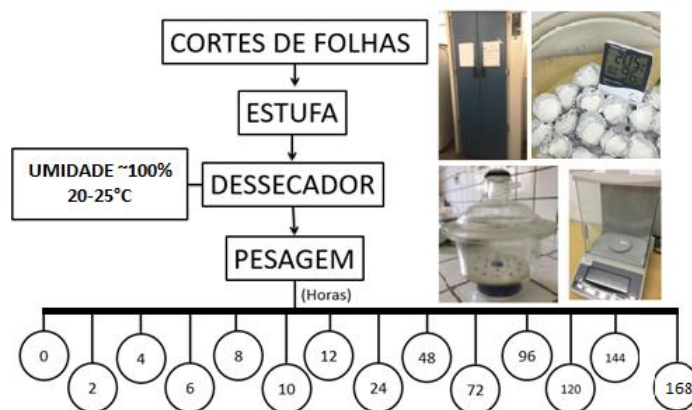
2.3.4 Determinação da Absorção de Umidade das Fibras

O ensaio de absorção de umidade foi realizado segundo adaptação das especificações da norma ASTM E-104-85 (1996), sendo que o tempo de análise foi reduzido em 24 horas devido à estabilização da massa de água absorvida pelas amostras, baseado em trabalho de Mendes (2014). Para cada um dos dois tratamentos, assim como para a amostra controle, foram realizadas três repetições. Cada folha possui diâmetro de 41,8 milímetros, espessura de 2 milímetros e gramatura de 0,073 g/cm², aproximadamente.

As polpas modificadas e não modificadas, em formato de folhas redondas, na quantidade de três amostras por tratamento e concentração, foram previamente secas em estufa com temperatura de 100°C por um período de 24 horas. Após esse procedimento, foi necessário acondicionar as folhas em um dessecador hermeticamente fechado com sílica, de forma a evitar contaminação das mesmas com umidade. Foram aferidas as massas da celulose (controle e submetidas aos tratamentos 1 e 2) a tempo inicial de 0 horas (ainda não submetidas à umidade).

Feito isso, foi necessário acondicionar as folhas de celulose em dessecador com água, hermeticamente fechado, a fim de fornecer ao sistema uma umidade de aproximadamente 95-97% em temperatura ambiente de aproximadamente 22°C. Foi verificada a massa resultante após certos intervalos de tempo, conforme Figura 2.5.

Figura 2.5- Processo de análise de absorção de umidade das fibras.



Fonte: Do autor (2018).

Tal procedimento visa determinar a umidade absorvida pelas amostras de polpa de celulose com e sem modificação superficial ao longo do tempo por pesagem sucessiva em balança de precisão de 0,0001 g. A quantidade de umidade absorvida (UA) foi calculada conforme Equação 2.1.

$$UA(\%) = \frac{(Mu - M0)}{M0} \times 100 \quad (2.1)$$

nas quais:

UA= umidade absorvida

Mu= massa úmida (massa da amostra depois de x horas de exposição à umidade)

M0= massa inicial (antes de exposição à umidade)

2.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As celulosas com e sem modificação foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando o módulo de refletância total atenuada (ATR).

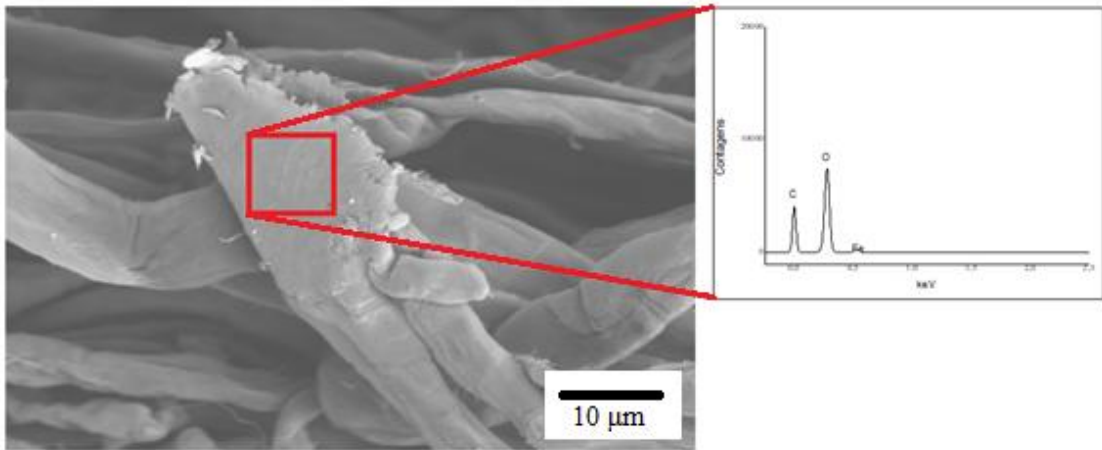
As análises foram realizadas na faixa espectral de 500 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} para a análise dos agentes de modificação superficial e da polpa de celulose modificada e do grupo controle, com aparelho da marca VERTEX 70V, do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos, na Diretoria de Meio Ambiente da Universidade Federal de Lavras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS

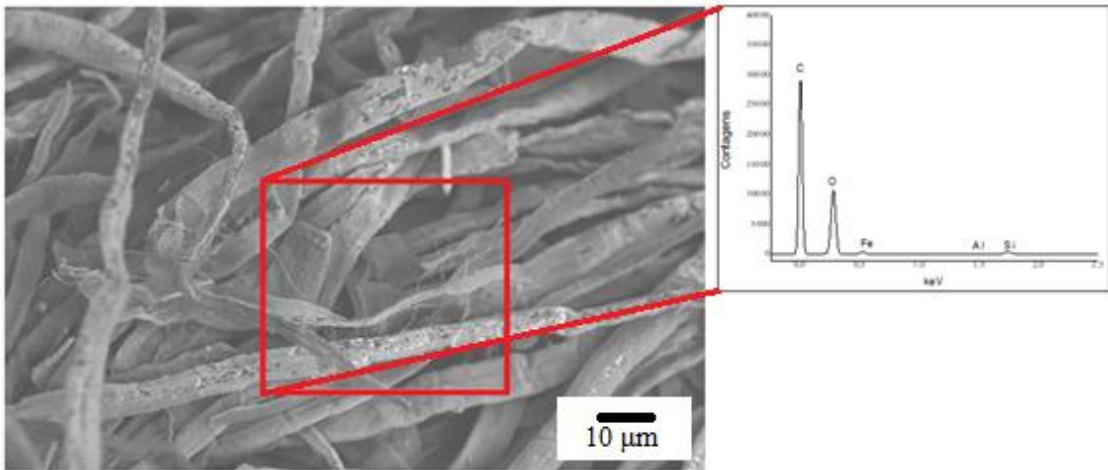
A partir das micrografias e espectros obtidos foi possível observar que as fibras de celulose do grupo controle possuem uma superfície com relevo bastante atenuado (lisas) e uniformes (Figura 2.6). Já as fibras de celulose modificadas com OTES (Figuras 2.7 e 2.8) apresentam uma maior rugosidade superficial, destacando-se com um relevo bem poroso, sem padrão de homogeneidade.

Figura 2.6- Micrografia obtida por MEV e espectro obtido por EDS da fibra do grupo controle.



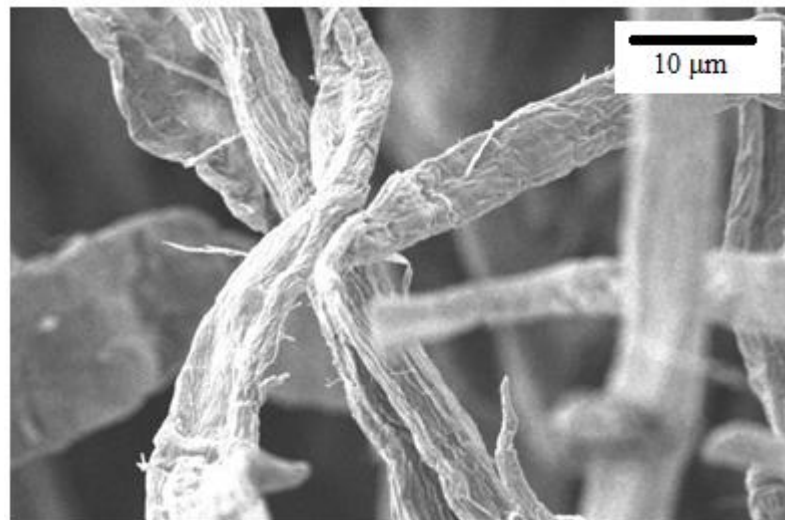
Fonte: Do autor (2018).

Figura 2.7- Micrografia obtida por MEV e espectro obtido por EDS da fibra modificada com OTES.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 2.8- Micrografia obtida por MEV da fibra de celulose modificada com OTES.

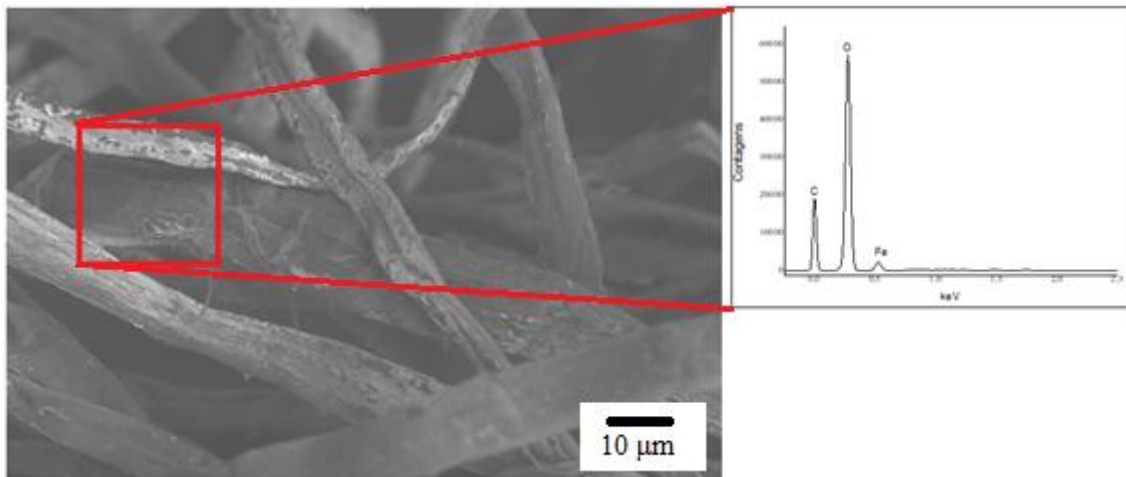


Fonte: Do autor (2018).

A partir da análise dos espectros obtidos por EDS, pode-se perceber aumento na concentração de carbono e oxigênio na fibra modificada com OTES, além da presença de silício (Figura 2.7), quando comparado ao grupo controle (Figura 2.6). Uma vez que o agente de modificação superficial OTES aplicado sobre a polpa de celulose, é abundante em átomos de carbono, oxigênio e silício, esse resultado demonstra que a interação entre OTES e celulose, de fato ocorreu.

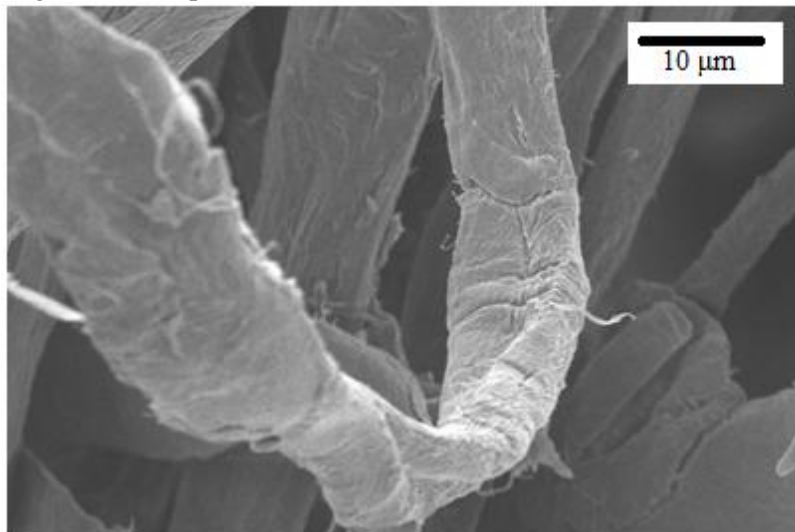
As fibras com modificação com PFBS (Figura 2.9 e 2.10) também apresentaram as mesmas características morfológicas e topográficas observadas para as amostras tratadas com OTES.

Figura 2.9- Micrografia obtida por MEV e espectro obtido por EDS da fibra modificada com PFBS.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 2.10- Micrografia obtida por MEV da fibra de celulose modificada com PFBS.



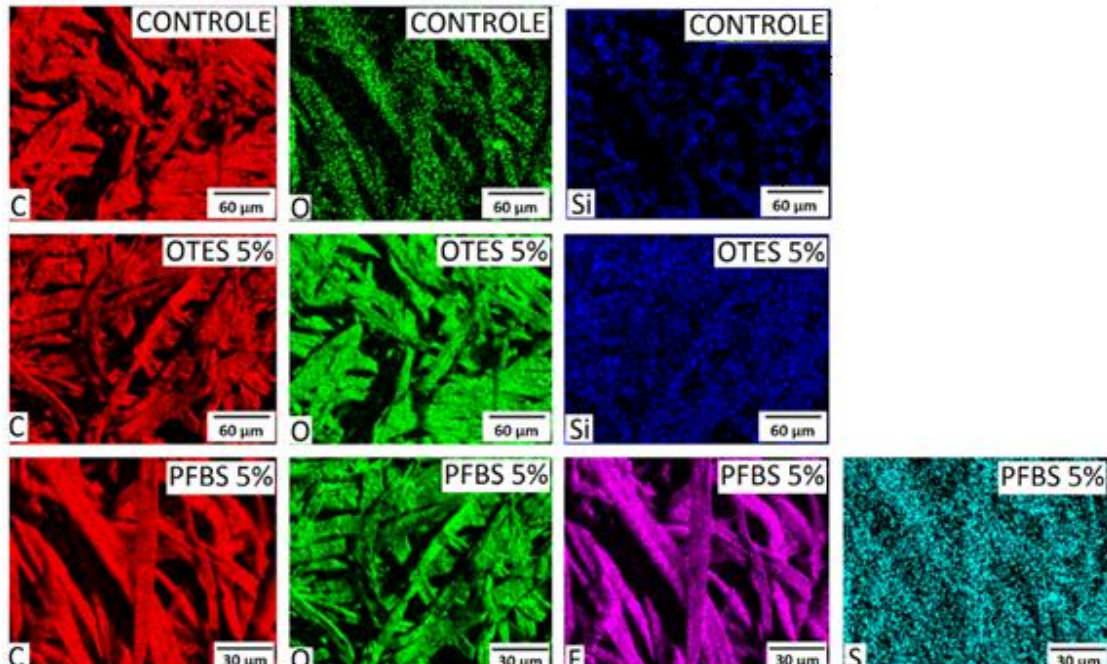
Fonte: Do autor (2018).

Os espectros obtidos por EDS também acusam aumento na concentração de oxigênio e carbono na fibra modificada com PFBS (Figura 2.9), se comparada à fibra controle (Figura 2.6). Como o PFBS aplicado sobre a polpa de celulose contém átomos de carbono, oxigênio, flúor e enxofre, pode-se afirmar que a interação entre PFBS e celulose também ocorreu. O flúor e o enxofre não puderam ser detectados nos espectros medidos em função da volatilização destes quando da interação elétrons-amostra.

A interação do OTES com a celulose é causada pela hidrólise do precursor do silano e subsequente condensação com os grupos hidroxila na superfície da polpa, segundo Mendes et al. (2015), os quais modificam a polpa de celulose com o mesmo agente de modificação. Quanto ao PFBS, sua interação com a celulose é do tipo íon-dipolo, devido ao ânion presente em sua molécula, o qual possivelmente interage com as hidroxilas da celulose.

Na Figura 2.11 podem ser observados os mapas químicos da celulose controle, modificada superficialmente com OTES e PFBS, respectivamente.

Figura 2.11- Mapas químicos da polpa de celulose controle e tratadas com OTES e PFBS, ambos a 5% de concentração.



Fonte: Do autor (2018).

Os mapas confirmam a ocorrência de interação entre os agentes modificadores e a celulose, uma vez que é possível observar distribuição dos átomos que compõem os agentes modificadores na superfície da amostra. Pode-se perceber superficialmente um aumento na concentração de carbono e oxigênio sobre as polpas modificadas em comparação à amostra controle, confirmando os resultados obtidos por EDS. Foram verificados silício sobre a polpa

modificada com OTES a 5% em grande quantidade, conforme observado por Mendes (2014) e pela análise de EDS. Na polpa modificada com PFBS a 5%, além de silício em proporções semelhantes às da amostra controle, foi verificada presença de flúor e enxofre, sendo que estes elementos não foram detectados para as polpas do grupo controle e modificadas com OTES a 5%.

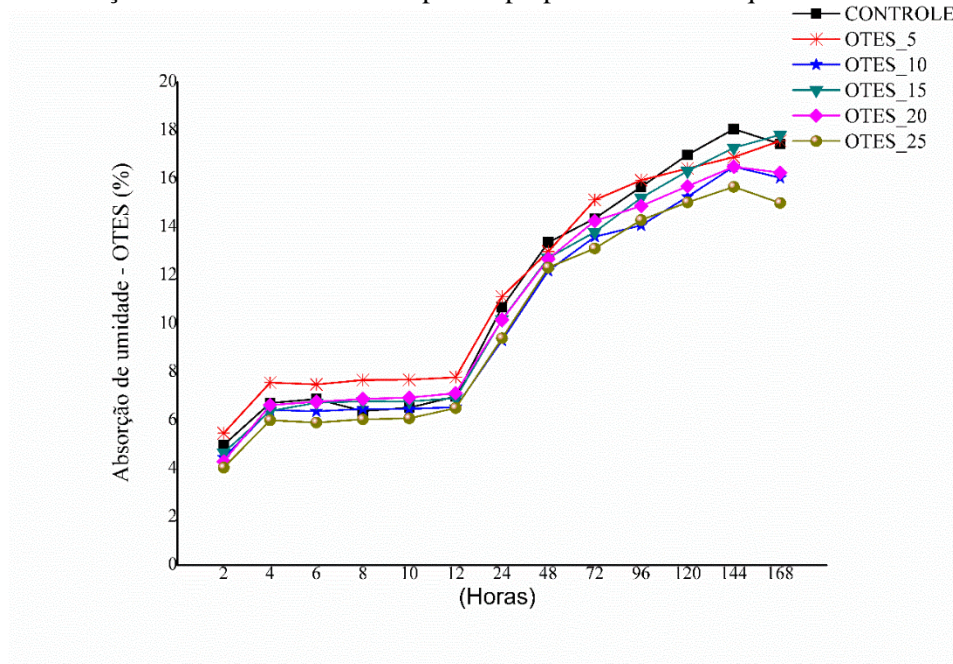
3.2 Determinação da Absorção de Umidade das Fibras

A elevada absorção de água pelas fibras de celulose pode ocasionar prejuízo das propriedades mecânicas, ocasionar mudanças dimensionais e diminuir a durabilidade dos compósitos submetidos a intempéries (FARRAPO et al., 2017; MENDES et al., 2015). Assim, tal análise se justifica.

3.2.1 Silano

A Figura 2.12 mostra a absorção de umidade da polpa celulósica antes e após o tratamento com trietoxi (octil) silano (OTES), conforme o passar do tempo.

Figura 2.12- Absorção de umidade com o tempo das polpas modificadas quimicamente com OTES.



Fonte: Do autor (2018).

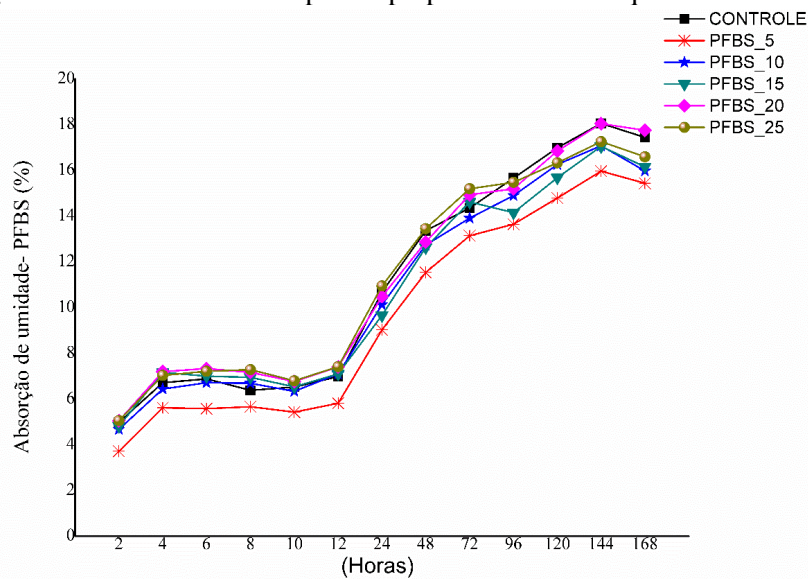
A polpa celulósica tratada com OTES na concentração de 25% obteve o menor valor de absorção de umidade inicial durante todo o tempo de análise, em conformidade com os resultados obtidos por Mendes et al. (2015). Aumentar concentração de agente modificador implica redução da hidrofiliabilidade da polpa e, por consequência, diminuição de sua absorção de água. Assim, é evidente a eficiência do tratamento com silano sobre a absorção de umidade da polpa celulósica, o que complementa os resultados obtidos por MEV/EDS.

Além da aplicação de agentes hidrofóbicos na polpa celulósica, outro fator que pode ter contribuído para a diminuição da absorção de umidade das polpas é a solubilização das hidrofílicas hemiceluloses em etanol, conforme relatado na literatura (MENDES et al., 2015).

3.2.2 Impermeabilizante de Tecidos

A Figura 2.13 mostra a absorção de umidade da polpa celulósica antes e após tratamento com impermeabilizante de tecidos (PFBS), conforme o passar do tempo.

Figura 2.13- Absorção de umidade com o tempo das polpas modificadas quimicamente com PFBS.



Fonte: Do autor (2018).

A polpa tratada com PFBS na concentração de 5% obteve o menor valor de absorção de umidade em todo o período de análise. Houve diminuição dos valores médios das polpas modificadas quimicamente em relação à polpa sem tratamento.

Na avaliação da absorção de umidade final, após 144 horas de análise, observou-se que a polpa sem tratamento e as polpas com 20 e 25% de PFBS obtiveram os maiores valores

médios de absorção de umidade. Tal fato pode estar associado à hidroflicidade das fibras e a um excesso de produto de modificação superficial, respectivamente que, por não interagir com as hidroxilas da celulose, ser iônico e conter parte polar, pode interagir com a água ambiente, retendo umidade sobre a polpa de celulose modificada.

Todas as polpas, com e sem tratamento químico, apresentaram tendência à estabilização da absorção de umidade após 144 horas. O principal fator para a redução da hidroflicidade das fibras celulósicas e redução da absorção de umidade da polpa foi a inserção de agentes hidrofóbicos, o que complementa os resultados obtidos por MEV/EDS.

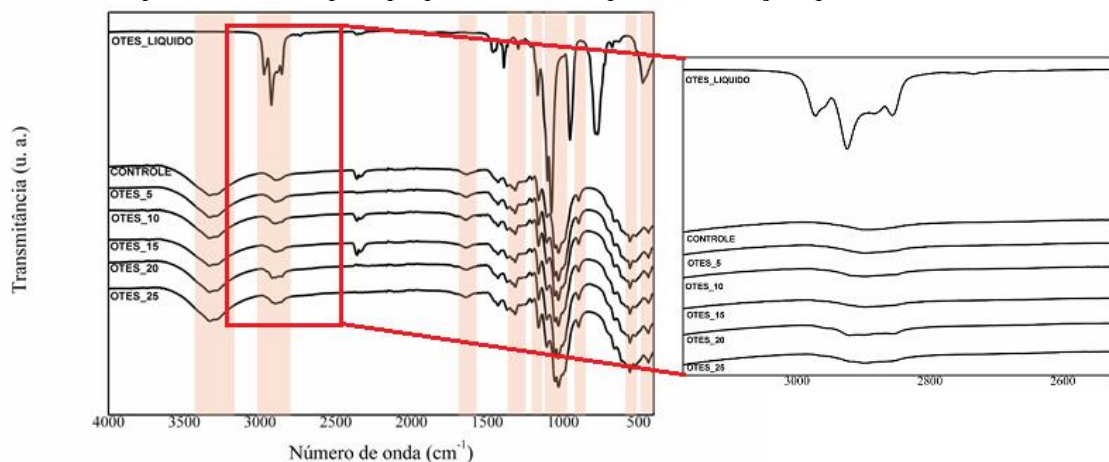
3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A fim avaliar a ocorrência de interação química entre os agentes de acoplamento e a celulose, foi realizada a análise por FTIR das amostras modificadas superficialmente.

3.3.1 Silano

A Figura 2.14 mostra os espectros obtidos para a polpa celulósica antes e após tratamento com trietoxi (octil) silano (OTES).

Figura 2.14- Espectro de FTIR para polpas controle e após modificação química com OTES.



Fonte: Do autor (2018).

Quanto à celulose com e sem modificação superficial, todos os espectros apresentaram uma banda larga na região com intervalo entre 3700 e 3000 cm^{-1} para todos os tratamentos, o que indica vibrações dos grupos OH presentes nas moléculas de celulose. Entre 3000 e 2800 cm^{-1} estão indicadas vibrações CH_2 provenientes de compostos como as hemiceluloses

residuais presentes na polpa (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014; LV, ALMEIDA; PERRÉ, 2015; DUCHEMIN et al., 2016; HABIBI, 2014; MA et al., 2015; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994; YANG et al., 2015; ZHAO et al., 2016).

Para as bandas detectadas nesta faixa, percebe-se que à medida que se aumenta a concentração do agente modificador, o espectro se assemelha cada vez mais com o espectro obtido para o agente puro, sendo verificado também o alargamento da banda, o que pode indicar a interação da polpa com o agente de modificação superficial ou quebra das ligações CH_2 - CH_2OH da celulose e de hemiceluloses pela hidrólise.

As bandas observadas na faixa de $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ são referentes a ligações $\text{C}=\text{O}$ de grupos carbonilas das hemiceluloses, ou ainda podem indicar a adsorção de água na polpa (MA et al., 2015; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994; YANG et al., 2015). As bandas medidas na faixa $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ podem ser relacionadas às ligações de C-O , OH , CH e CH_2 (MA et al., 2015; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994) da celulose. As bandas detectadas na faixa de $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ podem ser relacionadas às ligações C-O e C-O-C (BOUKIR; HAJJI; ZGHARI, 2018; PATIL et al., 2014; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994) da celulose e da hemicelulose. Na faixa $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ podem ser observadas bandas relacionadas às ligações CH_2 (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994) da celulose e do silano.

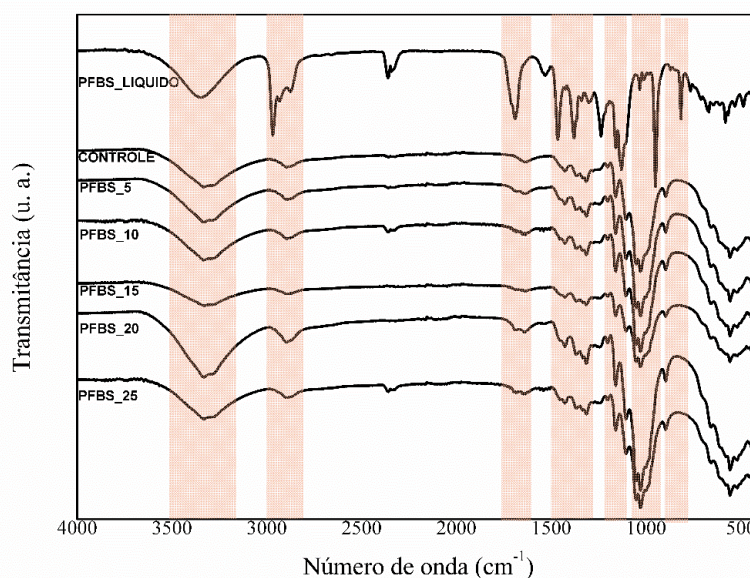
A região próxima de 1100 cm^{-1} , 540 cm^{-1} e 450 cm^{-1} indicam bandas relacionadas às ligações Si-O-Si , do agente de modificação superficial (DE FERRI et al., 2014; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994). A banda detectada na região de 1200 cm^{-1} está associada a Si-CH_2 (SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ et al., 2014; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994), também do agente de modificação silano.

A análise conjunta das bandas indicam a presença de átomos de silício sobre a polpa de celulose e possível associação, por meio de ligação química, do silano hidrolisado com a celulose ou com as hemiceluloses residuais que compõem a polpa celulósica obtida por polpação Kraft, complementando os resultados obtidos pelo mapa químico e pelo EDS.

3.3.2 Impermeabilizante de Tecidos

A Figura 2.15 apresenta os espectros obtidos para a polpa celulósica antes e após tratamento com impermeabilizante de tecidos (PFBS).

Figura 2.15- Espectro de FTIR para polpas controle e após modificação química com PFBS.



Fonte: Do autor (2018).

Os espectros apresentaram uma banda larga na região com intervalo entre 3700 e 3000 cm^{-1} para todos os tratamentos quanto à celulose com e sem modificação superficial, sendo estas relativas às vibrações dos grupos OH das moléculas de celulose. Entre 3000 e 2800 cm^{-1} estão indicadas vibrações CH_2 provenientes de compostos como as hemiceluloses residuais presentes na polpa (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014; LV, ALMEIDA; PERRÉ, 2015; DUCHEMIN et al., 2016; HABIBI, 2014; MA et al., 2015; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994; YANG et al., 2015; ZHAO et al., 2016).

As bandas observadas na faixa de 1800-1500 cm^{-1} são referentes a ligações carbono-flúor (C-CF_2) do agente de modificação presente no impermeabilizante de tecidos, ou ainda podem indicar ligações C=O referentes aos grupos carbonilas das hemiceluloses, ou adsorção de água na polpa (MA et al., 2015; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994; YANG et al., 2015). As bandas na faixa 1500-1200 cm^{-1} podem ser relacionadas a ligações C-O , OH , CH e CH_2 (MA et al., 2015; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994) da celulose e hemicelulose presentes na polpa.

As bandas na faixa de 1200-900 cm^{-1} também podem estar associadas a ligações C-O e C-O-C da celulose e das hemiceluloses (BOUKIR; HAJJI; ZGHARI, 2018; PATIL et al., 2014; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994). As regiões de 1080 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} estão associadas aos sulfóxidos do agente de modificação superficial. As regiões de

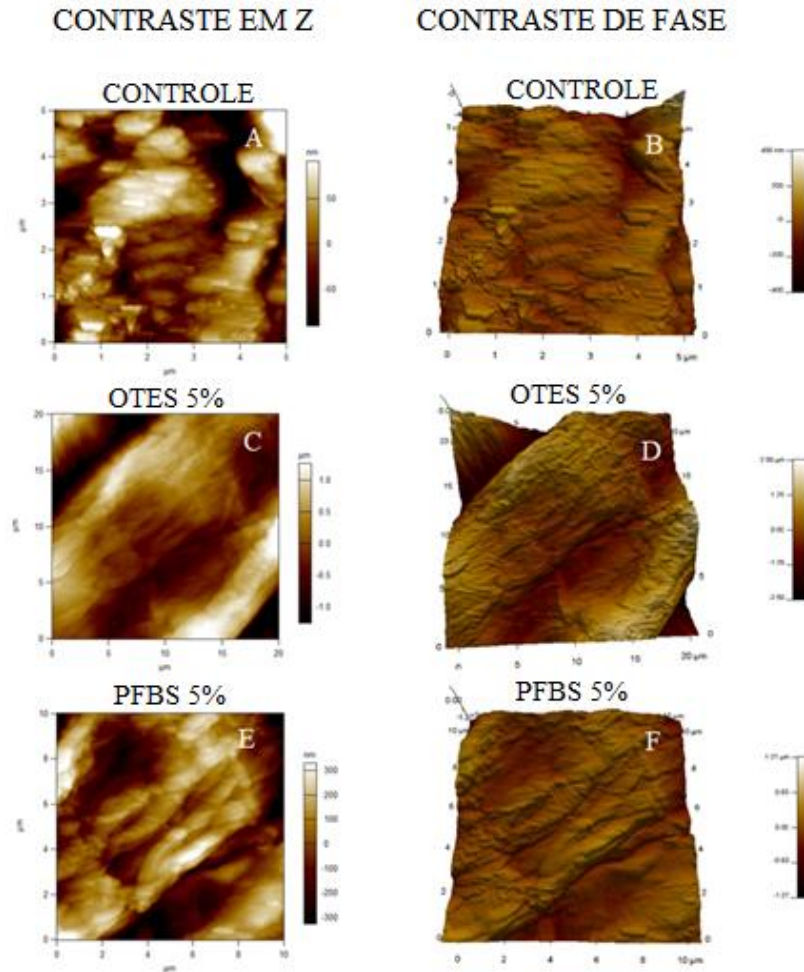
1300 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} estão associadas a ligações carbono e halogênio, como C-F, também do impermeabilizante de tecidos (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994).

Como não foram verificadas alterações significativas nas bandas das faixas especificadas, pode-se concluir que não houve ligação entre o impermeabilizante de tecidos e as celuloses ou hemiceluloses da polpa, ocorrendo apenas uma interação molecular superficial. Portanto, é possível que a interação entre celulose e impermeabilizante de tecidos seja apenas íon-dipolo. A modificação das polpas é confirmada pelo mapa químico e pelo MEV, uma vez que átomos de flúor e enxofre, do impermeabilizante, estão presentes na superfície da polpa modificada com PFBS, embora ausentes na polpa do grupo controle.

3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Foram analisadas a polpa controle e as polpas modificadas com PFBS e OTES a 5%, haja vista os melhores resultados físicos e mecânicos proporcionados pelas mesmas a compósitos produzidos com estas. As micrografias obtidas por MFA estão representadas pela Figura 2.16, de A a F, com informações acerca do contraste de diferenças de alturas (Z) e contraste de fase.

Figura 2.16- Micrografias obtidas por MFA da amostra de grupo controle e modificadas.



Fonte: Do autor (2018).

A Tabela 2.2 representa os valores de rugosidade média (R_a) e a rugosidade média quadrática (RMS) das amostras controle, OTES a 5% e PFBS a 5%. O primeiro parâmetro (R_a) oferece informação sobre a rugosidade média da superfície e o segundo parâmetro (RMS) fornece informações sobre o desvio padrão da distribuição das alturas nas superfícies das fibras.

Tabela 2.2- Valores de R_a e RMS das fibras obtidos por Microscopia de Força Atômica (MFA).

Amostra	R_a (nm)	RMS (nm)
Controle	38,8	49,9
OTES 5%	489,5	608
PFBS 5%	256,8	327,4

Fonte: Do autor (2018).

Quanto ao comportamento topográfico das amostras analisadas, os dados obtidos quanto ao contraste de fase e ao contraste topográfico complementam os dados obtidos por

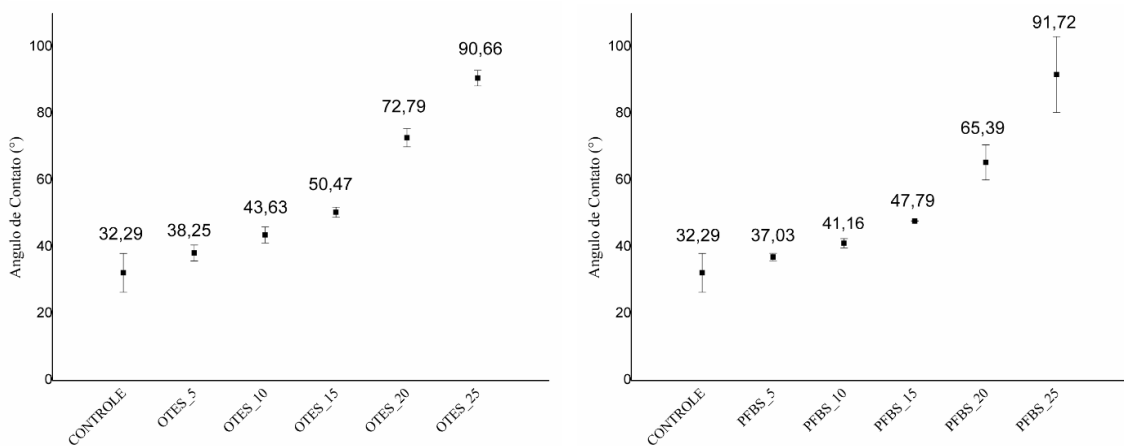
MEV, uma vez que a rugosidade da superfície aumentou com o tratamento superficial da polpa de celulose com os agentes de modificação superficial.

Espera-se que o aumento da rugosidade das fibras tratadas com os agentes de modificação superficial promova aumento no ângulo de contato e redução da energia de superfície da polpa, uma vez que esse fator interfere diretamente na hidrofobicidade de superfícies.

3.5 Avaliação do Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Os valores médios de ângulo de contato obtidos entre a água e as polpas de celulose modificadas superficialmente com silano e impermeabilizante de tecidos, em diferentes concentrações e controle, são apresentados na Figura 2.17.

Figura 2.17- Ângulo de contato obtido entre a água e as polpas modificadas com OTES e PFBS.



Fonte: Do autor (2018).

De forma geral, observa-se que as polpas tratadas com os dois tipos de agentes químicos de modificação superficial (OTES e PFBS) nas concentrações de 25% apresentaram os maiores valores de ângulo de contato com água.

Todas as polpas tratadas com OTES e PFBS obtiveram valores médios de ângulo de contato superiores à polpa sem tratamento, sendo os maiores valores médios de ângulo de contato entre as polpas e a água, obtidos conforme aumento das porcentagens de aplicação de OTES e PFBS.

A eficiência da modificação química superficial das polpas é confirmada, uma vez que um aumento do ângulo de contato com água indica redução de hidrofiliabilidade da superfície. Afirma-se que, de forma geral, existe relação direta e positiva entre o aumento na

porcentagem de OTES e PFBS aplicada sobre a polpa e a elevação do ângulo de contato com água.

De acordo com Alexander et al. (2015), superfícies superhidrofóbicas possuem ângulo de contato superiores a 155° . Pode-se perceber que, mesmo após modificação, as superfícies das polpas de celulose do grupo controle e modificadas com OTES e PFBS permaneceram abaixo deste valor, ainda que o ângulo de contato tenha aumentado no sentido do aumento da aplicação dos agentes de modificação, apresentando somente o comportamento hidrofóbico para a polpa de celulose modificada com 25% de agente de modificação superficial. Isso é um ponto positivo uma vez que se deseja diminuir a interação com a água para dirimir o problema de utilização das fibras vegetais em matrizes cimentícias, mas em contrapartida não se pode evitar totalmente a interação das polpas com a água, uma vez que ela é importante no processo de cura do cimento.

A rugosidade interfere diretamente no ângulo de contato e na energia de superfície. A redução da energia de superfície pode levar ao aumento do ângulo de contato (ALEXANDER et al., 2015; KOZBIAL et al., 2014). Esta é obtida a partir dos ângulos de contato por meio de deposição de líquidos de diferentes polaridades, como água, diiodometano e glicerol.

A energia de superfície, calculada a partir de ângulos de contato obtidos para superfícies sólidas e líquidos, a diferentes polaridades, nos permite inferir que uma diminuição na energia de superfície decorre de menor interação (energia) entre uma superfície e um líquido, como a água. As regiões superficiais de matérias apresentam maior energia que no interior do material. A aplicação de agentes hidrofóbicos sobre superfícies resultam em redução de sua energia superficial e, conseqüentemente, aumento no ângulo de contato.

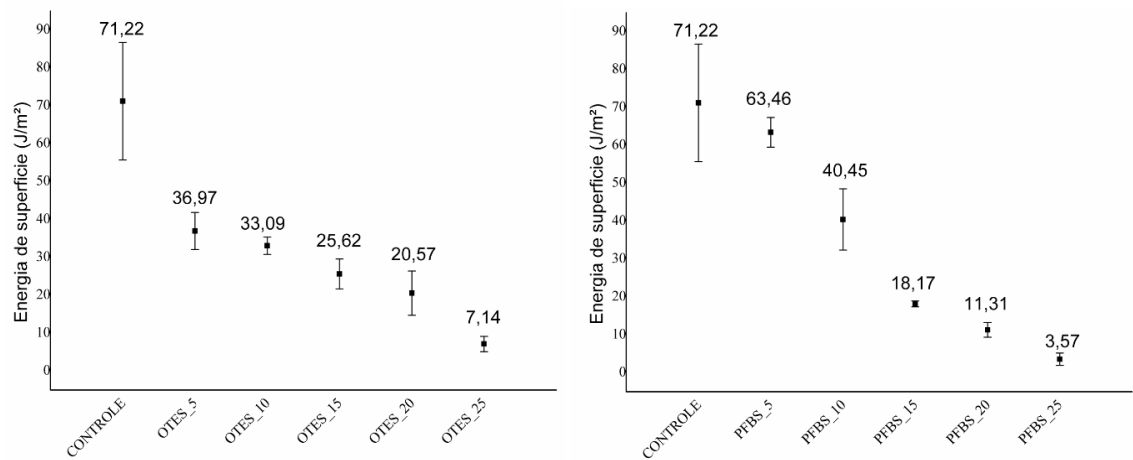
Observa-se pelas micrografias obtidas por MEV e por MFA que houve aumento na rugosidade das superfícies modificadas. Logo, espera-se uma redução da energia de superfície das polpas, uma vez que os grupos etil/octil e flúor-carbono dos agentes de modificação superficial OTES e PFBS, respectivamente, promovem tal evento devido à sua estrutura com polaridade reduzida ser acoplada à superfície das fibras da polpa de celulose branqueada.

A partir das medições com líquidos diferentes, observa-se que as superfícies modificadas com surfactantes como o PFBS e também com compostos à base de silício, como é o caso do OTES, possuem baixa energia superficial, conforme observado no presente estudo. Na Figura 2.18 pode-se observar que a energia superficial da polpa de celulose reduz conforme aumento da concentração dos agentes de modificação superficial OTES e PFBS.

A partir da análise conjunta do FTIR dos agentes de modificação superficial (OTES / PFBS) e dos valores obtidos por ângulo de contato / energia de superfície, podemos afirmar

que os agentes de modificação superficial apresentam ligações químicas que o tornam hidrofóbicos, o que justifica os resultados obtidos pelas análises. Sendo que só é viável a interação do OTES com celulose após hidrólise, sendo formada nova ligação (covalente) após o revestimento. Além disso, o PFBS apesar de apolar, possui parte polar, o que promove sua interação íon-dipolo com compostos também polares, fazendo com que o componente possa interagir com a celulose, parcialmente com água ou com os produtos de hidratação do cimento dentro da matriz.

Figura 2.18- Energia superficial de polpas controle e modificadas com OTES e PFBS.



Fonte: Do autor (2018).

4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir a partir da análise conjunta dos dados que os dois agentes (OTES e PFBS), a diferentes concentrações, foram eficientes na modificação das polpas, alterando sua morfologia, topografia, composição química e sua relação com compostos hidrofílicos, o que pode resultar em sucesso da inserção de polpa revestida superficialmente dentro de matriz de cimento se comparada ao reforço do grupo controle, reduzindo sua degradação, mineralização e instabilidade dimensional.

Os agentes promoveram redução dos valores médios de absorção de umidade, alterando a topografia das fibras das polpas de celulose, apontando para o aumento da rugosidade superficial destas, elevando seu ângulo de contato com a água (hidrofóbico a 25% para OTES e PFBS) e reduzindo sua energia de superfície, conforme aumento da concentração dos agentes sobre a celulose. Além disso, foi realizada a identificação e detecção química de elementos que compõem tais agentes (silício, flúor e enxofre) na

superfície das polpas por meio dos dados de EDS e mapa químico, indicando enxerto superficial.

Os menores valores de hidrofiliicidade da polpa modificada com OTES e PFBS a 25% podem estar relacionados à estrutura hidrofóbica dos agentes de modificação utilizados. A ocorrência de ligações químicas, analisadas por meio dos modos vibracionais de ligação das moléculas envolvidas nos tratamentos, foram verificadas na polpa com OTES, indicando interação de compostos de agente de modificação superficial com a celulose. Contudo, não foram detectadas alterações significativas para a polpa tratada com PFBS, o que sugere apenas uma interação química superficial fraca.

REFERÊNCIAS

- ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUARTE, A. P. SALAH, A. B.; GANDINI, A. Modification of cellulosic fibres with functionalized silanes: development of surface properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 1, p. 43-54, 2004.
- ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A. B.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. **Langmuir**, v. 18, n. 8, p. 3203-3208, 2002.
- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 9-16, 2014.
- AGRAWAL C. M.; ONG J. L.; APPLEFORD M. R.; MANI G. **Natural biomaterials**. In: Saltzman WM, Chien S (eds) Introduction to biomaterials—basic theory with engineering applications. Cambridge University Press, Cambridge, p. 198–232, 2014a.
- AGRAWAL C. M.; ONG J. L.; APPLEFORD M. R.; MANI G. **Polymers**. In: Saltzman WM, Chien S (eds) Introduction to biomaterials—basic theory with engineering applications. Cambridge University Press, Cambridge, p. 134–164, 2014b.
- AGRAWAL C. M.; ONG J. L.; APPLEFORD M. R.; MANI G. **Tissue engineering**. In: Saltzman WM, Chien S (eds) Introduction to biomaterials—basic theory with engineering applications. Cambridge University Press, Cambridge, p. 341–374, 2014c.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- ALBUQUERQUE, I. L. T.; PEREIRA, K. R.O.; SANTOS, M. R. F.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação das propriedades magnéticas da ferrita MnZn modificada com agente silano, objetivando seu uso como biossensor. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 14361-14368, 2015.
- ALEXANDER, S.; EASTOE, J.; LORD. A. M.; GUITTARD, F.; BARRON, A. R. Branched hydrocarbon low surface energy materials for superhydrophobic nanoparticle derived surfaces. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 1, p. 660-666, 2015.
- ALOSMANOV, R.; WOLSKI, K.; ZAPOTOCZNY, S. Grafting of thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide) from wet bacterial cellulose sheets to improve its swelling-drying ability. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 285-293, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 104-85**: standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions standard. Filadélfia, 1996. 3p.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1, p. 219-243, 2003.
- BACARIN, G. B.; CABRERA, F. C.; SILVA, M. R.; EMPREGO, A. E. The distribution of Lignin and Xylan in the Inner and Surface Layers of the Fiber from Eucalyptus Kraft Pulp and its Effects on Oxygen Delignification. **Materials Research**, v. 20, n.4, p. 945-950, 2017.
- BILBA, K.; ARSENE, M. A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1488-1495, 2008.

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

CHEN, W.; YU, H.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804-1811, 2011.

CHU, S.; LETCHER, R. J. Formação metabólica in vitro de perfluoroalquilsulfonamidas de surfactantes copolímeros de produtos protetores de tecidos scotchgard pré e pós-2002. **Ciência e tecnologia ambiental**, v. 48, n. 11, p. 6184-6191, 2014.

DAS, S.; JAIN, T. J.; MAITRA, A. Inorganic–Organic Hybrid Nanoparticles from n-Octyl Triethoxy Silane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 252, n. 1, p. 82-88, 2002.

DE FERRI, L. LORENZI, A.; LOTTICI, P. P.; VEZZALINI, G. Protection of Historical Glasses by Hybrid Sol Gel Coatings. **Atti-Istituto Veneto Di Scienze, Lettere Ed Arti. Classe Di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali**, v. 172, p. 169-175, 2014.

DENCHEV, Z. Z.; DENCHEVA, N. V. Transforming polymer blends into composites: a pathway towards nanostructured materials. **Polymer International**, v. 57, n. 1, p. 11-22, 2008.

DUCHEMIN, B.; LE CORRE, D.; LERAY, N.; DUFRESNE, A.; STAIGER, M. P. All-cellulose composites based on microfibrillated cellulose and filter paper via a NaOH-urea solvent system. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 593-609, 2016.

DURÁN, V. L.; LARSSON, P. A.; WÅGBERG, L. On the relationship between fibre composition and material properties following periodate oxidation and borohydride reduction of lignocellulosic fibres. **Cellulose**, v. 23, n. 6, p. 3495-3510, 2016.

EYLEY, S.; THIELEMANS, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. **Nanoscale**, v. 6, n. 14, p. 7764-7779, 2014.

FERREIRA, A. M.; CARVALHO, A. J. F. TPS Nanocomposite reinforced with MFC by melting process. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 807-810, 2014.

FONSECA, C. S.; DA SILVA, T. F.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. R. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus* em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, v. 22, n. 1, p. 59-68, 2016.

GALLEGO, R.; ARTEAGA, J. F.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Chemical modification of methyl cellulose with HMDI to modulate the thickening properties in castor oil. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 495-507, 2013.

GU, X. N.; GUO, H. M.; WANG, F.; LU, Y.; LIN, W. T.; LI, J.; ZHENG, Y. F.; FAN, Y. B. Degradation, hemolysis, and cytotoxicity of silane coatings on biodegradable magnesium alloy. **Materials Letters**, v. 193, p. 266-269, 2017.

HABIBI, N. Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 55-58, 2014.

- HAENSCH, C.; HOEPPENER, S.; SCHUBERT, U. S. Chemical modification of self-assembled silane based monolayers by surface reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 6, p. 2323-2334, 2010.
- HAGMAN, J.; GENTILE, L.; JESSEN, C. M.; BERGQVIST, K.; OLSSON, U. On the dissolution state of cellulose in cold alkali solutions. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2003-2015, 2017.
- HERRERA, M. A.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Barrier and mechanical properties of plasticized and cross-linked nanocellulose coatings for paper packaging applications. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3969-3980, 2017.
- HOLLERTZ, R.; DURÁN, V. L.; LARSSON, P. A.; WAGBERG, L. Chemically modified cellulose micro- and nanofibrils as paper-strength additives. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3883-3899, 2017.
- HU, Z.; BALLINGER, S.; PELTON, R.; CRANSTON, E. D. Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions. **Journal of colloid and interface science**, v. 439, p. 139-148, 2015.
- HUANG, P.; LIN, Y.; HSU, C.; CHU, L. **Fluorine-free water repellent, preparation thereof, and applications thereof**. U.S. Patent n. 9.234.311, 2016.
- ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71-85, 2011.
- KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. **International Journal of Polymer Science**, v. 2011, 35 p., 2011.
- KALIN, M.; POLAJNAR, M. The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 97-108, 2014.
- KEANE, N. W. **Encapsulating protective suits with enhanced water repellency**. U.S. Patent Application n. 14/109,067, 2014.
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D. Nanocelluloses: A new family of nature based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.
- KOZBIAL, A.; LI, Z.; CONAWAY, C.; MCGINLEY, R.; DHINGRA, S.; VAHID, V.; ZHOU, F.; D'URSO, B.; LIU, H.; LI, L. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements. **Langmuir**, v. 30, n. 28, p. 8598-8606, 2014.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.
- LESSEL, M.; BÄUMCHEN, O.; KLOS, M.; HÄHL, H.; FETZER, R.; PAULUS, M.; SEEMANN, K.; JACOBS, K. Self-assembled silane monolayers: an efficient step-by-step recipe for high-quality, low energy surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 5, p. 557-564, 2015.
- LI, S.; XIE, H.; ZHANG, S.; WANG, X. Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose. **Chemical Communications**, n. 46, p. 4857-4859, 2007.
- LU, J. Z.; WU, Q.; MCNABB JUNIOR, H. S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood and Fiber Science**, v. 32, n. 1, p. 88-104, 2000.

LV, P.; ALMEIDA, G.; PERRÉ, P. TGA-FTIR analysis of torrefaction of lignocellulosic components (cellulose, xylan, lignin) in isothermal conditions over a wide range of time durations. **Bioresources**, v. 10, n. 3, p. 4239-4251, 2015.

MA, Z.; CHEN, D.; GU, J.; BAO, B.; ZHANG, Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251-259, 2015.

MA, Z.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun regenerated cellulose nanofiber affinity membrane functionalized with protein A/G for IgG purification. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1, p. 23-28, 2008.

MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com poupas celulósicas modificadas com silanos**. 2014. 159 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; OLIVEIRA, J. E.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; GLENN, G.; TONOLI, G. H. D. Modification of eucalyptus pulp fiber using silane coupling agents with aliphatic side chains of different length. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 6, p. 1273-1280, 2015.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

NEWSTED, J. L.; BEACH, S. A.; GALLAGHER, S. P.; GIESY, J. P. Acute and chronic effects of perfluorobutane sulfonate (PFBS) on the mallard and northern bobwhite quail. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 54, n. 3, p. 535-545, 2008.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLEJNIK, K.; SKALSKI, B.; STANISLAWSKA, A.; WYSOCKA-ROBAK, A. Swelling properties and generation of cellulose fines originating from bleached Kraft pulp refined under different operating conditions. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3955-3967, 2017.

OKAZOE, T. Development of the “PERFECT” direct fluorination method and its industrial applications. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 174, p. 120-131, 2015.

OWENS, J.; MEIER, F. S.; BROMBACHER, S.; VOLMER, D. A. Increasing sensitivity and decreasing spot size using an inexpensive, removable hydrophobic coating for matrix-assisted laser desorption/ionisation plates. **Rapid communications in mass spectrometry**, v. 17, n. 21, p. 2439-2449, 2003.

PARLETT, C. M. A.; ISAACS, M. A.; BEAUMONT, S. K.; BINGHAM, L. M.; HONDOW, N. S.; WILSON, K.; LEE, A. F. Spatially orthogonal chemical functionalization of a hierarchical pore network for catalytic cascade reactions. **Nature materials**, v. 15, n. 2, p. 178, 2016.

PATIL, A. A.; PANDLEY, Y. N.; DOXASTAKIS, M.; STEIN, G. E. Characterizing acid diffusion lengths in chemically amplified resists from measurements of deprotection kinetics. **Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS**, v. 13, n. 4, p. 043017, 2014.

PEHANICH, J. L.; BLANKENHORN, P. R.; SILSBEE, M. R. Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites. **Cement e Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 59-65, 2004.

PENG, B. L.; DHAR, N.; LIU, H.; TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1191-1206, 2011.

PHAM, T. H.; KEANE, N. W.; KHOR, A.; LUCAS, D. M.; JAAFAR, M. I.; BAKI, K. A. M. **Fluid repellent elastomeric barrier**. U.S. Patent Application n. 14/107.420, 2014.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

QIU, X.; HU, S. “Smart” materials based on cellulose: a review of the preparations, properties, and applications. **Materials**, v. 6, n. 3, p. 738-781, 2013.

RANI K. V.; CHANDWANI, N.; KIKANI, P.; SEMA, S. K.; SARMA, A. K.; SARMA, B. Modificação da superfície hidrofóbica do tecido de seda usando HMDSO polimerizado por plasma. **Revisão de Superfície e Letras**, v. 25, n. 02, p. 1850060, 2018.

SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ, A.; PEÑAS-PARÁS, L.; VIDALTAMAYO, R.; CUÉ-SAMPEDRO, R.; MENDONZA-MARTÍNEZ, A.; ZIMOSA-SIGNORET, V. C.; RIVAS-ESTILLA, A. M.; RIOJAS, P. Synthesis, characterization, and in vitro evaluation of cytotoxicity of biomaterials based on halloysite nanotubes. **Materials**, v. 7, n. 12, p. 7770-7780, 2014.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro-and nanoscale. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.

SOUZA, J. D. G. T. de; MOTTA, L. A. de C.; PASQUINI, D.; VIEIRA, J. G.; PIRES, C. Surface chemical modification of sponge gourd fiber aiming at compatibility and application as reinforcement in cementitious matrix. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 269-283, 2017.

SILVA FILHO, E. C.; DE MELO, J. C. P.; AIROLDI, C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface. **Carbohydrate research**, v. 341, n. 17, p. 2842-2850, 2006.

SILVA FILHO, E. C.; MELO, J. C. P.; FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Cation removal using cellulose chemically modified by a Schiff base procedure applying green principles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, n. 1, p. 8-15, 2009.

SILVA FILHO, E. C.; SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; SANTOS JR, L. S.; SANTOS, M. R. M. C. Thermodynamic data of 6-(4'-aminobutylamino)-6-deoxycellulose sorbent for cation removal from aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 16, p. 2566-2574, 2011.

SILVA FILHO, E. C.; SANTOS JR, L. S.; SILVA, M. M. F.; FONSECA, M. G.; SANTANA, S. A. A.; AIROLDI, C. Surface cellulose modification with 2-aminomethylpyridine for copper, cobalt, nickel and zinc removal from aqueous solution. **Materials research**, v. 16, n. 1, p. 79-84, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, I. C. Identificação de Compostos Orgânicos. 5 ed. 1994.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

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

TONOLI, G. H. D.; MENDES, R. F.; SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; SAVASTANO JR, H. Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. **Holzforschung**, v. 67, n. 8, p. 853-861, 2013.

VISHTAL, A.; RETULAINEN, E. Boosting the extensibility potential of fibre networks: A review. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 7951-8001, 2014.

VUOTI, S.; LAATIKAINEN, E.; HEIKKINEN, H.; JOHANSSON, L.; SAHARINEN, E.; RETULAINEN, E. Chemical modification of cellulosic fibers for better convertibility in packaging applications. **Carbohydrate polymers**, v. 96, n. 2, p. 549-559, 2013.

WANG, F.; LU, X.; LI, X.; SHIH, K. Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 9, p. 5672-5680, 2015.

WANG, S.; NIU, H.; ZENG, T.; CAO, D.; CAI, Y. Rapid determination of small molecule pollutants using metal-organic frameworks as adsorbent and matrix of MALDI-TOF-MS. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 390-395, 2017.

WYMAN, C. E. **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**; Dumitriu, S., ed. 2005.

YANG, Y.; SHEN, J.; ZHANG, L.; LI, X. Preparation of a novel water and oil-repellent fabric finishing agent containing a short perfluoroalkyl chain and its application in textiles. **Materials Research Innovations**, v. 19, n. sup8, p. S8-401-S8-404, 2015.

YIN, Y.; WANG, C.; WANG, C.; WU, M.; TIAN, A.; FU, S. Hydrophobic properties and color effects of hybrid silica spin-coatings on cellulose matrix. **Journal of materials science**, v. 46, n. 20, p. 6682-6689, 2011.

ZHAO, Q.; TANG, T.; DANG, P.; ZHANG, Z.; WANG, F. Preparation and analysis of complex barrier layer of heterocyclic and long-chain organosilane on copper alloy surface. **Metals**, v. 6, n. 7, p. 162, 2016.

ARTIGO 2: CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS EXTRUDADOS COM POLPA KRAFT MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM SILANO E IMPERMEABILIZANTE DE TECIDOS

RESUMO

Quando submetidas a esforços de tração, as matrizes cimentícias tendem à ruptura devido à sua fragilidade. Assim, reforços podem ser introduzidos em compósitos de cimento. A fibra de amianto pode ser usada como reforço para fibrocimentos, pois possui reduzido custo, durabilidade e satisfatória adesão à matriz. Porém, pode estar associada a algumas doenças respiratórias, levando à sua limitação de uso no Brasil e proibição de uso em alguns países, como Holanda e Dinamarca. O reforço de origem vegetal como eucalipto, pinus ou sisal é economicamente viável e renovável. Contudo, materiais lignocelulósicos são hidrofílicos e podem sofrer degradação, mineralização e instabilidade dimensional em meio alcalino, comprometendo o compósito quanto a suas propriedades físicas e mecânicas. Para contornar essa condição, é possível promover a modificação de sua superfície hidrofílica e melhorar a relação fibra-cimento após ciclos de envelhecimento, por meio de reações em que haja revestimento superficial das fibras vegetais com grupos hidrofóbicos. Neste trabalho, os compósitos à base de cimento foram extrudados a partir de polpa de celulose modificada com silano e impermeabilizante de tecidos, com o objetivo de estabelecer um caráter parcialmente hidrofóbico na fibra e interferir na relação fibra-cimento. A proposta experimental baseou-se na modificação superficial da polpa de celulose, obtida pelo processo de polpação Kraft, com impermeabilizante de tecidos líquido a base de perfluoro butanosulfonato (PFBS), via aplicação direta com spray, e do trietoxi (octil) silano (OTES), via hidrólise, em concentrações de 0, 5, 10, 15, 20 e 25% em relação à massa seca de polpa de celulose. A formulação para produção compósitos por extrusão foi de 5% de polpa de celulose, 60% de cimento Portland CPV-ARI (conforme utilizado na indústria), 33% de calcário agrícola moído, 1% de hidroxipropileno (metil) celulose (HPMC) e 1% aditivo poliéter carboxílico (ADVA), com relação água/cimento final de 0,4. Após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado dos compósitos foi verificado o efeito da modificação química superficial das polpas de celulose sobre as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais do fibrocimento produzido. Os ensaios fornecem informações acerca das propriedades físicas como absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente, assim como as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade (MOE), módulo de ruptura (MOR) a flexão estática, limite de proporcionalidade (LOP) e tenacidade. As características do compósito foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os melhores resultados foram obtidos para compósitos produzidos com polpa modificada com OTES e PFBS na concentração de 5%. Ademais, todos os compósitos atenderam a norma NBR 12800 (ABNT, 1993) apresentando valores inferiores a 37% para a absorção de água dos fibrocimentos.

Palavras-chave: Fibrocimento. Celulose. Modificação superficial. Propriedades físico-mecânicas.

ABSTRACT

When subjected to tensile stresses, cementitious matrixes tend to rupture due to their brittleness. Thus, reinforcements can be introduced into cement composites. Asbestos fiber can be used as reinforcement for fiber cement because it has low cost, durability and satisfactory adhesion to the matrix. However, it may be associated with some respiratory diseases, leading to its limitation of use in Brazil and prohibition of use in some other countries, such as the Netherlands and Denmark. Reinforcement of plant origin such as eucalyptus, pinus or sisal is economically viable and renewable. However, lignocellulosic materials are hydrophilic and may undergo degradation, mineralization and dimensional instability in alkaline environment, compromising the composite as to its physical and mechanical properties. To circumvent this condition, it is possible to promote the modification of its hydrophilic surface and to improve the fiber-cement ratio after aging cycles, through reactions in which there is surface coating of the vegetal fibers with hydrophobic groups. In this work, the cement-based composites were extruded from silane-modified cellulose pulp (OTES) and fabric waterproofing (PFBS), in order to establish a partially hydrophobic character in it and interfere with the fiber-cement relationship. The experimental proposal was based on the superficial modification of the cellulose pulp, obtained by the Kraft pulping process, with liquid fabric waterproofing agent, by direct spray application, and triethoxyoctylsilane, by hydrolysis, in concentrations of 0, 5, 10, 15, 20 and 25% in relation to the dry mass of cellulose pulp. The formulation for extrusion composites was 5% cellulose pulp, 60% CPV-ARI Portland cement, 33% ground agricultural limestone, 1% hydroxypropylene methylcellulose (HPMC) and 1% polyether carboxylic additive (ADVA), with final water / cement ratio of 0.4. After 28 days of curing, 10 and 20 cycles of accelerated aging of the composites were verified the effect of the surface chemical modification of the cellulose pulps on the physical, mechanical and microstructural properties of the fiber cement produced. The tests provide information about the physical properties such as water absorption, apparent density and apparent porosity, as well as the mechanical properties of modulus of elasticity (EOM), modulus of rupture (MOR), static flexural strength, proportionality limit (LOP) and toughness. The composite characteristics were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results allow to conclude that the best results were obtained for composites produced with pulp modified with OTES and PFBS in the concentration of 5%. In addition, all the composites met the norm NBR 12800 (ABNT, 1993) presenting values lower than 37% for the water absorption of the fiber cement.

Key words: Fibrocement. Cellulose. Surface modification. Physical-mechanical properties.

1 INTRODUÇÃO

Compósitos cimentícios são materiais cerâmicos e apresentam baixa ductilidade e tenacidade, rompendo bruscamente quando submetido a esforços de tração. Uma maneira de melhorar esses requisitos é adicionar pequenas frações de fibras durante a mistura para produção de fibrocimento (LOPES et al., 2011a,b; WANG; WU; LI, 2000). A incorporação de fibras é utilizada para melhorar a resistência à tração de compósitos, permitindo redução da propagação de fissuras no cimento (BORG; BALDACCHINO; FERRARA, 2016; TONOLI et al., 2010).

A fibra mineral de amianto pode ser utilizada como reforço em fibrocimento. Contudo, por causa de problemas de saúde causados a trabalhadores expostos prolongadamente a este material, houve uma tendência mundial ao banimento deste. Diferentes tipos de materiais de reforço em compósitos de cimento têm sido estudados como candidatos à substituição do amianto, como as fibras vegetais (BORG; BALDACCHINO; FERRARA, 2016; KARADE, 2010; KHORAMI; GANJIAN; SRIVASTAV, 2016; SILVA; CHAWLA; TOLEDO FILHO, 2008; SILVA; CHAWLA; TOLEDO FILHO, 2010; TONOLI et al., 2010; TONOLI et al., 2011).

As fibras vegetais são compostas, dentre outros produtos, por celulose, um polímero natural constituído por unidades repetidas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações 1,4- β -D-glicosídicas. Cada unidade de repetição contém três hidroxilas (JOHN; THOMAS, 2008), conferindo assim hidrofiliabilidade às fibras. O interesse considerável nestas é devido à sua biodegradabilidade, baixo custo, ampla disponibilidade, por serem renováveis e apresentarem propriedades mecânicas comparáveis àquelas de fibras inorgânicas (ALMEIDA et al., 2013; JESUS et al., 2015; MOHR; NANKO; KURTIS, 2005a,b; QUIÉVY et al., 2010; TONOLI et al., 2011).

Para a produção de compósitos cimentícios podem ser utilizadas, por exemplo, fibras de bucha vegetal ou fibras de eucalipto (ALOSMANOV; WOLSKI; ZAPOTOCZNY, 2017; BACARIN et al., 2017; BENGTSSON; LE BAILLIF; OKSMAN, 2007; BORJA; RIEB; LEDERE, 2006; FERREIRA; CARVALHO, 2014; HOLLERTZ et al., 2017; KALIA et al., 2011; MENDES et al., 2015; QIU et al., 2003; QIU; HU 2013; SILVA FILHO et al., 2013; SOUZA et al., 2017; VUOTI et al., 2013).

A ligação entre a celulose e o cimento exerce influência sobre o comportamento físico e mecânico do fibrocimento. A ligação pode ser física (bloqueio mecânico) ou química (como ligações de hidrogênio ou interações do tipo dipolo), ou uma combinação entre ambas

(COUTTS, 1988). Em geral, fibrocimentos reforçados com celulose possuem bom desempenho mecânico (FARRAPO et al., 2017).

Após envelhecimento, há degradação de fibras vegetais no meio alcalino do cimento e redução das propriedades de absorção de água e porosidade aparente, e aumento na densidade aparente dos compósitos (FARRAPO et al., 2017; WANG; WU; LI, 2000). Produtos da hidratação do cimento precipitam nas camadas porosas das fibras de celulose, influenciando negativamente as propriedades mecânicas do compósito por induzirem endurecimento e mineralização da celulose (TEIXEIRA et al., 2018).

Isso acarreta em redução da dureza, aumento da rigidez nas fibras, perda da capacidade de reforço e força máxima do compósito depois de ciclos de envelhecimento, que simulam as condições de uso (ALMEIDA et al., 2013; COUTTS, 2005; MOHR; NANKO; KURTIS, 2005a,b; SANTOS; TEIXEIRA; SAVASTANO JÚNIOR, 2017; TONOLI et al., 2011). A celulose pode ter tais problemas contornados e obter um caráter de hidrofobicidade (menor hidrofiliidade) por modificação superficial ao ser funcionalizada com grupos funcionais hidrofóbicos (FARUK et al., 2012).

O revestimento superficial da celulose com o impermeabilizante de tecidos e materiais à base de silício, como o silano, pode introduzir propriedades hidrofóbicas nesta (KLEMM et al., 2005; KUMAR, 2000; MOON et al., 2011; YIN et al., 2011), minimizando o acesso de solução alcalina para dentro da fibra celulósica, reduzindo os problemas da celulose na matriz de cimento, como sua elevada absorção de umidade, mineralização e instabilidade dimensional, melhorando a interação reforço-matriz.

O impermeabilizante de tecidos é composto por perfluoro-1-butanossulfonato (PFBS), um repelente de água e de óleo em tecidos utilizado para hidrofobização de produtos têxteis, couros e carpetes (CHU; LETCHER, 2014; HUANG et al., 2016; KEANE, 2014; OKAZOE, 2015; OWENS et al., 2003; PHAM et al., 2014; RANI et al., 2018; WANG et al., 2015). Silanos são agentes de acoplamento hidrófobos com estrutura bifuncional que podem ser acoplados à celulose por meio de reações específicas, como a hidrólise (MENDES, 2014; MENDES et al., 2015).

Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi verificar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de compósitos de cimento com reforço de polpa de celulose modificada superficialmente com silano e impermeabilizante de tecidos em diferentes concentrações, antes e após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado em máquina de simulação de intempéries.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste estudo foi realizado no complexo laboratorial da Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM), localizado na Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil.

2.1 Matéria-prima

Foram utilizadas polpas celulósicas branqueadas de *Eucalyptus urograndis*, um híbrido clonal entre *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis* da empresa Suzano Papel e Celulose, obtida pelo processo de polpação Kraft, de comprimento médio de 0,703 mm e diâmetro médio de 0,015 mm, obtidos por 20 repetições de medida pelo programa WinCELL com auxílio de microscópio óptico marca Olympus BX41 e câmera PixeLINK do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras. Tais fibras foram submetidas à realização de dois tratamentos distintos, sendo estes silano (trietoxi (octil) silano) da empresa Sigma Alderich e impermeabilizante de tecidos, marca Scotchgard® da empresa 3M. Além disso, foram usados cimento Portland CPV-ARI, calcário agrícola moído, hidroxipropileno (metil) celulose (HPMC) e aditivo poliéter carboxílico (ADVA), para a confecção dos fibrocimentos.

2.2 Formulação dos compósitos

A formulação empregada na produção dos compósitos foi de 5% de polpa de celulose processada (emaranhado de fibras), 60% de cimento Portland CPV-ARI (tipos de cimento muito utilizado na indústria para produção de compósitos devido à sua elevada resistência inicial) e 33% de calcário agrícola moído. Além disso, para auxiliar na reologia da mistura, foram utilizados 1% de HPMC e 1% de ADVA. Tal composição, para uma formulação de 7 kg, é uma adaptação de formulações utilizadas por Tonoli et al. (2010b), Mendes (2014) e Mendes et al. (2015). A relação água/cimento final foi de 0,4.

A polpa de celulose foi processada e funcionalizada por dois tratamentos distintos (OTES e FFBS) nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 % de produto em relação à massa seca de polpa (MENDES et al., 2015). A polpa sem qualquer modificação (0%, ou controle) foi utilizada nas análises para fins de comparação.

No Tratamento 1, o silano a distintas concentrações foi submetido a pré-hidrólise por 2 horas, sob rotação de 2000 rpm em mistura de 18 litros, contendo 9 litros de água destilada (H_2O) e 9 litros de etanol (C_2H_6O) (50% água e 50% etanol). O pH da solução foi reduzido a 3,0 – 3,5 com ácido acético (CH_3COOH). A polpa em concentração de 2,5% em relação à solução foi adicionada ao silano pré-hidrolisado, agitada a 4000 rpm por 4 horas, filtrada e submetida a tratamento térmico a $100^\circ C$ por 12 horas (MENDES, 2014; MENDES et al., 2015), para promover o acoplamento dos reagentes químicos.

O Tratamento 2 foi realizado por aplicação direta via spray de impermeabilizante de tecidos, marca Scotchgard®, sobre a massa seca de polpa de celulose. Foi elaborado um sistema com bandeja forrada com plástico e polpa que, ao ser colocado na balança, foi tarado. Posteriormente, foi aplicado o impermeabilizante e verificada sua massa, de acordo com as concentrações estabelecidas.

O cimento Portland CPV-ARI (ABNT, 1983; NBR 5733), constituído por clínquer e gesso, possui elevada resistência inicial (o que favorece as propriedades mecânicas e diminui a influência dos extrativos). Tal cimento favorece o desenvolvimento de um ambiente mais agressivo para o estudo da mineralização e da degradação da celulose devido à elevação de pH (alcalinidade). O calcário agrícola moído é empregado como substituto parcial do cimento Portland, objetivando reduzir os custos de produção do fibrocimento, como normalmente é empregado nas indústrias de fibrocimento (BEZERRA et al., 2006).

O HPMC e o ADVA foram utilizados para auxiliar na reologia (trabalhabilidade) da mistura. O primeiro foi doado pela empresa Aditex Ltda. e apresentava viscosidade entre 60000 a 70000 cP. O segundo, doado pela empresa Grace Brasil Ltda., apresentava massa específica de $1,1 \text{ g/cm}^3$ e pH de 3,4.

2.3 Produção dos compósitos

Primeiramente, para obter uma mistura bastante homogênea, os materiais foram misturados em uma batedeira planetária com rotação de aproximadamente 160 rpm por aproximadamente 3 minutos, sendo o cimento, calcário e HPMC os primeiros a serem homogeneizados. Posteriormente foram adicionados o ADVA, a polpa processada de celulose e a água, que permaneceram em rotação por mais 3 minutos, com o intuito de promover distribuição uniforme da polpa de celulose na massa formada.

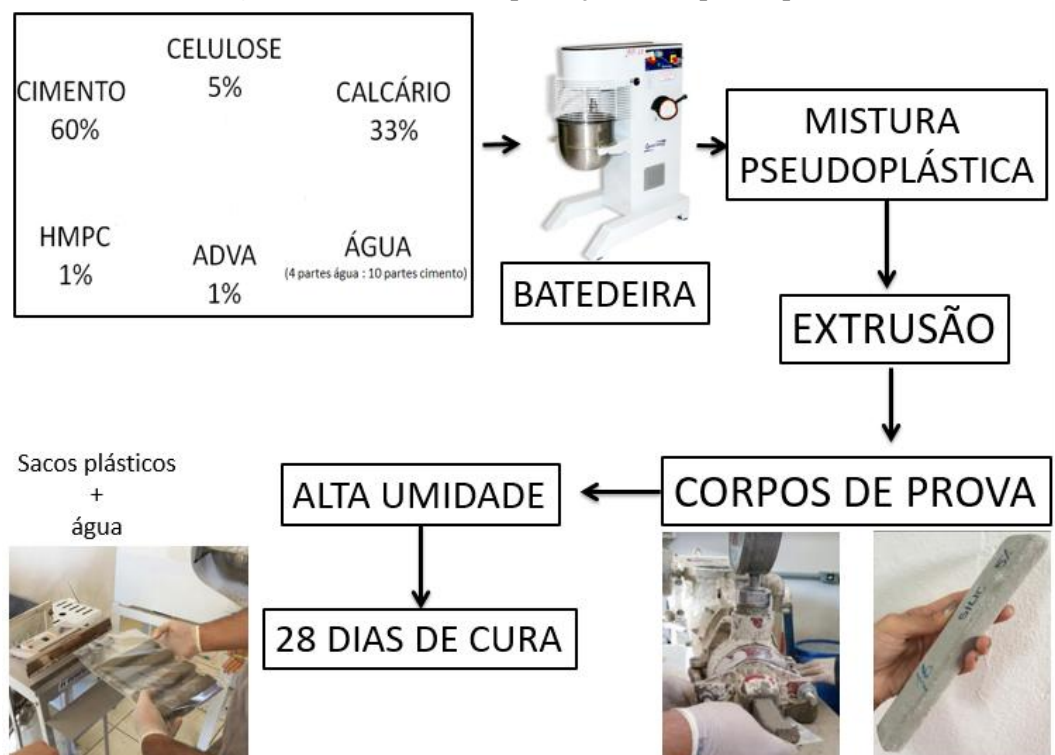
A pasta cimentícia formada foi processada em uma extrusora helicoidal pertencente à Unidade Experimental em Painéis de Madeira (UEPAM) - UFLA. Para tanto, a massa passou

três vezes na extrusora, a fim de proporcionar a homogeneização e a orientação do emaranhado das fibras da polpa de celulose processada. Posteriormente, foram formados aproximadamente 25 corpos de prova (dimensão média aproximada de 20 mm de espessura x 30 mm de largura x 200 mm de comprimento), via extrusão, por concentração de tratamento da celulose.

Para o preparo da formulação, foi calculado o volume total de 7 kg de massa para cada uma das 11 extrusões, de acordo com as concentrações dos dois tratamentos adotados. Foram 5 extrusões de polpa modificada com silano, 5 extrusões de polpa modificada com impermeabilizante de tecidos, além de 1 extrusão com as fibras sem modificação (controle). A massa para confecção da matriz cimentícia foi composta por cimento Portland CPV-ARI e calcário.

Após esse processo, os fibrocimentos foram acondicionados em sacos plásticos selados, com alta umidade (em ponto de saturação, próxima a 100%) e temperatura ambiente por 28 dias, para promover a cura do compósito. O processo é representado pela Figura 3.1.

Figura 3.1 - Processo de produção de corpos de prova.



Fonte: Do autor (2018).

Dentre todos os corpos de prova produzidos nos variados tratamentos e composições, foram separados 7 corpos de prova de cada tratamento para as análises a 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado, conforme Tabela 3.1.

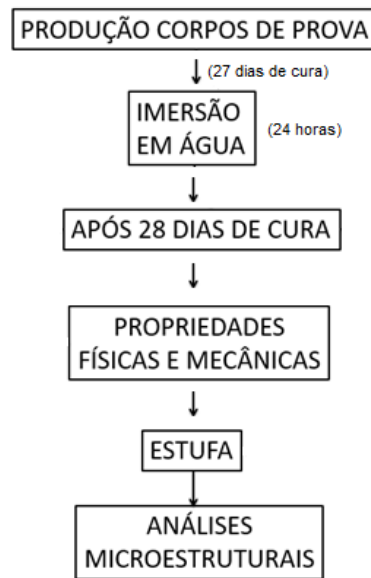
Tabela 3.1- Corpos de prova de análise físico-mecânica a 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento.
Quantidade de corpos de prova

		28 dias	10 ciclos	20 ciclos
	CONTROLE	7	4	4
Tratamento	OTES_5	7	4	4
1 (OTES)	OTES_10	7	4	4
	OTES_15	7	4	4
	OTES_20	7	4	4
	OTES_25	7	4	4
Tratamento	PFBS_5	7	4	4
2 (PBFS)	PFBS_10	7	4	4
	PFBS_15	7	4	4
	PFBS_20	7	4	4
	PFBS_25	7	4	4

Fonte: Do autor (2018).

2.4 Análises a 28 dias de cura

Aos 27 dias de cura os 7 corpos de prova foram completamente submersos em água para preenchimento dos vazios do fibrocimento. No 28º dia de cura, em que o compósito de cimento adquire resistência próxima ao seu valor máximo, são realizados os ensaios físicos e mecânicos. Após tais ensaios, os corpos de prova foram colocados em estufa para cessar a cura, e posteriormente submetidos à análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O esquema pode ser visualizado na Figura 3.2.

Figura 3.2- Esquema de análise a 28 dias de cura.

Fonte: Do autor (2018).

Para os ensaios físicos e mecânicos, a metodologia de imersão do fibrocimento é conveniente. Nos físicos, por proporcionar maior acurácia nos resultados de porosidade, por exemplo, pois são preenchidos os poros e vazios. Para os ensaios mecânicos, por simular a pior condição a que o compósito poderia ser submetido quando são aplicados esforços de tração. A lógica de imersão de água também se aplica aos ensaios físicos e mecânicos após ciclos de envelhecimento acelerado.

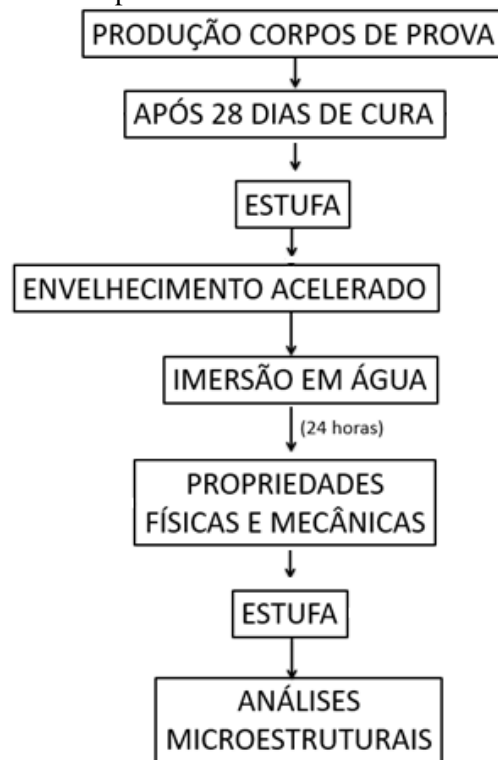
2.5 Envelhecimentos acelerado

O envelhecimento acelerado de imersão-secagem tem por finalidade simular a eventual degradação dos materiais pela exposição prolongada às intempéries naturais, estimulando o ataque da água alcalina dos poros do cimento sobre a fibra.

Após 28 dias de cura, os 8 corpos de prova de cada um dos tratamentos foram cortados em tamanho de 18 cm para atendimento à máquina de ensaio. Estes foram colocados em estufa para cessar o processo de cura. O envelhecimento acelerado foi realizado em câmara de intemperismo acelerado da marca Equilam, seguindo adaptação do ensaio 05 da norma ASTM G-154-06 (2006), retirando meia hora de radiação e a colocando para condensação, totalizando acréscimo de 2 ciclos de 15 minutos deste último. Foram destinados, dentre os 8 corpos de prova, 4 para 10 ciclos e 4 para 20 ciclos de simulação, por meio de ciclos UV-condensação em uma câmara de simulação de intempéries.

Cada ciclo compreende um período de 24 horas, dos quais os compósitos ficaram expostos a 19,6 horas à radiação ultra violeta (UV) a 80° e 4,4 horas ao processo de condensação a 50°C, em que é submetido a molhagem com água. Após os respectivos envelhecimentos a que os corpos de prova foram submetidos, estes imersos em água por um período de 24 horas e destinados à caracterização microestrutural, mecânica e física, conforme Figura 3.3.

Figura 3.3 – Análises após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

2.6 Caracterização dos compósitos

Foram realizados, em corpos de prova com e sem envelhecimento acelerado, ensaios mecânicos de flexão estática para obter informações acerca da tenacidade, módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e limite de proporcionalidade (LOP), e ensaios físicos para obter informações sobre absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos fibrocimentos.

O comportamento do compósito com 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado foi avaliado. Na superfície de fratura dos fibrocimentos, com e sem envelhecimento acelerado, foi realizada a análise microestrutural de microscopia eletrônica de varredura.

2.6.1 Ensaio mecânicos

Antes e após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado, os testes mecânicos foram executados em uma máquina de testes universal da marca Arotec, equipada com carga de 2 kN.

A configuração adotada para o ensaio de flexão é de três cutelos, vão de aproximadamente 150 mm e velocidade de ensaio de 2 mm/min. Os procedimentos adotados para a realização dos ensaios mecânicos se basearam nos procedimentos descritos em RILEM (1984). As Equações de 3.1 a 3.4 foram utilizadas para análise dos dados obtidos.

$$\text{Módulo de ruptura (MPa)} = \frac{3 * C_{\text{máx}} * v_{\tilde{a}o}}{2 * b * d^2} \quad (3.1)$$

nas quais:

$C_{\text{máx}}$ = carga máxima aplicada em Newton

b = largura do corpo-de-prova em milímetros

d = espessura do corpo-de-prova em milímetros

$$\text{Módulo de elasticidade (MPa)} = \frac{v_{\tilde{a}o}^3 * (C2 - C1)}{4(D2 - D1) * b * d^3} \quad (3.2)$$

nas quais:

b = largura do corpo-de-prova em milímetros

d = espessura do corpo-de-prova em milímetros

$C1$ = Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a $C2$, em Newton

$C2$ = Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a $C1$, em Newton

$D1$ = Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a $D2$, em milímetros

$D2$ = Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a $D1$, em milímetros

$$\text{Limite de proporcionalidade (MPa)} = \frac{3 * C_{lop} * v_{\tilde{a}o}}{2 * b * d^2} \quad (3.3)$$

nas quais:

C_{lop} = carga máxima aplicada antes da curva carga-deformação, em Newton

b = largura do corpo-de-prova em milímetros

d = espessura do corpo-de-prova em milímetros

$$\text{Tenacidade (kJ/m}^2\text{)} = \frac{\text{energia absorvida}}{a} \quad (3.4)$$

nas quais:

Energia absorvida = Energia na área sob a curva do gráfico, carga x deformação em Newton x milímetro

a = área da seção transversal do corpo-de-prova em milímetro ao quadrado

2.6.2 Ensaios físicos

Os valores médios de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente foram obtidos seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM C 948-81 (2001). Para a determinação dessas propriedades, os corpos de prova, com e sem envelhecimento, foram submersos em água a temperatura ambiente por período de 24 horas. Foram determinadas a massa imersa M_i (com a amostra dentro da água) e a massa úmida M_u (retirando a amostra da água e enxugando levemente sua superfície para retirada do excesso de água). Após isso, foi realizada a secagem das amostras por período de 24 horas em uma estufa com circulação de ar na temperatura de 105 ± 5 °C e, posteriormente, foi determinada a massa seca M_s . Para determinar as propriedades físicas, as Equações de 3.5 a 3.7 foram utilizadas.

$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} * \rho_w \quad (3.5)$$

nas quais:

M_u = Massa úmida

M_i = Massa imersa

M_s = Massa seca

ρ_w = Densidade do líquido em que as amostras foram imersas

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_s} * 100 \quad (3.6)$$

nas quais:

M_u = Massa úmida

M_s = Massa seca

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} * 100 \quad (3.7)$$

nas quais:

Mu = Massa úmida

Mi = Massa imersa

Ms = Massa seca

2.6.3 Análise microestrutural de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por MEV foi importante para avaliar morfologia do fibrocimento reforçado com polpa controle e modificada superficialmente com silano (OTES) e impermeabilizante de tecidos (PFBS). Para cada tratamento foram analisadas as concentrações de 5% e 25% que corresponderam, respectivamente, ao melhor e pior desempenho quanto às propriedades físicas e mecânicas do compósito. A fim de se verificar as características do compósito, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP da marca Zeiss do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

Tal caracterização foi realizada na superfície de fratura dos corpos de prova que foram ensaiados por flexão estática. Essa observação visa avaliar o efeito do tratamento químico das fibras de celulose e o seu efeito sobre as propriedades físicas e mecânicas antes e após envelhecimento acelerado. As amostras foram submetidas a metalização de ouro. A tensão aplicada foi de 20 kV.

2.7 Análise estatística

Foi utilizado o programa Libre Office para organização de dados que, posteriormente, foram analisados pelo programa de análise estatística SISVAR, desenvolvido no Departamento de Ciências Exatas da Universidade Federal de Lavras- UFLA. Para a comparação entre as distintas concentrações dos tratamentos realizados com os dois agentes de modificação superficial, os resultados das propriedades microestruturais foram avaliados por teste de regressão, a 5% de significância. Foram obtidos dados estatísticos que permitem analisar se os dados diferem ($F_c < 0,05$) ou não estatisticamente entre si ($F_c > 0,05$) e se as linhas de tendência dos gráficos a serem gerados no presente trabalho (percentualmente) são de primeiro (linear), segundo (quadrático) ou terceiro (cúbico) grau.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito do tratamento com agentes de modificação sobre o desempenho físico e mecânico dos compósitos aos 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

3.1.1 Propriedades Físicas

3.1.1.1 Densidade aparente

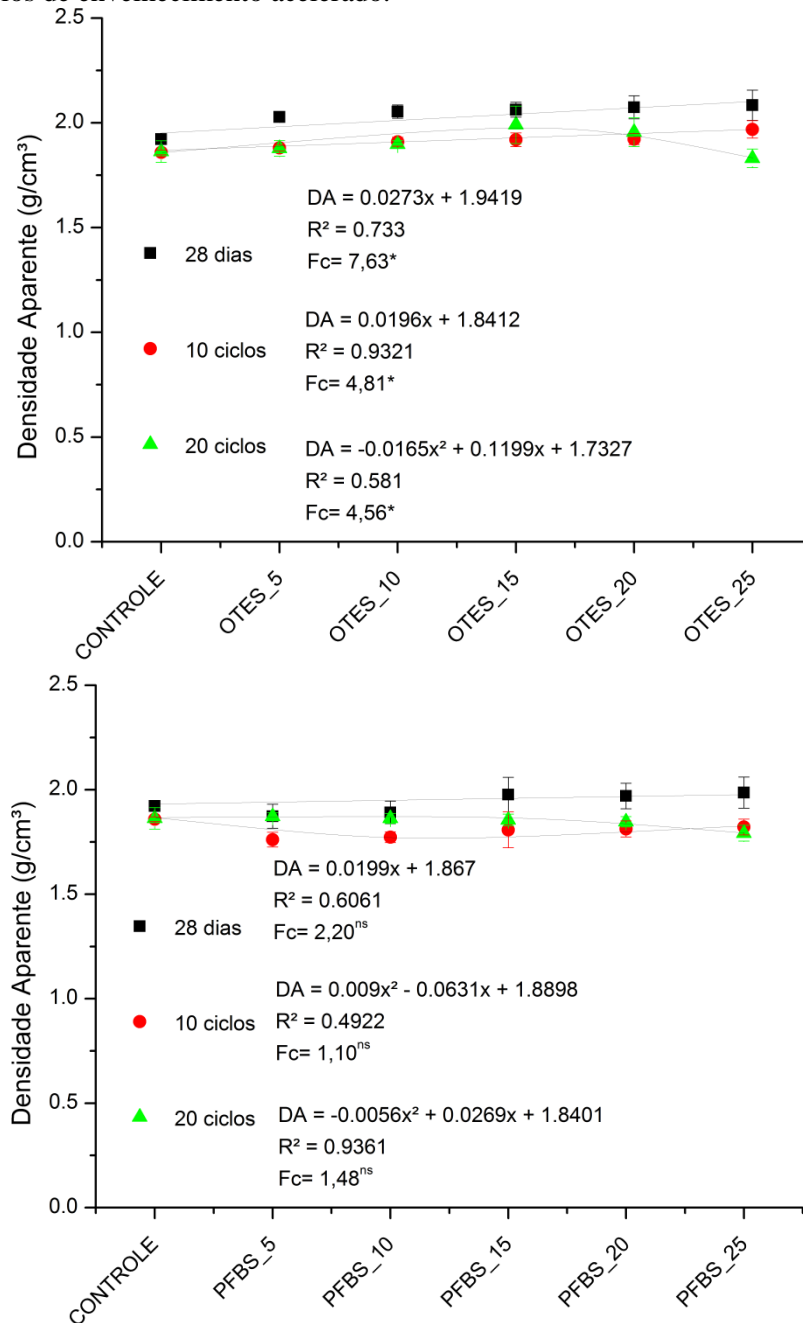
Na Figura 3.4 estão apresentados os valores médios para densidade aparente após 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

Pode-se observar que o tratamento com OTES e PFBS sobre a polpa de celulose após 28 dias de cura implica aumento significativo da densidade dos compósitos. Isso pode ser explicado pela criação de interações químicas entre a polpa de celulose tratada com os agentes de modificação superficial e a matriz, melhorando a interação fibra-matriz, promovendo aumento de densidade (MENDES et al., 2015). Pode estar também associada ao aumento da concentração de agentes de modificação superficial, visto que estes possuem átomos de flúor, fósforo (PFBS) e silício (OTES), com número atômico maior que dos átomos que constituem a celulose (carbono, hidrogênio e oxigênio).

A 10 e 20 ciclos de envelhecimento, houve redução considerável sobre o valor médio de densidade para os fibrocimentos produzidos com a polpa tratada com PFBS e OTES, se comparados a compósitos a 28 dias. Tal fato se deve à degradação da fibra devido à ação dos produtos da hidratação do cimento após ciclos de envelhecimento sobre esta, degradação da matriz e inibição de cura do compósito produzido com polpa modificada com PFBS. Contudo, se comparados ao controle, os compósitos envelhecidos produzidos com polpa modificada apresentaram maior densidade devido à melhor interação fibra matriz decorrente da modificação superficial.

Para os compósitos produzidos com polpa modificada com OTES, houve diferença estatisticamente significativa (*) entre os tratamentos. No entanto, para aqueles produzidos com polpa modificada com PFBS, não houve diferença estatisticamente significativa (ns).

Figura 3.4- Valores médios e desvios padrão da densidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

3.1.1.2 Absorção de água

Quanto à propriedade absorção de água (Figura 3.5) a 28 dias de cura, foi verificada uma redução em aproximadamente 50% desta propriedade após modificação superficial da polpa de celulose com OTES. Isso se deve à ocorrência de interação entre o agente modificador e a polpa de celulose e complementa o resultado obtido para densidade, uma vez que a redução da absorção de água está relacionada com a diminuição de espaços vazios do material.

A absorção de água apresentou decréscimo com aumento da concentração de PFBS sobre a polpa celulósica, sendo o maior valor a 5%. O resultado pode ser explicado pelo fato de que o aumento na concentração de PFBS implicou menor valor de absorção de água das fibras e, conseqüentemente, do compósito.

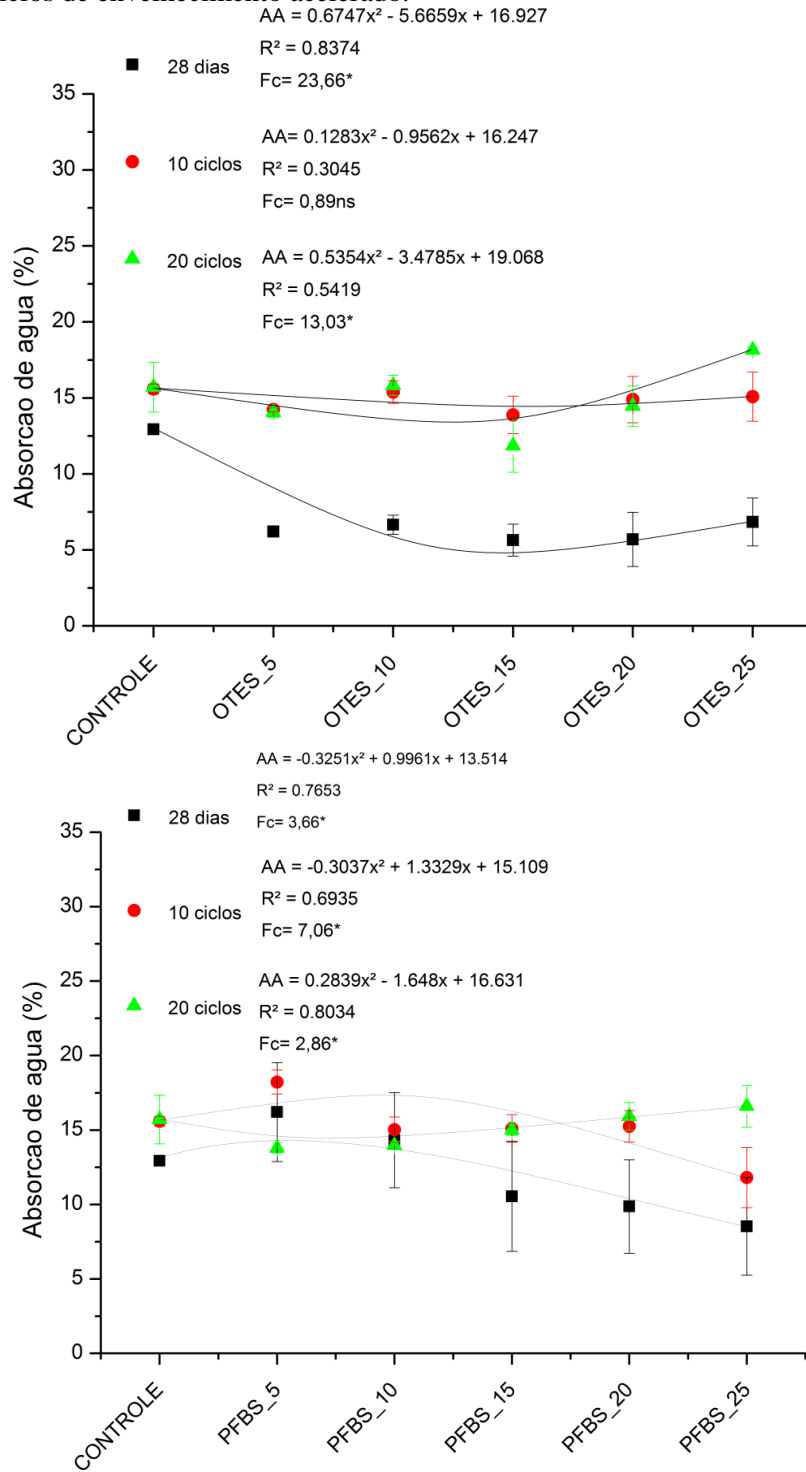
A redução da absorção de água a 10 ciclos dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com PFBS a 25% e OTEs a 15%, em relação ao tratamento controle, ocorreram por redução da hidrofiliabilidade da fibra de celulose devido à presença dos agentes modificadores, reduzindo a absorção de água do compósito. Embora os valores médios obtidos sejam superiores aos obtidos a 28 dias de cura, devido à degradação da matriz e aumento de poros após envelhecimento.

Contudo, a 20 ciclos, devido à degradação da fibra e da matriz, há aumento significativo na absorção de água do compósito se comparado a 28 dias, mesmo para aqueles que possuem reforço modificado. Se comparado a 10 ciclos de envelhecimento, houve redução na absorção de água devido à precipitação dos produtos da hidratação do cimento em espaços vazios. Acredita-se que o PFBS, devido à sua estrutura iônica, tenha reagido com os produtos da hidratação do cimento após ciclos de envelhecimento, provocando danos na estrutura do fibrocimento.

A norma NBR 12800 (ABNT, 1993) estabelece que a absorção de água máxima para telhas onduladas de fibrocimento deve ser de 37%. Os valores de absorção de água obtidos neste estudo após envelhecimento, a 28 dias, 10 e 20 ciclos, se mostraram abaixo do máximo determinado pela norma NBR 12800 (ABNT, 1993).

Foi observada diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos a diferentes concentrações promovidos em polpa de celulose modificada superficialmente com OTEs e PFBS. Exceto com OTEs a 10 ciclos, onde não foi verificada diferença estatisticamente significativa.

Figura 3.5- Valores médios e desvios padrão da absorção de água dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

3.1.1.3 Porosidade aparente

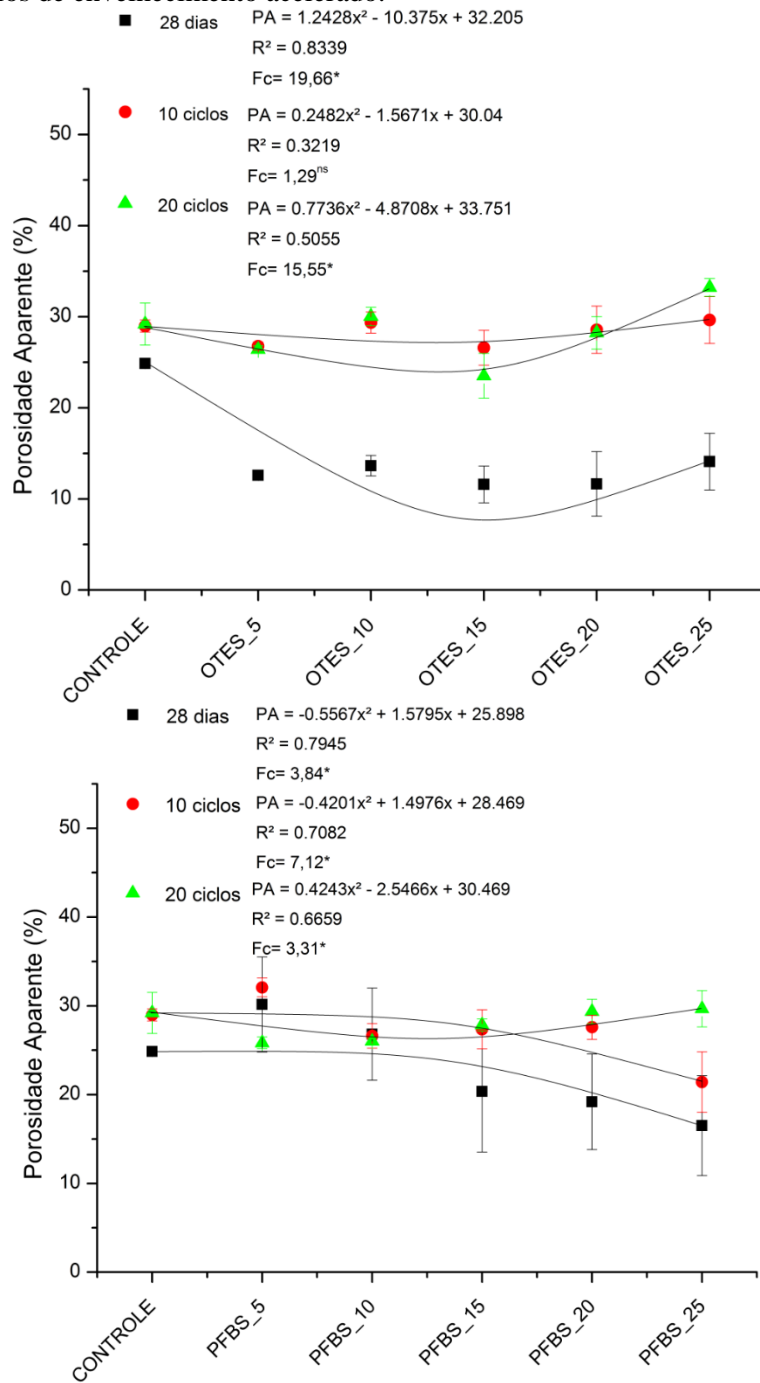
Quanto à porosidade aparente dos compósitos (Figura 3.6), pode-se observar uma tendência similar à absorção de água dos fibrocimentos a 28 dias, 10 e 20 ciclos de

envelhecimento, conforme esperado, apontando para uma redução da porosidade após modificação da polpa de celulose com os agentes de modificação superficial.

A 10 e 20 ciclos de envelhecimento, alguns compósitos obtiveram menores valores médios para a propriedade porosidade aparente, se comparados ao controle. Tal fato se deve à menor instabilidade dimensional das fibras em matriz após envelhecimento, decorrente de sua modificação, além da melhor adesão com a matriz, fazendo que os espaços vazios entre as fibras e a matriz se reduzissem. Além disso, pode ter ocorrido precipitação dos produtos da hidratação do cimento nos poros e espaços vazios. Os compósitos que apresentam os maiores valores de porosidade aparente podem ter apresentado degradação do reforço e da matriz.

Para o OTES, o motivo é que a interação fibra-matriz pode ser reduzida após aplicação de excesso de silano, sendo as menores concentrações os melhores resultados após 20 ciclos de envelhecimento. Quanto ao PFBS, acredita-se que este tenha inibido a cura da matriz, prejudicando a relação fibra-matriz e, portanto, menores concentrações promoveram menor inibição, oferecendo melhores resultados para o tratamento. Além disso, em ambos os casos, após envelhecimento acelerado, houve formação de etringita tardia, afetando negativamente as propriedades físicas e mecânicas do compósito.

Figura 3.6- Valores médios e desvios padrão da porosidade aparente dos compósitos com 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

Ao avaliar as polpas de celulose modificadas superficialmente quanto ao ângulo de contato e a absorção de umidade, observa-se aumento do ângulo de contato (molhabilidade) e menor absorção de umidade das polpas após modificação com OTES e PFBS. Os resultados obtidos confirmam a tendência do compósito quanto à redução da porosidade aparente e da absorção de água devido à redução da hidrofiliabilidade da celulose após ser modificada

superficialmente e inserida em matriz de cimento. Assim sendo, as propriedades da polpa refletiram também na qualidade do fibrocimento.

Os compósitos produzidos com polpa modificada com OTES e PFBS apresentaram diferença estatística significativa entre si, a diferentes concentrações. Exceto pra o OTES a 10 ciclos, onde não houve diferença estatisticamente significativa entre os compósitos a diferentes concentrações.

3.1.2 Propriedades Mecânicas

3.1.2.1 Módulo de ruptura

Os valores médios de MOR a 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento submetidos à flexão estão apresentados na Figura 3.7.

Os maiores valores para a propriedade MOR a 28 dias de cura foram obtidos para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS a 5%, em relação ao tratamento controle. Os maiores valores de MOR a 10 ciclos foram obtidos para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada com OTES a 15% e PFBS a 10%. Os maiores valores de MOR a 20 ciclos foram obtidos para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada com OTES e PFBS a 15%.

Tais resultados, a 28 dias, indicam melhor interface entre as fibras modificadas com OTES e PFBS e a matriz, melhorando seu desempenho mecânico e promovendo aumento nesta propriedade. Contudo, após 10 e 20 ciclos de envelhecimento há redução do MOR, com degradação da matriz e do reforço, além da formação de etringita tardia.

A norma para a placa plana cimentícia sem amianto (NBR 15498, 2007) determina valores de MOR à flexão, para as placas ensaiadas em estado saturado, conforme Tabela 3.2.

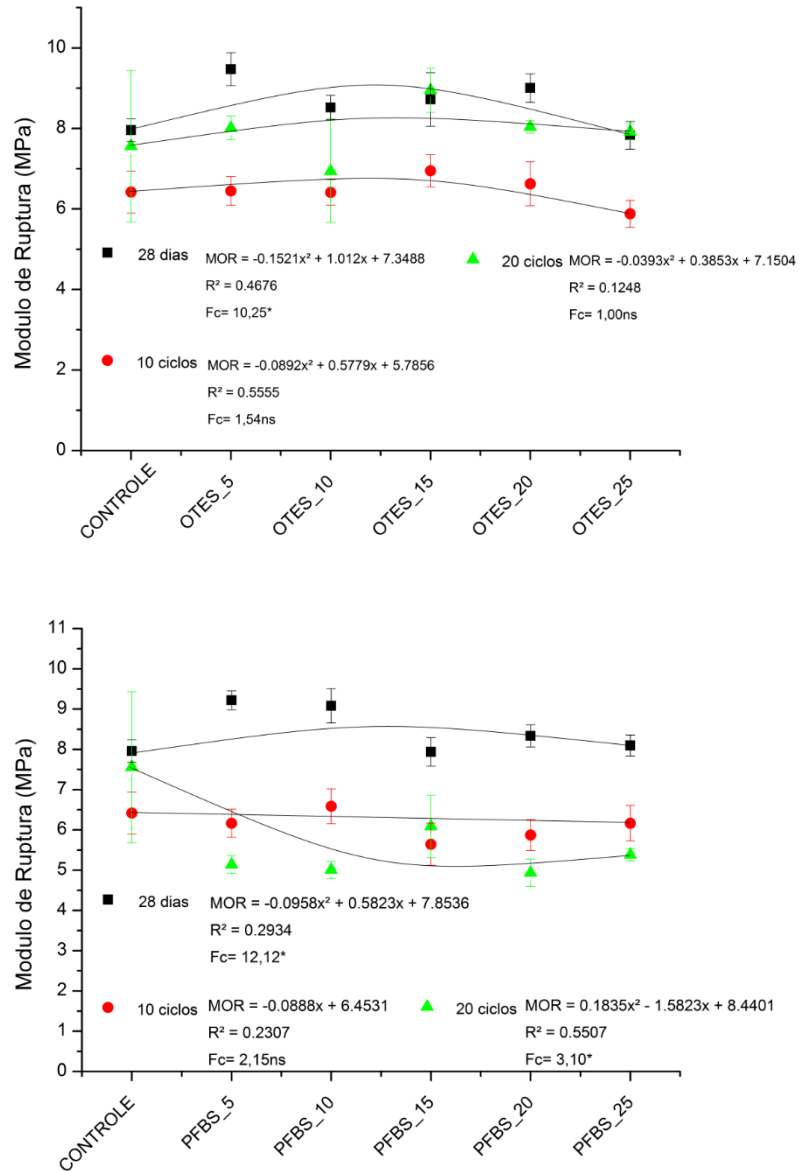
Tabela 3.2- Norma para placa plana cimentícia (NBR 15498, 2007).

NBR 15498	Módulo de Ruptura (MPa)	Categoria
	4	2
	7	3
	13	4

Fonte: Do autor (2018).

Os compósitos do presente estudo, com e sem modificação superficial, a 28 dias de cura, são enquadrados na categoria 3. Após 10 ciclos de envelhecimento acelerado, os compósitos do presente estudo, com e sem modificação superficial, são enquadrados na categoria 2. Após 20 ciclos de envelhecimento, os compósitos com fibra modificada superficialmente com OTES atendem à categoria 3, enquanto os compósitos feitos com polpa modificada com PFBS permanecem na categoria 2.

Figura 3.7- Valores médios e desvios padrão do módulo de ruptura (MOR) dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

Os compósitos a diferentes concentrações e condições apresentam diferença estatisticamente significativa entre si, com exceção do OTES a 10 e 20 ciclos e do PFBS a 10 ciclos de envelhecimento, não apresentando diferença estatisticamente significativa.

3.1.2.2 Limite de proporcionalidade

Os valores médios de LOP a 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento submetidos à flexão estão apresentados na Figura 3.8.

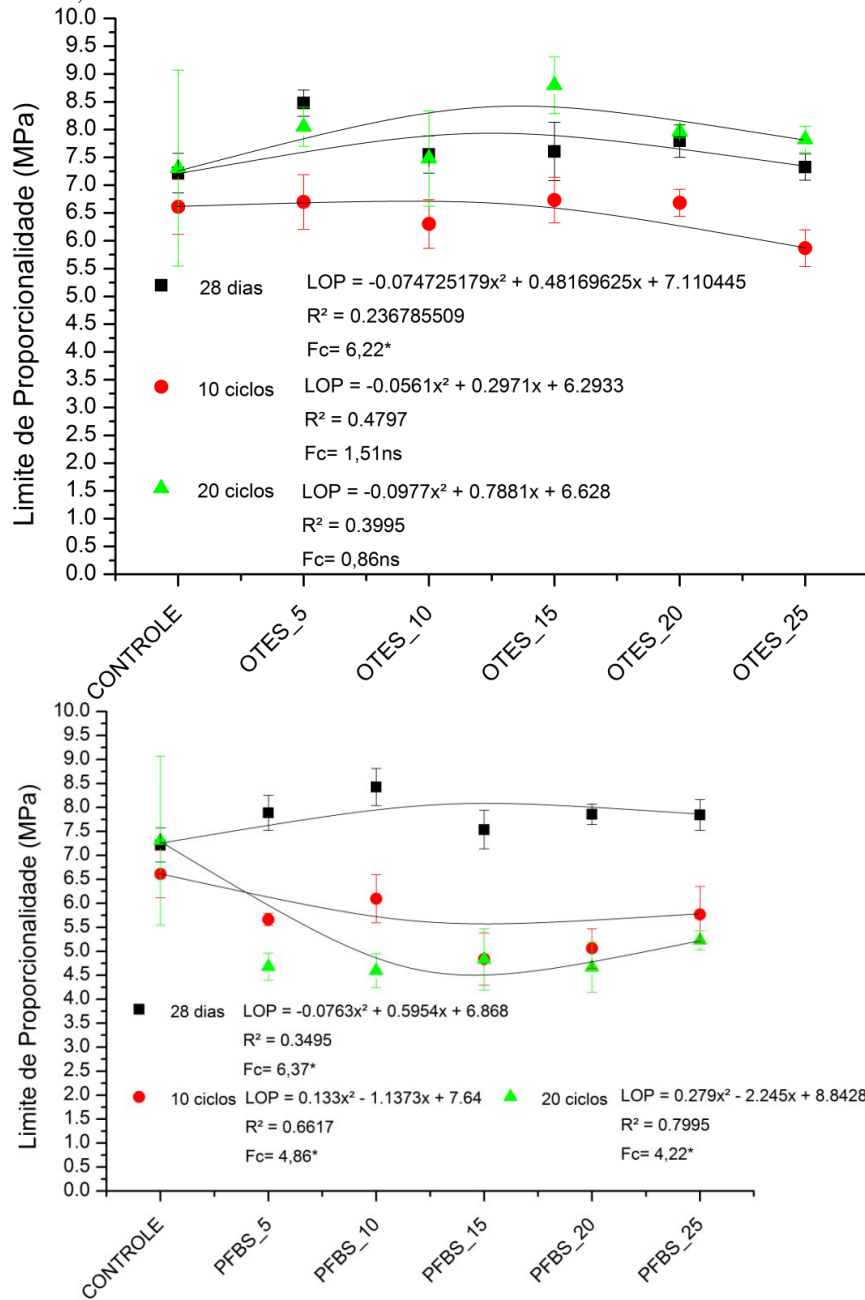
Os maiores valores médios para a propriedade LOP à flexão a 28 dias de cura foram obtidos para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS a 5 e 10%, respectivamente. O aumento do LOP dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS, em relação ao tratamento controle, foram de 17,45 e 16,62 %, respectivamente, o que indica melhoria da resistência elástica do compósito.

Os maiores valores de LOP a 10 ciclos foram obtidos, dentre cada tratamento, para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com OTES a 15% e PFBS a 10%, o que indica que quantidades reduzidas de agente de modificação superficial já são suficientes para promover melhor interação entre fibras e matriz, reduzindo danos que a matriz possa provocar nas fibras. Além disso, tais concentrações reduzem os danos dos agentes de modificação sobre a inibição de cura do cimento, melhorando a resistência elástica do compósito. O aumento do valor médio para o compósito produzido com polpa modificada com OTES, em relação ao tratamento controle, foi de 1,81%. Para o PFBS, o maior valor de LOP obtido foi inferior ao controle em 7,87%.

Os maiores valores de LOP a 20 ciclos foram obtidos, dentre cada tratamento, para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada com OTES a 15% e PFBS a 25%. Após 20 ciclos de envelhecimento, os dados satisfatórios são obtidos para os compósitos modificados com OTES mesmo a menores concentrações, devido à melhoria das propriedades das fibras devido à modificação, sem afetar a estrutura da matriz, complementando os resultados obtidos para as análises microestruturais. O aumento do valor médio para o compósito produzido com polpa modificada com OTES, em relação ao tratamento controle, foi de 20,38%. Para o PFBS, o maior valor de tenacidade obtido foi inferior ao controle em 28,6%.

Houve diferença estatisticamente significativa entre as concentrações e tratamentos analisados, exceto para os compósitos com polpa modificada com OTES a 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

Figura 3.8- Valores médios e desvios padrão do limite de proporcionalidade (LOP) dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

3.1.2.3 Módulo de ruptura/limite de proporcionalidade

Os valores médios de MOR/LOP a 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento submetidos à flexão estão apresentados na Figura 3.9.

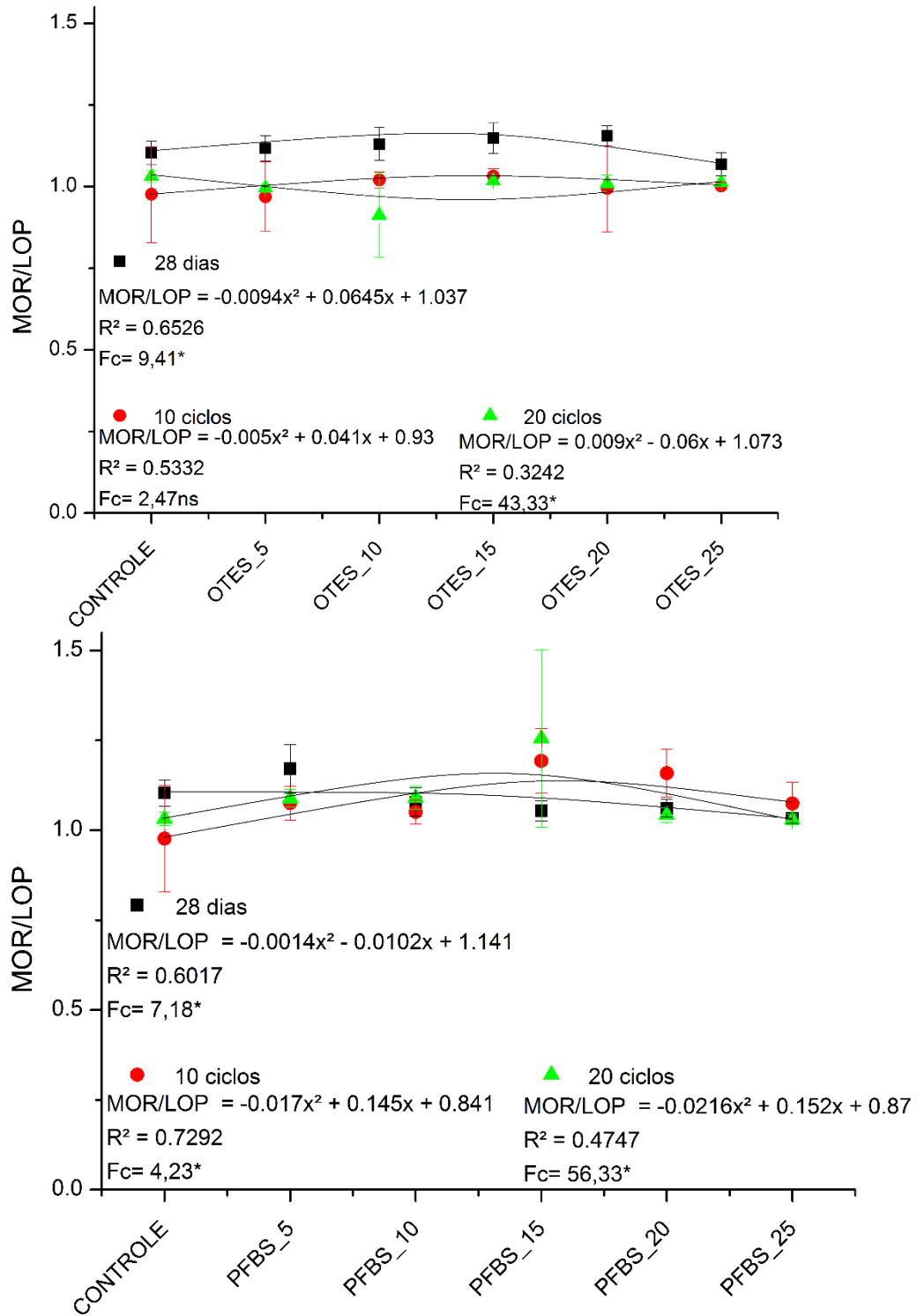
Houve efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP. De acordo com Mendes (2014), quando não há efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP, há boa interação fibra-matriz, o que promove a quebra das fibras sem que ocorra o deslizamento das mesmas. No presente trabalho foi verificado comportamento contrário e,

portanto, a maior possibilidade é de arrancamento da fibra na matriz de cimento. De acordo com Fonseca et al. (2016), o arrancamento das micro/ nanofibrilas é o principal responsável pelo mecanismo de tenacificação do compósito.

Houve efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP após 10 ciclos de envelhecimento acelerado para o PFBS, contudo o mesmo não foi verificado para o tratamento com OTES. De acordo com Mendes (2014), quando não há efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP, há boa interação fibra-matriz, o que promove a quebra das fibras sem que ocorra o deslizamento das mesmas. No presente trabalho é verificado o contrário, e portanto, a maior possibilidade é de arrancamento da fibra na matriz de cimento.

Houve efeito significativo dos tratamentos sobre a relação MOR/LOP após 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Segundo as discussões sobre a relação MOR/LOP para os ensaios mecânicos a 28 dias de cura e 10 ciclos de envelhecimento acelerado, a maior possibilidade para 20 ciclos também é de arrancamento da fibra na matriz de cimento.

Figura 3.9- Valores médios e desvios padrão da relação MOR/LOP dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Autor (2018).

3.1.2.4 Módulo de elasticidade

Os compósitos produzidos com a polpa modificada por PFBS, a 28 dias de cura, obtiveram o maior valor médio para a propriedade MOE à flexão, sendo verificado um aumento também para o compósito OTES. O aumento do MOE dos compósitos produzidos

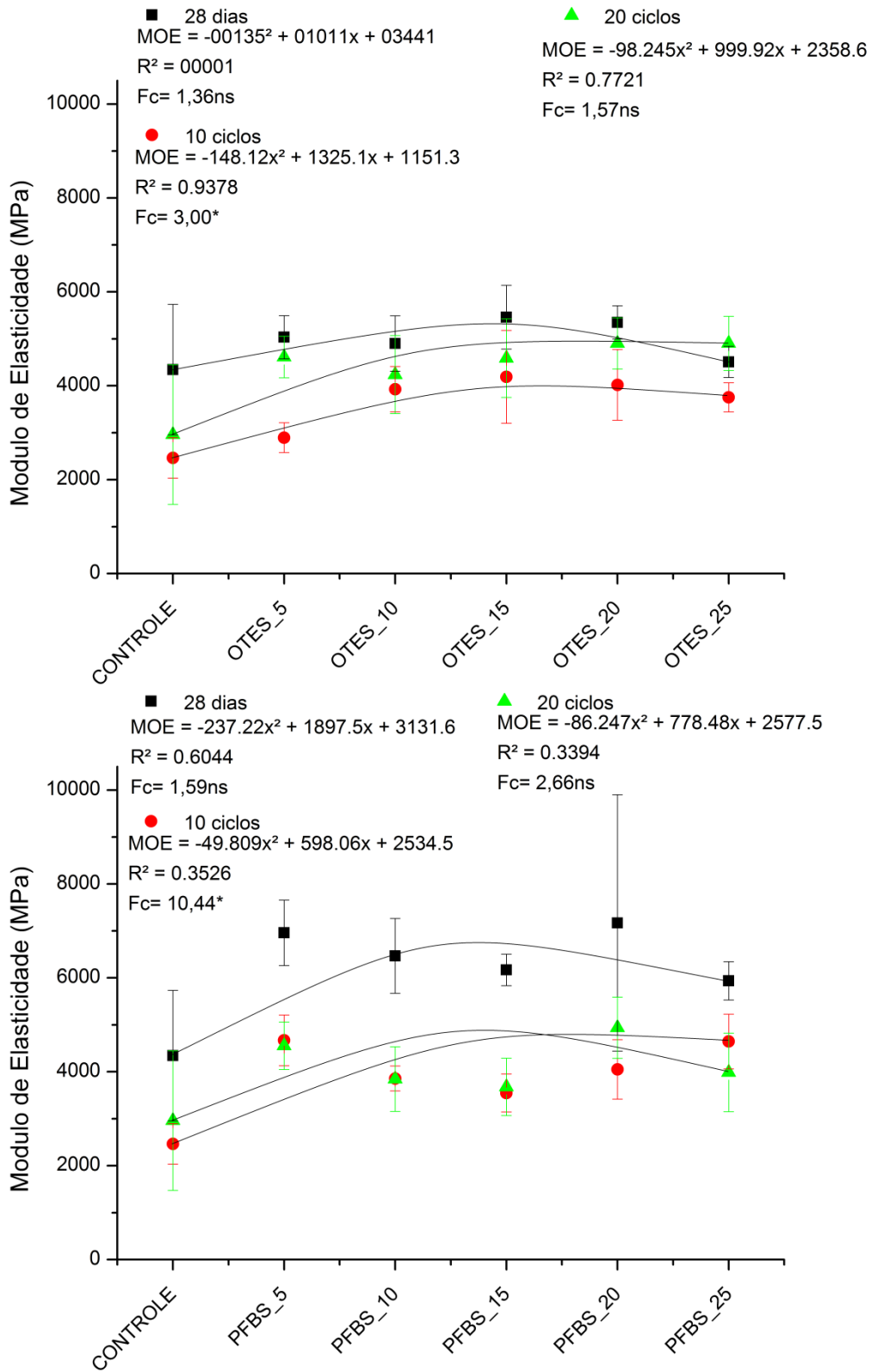
com a polpa modificada com PFBS, em relação ao tratamento controle, variou de 36,64 a 65,05%. De acordo com Tonoli et al. (2012), valores maiores de MOE quando comparados os tratamentos à amostra controle podem ocorrer devido à maior ligação fibra/matriz proporcionada pela modificação superficial das polpas. Não foi observada diferença estatística significativa entre os compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS.

Os maiores valores de MOE a 10 ciclos foram obtidos, dentre cada tratamento, para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com OTES a 15% e PFBS a 25%. Comparados ao compósito controle, houve redução dos valores após envelhecimento devido à redução de interação entre fibra e matriz. Contudo, os maiores valores de MOE obtidos para cada tratamento indicam melhor interação entre reforço e matriz devido à modificação superficial das polpas, comprovando a eficiência da modificação das polpas sobre o desempenho mecânico do compósito. O aumento dos valores médios para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS, em relação ao tratamento controle, foram de 70,07 e 88,41%, respectivamente.

Os maiores valores de MOE a 20 ciclos foram obtidos, dentre cada tratamento, para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada com OTES e PFBS a 20%. Assim, a modificação superficial da polpa de celulose promoveu resultados satisfatórios devido à melhor relação fibra-matriz, mesmo após envelhecimento, se comparados ao grupo controle. O aumento dos valores médios para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS em relação ao tratamento controle foram de 65,55 e 66,72%, respectivamente. Os valores médios de MOE a 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento submetidos à flexão estão apresentados na Figura 3.10.

Não houve diferença estatisticamente significativa entre as concentrações dos tratamentos, exceto para os tratamentos a 10 ciclos de envelhecimento acelerado.

Figura 3.10- Valores médios e desvios padrão do módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

3.1.2.5 Tenacidade

Para a propriedade tenacidade a 28 dias de cura, pode-se observar tendência de diminuição dos valores médios para os compósitos produzidos com a polpa tratada com PFBS se comparada aos compósitos produzidos com OTES, em relação aos compósitos do grupo controle. O maior valor de tenacidade foi obtido com compósito produzido com polpa modificada com OTES a 5%, com elevação de 44,91% nesta propriedade quando comparada ao compósito controle. Tal elevação é justificada pelo fato de que há deslizamento das fibras modificadas superficialmente em matriz cimentícia, aumentando a tenacidade destes pela maior absorção e dissipação da energia (KHORAMI et al., 2017; TONOLI et al., 2012). Foi observada diferenciação estatística significativa entre os diferentes tratamentos avaliados.

Tonoli et al. (2012), ao avaliarem as propriedades mecânicas de fibras de pinus branqueadas e não branqueadas, a 28 dias de cura, observaram maiores valores das propriedades MOR (5,7 Mpa), MOE (9,4 Mpa) e LOP (10 MPa) para as fibras branqueadas, porém menores valores de tenacidade.

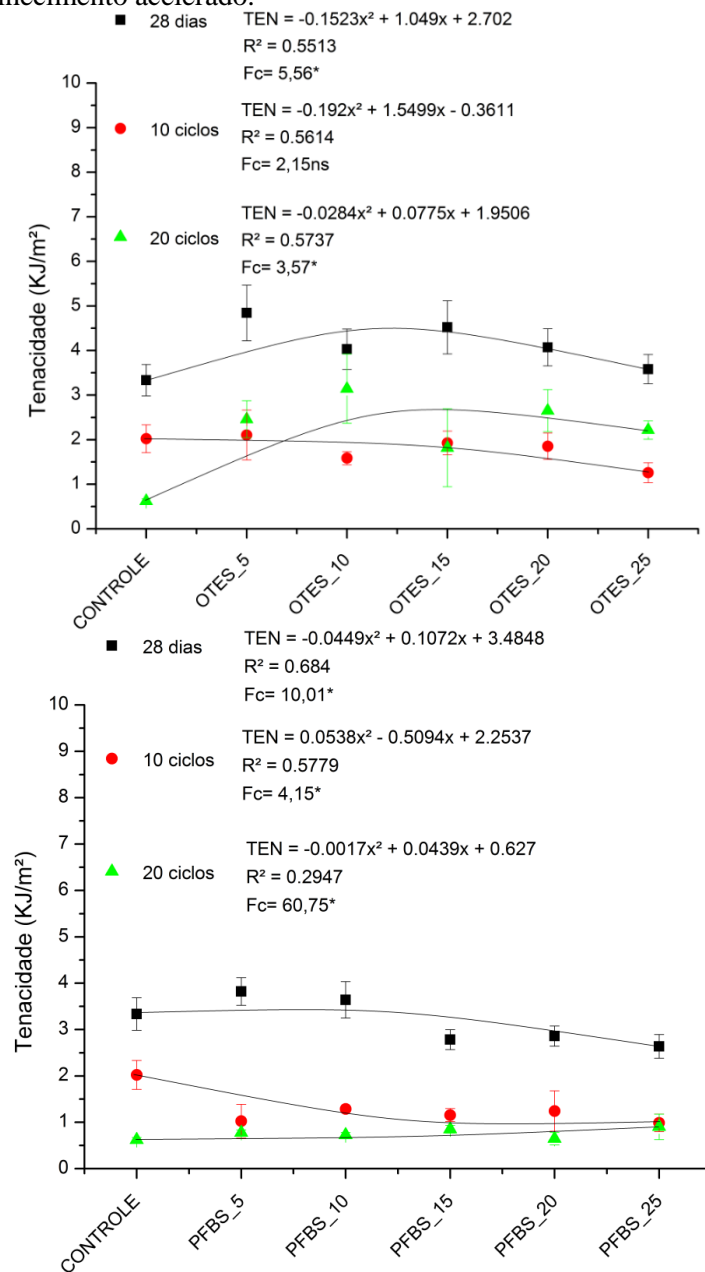
Os maiores valores de tenacidade a 10 ciclos de envelhecimento foram obtidos, dentre cada tratamento, para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com OTES a 5% e PFBS a 10%. Tais valores complementam as demais propriedades das propriedades mecânicas dos compósitos pois as menores concentrações de cada tratamento promoveram uma boa interação fibra-matriz, minimizando danos a tais estruturas. O aumento do valor médio para o compósito produzido com polpa modificada com OTES, em relação ao tratamento controle, foi de 3,96%. Para o PFBS, o maior valor de tenacidade obtido foi inferior ao controle em 38,61%.

Os maiores valores de tenacidade a 20 ciclos foram obtidos, dentre cada tratamento, para os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada com OTES a 10% e PFBS a 25%. Isso indica que o OTES a baixas concentrações realmente promoveu melhor interação entre fibra e matriz, sendo dispensado maiores concentrações do agente de modificação, devido ao efetivo controle da degradação, mineralização e instabilidade dimensional da fibra em matriz. Grandes concentrações de PFBS contornaram a degradação da fibra de celulose, mesmo quando comprometida a estrutura da matriz, o que promoveu o aumento na tenacidade dos compósitos. O aumento do valor médio para o compósito produzido com polpa modificada com OTES e PFBS, em relação ao tratamento controle, foi de 230,25% e 44,71%, respectivamente.

A maior tenacidade do compósito após envelhecimento acelerado está associada à questão da polpa absorver menor quantidade de água permitindo, assim, maior efeito da resistência da fibra. Os valores médios de tenacidade a 28 dias, 10 e 20 ciclos de envelhecimento submetidos à flexão estão apresentados na Figura 3.11.

Houve diferença estatisticamente significativa entre os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada com OTES e PFBS, em diferentes concentrações, exceto para compósitos produzidos com polpa modificada com OTES a 10 ciclos de envelhecimento acelerado.

Figura 3.11- Valores médios e desvios padrão da tenacidade dos compósitos após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018).

Pode-se observar que as modificações químicas das polpas com os agentes OTES e PFBS dos compósitos a 28 dias de cura, acarretaram um aumento significativo das propriedades MOR, MOE, LOP e tenacidade. O aumento indica melhor interface entre as fibras modificadas e a matriz cimentícia, o que atua diretamente em seu desempenho (MENDES et al., 2015; TONOLI et al., 2012; TONOLI et al., 2013). Os resultados das propriedades mecânicas a 28 dias se apresentaram contrários às propriedades absorção de água e porosidade, observados para os compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS. Era esperado melhorias nas propriedades mecânicas no compósito que corroborassem uma menor absorção de água e porosidade aparente.

O resultado de MOE se apresentou contrário às propriedades de absorção e água e porosidade aparente dos compósitos submetidos a 10 ciclos de envelhecimento acelerado. Os resultados das propriedades MOR, LOP e tenacidade apresentaram a mesma tendência obtida pelos resultados das propriedades físicas de absorção de água e porosidade dos compósitos com OTES e PFBS submetidos a 10 ciclos de envelhecimento acelerado, complementando a hipótese de que as melhores concentrações para modificação superficial da polpa de celulose variam entre 5 e 15% para os agentes de modificação superficial. Além da proteção das fibras contra intempéries, tal fato se deve à menor degradação da matriz devido à interação com os modificadores do reforço. Em geral, as propriedades mecânicas no compósito complementam os valores obtidos para absorção de água e porosidade aparente.

Os resultados das propriedades físicas dos compósitos submetidos a 20 ciclos de envelhecimento acelerado (absorção de água e porosidade aparente) e as propriedades mecânicas (MOR, MOE, LOP e tenacidade) apresentaram tendências contrárias. Em geral, as propriedades mecânicas no compósito não complementam os valores obtidos para absorção de água e porosidade aparente.

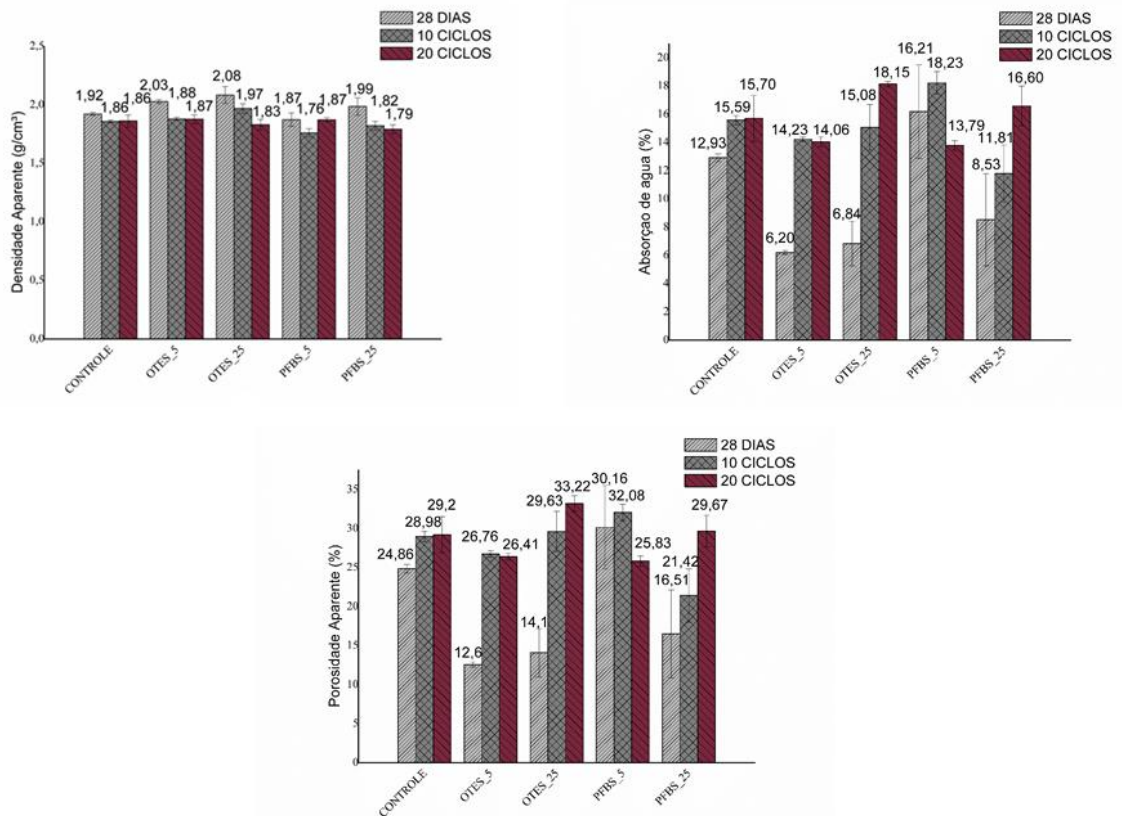
Após analisar as propriedades físicas dos compósitos a 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado, pode-se inferir que não foi observada relação entre a absorção de água e a porosidade dos compósitos com a densidade aparente. Contudo, houve relação entre a absorção de água e a porosidade aparente. Isso indica que houve redução da densidade dos compósitos com aumento na absorção de água e porosidade aparente, devido à redução da interação entre fibra e matriz decorrente do processo de envelhecimento, como era esperado, além da formação de etringita tardia. Contudo, comparados ao grupo controle, tais valores se apresentaram superiores, confirmando os efeitos positivos da modificação superficial da fibra de celulose sobre as propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos.

3.2 Efeito do envelhecimento acelerado sobre as propriedades físicas e mecânicas do compósito

Ao analisar as características microestruturais das fibras em conjunto com as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos produzidos, após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado, pode-se concluir que em geral os melhores resultados foram obtidos pelos compósitos produzidos com polpa de celulose com 5% de agente de modificação superficial (OTES e PFBS), enquanto os piores resultados foram obtidos pelos compósitos produzidos com polpa de celulose com 25%. Por este motivo, optou-se por analisar os compósitos controle, além de OTES e PFBS, ambos a 5 e 25% nas próximas avaliações.

Na Figura 3.12 estão apresentados os valores médios para densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, respectivamente. Houve diferença estatística significativa para todos os tratamentos quanto às propriedades físicas.

Figura 3.12- Efeito do envelhecimento acelerado sobre a densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente dos compósitos.



Fonte: Do autor (2018).

De forma geral, foi observada redução da densidade após envelhecimento dos compósitos, para todos os tratamentos. De acordo com Tonoli et al. (2010b), a maior densidade aparente e a menor porosidade aparente estão relacionadas com uma matriz mais compacta e com menos defeitos devido à boa interação entre fibra e matriz. No presente estudo não foi verificado este resultado, sendo a menor densidade associada à degradação da matriz cimentícia e formação de etringita tardia, o que a torna menos compacta, mais defeituosa e com interação mais fraca entre agente de reforço e matriz.

Quando avaliadas as propriedades de absorção de água e porosidade aparente dos compósitos após 28 dias de cura e após 10 e 20 ciclos de envelhecimento, foi observado aumento da absorção de água e da porosidade após o envelhecimento dos compósitos para os tratamentos. Uma maior absorção de água e porosidade aparente pode ser consequência da geração de defeitos na microestrutura dos compósitos com a inclusão de fibras e formação de etringita tardia após envelhecimento. Além disso, a porosidade das fibras pode acarretar no aumento da absorção de água pelo compósito e prejudicar sua resposta mecânica (FARRAPO et al., 2017; FONSECA et al., 2016).

Uma exceção foi o compósito produzido com polpa modificada com PFBS a 5%, sendo o resultado obtido por reprecipitação dos produtos da hidratação do cimento no lúmen e redor das fibras, além dos poros da matriz, aumentando sua densidade, e diminuindo a porosidade aparente e absorção de água após envelhecimento (FARRAPO et al., 2017, FONSECA et al., 2016; TONOLI et al., 2009).

Na avaliação do MOR, para os compósitos produzidos com a polpa com OTES a 5 e 25% e do grupo controle, a tendência foi de redução dos valores médios a 10 ciclos e aumento a 20 ciclos. O aumento do MOR após ciclos de envelhecimento acelerado pode estar relacionado com uma cura incompleta dos compósitos, fazendo com que o fibrocimento continue a cura durante o envelhecimento (FARRAPO et al., 2017).

Além disso, de acordo com Teixeira et al. (2014), o valor do MOR está relacionado à interação e distribuição de tensões entre a fibra e a matriz, além da resistência à tração durante a flexão. Segundo Tonoli et al. (2013), o aumento do MOR decorre de maior aderência entre fibra e matriz após envelhecimento. Tal fato foi verificado nos compósitos após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado devido reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento nos espaços vazios do compósito.

Já os compósitos produzidos com a polpa com PFBS a 5 e 25% apresentaram tendência de redução dos valores médios de MOR após 28 dias de cura para os 10 e 20 ciclos de envelhecimento ao qual foram submetidos, indicando perda de aderência fibra-matriz,

segundo Tonoli et al. (2013). Assim, pode concluir que após o envelhecimento, houve maior degradação da fibra celulósica devido à mineralização do material vegetal (FARRAPO et al., 2017).

O OTES aplicado na polpa de celulose não reagiu com a matriz. Além disso, devido à menor hidrofiliabilidade da polpa de celulose modificada com OTES e menor absorção de umidade, houve reduzida instabilidade dimensional da fibra, o que manteve uma boa interação fibra-matriz. O PFBS, por seu caráter iônico, pode ter interagido com a matriz, afetando sua estrutura, ou ter interagido com a água do processo de envelhecimento, reduzindo sua proteção à fibra contra os efeitos de degradação, mineralização e instabilidade dimensional.

A diminuição do MOR dos compósitos produzidos com as polpas modificadas com PFBS pode estar associada com inibição de cura da matriz. Fato que não ocorreu de forma tão pronunciada com as polpas modificadas com os silanos. Assim como pode ser explicado também por uma perda de aderência e degradação da fibra na matriz. Essa perda de aderência pode ter ocorrido devido a maior variação dimensional das polpas.

Quando analisado o efeito do envelhecimento acelerado para o MOE, foi observada a mesma tendência que para MOR para os compósitos produzidos com polpa modificada com OTES e PFBS. Houve redução a 10 ciclos e aumento a 20 ciclos para os compósitos do grupo controle e OTES, assim como redução dos valores médios para compósitos produzidos com polpa modificada com PFBS.

Com a redução do MOE, pode-se inferir que os compósitos ficaram menos rígidos com a exposição a intempéries (FONSECA et al., 2016). Além disso, o MOE reduz devido à má dispersão das fibras em matriz, seja por aglomeração das mesmas ou dispersão inadequada durante mistura para extrusão (FONSECA et al., 2016).

A propriedade LOP apresentou a mesma tendência que MOR e MOE para compósitos produzidos com polpa modificada com OTES e PFBS. Os menores valores médios foram obtidos para os compósitos produzidos com polpa modificada superficialmente com PFBS a 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Fato justificado pela maior mineralização e degradação das fibras e a piora da interface fibra- matriz após o envelhecimento, assim como formação de etringita tardia, promovendo a diminuição da tensão necessária para romper a fibra.

Maiores valores de LOP, como observado para compósitos produzidos com polpa modificada superficialmente com OTES, é uma evidência da melhoria da aderência fibra-matriz (TONOLI et al., 2013). Isto é observado se comparados os compósitos ensaiados após

28 dias de cura e após 10 ciclos de envelhecimento, tanto controle quanto compósitos produzidos com polpa modificada com PFBS. Estes últimos apresentam tendência de redução dos valores de LOP após 10 e 20 ciclos de envelhecimento quando avaliados os compósitos produzidos com as polpas controle e tratadas com OTES, o que pode indicar o início da perda de aderência da polpa de celulose com a matriz cimentícia, podendo estar associado ao início de sua degradação, instabilidade e mineralização.

Para a propriedade tenacidade, houve reduções para os compósitos controle e com polpa modificada superficialmente com PFBS após 10 e 20 ciclos de envelhecimento. No entanto, houve aumento da tenacidade para compósitos produzidos com polpa modificada superficialmente com OTES. Quando as fibras são protegidas da umidade, há menor instabilidade e aumento da tenacidade após envelhecimento (TONOLI et al., 2013). Contudo, neste trabalho houve redução da tenacidade para compósitos após envelhecimento, se comparados aos compósitos controle.

Nas micrografias obtidas por MEV dos compósitos controle, é verificado uma grande quantidade de arrancamento das fibras na matriz. O arrancamento das fibras (sua capacidade de escorregamento na matriz) é o principal responsável pelo mecanismo de tenacificação e absorção de energia pelo compósito, antes e após envelhecimento (FONSECA et al., 2016). Com a degradação das fibras modificadas com OTES e PFBS após envelhecimento, a tenacidade da matriz é reduzida.

Contudo, a rugosidade das fibras após modificação pode melhorar a interação mecânica fibra-matriz, ao aumentar o atrito na interface, pode elevar a tenacidade do compósito. Portanto, o aumento na rugosidade somado à redução da hidrofiliabilidade das fibras promove menor degradação, o que justifica o aumento da tenacidade de compósitos produzidos com polpa modificadas com OTES e PFBS, se comparados ao compósito controle.

O decréscimo da tenacidade pode ocorrer devido à densificação da interface fibra-matriz pelos processos de dissolução/reprecipitação, o que melhora a aderência entre a fibra e a matriz e provoca a ruptura da fibra ao invés do seu arrancamento (TONOLI et al., 2012). No presente estudo, para os compósitos produzidos com as polpas controle e modificadas com OTES e PFBS, a redução da tenacidade não aconteceu em função da maior ligação da polpa com a matriz, mas, sim, pela sua maior mineralização, tornando-a frágil quanto à resistência e promovendo seu rompimento.

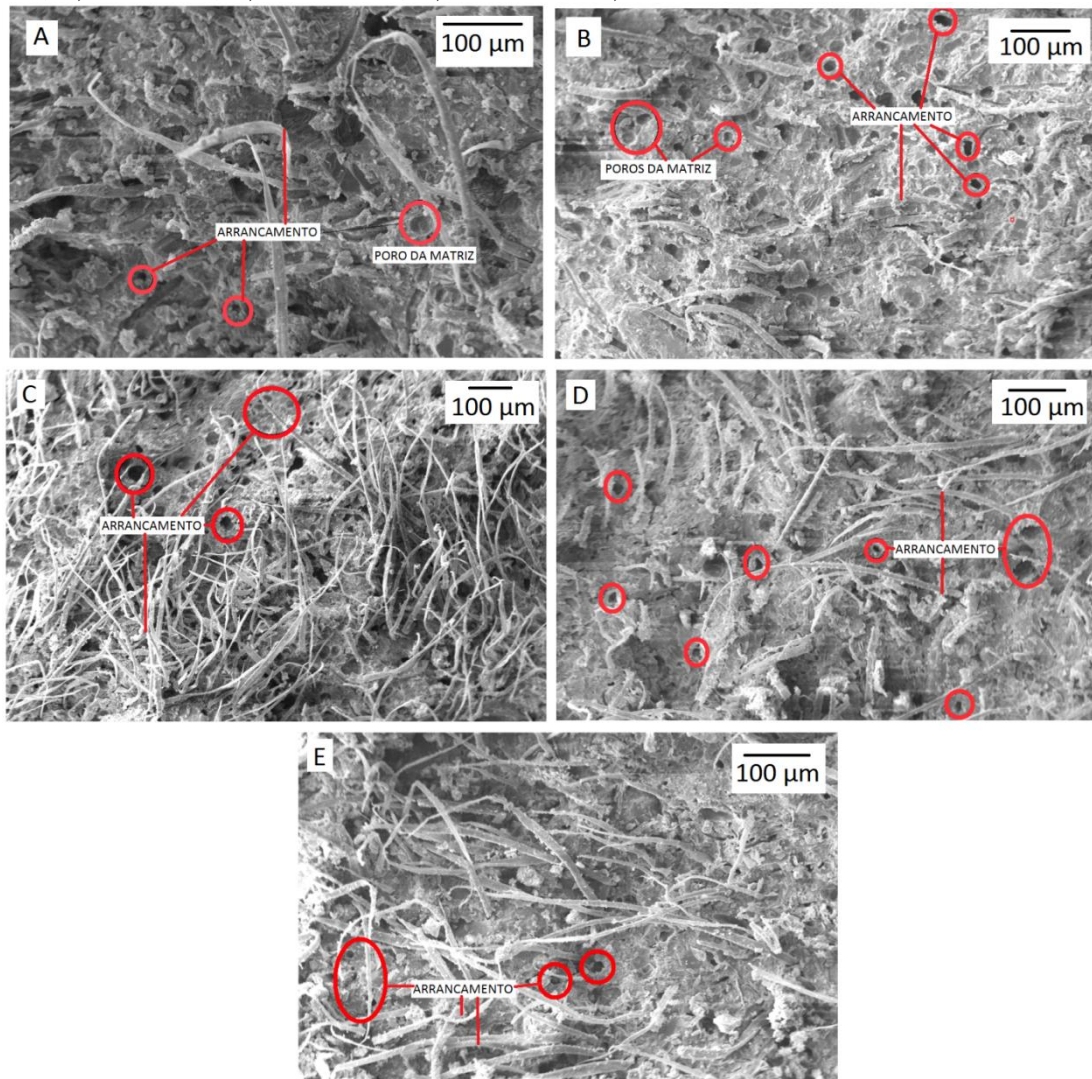
Foi observada tendência de decréscimo das propriedades MOR, MOE e LOP, quando avaliados 10 e 20 ciclos de envelhecimento. Tal fato indica que as fibras começaram a

apresentar mineralização e conseqüentemente apresentando redução da sua resistência, além de danos à estrutura decorrentes da formação de etringita tardia.

A alta absorção de água pelas fibras pode resultar em uma redução de propriedades, grandes mudanças dimensionais e redução da durabilidade dos compósitos (MENDES et al., 2015). Contudo, de forma geral, o OTES permitiu melhora e manutenção do desempenho do fibrocimento após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

As micrografias dos compósitos do grupo controle e modificados com OTES e PFBS após 28 dias de cura podem ser observadas na Figura 3.13. Os compósitos apresentaram poros e fibras decorrentes do processo de arrancamento após ensaio de flexão. Contudo, também foi verificado pequena quantidade de poros provenientes do processo de cura da matriz. Não foram observadas agulhas de etringita.

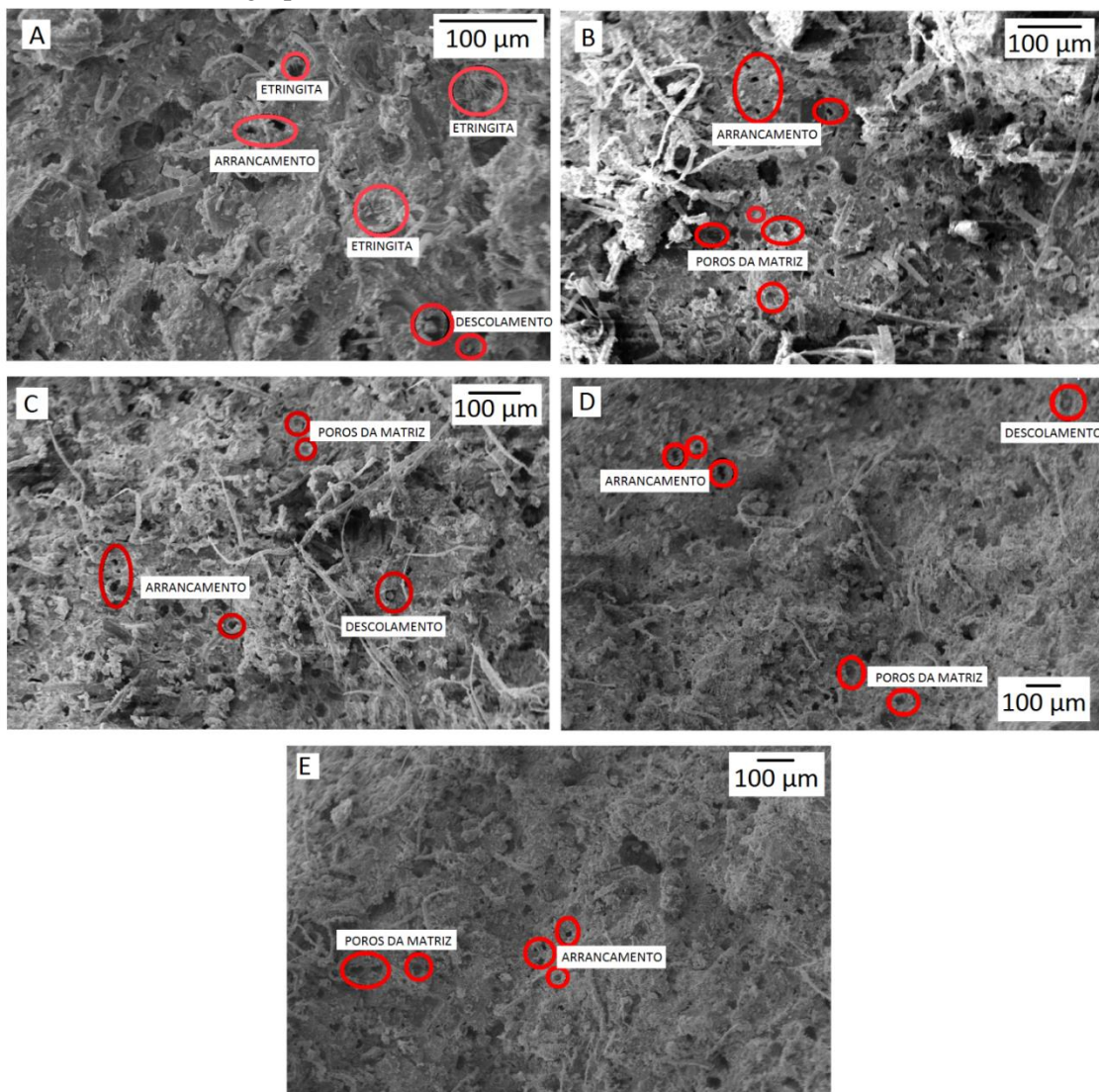
Figura 3.13- Micrografias obtidas por MEV de compósitos após 28 dias de cura. Sendo: A) grupo controle, B) OTES 5%, C) OTES 25%, D) PFBS 5% e E) PFBS 25%.



Fonte: Do autor (2018).

Após 10 ciclos de envelhecimento acelerado, pode ser observada degradação da matriz, com aumento da sua quantidade de poros. Além disso, é possível verificar que, pela instabilidade dimensional das fibras em matriz, houve descolamento e perda da interface fibra-matriz. Algumas fibras se apresentam quebradas em função da sua degradação e possível mineralização devido à precipitação dos produtos da hidratação do cimento no lúmen. Há presença de poucas agulhas de etringita (Figura 3.14).

Figura 3.14- Micrografias obtidas por MEV de compósitos após 10 ciclos de envelhecimento acelerado. Sendo: A) grupo controle, B) OTES 5%, C) OTES 25%, D) PFBS 5% e E) PFBS 25%.

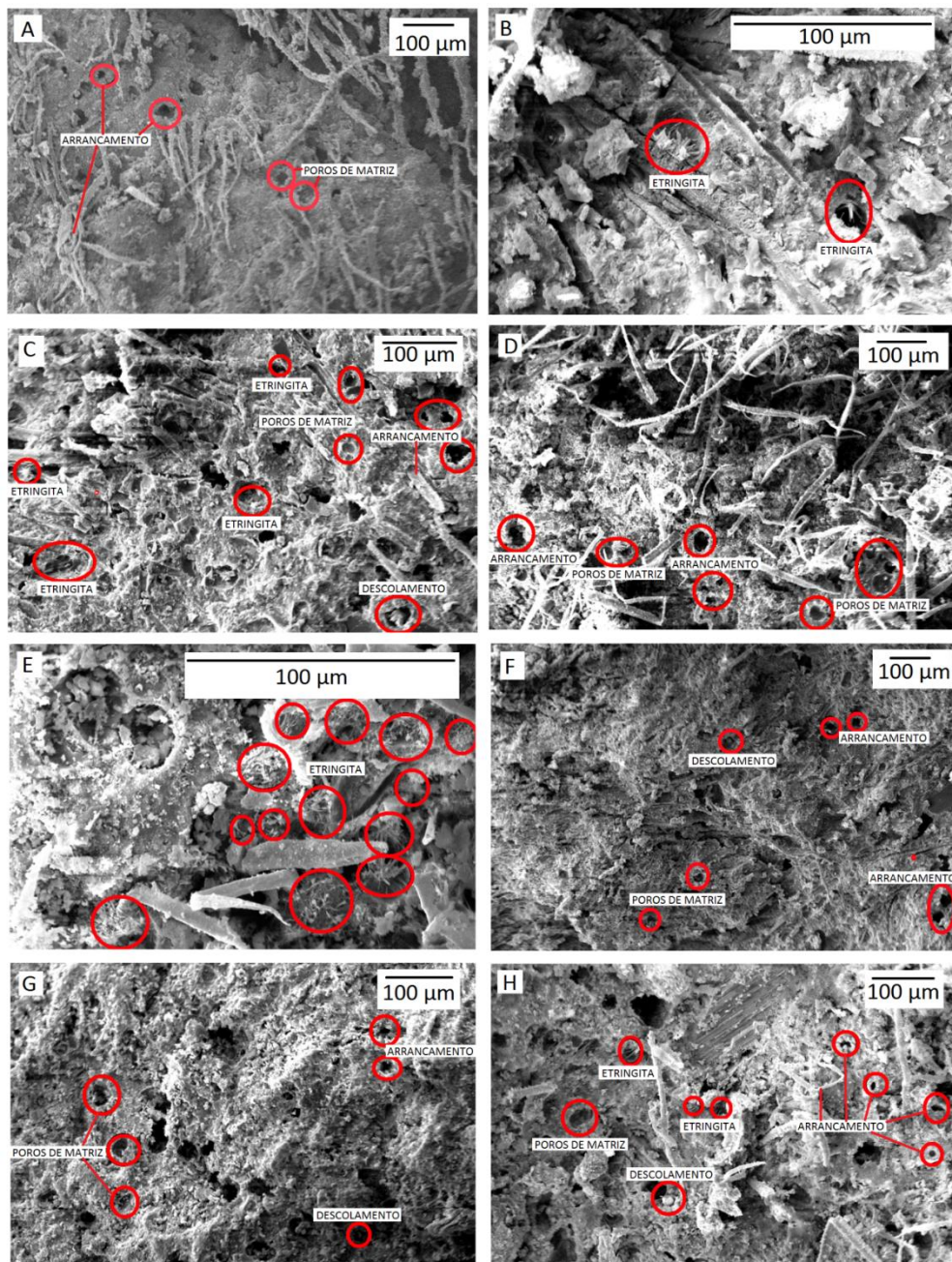


Fonte: Do autor (2018).

Após 20 ciclos de envelhecimento acelerado, pode ser observada degradação da matriz, com aumento da sua quantidade de poros (Figura 3.15). Além disso, é possível verificar que, pela instabilidade dimensional das fibras em matriz, houve descolamento e

perda da interface fibra-matriz. Algumas fibras se apresentam quebradas devido à sua degradação e mineralização devido à precipitação dos produtos da hidratação do cimento no lúmen. Há grande presença de agulhas devido à formação de etringita tardia. A etringita tardia, ou *Delayed Ettringite Formation* (DEF), ocorre quando os compósitos curam a altas temperaturas, o que promove tensões dentro do compósito, aumentando sua porosidade e absorção de água (AL SHAMAA et al., 2015; RASHIDI et al., 2017).

Figura 3.15- Micrografias obtidas por MEV de compósitos após 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Sendo: A) grupo controle, B) e C), OTES 5%, D e E) OTES 25%, F) PFBS 5%, G) e H) PFBS 25%.



Fonte: Do autor (2018).

Após o envelhecimento dos compósitos, agulhas foram observadas, o que se deve ao processo de formação da etringita tardia (DEF). Essas estruturas fazem com que o compósito apresente maior porosidade devido ao processo de expansão que ocorre dentro da matriz, provocando danos no concreto e tensão em reforços (THIEBAUT et al., 2018).

A reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento dentro ou ao redor das fibras e a carbonatação natural, provenientes dos ciclos de envelhecimento (ALMEIDA et al., 2013), aumentam a adesão entre as fibras e matriz, deixando a estrutura mais compacta e densa, reduzindo a porosidade e a absorção de água. Contudo, o processo de reprecipitação não foi observado no presente estudo, sendo a única exceção observada para compósitos produzidos com polpa modificada com PFBS a 5%.

O aumento da absorção de água e porosidade aparente resultam do processo de envelhecimento que ocorre em ambiente com umidade e temperatura elevadas, promovendo a formação de etringita tardia. Além disso, há indicativo de que o agente de modificação da celulose PFBS tenha interagido com a matriz, retardando sua cura, principalmente, após ciclos de envelhecimento acelerado, devido ao seu caráter iônico.

De forma geral, observa-se que os compósitos produzidos com as polpas modificadas com OTES e PFBS, ambos a 5%, proporcionaram melhores resultados se comparados ao compósito controle OTES e PFBS, ambos a 25%. Tais compósitos com fibras modificadas a 5% apresentaram reduzida formação de etringita tardia se comparados aos compósitos controle e com 25% de agente de modificação superficial. Os agentes de modificação superficial a 5% proporcionaram resultados satisfatórios devido à redução da degradação, reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento no lúmen e instabilidade dimensional das fibras, associada ao menor retardamento de cura da matriz devido à menor concentração de OTES e PFBS sobre a polpa.

O envelhecimento em laboratório não permitiu a rehidratação dos compósitos e por isso ocorreu uma menor reprecipitação de produtos do cimento nos poros da matriz e ao redor das fibras (FONSECA et al., 2016). Houve degradação da matriz e pouca reprecipitação dos produtos da hidratação do cimento. Tal fato pode, juntamente com a hipótese da etringita tardia, justificar a diminuição da densidade e aumento da porosidade e absorção de água na matriz, devido ao aumento da quantidade de vazios.

4 CONCLUSÕES

Os compósitos produzidos com as polpas modificadas por OTES e PFBS a 5% a 28 dias de cura apresentaram os melhores resultados para as propriedades físicas absorção de água e porosidade aparente. Houve relação inversa destas com as propriedades mecânicas MOR e MOE após cura. Houve maior interação entre fibra e matriz após modificação do reforço. Após envelhecimento, os compósitos produzidos com os dois modificadores reduziram suas propriedades mecânicas MOR, MOE e LOP, com efeito negativo sobre as propriedades físicas. Tal fato se deve à degradação, mineralização e instabilidade dimensional provocada pelos agentes de modificação superficial sobre a fibra, além da formação de etringita tardia por cura úmida a elevadas temperaturas, que provocou danos internos na estrutura. Todavia, houve redução dos eventos sobre os compósitos produzidos com a polpa tratada, se comparados ao grupo controle, quando submetidos às mesmas condições.

Mesmos após envelhecimento, os fibrocimento atenderam a norma NBR 12800 (ABNT, 1993), com absorção de água inferior a 37%. A qualidade para os compósitos produzidos com polpa menos hidrofílica por modificação com OTES e PFBS, de acordo com a norma NBR 15498 (ABNT, 2007), foi de 3 a 28 dias de cura para 2 a 10 ciclos de envelhecimento. A 20 ciclos, o PFBS se manteve em categoria 2, o que indica que após envelhecimento houve degradação de reforço e de matriz. Os compósitos produzidos com polpa de celulose modificada com OTES melhoraram, retornando à categoria 3, o que indica que houve melhor interação entre fibra e matriz após envelhecimento devido à reprecipitação dos produtos do cimento em espaços vazios do compósito.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 49-58, 2013.
- AL SHAMAA, M.; LAVAUD, S.; DIVET, L.; NAHAS, G.; TORRENTI, J. M. Influence of relative humidity on delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Composites**, v. 58, p. 14-22, 2015.
- ALOSMANOV, R.; WOLSKI, K.; ZAPOTOCZNY, S. Grafting of thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide) from wet bacterial cellulose sheets to improve its swelling-drying ability. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 285-293, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 948-81**: test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, 2001. 2p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 154-06**: standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial, especificação. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15498**: Placa plana cimentícia sem amianto: Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12800**: Telha de fibrocimento, tipo pequenas ondas. Rio de Janeiro, 1993.
- BACARIN, G. B.; CABRERA, F. C.; SILVA, M. R.; EMPREGO, A. E. The distribution of Lignin and Xylan in the Inner and Surface Layers of the Fiber from Eucalyptus Kraft Pulp and its Effects on Oxygen Delignification. **Materials Research**, v. 20, n.4, p. 945-950, 2017.
- BENGTSSON, M.; LE BAILLIF, M.; OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 8, p. 1922-1931, 2007.
- BEZERRA, E. M.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 6, p. 555-563, 2006.
- BORG, R. P.; BALDACCHINO, O.; FERRARA, L. Early age performance and mechanical characteristics of recycled PET fibre reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 108, n. 29-47, p. 29-47, 2016.
- BORJA, Y.; RIEB, G.; LEDERER, K. Synthesis and characterization of polypropylene reinforced with cellulose I and II fibers. **Journal of applied polymer science**, v. 101, n. 1, p. 364-369, 2006.
- CHU, S.; LETCHER, R. J. Formação metabólica in vitro de perfluoroalquil-sulfonamidas de surfactantes copolímeros de produtos protetores de tecidos scotchgard pré e pós-2002. **Ciência e tecnologia ambiental**, v. 48, n. 11, p. 6184-6191, 2014.
- COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 518-526, 2005.

COUTTS, R. S. P. Wood fibre reinforced cement composites, in: SWAMY, R.N. (Ed.), *Natural Fibre Reinforced Cement and Concrete*, Glasgow. **Blackie Academic and Professional**, p. 208-242, 1988.

FARRAPO, C. L.; FONSECA, C. S.; PEREIRA, T. G. T.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; MENDES, R. F. Cellulose Associated with Pet Bottle Waste in Cement Based Composites. **Materials Research**, v. 20, n. 5, p. 1380-1387, 2017.

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

FERREIRA, A. M.; CARVALHO, A. J. F. TPS Nanocomposite reinforced with MFC by melting process. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 807-810, 2014.

FONSECA, C. S.; DA SILVA, T. F.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, I. R. C.; MENDES, R. F.; HEIN, P. R. G.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Micro/nanofibrilas celulósicas de eucalyptus em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, v. 22, n. 1, p. 59-68, 2016.

HOLLERTZ, R.; DURÁN, V. L.; LARSSON, P. A.; WAGBERG, L. Chemically modified cellulose micro- and nanofibrils as paper-strength additives. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3883-3899, 2017.

HUANG, P.; LIN, Y.; HSU, C.; CHU, L. **Fluorine-free water repellent, preparation thereof, and applications thereof**. U.S. Patent n. 9.234.311, 2016.

JESUS, M. S.; SOUZA, T. B.; MORI, F. A.; GUIMARÃES, B. M. R. Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV. **O Papel**, v. 76, n. 8, p. 61-63, 2015.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. **International Journal of Polymer Science**, v. 2011, 35 p., 2011.

KARADE, S. R. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1323-1330, 2010.

KEANE, N. W. **Encapsulating protective suits with enhanced water repellency**. U.S. Patent Application n. 14/109,067, 2014.

KHORAMI, M.; GANJIAN, E.; SRIVASTAV, A. Feasibility Study on Production of Fiber Cement Board Using Waste Kraft Pulp in Corporation with Polypropylene and Acrylic Fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 376-380, 2016.

KHORAMI, M.; GANJIAN, E.; MORTAZAVI, A.; SAIDANI, M.; OLUBANWO, A.; GAND, A. Utilisation of waste cardboard and Nano silica fume in the production of fibre cement board reinforced by glass fibres. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 746-755, 2017.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KUMAR, M.; RAVI, N. V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

- LERTWATTANARUK, P.; SUNTIJITTO, A. Properties of natural fiber cement materials containing coconut coir and oil palm fibers for residential building applications. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 664-669, 2015.
- LOPES, C. S. D.; NOLASCO, A. M.; TOMAZELLO FILHO, M.; DIAS, T. dos S.; PANSINI, A. Estudo da massa específica básica e da variação dimensional da madeira de três espécies de eucalipto para a indústria moveleira. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 2, p. 315-322, 2011a.
- LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 16-322, 2011b.
- MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com poupas celulósicas modificadas com silanos**. 2014. 159 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; OLIVEIRA, J. E.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; GLENN, G.; TONOLI, G. H. D. Modification of eucalyptus pulp fiber using silane coupling agents with aliphatic side chains of different length. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 6, p. 1273-1280, 2015.
- MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of Kraft pulp fiber–cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 435-448, 2005a.
- MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of thermomechanical pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 8, p. 1646-1649, 2005b.
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- OCHI, T.; OKUBO, S.; FUKUI, K. Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 6, p. 448-455, 2007.
- OKAZOE, T. Development of the “PERFECT” direct fluorination method and its industrial applications. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 174, p. 120-131, 2015.
- OWENS, J.; MEIER, F. S.; BROMBACHER, S.; VOLMER, D. A. Increasing sensitivity and decreasing spot size using an inexpensive, removable hydrophobic coating for matrix-assisted laser desorption/ionisation plates. **Rapid communications in mass spectrometry**, v. 17, n. 21, p. 2439-2449, 2003.
- PHAM, T. H.; KEANE, N. W.; KHOR, A.; LUCAS, D. M.; JAAFAR, M. I.; BAKI, K. A. M. **Fluid repellent elastomeric barrier**. U.S. Patent Application n. 14/107.420, 2014.
- QIU, X.; HU, S. “Smart” materials based on cellulose: a review of the preparations, properties, and applications. **Materials**, v. 6, n. 3, p. 738-781, 2013.
- QIU, W.; ZHANG, F.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Preparation and characterization of composites of high-crystalline cellulose with polypropylene: effects of maleated polypropylene and cellulose content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 2, p. 337-345, 2003.
- QUIÉVY, N.; JACQUET, N.; SCLAVONS, M.; DEROANNE, C.; PAQUOT, M.; DEVAUX, J. Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 3, p. 306-314, 2010.

RANI K. V.; CHANDWANI, N.; KIKANI, P.; SEMA, S. K.; SARMA, A. K.; SARMA, B. Modificação da superfície hidrofóbica do tecido de seda usando HMDSO polimerizado por plasma. **Revisão de Superfície e Letras**, v. 25, n. 02, p. 1850060, 2018.

RASHIDI, M.; PAUL, A.; KIM, J.; JACOBS, L. J.; KURTIS, K. E. Insights into delayed ettringite formation damage through acoustic nonlinearity. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 1-8, 2017.

RILEM TECHNICAL COMMITTEE 49 TFR. Testing methods for fibre reinforced cement-based composites, v.17, n.102, p. 15, 1984.

SANTOS, S. F.; TEIXEIRA, R. S.; SAVASTANO JUNIOR, H. Interfacial transition zone between lignocellulosic fiber and matrix in cement-based composites. In: **Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites**, p. 27-68, 2017.

SILVA FILHO, E. C.; SANTOS JR, L. S.; SILVA, M. M. F.; FONSECA, M. G.; SANTANA, S. A. A.; AIROLDI, C. Surface cellulose modification with 2-aminomethylpyridine for copper, cobalt, nickel and zinc removal from aqueous solution. **Materials research**, v. 16, n. 1, p. 79-84, 2013.

SILVA, F. A.; CHAWLA, N.; TOLEDO FILHO, R. D. Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15-16, p. 3438-3443, 2008.

SILVA, F. A.; CHAWLA, N.; ROMILDO FILHO, D. T. Mechanical behavior of natural sisal fibers. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 4, n. 2, p. 106-113, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, I. C. Identificação de Compostos Orgânicos. 5 ed. 1994.

SOUZA, J. D. G. T. de; MOTTA, L. A. de C.; PASQUINI, D.; VIEIRA, J. G.; PIRES, C. Surface chemical modification of sponge gourd fiber aiming at compatibility and application as reinforcement in cementitious matrix. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 269-283, 2017.

TEIXEIRA, R. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; RAYÓN, E.; AMIGÓ, V.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; LAHR, F. A. R. Nanoindentation study of the interfacial zone between cellulose fiber and cement matrix in extruded composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 85, p. 1-8, 2018.

TEIXEIRA, R.S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H.; PROTÁSIO, T. P.; TORO, E. F.; MALDONADO, J.; LAHR, F. A. R.; DELVASTO, S. Different ageing conditions on cementitious roofing tiles reinforced with alternative vegetable and synthetic fibres. **Materials and Structures**, v. 47, n. 3, p. 433-444, 2014.

THIEBAUT, Y.; MULTON, S.; SELIER, A.; BOUTILLON, L.; BELILI, D.; LINGER, L.; CUSSIGH, L.; HADJI, S. Effects of stress on concrete expansion due to delayed ettringite formation. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 626-641, 2018.

TONOLI, G. H. D.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J.; DA SILVA, M. A. P.; LAHR, F. A. R.; SAVASTANO JR, H. Impact of bleaching pine fibre on the fibre/cement interface. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 9, p. 4167-4177, 2012.

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

TONOLI, G. H. D.; MENDES, R. F.; SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; SAVASTANO JR, H. Isocyanate-treated cellulose pulp and its effect on the alkali resistance and performance of fiber cement composites. **Holzforschung**, v. 67, n. 8, p. 853-861, 2013.

TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JÚNIOR, H.; DELVASTO, S.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; LOPEZ DE MURPHY, M. D. M. Effects of natural weathering on microstructure and mineral composition of cementitious roofing tiles reinforced with fique fibre. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 225-232, 2011.

TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JR, H. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193-201, 2010b.

TONOLI, G. H. D.; SAVASTANO JR. H.; FUENTE, H.; NEGRO, C.; BLANCO, A.; LAHR, F. A. R. Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites. **Industrial crops and products**, v. 31, n. 2, p. 225-232, 2010a.

VUOTI, S.; LAATIKAINEN, E.; HEIKKINEN, H.; JOHANSSON, L.; SAHARINEN, E.; RETULAINEN, E. Chemical modification of cellulosic fibers for better convertibility in packaging applications. **Carbohydrate polymers**, v. 96, n. 2, p. 549-559, 2013.

WANG, Y.; WU, H. C.; LI, V. C. Concrete Reinforcement with Recycled Fibers. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 12, n. 4, p. 314-319, 2000.

WANG, F.; LU, X.; LI, X.; SHIH, K. Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 9, p. 5672-5680, 2015.

YIN, Y.; WANG, C.; WANG, C.; WU, M.; TIAN, A.; FU, S. Hydrophobic properties and color effects of hybrid silica spin-coatings on cellulose matrix. **Journal of materials science**, v. 46, n. 20, p. 6682-6689, 2011.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modificação superficial de polpa de celulose com agentes de modificação superficial de polpa de celulose com OTES e PFBS podem ser alternativas interessantes para melhoria de durabilidade de fibrocimentos. Contudo, devido à interação do PFBS com a matriz de cimento, é melhor a utilização de OTES para modificação de fibras celulósicas para produção de fibrocimentos.

Se comparadas às fibras controle, tanto em relação às análises microestruturais, quanto em relação às propriedades físicas e mecânicas, houve mudanças significativas e positivas no agente de reforço para que este, quando inserido em matriz de cimento, pudesse contornar os eventos negativos de degradação, mineralização e instabilidade (variação) dimensional, aumentando as propriedades do compósito, em especial a tenacidade, melhorando a durabilidade do fibrocimento quando exposto a intempéries.