



LAÍS SALVIANO DE OLIVEIRA SCHIAVI

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO FÍSICO-
MECÂNICO DE FIBROCIMENTO PRODUZIDO COM
FIBRAS DE CELULOSE TRATADAS A PLASMA**

LAVRAS - MG

2019

LAÍS SALVIANO DE OLIVEIRA SCHIAVI

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO DE
FIBROCIMENTO PRODUZIDO COM FIBRAS DE CELULOSE TRATADAS A
PLASMA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de 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

2019

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

Schiavi, Laís Salviano de Oliveira.

Produção e avaliação de desempenho físico-mecânico de
fibrocimento produzido com fibras de celulose tratadas a plasma /
Laís Salviano de Oliveira Schiavi. - 2019.
130 p.

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

Coorientador(a): Rafael Farinassi Mendes.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Fibrocimento. 2. Tratamento a plasma. 3. Celulose. I. Vaz,
Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão. II. Mendes,
Rafael Farinassi. III. Título.

LAÍS SALVIANO DE OLIVEIRA SCHIAVI

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO DE
FIBROCIMENTO PRODUZIDO COM FIBRAS DE CELULOSE TRATADAS A
PLASMA**

**PRODUCTION AND EVALUATION OF PHYSICAL-MECHANICAL
PERFORMANCE OF FIBROCEMENT PRODUCED WITH PLASMA TREATED
CELLULOSE FIBERS**

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

APROVADA em 17 de setembro de 2019

Profa. Dra. Livia Elisabeth Vasconcelos de Siqueira Brandão Vaz UFLA

Prof. Dr. Fábio Akira Mori

UFLA

Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel

UNESP

Profa. Dra. Livia Elisabeth Vasconcelos de Siqueira Brandão Vaz
Orientadora

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes
Coorientador

**LAVRAS – MG
2019**

*Ao meu esposo Rodrigo e aos meus pais Maxwel e Maria Aparecida,
Dedico*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças para prosseguir, paz nos momentos mais difíceis e sabedoria nas horas mais precisas, pois sem Ele nada seria e nada faria.

Ao meu esposo Rodrigo que sempre esteve ao meu lado e que foi mais do que um companheiro, amigo, e marido, apoiando e auxiliando nos momentos em que precisei.

Aos meus pais que me apoiaram durante todo esse tempo, sempre acreditando que seria capaz.

À minha orientadora professora doutora Livia Elisabeth Vaz e ao meu coorientador doutor Rafael Mendes que se dispuseram a doar um pouco do tempo tão precioso para, com sabedoria, saciar todas as minhas dúvidas e pela oportunidade de desenvolver um projeto tão gratificante.

À professora doutora Elidiane Rangel e ao professor doutor Nilson Cruz pela colaboração, disposição, ensinamentos e acolhimento no tempo em que tive no LaPTec, que sem dúvida alguma, foi uma das fases mais gratificantes durante minha vida acadêmica.

À professora doutora Adriana Delgado que além de colaborar no desenvolvimento do projeto e se dispor a ensinar, abriu as portas de sua casa para me acolher, a você professora, e a sua família, meu eterno obrigado.

À Livia Sottovia que foi mais que uma amiga, me acolheu, ensinou, deu dicas e foi companheira durante minha breve passagem por Sorocaba.

A todos os alunos e técnicos do LaPTec pelo companheirismo, amizade e ensinamento que recebi e por todas as caracterizações que me foi permitido realizar, vocês são demais.

Às minhas amigas e madrinhas Ana Carolina Lemos, Letícia Braga, e Natália Andrade e ao meu padrinho e amigo Renan Teixeira, que sempre estiveram presentes oferecendo o ombro amigo e ajudando a me manter de cabeça erguida; vocês são incríveis.

Ao professor doutor Júlio Ugucioni pela realização da análise do Raman.

Ao meu padrinho Carlos Henrique e ao professor Dr. Antônio Carlos Doriguetto que se dispuseram a realizar a análise de DRX junto ao laboratório de Cristalografia na Universidade Federal de Alfenas..

A todos do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra-estrutural (LME), no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras pelas micrografias dos fibrocimentos obtidas.

A todos do Laboratório de Anatomia da Madeira no Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras pela análise do comprimento da fibra celulósica.

Aos colegas de trabalho e amigos que conquistei nesse percurso, em especial, Lays, Luiz Eduardo, Mário Sérgio, Maria Cecília, Fernanda, Bruna, Lorena, Karina, Douglas,

Marcelo, Danilo, Tony, Carol, Nayra, os técnicos Arley e Lohan, a secretária Flávia e todos os professores do complexo de laboratórios da Engenharia de Biomateriais pela paciência e ajuda nas atividades desenvolvidas durante o projeto.

À Universidade Federal de Lavras e aos Programas de Incentivo à Pesquisa, FAPEMIG, CAPES e CNPQ pelo financiamento do projeto e da bolsa de mestrado e por me permitirem realizar os trabalhos que me ajudaram a crescer.

A todos que de forma direta ou indireta se propuseram a ajudar no desenvolvimento desse projeto, pois sozinha não faria nada.

Muito Obrigada!

“A sabedoria do humilde levanta-lhe a cabeça e o faz sentar-se no meio dos grandes.”
Eclo, 11:1.

RESUMO

Fibrocimentos são compósitos de matriz cimentícia que possuem fibras como fase dispersa, desenvolvidos para melhorar a resistência mecânica da matriz cerâmica. A utilização da fibra de celulose nesses compósitos é extremamente vantajosa uma vez que, essas fibras possuem alta resistência à tração, podem ser facilmente adquiridas na natureza ou reaproveitadas de resíduos agroindustriais. Por outro lado, a durabilidade dessas fibras na matriz cimentícia pode ser afetada por diferentes fatores, dentre os quais destaca-se a mineralização que essas podem sofrer devido a presença de produtos de hidratação do cimento que podem migrar para o seu interior (lúmen). Assim, desenvolveu-se nesse trabalho a modificação superficial de feixes de fibras de celulose (polpas) por meio do tratamento por plasma. Utilizou-se hexafluoreto de enxofre (SF_6), que permitiu aumentar a hidrofobicidade da polpa de celulose, diminuir a absorção de umidade e melhorar as propriedades físico-mecânicas dos fibrocimentos e utilizou-se uma mistura de gases hexametildissiloxano (HMDSO)/oxigênio/argônio, sendo o HMDSO precursor da reação, em diferentes concentrações. Esse último tratamento possibilitou a deposição de filmes sobre a polpa de celulose com características distintas que promoveram uma melhor interação matriz/fibra. No geral, todos os tratamentos testados possibilitaram algum tipo de melhoria para os fibrocimentos extrudados, sendo as melhores propriedades mecânicas, maior MOR e tenacidade, observadas naqueles com silício em sua composição após ciclos de envelhecimento acelerado e melhores propriedades físicas, menor absorção de água e menor porosidade, para os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com 0,30 Torr de SF_6 .

Palavras-Chave: compósitos cimentícios, tratamento por plasma, organosilicone, composto fluorado.

ABSTRACT

Fiber cements are cementitious matrix composites that have fibers as a dispersed phase, developed to improve the mechanical strength of the ceramic matrix. The use of cellulose fiber in these composites is extremely advantageous since these fibers have high tensile strength, can be easily acquired in nature or reused from agro-industrial waste. On the other hand, the durability of these fibers in the cementitious matrix can be affected by different factors, among which is the mineralization that they may suffer due to the presence of cement hydration products that may migrate inside (lumen). Thus, it was developed in this work the surface modification of pulp fiber bundles (pulp) through of plasma treatment. Sulfur hexafluoride (SF_6) was used to increase cellulose hydrophobicity, decrease moisture absorption and improve the physical-mechanical properties of fiber cement and a mixture of hexamethyldisiloxane (HMDSO) / oxygen / argon gas was used, HMDSO being the precursor of the reaction, at different concentrations. This last treatment allowed the deposition of films on cellulose with distinct characteristics that promoted a better matrix / fiber interaction. In general, all the tested treatments allowed some kind of improvement for the extruded fiber cement, being the best mechanical properties, higher MOR and Tenacity, observed in those with silicon in its composition after accelerated aging cycles and better physical properties, lower water absorption and lower porosity, for fiber cement produced surface modified cellulose with 0,30 Torr SF_6 .

Keywords: cementitious composites, plasma treatment, organosilicone, fluorinated compound.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 – Esquema representativo do fibrocimento quando trincado: (a) sem fibras e (b) com fibras.....	21
Figura 2 – Representação gráfica das partes funcionais de um extrusora.....	23
Figura 3 – Esquema gráfico da orientação das fibras pelo processo de extrusão.....	23
Figura 4 – Ilustração do processo de hidratação do cimento	25
Figura 5 – Regiões presentes na pasta cimentícia no processo de hidratação, destacando as (a) partículas de gel, (b) os poros de gel e (c) os poros capilares	27
Figura 6 – Representação da estrutura de uma fibra vegetal.....	28
Figura 7 – Ilustração das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os anéis glicosídicos.....	29
Figura 8 – Representação da estrutura cristalina e amorfa na celulose	30
Figura 9 – Representação esquemática de um dos ataques possíveis para modificação da estrutura da celulose	30
Figura 10 – Representação gráfica de (a) uma estrutura da hemicelulose e (b) estrutura da lignina de eucalipto	31
Figura 11 – Polimorfos da celulose e formas de conversão	32
Figura 12 – Representação da bainha formada nos eletrodos	35
Figura 13 – Representação da estrutura química do SF ₆	36
Figura 14 – Mecanismos das principais reações de fluoração por plasma de SF ₆	36
Figura 15 – Equações químicas da (a) dissociação do SF ₆ na presença de carga elétrica e (b) recombinação das espécies ativas com H ₂ O e O ₂	37
Figura 16 – Mecanismo de (a) abstração de H e OH e (b) recombinação do F com o C presentes na superfície da celulose, em que R representa a cadeia celulósica.....	37
Figura 17 – Representação da estrutura química do hexametildissiloxano (HMDSO).....	38
Figura 18 – Representação da estrutura química de (a) organosilicone, (b) sílica e (c) oxicarbeto	39
Figura 19 – Representação da estrutura química do organosilicone (a) mono-substituído, (b) di-substituído e (c) tri-substituído.....	40

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Figura 2.1 – Ilustração do processo de preparação da polpa celulósica.....	52
Figura 2.2 – Representação gráfica do reator de vidro para tratamento por plasma com gás SF ₆	53

Figura 2.3 – Espectros no infravermelho da polpa celulósica antes e após tratamento superficial com plasma de SF ₆	55
Figura 2.4 – Influência no espectro de infravermelho da polpa de celulose após modificação superficial.....	56
Figura 2.5 – Espectros Raman da polpa celulósica antes e após tratamento superficial com plasma de SF ₆	58
Figura 2.6 – Espectros Raman da polpa celulósica na faixa de (a)1850-950 cm ⁻¹ e (b) 250-950 cm ⁻¹	59
Figura 2.7 – Porcentagem da absorção de umidade da polpa celulósica após modificação superficial no decorrer do tempo.....	60
Figura 2.8 – Absorção de umidade pela polpa de celulose tratada ou não durante (a) as primeiras 24 horas e (b) de 24 a 192 horas de análise.....	61
Figura 2.9 – Molhabilidade da polpa de celulose tratada: (a) T1SF ₆ , (b) T3SF ₆ , (c) T5SF ₆ e (d) T7SF ₆ ; e da (e) polpa de celulose não modificada superficialmente.....	62
Figura 2.10 – Difratoograma da polpa de celulose branqueada de <i>Eucalyptus urophylla</i> x <i>Eucalyptus grandis</i>	63
Figura 2.11 – Difratoograma da polpa de celulose (a) não tratada e submetida aos tratamentos (b) T1SF ₆ , (c) T3SF ₆ , (d) T5SF ₆ e (e) T7SF ₆	64
Figura 2.12 – Micrografias MEV da polpa de celulose (a) sem tratamento, (b) T1SF ₆ , (c) T3SF ₆ , (d) T5SF ₆ e (e) T7SF ₆	65
Figura 2.13 – Espectros obtidos por EDS para a polpa de celulose (a) sem tratamento, tratada, (b) T1SF ₆ , (c) T3SF ₆ , (d) T5SF ₆ e (e) T7SF ₆	65
Figura 2.14 – Mapeamento químico da polpa de celulose (a) sem tratamento, (b) T1SF ₆ , (c) T3SF ₆ , (d) T5SF ₆ e (e) T7SF ₆	66

ARTIGO 2

Figura 3.1 – Representação gráfica do reator de vidro para tratamento por plasma com HMDSO	74
Figura 3.2 – Espessura dos filmes produzidos por meio do tratamento com HMDSO.....	77
Figura 3.3 – Molhabilidade dos filmes depositados.....	77
Figura 3.4 – Espectros obtidos no infravermelho para os filmes depositados sobre o substrato de alumínio polido	78
Figura 3.5 – Mapa químico obtido por EDS para (a) substrato de alumínio e dos filmes produzidos com (b) 2,3% de HMDSO, (c) 30% de HMDSO, (d) 50% de HMDSO e (e) 70% de HMDSO	79
Figura 3.6 – Porcentagem em massa dos elementos químicos detectados por EDS nos filmes depositados.....	80

Figura 3.7 - Espectros no infravermelho da polpa celulósica antes e após tratamento superficial com plasma de HMDSO	80
Figura 3.8 - Micrografias MEV da polpa de celulose (a) sem tratamento, (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02	81
Figura 3.9 – Mapeamento químico da polpa de celulose (a) sem tratamento e tratadas com (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.....	82
Figura 3.10 – Espectro EDS da polpa de celulose (a) sem tratamento, tratadas com (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.....	83
Figura 3.11 – Absorção de umidade da polpa de celulose tratada com HMDSO	83
Figura 3.12 – Molhabilidade das polpas de celulose pós-tratamento com HMDSO	84
Figura 3.13 - Difratoograma da polpa de celulose (a) não tratada e submetida aos tratamentos (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.....	85

ARTIGO 3

Figura 4.1 – Ilustração das etapas do processo utilizado na produção dos fibrocimentos	93
Figura 4.2 – Representação da análise dimensional nos corpos de prova.....	95
Figura 4.3 – Representação esquemática do sistema para obtenção da massa imersa	95
Figura 4.4 – Representação gráfica da máquina de teste universal utilizada no ensaio mecânico.....	97
Figura 4.5 – Índice de Inibição da cura do cimento	98
Figura 4.6 – Densidade aparente dos corpos de prova	99
Figura 4.7 – Porosidade aparente dos corpos de prova	100
Figura 4.8 – Absorção de água dos corpos de prova.....	101
Figura 4.9 – Resultados obtidos no ensaio de flexão em três pontos: (a) MOR, (b) MOE e (c) LOP	102
Figura 4.10 – Resultados da tenacidade obtidos no ensaio de flexão em três pontos	104
Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV dos fibrocimentos após 28 dias de cura e 20 ciclos de envelhecimento acelerado: (a) Fibrocimento 28 dias, (b) Fibrocimento 20 ciclos, (c) T1SF ₆ 28 dias, (d) T1SF ₆ 20 ciclos, (e) T7SF ₆ 28 dias e (f) T7SF ₆ 20 ciclos.....	105

ARTIGO 4

Figura 5.1 – Índice de inibição da cura do cimento com a polpa de celulose modificada com HMDSO	117
Figura 5.2 – Resultados obtidos no ensaio físico dos fibrocimentos: (a) densidade aparente, (b) porosidade aparente e (c) absorção de água	118
Figura 5.3 – Módulo de ruptura (MOR) para os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com HMDSO	121
Figura 5.4 – Resultados obtidos no ensaio mecânico: (a) LOP e (b) MOE	122

Figura 5.5 – Tenacidade para os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com HMDSO.....	123
Figura 5.6 – Micrografias dos fibrocimentos após 28 dias de cura obtidas no MEV: (a) Fibrocimento, (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.....	124
Figura 5.7 - Micrografias dos fibrocimentos após 20 ciclos de envelhecimento acelerado obtidas no MEV: (a) Fibrocimento, (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02	125

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 – Nomenclatura usual dos compostos químicos presentes no cimento	25
---	----

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Tabela 2.1 – Algumas características físicas, química e ópticas da polpa de celulose	52
Tabela 2.2 – Condições para o tratamento com plasma de SF ₆	54
Tabela 2.3 – Faixa de absorção das bandas específicas para polpa de celulose no infravermelho	55
Tabela 2.4 – Bandas específicas para polpa de celulose em espectroscopia Raman.....	57

ARTIGO 2

Tabela 3.1 - Algumas características físicas, química e ópticas da polpa de celulose	74
Tabela 3.2 – Condições para o tratamento com plasma de HMDSO	75
Tabela 3.3 – Faixa de absorção das bandas específicas de filmes produzidos em ambiente com HMDSO, Ar e O ₂	78

ARTIGO 3

Tabela 4.1 – Classificação da compatibilidade celulose-cimento	94
--	----

ARTIGO 4

Tabela 5.1 – Classificação da compatibilidade celulose-cimento na cura do cimento.....	114
--	-----

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. Objetivo geral	20
1.2. Objetivos específicos	20
2. REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1. Fibrocimento	21
2.2. Processo de produção do fibrocimento	22
2.3. Processo de hidratação e cura do fibrocimento	24
2.4. Fibras Vegetais	28
2.4.1 Obtenção e branqueamento da polpa de Celulose	32
2.5. Modificação superficial da polpa de celulose por meio do tratamento com plasma	34
2.5.1 Hexafluoreto de enxofre (SF ₆)	36
2.5.2 Hexametildissiloxano (HMDSO)	38
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS	41
REFERÊNCIAS	42

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 – AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLPA DE CELULOSE COM PLASMA DE HEXAFLURETO DE ENXOFRE (SF₆)

RESUMO	50
1. INTRODUÇÃO	51
2. MATERIAL E MÉTODOS	52
2.1 Matéria-prima	52
2.2 Modificação superficial da polpa de celulose	53
2.3 Caracterização da polpa de celulose	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4. CONCLUSÃO	66
5. AGRADECIMENTOS	67
REFERÊNCIAS	68

ARTIGO 2 – AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL DE POLPA DE CELULOSE COM HEXAMETILDISSILOXANO (HMDSO) POR MEIO DA DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PECVD)

RESUMO	72
1. INTRODUÇÃO	73
2. MATERIAL E MÉTODOS	74
2.1 Matéria-prima	74
2.2 Modificação superficial da polpa de celulose branqueada	74
2.3 Caracterização dos filmes depositados utilizando HMDSO	75
2.4 Caracterização da polpa de celulose modificada superficialmente com HMDSO	75
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4. CONCLUSÃO	86
5. AGRADECIMENTOS	86
REFERÊNCIAS	87

ARTIGO 3 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO DE FIBROCIMENTO EXTRUDADO UTILIZANDO POLPAS DE CELULOSE BRANQUEADAS TRATADAS COM PLASMA DE HEXAFLUORETO DE ENXOFRE (SF₆)

RESUMO	90
1. INTRODUÇÃO	91
2. MATERIAL E MÉTODOS	92
2.1 Produção do fibrocimento por extrusão	92
2.2 – Envelhecimento acelerado	93
2.3 – Caracterização do fibrocimento	94
2.3.1 – Propriedades físicas	94
2.3.2 – Propriedades mecânicas e microestruturais	96
2.4 – Análise Estatística	98
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.1 Propriedades físicas	99
3.2 Propriedades mecânicas e microestruturais	101
4. CONCLUSÃO	106
5. AGRADECIMENTOS	106
REFERÊNCIAS	107

ARTIGO 4 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO DE FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS UTILIZANDO POLPAS DE CELULOSE BRANQUEADAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE PELO PECVD COM HEXAMETILDISSILOXANO (HMDSO)	
RESUMO	111
1. INTRODUÇÃO	112
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	113
2.1 Produção dos fibrocimentos	113
2.2 – Envelhecimento acelerado	113
2.3 – Caracterização dos fibrocimentos.....	114
2.3.1 – Propriedades físicas.....	114
2.3.2 – Propriedades mecânicas e microestruturais.....	115
2.4 – Análise Estatística	116
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
3.1 Propriedades físicas.....	117
3.2 Propriedades mecânicas e microestruturais	120
4. CONCLUSÃO	126
5. AGRADECIMENTOS.....	126
REFERÊNCIAS	127
CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
AGÊNCIAS FINANCIADORAS.....	130

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos, em especial a classe dos cimentos, são largamente utilizados na construção civil e diversos outros setores. Cerâmicos, são materiais inorgânicos compostos por metais e ametais interligados por ligações iônicas, predominantemente, e por ligações covalentes. Estes materiais são rígidos e resistentes sob tensões de compressão, mas apresentam alta fragilidade em decorrência da ausência de ductilidade, sendo propício à fratura sem constatar qualquer deformação plástica que possa ocorrer em virtude da aplicação de uma tensão de tração (CALLISTER, JR.; RETHWISCH, 2016).

Por essa razão, novos materiais são estudados com o objetivo de produzir um produto mais resistente à fratura, dentre eles, os compósitos que são materiais multifásicos que combinam as melhores características de cada componente para formar um novo produto. Em geral, os compósitos são formados por duas fases: fase matriz e fase dispersa. A fase matriz é constituída por um material contínuo que envolve a fase dispersa (CALLISTER, JR.; RETHWISCH, 2016). Os compósitos reforçados por fibras (constituente da fase dispersa) são os mais importantes, tecnologicamente, pois são capazes de fornecer alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso. Fibras são adicionadas aleatoriamente em compósitos de matriz cimentícia melhorando sua resistência à formação de trincas e transformando o material tênue em um material com maior ductilidade e propriedades mecânicas específicas (CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2016; TONOLI et. al., 2010; WON et. al., 2012).

Por muitos anos utilizou-se em larga escala a fibra mineral crisotila (amianto branco) como reforço em compósitos de matriz cimentícia, principalmente por apresentar excelente comportamento mecânico, ser flexível, possuir alta durabilidade, resistência e pelo baixo custo que possui (IKAI et. al., 2010). Entretanto, apresenta elevada toxicidade podendo causar doenças respiratórias graves, como mesotelioma e câncer de pulmão, quando ocorre exposição por um período longo a essa fibra, sendo sua industrialização, comercialização e distribuição proibida no Brasil da mesma maneira que já ocorria em diversos países, como a Alemanha, Suécia, Noruega e Dinamarca (COUTTS, 2005; IBC, 2018; KUMAGAI; KURUMATANI, 2009; STF, 2018).

Outras diversas fibras, naturais e sintéticas, são cada vez mais pesquisadas com o propósito de produzir um compósito tão resistente quanto os produzidos com amianto. Apesar de apresentar aumento expressivo nas propriedades mecânicas de resistência à tração e flexão dos compósitos de matriz cimentícia, as fibras sintéticas agregam um elevado custo ao material, sendo necessária a busca por alternativas mais acessíveis (ALREKABI et. al., 2017; CUROSU et. al., 2017; WON et. al., 2012).

As fibras naturais, em especial as fibras vegetais, tornam-se uma alternativa propícia para utilização em compósitos de matriz cimentícia, diante da grande variedade de espécies que se apresentam tanto na natureza, quanto nos resíduos agroindustriais, largamente produzidos no Brasil. Dentre essas fibras vegetais, a fibra celulósica apresenta-se disponível em diversas morfologias e tamanhos

apresentando, dentre outras qualidades, maior custo-benefício quando comparadas a fibras sintéticas (BENTUR et. al., 2007; COUTTS, 2005; CUROSU et. al., 2017; SAVASTANO Jr., 2001; SILVA et. al., 2009). Todavia, as fibras celulósicas quando inseridas em compósitos de matriz cimentícia podem mineralizar, devido a presença de produtos de hidratação do cimento que migram para o seu interior, acarretando na sua degradação precoce e impactando na durabilidade do compósito (TEIXEIRA et. al., 2018; TONOLI et. al., 2010). Por essa razão, tem-se pesquisado a modificação superficial da celulose para tentar inibir ou diminuir sua mineralização nesses compósitos.

A modificação superficial da celulose por meio de tratamento por plasma tem apresentado resultados eficientes na modificação química e morfológica desse polímero, além de ser um processo limpo (sem geração significativa de resíduos) (CAMARGO et. al., 2017). Compostos fluorados e filmes de compostos de organosilicone tem modificado a receptividade da polpa de celulose à água (CAMARGO et. al., 2017; ZANINI et. al., 2008) e esse efeito pode melhorar a durabilidade das fibras nos compósitos de matriz cimentícia.

Tratamento de materiais poliméricos por plasma utilizando composto fluorado é capaz de tornar esses materiais mais hidrofóbicos, característica ocasionada pela adsorção do flúor na cadeia polimérica, como verificado em tecidos de politereftalato de etileno (PET) (ZANINI et. al., 2008), tecido de algodão (KAMLANGKLA et. al., 2010), seda (SUANPOOT et. al., 2008), filmes de amido de milho (SANTOS et. al., 2012) e polpa celulósica (CAMARGO et. al., 2017). Já os filmes de compostos de organosilicone são depositados em camadas sobre o polímero (VENDEMIATTI et. al., 2015) sendo capaz, dentre outras coisas, de criar uma barreira em sua superfície. A deposição de filmes de organosilicone sobre a superfície da celulose pode barrar a entrada de compostos de hidratação do cimento para o seu interior, evitando, consequentemente, a mineralização dessas fibras quando inseridas nos materiais cimentícios.

1.1. Objetivo geral

Objetivou-se nesse trabalho a produção de fibrocimentos extrudados com polpa de celulose branqueada modificada superficialmente com hexafluoreto de enxofre (SF_6) e com hexametildissiloxano (HMDSO) pelo tratamento por plasma e a avaliação do desempenho físico-mecânico dos compósitos após a cura em ambiente com umidade controlada e ciclos de envelhecimento acelerado que simulam intempéries, como sol e chuva.

1.2. Objetivos específicos

- a) Apurar a composição química dos compostos produzidos por meio do plasma para tratamento da polpa de celulose branqueada;
- b) Investigar o efeito da modificação superficial na polpa de celulose;
- c) Averiguar a compatibilidade da polpa de celulose modificada com a pasta de cimento;
- d) Avaliar o comportamento físico-mecânico dos fibrocimentos extrudados com a polpa de celulose modificada superficialmente antes e após envelhecimento acelerado.

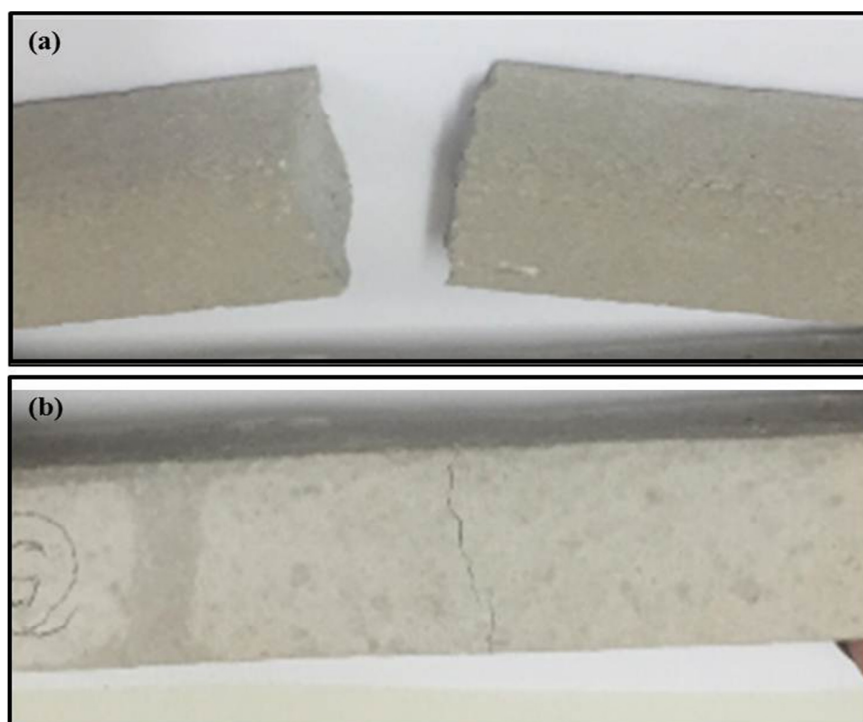
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Fibrocimento

Materiais cimentícios apresentam alta dureza, porém baixa ou nenhuma tenacidade o que acarreta baixa resistência à fratura quando submetidos a tensões de flexão apresentando-se quebradiços e condicionando a diminuição de sua durabilidade. (ALREKABI et. al., 2017). A inserção de fibras nesses materiais faz com que se tornem mais tenazes produzindo compósitos de matriz cimentícia mais resistentes à flexão (CALLISTER JR., RETHWISCH, 2016).

O fibrocimento, compósito de matriz cimentícia e fase dispersa constituída por fibras, é largamente estudado (ALREKABI et. al., 2017; CORREIA et. al., 2018; TEIXEIRA et. al., 2012; TONOLI et. al., 2010) com o objetivo de encontrar um material que seja capaz de melhorar as propriedades mecânicas do cerâmico e ter um maior controle na propagação das fissuras evitando a quebra do compósito de imediato, como ilustrado na Figura 1 (CUROSU et.al., 2017; WON et.al., 2012).

Figura 1 – Esquema representativo do fibrocimento quando trincado: (a) sem fibras e (b) com fibras.



Fonte: Adaptado ALEXANDRE, 2018.

As características mecânicas de um fibrocimento se dão pelas propriedades das fibras utilizadas, pela dispersão dessas na matriz e pela amplitude que existe na ligação interfacial fibra-matriz (CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2016), ou seja, o material a ser utilizado como reforço deve produzir ligamento com a matriz de forma com que a transmissão de carga que foi aplicada seja amortecida pela reforço e aumente a durabilidade do compósito (QIAN et. al, 2003; TEIXEIRA et. al., 2018).

Por muitos anos utilizou-se como reforço a fibra mineral de amianto crisotila, ou amianto branco, por ser flexível, resistente, durável e de baixo custo. Apesar de apresentar excelentes características para reforço, a fibra de amianto é altamente tóxica podendo provocar graves doenças como falência respiratória, câncer de pulmão e mesotelioma maligno se inalado por um período prolongado (IBC, 2018; IKAI et. al., 2010; KUMAGAI; KURUMATANI, 2009). É necessário ressaltar que não há pesquisas que apontem os compósitos produzidos com essa fibra como materiais que provocam riscos à saúde citados anteriormente, somente a fibra quando exposta.

Novos estudos com diversas fibras naturais e sintéticas têm sido desenvolvidos ao longo dos anos na tentativa de encontrar um reforço tão bom, ou melhor, do que a fibra de amianto sem que se forneça risco à saúde, principalmente para aqueles que manuseiam esse material (GOMES et. al., 2016; JACOÉ et. al., 2017; KHORAMI et. al., 2017; SILVA et. al., 2017).

Apesar das fibras sintéticas promoverem melhoria nas propriedades mecânicas dos fibrocimentos, o elevado custo do produto cria uma desvantagem para o seu uso em escala industrial (WON et. al., 2012; YOO et. al., 2017; ALREKABI et. al., 2017). Com isso, o uso de fibras naturais, destacando as vegetais, tornam-se mais viáveis, uma vez que essas, além de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, se originam de fonte renovável e o seu uso para esse fim cria uma alternativa para os resíduos lignocelulósicos agroindustriais produzidos em grande escala no Brasil (SILVA et. al., 2009).

2.2. Processo de produção do fibrocimento

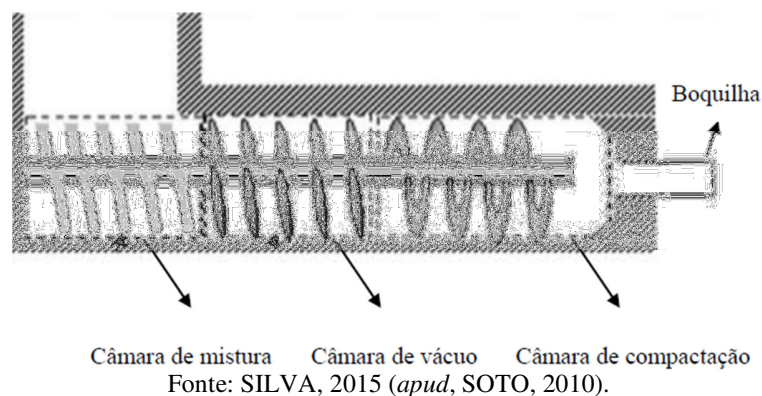
A produção do fibrocimento pode ser realizada por diversos processos, sendo o Hatscheck o mais utilizado nas indústrias atualmente. Nesse processo há formação de suspensão de fibras, cimento e aditivos succionada por cilindros rotatórios e formação de mantas com tamanho e geometrias desejada. A alteração da etapa de sucção da massa cimentícia pelo processo de enrolar sob compressão formando tubos altamente rígidos originou o processo Mazza. Porém, quando comparado com outros processos como o de extrusão, por exemplo, os processos Hatscheck e Mazza têm custo bastante elevado, agregando um alto valor ao produto (IKAI et. al., 2010).

O processo de extrusão permite promover uma menor relação água-cimento além de compactar melhor a mistura orientando as fibras nos compósitos e promovendo um material menos poroso e com isso, mais resistente a intempéries (SILVA, 2015; SOTO et.al., 2010; TEIXEIRA et. al., 2018).

No processo de extrusão ocorre a passagem do material por um pistão e conjunto de rolos ou de parafusos forçando a saída por uma abertura estreita produzindo um compósito com geometria de acordo com a boquilha da extrusora (CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2016; LOPES et. al., 2014). Na figura 2 está a ilustração de uma extrusora para materiais cerâmicos, composta por câmara de mistura que é onde ocorrerá o processo de homogeneização da pasta de cimento, câmara de vácuo onde o excesso de água será retirado facilitando o fluxo do material, câmara de compactação onde o material será compactado e as

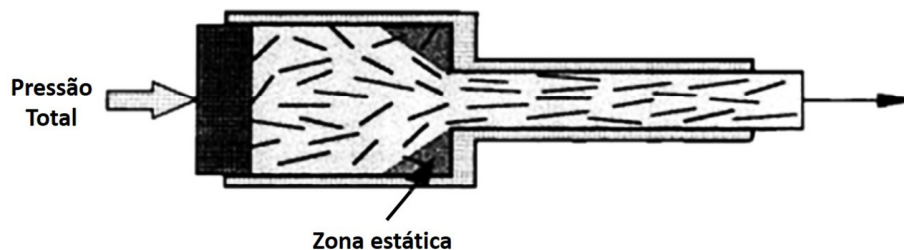
fibras serão alinhadas e por fim, boquilha por onde sairá o material e a geometria final do produto será determinada (TEIXEIRA et. al., 2012).

Figura 2 – Representação gráfica das partes funcionais de uma extrusora.



Por apresentar um maquinário simples, o processo de extrusão torna-se mais econômico quando comparado com os demais processos citados anteriormente, além disso, caracteriza-se por ser um processo contínuo que promove melhor adesão na interface fibra-matriz pelo fato de orientar e alinhar as fibras, como ilustrado na Figura 3 (SANTOS et. al., 2015; SILVA et. al., 2015; TEIXEIRA et. al., 2012).

Figura 3 – Esquema gráfico da orientação das fibras pelo processo de extrusão.



Fonte: SRINIVASAN; DEFORD; SHAH (1999).

A escolha do material a ser extrudado é de grande importância para um perfeito funcionamento do processo. O material deve ser plástico ao ponto de permitir seu fluxo e, ao mesmo tempo, rígido para manter a forma escolhida na boquilha. Por essa razão, é necessário conhecer as propriedades reológicas dos materiais utilizados na formulação e garantir, também, homogeneização da mistura (TEIXEIRA, 2010).

Quando necessário alguns aditivos são adicionados à formulação para melhorar a tensão de escoamento, que determina a tensão máxima que o material suporta antes de fluir, e a viscosidade, que determina a resistência de escoamento, permitindo assim que o material seja extrudado. O hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e o poliéter carboxílico (ADVA) são os aditivos mais utilizados para melhorar o comportamento pseudoplástico da pasta cimentícia e diminuir a tensão entre a parede da boquilha e o material (TEIXEIRA, 2010; SILVA, 2015).

2.3. Processo de hidratação e cura do fibrocimento

O cimento, pó fino que dá origem à matriz do fibrocimento, é composto basicamente pela mistura de clínquer e sulfato de cálcio que quando submetido à hidratação produz um material tão rígido quanto uma rocha, sendo impossibilitada sua decomposição pela ação da água após o enrijecimento (ABCP 2002; LAND et. al., 2012; SILVA, 1994).

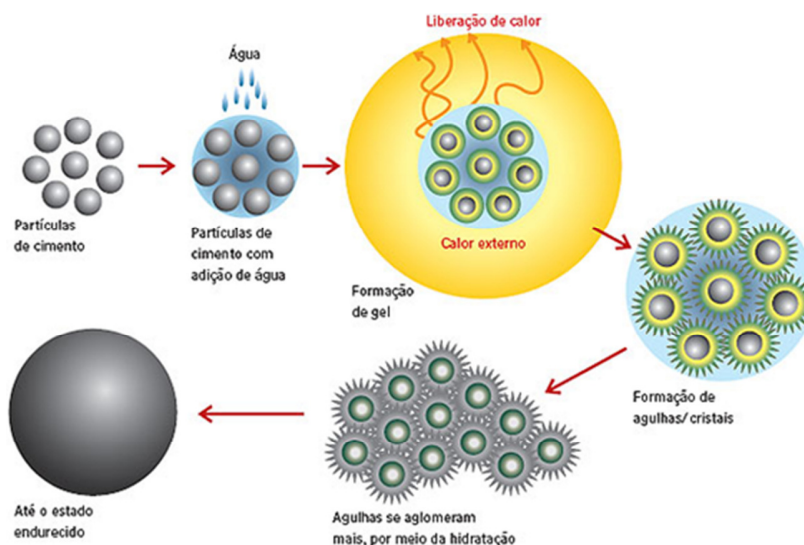
Quimicamente, o clínquer origina-se da queima simultânea do calcário (CaCO_3), fonte de óxido de cálcio (CaO), e da argila, fonte de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e minério de ferro (Fe_2O_3), onde ocorre a reação e, consequentemente, a produção dos silicatos dicálcico ($((\text{CaO})_2\text{SiO}_2)$) e tricálcico ($((\text{CaO})_3\text{SiO}_2)$), aluminato tricálcico ($((\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3)$) e ferro-aluminato tetracálcico ($((\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3)$), sendo característico do clínquer a propriedade de ligante hidráulico, ou seja, endurece em contato com a água (ABCP 2002; LAND et. al., 2012; SILVA, 1994).

Os principais tipos de sulfatos utilizados na produção do cimento são o sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4.0,5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de cálcio (CaSO_4), também conhecidos como gesso, gipsita e anidrita, respectivamente. O gesso tem como matéria-prima o mineral compactado de baixa dureza gipsita ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) encontrado na rocha sedimentar gipsito. Essa, após passar pelos processos de britagem, moagem grossa, estocagem, secagem, moagem fina e acondicionamento, sofre calcinação e a gipsita é desidratada (BARBOSA et. al., 2014; NEVILLE, 2015). A presença do gesso, ou outro sulfato já citado, é importante na composição do material cimentício uma vez que, esse elemento é capaz de atrasar o enrijecimento da pasta de cimento fornecendo tempo de trabalhabilidade para esse material (SILVA, 1994).

Outros aditivos podem ser adicionados à mistura, dependendo da necessidade de sua utilização, como o calcário que age como lubrificante fornecendo plasticidade ao cimento, a escória siderúrgica, um subproduto do ferro gusa que aumenta a durabilidade do cimento, e a argila pozolônica, que produz um cimento impermeável muito utilizado na construção de barragens (LAND et. al., 2012; SILVA, 1994).

O tipo mais adequado de cimento para produção do fibrocimento é o cimento Portland de alta resistência inicial, CPV – ARI, material que permite elevada resistência nos primeiros dias após a cura devido a escolha da dosagem diferenciada de calcário e argila na produção do clínquer e a moagem mais fina do cimento, o que permite uma velocidade maior nas reações químicas de hidratação do mesmo (ABCP, 2002).

O processo de hidratação do cimento é exotérmico o que permite mensurar a taxa de velocidade da reação pela variação da taxa de temperatura do sistema e dividir as reações químicas em etapas, sendo as principais reações descritas mais adiante. Nesse processo, silicatos e aluminatos reagem com a água originando compostos estáveis que cristalizam formando agulhas que se aglomeram umas nas outras e fornece alta resistência ao sistema, como ilustrado na Figura 4 (GOMES et al., 2013; LAND et. al., 2012).

Figura 4 – Ilustração do processo de hidratação do cimento.

Fonte: MEHTA; MONTEIRO (1994).

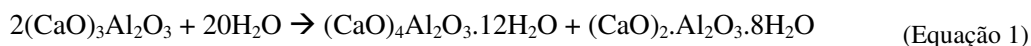
Na literatura (LAND et. al., 2012; NEVILLE, 2015; SILVA, 1994) é comum utilizar nomenclatura particular para as reações químicas que acontecem no processo de hidratação do cimento, sendo parte dessa nomenclatura especificada na Tabela 1 e utilizada como padrão nesse trabalho. Além disso, as reações químicas apresentadas nesse trabalho não estão balanceadas, são apenas ilustração do que ocorre quando o grão de cimento entra em contato com a água.

Tabela 1. Nomenclatura usual dos compostos químicos presente no cimento.

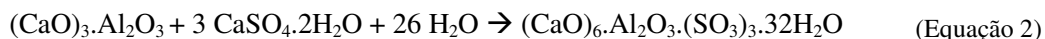
Nome do composto	Composição Química	Abreviatura
Óxido de cálcio (cal)	CaO	C
Dióxido de silício (sílica)	SiO ₂	S
Óxido de alumínio (alumina)	Al ₂ O ₃	A
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	F
Óxido sulfúrico	SO ₃	$\bar{S}$
Óxido de di-hidrogênio (água)	H ₂ O	H
Hidróxido de cálcio (portlandita)	Ca(OH) ₂	C-H
Silicato de cálcio hidratado	CaO.SiO ₂ .H ₂ O	C-H-S
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Aluminato tricálcico hidratado	(CaO) ₃ .Al ₂ O ₃ .6H ₂ O	C ₃ AH ₆
Aluminato dicálcico hidratado	(CaO) ₂ .Al ₂ O ₃ .8H ₂ O	C ₂ AH ₈
Aluminato tetracálcico hidratado	(CaO) ₄ .Al ₂ O ₃ .12H ₂ O	C ₄ AH ₁₂
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)	(CaO) ₃ .Al ₂ O ₃ .(CaSO ₄) ₃ .32H ₂ O	C ₆ A $\bar{S}$ ₃ H ₃₂

Fonte: (NEVILLE, 2015; SILVA, 1994).

Assim que o grão de cimento entra em contato com a água ocorre dissolução de álcalis e íons, como o cálcio (Ca^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}), sódio (Na^+) e potássio (K^+), e a hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) começa (Equação 1) onde os hidratos C_4AH_{12} e C_2AH_8 de fraca cristalização podem se formar estabilizando-se, posteriormente, na fase cúbica C_3AH_6 proporcionando liberação rápida e elevada de calor (GOMES et. al., 2013; LAND et. al, 2012; MACIEL, 2017; NEVILLE, 2015; SILVA, 1994).

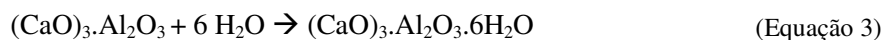


A hidratação direta do C_3A provoca o endurecimento instantâneo da pasta de cimento, conhecido como “pega relâmpago”, dificultando a aplicação dos materiais cimentícios. Por essa razão, surgiu a necessidade de adicionar elementos na composição do cimento que evitam o endurecimento instantâneo da pasta, como os sulfatos de cálcio, que fornecem um período de “dormência” no processo de hidratação. Basicamente, o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quando dissolvido em água, reage com o C_3A presente no sistema formando imediatamente a etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$) (Equação 2) na superfície do grão de cimento, criando uma barreira e evitando a ação direta da água com o C_3A . Esse período de, aproximadamente, uma a duas horas pode ser mensurado pela baixa taxa de calor produzido (GOMES et. al., 2013; LAND et. al, 2012; NEVILLE, 2015; ROMANO et. al., 2016).

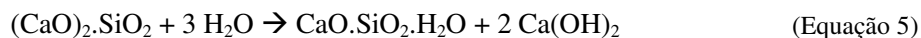
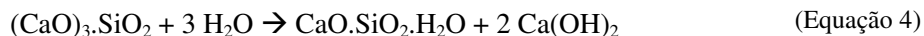


Neville (2015) destaca que a presença de C_3A no cimento no momento da fabricação é importante porque facilita a reação dos óxidos com a sílica e age como fundente, porém é indesejada sua permanência na pasta de cimento uma vez que, a resistência que esse componente químico proporciona ao cerâmico é muito baixa e ocorre somente na idade inicial. Além disso, a pasta de cimento endurecida na presença de sulfato de cálcio pode causar etringita tardia e levar a expansão e desagregação da pasta endurecida. Assim, a quantidade de sulfato de cálcio deve ser meticulosamente calculada para que sobre pouco C_3A levando a uma velocidade de reação inicial desejada que proporciona poros menores e, conseqüentemente, maior resistência da pasta após o endurecimento (NEVILLE, 2015).

Após o consumo do sulfato de cálcio acontecerá, de fato, a hidratação do C_3A podendo descrever essa reação pela Equação 3 (GOMES et. al., 2013; NEVILLE, 2015).



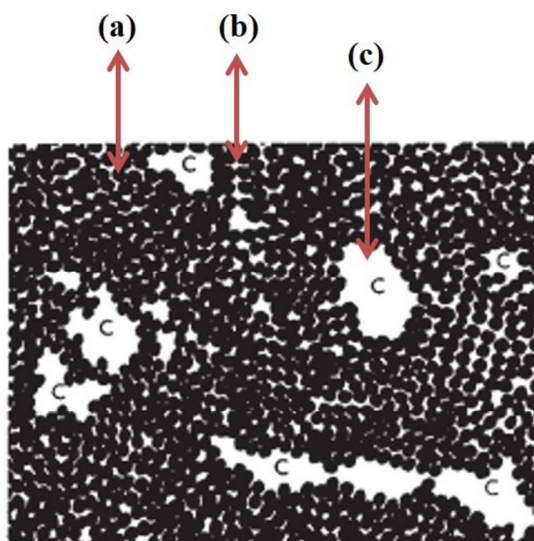
Posteriormente, inicia-se a hidrólise dos silicatos tricálcico (C_3S) e dicálcico (C_2S), chamado de processo de indução. Nesse processo, uma camada do gel de C-H-S é formado ao redor dos grãos de cimento ocorrendo à nucleação e cristalização da pasta cimentícia, além da formação da portlandita (C-H). A nucleação acontece, primeiramente, pela hidrólise do C_3S (Equação 4) que é mais reativo do que o silicato dicálcico e, posteriormente, pela hidrólise do C_2S (Equação 5). Esse período de aceleração da hidratação (nucleação) libera uma alta taxa de calor ao sistema (GOMES et. al., 2013; NEVILLE, 2015; ROMANO et. al., 2016).



Então, a hidratação desacelera com consequente diminuição da taxa de calor, a nucleação se torna mais difícil, uma vez que, a pasta se tornou tão densa que os espaços para o crescimento de novos cristais diminuíram bruscamente afetando a diminuição da taxa de reação do sistema. Entretanto, ainda é possível observar espaços que não foram hidratados mesmo após os 28 dias de cura para partículas maiores, sendo que partículas menores do que 3 µm reagem até 10 horas e menores do que 7 µm reagem até 24 horas, aproximadamente (MACIEL, 2017; ROMANO et. al., 2016).

De acordo com Neville (2015), haverá, em qualquer momento do estágio de hidratação do cimento, regiões compostas por gel (produtos hidratados e mal cristalizados derivados dos diversos compostos), cristais de portlandita, grão de cimento ainda sem hidratação e espaços residuais (poros capilares) preenchidos com água da pasta de cimento fresca. No gel, também estão presentes regiões vazias, chamadas de poros de gel (NEVILLE, 2015), como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Regiões presentes na pasta cimentícia no processo de hidratação, destacando as (a) partículas de gel, (b) os poros de gel e (c) os poros capilares.



As dimensões dos poros de gel foram aumentadas.

Fonte: Neville (2015).

A quantidade de partículas de cimento hidratada aumenta gradativamente com o aumento do tempo de cura. Apesar de apresentar elevação da taxa de resistência mecânica na fase inicial de cura, até 7 dias, o melhor comportamento adquirido pela matriz se apresenta após 28 dias de cura em ambiente com umidade controlada (ARRUDA FILHO et. al., 2012; KUMAR et. al., 2016).

Materiais preparados com cimento CPV – ARI demandam mais água para a obtenção da mesma consistência obtida com outros tipos de cimento, assim, a escolha da cura adequada, enfatizando a úmida, dos compósitos preparados com esse material proporciona maior resistência nas primeiras idades e evita o

surgimento de manifestações patológicas como, por exemplo, fissuras que surgem da maior retração por secagem em ambiente com alta temperatura, vento ou baixa umidade relativa do ar (ABCP, 2002).

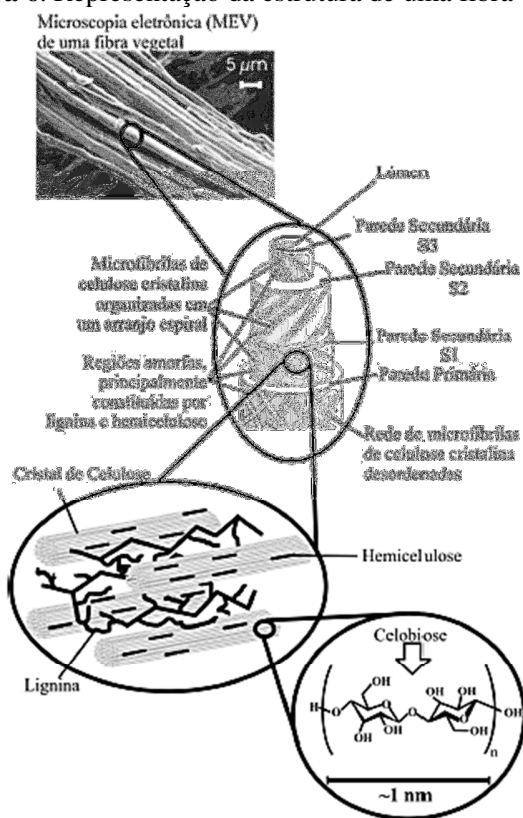
2.4. Fibras Vegetais

As fibras naturais de origem vegetal têm diversas espécies aptas à pesquisa para uso em fibrocimento, como a fibra obtida da cana-de-açúcar (KHORAMI et. al., 2011; RODRIGUES et. al., 2013), de sisal (JOAQUIM et. al., 2009), de bambu (CORREIA et. al., 2014), de eucalipto (TEIXEIRA et. al, 2018), de pinus (TONOLI et. al., 2012) e outras mais, uma vez que materiais lignocelulósicos são produzidos em todo o mundo, seja pelo setor agroindustrial ou obtidas na natureza (SILVA et. al., 2009).

Fibras vegetais são compósitos de fibrilas de celulose mantidas consistentes em matriz de lignina e hemicelulose, sendo esses três componentes os seus principais constituintes, mas a presença de outros componentes como compostos inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, entre outros, podem ser encontrados nas fibras. As características estruturais das fibras vegetais dependem da natureza e cristalinidade da celulose (SILVA et. al., 2009).

As fibras vegetais apresentam duas camadas principais, a primária e a secundária, com diferentes composições e orientações de microfibrilas de celulose além da cavidade central denominada lúmen, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Representação da estrutura de uma fibra vegetal.



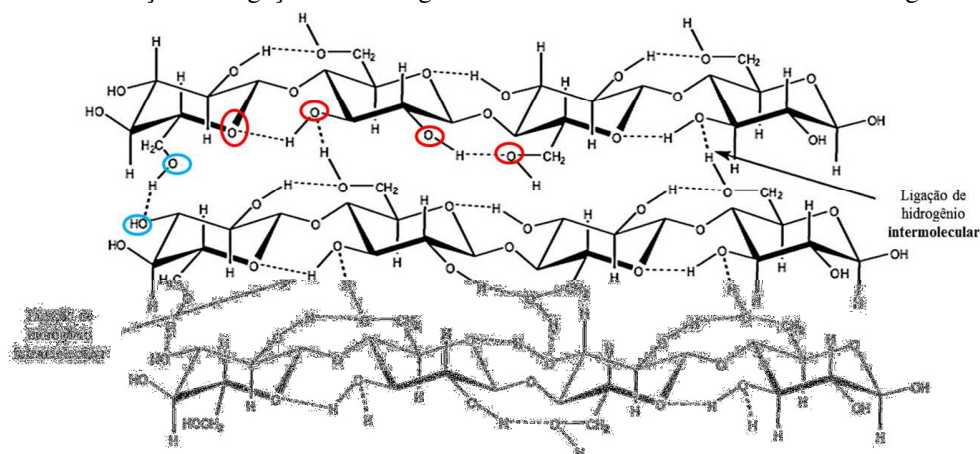
Fonte: SILVA et. al. (2009).

A camada primária se caracteriza pelo crescimento celular e o entrelaçamento da microfibrila celulósica, enquanto que a camada secundária forma-se sobre a camada primária após cessar o alongamento celular, tendo as microfibrilas de celulose depositadas em camadas (SILVA et. al., 2009; SOUZA, 2015). A celulose, um dos constituintes mais importantes presentes na estrutura da planta, apresenta alta resistência à tração, flexibilidade e, além disso, provém de fonte renovável e possui baixo custo tornando extremamente vantajoso sua utilização em diversos setores como indústrias de papel e produção de compósitos (SILVA et. al., 2009).

Celulose é um polímero (reconhecida também como biopolímero) linear constituído de ligações β -1-4-glicosídicas cuja fórmula química geral pode ser descrita como $(C_6H_{10}O_5)_n$. Os seis grupos hidroxílicos (OH) disponíveis na celobiose (carbonos 2, 3 e 6 presentes nos dois anéis glicosídicos) permitem que interações do tipo ligação de hidrogênio intramolecular e intermolecular ocorram caracterizando sua organização espacial. (DONINI et. al, 2010; OGEDA et. al., 2010; SILVA et. al., 2009).

Essas interações entre os anéis glicosídicos determinam as propriedades físicas da celulose, como solubilidade e reatividade. As ligações de hidrogênio intramolecular (Figura 7), que ocorrem entre o O6 de uma molécula de glicose com o O2 do resíduo subsequente e O3 com o O5 do próximo resíduo de açúcar, são responsáveis por manter e reforçar a conformação linear e plana além da alta resistência adquirida na cadeia de celulose. Já as ligações de hidrogênio intermolecular, que ocorrem entre o O3 e O6, são responsáveis pela criação da fibra vegetal mediante o alinhamento paralelo de seis a oito moléculas de celulose que eliminam as moléculas de água e tornam a microfibrila longa e resistente (OGEDA et. al., 2010; SANTOS et. al., 2012).

Figura 7 – Ilustração das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os anéis glicosídicos.

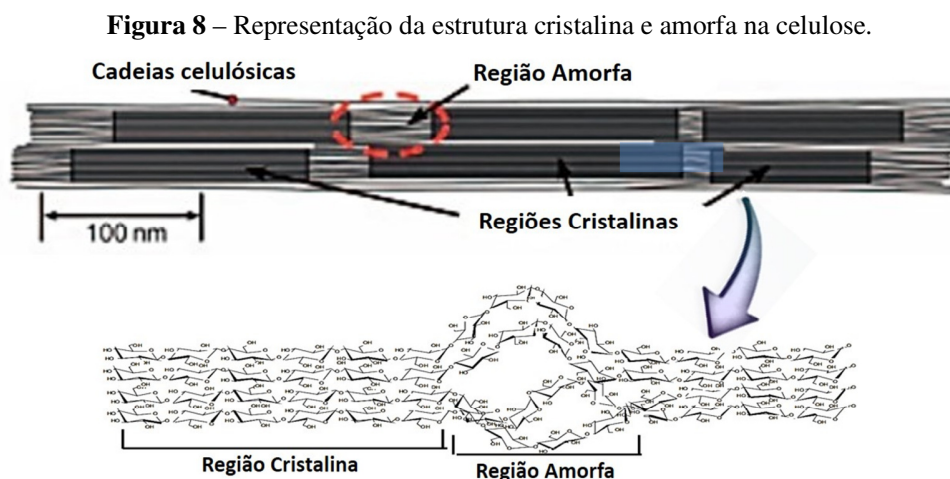


Fonte: SANTOS et. al. (2012).

A celulose apresenta duas regiões distintas, cristalina e amorfa. A região cristalina é criada mediante a estrutura altamente ordenada originada pelas ligações de hidrogênio que, consequentemente,

formam microfibrilas por meio das interações na longa cadeia celulósica emparelhando essas faces hidrofóbicas e criando um conjunto de agregados insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e na água. A insolubilidade desse polímero é uma propriedade de grande importância, uma vez que a celulose é responsável pela função de sustentação estrutural nas paredes das células vegetais (DONINI et. al., 2010; FARINAS, 2011; OGEDA et. al., 2010; SANTOS et. al., 2012; SILVA et. al., 2009).

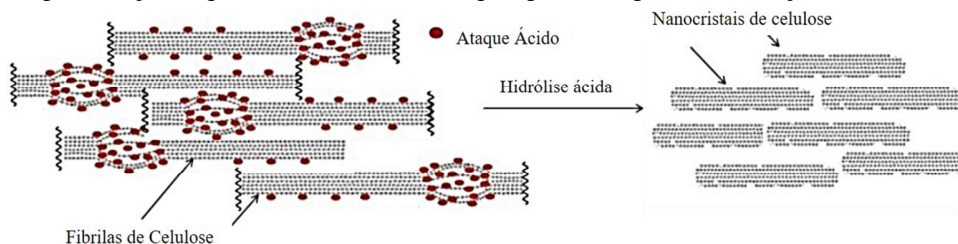
Todavia, há na celulose uma região totalmente desordenada, caracterizada como região amorfa, onde é possível a interação das hidroxilas disponíveis na celobiose com a água, por exemplo, através de ligações de hidrogênio fazendo com que a celulose apresente um caráter altamente hidrofílico nessa região. A região amorfa é o que permite a flexibilidade na fibra de celulose. As regiões cristalina e amorfa da celulose estão ilustradas na Figura 8 (DONINI et. al., 2010; FARINAS, 2011; OGEDA et. al., 2010; SILVA et. al., 2009).



Fonte: Adaptado FARINAS (2011); GRUMEZESCU et. al. (2019).

Grupos hidroxílicos dos carbonos C2 e C6 estão livres entre os planos e prontos para reagir, e é nesses grupos que ocorrem os ataques de substâncias, como a água, enzimas, dentre outros, penetrando inicialmente nas regiões amorfas e superfícies da região cristalina, deixando as regiões intracristalinas intactas. Um dos ataques que podem acontecer nas microfibrilas das celulosas é o da hidrólise ácida, sua representação esquemática está disposta na Figura 9 (LENGOWISKI, 2013; SOUZA, 2015).

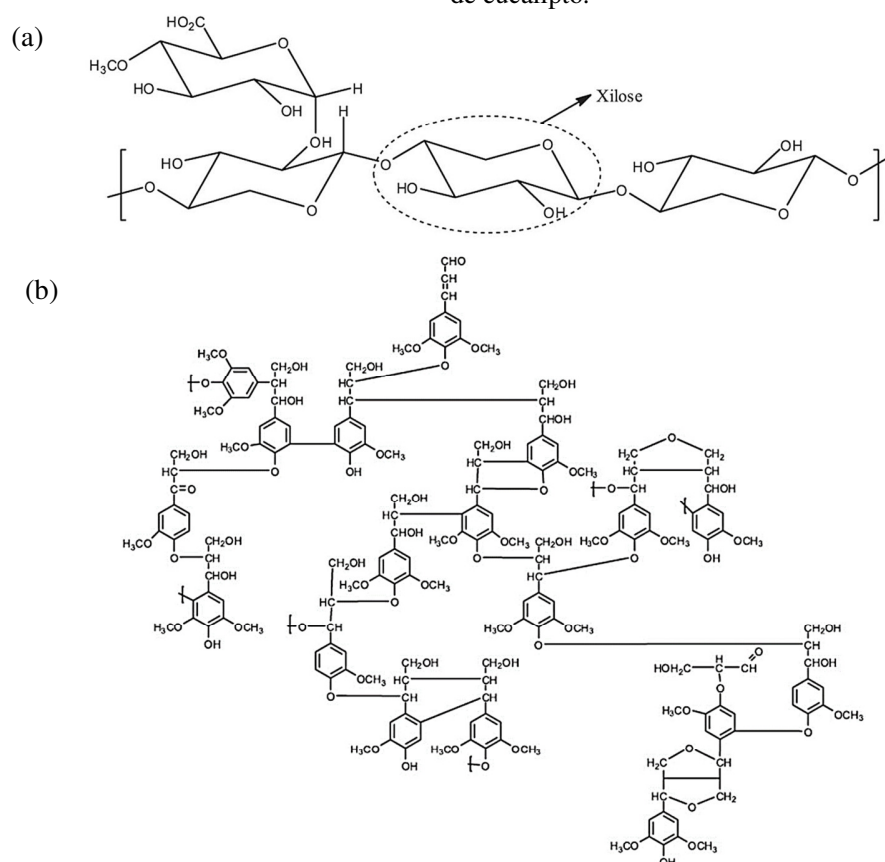
Figura 9 – Representação esquemática de um dos ataques possíveis para modificação da estrutura da celulose.



Fonte: Adaptado SOUZA (2015).

Hemiceluloses (Figura 10a) são mais suscetíveis à ação de hidrólises ácidas quando comparadas com a celulose, devido ao caráter amorfo que possui, elas cobrem a celulose e formam o domínio celulose-hemicelulose da parede celular. A hemicelulose é definida como um polímero composto de diversos açúcares e ácidos, dentre eles, carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), resíduos de ácido galactorônico, dentre outros. Além disso, a hemicelulose apresenta uma estrutura com ramificações que facilitam a interação com a celulose e a lignina (RAMOS, 2003; SANTOS et al., 2012; SILVA et al., 2009). A lignina (Figura 10b), presente na camada secundária da fibra vegetal, compõe a região amorfa das fibras e proporciona a essas, rigidez uma vez que possui alta resistência à compressão. Possui três unidades de fenilpropano, 4-(3-Hidroxiprop-1-enil)fenol, 4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol e 4-(3-hidroxiprop-1-enil)-2,6-dimetoxifenol, o que lhe atribui estrutura não homogênea tridimensional complexa (Figura 12). Lignina é a segunda macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas, perdendo apenas para a celulose, e tem como principal característica manter as fibrilas unidas (OGEDA et. al., 2010; SANTOS et. al., 2012; SILVA et. al., 2009).

Figura 10 – Representação gráfica de (a) uma estrutura da hemicelulose e (b) estrutura da lignina de eucalipto.

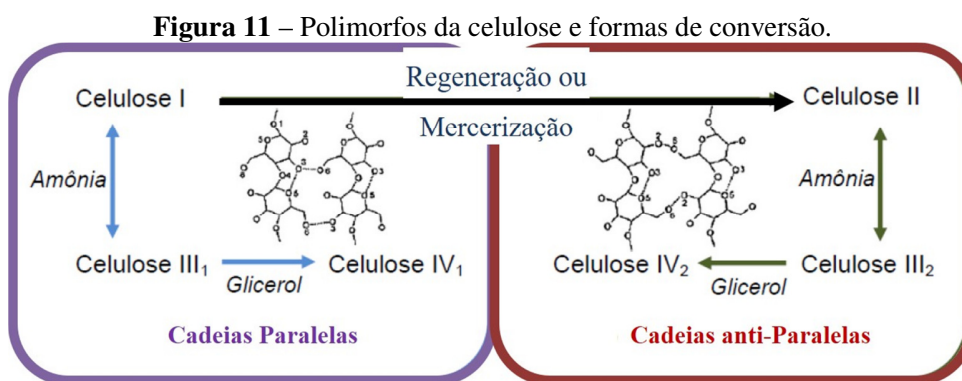


Fonte: SANTOS et al. (2012).

Os componentes presentes nas plantas lenhosas, como por exemplo o eucalipto, constituem cerca de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina, aproximadamente, além de outras substâncias em menores proporções (SILVA et. al., 2009). A celulose é o de maior interesse para produção de compósitos de matriz cimentícia, uma vez que é esse polímero que possui alta resistência à tração.

2.4.1. Obtenção e branqueamento da polpa de celulose

Existem alguns polimorfos da celulose, nos quais o tipo Ia, encontrado em algas e bactérias, e tipo Ib, encontrado em plantas, são os únicos presentes na forma nativa. Os demais tipos, II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂, são uma conversão que pode ocorrer de um tipo no outro, como demonstrado na Figura 11 (LAVOINE et. al., 2012).



Fonte: LAVOINE et. al. (2012).

Sendo termodinamicamente mais estável do que a celulose tipo I, a celulose do tipo II é mais almejada tecnicamente. A diferença entre esses dois tipos é, basicamente, a disposição de seus átomos; enquanto que o tipo I apresenta estrutura paralela (grupos redutor e não redutor da cadeia celulósica na mesma posição), a celulose do tipo II possui estrutura antiparalela (grupos redutor e não-redutor posicionados de forma alternada) (LAVOINE et. al., 2012; O’SULLIVAN, 1997).

A obtenção da polpa de celulose pelo isolamento das fibras por uma série de processos permite que a polpa celulósica seja adquirida, principalmente, das mais variadas matrizes lignocelulósicas (LAVOINE et. al., 2012). Um dos métodos para obtenção da polpa de celulose é a polpação, onde ligninas e hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por técnicas adequadas para o fim que se destina, sem causar destruição nas fibrilas de celulose. A escolha do melhor processo para obtenção da polpa de celulose é de grande importância, pois o processo escolhido é que determinará a qualidade e rendimento da polpa de celulose (NAVARRO et. al., 2007; SILVA et. al., 2009).

O processo químico Kraft é o processo mais utilizado atualmente e tem como agentes deslignificantes o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S). Nesse processo, os cavacos são submetidos a um cozimento, em digestor com NaOH e Na₂S, pressão controlada e temperatura em torno

de 150°C. Depois da separação, as fibras celulósicas formam uma pasta marrom que, na próxima etapa, passa por uma série de processos e reações químicas, responsáveis por depurar, lavar e branquear essa polpa até a brancura desejada (JARDIM et. al., 2017; SANTOS et. al., 2001; SILVA et.al., 2009; SILVA Jr., 1997).

No processo químico Kraft, íons sódio (Na^+), hidrogênio sulfeto (HS^-), sulfeto (S^{2-}) e hidroxila (OH^-) são formados, sendo o primeiro inativo na reação e o último responsável pela degradação de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) além da degradação da lignina; os demais (HS^- e S^{2-}) degradam apenas a lignina e aceleram o processo de deslignificação fazendo com que a celulose permaneça menos tempo em meio alcalino diminuindo sua perda. Esse processo possibilita retirar grande parte da lignina presente na fibra vegetal principalmente pelas reações que clivam a macromolécula em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino (SANTOS et. al., 2001; SILVA et. al., 2009; SILVA Jr., 1997).

A polpa de celulose obtida pelo processo Kraft apresenta pouca lignina, estruturas cromóforas e extrativos residuais que fazem com que a coloração da polpa seja escura, geralmente marrom. Por isso, após a polpação é comum realizar o processo de branqueamento da polpa celulósica com a finalidade de remover essa lignina residual, quase que totalmente, e aumentar sua alvura (AZEVEDO, 2011; SILVA et. al., 2009).

Preferencialmente, realiza-se o branqueamento que trará o mínimo de degradação e perda de rendimento da polpa, consumo de reagentes químicos, e impacto ao meio ambiente. Diversos produtos químicos podem ser utilizados no branqueamento, dentre eles estão o cloro gasoso e derivados (hipocloritos, dióxido de cloro), o oxigênio, os peróxidos de hidrogênio e sódio e os compostos de enxofre (anidrido sulfuroso, sulfitos e dissulfitos, hidrossulfitos) (AZEVEDO, 2011).

O branqueamento da polpa de celulose aumenta a interação das fibras com o cimento, uma vez que os constituintes da camada externa da fibra, que poderiam afetar a hidratação e consequente coagulação do material cimentício, são degradados quimicamente (TONOLI, 2009).

De acordo com Tonoli (2009) fibras de eucalipto branqueadas tem uma melhor interface fibra-matriz, uma vez que as fibras se tornam mais reativas para fazer ligações de hidrogênio com a matriz cimentícia. No entanto, as fibras branqueadas mineralizam mais do que as fibras não branqueadas, o que faz dos compósitos com fibra não branqueada melhores em desempenho mecânico (TONOLI, 2009). A elevada alcalinidade da água presente nos poros da matriz de cimento Portland incita a formação de cristais de hidróxido de cálcio, podendo ser arrastados pela água para o lúmen da fibra vegetal presente nos compósitos, e após a secagem, cristalizam provocando a mineralização e, consequentemente, decomposição precoce dessas fibras. A mineralização da fibra provoca sua ruptura de forma brusca

fazendo com que perca sua atuação de reforço nos compósitos (SILVA et. al., 2012; TONOLI et. al., 2007).

A necessidade de encontrar novas tecnologias capazes de diminuir o efeito de mineralização das fibras de celulose branqueadas é cada vez mais almejada. Por essa razão, tem-se desenvolvido diversas pesquisas (LEITE, 2015; SANTOS, 2016; SOUZA et. al., 2017) de modificação superficial da polpa de celulose.

2.5. Modificação superficial da polpa de celulose por meio de tratamento com plasma

A modificação superficial de um material sólido pode atribuir características novas a esse, uma vez que as propriedades físico-químicas que ele apresenta na sua superfície definem, principalmente, as interações que terá com o seu entorno. O processo de modificação superficial mais difundido, pela rota física, é o tratamento por plasma o qual é livre de solventes. Nesse processo, o substrato é exposto a gases ionizados que podem quebrar as reações do espécime criando radicais que interagem com componentes ativos no plasma formando grupos químicos funcionais na superfície do substrato provocando modificação química e morfológica (CAMARGO et. al., 2017; CADEMARTORI, 2017; MACEDO et. al., 2012; SANTOS, 2011; THIRY et. al., 2016).

Considerado como o quarto estado da matéria, o plasma é um conjunto de íons, moléculas, átomos e radicais que se movem aleatoriamente e apresenta carga final nula, mas sendo capaz de conduzir eletricidade, o que o diferencia do estado gasoso, e de interagir simultaneamente com outras partículas presentes no sistema (CADEMARTORI, 2017; FREITAS, 2019; MACEDO et. al., 2012; SANTOS, 2011).

O plasma é formado pela ionização de um gás que ocorre pelo fornecimento de energia mediante uma das diversas maneiras possíveis, como o aumento de temperatura, irradiação, aplicação de campos elétricos ou magnéticos. Nele, elétrons livres colidem de forma inelástica com outros átomos ou moléculas do gás acarretando na produção de elétrons secundários fragmentando-a e, consequentemente, proporcionando alta instabilidade que força as espécies excitadas a voltarem ao estado fundamental produzindo energia em forma de luz (fóton). O fornecimento de energia deve ser contínuo para evitar a recombinação das partículas e finalização do plasma. Assim, o campo elétrico pode ser produzido por intermédio de uma fonte de corrente direta (DC), corrente alternada (AC), radiofrequência (RF) ou micro-ondas (CADEMARTORI, 2017; FREITAS, 2019; THIRY et. al., 2016).

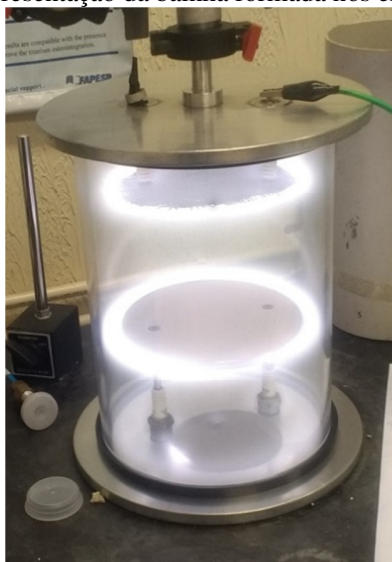
Quando as espécies presentes no plasma apresentam equilíbrio térmico tem-se o plasma a quente, que pode atingir temperaturas em torno de 1500 a 3500°C, e quando esse equilíbrio não está presente, tem-se o plasma a frio. O plasma a frio necessita de uma baixa quantidade de energia para formá-lo e a temperatura do sistema fica, aproximadamente, em torno de 25°C, porém, a temperatura média do gás pode chegar a 100°C. Vale ressaltar que nesse plasma apenas 1% das moléculas do gás é ionizada. Para

modificação superficial da polpa de celulose, o mais adequado é o plasma a frio, uma vez que materiais poliméricos apresentam alta sensibilidade ao calor (CADEMARTORI, 2017; CAMARGO et. al., 2017).

A deposição química na fase vapor assistido por plasma (do inglês *plasma enhanced chemical vapor deposition* – PECVD) é uma técnica baseada na formação de plasma pela excitação do gás de interesse por meio de uma fonte de corrente contínua ou RF, em um sistema com dois eletrodos paralelos entre si (SANTOS, 2011; ZANINI et. al., 2008).

Nesse processo, a diferença de mobilidade entre os íons e elétrons, sendo esse último mais rápido por ser, entre outras características, mais leve, cria uma polarização negativa onde o RF está conectado. Em contrapartida, um potencial flutuante (potencial elétrico estacionário) cria próximo a superfície uma região chamada bainha (Figura 12) caracterizada por uma carga positiva. Quando os íons entram na bainha, aceleram em direção à superfície (THIRY et. al., 2016).

Figura 12. Representação da bainha formada nos eletrodos.



Fonte: Do Autor (2019).

Materiais poliméricos, quando submetidos a tratamento por plasma, sofrem interações na superfície causadas pela colisão de espécies ativas do plasma, podendo provocar rompimento de cadeias das moléculas, formação de grupos funcionais novos e até mesmo mudança na morfologia, como a criação de microporosidade ou alteração da molhabilidade do material (MACEDO et. al., 2012).

Uma das alternativas para tratamento de materiais poliméricos por plasma a fim de alterar suas características superficiais é a utilização de compostos fluorados. Em baixa pressão, esses compostos dissociam-se em radicais neutros ou iônicos podendo estimular fluoração superficial na cadeia polimérica (BAUERFELDT; ARBILLA, 1998; CAMARGO et. al., 2017; SANTOS et. al., 2012). A adsorção do flúor pelo polímero aumenta sua hidrofobicidade, como verificado nos tecidos de politereftalato de etileno

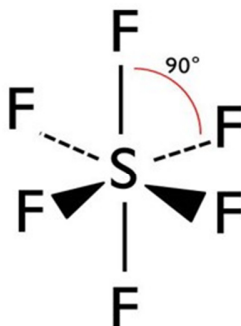
(PET) (ZANINI et. al., 2008), tecido de algodão (KAMLANGKLA et. al., 2010), seda (SUANPOOT et. al., 2008), filmes de amido de milho (SANTOS et. al., 2012) e polpa celulósica (CAMARGO et. al., 2017).

Outra alternativa seria os filmes de organosilicone produzidos por meio de tratamento por plasma. Esses filmes são hidrofóbicos, flexíveis, apresentam baixa densidade, têm melhor adesão filme/substrato devido ao caráter orgânico que apresentam e são eficientes na modificação da molhabilidade de materiais poliméricos (VENDEMIATTI et. al., 2015; ZANINI et. al., 2008; ZHOU et. al., 2012).

2.5.1 Hexafluoreto de enxofre (SF₆)

É um composto inorgânico, gasoso, atóxico, formado por um átomo central de enxofre ligado a seis átomos de flúor (Figura 13). Tem geometria octaédrica, é quimicamente inerte e estável, inodoro, transparente e não inflamável. Além disso, o SF₆ é um dielétrico bastante utilizado em diversos setores, como aplicação em semicondutores e tratamento de polímeros (CAO et. al., 2015; CRUZ, 2014; KAMLANGKLA et. al., 2010; MAO et. al., 2011; SANTOS, 2011).

Figura 13 – Representação da estrutura química do SF₆.



Fonte: Adaptado PubChem (2018).

Em condições normais de temperatura e pressão, o SF₆ não reage facilmente com outras substâncias, mas na condição de plasma consegue formar espécies ativas, como íons e radicais. Átomos de flúor e radicais de fluoreto de enxofre (SF_x), quando o gás SF₆ se decompõe no plasma, são algumas dessas espécies, e algumas das reações mais relevantes dessa decomposição estão descritas na Figura 14 (CRUZ, 2014; HODAK et. al., 2008; MAO et. al., 2011).

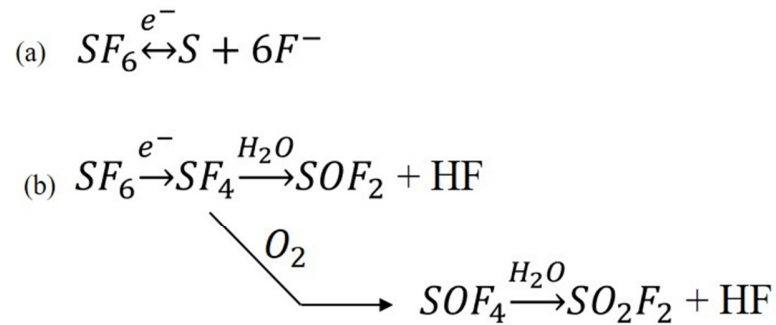
Figura 14 – Mecanismo das principais reações de fluoração por plasma de SF₆.

- (a) $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5^\bullet + \text{F}^\bullet$
- (b) $\text{SF}_5^\bullet \rightarrow \text{SF}_4 + \text{F}^\bullet$
- (c) $\text{SF}_5^\bullet + \text{SF}_6 \rightarrow \text{S}_2\text{F}_{10} + \text{F}^\bullet$
- (d) $\text{S}_2\text{F}_{10} \rightarrow 2 \text{SF}_5^\bullet$

Fonte: HODAK et. al. (2008).

Na presença de água e oxigênio, as espécies dissociadas do SF₆ recombinaem de forma incompleta (Figura 15), pois há interação entre os átomos de flúor e enxofre com esses elementos. Os produtos formados são corrosivos e podem acelerar a degradação de equipamentos constituídos de vidro ou porcelana, por exemplo (FERREIRA, 2018).

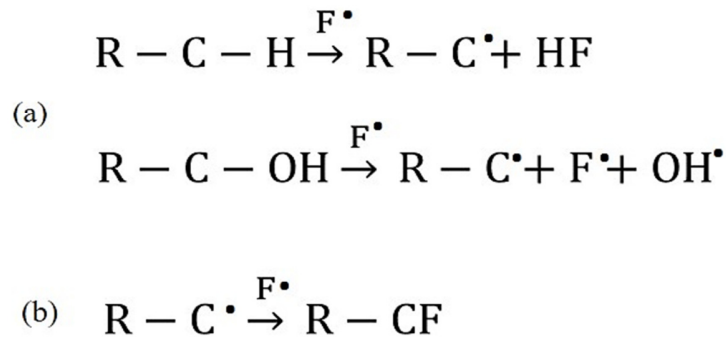
Figura 15 – Equações químicas da (a) dissociação do SF₆ na presença de carga elétrica e (b) recombinação das espécies ativas com H₂O ou O₂.



Fonte: Adaptado FERREIRA (2018).

Hodak et. al. (2008) propôs em seu trabalho que espécies ativas de flúor enxertaram a superfície do tecido de seda tailandesa para formar grupos C-F após a abstração de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio ligados ao carbono por espécies energéticas presentes no plasma de SF₆. De forma similar, Camargo et. al. (2017) estabeleceu o mecanismo de abstração e recombinação dos compostos ativos do plasma com SF₆ e a celulose, como descrito nas reações da Figura 16 (CAMARGO et. al, 2017; HODAK et. al., 2008).

Figura 16 – Mecanismo de (a) abstração de H e OH e (b) recombinação do F com o C presentes na superfície da celulose, em que R representa a cadeia celulósica.



Fonte: Adaptado CAMARGO et. al. (2017).

De acordo com Thiry et. al. (2016) e Sigurdsson et. al. (1997), a fluoração de superfícies poliméricas mediante o tratamento por plasma pode ser realizada com outras fontes de flúor, como o tetrafluorometano (CF₄) e hexafluoropropileno (C₃F₆) (SIGURDSSON et. al., 1997; THIRY et. al., 2016). Entretanto, a eficiência desses gases tem sido relativamente baixa quando comparados ao SF₆. De acordo

com Iriyama et. al. (1990), compostos produzidos por plasma de CF_4 e de C_3F_6 na superfície de tecido de nylon foram capazes de aumentar sua hidrofobicidade, porém o filme não foi capaz de causar o mesmo efeito após aproximadamente 30 minutos de tratamento, concluindo que filmes produzidos por esses gases tem baixa durabilidade (HODAK et. al., 2008; IRIYAMA et. al., 1990).

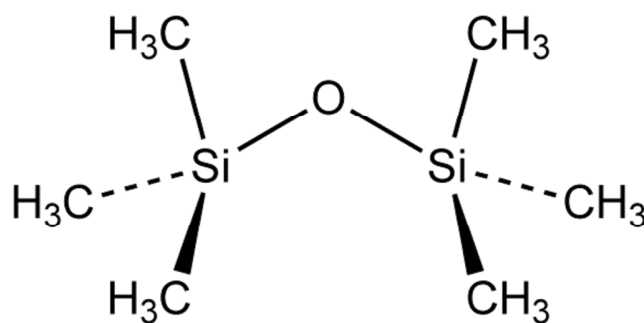
No trabalho realizado por Bauerfeldt et. al. (1997) foi verificado que, em uma mesma densidade de elétrons, a concentração de átomos de flúor no plasma é dez vezes maior para o sistema com SF_6 comparado ao CF_4 (BAUERFELDT et. al., 1997). Isso faz do plasma de SF_6 mais eficiente que o de CF_4 para o sistema de fluoração em materiais poliméricos, uma vez que a disponibilidade de flúor reativo será maior.

Por outro lado, o tratamento por plasma com SF_6 tem sido bastante eficiente, diminuindo a hidrofiliabilidade de materiais poliméricos de diversos tipos, como filme de amido de milho (SANTOS et. al., 2012), tecido de seda tailandesa (HODAK et. al., 2008), superfícies de poliuretano, politetrafluoroetileno (PTFE) e silicone (RANGEL et. al., 2003), tecido de algodão (KAMLANGKLA et. al. 2010) e polpa de celulose obtidas de polpação Kraft (CAMARGO et. al., 2017).

2.5.2. Hexametildissiloxano (HMDSO)

É um composto organosilano líquido, incolor, altamente volátil, atóxico, pouco inflamável e é facilmente obtido comercialmente além de possuir baixo custo. Formado por carbono, silício, oxigênio e hidrogênio apresenta estrutura química como representado na Figura 17 (VENDEMIATTI et. al., 2015; REIS, 2017).

Figura 17 – Representação da estrutura química do hexametildissiloxano (HMDSO).

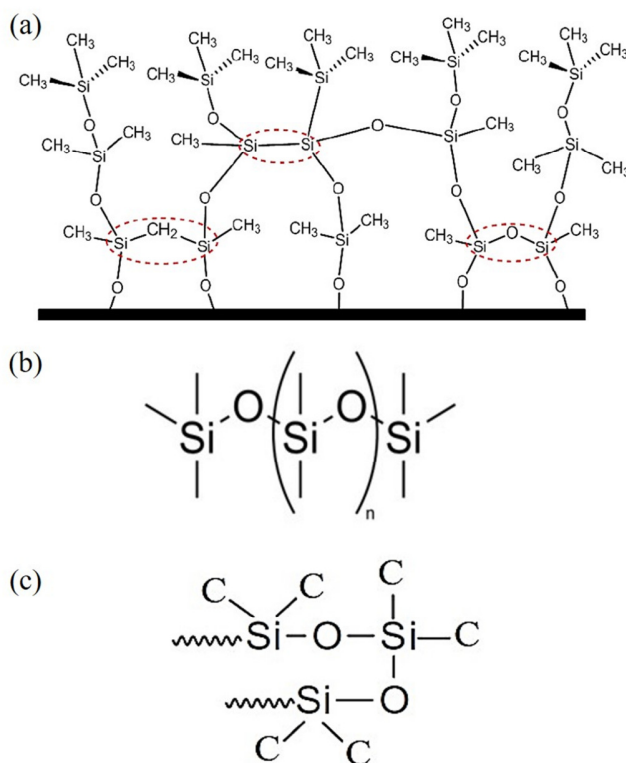


Fonte: VENDEMIATTI et. al. (2015).

Quando ativado por plasma é capaz de produzir filmes transparentes com ótima adesão em várias superfícies, sendo que, diferentes proporções na mistura do precursor HMDSO com os gases oxigênio (O_2) e argônio (Ar) pode acarretar na produção de filmes com composições químicas distintas, como organosilicone (Figura 18a), sílica (Figura 18b) e oxycarbeto (Figura 18c). Esses filmes possuem características similares com ampla utilização que vão desde a proteção contra corrosão e degradação de

metais e cerâmicos até a modificação superficial de polímeros como a polpa de celulose (GONÇALVES, 2012; REIS, 2017; VENDEMIATTI et. al., 2015; ZIARI et. al., 2013).

Figura 18 – Representação da estrutura química de (a) organosilicone, (b) sílica e (c) oxycarbeto.

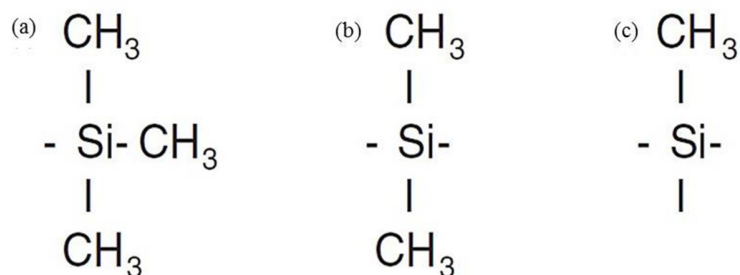


Fonte: Adaptado (a) RIBEIRO, 2017; (b) PRADO et. al. (2005); (c) SCHIAVON et. al. (2015).

A estrutura química do oxycarbeto de silício (SiOC) é constituída de um arranjo aleatório de silício tetra-coordenado com oxigênio e carbono, sem que haja ligação do carbono com o oxigênio (SCHIAVON et. al., 2015). Por sua vez, no dióxido de silício (SiO₂), conhecido também como sílica, possui em sua estrutura interna grupos siloxanos (Si – O – Si) e, na superfície, grupos silanóis vicinais (Si – OH) e geminais (OH – Si – OH) (PRADO et. al., 2005). A afinidade desses compostos com a água é maior quando comparados com os organosilicones.

Além disso, o tempo de deposição pode influenciar na composição química dos filmes produzidos. De acordo com Zanini et. al. (2005) o número de ligações Si – CH₃ nos organosilicones (SiO_xC_yH_z) produzidos, pode ser reduzido quando há aumento no tempo de exposição, influenciando diretamente no grau de hidrofobicidade do material produzido, uma vez que grupo metílico (CH₃) é apolar e, conseqüentemente, possui pouca afinidade com a água. Grupos mono, di e tri-substituídos podem ser criados (Figura 19), sendo o mono-substituído um terminal de cadeia indicando filme com cadeia curta, o di-substituído um propagador de cadeia indicando filme com cadeia longa, e o tri-substituído um material ramificado com maior grau de ligações cruzadas (VENDEMIATTI et. al., 2015; ZANINI et. al., 2005).

Figura 19 – Representação da estrutura química do organosilicone (a) mono-substituído, (b) di-substituído e (c) tri-substituído.



Fonte: VENDEMIATTI et. al. (2015).

Os filmes produzidos a partir do plasma de baixa pressão utilizando o HMDSO como precursor têm uma grande área de aplicabilidade que vai desde a resistência à corrosão de ligas de alumínio até a alteração da topografia e molhabilidade de materiais poliméricos na tentativa de aumentar a hidrofobicidade desses materiais (MASCAGNI et. al., 2014; MONTARSOLO et. al., 2013; VENDEMIATTI et. al., 2015).

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A utilização da fibra vegetal como reforço em compósitos de matriz cimentícia é extremamente vantajosa, principalmente por possibilitar designação de resíduos agroindustriais que são produzidos em grande escala no Brasil. Além disso, fibras vegetais possuem resistência mecânica elevada tanto para tração (celulose) quanto para compressão (lignina) e são capazes de promover maior resistência mecânica aos fibrocimentos.

A compatibilidade e durabilidade dos materiais lignocelulósicos na matriz cimentícia pode ser aumentada pela modificação superficial desses polímeros. Dentre as diversas técnicas disponíveis para modificação superficial do material polimérico, escolhe-se aquela que fornece menor geração de resíduo e maior interação dos reagentes com a superfície do substrato, proporcionando um método limpo e eficiente para esse fim. Além disso, os reagentes escolhidos para a modificação da superfície dos polímeros devem se adequar tanto ao substrato (material que foi modificado superficialmente) quanto à matriz que o polímero será inserido (matriz cimentícia, nesse caso) para promover um produto final de alta qualidade.

Por fim, técnicas de caracterização foram devidamente escolhidas na tentativa de descrever a composição química e morfológica dos filmes e dos substratos submetidos ao tratamento superficial, bem como possibilitar a análise da interação desses materiais com água e verificar a alteração das propriedades físico-mecânicas que esses causaram aos fibrocimentos.

REFERÊNCIAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. Guia básico de utilização do cimento Portland. **ABCP**, 7ª edição, 2002.
- ALEXANDRE, S. A. **Modificação superficial de polpa de celulose para melhoria de durabilidade de fibrocimentos**. 134p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2018.
- ALREKABI, S. et al. Mechanical performance of novel cement-based composites prepared with nano-fibres, and hybrid nano- and micro-fibres. **Composite Structures**, v. 178, p. 145–156, 2017.
- ARRUDA FILHO, N. T. de; 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**, v. 16, n. 8, p. 894-902, 2012.
- AZEVEDO, M. A. B. Diferentes processos de branqueamento da cellulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade. 181p. Tese (Doutor em Ciências – Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2011.
- BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V.; SANTOS, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe. **Cerâmica**, v. 60, p. 501-508, 2014.
- BENTUR, ARNON; MINDESS, S. Fibre Reinforced Cementitious Composites. **Civil Engineering**, p. 625, 2007.
- BAUERFELDT, G. F.; ARBILLA, G. Modelagem dos processos químicos em plasmas de misturas gasosas usadas na corrosão de silício. Parte I: CF_4/O_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 25-33, 1998.
- CADEMARTORI, P. H. G. de. **Modificação da superfície de madeira e de produtos à base de madeira por plasma frio**. 147p. Tese (Doutor em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2017.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. **LTC**, 9ª edição, 2016.
- CAMARGO, J. S. G. de et. al. Morphological and Chemical Effects of Plasma Treatment with Oxygen (O_2) and Sulfur Hexafluoride (SF_6) on Cellulose Surface. **Materials Research**, v. 20, p. 842 - 850, 2017.
- CAO, M.; et. al. Nanoscale molybdenum gates fabricated by low damage inductively coupled plasma $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ etching suitable for high performance compound semiconductor transistors. **Microelectronic Engineering**, v. 140, p. 56 – 59, 2015.
- CARDOSO, G. da S. Fabricação de Celulose. Curitiba: **SENAI**, 349 p., 2006.
- CORREIA, V. da C. SANTOS, S. F.; MÁRMOL, G.; CURVELO, A. A. da S.; SAVASTANO Jr., H., Potential of bamboo organosolv pulp as a reinforcing element in fiber–cement materials. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 65 - 71, 2014.

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

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

CRUZ, V. R. **Avaliação do efeito da concentração do dióxido de enxofre (SO₂) na tensão de ruptura do gás SF₆ em disjuntores**. 100p. Dissertação (Mestre em Desenvolvimento de Tecnologia) - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba - PR, 2014.

CUROSU, I. et al. Tensile behavior of high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC) made with high-performance polyethylene, aramid and PBO fibers. **Cement and Concrete Research**, v. 98, n. April, p. 71-81, 2017.

DONINI, I. A. N. et. al. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 165 - 178, 2010.

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. **EMBRAPA Instrumentação**, Documento 54, São Carlos, 13p., 2011.

FERREIRA, V. A. **Modelo matemático e avaliação experimental de um processo de produção de SF₆**. 136p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2018.

FREITAS, A. de S. M. **Desenvolvimento de filmes finos de organossilicone depositados a plasma para fotoproteção do polipropileno**. 98p. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba – SP, 2019.

GOMES, S. A. V.; COSTA, N. R. V.; MOHALLEM, N. D. S. Os Tecidos e a Nanotecnologia. **Química Nova na Escola**, v. 288, n. 4, p. 288-296, 2016.

GOMES, A.; PINTO, A. P. F.; PINTO, J. B. Cimento Portland e Adições. **Materiais de Construção – Instituto Superior Técnico**, 52p., 2013.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de films finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)**. 174p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba – SP, 2012.

GRUMEZESCU, A. M. GRUMEZESCU, V. Materials for biomedical engineering: bioactive materials, properties and applications. **Elsevier**, chapter 6 – Surface modified cellulose in biomedical engineering, p. 216-262, 2019.

HODAK, S. K. et.al. Enhancement of the hydrophobicity of silk fabrics by SF₆ plasma. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4744-4749, 2008.

IBC – Instituto Brasileiro do Crisotila. **Riscos à saúde decorrente da Crisotila**. Disponível em <<http://www.ibcbrasil.org.br/pesquisa/riscos-a-saude-decorrentes-da-crisotila>> Acessado em 25 de agosto de 2018.

- IKAI, S. et al. 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.
- IRIYAMA, Y.; YASUDA, T.; CHO, D. L.; YASUDA, H. Plasma surface treatment on nylon fabrics by fluorocarbon compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, p. 249-264, 1990.
- JACOÉ, R. B. et. al., Caracterização de Fibrocimentos com fibra de bambu obtida por diferentes métodos de polpação. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1088 – 1096, 2017.
- JARDIM, J. M. et. al. Avaliação da qualidade e desempenho de clones de eucalipto na produção de celulose. **O Papel**, v. 78, n. 11, p. 122 – 129, 2017.
- JOAQUIM, A. P.; et. al. Sisal Organosolv pulp as reinforcement for cement based composites. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 305 – 314, 2009.
- KAMLANGKLA, K. et al. Mechanical strength and hydrophobicity of cotton fabric after SF₆plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 20, p. 5888–5897, 2010.
- KHORAMI, M. et. al. Comparing flexural behaviour of fibre–cement composites reinforced bagasse:Wheat and eucalyptus. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3661–3666, 2011.
- KHORAMI, M. et. al. 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.
- KONTURI, E.; TAMMELIN, T.; OSTERBERG, M.; Cellulose models films and the fundamental approach. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1287-1304; 2006.
- KUMAGAI, S.; KURUMATANI, N. Asbestos fiber concentration in the area surrounding a former asbestos cement plant and excess mesothelioma deaths in residents. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 52, n. 10, p. 790–798, 2009.
- KUMAR, A.; GUPTA, D. Behavior of cement-stabilized fiber-reinforced pond ash, rice husk ash-soil mixtures. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 44, p. 466-474, 2016.
- LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1011-1017, 2012.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.
- LEITE, L. S. F. **Preparação e caracterização de compósitos de acetate de celulose e nanocristais de celulose**. 135p. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2015.
- LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B. de; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.
- 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.

MACÊDO, M. O. C.; MACÊDO, H. R. A.; SILVA, M. A. M.; SILVA, C. A. Jr. Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 95-103, 2012.

MACIEL, M. H. **Influência do ligante pré-hidratado nas propriedades de suspensões de cimento Portland**. 142p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2017.

MAO, M. et. al. Numerical study of the plasma chemistry in inductively coupled SF₆ and SF₆/Ar plasmas used for deep silicon etching applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, 15p., 2011.

MASCAGNI, D. B. T. et. al. Corrosion Resistance of 2024 Aluminum Alloy Coated with Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1449-1465, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto, estrutura, propriedades e materiais. Editora **PINI**. São Paulo, 573p., 1994.

MONTARSOLO, A. et. al. A study on washing resistance of pp-HMDSO films deposited on wool fabrics for anti-pilling purposes. **Surface & Coatings Technology**, v. 224, p. 109–113, 2013.

NAVARRO, R. M. S., et. al.. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**, ano 1, n. 1, 5p., 2007.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. **Bookman**, 5ª edição, 912p., 2015.

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

O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

PubChem. Sulfur Hexafluoride. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfur_hexafluoride>. Acessado em 03 de junho de 2018.

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

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

RANGEL, E. C.; BENTO, W. C. A.; KAYAMA, M. E.; SCHREINER, W. H.; CRUZ, N. C. Enhancement of Polymer hydrophobicity by SF₆ plasma treatment and argon plasma immersion ion implantation. **Surface and Interface analysis**, v. 35, p. 179-183, 2003.

REIS, M. C. dos. **Propriedades de filmes finos depositados a plasma e seus efeitos na cor, crescimento de biofilme e resistência à fadiga de uma porcelana e compósitos indiretos**. 226p. Tese (Doutora em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2017.

RIBEIRO, R. P. **Efeito do tratamento de oxidação a plasma na produção de uma bicamada $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$** . 112p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba – SP, 2017.

RODRIGUES, M. S. et. al. Cinza de palha de cana-de-açúcar como adição mineral em fibrocimento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.12, p.1347–1354, 2013.

ROMANO, R. C. O.; FUJII, A. L.; SOUZA, R. B.; TAKEASHI, M. S.; PILEGGI, R. G.; CINCOTTO, M. A. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, v. 62, p. 215-223, 2016.

SANTOS, A. E. da F. **Estudo de filmes biodegradáveis de amido de milho modificados por plasma de SF_6 , HMDSO e acetileno**. 108p. Tese (Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

SANTOS, A. E. F. et al. Chemical analysis of a cornstarch film surface modified by SF_6 plasma treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 2217–2222, 2012.

SANTOS, C. P.; et. al. Papel: como se fabrica? **Química Nova na Escola**, n. 14, p. 3 – 7, 2001.

SANTOS, L. P. dos. **Efeito da deposição de nano-sílica (SiO_2) em fibras de celulose sobre a compatibilidade com matriz cimentícia**. 67p. Monografia (Engenheira Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2016.

SANTOS, S. F.; SCHMIDT, 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.

SAVASTANO, JR., H. Weathering of vegetable fibre-clinker free cement composites. **Materials and Structures**, v. 35, n. 245, p. 64–68, 2001.

SCHIAVON, M. A.; FERRARI, J. L.; HOJAMBERDIEV, M.; YOSHIDA, I. V. P. Vidros de oxicarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 972-979, 2015.

SIGURDSSON, S. SHISHOO, R. Surface properties of polymers treated with tetrafluoromethane plasma. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1591 - 1601, 1997.

SILVA, E. et. al. 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, D. W. **Propriedades físico-mecânicas de fibrocimento reforçado com fibras de eucalipto tratadas termicamente**. 66p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Biomateriais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, 2015.

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

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SILVA, R. J. da. **Análise energética de plantas de produção de cimento Portland**. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Faculdade de Engenharia, Campinas – SP, 1994.

SILVA Jr., F. G. da. **Polpação kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 185p. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química, Campinas – SP, 1997.

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

SOUZA, J. D. G. T.; MOTTA, L. A. de C.; PASQUINI, D.; VIEIRA, J. G.; PIRES, C. Modificação química superficial de fibras de bucha vegetal visando à compatibilização e aplicação como reforço em matriz cimentícia. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 269-283, 2017.

SOUZA, V. C. de **Nanocristais de celulose como fase de reforço para filmes de quitosana: obtenção, caracterização e aplicação**. 112p. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

SRINIVASAN, R.; DEFORD, D.; SHAH, P. S. The use of extrusion rheometry in the development of extrudate fiber-reinforced cement composites. **Concrete Science and Engineering**, v. 1, n. 1, p. 26-36, 1999.

STF – Supremo Tribunal Federal. **STF declara inconstitucionalidade de dispositivo federal que disciplina uso do amianto crisotila**, 2018. Disponível em <<http://www.stf.jus.br/portal/cms/verNoticiaDetalhe.asp?idConteudo=353599>> Acessado em 03 de junho de 2018.

SUANPOOT, P. et al. Surface analysis of hydrophobicity of Thai silk treated by SF₆ plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 22–23, p. 5543–5549, 2008.

TEIXEIRA, R. S. et al. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibers. **Key Engineering Materials**, Zurichv, 517, p. 450 - 457, 2012.

TEIXEIRA, R. S. et al. 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. **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 131p. Dissertação (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2010.

THIRY, D.; KONSTANTINIDIS, S.; CORNIL, J.; SNYDERS, R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 606, p.19-44, 2016.

TONOLI, G. H. D. et al. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193–201, 2010.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 150p. Tese (Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

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

TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M. A.; BILBA, K.; SAVASTANO Jr., H. Performance and Durability of Cement Based Composites Reinforced with Refined Sisal Pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v.22, p. 149-156, 2007.

VENDEMIATTI, C. et al. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO₂ films. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 32–40, 2015.

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

YOO, D. et. al. Effects of fiber shape, aspect ratio, and volume fraction on flexural behavior of ultra-high-performance fiber-reinforced cement composites. **Composite Structures**, v. 174, p.375–388, 2017.

ZANINI, S.; RICCARDI, C.; ORLANDI, M.; ESENA, P.; TONTINI, M.; MILANI, M.; CASSIO, V. Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1–4, p. 953-957, 2005.

ZANINI, S.; MASSINI, P.; MIETTA, M.; GRIMOLDI, E.; RICCARDI, C.. Plasma treatments of PET meshes for fuel-water separation applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n. 2, p. 566–571, 2008.

ZHOU, L. et al. Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 8–9, p. 2552–2557, 2012.

ZIARI, Z.; NOUICER, I.; SAHLI, S.; REBIAI, S.; BELLEL, A.; SEGUI, Y.; RAYNAUD, P. Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide. *Vacuum*, v. 93, p. 31-36, 2013.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**ARTIGO 1: AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLPA DE CELULOSE
COM PLASMA DE HEXAFLUORETO DE ENXOFRE (SF₆)**LAÍS SALVIANO DE OLIVEIRA SCHIAVI¹

Artigo formato de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2018), conforme orienta o Manual de Normalização da UFLA.

¹ Licenciatura e Bacharelado em Química. E-mail: laissalviano@yahoo.com.br.

RESUMO

Materiais cimentícios são altamente frágeis e quebradiços quando submetidos a tensões, e por essa razão, utiliza-se fibras, em especial as vegetais, com o intuito de fornecer a esses, reforço mecânico. A utilização da polpa de celulose em compósitos de matriz cimentícia tem sido investigada devido à alta resistência à tração que esse polímero pode fornecer ao material cimentício. Entretanto, a alta hidrofilicidade da polpa de celulose afeta negativamente seu desempenho nesses materiais, e, portanto, processos de modificação superficial da polpa de celulose são estudados para melhorar a interação reforço/matriz. Neste trabalho, objetivou-se a modificação da superfície da polpa de celulose por meio de tratamento por plasma utilizando hexafluoreto de enxofre (SF_6), a fim de alterar sua estrutura superficial, reduzindo sua hidrofilicidade de modo que não se torne super-hidrofóbico. Dessa forma, pretendeu-se uma melhoria das características da polpa para interação com matrizes cimentícias e, conseqüentemente, a melhoria do desempenho físico-mecânico dos fibrocimentos produzidos a partir de tais polpas. Técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva comprovaram a modificação da superfície das polpas de celulose a partir do tratamento por plasma, evidenciando a possível fluoração da cadeia polimérica. Isso provocou a alteração do comportamento superficial da polpa de celulose de hidrofílica para hidrofóbica. A absorção de umidade da polpa de celulose modificada foi inferior à polpa de celulose não tratada após 192 horas de acompanhamento, indicando que a afinidade da polpa de celulose pela água diminuiu. Assim, espera-se que a inserção dessas polpas em compósitos de matriz cimentícia favoreça a melhoria das propriedades mecânicas destes quando comparadas àquelas de compósitos produzidos com polpa de celulose sem modificação superficial.

Palavras-Chave: tratamento superficial, composto fluorado, hidrofobicidade.

ABSTRACT

Cementitious materials are highly fragile and brittle when subjected to stress, and for this reason fibers, especially vegetables, are used to provide mechanical reinforcement. The use of cellulose pulp in cementitious matrix composites has been investigated due to the high tensile strength that this polymer can provide to cementitious material. However, the high hydrophilicity of cellulose negatively affects its performance in these materials, and therefore surface modification processes of cellulose are studied to improve the reinforcement / matrix interaction. The objective of this work was to modify the cellulose surface through plasma treatment using sulfur hexafluoride (SF_6) in order to change its surface structure, reducing its hydrophilicity so that it doesn't become super hydrophobic. Thus, it was intended to improve the pulp characteristics for interaction with cementitious matrices and, consequently, to improve the physical-mechanical performance of the fiber cement produced from such pulps. Infrared and Raman spectroscopy techniques, X-ray diffraction and scanning electron microscopy with dispersive energy X-ray spectroscopy proved the modification of the cellulose pulp surface from plasma treatment, showing the possible fluorination of the polymeric chain. This caused the surface behavior of the cellulose to change from hydrophilic to hydrophobic. The moisture absorption of the modified cellulose pulp was lower than the untreated cellulose pulp after 192 hours of follow-up, indicating that the water cell affinity was decreased. Thus, it is expected that the insertion of these pulps in cementitious matrix composites will favor the improvement of their mechanical properties when compared to those of cellulose pulp composites without surface modification.

keywords: surface treatment, fluorinated compound, hydrophobicity

1. INTRODUÇÃO

Fibras vegetais, em especial a celulose, são amplamente utilizadas em compósitos de matriz cimentícia, a fim de aumentar a tenacidade desses materiais e ampliar sua vida útil. Entretanto, essas fibras são altamente hidrofílicas, e consequentemente, compostos produzidos no processo de hidratação da pasta cimentícia são arrastados para o seu interior (lúmen) pela água presente no sistema, mineralizando dentro dela e fazendo com que essa degrade facilmente. Por essa razão, a alteração superficial da polpa de celulose se faz necessária na tentativa de diminuir sua interação com a água diminuindo a entrada de compostos da hidratação do cimento em seu interior e evitando, assim, a mineralização das fibras (DONINI et. al., 2010; OGEDA et. al., 2010; SILVA et. al., 2012; TEIXEIRA et. al., 2018; TONOLI et. al., 2007).

Diversas pesquisas são desenvolvidas em busca de novas tecnologias capazes de diminuir o efeito de mineralização das fibras de celulose branqueadas (LEITE, 2015; SANTOS, 2016; SOUZA et. al., 2017). Dentre essas, a modificação superficial da polpa de celulose por meio do tratamento por plasma permite utilizar uma gama de gases que promovem modificação até 10 nanômetros da superfície, sendo assim, capaz de diminuir a interação da polpa de celulose com a água sem alterar sua estrutura interna (CADEMARTORI, 2017; CAMARGO et. al., 2017; SAHIN et. al., 2002; THIRY et. al., 2016).

Compostos fluorados, como o hexafluoreto de enxofre (SF_6), têm apresentado resultados relevantes na alteração da hidrofiliabilidade de diversos materiais poliméricos, inclusive da celulose. Esses compostos provocam fluoretação na superfície polimérica o que acarreta na repulsão à água e aumento da hidrofobicidade do material (MACEDO et. al., 2012; SANTOS et. al., 2012). Uma maior concentração do gás utilizado proporciona maior número de espécies ativas no plasma, induzindo a eficiência dos resultados após o tratamento plasmático.

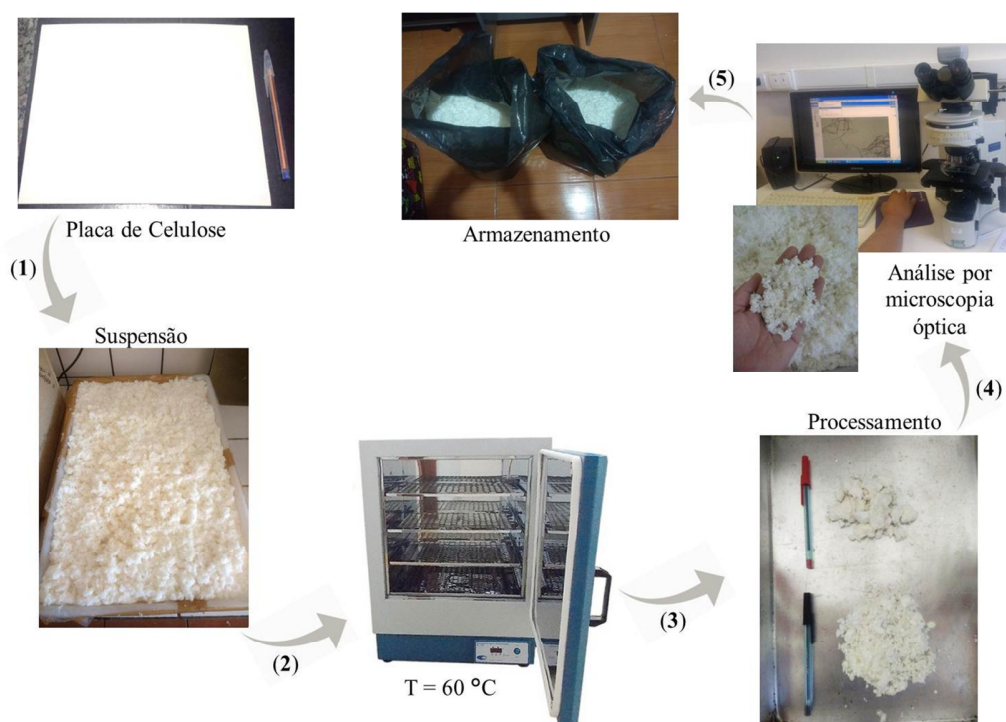
Assim, o objetivo desse trabalho foi realizar o tratamento por plasma utilizando o composto fluorado SF_6 em diferentes concentrações para modificar a superfície da polpa de celulose branqueada obtida pela polpação Kraft de forma a alterar sua hidrofiliabilidade.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

Placas de polpa de celulose produzidas pelo processo de polpação Kraft seguida de branqueamento, extraídas de um híbrido clonal de eucalipto (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*), fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose, localizada em Suzano/SP, foram dispersas em água destilada e deixadas em repouso por 24 horas, posteriormente, a polpa foi seca em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 60°C, e processada; seu comprimento médio foi $0,7403 \pm 0,0574$ mm, analisado com microscópio óptico marca Olympus BX41, utilizando o software WinCELL; o material foi armazenado em sacos plásticos (Figura 2.1). Algumas características da polpa utilizada estão descritas na Tabela 2.1.

Figura 2.1 – Ilustração do processo de preparação da polpa celulósica.



Fonte: Da autora (2019).

Tabela 2.1 – Algumas características físicas, químicas e ópticas da polpa de celulose.

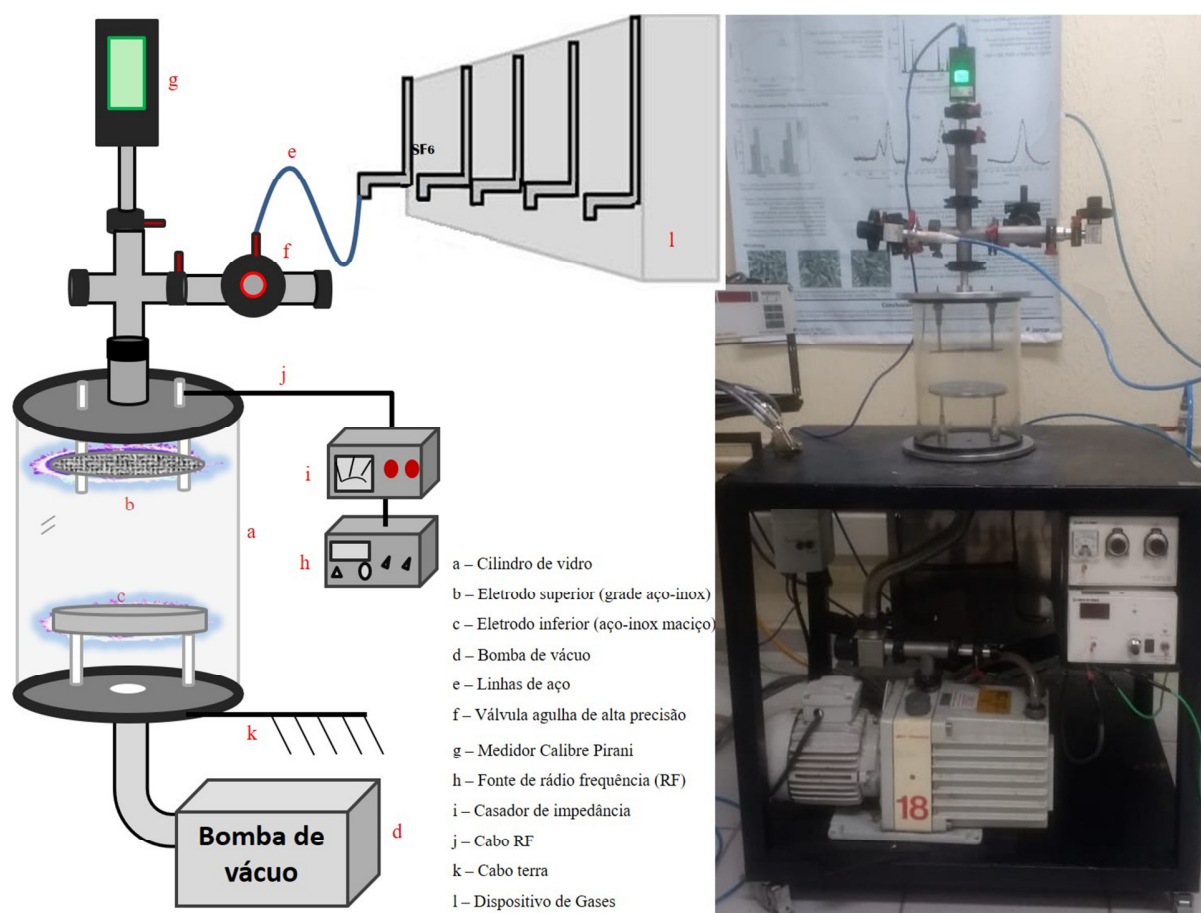
Característica	Valor
Alvura ISO (ISO 3688)	90,97%
Extrativos	0,201%
Celulose	99,35%
Cinzas	0,33%
Teor de Pentosanas	11,33%
Largura da fibra	16,60 μm
Diâmetro do lúmen	9,52 μm

Fonte: Suzano Papel e Celulose (2019)

2.2 Modificação superficial da polpa de celulose

Por meio de tratamento por plasma procedeu-se à modificação superficial da polpa de celulose. Um esquema do reator utilizado pode ser verificado na Figura 2.2. Para geração do plasma utilizou-se uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz acoplada a um casador de impedância para minimizar o potencial refletido para a fonte.

Figura 2.2 – Representação gráfica do reator de vidro para tratamento por plasma com gás SF₆.



Fonte: Adaptado HOSOKAWA (2016).

Moléculas do gás SF₆ captam elétrons livres e constroem íons negativos, que não se movem rapidamente (FERREIRA, 2018; THIRY et. al., 2016). Por essa razão, o eletrodo inferior do reator foi aterrado enquanto o eletrodo superior recebeu a RF. O eletrodo inferior também serviu como porta amostra e nele foi sobreposto, aproximadamente, 180 g de polpa celulósica processada. Fixou-se a potência aplicada em 100 watts e o tempo de tratamento foi de 600 segundos. Variou-se a pressão do gás de SF₆ conforme Tabela 2.1, mantendo a pressão base a 10% em relação à pressão de SF₆ utilizada.

Tabela 2.2 – Condições para o tratamento por plasma de SF₆.

Pressão Base (Torr)	Pressão SF ₆ (Torr)	Pressão Total (Torr)	Tratamento
0,01	0,10	0,11	T1SF ₆
0,03	0,30	0,33	T3SF ₆
0,05	0,50	0,55	T5SF ₆
0,07	0,70	0,77	T7SF ₆

Fonte: Da Autora (2019).

2.3 Caracterização da polpa de celulose

A fim de investigar os modos vibracionais das ligações químicas presentes no substrato polpa de celulose e verificar a alteração ou possível formação de novas ligações químicas a partir do tratamento proposto foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (infravermelho) e espectroscopia Raman. Para infravermelho, um espectrofotômetro FT-IR – 410 Jasco foi utilizado em método de refletância total atenuada (ATR), na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. Para a técnica de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrofotômetro com um laser de comprimento de onda 532 nm, em uma faixa espectral de 50 – 4000 cm⁻¹ e resolução de 0,5 cm⁻¹.

A afinidade da polpa de celulose pela água foi verificada a partir de análises de molhabilidade e absorção de umidade. A molhabilidade foi averiguada seguindo a metodologia proposta por Owens e Wendts (1969) com adaptações. Selecionou-se por amostragem a polpa celulósica e fixou-a com fita dupla-face em lâminas de vidro. A medida do ângulo de contato entre a superfície da polpa de celulose e a gota de água destilada foi realizada em goniômetro da marca *Krüss*, utilizando o software *Advance*.

O ensaio de absorção de umidade seguiu as especificações propostas por MENDES (2014), com pequenas modificações, antes e após o tratamento por plasma. Pesou-se 0,25 g de amostra, acondicionando-as em cadinhos de alumínio para posterior tratamento térmico a 100°C, por um período de 24 horas, em estufa com circulação de ar. Pesagem em tempo zero (0) foi realizada e, posteriormente, as amostras foram dispostas em dessecador hermeticamente fechado com água em seu interior a fim de fornecer ao sistema umidade relativa de, aproximadamente, 99% alocando esse sistema em sala climatizada para controle da temperatura, a qual foi mantida em 22°C. Foi verificada a massa resultante da amostra após intervalos de tempo (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 e 192 horas) e calculou-se a quantidade de umidade absorvida (UA) através da Equação 2.1.

$$UA (\%) = \left(\frac{m_u - m_o}{m_o} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 2.1}$$

na qual, m_u é equivalente a massa da amostra depois de exposta à umidade (massa úmida), e m_o representa a massa antes de expor a espécime à umidade (massa inicial).

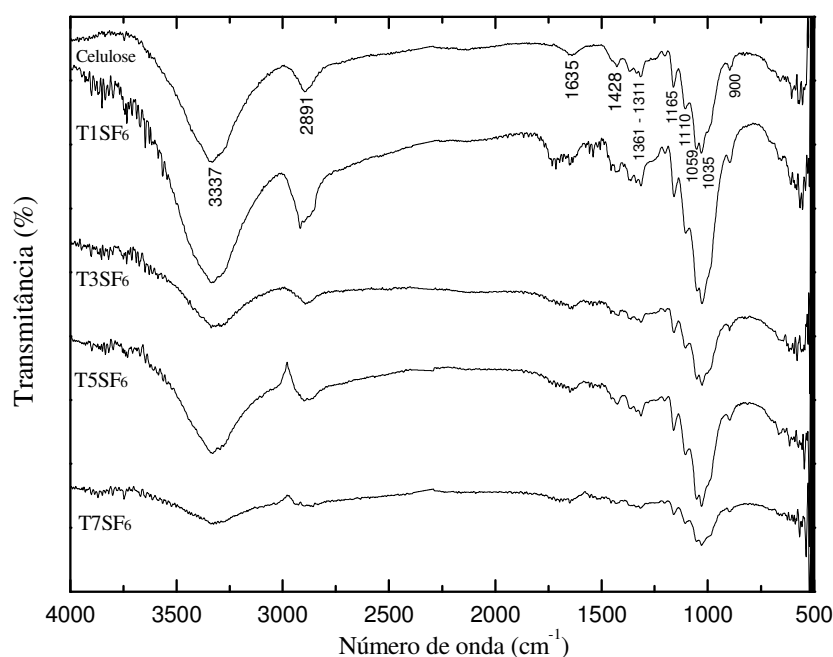
O grau de cristalinidade da polpa celulósica, antes e após o tratamento, foi analisado por meio de difração de raios X (DRX) em um difratômetro ULTIMA-4 Rigaku, tubo de cobre, na faixa entre 10° e 40° e ângulo rasante de 1,5°.

A morfologia e o mapeamento químico das polpas celulósicas foram averiguados por meio do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6010 LA com um filamento de tungstênio operando a 3 kV e sistema EDS acoplado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros obtidos por infravermelho para a polpa de celulose antes e após a modificação superficial estão dispostos na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Espectros no infravermelho da polpa celulósica antes e após tratamento superficial com plasma de SF₆.



Fonte: Da Autora (2019).

De acordo com a literatura (BALLESTEROS et. al., 2017; CAMARGO et. al., 2017; FOSTER et. al., 2018; NAVARRO et. al., 2003; SILVERSTEIN et. al., 2005), as bandas específicas da polpa de celulose podem ser descritas de acordo com os dados dispostos na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Faixa de absorção das bandas específicas para polpa de celulose no infravermelho.

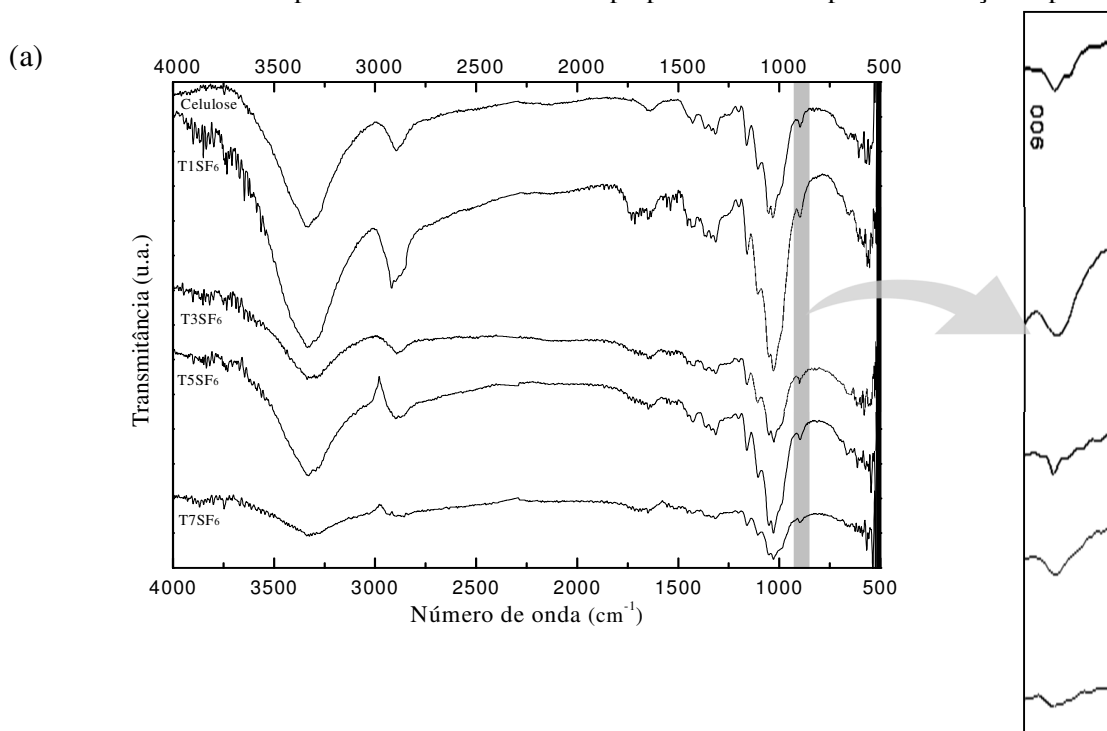
Faixa de Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de Ligação
3333	Estiramento da ligação O - H presente em estruturas poliméricas
1635	Deformação angular O - H da celulose ou água adsorvida
2891	Estiramento assimétrico da ligação C - H
1428	Deformação angular das ligações C - H, C - O e CH ₂
1316	Ligação C - H e C - O presente em anel aromático de polissacarídeos
1110, 1060, 1035	Ligação C - O nos carbonos 2, 3 e 6 da celulose
1160 - 1020, 900	Grupo C - O - C de anel de seis membros

Fonte: BALLESTEROS et. al. (2017); CAMARGO et. al. (2017); FOSTER et. al. (2018); NAVARRO et. al. (2003); SILVERSTEIN et. al. (2005).

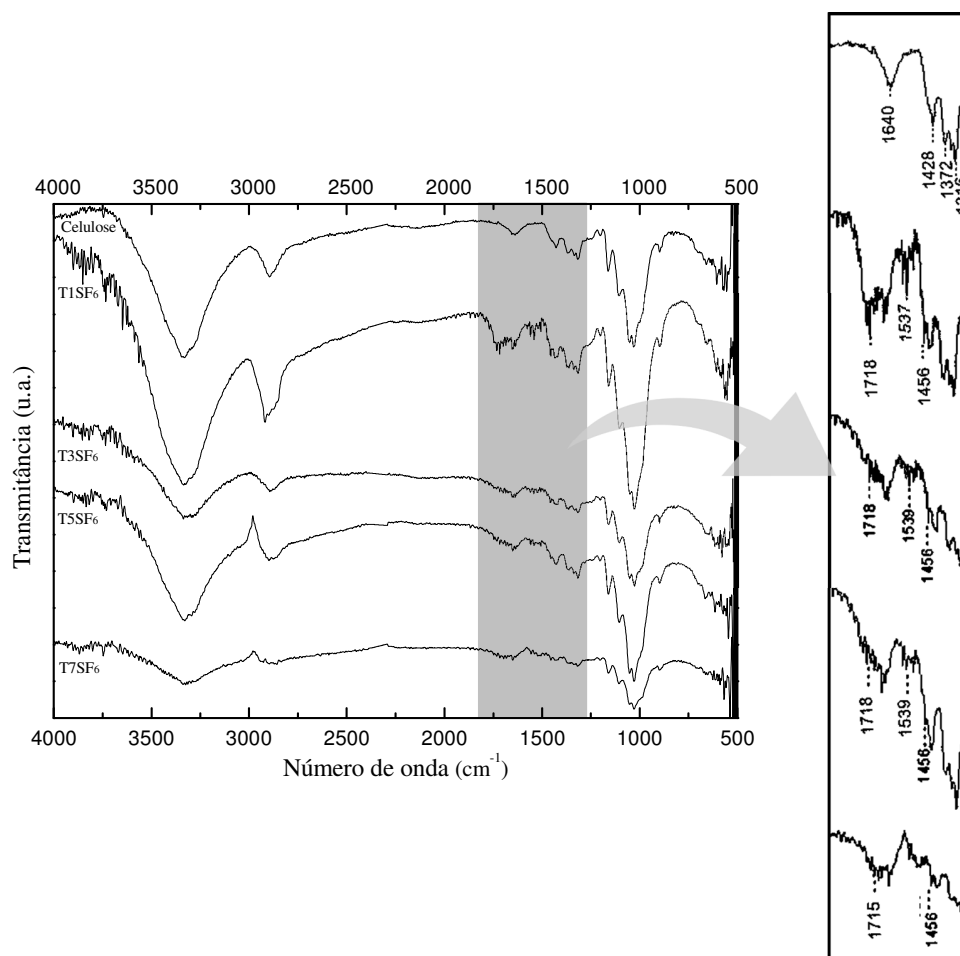
É possível observar nesses espectros (Figura 2.3) que as bandas específicas para as ligações O – H (3333 cm^{-1}) e C – H (2891 cm^{-1}) para estruturas poliméricas, diminuíram em intensidade para os tratamentos T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆ e aumentaram em intensidade para o tratamento T1SF₆, sugerindo que houve modificação na estrutura superficial da polpa de celulose. De acordo com a literatura, a divisão da banda específica para o grupo C – O – C se dá pelas possíveis ramificações presentes em átomos de carbono adjacentes ao oxigênio desse grupo. E quando a banda está presente na região 900 cm^{-1} se relaciona, também, com a quantidade de matéria cristalina presente na polpa de celulose (BALLESTEROS et. al., 2003; CAMARGO et. al., 2017; NAVARRO et. al., 2003; SILVERSTEIN et. al., 2005).

O alargamento na banda presente na região de 900 cm^{-1} , como ilustrado na Figura 2.4a, demonstra uma maior desordem na estrutura polimérica, possivelmente, em decorrência da modificação do ângulo de ligação β -glicosídica cruzada e um rearranjo das ligações de hidrogênio (BALLESTEROS et. al., 2017; PRONIEWICZ et. al., 2002). Além disso, a presença de novas bandas em torno de $1715 - 1718\text{ cm}^{-1}$ (Figura 2.4b) podem ser atribuídos à presença do grupo carbonila (C = O) (CAMARGO et. al., 2017). Como determinado por Hua et. al. (1997), o grupo carbonila pode ser criado na superfície da polpa de celulose tratada por plasma (CAMARGO et. al., 2017; HUA et. al, 1997), sendo confirmada a modificação química da estrutura da polpa de celulose pelo aparecimento dessa banda.

Figura 2.4 – Influência no espectro de infravermelho da polpa de celulose após modificação superficial.



(b)



Fonte: Da Autora (2019).

Novas bandas podem ser observadas em $1537 - 1539 \text{ cm}^{-1}$ e em 1456 cm^{-1} (Figura 2.4b), de acordo com a literatura, a presença da ligação C – F_x pode ser identificada na região entre $1250 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ (NAVARRO et. al., 2003). A possível abstração da hidroxila e/ou hidrogênio ligados ao carbono na superfície da estrutura da polpa de celulose e recombinação desse carbono com o flúor reativo no plasma, pode ter possibilitado a formação da ligação do tipo C - F_x (CAMARGO et. al., 2017; HODAK et. al., 2008).

Os espectros Raman obtidos (Figura 2.5) corroboram os resultados obtidos por infravermelho, indicando que a superfície da polpa de celulose foi alterada. As principais bandas encontradas na literatura (GIERLINGER et. al., 2010; SCHENZEL et. al., 2004; SZYMANSKA-CHARGOT et. al., 2011; WILEY et. al., 1987) para o espectro Raman da estrutura da polpa de celulose estão descritas na Tabela 2.4.

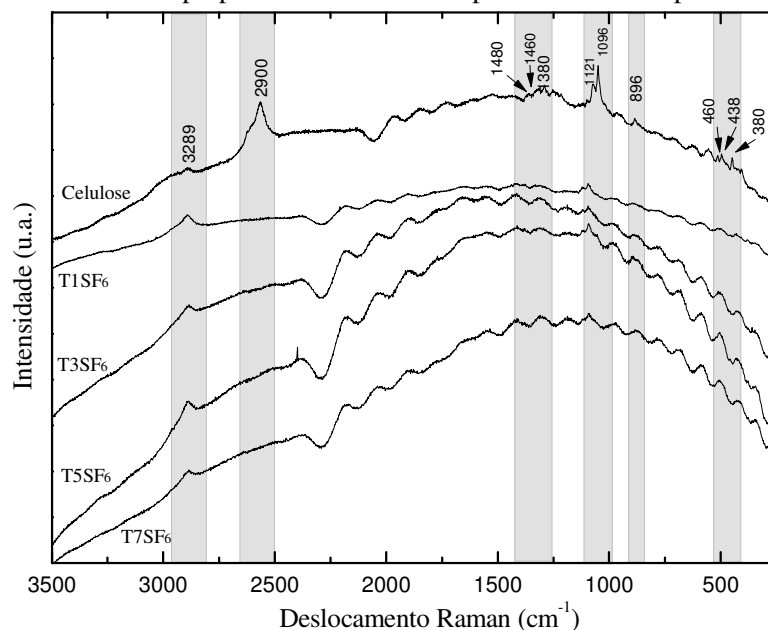
Tabela 2.4 – Bandas específicas para polpa de celulose em espectroscopia Raman.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Tipo de Ligação
3289	Alongamento O – H
2900	Alongamento C – H

1480 – 1460	HCH
1380	HCC
438	HCO
800 – 1180	CC e CO

Fonte: GIERLLINGER et. al. (2010); SCHENZEL et. al. (2004); SZYMANSKA-CHARGOT et. al. (2011); WILEY et. al. (1987).

Figura 2.5 – Espectros Raman da polpa celulósica antes e após tratamento superficial com plasma de SF₆.

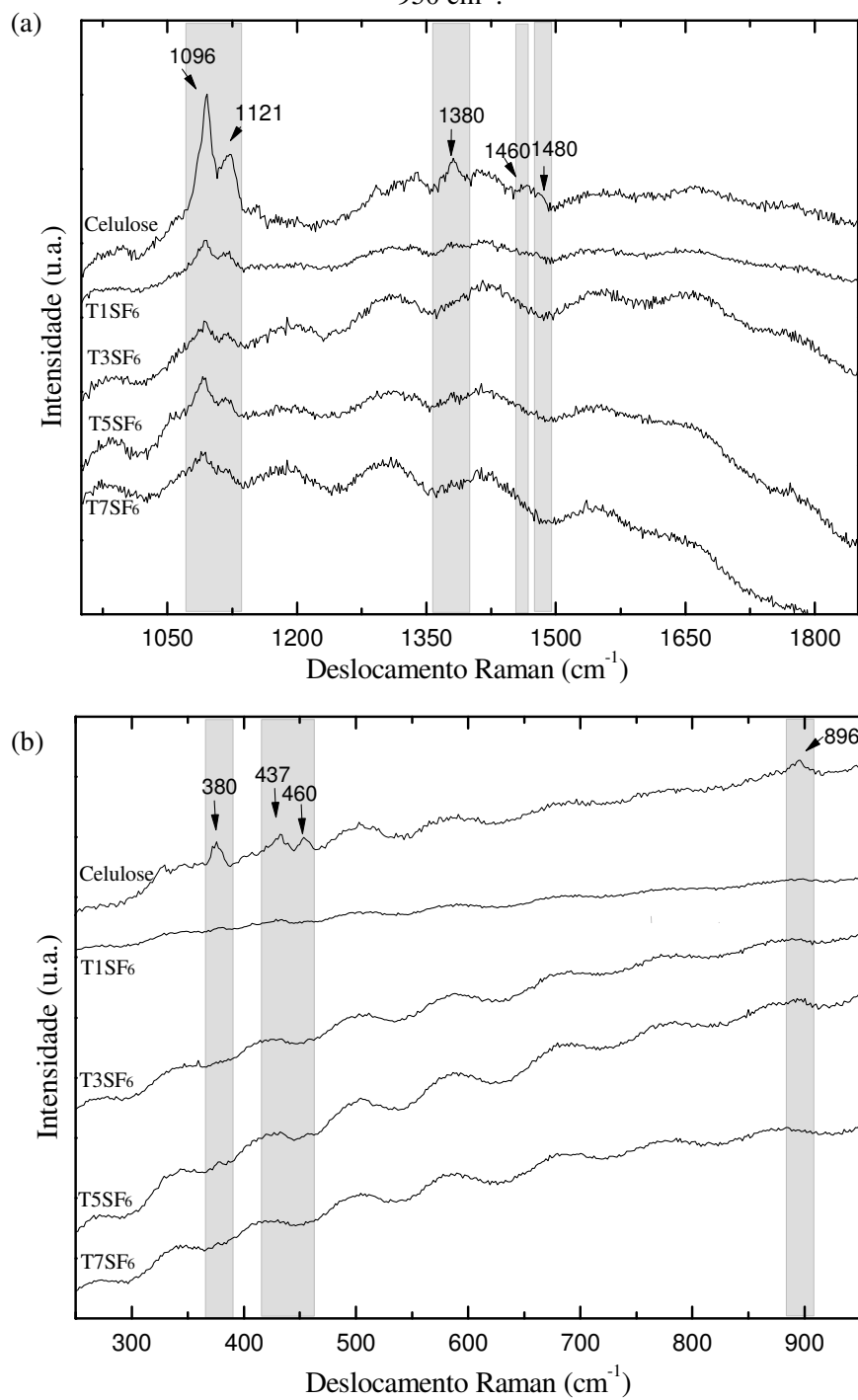


Fonte: Da Autora (2019).

Observa-se que após o tratamento superficial, a banda referente ao alongamento OH não foi evidenciada e a banda referente ao alongamento CH teve sua intensidade diminuída. Além disso, bandas relacionadas às ligações HCH, HCC e HCO foram alargadas na polpa de celulose após o tratamento por plasma com SF₆, como destacado na Figura 2.6a. Nota-se também, a diminuição da intensidade das bandas na região 1096 cm⁻¹ e 1121 cm⁻¹ que são atribuídas à celulose cristalina (GIERLLINGER et. al., 2010; SZYMANSKA-CHARGOT et. al., 2011), indicando a modificação na estrutura da polpa de celulose. Bandas na região de 800 – 1180 cm⁻¹ estão relacionados ao estiramento das ligações CC e CO, sendo que a intensidade no pico 900 cm⁻¹ é proporcional ao nível de desordem na polpa de celulose (GIERLLINGER et. al., 2010; SZYMANSKA-CHARGOT et. al., 2011; WILEY et. al., 1987). A faixa de 150 – 550 cm⁻¹, principalmente as bandas evidenciadas em 380 cm⁻¹, 438 cm⁻¹ e 460 cm⁻¹ (Figura 2.6b), estão relacionadas com os possíveis modos de curvatura da estrutura CCC, COC, OCC e OCO e movimento de grupos CC, CO que se encontram nas unidades do anel de glucopiranoose (AGARWAL, 2017; GIERLLINGER et. al., 2010; SZYMANSKA-CHARGOT et. al., 2011). O alargamento dessas bandas em todos os tratamentos propõe que houve reestruturação do carbono, o que pode ter causado

reticulação ou amorfização da cadeia carbônica (AGARWAL, 2017; GIERLLINGER et. al., 2010; SANTOS et. al., 2012).

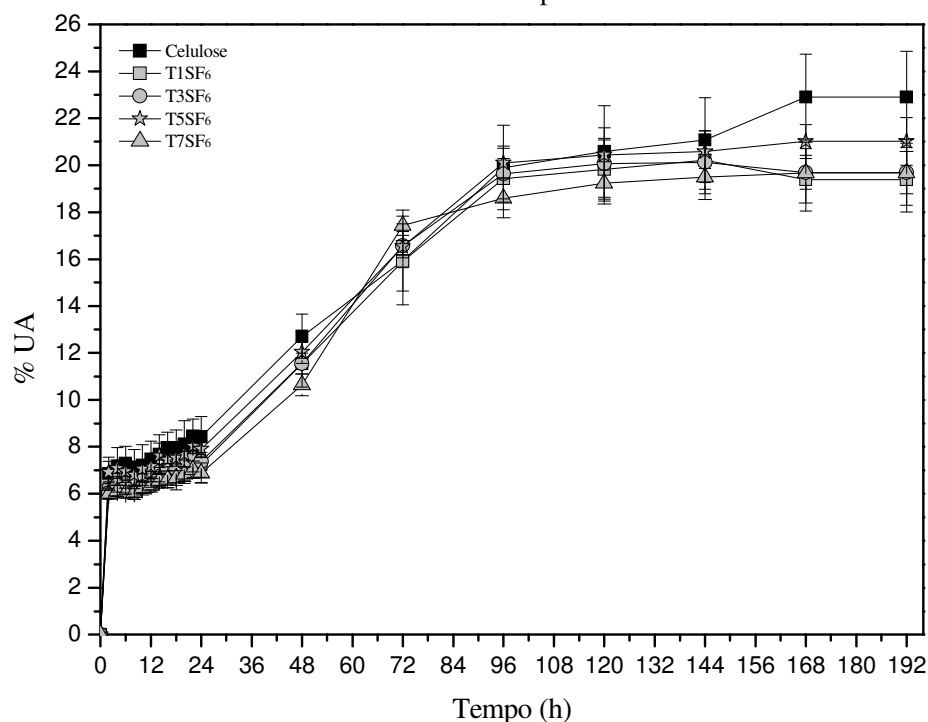
Figura 2.6 - Espectros Raman da polpa celulósica na faixa de (a) 1850 – 950 cm^{-1} e (b) 250 – 950 cm^{-1} .



Fonte: Da Autora (2019).

A umidade absorvida (%UA) pela polpa de celulose não tratada foi superior às polpas tratadas. O aumento da absorção de água na polpa de celulose ocorre de forma progressiva em consequência da alta hidrofilicidade que esse polímero possui (TEIXEIRA et. al., 2018; TONOLI et. al., 2012). O tratamento da polpa com SF₆, em todas as condições propostas nesse trabalho, foi suficiente para alterar sua afinidade com a água. A absorção nas polpas tratadas apresentou aumento inferior à polpa não tratada, e após o período de 96 horas o aumento da absorção obteve pequena variação persistida até o final do experimento (192 horas), como representado na Figura 2.7. A modificação da estrutura da superfície celulósica indicada pelos resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho e Raman e, possível fluoreção (espectros no infravermelho) explica tais resultados uma vez que o flúor adicionado à cadeia celulósica causa repulsão à água (KAMLANGKLA et. al. 2010; SANTOS, et. al., 2012; ZANINI et. al., 2008).

Figura 2.7 – Porcentagem da absorção de umidade da polpa celulósica após modificação superficial no decorrer do tempo.

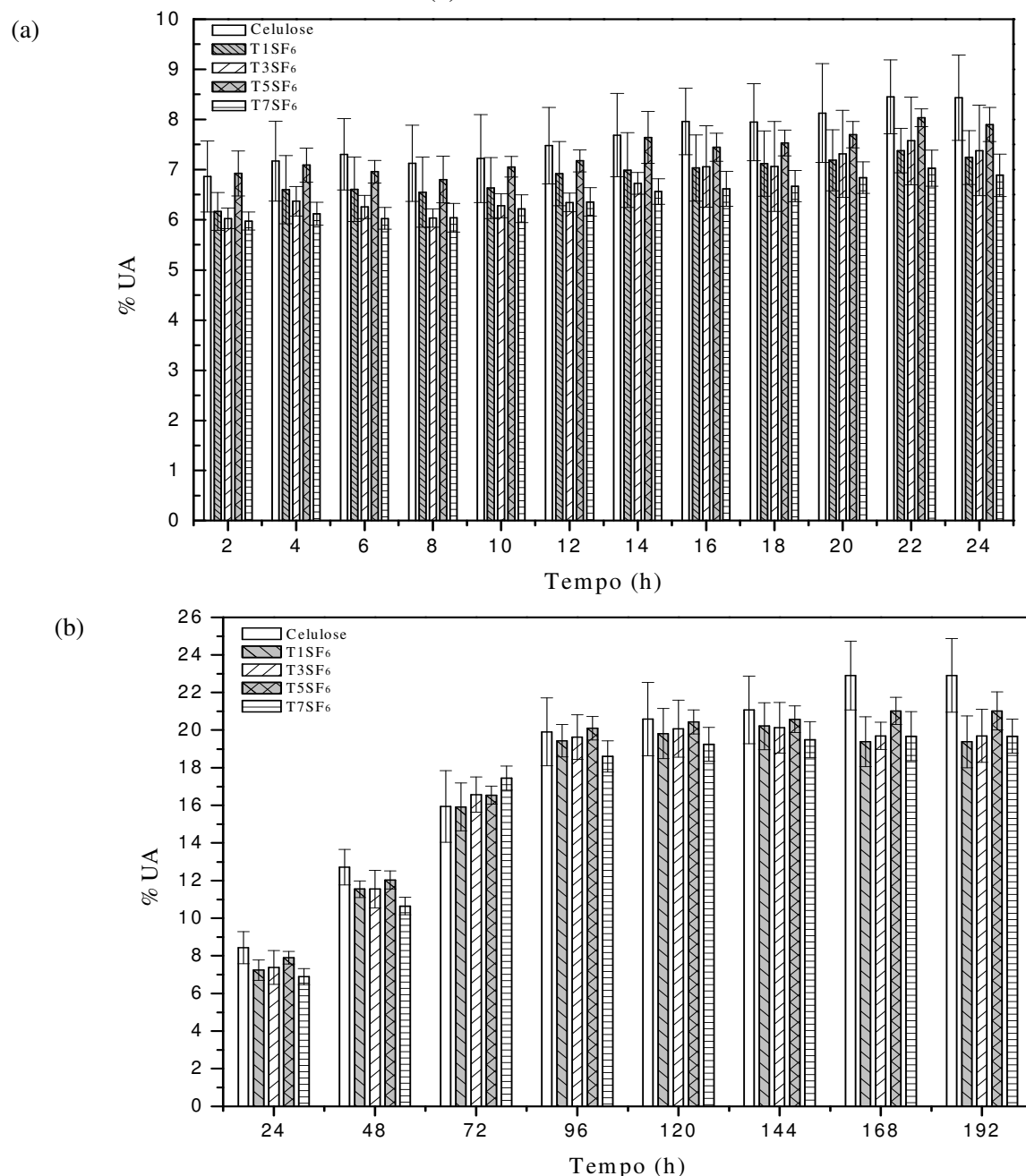


Fonte: Da Autora (2019).

A %UA nas duas primeiras horas foi equivalente para todos os tratamentos, exceto para o T5SF₆ que absorveu na mesma proporção que a polpa de celulose não tratada. Entretanto, após 24 horas de análise, as polpas tratadas obtiveram redução de 14,3%, 11,9%, 5,95% e 17,9% para o T1SF₆, T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆, respectivamente, quando comparados com a polpa sem tratamento. Observou-se ainda, o aumento significativo da %UA em todas as polpas celulósicas, tratadas ou não, até o período de 96 horas onde o valor obtido ficou entre 18 e 20% para umidade absorvida. Ao final da análise (192 horas) a %UA

nos tratamentos T1SF₆, T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆ teve redução de 15,28%, 13,99%, 8,30% e 14,05%, respectivamente, como disposto na Figura 2.10.

Figura 2.8 – Absorção de umidade pela polpa de celulose tratada ou não durante (a) as primeiras 24 horas e (b) de 24 a 192 horas de análise.

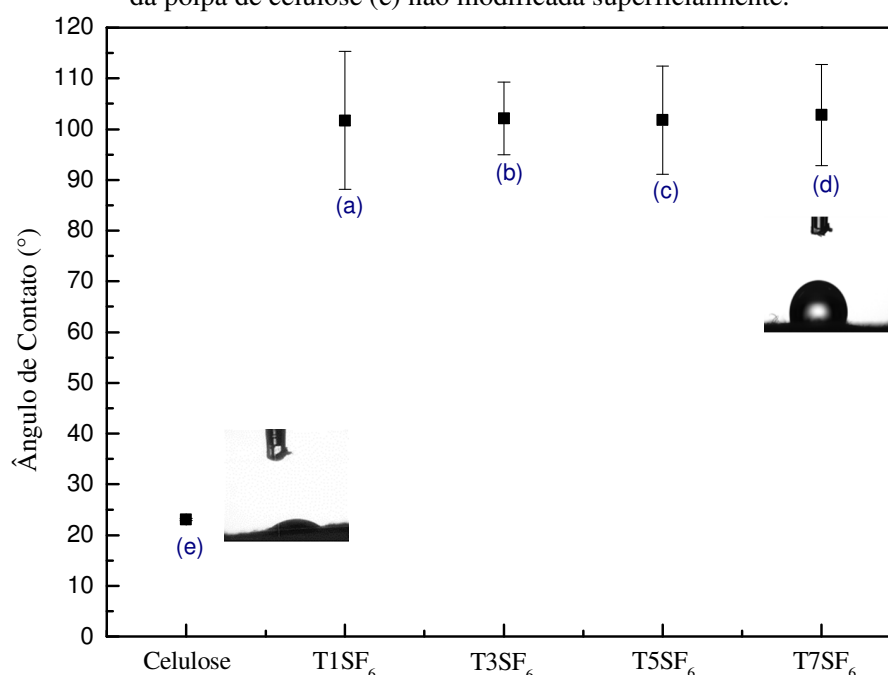


Fonte: Da Autora (2019).

Ao mesmo tempo em que a interação do polímero com a água pode acarretar na sua mineralização quando inserida em compósitos de matriz cimentícia, deve-se atentar à boa interação da fibra com essa

matriz, sendo assim, foi necessário garantir que o tratamento proporcionasse uma espécie de barreira capaz de diminuir a entrada de produtos de hidratação do cimento no lúmen sem diminuir a propriedade de boa interação fibra/matriz. Os resultados obtidos nesse trabalho foram satisfatórios, pois a diminuição da absorção de umidade indica que o tratamento por plasma com SF_6 foi capaz de alterar a interação da polpa de celulose com a água, como demonstrado também nos resultados da molhabilidade, representado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Molhabilidade da polpa de celulose tratada: (a) T1SF₆, (b) T3SF₆, (c) T5SF₆ e (d) T7SF₆; e da polpa de celulose (e) não modificada superficialmente.



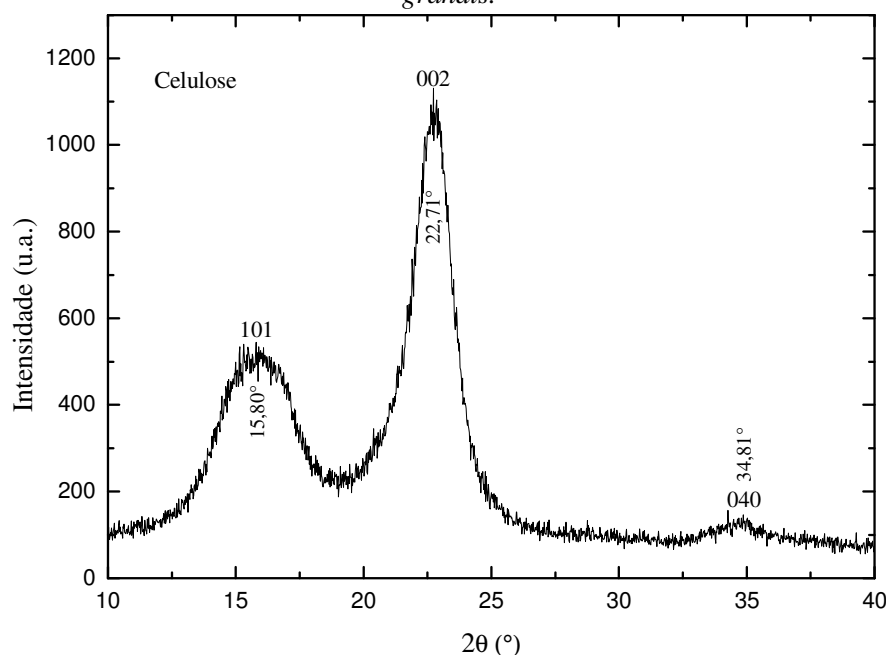
Fonte: Da Autora (2019).

Os resultados obtidos para a molhabilidade indicam que a polpa de celulose tornou-se hidrofóbica após os tratamentos, uma vez que os ângulos de contato obtidos foram superiores a 90° (FERREIRA, 2013; GROSSI et. al., 2018). O aumento do ângulo de contato após o tratamento com SF_6 sugere que essa estrutura foi alterada aumentando a repulsão da superfície do polímero à gota de água, como indicado na Figura 2.9. Os resultados estão coerentes com a literatura, sendo que no trabalho de Camargo et. al. (2017) os autores obtiveram ângulo de contato maior do que 100° na polpa de celulose após tratamento por plasma com SF_6 . O mesmo ocorreu no trabalho de Santos et. al. (2012) realizado com amido de milho, onde a superfície do material se mostrou hidrofóbica após o tratamento por plasma com SF_6 .

O grau de ordem das estruturas da cadeia celulósica, determinada pela difração de raios X, ajuda a investigar os fatores que influenciam na transição de regiões ordenadas para menos ordenadas na estrutura da celulose, além do índice de cristalinidade presente na amostra (FOSTER et. al., 2018).

No difratograma da polpa de celulose de eucalipto (Figura 2.10) é possível observar as linhas de difração dos planos cristalográficos (101), (002) e (040) e deslocamento distintos para região amorfa (halo entre $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$) e cristalina (pico entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$), para a celulose do tipo II (LENGOWSKI et. al., 2013; PEREIRA et.al., 2012).

Figura 2.10 – Difratograma da polpa de celulose branqueada de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*.

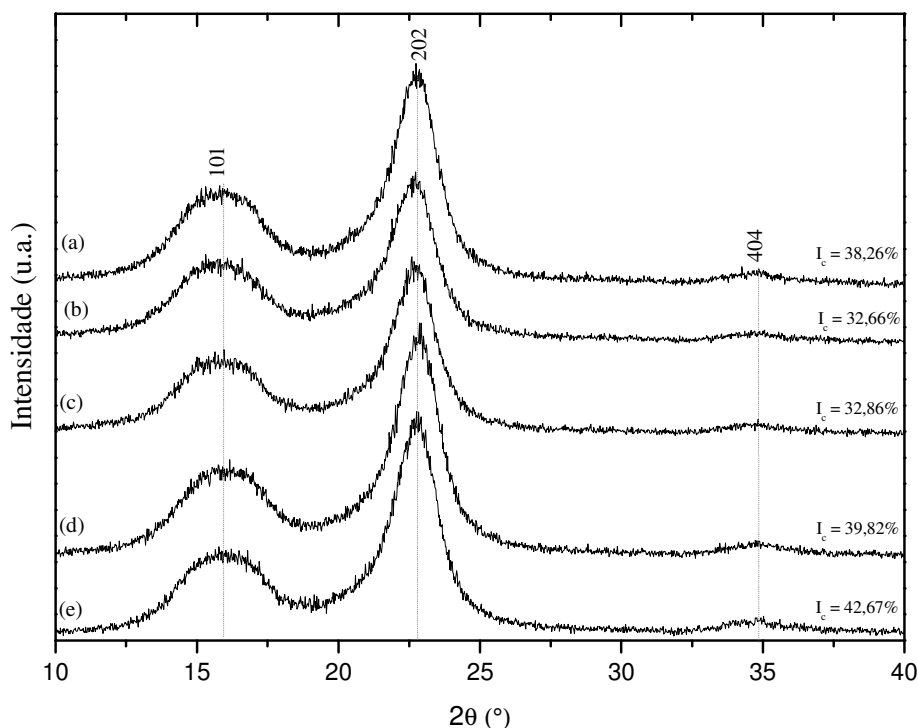


Fonte: Da Autora (2019).

A polpa de celulose branqueada de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* utilizada nesse trabalho apresentou índice de cristalinidade igual a 50,77%. Esse índice foi inferior aos resultados obtidos na literatura, como no trabalho de Lengowski et.al. (2013) em que a cristalinidade obtida para folhas secas de polpa de celulose Kraft de *Eucalyptus* spp. branqueadas industrialmente foi entre 79,0 a 81,88%, enquanto que Teixeira et. al. (2010) encontrou 62,0% para polpa de celulose obtida do algodão e Pereira et. al. (2012) obteve 56,4% para a polpa de celulose branqueada obtida do bagaço da cana-de-açúcar.

A análise química da polpa de celulose utilizada nesse trabalho, fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose (Tabela 2.1), demonstra que sua constituição foi de 99,35% de celulose e 0,650% de outros componentes como cinzas e extrativos, o que pode ter ocasionado menor índice de cristalinidade dessa polpa quando comparado com a literatura. Após o tratamento por plasma, a polpa celulósica obteve índice de cristalinidade igual a 46,71%, 46,75%, 54,27% e 56,29% para os tratamentos T1SF₆, T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆, respectivamente. Os difratogramas obtidos para os diferentes tratamentos podem ser observados na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Difratogramas da polpa de celulose (a) não tratada e submetida aos tratamentos (b) T1SF₆, (c) T3SF₆, (d) T5SF₆ e (e) T7SF₆.



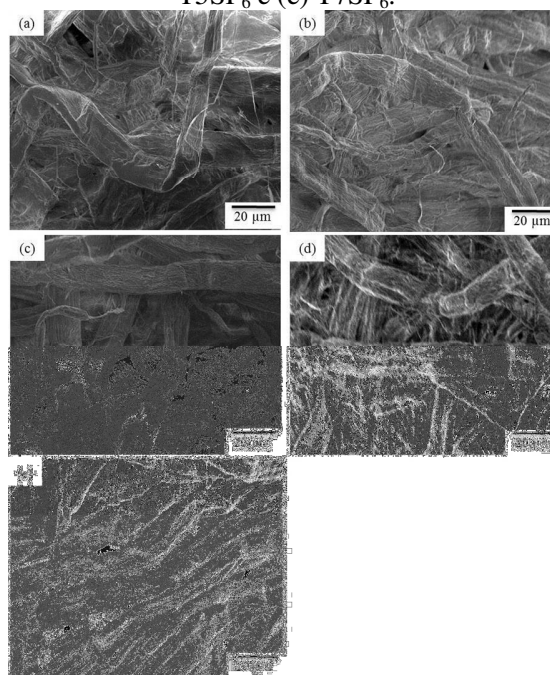
Fonte: Da Autora (2019).

O rearranjo da estrutura da superfície celulósica após o tratamento por plasma influenciou diretamente nos índices de cristalinidade das amostras de polpa de celulose. Os tratamentos T1SF₆ e T3SF₆ foram os que apresentaram menor índice de cristalinidade (I_c), com diminuição de 7,99% e 7,92% nesse índice quando comparados com a polpa de celulose sem modificação. O rearranjo da estrutura celulósica pela inserção de novos elementos pode ter ocasionado essa diminuição da cristalinidade (SIQUEIRA, 2017). Por outro lado, no tratamento T5SF₆ ocorreu aumento de 6,89% no I_c , e no tratamento T7SF₆ obteve aumento de 10,87% no I_c , o que pode explicar o maior ângulo de contato obtido na análise de molhabilidade quando comparado com os demais tratamentos.

Como identificado na análise de infravermelho, o rearranjo das ligações de hidrogênio da molécula de celulose em decorrência da fluoração presente nesse polímero pode ter ocasionado a maior cristalinidade apresentada após o tratamento T7SF₆.

As micrografias obtidas no MEV (Figura 2.12) não permitiram concluir informações relevantes a respeito da polpa tratada, entretanto, os espectros (Figura 2.13) e o mapeamento químico (Figura 2.14) obtido por EDS forneceram informações da composição e distribuição de elementos como o flúor na superfície da fibra celulósica.

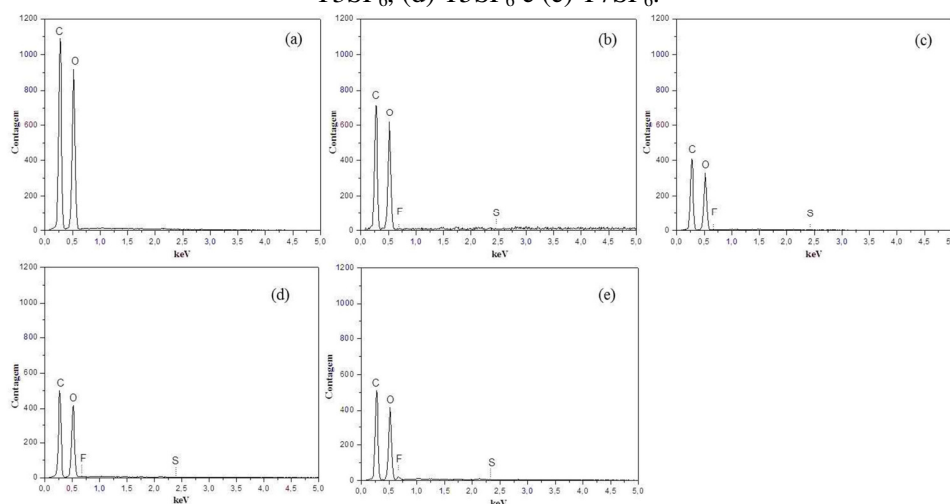
Figura 2.12 – Micrografias MEV da polpa de celulose (a) sem tratamento, (b) T1SF₆, (c) T3SF₆, (d) T5SF₆ e (e) T7SF₆.



Fonte: Da Autora (2019).

Nos espectros obtidos por EDS para a polpa de celulose é possível observar o aumento do carbono nos tratamentos T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆ sendo esse resultado inversamente proporcional ao aparecimento do flúor no espectro da fibra, além disso, esses tratamentos tiveram diminuição na concentração do oxigênio. Ao contrário dos demais tratamentos, o T1SF₆ apresentou diminuição na concentração do carbono e aumento na concentração de oxigênio, sendo ainda notada uma pequena porcentagem de flúor e enxofre nesse tratamento.

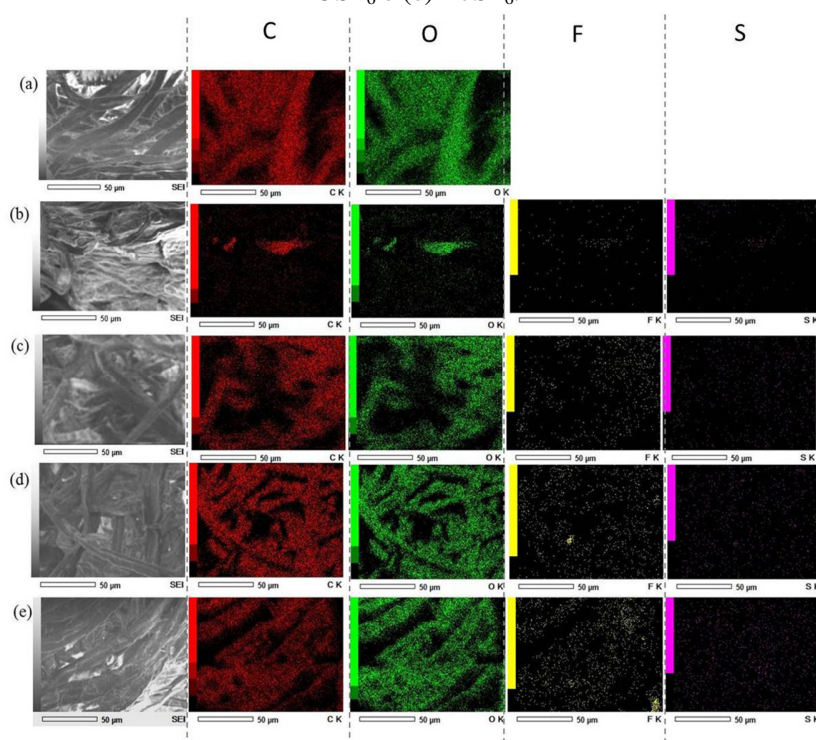
Figura 2.13 – Espectros obtidos por EDS para a polpa de celulose (a) sem tratamento, (b) T1SF₆, (c) T3SF₆, (d) T5SF₆ e (e) T7SF₆.



Fonte: Da Autora (2019).

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) forneceu o mapeamento químico da polpa de celulose analisada no MEV, sendo possível observar a distribuição do carbono e oxigênio presente na polpa e a contribuição do flúor e enxofre na superfície da fibra após o tratamento, corroborando com os resultados apresentado na análise de espectroscopia no infravermelho.

Figura 2.14– Mapeamento químico da polpa de celulose (a) sem tratamento, (b) T1SF₆, (c) T3SF₆, (d) T5SF₆ e (e) T7SF₆.



Fonte: Da Autora (2019).

Os resultados obtidos por EDS (espectro e mapa químico) corroboram com os resultados obtidos na espectroscopia no infravermelho, uma vez que a banda pertencente à ligação C – F_x foi detectado nos espectros. Dentre os tratamentos realizados na polpa, a presença do flúor foi mais bem constatada no T7SF₆, o que explica o fato desse tratamento ser o que apresentou maior grau de desordem na estrutura, como observado por espectroscopia Raman, maior ângulo de contato na análise de molhabilidade ($102,7794^\circ \pm 9,9516$) e menor absorção de umidade, de modo geral.

4. CONCLUSÃO

A modificação da superfície da polpa de celulose pelo tratamento por plasma com SF₆ foi possível como indicado pelos resultados obtidos. Análises por espectroscopia de infravermelho e Raman apontam a ausência ou diminuição nas bandas referentes aos grupos hidroxílicos e ligação do tipo C – H além da presença de bandas específicas relacionadas a ligações do tipo C – F_x. A absorção de umidade nas polpas diminuiu principalmente para os tratamentos T1SF₆, T3SF₆ e T7SF₆ e o ângulo de contato aumentou para

valores acima de 100°, confirmando a alteração do comportamento superficial da polpa celulósica de hidrofílico para hidrofóbico.

De modo geral, a composição química e interação da polpa de celulose com característica hidrofílica foi alterada assim como esperado. Espera-se que a inserção dessas polpas em compósitos de matriz cimentícia favoreça a melhoria das propriedades mecânicas destes quando comparadas àquelas de compósitos produzidos com polpa de celulose sem modificação superficial, uma vez que tal tratamento auxiliará na redução do processo de mineralização e acarretará na diminuição da degradação da fibra, melhorando a durabilidade do produto final.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba – SP, pelo tratamento da polpa celulósica, análise na espectroscopia no infravermelho e pela análise de microscopia eletrônica com energia dispersiva de raios X. Assim como todos do Laboratório de Física no Departamento de Física, Laboratório de Anatomia da Madeira do departamento de Ciências Florestais e do Laboratório de Nanotecnologia do complexo de laboratórios da Engenharia de Biomateriais na Universidade Federal de Lavras (Lavras – MG) pelas análises de espectroscopia Raman, comprimento da fibra e molhabilidade. Agradecemos também ao professor doutor Antônio Carlos Doriguetto e ao Carlos Henrique do Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas (Alfenas – MG) pela análise de difração de raio X.

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG (projeto CAG – APQ – 01644-15) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, U. P. Raman Spectroscopy in the Analysis of Cellulose Nanomaterials. **ACS Symposium Series**, p. 75–90, doi:10.1021/bk-2017-1251.ch004, 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, 3p., 1996.
- BALLESTEROS, J. E. M.; SANTOS, V. dos; MÁRMOL, G.; FRÍAS, M; FIORELLI, J. **Cellulose**, v. 24, p. 2275-2286, 2017.
- CADEMARTORI, P. H. G. de. **Modificação da superfície de madeira e de produtos à base de madeira por plasma frio**. 147p. Tese (Doutor em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2017.
- CAMARGO, J. S. G. de et. al. Morphological and Chemical Effects of Plasma Treatment with Oxygen (O₂) and Sulfur Hexafluoride (SF₆) on Cellulose Surface. **Materials Research**, v. 20, p. 842 - 850, 2017.
- DONINI, I. A. N. et. al. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 165 – 178, 2010.
- FERREIRA, L. M. V. **Revestimentos hidrofóbicos**. 77p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia: Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal, 2013.
- FERREIRA, V. A. **Modelo matemático e avaliação experimental de um processo de produção de SF₆**. 136p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2018.
- FOSTER, E. J. et al. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 8, p. 2511-3006, 2018.
- GIERLINGER, N. et. al. Cellulose microfibrila orientation of *Picea abies* and its variability at the micron-level determined by Raman imaging. **Journal of Experimental Botany**, v. 61, n. 2, p. 587-595, 2010.
- GROSSI, D.; DEL LAMA, E. A. Avaliação da eficácia de hidrofugantes e antigraffiti no Arenito Itararé. **Geologia USP: série científica**, v. 18, n. 4, p. 43-55, 2018.
- HODAK, S. K. et.al. Enhancement of the hydrophobicity of silk fabrics by SF₆ plasma. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4744–4749, 2008.
- HOSOKAWA, R. S. **Delineação de padrões na superfície da poliamida por processo de plasma**. 115p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba - SP, 2016.
- HUA, Z. Q.; SITARU, R.; DENES, F.; YOUNG, R. A. Mechanisms of Oxygen- and Argon-RF-Plasma-Induced surface chemistry of cellulose. **Plasmas and Polymers**, v. 2, n. 3, p. 199-224, 1997.
- KAMLANKLA, K. et al. Mechanical strength and hydrophobicity of cotton fabric after SF₆ plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 20, p. 5888–5897, 2010.

LEITE, L. S. F. **Preparação e caracterização de compósitos de acetate de celulose e nanocristais de celulose**. 135p. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2015.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B. de; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

MACÊDO, M. O. C.; MACÊDO, H. R. A.; SILVA, M. A. M.; SILVA, C. A. Jr. Estudo comparative da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 95-103, 2012.

MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos**. 158p. Tese (Doutor em Ciências e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2014.

NAVARRO, F.; DÁVALOS, F.; DENES, F.; CRUZ, L. E., YOUNG, R. A., RAMOS, J. Highly hydrophobic sisal chemithermomechanical pulp (CTMP) paper by fluorotrimethylsilane plasma treatment. **Cellulose**, v. 10, n. 41, p. 411-424, 2003.

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

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741 – 1747, 1969.

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H. Preparação e caracterização de materiais híbridos cellulose/NbOPO₄.nH₂O a partir de cellulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 22, n. 1. P. 88-95, 2012.

PRONIEWICZ, L. M. et. al. FT-IR and FT- Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper. **Journal of Molecular Structure**, v. 614, p. 345-353, 2002.

SAHIN, H. T.; MANOLACHE, S.; YOUNG, R. A.; DENES, F. Surface fluorination of paper in CF₄-RF plasma environments. **Cellulose**, v. 9, n. 2, p. 171-181, 2002.

SAMPAIO, J. A. de. **Caracterização de fibras de Celulose recobertas por plasma**. 2013. 42p. Monografia (Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ, 2013.

SANTOS, A. E. da F. **Estudo de filmes biodegradáveis de amido de milho modificados por plasma de SF₆, HMDSO e acetileno**. 108p. Tese (Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

SANTOS, A. E. da F. et al. Chemical analysis of a cornstarch film surface modified by SF₆ plasma treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 2217–2222, 2012.

SANTOS, L. P. dos. **Efeito da deposição de nano-sílica (SiO₂) em fibras de celulose sobre a compatibilidade com matriz cimentícia**. 67p. Monografia (Engenharia Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2016.

SCHENZEL, K.; FISCHER, S. Applications of FT Raman Spectroscopy for the characterization of cellulose. **Lenzinger Beriche**, v. 83, p. 64-70, 2004.

SILVA, E. et. al. Aplicação de fibra de coco em matrizes cimentícias. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1555-1561, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of organic compounds. **John Wiley & Sons**, 7th edition, 550p., 2005.

SIQUEIRA, M. C. de. **Modificação superficial de nanocristais de celulose obtidos do bagaço de cana-de-açúcar para formulação de nanocompósitos de matriz polimérica**. 74p. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais) - o Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2017.

SOUZA, J. D. G. T.; MOTTA, L. A. de C.; PASQUINI, D.; VIEIRA, J. G.; PIRES, C. Modificação química superficial de fibras de bucha vegetal visando à compatibilização e aplicação como reforço em matriz cimentícia. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 269-283, 2017.

SZYMANSKA-CHARGOT; M.; CYBULSKA, J.; ZDUNEK, A. Sensing the structural differences in cellulose from apple and bacterial cell wall materials by Raman and FT-IR spectroscopy. **Sensors**, v. 11, p. 5543-5560, 2011.

TEIXEIRA, E. de M.; OLIVEIRA, C. R. de; MATTOSO, L. H. C. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4., p. 264-268, 2010.

TEIXEIRA, R. S. et al. 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.

THIRY, D.; KONSTANTINIDIS, S.; CORNIL, J.; SNYDERS, R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 606, p.19-44, 2016.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 150p. Tese (Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

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

TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M. A.; BILBA, K.; SAVASTANO Jr., H. Performance and Durability of Cement Based Composites Reinforced with Refined Sisal Pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v.22, p. 149-156, 2007.

WILEY, J. H.; ATALLA, R. H. Band assignments in the Raman spectra of celluloses. **Carbohydrate Research**, v. 160, p. 113-129, 1987.

ZANINI, S. et al. Plasma treatments of PET meshes for fuel-water separation applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n. 2, p. 566–571, 2008.

**ARTIGO 2: AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL DE POLPA DE CELULOSE
COM HEXAMETILDISSILOXANO (HMDSO) POR MEIO DA DEPOSIÇÃO
QUÍMICA A VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PECVD)**

LAÍS SALVIANO DE OLIVEIRA SCHIAVI¹

**Artigo formato de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2018), conforme orienta o Manual de
Normalização da UFLA.**

¹ Licenciatura e Bacharelado em Química. E-mail: laissalviano@yahoo.com.br.

RESUMO

Materiais cimentícios são excelentes quando submetidos a tensões de compressão, mas apresentam alta fragilidade quando submetidos a tensões de tração. Em função disso, fibras diversas são estudadas para emprego em matrizes cimentícias de forma a melhorar o desempenho mecânico desses materiais. A celulose é um biopolímero que apresenta alta resistência à tração e pode ser obtida diretamente de resíduos agroindustriais, os quais são produzidos em larga escala no Brasil. Entretanto, em função do meio alcalino ao qual a fibra de celulose é exposta, sua degradação pode ser acelerada por diferentes razões, entre elas a o arraste de produtos de cimento para o interior das fibras, pela água presente no sistema. Assim, pretende-se com esse trabalho a modificação superficial da polpa de celulose Kraft branqueada, através da técnica de deposição química a vapor, utilizando uma mistura de gases de oxigênio (O₂), argônio (Ar) e hexametildissiloxano (HMDSO) a fim de alterar a interação da polpa de celulose com água e, assim influenciar no processo degradação da fibra no compósito, minimizando-o. As polpas de celulose após o tratamento com plasma foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de molhabilidade e absorção direta de umidade e tiveram seu comportamento físico e estrutural avaliados. Diferentes compostos químicos foram obtidos após a deposição dos filmes, proporcionando diferentes interações da polpa de celulose com a água. Pela microscopia eletrônica de varredura houve indicação de que a morfologia foi alterada, tornando-se mais rugosa, quando comparadas com a polpa não tratada. Além disso, a absorção de umidade e o ângulo de contato medido indicaram que a polpa de celulose se tornou hidrofóbica no tratamento ORG-T70.

Palavras-Chave: modificação superficial, organosilicone, hidrofobicidade.

ABSTRACT

Cementitious materials are excellent when subjected to compressive stresses, but have high brittleness when subjected to tensile stresses. As a result, various fibers are studied for use in cementitious matrices in order to improve the mechanical performance of these materials. Cellulose is a biopolymer that has high tensile strength and can be obtained directly from agroindustrial waste, which is produced on a large scale in Brazil. However, due to the alkaline environment to which the cellulose fiber is exposed, its degradation can be accelerated for different reasons, including the dragging of cement products into the fibers by the water present in the system. Thus, it is intended with this work the superficial modification of bleached Kraft pulp pulp, through the chemical vapor deposition technique, using a mixture of oxygen (O₂), argon (Ar) and hexamethyldisiloxane (HMDSO) gases in order to alter the interaction of cellulose with water and thus influence the process of fiber degradation in the composite, minimizing it. Cellulose pulps after plasma treatment were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, wettability tests and direct moisture absorption and their physical and structural behavior were evaluated. Different chemical compounds were obtained after the deposition of the films, providing different interactions of cellulose with water. Scanning electron microscopy indicated that the morphology was altered, becoming rougher when compared to the untreated pulp. In addition, moisture absorption and measured contact angle indicated that cellulose became hydrophobic in the ORG-T70 treatment.

Keywords: surface modification, organosilicone, hydrophobicity.

1. INTRODUÇÃO

Celulose é um biopolímero que apresenta alta resistência à tração e é bastante flexível. Por essa razão é largamente utilizado em diversos setores que vão desde a indústria de papel até a produção de compósitos. No entanto, em compósitos cimentícios, a resistência da fibra de celulose é afetada pela presença de produtos de hidratação do cimento que são arrastados pela água presente no sistema para o seu interior (lúmen) - mineralização. Isso afeta negativamente a interação fibra/matriz e acarreta na degradação precoce da fibra, acarretando em perda de desempenho físico-mecânico dos compósitos. (SILVA et. al., 2009; TONOLI et. al., 2007). Assim, novas tecnologias capazes de diminuir o efeito de mineralização das fibras de celulose em compósitos de matriz cimentícia são investigadas (LEITE, 2015; SANTOS, 2016; SOUZA et. al., 2017).

Um processo para tal propósito é a modificação superficial da polpa de celulose, para redução de sua hidrofilicidade e consequente melhoria de suas propriedades de superfície. A deposição química na fase vapor assistida por plasma (do inglês - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - PECVD) permite a exploração de diversos gases que podem formar uma espécie de filme sobre a polpa de celulose, modificando apenas a sua camada superficial, sem alterar sua estrutura interior (CADEMARTORI, 2017; CAMARGO et. al., 2017; SAHIN et. al., 2002; THIRY et. al., 2016).

O hexametildissiloxano (HMDSO) é um polímero bastante utilizado na modificação superficial de polímeros. Além de ser de baixo custo e atóxico, quando ativado por plasma é capaz de produzir filmes transparentes com ótima adesão em várias superfícies e, misturado a oxigênio (O₂) e argônio (Ar), pode acarretar na produção de filmes com composições químicas distintas como organosilicone, sílica e oxiaceto (GONÇALVES, 2012; VENDEMIATTI et. al., 2015; REIS, 2017; ZANINI et. al., 2008; ZIARI et. al., 2013).

Nesse contexto, pretende-se a modificação superficial da polpa de celulose polpação Kraft branqueada, por meio da técnica PECVD, a partir de uma mistura dos gases HMDSO, oxigênio e argônio em diferentes proporções.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Matéria-prima

Placas de polpa de celulose polpação Kraft branqueadas, extraídas de um híbrido *Eucalyptus urophylla x Eucalyptus grandis*, fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose, localizada em Suzano/SP foram utilizadas. Essas placas foram dispersas em água destilada por um período de 24 horas e secas em estufa a uma temperatura de 60°C. Posteriormente, foram processadas e tiveram seu comprimento médio avaliado em $0,7403 \pm 0,0574$ mm, utilizando um microscópio óptico Olympus BX41 acoplado a um computador com software WinCELL. O material foi armazenado em saco plástico vedado até posteriores análises e usos.

Tabela 3.1 – Características físicas, químicas e óptica da polpa de celulose.

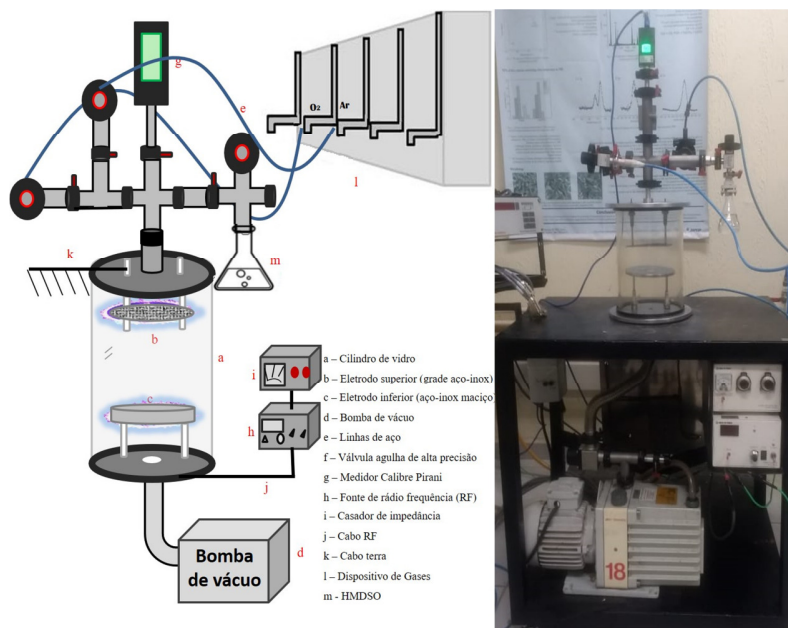
Característica	Valor
Alvura ISO (ISO 3688)	90,97%
Extrativos	0,201%
Celulose	99,35%
Cinzas	0,33%
Teor de Pentosanas	11,33%
Largura da fibra	16,60 μm
Diâmetro do lúmen	9,52 μm

Fonte: Suzano Papel e Celulose (2019)

2.2. Modificação superficial da polpa de celulose branqueada

A modificação superficial da polpa de celulose branqueada foi realizada em um reator como esquematizado na Figura 3.1 para a deposição química a vapor.

Figura 3.1 – Representação gráfica do reator de vidro para tratamento por plasma com HMDSO.



Fonte: Adaptado HOSOKAWA (2016).

Para geração do plasma utilizou-se uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz acoplada a um casador de impedância para minimizar o potencial refletido para a fonte. A radiofrequência foi aplicada no eletrodo inferior, onde foi sobreposto, aproximadamente, 180 g de polpa de celulose para o tratamento, enquanto o eletrodo superior foi aterrado. Em um sistema vago foram inseridos os gases oxigênio (O₂) e argônio (Ar) e o composto hexametildissiloxano (HMDSO), em diferentes proporções. A pressão total dos gases foi de 0,20 Torr e a pressão de trabalho foi fixada em 0,02 Torr para todos os tratamentos, conforme especificado em trabalhos anteriores (VENDEMIATTI et. al., 2015). A proporção de cada gás seguiu a especificação da Tabela 3.2 sendo admitidos 30% para O₂ e 70% para Ar em relação à quantidade da mistura O₂/Ar para os tratamentos ORG-T70, ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02. O tempo de deposição foi de 600 segundos e a potência aplicada foi mantida em 100 W.

Tabela 3.2 – Condições para o tratamento por plasma de HMDSO.

Pressão O ₂ (Torr)	Pressão Ar (Torr)	Pressão HMDSO (Torr)	% HMDSO	% O ₂ /Ar	Tratamento
0,0200	0,0470	0,11300	70,0	30,0	ORG-T70
0,0270	0,0630	0,09000	50,0	50,0	ORG-T50
0,0378	0,0882	0,05400	30,0	70,0	ORG-T30
0,1550	0,0218	0,00414	2,3	97,7	ORG-T02

Fonte: Da Autora (2019).

2.3. Caracterização dos filmes depositados utilizando HMDSO

Para caracterização dos filmes depositados, utilizaram-se substratos de vidro e de alumínio polido. Para o substrato de vidro, utilizou-se uma lamínula de 1 mm de espessura, 20 mm de comprimento e 10 mm de largura. Para o tratamento, metade do substrato foi coberto com fita *Kapton* para impossibilitar a deposição do filme nessa região e, assim permitir a análise de espessura do filme depositado por meio de um perfilômetro VEECO – DekTak – 150. Um goniômetro Rame–Hart 100-00 foi utilizado para analisar o ângulo de contato entre a superfície do filme e a água. Para o substrato de alumínio, utilizou-se placas de 25 mm de comprimento, 10 mm de largura e 2 mm de espessura, as quais foram polidas com lixas hidráulicas e pasta de diamante. Os filmes depositados foram analisados em um espectrofotômetro FT-IR – 410 Jasco, na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. Um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6010 LA com espectrofotômetro de raios X com energia dispersiva acoplada foi empregado para realização de mapeamento químico dos filmes.

2.4. Caracterização da polpa de celulose modificada superficialmente com HMDSO

A polpa de celulose, após o tratamento, foi analisada em um espectrofotômetro FT-IR – 410 Jasco, modo refletância total atenuada (ATR), na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. A afinidade da polpa de celulose pela água foi verificada a partir de análises de molhabilidade e absorção de umidade. A molhabilidade foi averiguada seguindo a metodologia proposta por Owens e Wendts (1969) com adaptações. Selecionou-se por amostragem a polpa celulósica e fixou-a com fita dupla-face em

lâminas de vidro. A medida do ângulo de contato entre a superfície da fibra de celulose e a gota de água destilada foi realizada em goniômetro da marca *Krüss*, utilizando o software *Advance*.

O ensaio de absorção de umidade seguiu as especificações propostas por MENDES (2014), com modificações, antes e após o tratamento por plasma. Pesou-se 0,25 g de amostra, acondicionando-as em cadinhos de alumínio para posterior tratamento térmico a 100°C, por um período de 24 horas, em estufa com circulação de ar. Pesagem em tempo zero (0) foi realizada e, posteriormente, as amostras foram dispostas em dessecador hermeticamente fechado com água em seu interior a fim de fornecer ao sistema umidade relativa de, aproximadamente, 99% alocando esse sistema em sala climatizada para controle da temperatura, a qual foi mantida em 22°C. Foi verificada a massa resultante da amostra após intervalos de tempo (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 e 192 horas) e calculou-se a quantidade de umidade absorvida (UA) através da Equação 3.1.

$$UA (\%) = \left(\frac{m_u - m_o}{m_o} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

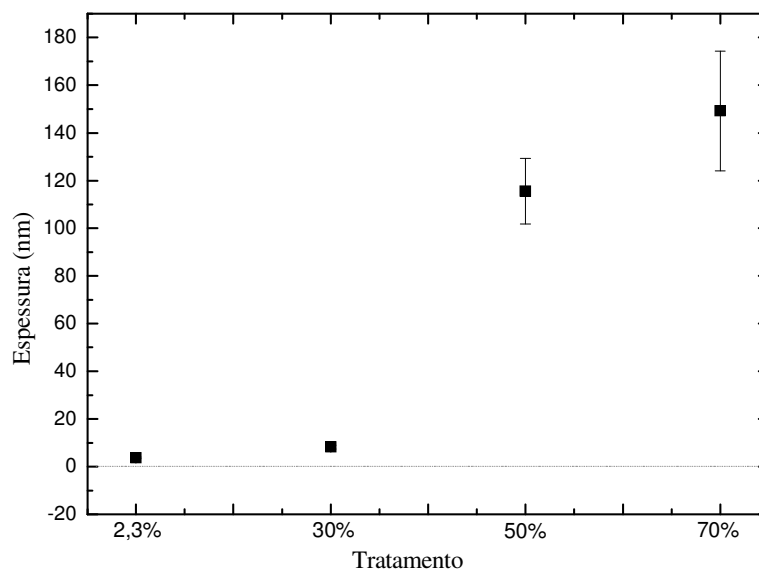
onde, m_u é equivalente a massa da amostra depois de exposta à umidade (massa úmida), e m_o representa a massa antes de expor a espécime à umidade (massa inicial).

Para análise da microestrutura das polpas modificadas, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6010 LA com filamento de tungstênio operando a 3 kV e espectrofotômetro de raios X com energia dispersiva acoplado. O grau de cristalinidade da polpa celulósica, antes e após o tratamento, foi analisado por meio de difração de raios X (DRX) em um difratômetro ULTIMA-4 Rigaku, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, a 40 kV, na faixa entre 10° e 40° e ângulo rasante de 1,5°.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como ilustrado na Figura 3.2, os filmes depositados apresentaram baixa espessura sendo os valores de $3,72 \pm 0,3174$ nm e $8,2310 \pm 0,8199$ nm para os tratamentos com 2,3% e 30% de HMDSO, respectivamente, e os valores de $115,5412 \pm 13,7788$ nm e $146,4422 \pm 24,8296$ nm para os tratamentos 50% e 70% de HMDSO respectivamente. Como observado, os tratamentos com maior concentração de HMDSO formaram filmes mais espessos quando comparados aos tratamentos de menor concentração. O filme obtido com 70% de HMDSO (ORG-T70) apresentou aspecto mais hidrofóbico quando comparado com os demais tratamentos. Filmes com composições químicas distintas como organosilicone, sílica e oxicarbeto podem ser obtidos a partir da ativação por plasma utilizando HMDSO (GONÇALVES, 2012; VENDEMIATTI et. al., 2015; REIS, 2017; ZANINI et. al., 2008; ZIARI et. al., 2013). O tipo de composto químico formado influencia na hidrofiliidade do material, sendo que a sílica (SiO) é mais hidrofílica do que o oxicarbeto (SiOC) enquanto o organosilicone ($\text{SiO}[\text{CH}_3]_x$) é o mais hidrofóbico dentre os três compostos (REIS, 2017).

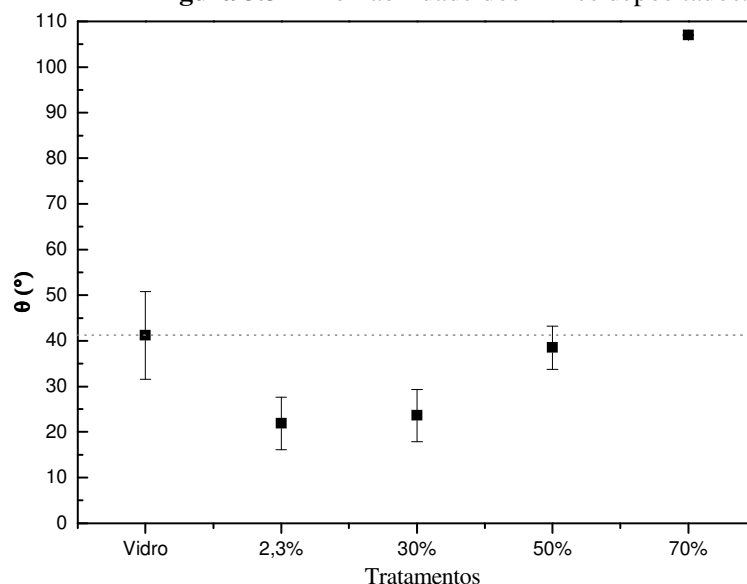
Figura 3.2 – Espessura dos filmes produzidos no tratamento com HMDSO.



Fonte: Da Autora (2019).

Em função da baixa espessura dos filmes produzidos pela ativação por plasma utilizando HMDSO, o tratamento com 50% de HMDSO obteve ângulo de contato próximo ao observado para o substrato utilizado (placa de vidro), como demonstrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Molhabilidade dos filmes depositados.



Fonte: Da Autora (2019).

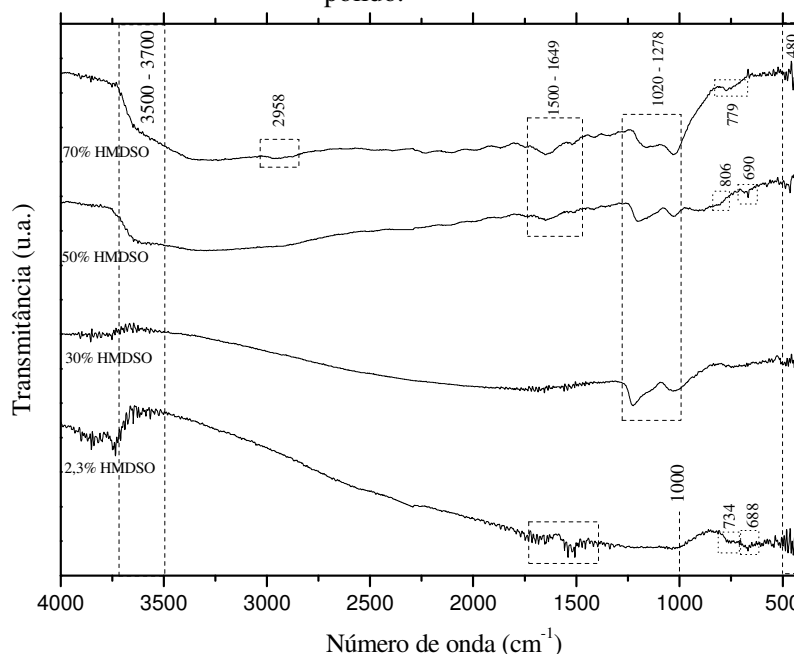
De acordo com a literatura, os compostos produzidos na deposição a plasma em atmosferas de HMDSO, O_2 e Ar podem produzir bandas específicas de absorção no infravermelho, as quais estão dispostas na tabela 3.3 (GRILL et. al., 2003; PRADO et. al., 2005; RANGEL et. al, 2012; REIS, 2017; VENDEMIATTI et. al., 2015).

Tabela 3.3 – Faixa de absorção das bandas específicas de filmes produzidos em ambiente com HMDSO, Ar e O₂.

Faixa de Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de Ligação	Referência
3664 – 3774	OH	Rangel et. al. (2012)
3500 - 3700	Si - OH	Grill et. a. (2003)
2958	CH	Vendemiatti et. al., 2015
1170 - 1200	Si – O – Si	Reis (2017); Prado et. al., 2005
1200 - 1275	Si(CH ₃) _x	Vendemiatti et. al., 2015
1255	mono-substituído (Si(CH ₃) ₃)	Vendemiatti et. al., 2015
1265	di-substituído (Si(CH ₃) ₂)	Vendemiatti et. al., 2015
1275	tri-substituído (Si(CH ₃))	Vendemiatti et. al., 2015
1030	Si – O – C	Reis (2017)
779 – 806	Si(CH ₃)	Reis (2017); Grill et. al., 2003
736	Si – O – Si	Grill et. a. (2003)
690 – 700	Si - H	Rangel et. al. 2012
480	O – Si – O	Prado et. al. 2005

Os resultados obtidos na espectroscopia no infravermelho (Figura 3.4) mostram que a composição química dos filmes depositados foi diferente em todos os tratamentos.

Figura 3.4 – Espectros obtidos no infravermelho para os filmes depositados sobre o substrato de alumínio polido.



Fonte: Da Autora (2019).

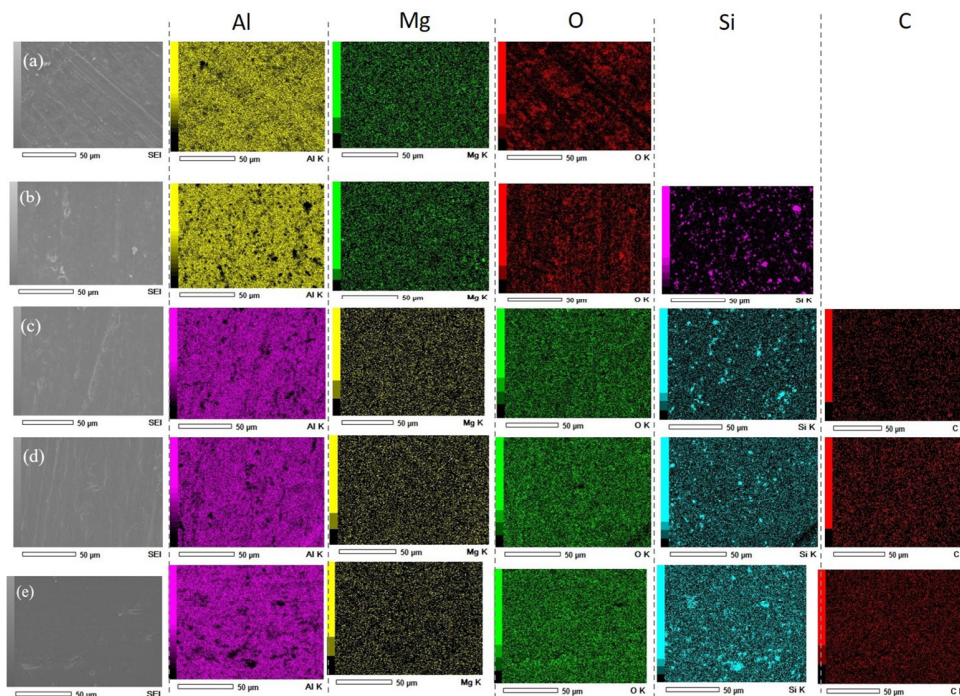
Na deposição com 2,3% de HMDSO (ORG-T02) o espectro obtido é característico da estrutura da sílica (SiO₂). Na deposição com 30% de HMDSO (ORG-T30) o espectro obtido apresentou bandas em

torno de 1200 cm^{-1} que pode representar um oxicarbeto (SiOC) se abaixo de 1255 cm^{-1} ou um organosilicone se acima de 1255 cm^{-1} , mas a falta da banda relacionada à $\text{C} - \text{H}$ (2958 cm^{-1}), descarta a possibilidade desse filme (produzido com 30% de HMDSO) ser organosilicone. Já nas deposições com 50% (ORG-T50) e 70% (ORG-T70) de HMDSO, a banda referente à ligação $\text{C} - \text{H}$ foi evidenciada, além da banda referente ao $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ e $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Assim, os filmes produzidos nas deposições ORG-T70 e ORG-T50 são, possivelmente, um organosilicone ($\text{SiO}(\text{CH}_3)_x$).

Essas distintas composições se diferenciam quanto à afinidade com a água. O filme produzido com 70% de HMDSO teve uma repulsão à água maior do que o filme produzido com 50% de HMDSO. Esse fato pode ser explicado pela quantidade de grupo metil (CH_3) ligados à molécula do organosilicone, uma vez que o metil é apolar e sua afinidade com a água é baixa (VENDEMIATTI, et. al., 2015). Entretanto, pela espessura do filme produzido ter sido baixa (como ilustrado na Figura 3.2) a análise de molhabilidade pode ter sido influenciada, sendo que, o ângulo obtido pode ser referente ao substrato (vidro) e não ao filme depositado sobre o substrato. A existência de bandas na região entre $1500 - 1649\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionados com a presença da água, pois de acordo com Prado et. al. (2005) vibrações angulares da molécula de água absorvem nessa região, no espectro do infravermelho.

A Figura 3.5 ilustra os resultados obtidos no mapeamento químico.

Figura 3.5 – Mapa químico obtido por EDS para (a) substrato de alumínio polido e dos filmes produzidos com (b) 2,3% de HMDSO, (c) 30% de HMDSO, (d) 50% de HMDSO e (e) 70% de HMDSO.

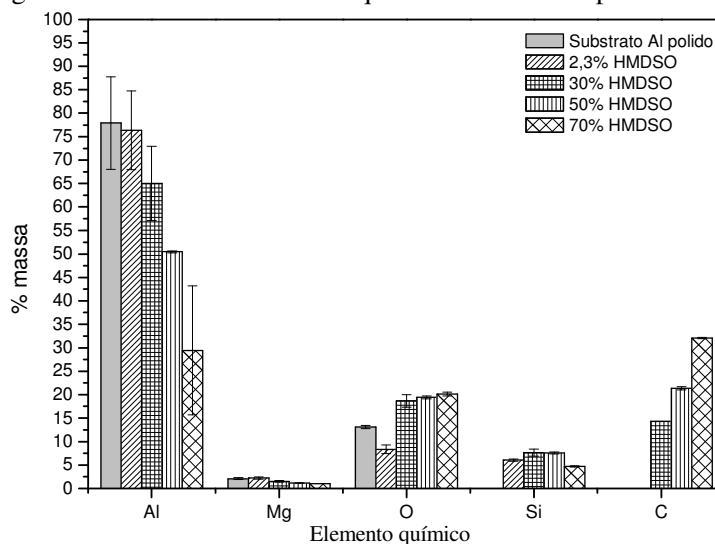


Fonte: Da Autora (2019).

Esses mapas obtidos por EDS demonstram a distribuição dos elementos Si, C e O sobre o substrato, bem como a porcentagem em massa dos elementos podem ser visualizados nas Figuras 3.5 e 3.6. Observa-

se que a quantidade desses elementos aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de HMDSO presente na atmosfera do reator, o que já era esperado uma vez que o HMDSO é o precursor da reação.

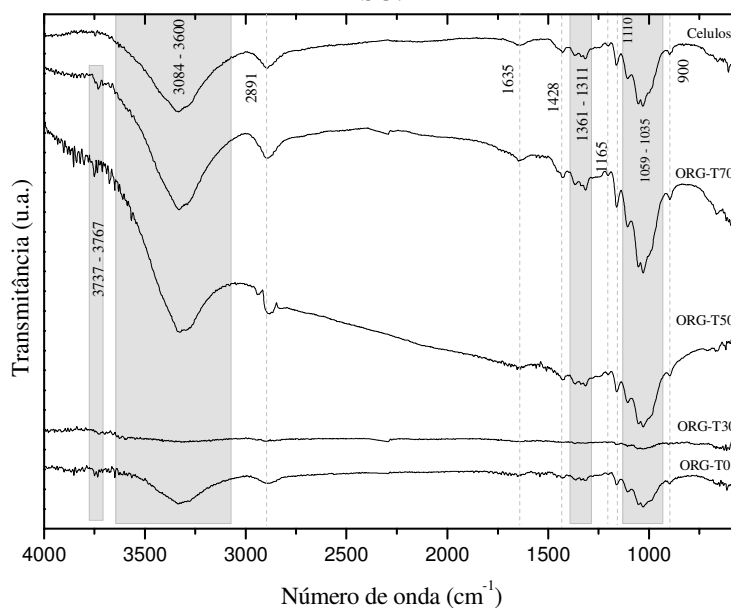
Figura 3.6 – Porcentagem em massa dos elementos químicos detectados por EDS nos filmes depositados.



Fonte: Da Autora (2019).

Os resultados demonstraram que as condições propostas para formação de filmes com diferentes composições químicas e características foi alcançado. Assim, o tratamento da polpa celulósica foi realizado nessas mesmas condições. Na Figura 3.7 foram dispostos os espectros obtidos por infravermelho para as polpas de celulose modificadas superficialmente com filmes de HMDSO.

Figura 3.7 - Espectros no infravermelho da polpa de celulose antes e após tratamento superficial com HMDSO.

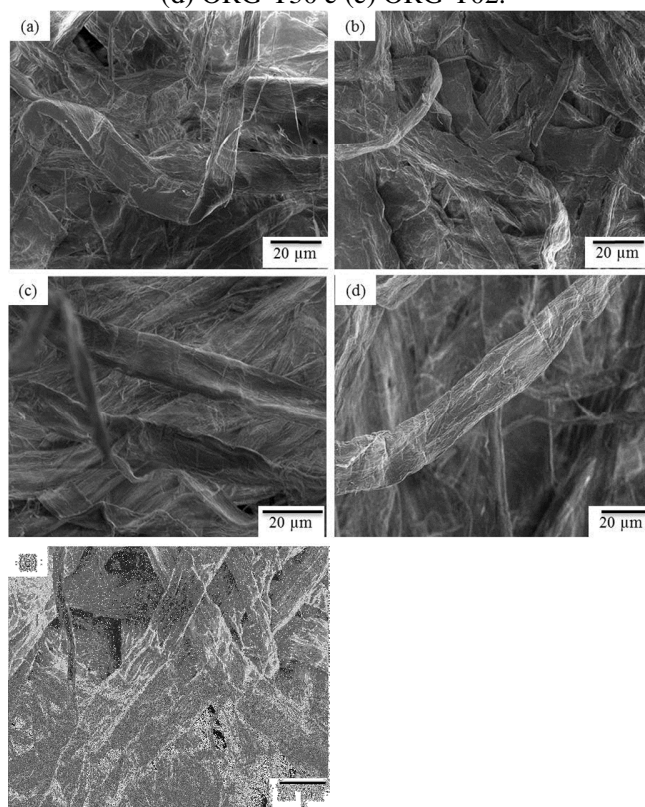


Fonte: Da Autora (2019).

É possível observar a presença de bandas na faixa espectral $3737 - 3762 \text{ cm}^{-1}$ após o tratamento para ORG-T70, ORG-T50 e ORG-T02. Como já especificado, essas bandas referem-se à ligação OH da água que foi adsorvida pelo material ou do grupo silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) presente nas estruturas dos filmes produzidos com HMDSO (RANGEL et. al., 2012; PRADO et. al., 2005). A divisão da banda na faixa de $2900 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ na polpa tratada em ORG-T50, sugere a ligação entre a superfície da polpa de celulose e o filme depositado. Essas bandas referem-se à ligação CH_x , sendo encontrado CH_2 na faixa de $2900-2830 \text{ cm}^{-1}$ e CH_3 em 1961 cm^{-1} , aproximadamente (REIS, 2017). Além disso, o ORG-T02 e o ORG-T30 tiveram grande diminuição na intensidade de todas as bandas do espectro, principalmente o ORG-T30. As demais bandas específicas dos compostos dos filmes depositados não puderam ser detectadas nos espectros da polpa de celulose após o tratamento.

As micrografias obtidas por MEV (Figura 3.8) não permitiram concluir informação relevante a respeito da polpa tratada, mas o EDS forneceu mapeamento químico que foi capaz de identificar a distribuição do silício na superfície da polpa.

Figura 3.8 – Micrografias MEV da polpa de celulose (a) sem tratamento, (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.

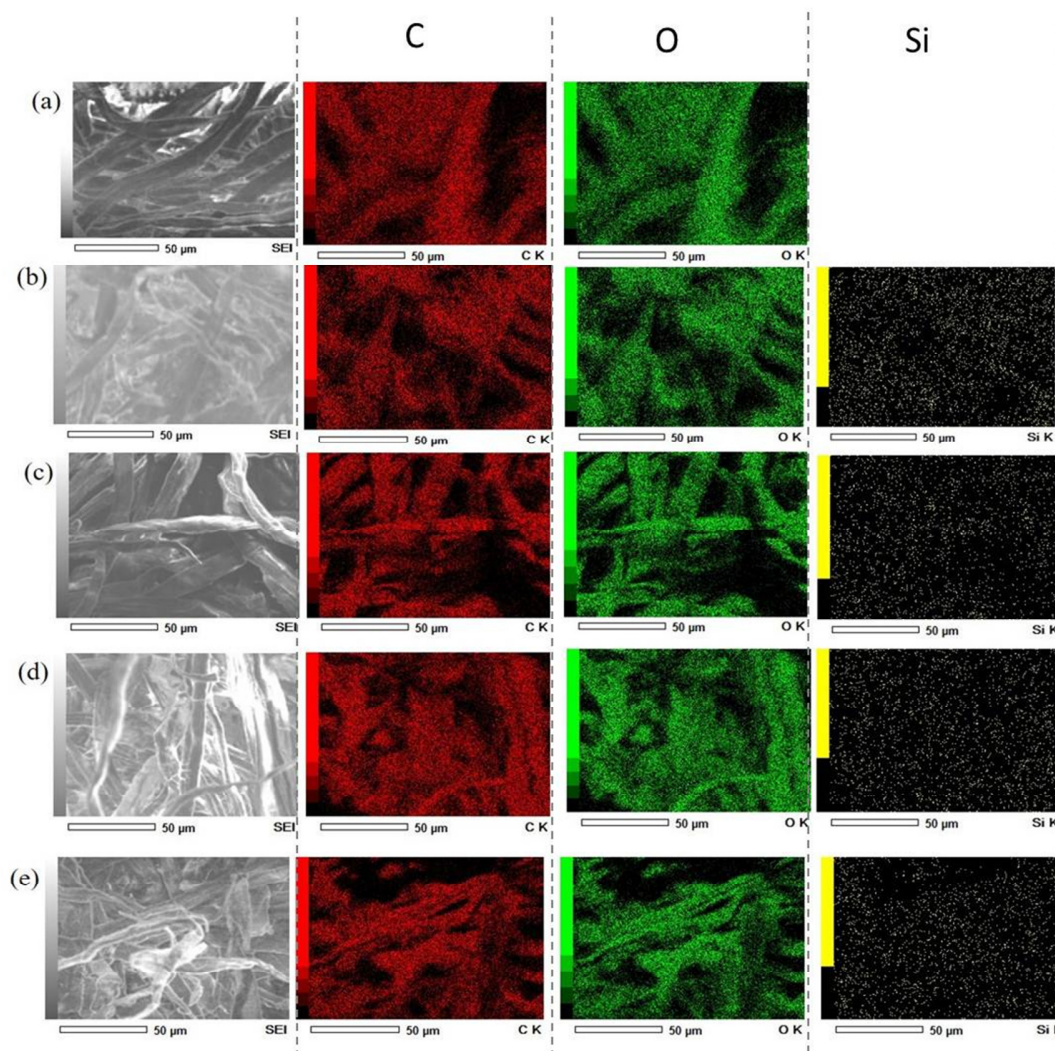


Fonte: Da Autora (2019).

A morfologia das fibras foi alterada após o tratamento com plasma, diferente da polpa de celulose sem o tratamento, indicando que houve inserção de componentes na superfície da fibra corroborando com

os demais resultados das análises desse trabalho. Pelo aspecto morfológico, a superfície da fibra da polpa de celulose nos tratamentos ORG-T70, ORG-T30 e ORG-T02 mostraram-se com aspecto menos liso (mais rugoso) quando comparado com a polpa de celulose sem modificação superficial e com a polpa tratada na condição ORG-T50.

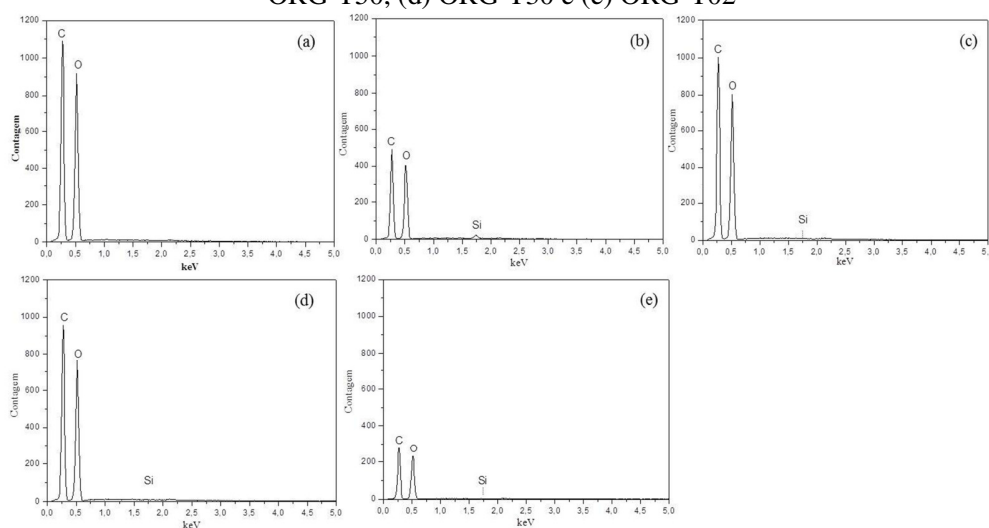
Figura 3.9– Mapeamento químico da polpa de celulose (a) sem tratamento, tratada com (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.



Fonte: Da Autora (2019).

Nos mapas químicos obtidos por EDS pode-se observar o aumento da concentração de carbono nos tratamentos ORG-T70, ORG-T50 e ORG-T30 e a diminuição na concentração de oxigênio nesses tratamentos. Ao contrário dos demais tratamentos, o ORG-T02 apresentou diminuição na concentração do carbono e aumento na concentração de oxigênio. Todavia, foi possível notar a presença do silício em todos os tratamentos, ainda que em pouca quantidade, como destacado na Figura 3.10.

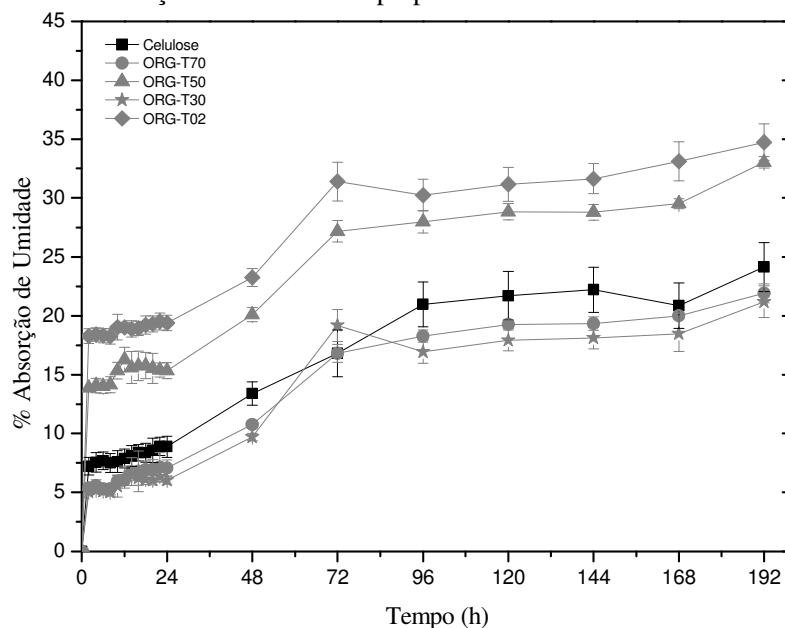
Figura 3.10 – Espectro EDS da polpa de celulose (a) sem tratamento, tratada com (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02



Fonte: Da Autora (2019).

Os ensaios de molhabilidade e absorção de umidade indicaram resultados significativos. Nota-se que o filme produzido em ORG-T50 provocou aumento da absorção de umidade da polpa celulósica, como ilustrado na Figura 3.11, assim como o filme produzido em ORG-T02 (sílica). A sílica apresenta em sua estrutura grupos hidroxílicos que permitem que haja interação do tipo ligação de hidrogênio com a água (PRADO et. al., 2005), o que a torna bastante hidrofílica. Assim, já era esperado que a absorção da polpa celulósica com esse componente alcançaria valores maiores do que a própria polpa de celulose não tratada.

Figura 3.11 – Absorção de umidade da polpa de celulose tratada com HMDSO.

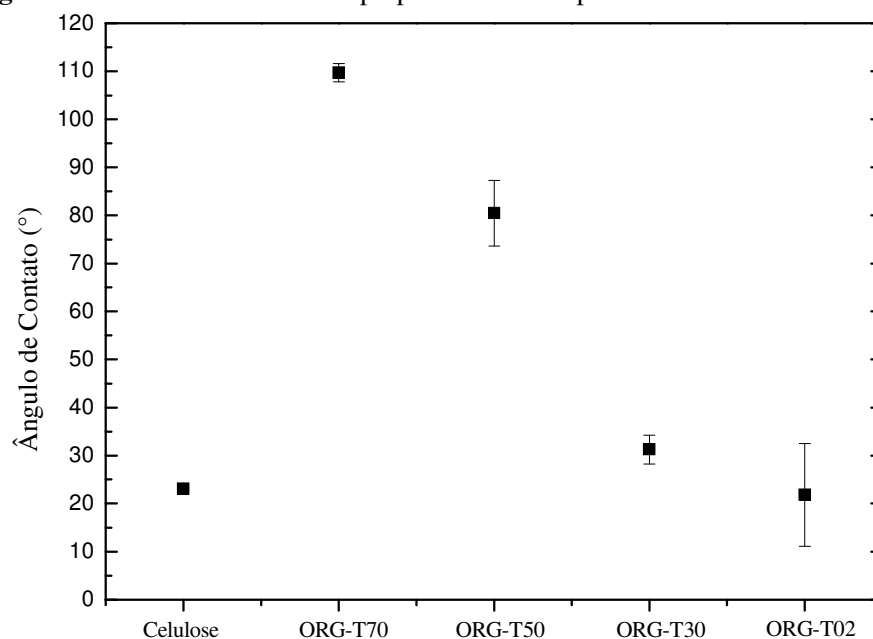


Fonte: Da Autora (2019)

Os filmes de organosilicone produzidos nos tratamentos ORG-T70 e ORG-T50 acarretaram em absorção de umidade distintas na polpa de celulose, sugerindo que apareça na composição do organosilicone mais hidrofóbico (ORG-T70) mais grupos CH_3 do que no filme produzido em ORG-T50. Esses grupos metílicos criam uma barreira na estrutura do organosilicone diminuindo sua interação com a água (VENDEMIATTI et. al. 2015). A polpa de celulose tratada com ORG-T70 apresentou diminuição de 9,26% na absorção de umidade em comparação com a polpa de celulose não tratada. Enquanto que o ORG-T50 apresentou aumento de 36,91% e o ORG-T02 aumento de 43,91%. O ORG-T30 apresentou a menor diminuição dentre os quatro tratamentos desse trabalho, alcançando uma baixa de 12,20% na absorção de umidade, quando verificado o período completo de análise, 192 horas.

O ângulo de contato obtido para os tratamentos ORG-T70 e ORG-T50 corroboram os resultados alcançados na absorção de umidade (Figura 3.12). A polpa de celulose tratada nessas condições apresentou um aumento em sua hidrofobicidade. Esse resultado está coerente com o encontrado na literatura. No trabalho produzido por Zanini etl. al. (2008), a hidrofobicidade da superfície de PET foi aumentada após tratamento por plasma com HMDSO. Zhou et. al. (2012) também constataram a hidrofobicidade de filmes de organosilício, onde o ângulo de contato dos filmes chegou a 98° na análise de molhabilidade (ZANINI et. al., 2008; ZHOU et. al., 2012).

Figura 3.12 – Molhabilidade das polpas de celulose pós-tratamento com HMDSO.



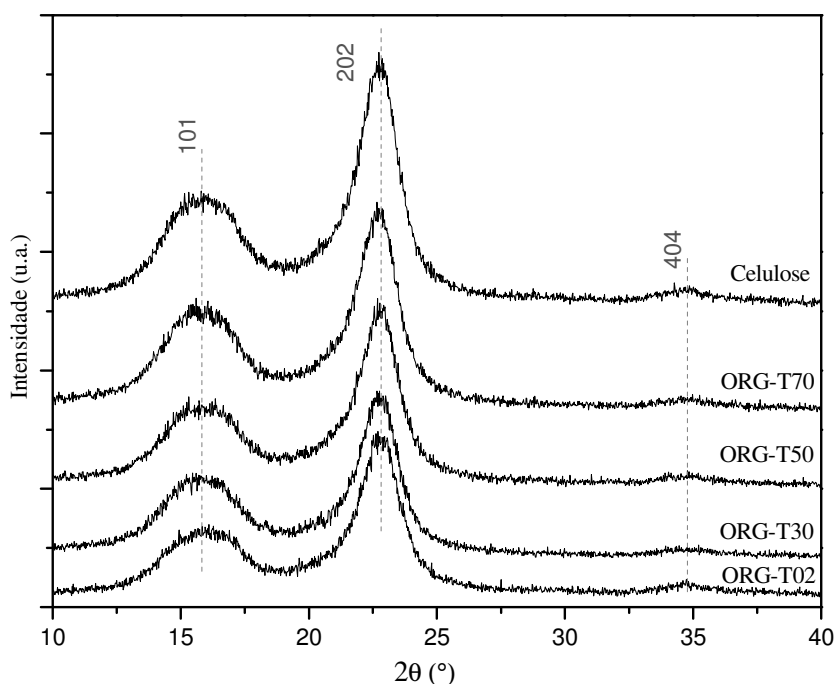
Fonte: Da Autora (2019).

Como já averiguado, a polpa de celulose tratada com ORG-T70 e ORG-T50 absorveram mais umidade do que a polpa tratada com ORG-T30. Porém, o ângulo de contato obtido para o ORG-T30 foi menor do que os tratamentos com ORG-T70 e ORG-T50. Nesse contexto, a polpa de celulose tornou-se

hidrofóbica apenas para o tratamento ORG-T70, enquanto os demais tratamentos mantiveram a característica hidrofílica da polpa de celulose.

Pelos difratogramas obtidos no DRX (Figura 3.13), nota-se também que o índice de cristalinidade da polpa de celulose obteve diferença significativa apenas para os tratamentos ORG-T70 e ORG-T30, onde houve diminuição de 12,70% e 7,92%, respectivamente. Enquanto que a polpa celulose sem tratamento apresentou índice de cristalinidade igual a 50,77%, os tratamentos ORG-T70, ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02 apresentaram índices iguais a 44,32%, 49,89%, 46,75% e 50,91%, respectivamente. Foi possível observar também que a variação aconteceu principalmente nos planos cristalográficos (101) e (202) que representam a região amorfa e cristalina, respectivamente, para a celulose do tipo II (LENGOWSKI et. al., 2013; PEREIRA et.al., 2012).

Figura 3.13 – Difratogramas da polpa de celulose (a) não tratada e submetida aos tratamentos (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.



Fonte: Da Autora (2019).

Corroborando com os resultados obtidos em MEV, a superfície da celulose para ORG-T70 e ORG-T30 foi alterada, e consequentemente, seus índices de cristalinidade diminuíram. Em ORG-T70 a diminuição ocorreu principalmente na região que representa a estrutura cristalina da celulose (202, no difratograma) explicando o aumento de sua hidrofobicidade como obtido na análise de absorção de água (Figura 3.11) e de molhabilidade (Figura 3.12). Para a polpa tratada em ORG-T50 e ORG-T02, a alteração ocorreu tanto na região cristalina (202) quanto na região amorfa (101) e, por essa razão, não obteve resultado com diferença significativa comparado com a celulose sem tratamento.

4. CONCLUSÃO

Filmes com composições químicas diferentes foram obtidos nos tratamentos realizados nas condições propostas desse trabalho, e a interação da fibra de celulose com a água foi alterada. Os resultados indicam que os filmes inibiram a interação direta da polpa de celulose com a água. Tratamento da fibra com 70% HMDSO (ORG-T70) acarretou no maior ângulo de contato ($\theta > 100^\circ$) enquanto o tratamento com 30% HMDSO (ORG-T30) acarretou em menor absorção de umidade. Os tratamentos ORG-T30 e ORG-T02 formaram filmes com características de oxicarbeto e de sílica, respectivamente, e possivelmente esses tratamentos apresentarão melhor interação com a matriz cimentícia.

Assim, foi possível a modificação superficial da polpa de celulose Kraft branqueada, através da técnica PECVD, a partir de uma mistura dos gases oxigênio e argônio e do precursor HMDSO em diferentes proporções. Como a composição química da polpa de celulose foi alterada, com diversidade de resultados, é importante que tais polpas sejam testadas em compósitos de matriz cimentícia para avaliação do desempenho físico-mecânico final do fibrocimento.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba – SP, pelos testes realizados para posterior tratamento da polpa de celulose e pelas caracterizações dos filmes produzidos e da polpa realizando a análise na espectroscopia no infravermelho, perfilometria, molhabilidade, e pela análise de microscopia eletrônica com energia dispersiva de raios X. Laboratório de Anatomia da Madeira do departamento de Ciências Florestais e do Laboratório de Nanotecnologia do complexo de laboratórios da Engenharia de Biomateriais na Universidade Federal de Lavras (Lavras – MG) pelas análises de comprimento da fibra e molhabilidade da polpa celulósica. Agradecemos também ao professor doutor Antônio Carlos Doriguetto e ao Carlos Henrique do Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas (Alfenas – MG) pela análise de difração de raio X.

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG (projeto CAG – APQ – 01644-15) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 104-85**: standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions standard. Filadélfia, 3p., 1996.
- CADEMARTORI, P. H. G. de. **Modificação da superfície de madeira e de produtos à base de madeira por plasma frio**. 147p. Tese (Doutor em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2017.
- CAMARGO, J. S. G. de et. al. Morphological and Chemical Effects of Plasma Treatment with Oxygen (O₂) and Sulfur Hexafluoride (SF₆) on Cellulose Surface. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 10, p. 6697-6707, 2003.
- HOSOKAWA, R. S. **Delineação de padrões na superfície da poliamida por processo de plasma**. 115p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba - SP, 2016.
- LEITE, L. S. F. **Preparação e caracterização de compósitos de acetate de celulose e nanocristais de celulose**. 135p. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2015.
- MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos**. 158p. Tese (Doutor em Ciências e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2014.
- OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741 – 1747, 1969.
- PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.
- RANGEL, R. C. C. et. al. Improvement of the corrosion resistance of carbon steel by plasma deposited thin films. In: RAZAVI, R. S. **Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection**. 1^a. ed. Rijeka: InTech, cap. 5, p. 91-116, 2012.
- REIS, M. C. dos. **Propriedades de filmes finos depositados a plasma e seus efeitos na cor, crescimento de biofilme e resistência à fadiga de uma porcelana e compósitos indiretos**. 226p. Tese (Doutora em Ciências) – Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2017.
- SAHIN, H. T.; MANOLACHE, S.; YOUNG, R. A.; DENES, F. Surface fluorination of paper in CF₄-RF plasma environments. **Cellulose**, v. 9, n. 2, p. 171-181, 2002.
- SANTOS, A. E. da F. **Estudo de filmes biodegradáveis de amido de milho modificados por plasma de SF₆, HMDSO e acetileno**. 108p. Tese (Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2011.
- SANTOS, L. P. dos. **Efeito da deposição de nano-sílica (SiO₂) em fibras de celulose sobre a compatibilidade com matriz cimentícia**. 67p. Monografia (Engenheira Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2016.

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

SOUZA, J. D. G. T.; MOTTA, L. A. de C.; PASQUINI, D.; VIEIRA, J. G.; PIRES, C. Modificação química superficial de fibras de bucha vegetal visando à compatibilização e aplicação como reforço em matriz cimentícia. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 269-283, 2017.

THIRY, D.; KONSTANTINIDIS, S.; CORNIL, J.; SNYDERS, R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 606, p.19-44, 2016.

TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M. A.; BILBA, K.; SAVASTANO Jr., H. Performance and Durability of Cement Based Composites Reinforced with Refined Sisal Pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v.22, p. 149-156, 2007.

VENDEMIATTI, C.; HOSOKAWA, R. S.; RANGEL, R. C. C.; BORTOLETO, J. R. R.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO₂ films. **Surface & Coatings Technology**, v. 275, p. 32-40, 2015.

ZANINI, S. et al. Plasma treatments of PET meshes for fuel-water separation applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n. 2, p. 566–571, 2008.

ZHOU, L.; LV, G.; PANG, H.; ZHANG, G.; YANG, S. Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2552-2557, 2012.

**ARTIGO 3: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO DE FIBROCIMENTO
EXTRUDADO UTILIZANDO POLPAS DE CELULOSE BRANQUEADAS
TRATADAS COM PLASMA DE HEXAFLUORETO DE ENXOFRE (SF₆)**

LAÍS SALVIANO DE OLIVEIRA SCHIAVI¹

**Artigo formato de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2018), conforme orienta o Manual de
Normalização da UFLA.**

¹ Licenciatura e Bacharelado em Química. E-mail: laissalviano@yahoo.com.br.

RESUMO

Materiais cimentícios apresentam baixa resistência à tração e, conseqüentemente, baixa absorção de energia de fratura e fissuras. A inserção da polpa de celulose pode acarretar na melhoria das propriedades mecânicas desses materiais, entretanto, a mineralização das fibras tem atrapalhado o desempenho físico-mecânico nesses compósitos. Tal problema pode ser resolvido através da modificação superficial da polpa de celulose. O objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho físico-mecânico de fibrocimentos extrudados com polpa celulósica Kraft branqueadas que foram modificadas superficialmente por plasma de hexafluoreto de enxofre. A compatibilidade da celulose-cimento foi averiguada e todos os tratamentos foram adequados para serem inseridos na matriz cimentícia. Além disso, os fibrocimentos produzidos com polpa tratada na condição T1SF₆ obtiveram melhores resultados nas propriedades físicas e mecânicas, podendo classificar os compósitos na categoria 2, classe A, da norma NBR 15498 (ABNT, 2016).

Palavras-Chave: compósitos, propriedades mecânicas, celulose.

ABSTRACT

Cementitious materials have low tensile strength and consequently low absorption of fracture and crack energy. The insertion of cellulose pulp can lead to the improvement of the mechanical properties of these materials, however, the mineralization of the fibers has hampered the physical-mechanical performance of these composites. Such a problem can be solved by superficial modification of the cellulose pulp. The objective of this work was to evaluate the physical-mechanical performance of bleached Kraft pulp extruded fibrocements that were superficially modified by sulfur hexafluoride plasma. The cellulose-cement compatibility was verified and all treatments were adequate to be inserted in the cementitious matrix. In addition, the fiber cement produced with pulp treated in T1SF₆ condition had better results in mechanical properties, being able to classify the composites in category 2, class A of NBR 15498 (ABNT, 2016).

Keywords: composites, mechanical properties, cellulose.

1. INTRODUÇÃO

O fibrocimento é um compósito de matriz cimentícia com fase dispersa constituída de fibras. A inserção das fibras nesse material tem o objetivo de melhorar o comportamento mecânico do cerâmico, controlando a propagação de fissuras. Isso pode evitar a ruptura abrupta do compósito, uma vez que, materiais cimentícios apresentam alta dureza, porém baixa ou nenhuma tenacidade, o que acarreta em baixa resistência à fratura quando submetidos a tensões de flexão (ALREKABI et. al., 2017; CALLISTER Jr., RETHWISCH, 2016; CUROSU et.al., 2017; WON et.al., 2012).

A inserção de fibras vegetais permite que o custo-benefício seja vantajoso para o setor industrial, uma vez que essas fibras são oriundas de fontes renováveis e até mesmo de resíduos agroindustriais, atóxicas e apresentam alta resistência mecânica (SILVA, 2015; TEIXEIRA et. al., 2018). A fibra de celulose, em específico, apresenta alta resistência à tração. Entretanto, em compósitos de matriz cimentícia, a resistência dessa fibra é afetada pela presença de produtos de hidratação do cimento que são arrastados pela água presente no sistema para o seu interior (lúmen) acarretando na sua mineralização e degradação precoce (SILVA et. al., 2009; TONOLI et. al., 2007). Esse efeito de mineralização é ainda maior quando há o branqueamento da polpa de celulose, acarretando numa queda no desempenho mecânico dos compósitos que as utilizam. Esse processo aumenta a interação das fibras com o cimento, pois os constituintes da camada externa da fibra que poderiam afetar a hidratação e, consequente coagulação do material cimentício, é degradada quimicamente (TONOLI, 2009).

Assim, processos que permitam diminuir o efeito de mineralização das fibras de celulose em compósitos de matriz cimentícia são investigados (LEITE, 2015; SANTOS, 2016; SOUZA et. al., 2017). A modificação superficial da polpa de celulose por meio do tratamento com plasma é uma potencial alternativa, uma vez que se trata de um processo limpo e que, dependendo da composição química dos gases utilizados na geração do plasma, permite redução de hidrofiliabilidade do polímero bloqueando o arraste de produtos de hidratação do cimento para o seu interior.

Nesse trabalho, a produção e avaliação do desempenho físico-mecânico de fibrocimentos extrudados utilizando polpa de celulose de polpação Kraft branqueada modificada superficialmente com hexafluoreto de enxofre (SF₆) por meio do plasma, foi realizada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Produção do fibrocimento por extrusão

Para a produção dos fibrocimentos de interesse utilizou-se polpa de celulose modificada superficialmente com SF₆ mediante tratamento por plasma, como especificado no Artigo 1 desse trabalho. Fibrocimentos com polpa de celulose sem tratamento e a própria pasta de cimento *in natura* foram produzidos para permitir a comparação entre os dados obtidos. Assim, foram seis os tratamentos: pasta de cimento *in natura* (sem polpa de celulose inserida); fibrocimento com adição de polpa de celulose branqueada e não tratada; T1SF₆, T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆ referentes aos fibrocimentos com polpa de celulose branqueada modificada superficialmente por plasma com SF₆ a partir de diferentes pressões: 0,10; 0,30; 0,50; e 0,70 Torr.

Para a matriz cimentícia utilizou-se cimento Portland de alta resistência inicial (CP V – ARI) como especificado na norma NBR 16697 (ABNT, 2018), calcário agrícola moído e os aditivos hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poliéter carboxílico (ADVA) para melhorar a reologia da mistura.

A composição utilizada para extrusão dos fibrocimentos foi de 60% de cimento Portland CPV-ARI, 33% de calcário agrícola, 5% de polpa de celulose branqueada modificada (ou não) superficialmente com SF₆, 1% de HPMC e 1% de ADVA (TEIXEIRA et. al., 2012; MENDES, 2014). A relação água/cimento foi, em média, $0,4320 \pm 0,0625$. Para a pasta de cimento foram utilizados 65% de cimento Portland CPV-ARI e as mesmas concentrações dos demais reagentes utilizados na produção do fibrocimento.

A mistura foi homogeneizada em batedeira planetária com rotação de 285 rpm em um período de 3 a 5 minutos. Os corpos de prova foram produzidos em extrusora helicoidal monorroscas, Verdés modelo 051, com velocidade de rosca de aproximadamente 25 rpm. Os corpos de prova produzidos foram padronizados em 20,0 cm de comprimento, 3,0 cm de largura e 1,5 cm de espessura.

Após a formação da geometria desejada na extrusora, os corpos de prova foram acondicionados em placas metálicas e colocados em sacos plásticos nos quais foram adicionados 15 mL de água destilada e, posteriormente, foram lacrados. O processo de cura em ambiente com umidade controlada foi realizado por 28 dias. Após 27 dias corridos, os corpos de prova foram retirados dos sacos plásticos e imersos em água por um período de 24 horas. Logo após, corpos de prova de cada tratamento foram separados para os ensaios físicos e mecânicos, sendo o restante dos corpos de prova, colocado em estufa com circulação de ar e temperatura igual a 70°C, por um período de 24 horas para “cessar” o processo de cura do fibrocimento, e então, reservou-os para análises posteriores (envelhecimento acelerado). A Figura 4.1 ilustra o processo utilizado na produção dos fibrocimentos.

Figura 4.1 – Ilustração das etapas do processo utilizado na produção dos fibrocimentos.



Fonte: Da Autora (2019).

2.2. Envelhecimento Acelerado

O envelhecimento acelerado simula as intempéries que os compósitos podem ser expostos, como sol, chuva, orvalho e outros mais, e ajuda a entender o comportamento físico-mecânico dos fibrocimentos nessas situações, verificando a integridade ou degradação dos materiais após a exposição.

Nesse trabalho, seguiu-se a norma ASTM G154 - 16 (2016), com algumas modificações. Os corpos de prova foram expostos a ciclos rotativos de luz e umidade, como especificados na condição de número 7 dessa norma, sendo 8 horas de exposição à UVA (365 nm) e 4 horas de umidade. Foram realizados 10 ciclos e 20 ciclos de exposição utilizando sete corpos de prova de cada tratamento para cada ciclo, admitindo-se que 1 ciclo era equivalente a 8 horas de luz mais 4 horas de umidade, totalizando 12 horas.

A câmara utilizada para exposição à luz foi feita em caixa de madeira tipo compensada recoberta com placas de isopor, com duas lâmpadas de radiação UVA. Os corpos de prova foram sobrepostos abaixo das lâmpadas em uma distância de 20 cm de distância. A exposição à umidade foi realizada em caixa de polietileno. A temperatura e umidade relativa do ambiente foi medida após cada exposição (luz e umidade). Após o término de 10 ciclos, procedeu-se da mesma forma que os corpos de prova após os 28 dias de cura para ensaio mecânico e físico. O mesmo ocorreu após os 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

2.3 Caracterização do Fibrocimento

A análise de aptidão para verificar a interação da polpa de celulose, modificada superficialmente ou não, com a matriz cimentícia foi avaliada segundo a metodologia proposta por Hofstrand et al. (1984) com pequenas modificações. Um sistema inteiramente fechado foi projetado, composto por seis caixas de isopor no interior de uma caixa térmica, totalmente isoladas por lã de vidro com cabos termopar do tipo k atravessado à tampa onde foram inseridas as amostras. Os cabos foram acoplados em um coletor de dados, onde os mesmos foram gerados e armazenados em cartão de memória. As leituras de temperaturas foram realizadas em intervalos de um segundo, durante um período de 24 horas. Os índices de inibição foram calculados de acordo com a equação proposta por Hofstrand et al. (1984) (Equação 4.1), utilizada por Mori et. al. (2007), e a compatibilidade foi classificada conforme a metodologia proposta por Okino et al. (2003), descrita na Tabela 4.1.

$$I = 100 \left[\left(\frac{t_{CM} - t_C}{t_{CM}} \right) \cdot \left(\frac{T_C - T_{CM}}{T_C} \right) \cdot \left(\frac{S_C - S_{CM}}{S_{CM}} \right) \right] \quad (\text{Equação 4.1})$$

em que,

I = índice de inibição;

t_{CM} = tempo para se alcançar a temperatura máxima de hidratação da mistura água-cimento-celulose;

t_C = tempo para se alcançar a temperatura máxima de hidratação da mistura água-cimento;

T_{CM} = Temperatura máxima atingida pela mistura água-cimento-celulose;

T_C = Temperatura máxima atingida pela mistura água-cimento;

S_{CM} = variação máxima da temperatura por hora para a mistura água-cimento-celulose e

S_C = variação máxima da temperatura por hora para a mistura água-cimento.

Tabela 4.1 – Classificação da compatibilidade celulose-cimento.

ÍNDICE DE INIBIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
$I < 10$	Baixa
$10 \leq I < 50$	Intermediária
$50 \leq I \leq 100$	Alta
$I > 100$	Muito alta

Fonte: Okino et al. (2003).

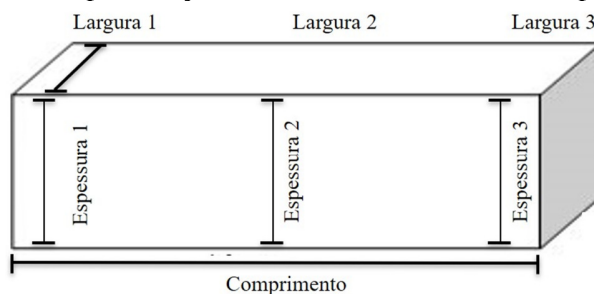
Para preparação das amostras a serem analisadas, utilizou-se da composição determinada na literatura (LATORRACA et. al., 1999) em que, misturou-se 200 g de cimento, 90,5 mL de água e 15 g de polpa de celulose branqueada em um intervalo inferior a 5 minutos, transportando essa mistura para as caixas de isopor do sistema citado acima.

As propriedades mecânicas, físicas e microestruturais dos compósitos foram averiguadas após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

2.3.1. Propriedades Físicas

Para o ensaio físico, seguiu a norma ASTM C948-81 (2001). Após 24 horas de imersão em água, seguiu-se para análise dimensional dos corpos de prova, onde foi determinado o comprimento e três medidas de largura e espessura, como representado na Figura 4.2, para cada corpo de prova, utilizando-se um paquímetro pra medição dos mesmos.

Figura 4.2 – Representação da análise dimensional nos corpos de prova.



Fonte: Da Autora (2019).

Em seguida, a massa dos corpos de prova foi medida em três circunstâncias diferentes: massa imersa, massa úmida e massa seca, utilizando-se balança semianalítica da marca Marconi pertencente ao laboratório de Compósitos da Engenharia de Biomateriais na UFLA. Em um sistema formado por um recipiente com água, balança semianalítica e suporte para o corpo de prova (Figura 4.3), mensurou a massa imersa (m_i). Logo em seguida, retirou o excesso de água e pesou o mesmo corpo de prova, afim de obter a massa úmida (m_u). Então, os compósitos foram submetidos ao ensaio mecânico de flexão em três pontos, e em seguida, alocados em estufa com circulação de ar e temperatura igual a 105°C por um período de 24 horas, sendo a massa seca (m_s) mensurada seguidamente.

Figura 4.3 – Representação esquemática do sistema para obtenção da massa imersa.



Fonte: Da Autora (2019).

Através das massas mensuradas e das equações 4.2, 4.3 e 4.4, obteve a densidade aparente, em g.cm^{-3} , e a absorção de água e porosidade aparente, ambas em porcentagem.

$$\text{Densidade aparente (g. cm}^{-3}\text{)} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot \rho \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.4})$$

sendo,

m_u = massa úmida,

m_i = massa imersa,

m_s = massa seca,

ρ = densidade da água.

2.3.2. Propriedades mecânicas e microestruturais

O ensaio mecânico foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Rilem (1984). Utilizou-se a máquina de testes universal da marca Arotec (Figura 4.4) pertencente ao laboratório de Engenharia de Biomateriais, na UFLA, equipada com célula de carga de 20 kN, com configuração em três cutelos de aproximadamente 150 mm (vão) e velocidade de ensaio de 2 mm/min, para realizar o ensaio de flexão em três pontos e determinou os módulos de ruptura (MOR) e elasticidade (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e tenacidade dos corpos de prova seguindo as equações 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, respectivamente.

$$\text{MOR (MPa)} = \frac{3 \cdot C_{\text{máx}} \cdot \text{vão}}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$\text{MOE (MPa)} = \frac{\text{vão}^3 \cdot (C_2 - C_1)}{4 \cdot (D_2 - D_1) \cdot b \cdot d^3} \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$\text{LOP (MPa)} = \frac{3 \cdot C_{\text{LOP}} \cdot \text{vão}}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (\text{Equação 4.7})$$

$$\text{Tenacidade} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right) = \frac{E_{\text{abs}}}{a} \quad (\text{Equação 4.8})$$

em que,

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

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

C_1 = Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a C_2 , em Newton;

C_2 = Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a C_1 , em Newton;

D_1 = Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a D_2 , em milímetros;

D_2 = Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a D_1 , em milímetros;

b = largura do corpo-de-prova em milímetros;

d = espessura do corpo-de-prova em milímetros;

C_1 = Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a C_2 , em Newton;

C_2 = Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a C_1 , em Newton;

D_1 = Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a D_2 , em milímetros;

D_2 = Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a D_1 , em milímetros;

E_{abs} = 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.

Figura 4.4 – Representação gráfica da máquina de teste universal utilizada no ensaio mecânico.



Fonte: Da Autora (2019).

O módulo de ruptura (MOR) representa o valor máximo da tensão de tração (ou tensão de compressão, dependendo do material) do corpo de prova no ensaio de flexão, onde os materiais que são submetidos a uma força, apresentam resistência à flexão até sua ruptura. O limite de proporcionalidade (LOP) é determinado em função da tensão aplicada e das dimensões do corpo de prova, dentro do regime elástico. A tenacidade é a capacidade do material em absorver energia (nas regiões elástica e plástica) até sua ruptura, os materiais cimentícios possuem baixa tenacidade (CALLISTER JR., RETHWISCH, 2016; GARCIA et. al., 2015).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada por intermédio do microscópio eletrônico da marca Zeiss, modelo LEO EVO 40 XVP com um filamento de tungstênio operando a 20 kV.

A região superficial onde ocorreu a ruptura nos corpos de prova no ensaio de flexão em três pontos foi analisada, sendo necessário banho de ouro nos espécimes, uma vez que as mesmas são más condutoras elétricas.

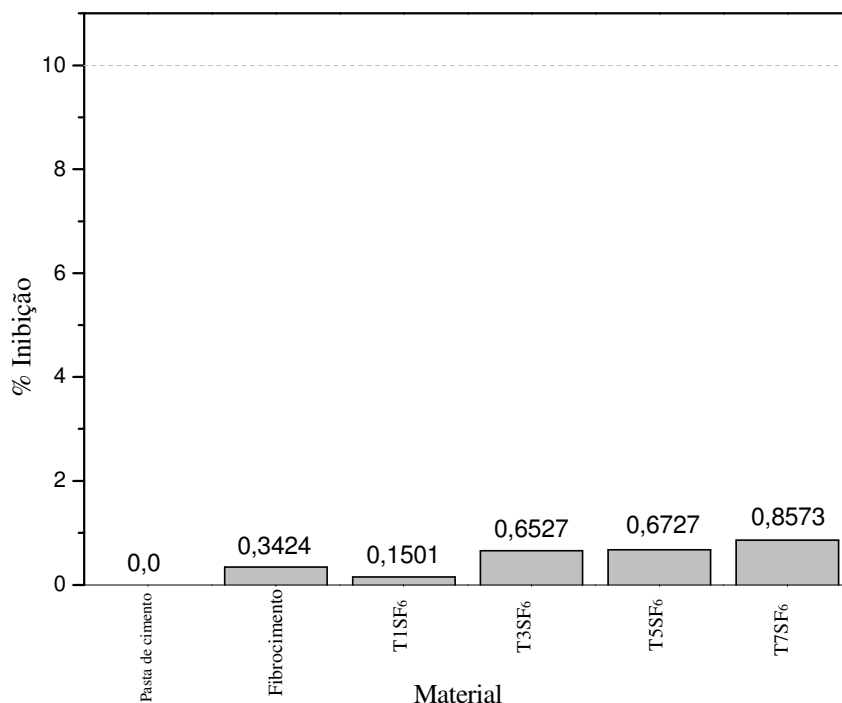
2.4. Análise Estatística

A organização dos dados foi realizada por intermédio do software Libre Office Calc. e, posteriormente, analisados estatisticamente pelo software SISVAR, desenvolvido no Departamento de Ciências Exatas na UFLA. Admitiu-se o teste de regressão, a 5% de significância, para análise dos fibrocimentos após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Os dados obtidos permitiram avaliar se esses diferem ($F_c < 0,05$) ou não ($F_c > 0,05$) estatisticamente entre si e se as linhas de tendência dos gráficos gerados nesse trabalho são de primeiro (linear), segundo (quadrático) ou terceiro (cúbico) grau.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise de compatibilidade da celulose-cimento mostraram que a polpa de celulose branqueada é um material adequado para ser utilizado em compósitos de matriz cimentícia, uma vez que a inibição na cura do cimento foi muito baixa, como mostrado na Figura 4.5, mesmo após a modificação superficial realizada na polpa.

Figura 4.5 – Índice de inibição da cura do cimento.



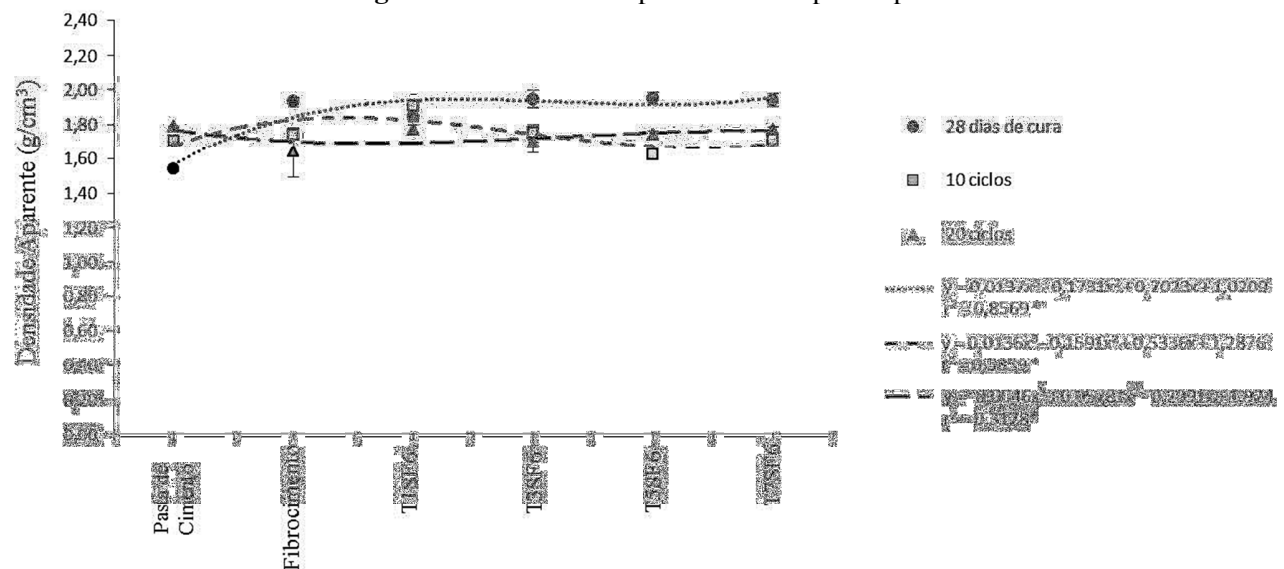
Fonte: Da Autora (2019).

De acordo com a literatura, valores obtidos abaixo de 10 % classificam o material como de baixa inibição podendo ser utilizado sem nenhum tratamento prévio, pois sua interação com a matriz cimentícia não afeta a cura do cimento (LATORRACA et. al., 1999; MORI et. al., 2007; OKINO et. al., 2003).

3.1. Propriedades Físicas

Como observado na Figura 4.6, a densidade aparente para os fibrocimentos foram maiores do que o material produzido sem inserção de fibra (Pasta de Cimento) como já era esperado. Esse aumento na densidade, quando comparado com a Pasta de cimento, se deve a boa interação fibra-matriz nesses compósitos (MENDES et. al., 2015). Após ciclos de envelhecimento acelerado a densidade diminui em todos os tratamentos, exceto o tratamento T1SF₆.

Figura 4.6 - Densidade aparente dos corpos de prova.



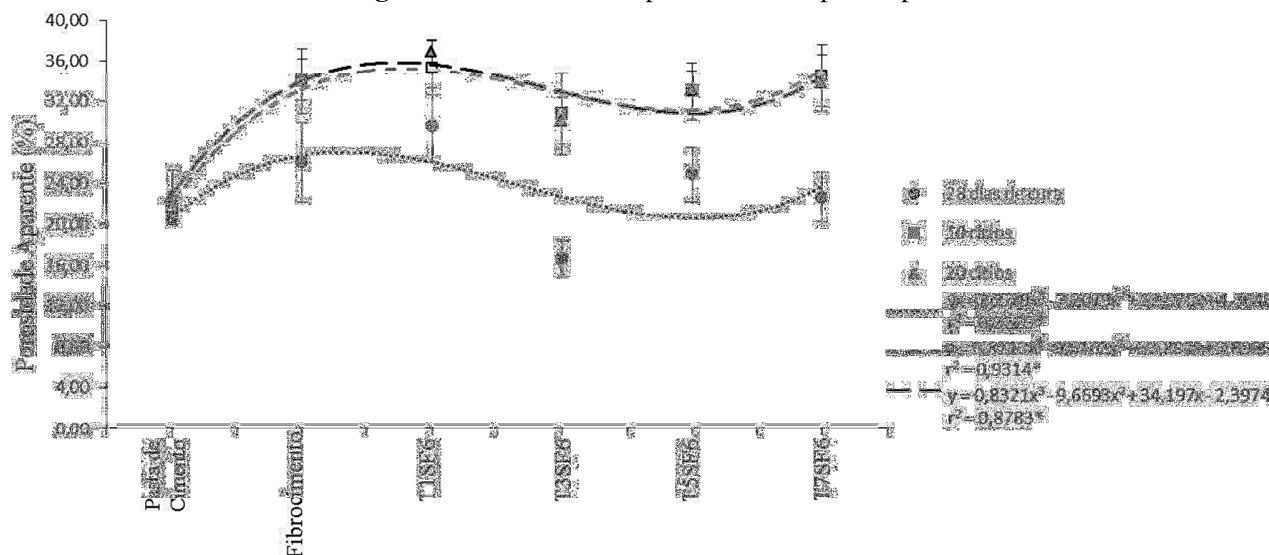
Fonte: Da Autora (2019).

Os tratamentos T5SF₆ e T7SF₆ apresentaram menor diminuição da densidade após 10 ciclos de envelhecimento acelerado, sendo o aumento dessa propriedade após 20 ciclos, provocado possivelmente pela água que foi absorvida preenchendo os espaços vazios que foram criados nesses materiais. Já o tratamento T1SF₆ obteve a menor densidade aparente após 28 dias de cura ($1,8463 \pm 0,0304 \text{ g.cm}^{-3}$), aumentando essa em 3,27% após 10 ciclos e diminuindo 4,11% após 20 ciclos, mesmo assim, foi o tratamento que apresentou menor variação da densidade aparente.

A diminuição da densidade aparente após ciclos de envelhecimento acelerado pode ter sido causada pela degradação da fibra na matriz cimentícia (SILVA et. al., 2012; TONOLI. et. al., 2007) ou pela perda da água presente nos poros do compósito após ciclos de secagem. A degradação da fibra pode acarretar no aumento da porosidade dos compósitos, o que foi observado após os ciclos de envelhecimento acelerado, como ilustrado na Figura 4.7. O aumento da porosidade aparente nos fibrocimentos produzidos com polpa de celulose sem modificação superficial foi superior aos fibrocimentos produzidos com polpa

de celulose tratada, exceto para o tratamento T1SF₆. Materiais com grande porosidade fraturam com mais facilidade do que aqueles que apresentam pouca porosidade.

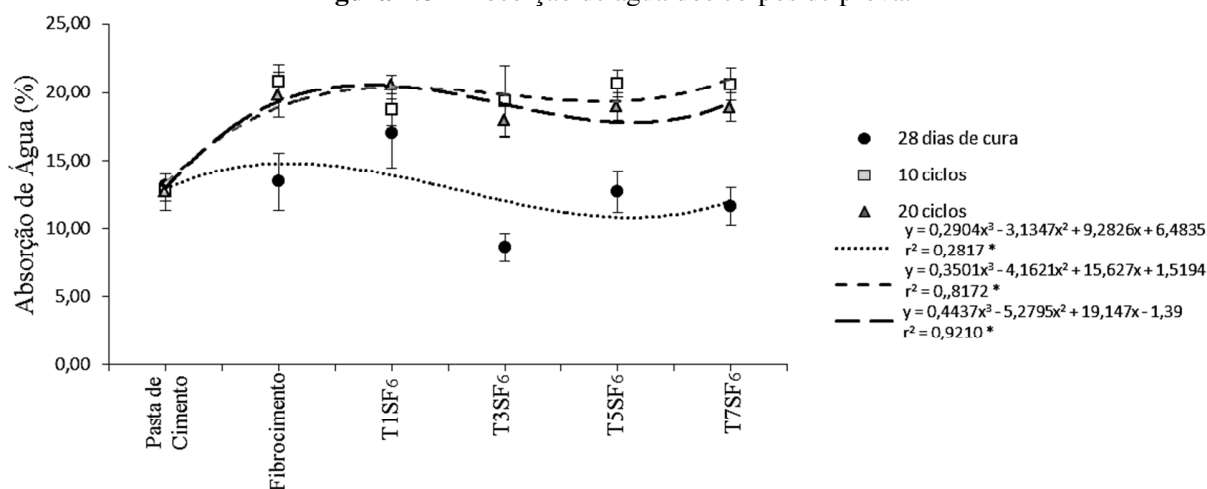
Figura 4.7 - Porosidade aparente dos corpos de prova.



Fonte: Da Autora (2019).

Houve aumento de 13,87% na porosidade aparente dos compósitos produzidos com polpa tratada em T1SF₆ em relação aos fibrocimentos com polpa celulósica sem modificação superficial. Esse aumento continuou após 10 ciclos de envelhecimento acelerado (3,85%) e após 20 ciclos de envelhecimento (7,89%). Enquanto que os compósitos produzidos com T3SF₆ diminuíram 36,04%, 9,47% e 11,85% após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos, respectivamente. Os fibrocimentos produzidos com polpa celulósica tratada em T5SF₆ apresentaram diminuição de 4,64% após 28 dias de cura e de 2,82% e 3,18% após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado, respectivamente. Para os compósitos produzidos com polpa tratada em T7SF₆, após 28 dias de cura houve diminuição de 13,08% na porosidade, tendo um aumento de 1,55% após 10 ciclos e diminuição de 1,01% após 20 ciclos.

A possível degradação da fibra da polpa celulósica e aumento dos espaços vazios na matriz (poros) pode provocar aumento na absorção de água, o que foi constatado após o envelhecimento acelerado. Após 28 dias de cura, os tratamentos T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆ apresentaram diminuição de 36,0%, 5,6% e 13,6%, respectivamente, na absorção de água quando comparados com os compósitos produzidos com a polpa não modificada, porém, o tratamento T1SF₆ obteve aumento de 26,3%. Contudo, após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado os fibrocimentos com as polpas modificadas apresentaram absorção inferior ao fibrocimento produzido com polpa não modificada, como ilustrado na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Absorção de água dos corpos de prova.

Fonte: Da Autora (2019).

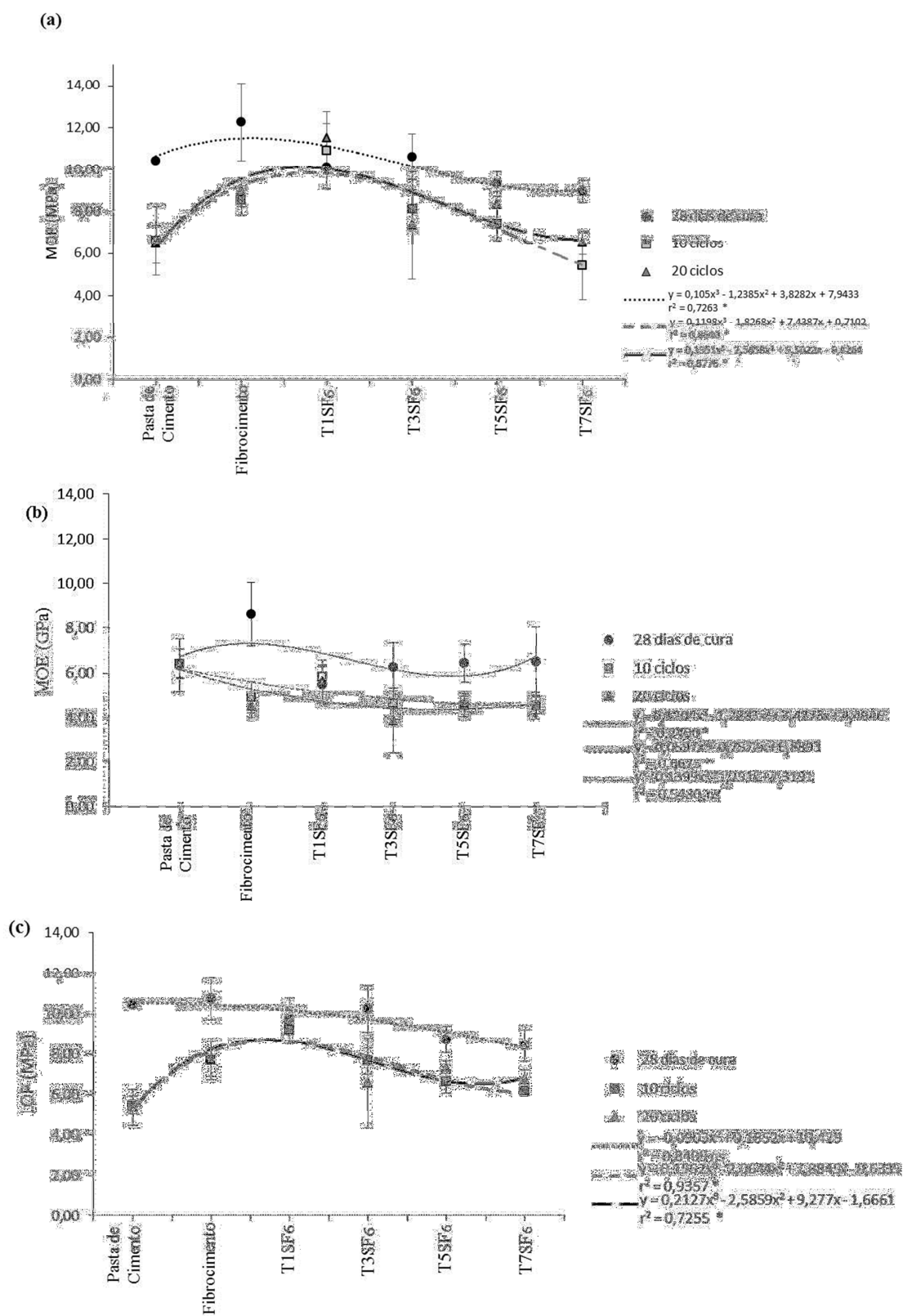
De acordo com a norma NBR 7581-2 (ABNT, 2014), a absorção de água máxima para telhas onduladas de fibrocimento deve ser de 37%. Todos os compósitos produzidos nesse trabalho após 28 dias de cura, 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado apresentaram valores inferiores ao máximo estabelecido nessa norma.

O tratamento T1SF₆ foi o que apresentou menor variação nos resultados quando comparado os valores obtidos após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado, além disso, foi o que obteve menor inibição na cura do cimento ($I < 0,2\%$). Apesar da alta variação nos resultados, o T3SF₆ obteve a menor porosidade aparente e foi o que menos absorveu água. Sendo assim, pode-se afirmar que a modificação superficial na polpa de celulose branqueada realizada por plasma utilizando SF₆ provocou melhora nas propriedades físicas dos fibrocimentos produzidos com essa polpa, obtendo menor porosidade (T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆) e menor absorção de água (T1SF₆, T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆) quando comparado com os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose sem modificação superficial. Além do mais, a densidade aparente teve sua diminuição, após ciclos de envelhecimento, maior em compósitos produzidos com polpa não modificada.

3.2. Propriedades mecânicas e microestruturais

Os resultados obtidos (Figura 4.9) mostram que, após 28 dias de cura todos os compósitos apresentaram alta resistência mecânica inicial, como proposto pela literatura para materiais produzidos com cimento Portland CPV-ARI (ABCP, 2002; ARRUDA FILHO et. al., 2012; KUMAR et. al., 2016), sendo que o módulo de ruptura (MOR), o limite de proporcionalidade (LOP) e o módulo de elasticidade (MOE) foi maior nos fibrocimentos com polpa de celulose sem tratamento superficial chegando a $12,27 \pm 1,8370$ MPa, $10,73 \pm 1,0101$ MPa e $8,63 \pm 1,4257$ GPa, respectivamente.

Figura 4.9 – Resultados obtidos no ensaio de flexão em três pontos: (a) MOR, (b) MOE e (c) LOP



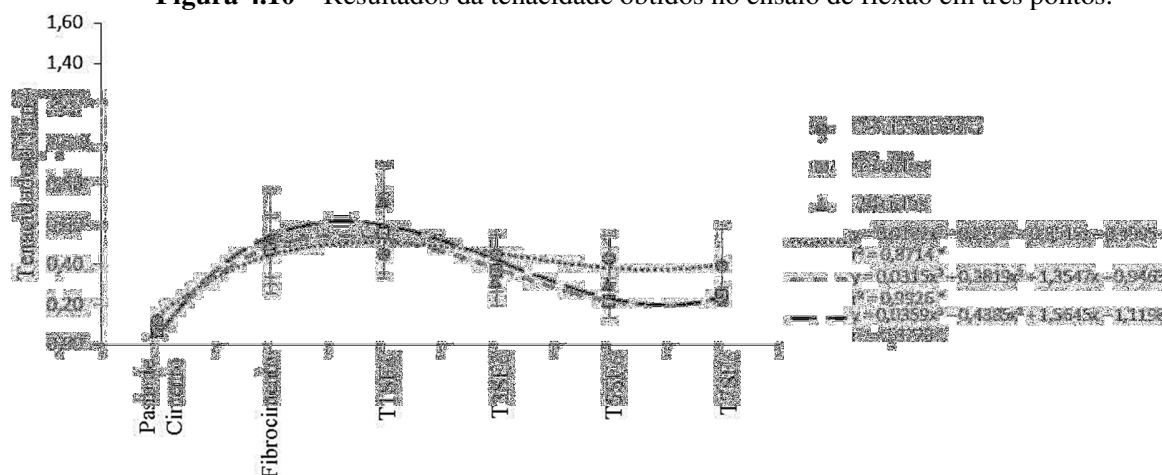
Fonte: Da Autora (2019).

Entretanto, após a exposição à luz e umidade (envelhecimento acelerado) os compósitos sem reforço (fibra celulósica) apresentaram menor módulo de ruptura, como já esperado, uma vez que materiais cimentícios quebram facilmente quando submetidos a tensões (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; GARCIA et. al., 2015). O tratamento T1SF₆ foi quem obteve melhor resultado para MOR (Figura 4.9a) e o único que não variou, estatisticamente, os valores de MOE (Figura 4.9b) e LOP (Figura 4.9c) após 10 ciclos de envelhecimento acelerado, variando apenas o MOE após 20 ciclos de envelhecimento acelerado onde obteve aumento de 15,63% quando comparado com os demais tratamentos. Os tratamentos T3SF₆, T5SF₆ e T7SF₆ não apresentaram diferenças significativas entre eles para o MOE, e quando comparados com os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose sem modificação superficial apresentaram, em média, redução de 29,58% após 28 dias cura e 7,32% após 10 ciclos de envelhecimento.

O aumento do MOR é causado pela maior aderência entre fibra e matriz após envelhecimento (TONOLI et. al., 2013), pois o MOR está relacionado com a interação e distribuição de tensões entre a fibra e a matriz (TEIXEIRA et. al., 2014). Isso explica o aumento no valor de MOR para T1SF₆ após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Como sugerido por Alexandre (2018), a re-precipitação dos produtos de hidratação do cimento nos espaços vazios pode ter ocorrido e com isso, aumentado interação das fibras com a matriz.

Ainda assim, todos os fibrocimentos, com exceção do T7SF₆, apresentaram MOR superior a 7 MPa classificando esses materiais na categoria 3 da norma NBR 15498 (ABNT, 2016); o T7SF₆ foi classificado na categoria 2, pois apresentou MOR inferior a 7 MPa e superior a 4 MPa após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado. De acordo com essa norma, as placas planas cimentícias sem amianto são classificadas na categoria 2 quando obtiver MOR igual à 4 MPa, categoria 3 quando o MOR for equivalente a 7 MPa e categoria 4 quando o valor do MOR for igual à 13 MPa para a classe A, indicadas para ambientes externos, dado que podem ser expostas à ação direta de sol, chuva, calor e umidade (ABNT, 2016).

Os valores obtidos para tenacidade estão dispostos na Figura 4.10, para os fibrocimentos após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

Figura 4.10 – Resultados da tenacidade obtidos no ensaio de flexão em três pontos.

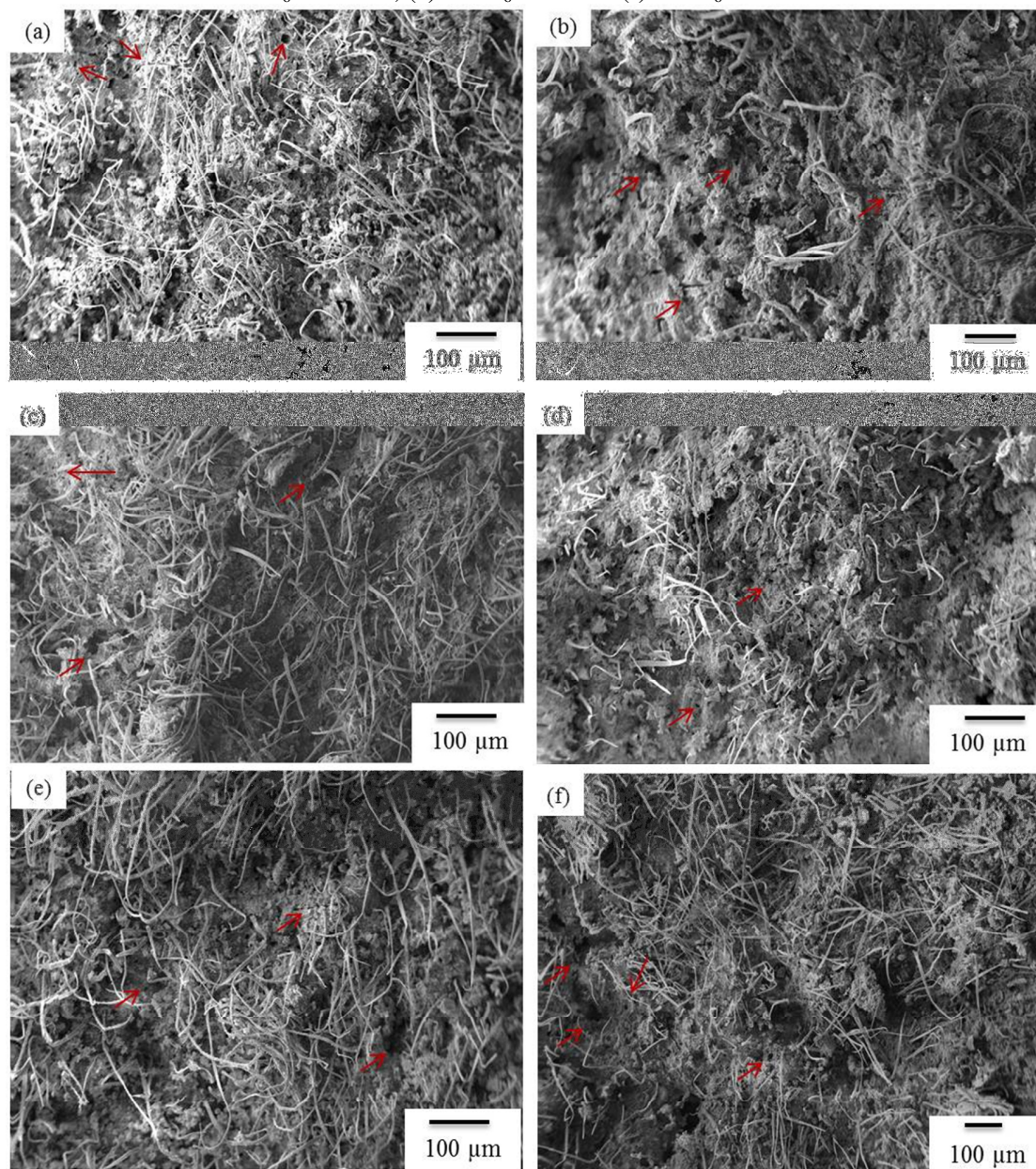
Fonte: Da Autora (2019).

Como esperado, os materiais produzidos sem inserção de fibras apresentaram baixa tenacidade, quando comparado com os demais compósitos, pois a capacidade desses materiais de absorver energia nas regiões elástica e plástica até sua ruptura é baixa (CALLISTER JR., RETHWISCH, 2016). Após 28 dias de cura, os fibrocimentos com polpa celulósica branqueada sem modificação obtiveram o maior valor para tenacidade ($0,5161 \text{ kJ.m}^{-2}$), mas após 20 ciclos de envelhecimento acelerado, o tratamento T1SF₆ obteve um acréscimo de 44,09% em relação ao compósito com polpa sem modificação superficial. Todos os tratamentos foram eficientes para aumentar a tenacidade quando comparados com o material sem fibra, tanto após 28 dias de cura, quanto após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

Os resultados obtidos (especialmente no MOR e na tenacidade) comprovam que o tratamento superficial na polpa de celulose em T1SF₆ foi capaz de diminuir o efeito de mineralização da fibra dentro do compósito de matriz cimentícia, uma vez que, após ciclos de envelhecimento acelerado não houve diminuição dessas propriedades, pelo contrário, aumentaram a absorção de energia e resistência à ruptura alcançando o objetivo desse trabalho.

Pelas micrografias obtidas (Figura 4.11), tanto após 28 dias de cura quanto após 20 ciclos de envelhecimento acelerado, dos fibrocimentos produzidos com polpa de celulose não modificada superficialmente e com polpa de celulose modificada de acordo com as condições T1SF₆ e T7SF₆, nota-se que houve menor formação de poros, principalmente pelo arrancamento de fibras, no T1SF₆ e maior quantidade de poros em T7SF₆. Além do mais, há formação de compostos que, possivelmente, são produtos da etringita tardia nos fibrocimentos com T7SF₆ e com polpa não modificada superficialmente. A etringita tardia pode causar a expansão e desagregação da pasta endurecida (NEVILLE, 2015) o que justifica o aumento na porosidade e absorção de umidade desses materiais após envelhecimento acelerado.

Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV dos fibrocimentos após 28 dias de cura e 20 ciclos de envelhecimento acelerado: (a) Fibrocimento 28 dias, (b) Fibrocimento 20 ciclos, (c) T1SF₆ 28 dias, (d) T1SF₆ 20 ciclos, (e) T7SF₆ 28 dias e (f) T7SF₆ 20 ciclos.



Fonte: Da Autora (2019).

4. CONCLUSÃO

Apesar dos tratamentos propostos para modificação superficial da polpa de celulose terem apresentado melhora nas propriedades físicas, apenas o tratamento T1SF₆ obteve resultados satisfatórios em todas as propriedades mecânicas, quando comparado com a polpa de celulose sem modificação superficial, principalmente após ciclos de envelhecimento acelerado, onde as propriedades foram mantidas (MOR, LOP) ou aumentadas (MOE, Tenacidade).

Como estabelecido no Artigo 1 desse trabalho, o tratamento por plasma da polpa de celulose branqueada com 0,1 Torr de SF₆ foi quem apresentou menor absorção de água. Além disso, esse tratamento proporcionou menor inibição da cura do cimento, quando comparado com os demais tratamentos. Pelo fato de a fluoração ter ocorrido em menor concentração nesse tratamento (T1SF₆) o melhor desempenho mecânico dos fibrocimentos produzidos com essa polpa pode ser explicado. Coerentemente, o tratamento T7SF₆ que apresentou maior concentração de flúor na cadeia polimérica (Artigo 1) foi o que obteve menor desempenho mecânico quando comparado com os demais tratamentos que apresentam fibra em sua composição.

Sendo assim, a presença do flúor pode atrapalhar o desempenho mecânico dos fibrocimentos, se em grande quantidade. Mas, ao mesmo tempo, a dosagem pequena desse elemento na cadeia polimérica pode garantir que as propriedades físicas e mecânicas dos fibrocimentos após 28 dias de cura e ciclos de envelhecimento sejam mantidas, de maneira geral, a resistência à tração da celulose foi conservada na polpa submetida ao tratamento por plasma com 0,10 Torr de SF₆.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos do Laboratório de Compósitos do complexo de laboratórios da Engenharia de Biomateriais na Universidade Federal de Lavras (Lavras – MG) pela produção dos fibrocimentos e caracterização das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra-estrutural (LME) no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras pelas micrografias dos fibrocimentos.

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG (projeto CAG – APQ – 01644-15) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7581-2**: Telha ondulada de fibrocimentos – Parte 2: Ensaio. 17p., 2014.
- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. Guia básico de utilização do cimento Portland. **ABCP**, 7ª edição, 2002.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15498**: Placa de fibrocimento sem amianto – Requisitos e métodos de ensaio. 24p., 2016.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. 12p., 2018.
- ALEXANDRE, S. A. **Modificação superficial de polpa de celulose para melhoria de durabilidade de fibrocimentos**. 134p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2018.
- ALREKABI, S. et al. Mechanical performance of novel cement-based composites prepared with nano-fibres, and hybrid nano- and micro-fibres. **Composite Structures**, v. 178, p. 145–156, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C948-81**: test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, 2p., 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G154-16**: Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. 11p., 2016.
- ARRUDA FILHO, N. T. de; 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**, v. 16, n. 8, p. 894-902, 2012.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. **LTC**, 9ª edição, 2016.
- CHRISTOFORO, A. L. et. al. Módulo de elasticidade em vigas de madeira de dimensões estruturais pelo método dos mínimos quadrados. **Revista Árvore**, v.37, n.5, p.981-988, 2013.
- CUROSU, I. et al. Tensile behavior of high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC) made with high-performance polyethylene, aramid and PBO fibers. **Cement and Concrete Research**, v. 98, n. April, p. 71–81, 2017.
- GARCIA, A; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos. Ensaio dos materiais. **LTC**, 2ª edição, 365p. 2015.
- HOFSTRAND, A. D.; MOSLEMI, A. A.; GARCIA, J. F. Curing characteristics of particles from nine northern Rocky Mountain species mixed with portland cement. **Forest Products Journal**, v. 34, n. 2, p. 57-61, 1984.

- KUMAR, A.; GUPTA, D. Behavior of cement-stabilized fiber-reinforced pond ash, rice husk ash-soil mixtures. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 44, p. 466-474, 2016.
- LATORRACA, J. V. de F.; IWAKIRI, S.; LELIS, R. C. C. Efeito inibidor de cinco espécies florestais sobre a cura do compósito cimento-madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 6, n. 1, p. 75-82, 1999.
- MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos**. 158p. Tese (Doutor em Ciências e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 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.
- MORI, F. A.; LOPES, Y. L. V.; MENDES, L. M.; LATORRACA, J. V. de F. Estudo da compatibilidade entre a madeira e as cascas de *Eucalyptus grandis* e cimento Portland. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 3, p. 257-264, 2007.
- NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. **Bookman**, 5ª edição, 912p., 2015.
- OKINO, E. Y. A.; SOUZA, M. R. de; SANTANA, M. A. E. et al. Cement-bonded wood particleboard with a mixture of eucalypt and rubberwood. **Cement & Concrete Composites**, p.1-6, Jan., 2003.
- RILEM **Technical Committee 49 TFR**. Testing methods for fibre reinforced cement-based composites, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.
- SILVA, D. W. **Propriedades físico-mecânicas de fibrocimento reforçado com fibras de eucalipto tratadas termicamente**. 66p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Biomateriais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, 2015.
- SILVA, E. J. et. al. 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, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
- TEIXEIRA, R. S. et al. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibers. **Key Engineering Materials**, Zurichv, 517, p. 450 - 457, 2012.
- 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.
- TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 150p. Tese (Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

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

TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M. A.; BILBA, K.; SAVASTANO Jr., H. Performance and Durability of Cement Based Composites Reinforced with Refined Sisal Pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v.22, 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, 2013.

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

ARTIGO 4: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FÍSICO-MECÂNICO DE FIBROCIMENTOS EXTRUDADOS UTILIZANDO POLPAS DE CELULOSE BRANQUEADAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE PELO PECVD COM HEXAMETILDISSILOXANO (HMDSO)

LAÍS SALVIANO DE OLIVEIRA SCHIAVI¹

Artigo formato de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2018), conforme orienta o Manual de Normalização da UFLA.

¹ Licenciatura e Bacharelado em Química. E-mail: laissalviano@yahoo.com.br.

RESUMO

Os fibrocimentos são compósitos de matriz cimentícia e fibras criados para que as propriedades mecânicas do cimento sejam melhoradas pela contribuição que a fibra proporciona a esse material. A utilização de fibras naturais, como a celulose, proporciona melhoria nas propriedades mecânicas, mas se degradam precocemente na matriz cimentícia pois, nesse meio, mineralizam e perdem sua contribuição de reforço. Sendo assim, objetivou-se nesse trabalho avaliar o desempenho físico-mecânico de fibrocimentos extrudados com polpa de celulose branqueada de eucalipto que foram modificadas superficialmente por plasma utilizando hexametildissiloxano (HMDSO) em diferentes proporções. A polpa de celulose modificada superficialmente apresentou menor índice de inibição da cura do cimento ($I < 0,30\%$). O desempenho físico-mecânico dos fibrocimentos foi melhorado, principalmente para os tratamentos propostos em ORG-T30 e ORG-T02, onde observou compósitos com menor porosidade e absorção de água e com aumento no MOR, MOE, LOP e tenacidade após 20 ciclos de envelhecimento acelerado quando comparados com os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose sem modificação superficial.

Palavras-Chave: materiais cimentícios, resistência mecânica, compostos de organosilício.

ABSTRACT

Fiber cement is a composite of cementitious matrix and fiber created so that the mechanical properties of the physical conditioning process are evaluated by the contribution of a fiber system. The use of natural fibers, such as cellulose, favors the improvement of mechanical properties, but they break down early in the cement matrix because in this medium they mineralize and lose their reinforcing contribution. Thus, the objective was to perform the physical-mechanical exercise of fiber cement extruded with bleached eucalyptus pulp that were superficially modified by plasma using hexamethyldisiloxane (HMDSO) in different proportions. Modified cellulose tends to be lower than the cement cure inhibition index ($I < 0.30\%$). The fiber-cement depressive properties has been improved, especially for the treatments proposed in ORG-T30 and ORG-T02, where he observed composites with lower porosity and water absorption and with increase in MOR, MOE, LOP and tenacity after 20 cycles of accelerated growth when compared with Fiber cement. cellulose without surface alteration.

Keywords: cementitious materials, mechanical strength, organosilicon compounds.

1. INTRODUÇÃO

Materiais cimentícios apresentam alta dureza, porém, pouca tenacidade acarretando na baixa resistência à fratura quando submetidos a tensões de flexão apresentando-se quebradiços e condicionando a diminuição de sua durabilidade (ALREKABI et. al., 2017). A inserção de fibras nesses materiais faz com que se tornem mais tenaz produzindo compósitos de matriz cimentícia mais resistentes à flexão (CALLISTER JR., RETHWISCH, 2016).

Fibras sintéticas promovem melhoria nas propriedades mecânicas dos fibrocimentos, porém propiciam um elevado custo ao produto final, uma desvantagem para o seu uso em escala industrial (WON et. al., 2012; YOO et. al., 2017; ALREKABI et. al., 2017). As fibras naturais (vegetais) tornam-se mais viáveis, uma vez que essas além de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos são de fonte renovável e o seu uso para esse fim cria uma alternativa para os resíduos lignocelulósicos agroindustriais produzidos em grande escala no Brasil (SILVA et. al., 2009).

Porém, em compósitos de matriz cimentícia as fibras vegetais, como a celulose, podem mineralizar devido ao meio alcalino em que se encontra afetando a resistência dessa fibra. Esse efeito de mineralização é ainda maior se as fibras forem branqueadas quando comparadas com as fibras não branqueadas, o que faz dos compósitos com fibra não branqueada apresentarem melhor desempenho mecânico (SILVA et. al., 2009; TONOLI, 2009).

A modificação superficial da polpa de celulose pode proporcionar melhoria na durabilidade desses materiais em compósitos de matriz cimentícia, sendo que o tratamento por plasma tem apresentado resultados eficientes na modificação química e morfológica desse polímero, além de ser um processo limpo (sem geração significativa de resíduos) (CAMARGO et. al., 2017). Os filmes de compostos de organossilicone são depositados em camadas sobre o polímero (VENDEMIATTI et. al., 2015) sendo capaz, dentre outras coisas, de criar uma barreira em sua superfície. A deposição de filmes de organossilicone sobre a superfície da celulose pode barrar a entrada de compostos de hidratação do cimento para o seu interior, evitando, conseqüentemente, a mineralização dessas fibras quando inseridas nos materiais cimentícios.

Portanto, realizou nesse trabalho a produção de fibrocimentos extrudados utilizando polpa de celulose Kraft branqueada modificada superficialmente com HMDSO por meio da deposição química na fase vapor assistido por plasma (PECVD), e avaliou o desempenho físico-mecânico desses compósitos após 28 dias de cura e após ciclos de envelhecimento acelerado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Produção dos fibrocimentos

Utilizou-se polpas de celulose modificadas superficialmente com hexametildissiloxano (HMDSO) como especificado no Artigo 2 desse trabalho além de polpas sem modificação para produção dos fibrocimentos e materiais cimentícios sem inserção de polpa celulósica (pasta de cimento) também foram utilizados para comparação no desempenho físico-mecânico. No total foram seis tratamentos para produção do fibrocimento: a pasta de cimento (sem fibras), o fibrocimento (com inserção de polpa de celulose sem modificação superficial) e as polpas de celulose modificadas superficialmente, ORG-T70, ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02. Para matriz cimentícia utilizou-se cimento Portland de alta resistência inicial (CP V – ARI), seguindo a norma brasileira NBR 16697 (ABNT, 2018), calcário agrícola moído e os aditivos para melhorar a reologia da mistura, hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poliéter carboxílico (ADVA).

Em um total de seis quilogramas de massa, adotou a composição utilizada em trabalhos anteriores (MENDES, 2014; TEIXEIRA et. al., 2012; TONOLI et. al., 2010) composta por 60% de cimento Portland CPV-ARI, 33% de calcário agrícola, 5% de polpa celulósica modificada superficialmente com HMDSO, 1% de HPMC e 1% de ADVA. A relação água/cimento foi, em média, $0,4530 \pm 0,0885$. Para a pasta de cimento foram utilizados 65% de cimento Portland CPV-ARI e as mesmas quantidades dos demais reagentes.

Com uma extrusora helicoidal monorroscas, Vérdes modelo 051, com velocidade de rosca de aproximadamente 25 rpm, produziu-se 25 corpos de prova para cada tratamento, sendo padronizados em 20,0 cm de comprimento, 3,0 cm de largura e 1,5 cm de espessura. A mistura utilizada foi homogeneizada em batedeira planetária com rotação de 285 rpm em um período entre 3 e 5 minutos antes da extrusão.

Após a formação da geometria desejada na extrusora, os corpos de prova foram acondicionados em placas metálicas e colocadas em sacos plásticos nos quais foram adicionados 15 mL de água destilada e, posteriormente, lacrada. O processo de cura em ambiente com umidade controlada foi realizado por 28 dias. Após 27 dias corridos, os corpos de prova foram retirados dos sacos plásticos e imersos em água por um período de 24 horas. Logo após, sete corpos de prova de cada tratamento foram separados para ensaio físico e mecânico, sendo o restante dos corpos de prova colocados em estufa com circulação de ar e temperatura igual a 70°C por um período de 24 horas para “cessar” o processo de cura do fibrocimento, e então, reservou-os para análises posteriores (envelhecimento acelerado).

2.2. Envelhecimento Acelerado

O envelhecimento acelerado dos corpos de prova seguiu a norma ASTM G154 - 16 (2016), com algumas modificações, conforme descrito no Artigo 3. Os corpos de prova foram expostos à ciclos

rotativos de luz – umidade, como especificado na condição de número 7 dessa norma, sendo 8 horas de exposição à UVA (365 nm) e 4 horas de umidade. Sendo 1 ciclo equivalente a 8 horas de luz mais 4 horas de umidade, totalizando 12 horas. Após cada ciclo aplicou um intervalo de tempo de 10 minutos para iniciar o próximo ciclo.

O envelhecimento acelerado simula as intempéries que os compósitos podem ser expostos, como sol, chuva, orvalho e outros mais, e ajuda a entender o comportamento físico-mecânico dos fibrocimentos nessas situações, verificando degradação ou não dos materiais após a exposição. Realizou-se os ensaios mecânicos e físicos dos compósitos após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado, conforme descrito para os ensaios após 28 dias de cura.

2.3. Caracterização dos fibrocimentos

A compatibilidade da polpa de celulose com o cimento foi averiguada conforme metodologia proposta por Hofstrand et al. (1984) com pequenas modificações, como descrito no Artigo 3. Os índices de inibição foram calculados de acordo com a equação proposta por Hofstrand et al. (1984) (Equação 5.1), utilizada por Mori et. al. (2007), e a compatibilidade foi classificada conforme a metodologia proposta por Okino et al. (2003), descrita na Tabela 5.1.

$$I = 100 \left[\left(\frac{t_{CM} - t_C}{t_{CM}} \right) \cdot \left(\frac{T_C - T_{CM}}{T_C} \right) \cdot \left(\frac{S_C - S_{CM}}{S_{CM}} \right) \right] \quad (\text{Equação 5.1})$$

Tabela 5.1 – Classificação da compatibilidade celulose-cimento na cura do cimento

ÍNDICE DE INIBIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
$I < 10$	Baixa
$10 \leq I < 50$	Intermediária
$50 \leq I \leq 100$	Alta
$I > 100$	Muito alta

Fonte: Okino et al. (2003).

As propriedades mecânicas, físicas e microestruturais dos compósitos foram averiguadas após 28 dias de cura e após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

2.3.1 Propriedades Físicas

Para o ensaio físico, seguiu a norma ASTM C948-81 (2001). Após 24 horas de imersão em água, seguiu-se para análise dimensional dos corpos de prova, onde foi determinado o comprimento e três medidas de largura e espessura para cada corpo de prova utilizando-se um paquímetro pra medição dos mesmos.

Em seguida, a massa dos corpos de prova foi medida utilizando-se balança semianalítica pertencente ao laboratório de Compósitos da Engenharia de Biomateriais, na UFLA. Em um sistema formado por um recipiente com água, balança semianalítica e suporte para o corpo de prova, mensurou a massa imersa (m_i). Logo em seguida, retirou o excesso de água e pesou o mesmo corpo de prova, afim de obter a massa úmida (m_u). Então, os compósitos foram submetidos ao ensaio mecânico de flexão em três pontos, e em seguida, alocados em estufa com circulação de ar e temperatura igual a 105°C por um período de 24 horas, sendo a massa seca (m_s) mensurada seguidamente.

Através das massas obtidas e das equações 5.1, 5.2 e 5.3, obteve a densidade aparente, em g.cm^{-3} , a absorção de água e a porosidade aparente, ambas em porcentagem.

$$\text{Densidade aparente (g. cm}^{-3}\text{)} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot \rho \quad (\text{Equação 5.1})$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.3})$$

sendo,

m_u = massa úmida,

m_i = massa imersa,

m_s = massa seca,

ρ = densidade da água.

2.3.2 Propriedades mecânicas e microestruturais

O ensaio mecânico foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Rilem (1984). Utilizou-se a máquina de testes universal da marca Arotec pertencente ao laboratório de Engenharia de Biomateriais, na UFLA, equipada com célula de carga de 20 kN, com configuração em três cutelos de aproximadamente 150 mm (vão) e velocidade de ensaio de 2 mm/min, para realizar o ensaio de flexão em três pontos e determinou os módulos de ruptura (MOR) e elasticidade (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e tenacidade dos corpos de prova seguindo as equações 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7, respectivamente.

$$\text{MOR (MPa)} = \frac{3 \cdot C_{\text{máx}} \cdot \text{vão}}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (\text{Equação 5.4})$$

$$\text{MOE (MPa)} = \frac{\text{vão}^3 \cdot (C_2 - C_1)}{4 \cdot (D_2 - D_1) \cdot b \cdot d^3} \quad (\text{Equação 5.5})$$

$$\text{LOP (MPa)} = \frac{3 \cdot C_{\text{LOP}} \cdot \text{vão}}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (\text{Equação 5.6})$$

$$\text{Tenacidade} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right) = \frac{E_{abs}}{a} \quad (\text{Equação 5.7})$$

em que,

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

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

C_1 = Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a C_2 , em Newton;

C_2 = Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a C_1 , em Newton;

D_1 = Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a D_2 , em milímetros;

D_2 = Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a D_1 , em milímetros;

b = largura do corpo-de-prova em milímetros;

d = espessura do corpo-de-prova em milímetros;

C_1 = Carga obtida dentro do regime elástico e menor que a C_2 , em Newton;

C_2 = Carga obtida dentro do regime elástico e maior que a C_1 , em Newton;

D_1 = Deformação obtida dentro do regime elástico e menor que a D_2 , em milímetros;

D_2 = Deformação obtida dentro do regime elástico e maior que a D_1 , em milímetros;

E_{abs} = 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.

O módulo de ruptura (MOR) representa o valor máximo da tensão de tração (ou tensão de compressão, dependendo do material) do corpo de prova no ensaio de flexão, onde os materiais que são submetidos a uma força, apresentam resistência à flexão até sua ruptura. O limite de proporcionalidade (LOP) é determinado em função da tensão aplicada e das dimensões do corpo de prova, dentro do regime elástico. A tenacidade é a capacidade do material em absorver energia (nas regiões elástica e plástica) até sua ruptura, os materiais cimentícios possuem baixa tenacidade (CALLISTER JR., RETHWISCH, 2016; GARCIA et. al., 2015).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada por intermédio do microscópio eletrônico da marca Zeiss, modelo LEO EVO 40 XVP com um filamento de tungstênio operando a 20 kV. A região superficial onde ocorreu a ruptura nos corpos de prova no ensaio de flexão em três pontos foi analisada.

2.4 Análise Estatística

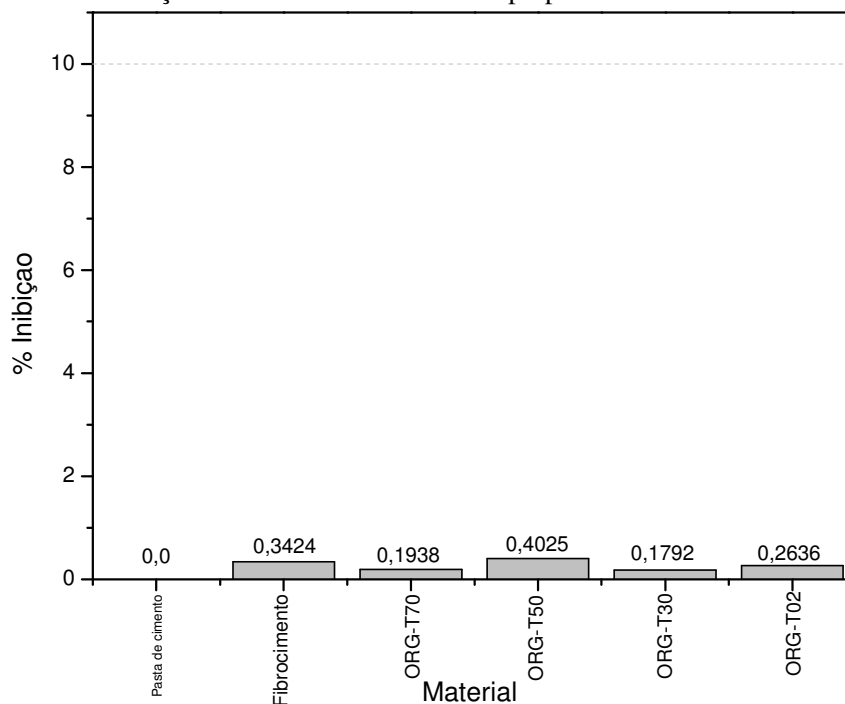
A organização dos dados foi realizada por meio do software Libre Office Calc. e, posteriormente, analisados estatisticamente pelo software SISVAR, desenvolvido no Departamento de Ciências Exatas na UFLA. Admitiu-se o teste de regressão, a 5% de significância, para análise dos fibrocimentos após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Os dados obtidos permitiram avaliar se esses

diferem ($F_c < 0,05$) ou não ($F_c > 0,05$) estatisticamente entre si e se as linhas de tendência dos gráficos gerados nesse trabalho são de primeiro (linear), segundo (quadrático) ou terceiro (cúbico) grau.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do índice de inibição da cura do cimento está disposto na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Índice de inibição da cura do cimento com a polpa de celulose modificada com HMDSO.



Fonte: Da Autora (2019).

Quando obtidos valores de índice de inibição abaixo de 10%, o material analisado pode ser utilizado sem nenhum tratamento prévio na produção do fibrocimento, pois os mesmos não provocarão inibição na cura do cimento (LATORRACA et. al., 1999; MORI et. al., 2007; OKINO et. al., 2003).

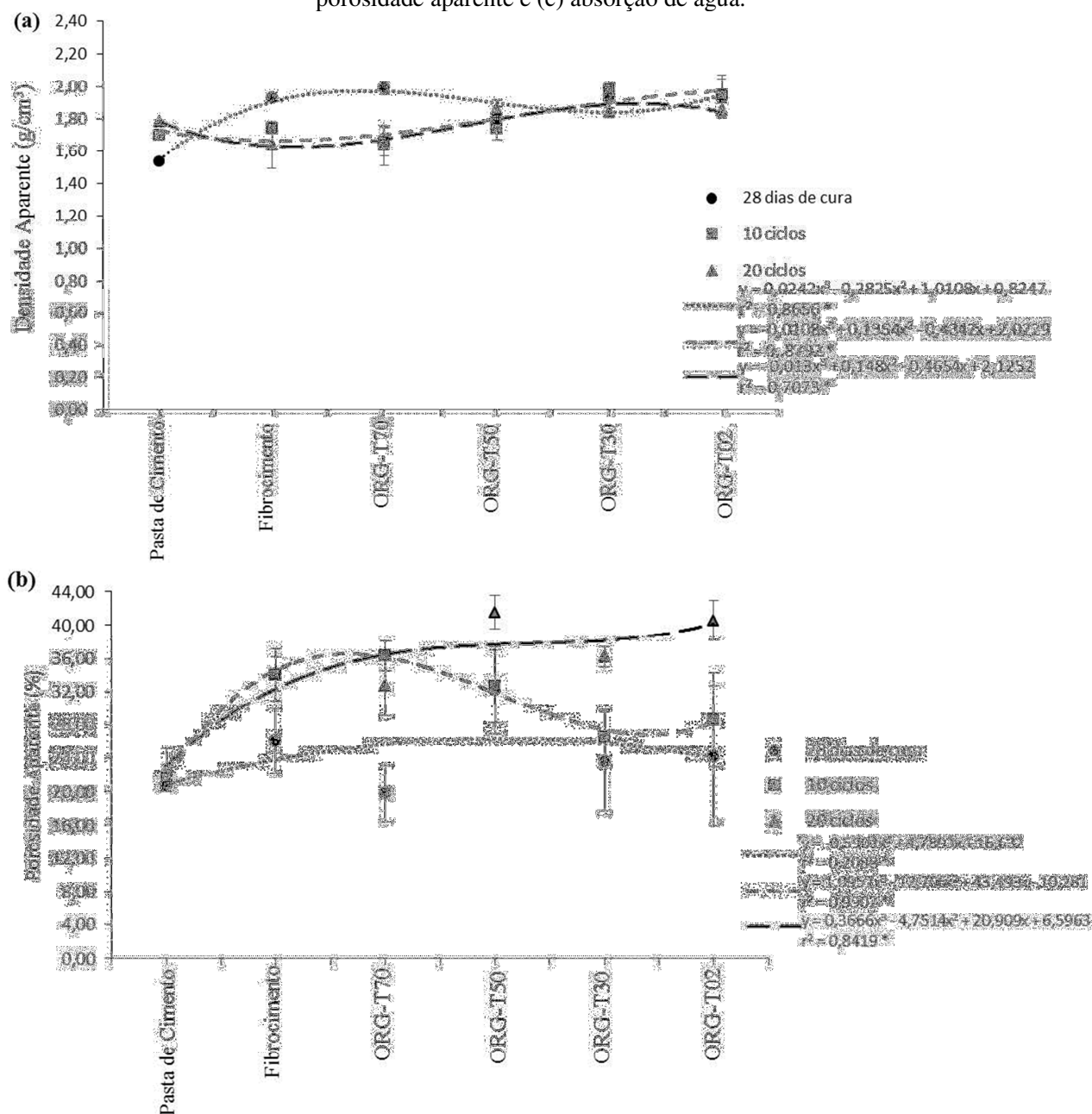
Sendo assim, as polpas de celulose modificadas superficialmente com HMDSO conforme descrito no Artigo 2, são classificadas de baixa inibição, e a utilização dessas polpas na produção dos fibrocimentos sem nenhum tratamento prévio não irá causar efeito negativo na cura do fibrocimento.

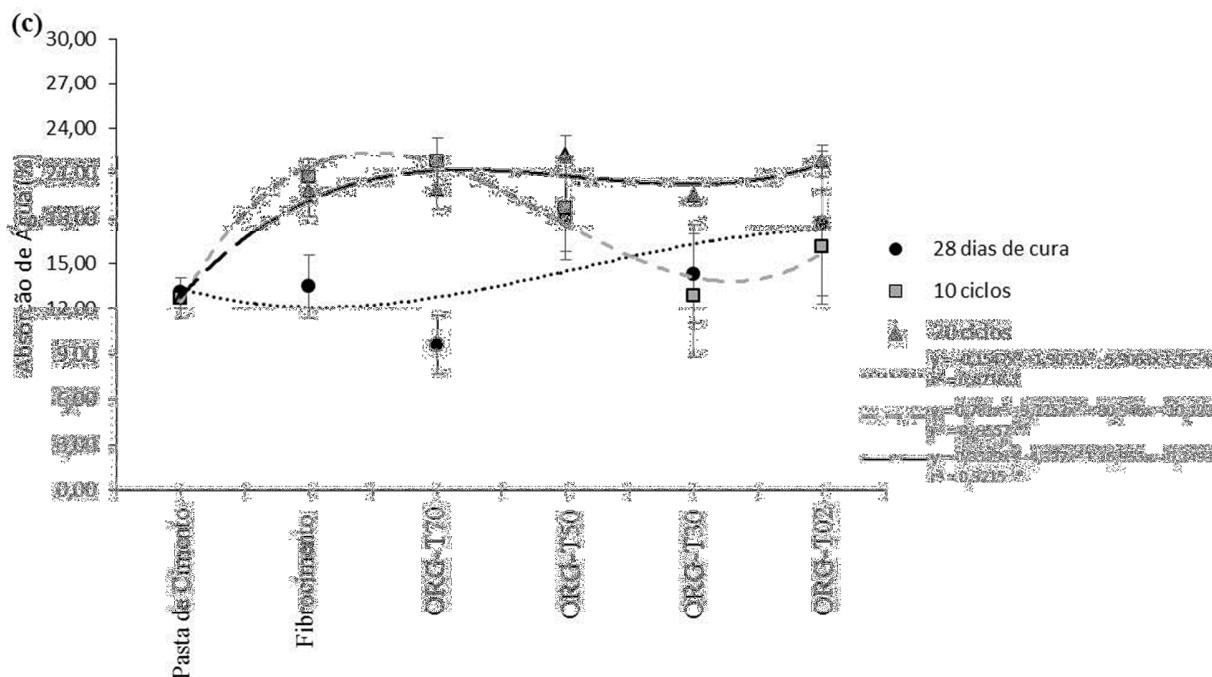
3.1. Propriedades físicas

Os fibrocimentos obtiveram maior densidade aparente (Figura 5.2a) quando comparados com os materiais produzidos sem inserção de fibras (Pasta de cimento), como já era esperado. Além disso, de acordo com a literatura (MENDES et. al., 2015; TONOLI, 2009) o aumento na densidade aparente sugere que houve boa interação fibra-matriz nesses compósitos. Dentre os fibrocimentos, os tratamentos ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02 não obtiveram diferença significativa na densidade aparente após 28 dias de cura, 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado. Esses tratamentos (ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02) são os que depositaram filmes com características mais hidrofílicas sobre a fibra celulósica,

conforme discutido no Artigo 2. Os tratamentos ORG-T30 e ORG-T02 foram os que obtiveram menor porosidade (Figura 5.2b) e absorção de água (Figura 5.2c) após 28 dias de cura e 10 ciclos de envelhecimento acelerado, quando comparados com os fibrocimentos produzidos com polpa sem modificação superficial.

Figura 5.2 – Resultados obtidos no ensaio físico dos fibrocimentos: (a) densidade aparente, (b) porosidade aparente e (c) absorção de água.





Fonte: Da Autora (2019).

Quando comparado com os fibrocimentos produzidos com polpa sem modificação superficial, o ORG-T70 apresentou diminuição de 23,96% na porosidade aparente e 28,36% na absorção de água após 28 dias de cura, sendo que após 10 ciclos e 20 ciclos de envelhecimento acelerado não apresentou diferença significativa para essas propriedades físicas, assim como não houve diferença significativa para a densidade aparente. O aumento na porosidade sugere que a fibra foi degradada no compósito e os espaços vazios foram preenchidos com água, explicando também o aumento na absorção de água com maior porosidade. Isso sugere que o tratamento ORG-T70 foi capaz de evitar a degradação da fibra após 28 dias de cura, uma vez que sua porosidade e absorção de água mantiveram-se inferior do que os fibrocimentos produzidos com polpa sem modificação superficial.

O aumento de 23,39% e 33,82% para porosidade aparente e absorção de água, respectivamente, nos fibrocimentos produzidos com OTG-T50 após 28 dias sugere que a fibra pode ter sido degradada, principalmente após 20 ciclos de envelhecimento acelerado em que houve aumento de 21,52% para porosidade e 12,19% para absorção de água quando comparado com os fibrocimentos produzidos com polpa sem modificação superficial. Por outro lado, os tratamentos ORG-T30 e ORG-T02 provocaram aumento de 6,29% e 31,36%, respectivamente, na absorção de água e diminuição na porosidade (9,31% para o ORG-T30 e 6,93% para o ORG-T02) após 28 dias de cura.

Os filmes com características mais hidrofílicas produzidos em ORG-T30 (oxicarbeto) e em ORG-T02 (sílica), como especificado no Artigo 2 desse trabalho, sugerem que foi formada uma espécie de barreira capaz de interagir com a água sem, necessariamente, deixar que a água atravessasse pelo filme e

interagisse com a fibra celulósica, o que pode ter evitado que os produtos de interação do cimento penetrassem no lúmen e, consequentemente, evitou a mineralização dessa fibra. E mesmo se a água atravessasse o filme e atingisse a fibra, os produtos de hidratação do cimento, como a portlandita, foram “filtrados” e não penetraram no interior da fibra.

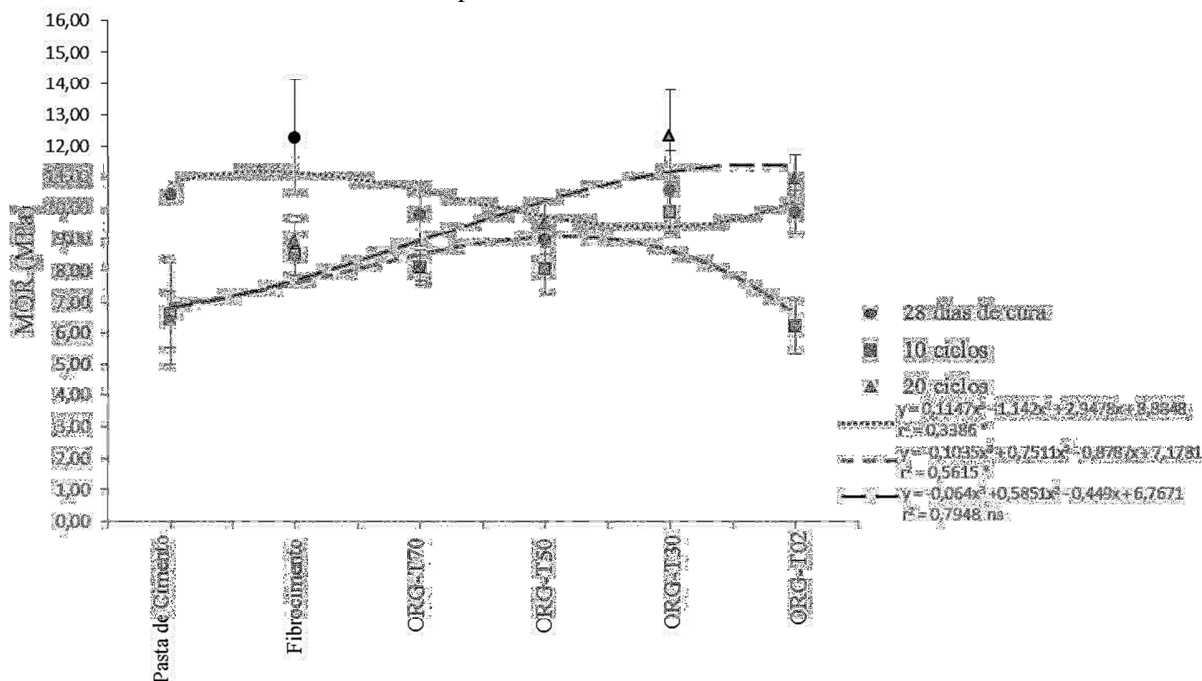
O efeito de mineralização da fibra celulósica ocorre quando os produtos de hidratação do cimento são carregados pela água presente no sistema para o interior da fibra durante a cura do compósito e após o processo de secagem dos mesmos, esses produtos de hidratação enrijecem dentro da fibra causando sua mineralização (SILVA et. al., 2012; TONOLI et. al., 2007). Evitar que esses produtos de hidratação do cimento chegue ao lúmen da fibra, evita também a mineralização da mesma e, consequentemente, aumenta a durabilidade dos compósitos produzidos com essas fibras.

Entretanto, após 20 ciclos de envelhecimento acelerado houve aumento da porosidade aparente de 5,96% para ORG-T30 e 18,78% para ORG-T02, sendo que, somente o tratamento ORG-T02 apresentou aumento na absorção de água, chegando a 9,99% a mais quando comparados com os fibrocimentos produzidos com polpa sem modificação superficial. Ainda assim, todos os fibrocimentos produzidos nesse trabalho estão de acordo com a norma NBR 7581-2 (ABNT, 2014) a qual especifica que a absorção de água para telhas onduladas de fibrocimento não devem ultrapassar 37%.

3.2. Propriedades mecânicas e microestruturais

O módulo de ruptura (MOR) para os fibrocimentos com polpa modificada superficialmente foi acima de 8 MPa, mas ainda assim, foi inferior ao valor obtido pelo fibrocimento com polpa celulósica sem modificação. Após 20 ciclos de envelhecimento acelerado, os tratamentos ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02 apresentaram aumento de 6,62%, 38,01% e 22,54% para o MOR quando comparados com o fibrocimento produzido com polpa de celulose sem modificação, enquanto que o tratamento ORG-T70 apresentou diminuição de 9,22% para o MOR, como ilustrado na Figura 5.3. De acordo com a literatura, a alta interação entre a fibra e a matriz permite a distribuição de tensões nos compósitos promovendo uma alta no módulo de ruptura após ciclos de envelhecimento acelerado (TEIXEIRA et. al., 2014; TONOLI et. al., 2013).

Figura 5.3 – Módulo de ruptura (MOR) para os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com HMDSO.

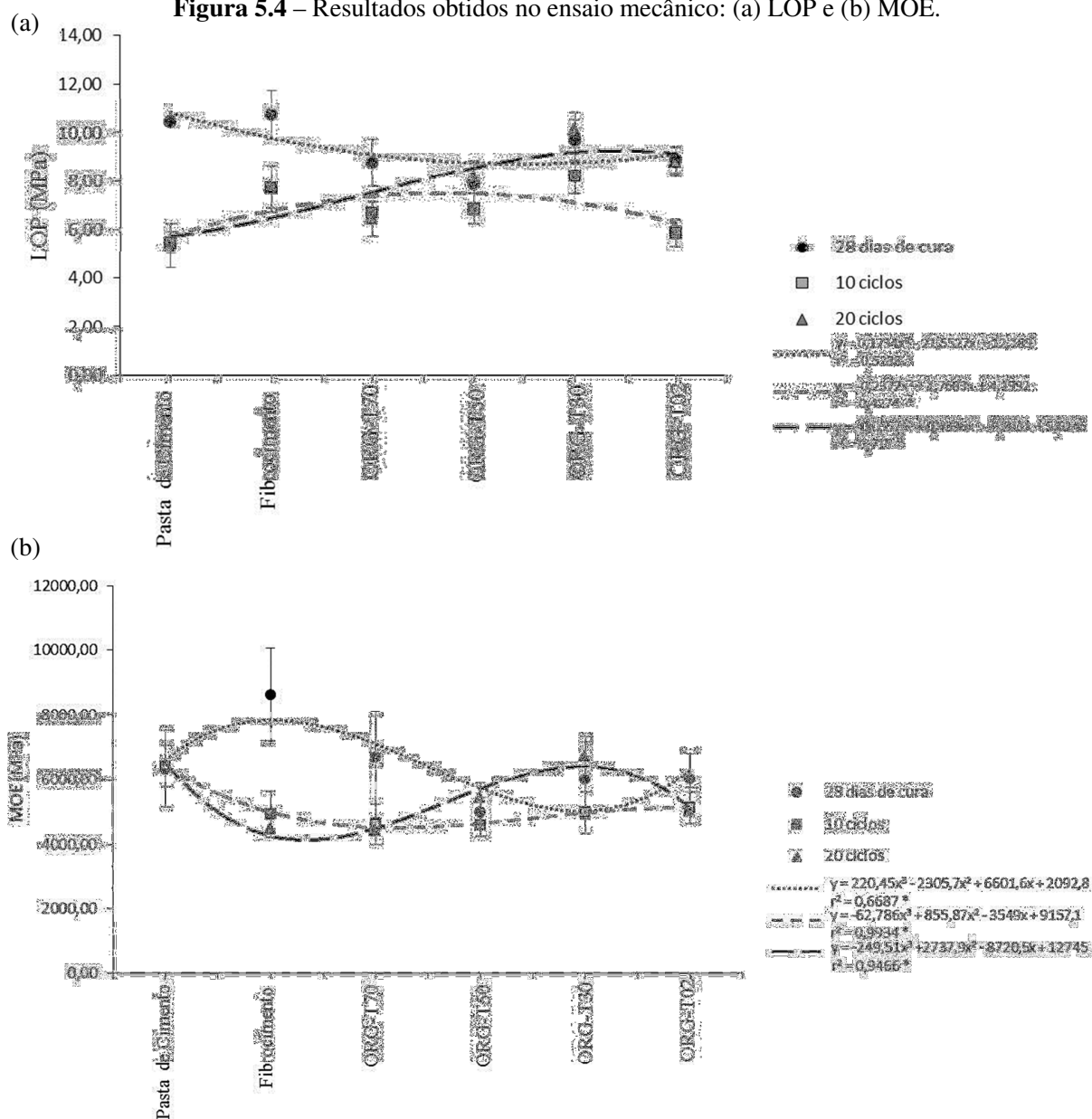


Fonte: Da Autora (2019).

Os resultados apresentados para esses fibrocimentos, indicam que os mesmos se adequam à classe A, categoria 3 da norma NBR 15498 (ABNT, 2016). De acordo com essa norma, as placas planas cimentícias sem amianto são classificadas na categoria 2 quando obtiver MOR igual à 4 MPa, categoria 3 quando o MOR for equivalente a 7 MPa e categoria 4 quando o valor do MOR for igual à 13 MPa para a classe A, indicadas para ambientes externos, dado que podem ser expostas à ação direta de sol, chuva, calor e umidade (ABNT, 2016).

O limite de proporcionalidade (LOP), Figura 5.4a, e o módulo de elasticidade (MOE), Figura 5.4b, apresentaram resultados superiores somente após ciclos de envelhecimento acelerado para os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose modificada comparados com os produzidos com polpa de celulose sem modificação. Após 20 ciclos, os tratamentos ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02 aumentaram em 10,98%, 37,72% e 2,20%, respectivamente, o módulo de elasticidade, e aumentaram 5,03%, 30,38% e 13,24%, respectivamente, o limite de proporcionalidade; enquanto que o ORG-T70 diminuiu 9,74% o MOE e 16,89% o LOP.

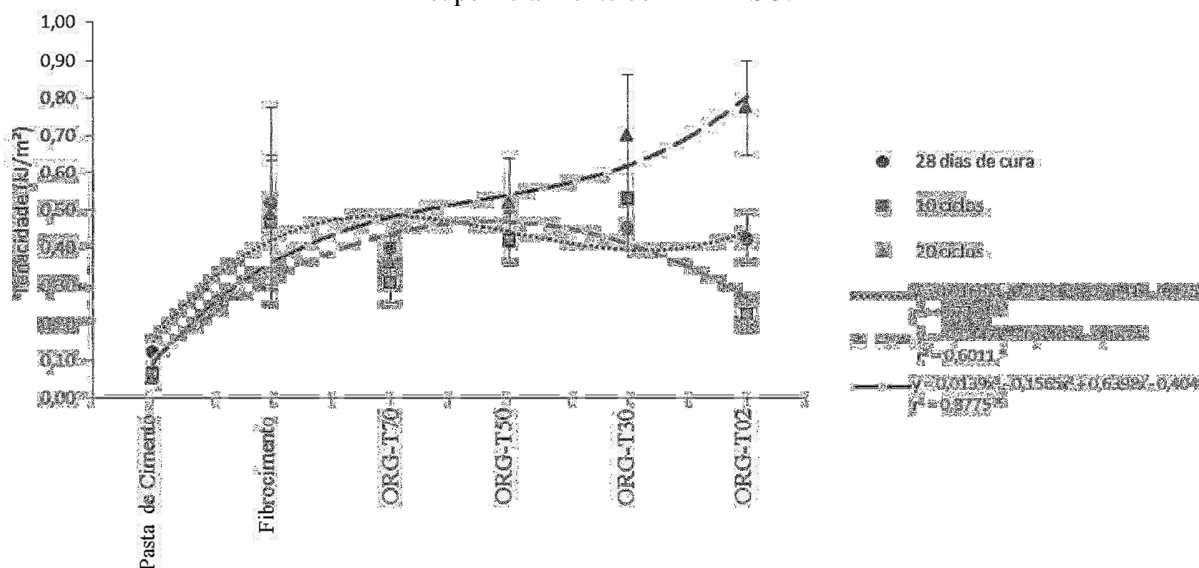
Figura 5.4 – Resultados obtidos no ensaio mecânico: (a) LOP e (b) MOE.



Fonte: Da Autora (2019).

O aumento da tenacidade (Figura 5.5) nos compósitos com inserção de fibra celulósica branqueada quando comparados com os materiais produzidos sem inserção de fibra, se deve ao fato de que a fibra de celulose é uma fibra com alta resistência à tração (CALLISTER, JR.; RETHWISCH, 2016), propriedade que falta nos materiais cimentícios, e a distribuição de tensões nos compósitos ocasionadas pela inserção da fibra que tem uma boa interação com a matriz, causa uma alta no módulo de ruptura após ciclos de envelhecimento acelerado e aumento na tenacidade (CALLISTER, JR.; RETHWISCH, 2016; TEIXEIRA et. al., 2014; TONOLI et. al., 2013).

Figura 5.5 – Tenacidade para os fibrocimentos produzidos com polpa de celulose modificada superficialmente com HMDSO.

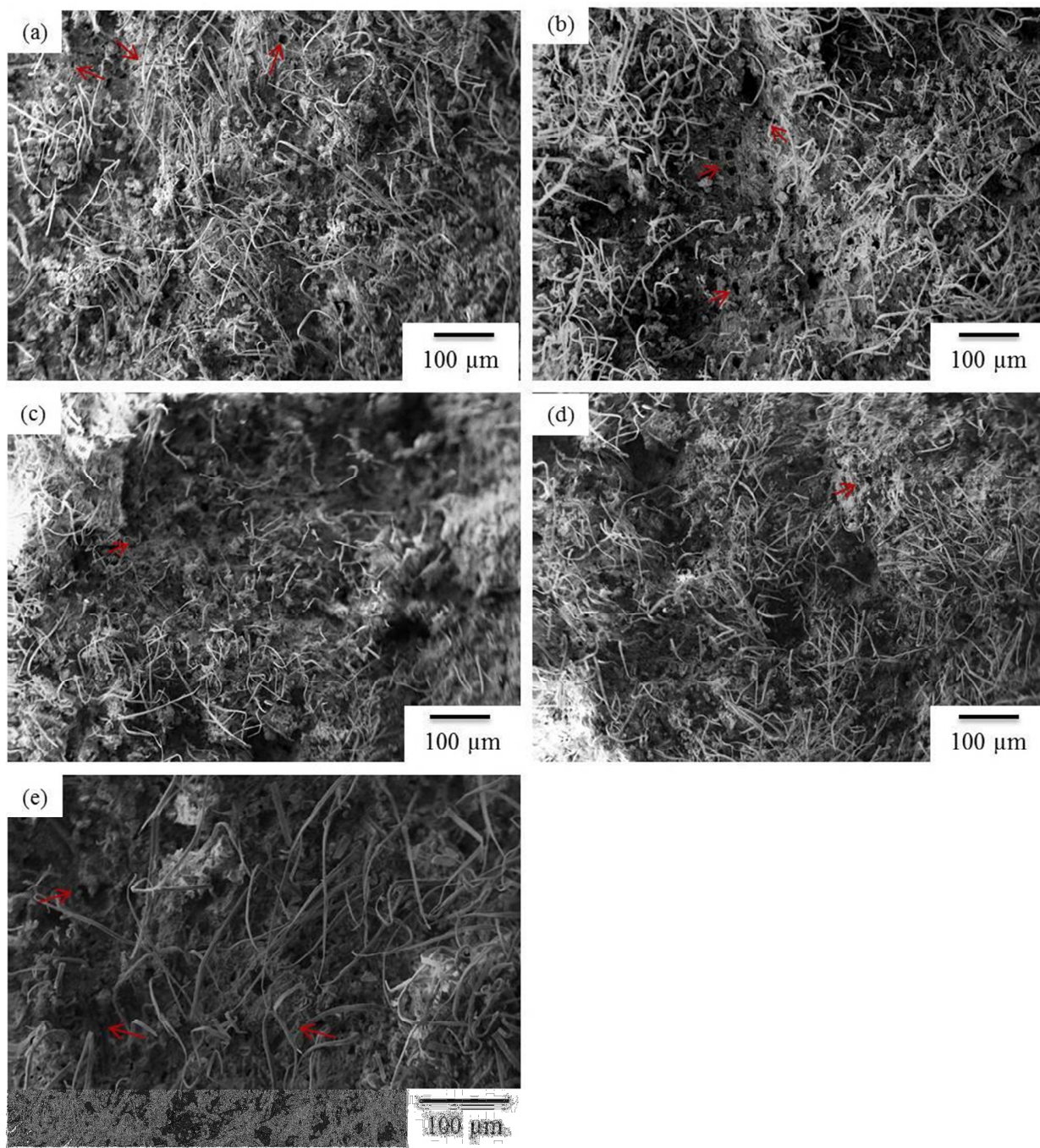


Fonte: Da Autora (2019).

Após 28 dias de cura, os fibrocimentos com polpa celulósica branqueada sem modificação obtiveram o maior valor para tenacidade ($0,5161 \text{ kJ.m}^{-2}$), entretanto, após 10 ciclos de envelhecimento acelerado, o tratamento ORG-T30 (oxicarbeto) obteve um acréscimo de 13,32% em relação ao compósito com polpa sem modificação superficial. E após 20 ciclos de envelhecimento acelerado, o tratamento ORG-T50 (organosilicone com característica mais hidrofílica) aumentou 6,27% a tenacidade, o tratamento ORG-T30 aumentou 42,58% e o tratamento ORG-T02 (sílica) aumentou 57,73% a tenacidade dos fibrocimentos. Todos os tratamentos foram eficientes para aumentar a tenacidade quando comparados com o material sem fibra, tanto após 28 dias de cura, quanto após 10 e 20 ciclos de envelhecimento acelerado.

As micrografias obtidas após 28 dias de cura (Figura 5.6) dos fibrocimentos evidenciam a formação de poros que acontece normalmente com o processo de cura da pasta cimentícia. Nos tratamentos ORG-T02 e Fibrocimento (com polpa sem modificação) houve também evidências do deslizamento da fibra sobre a matriz.

Figura 5.6 – Micrografias dos fibrocimentos após 28 dias de cura obtidas no MEV: (a) Fibrocimento, (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.

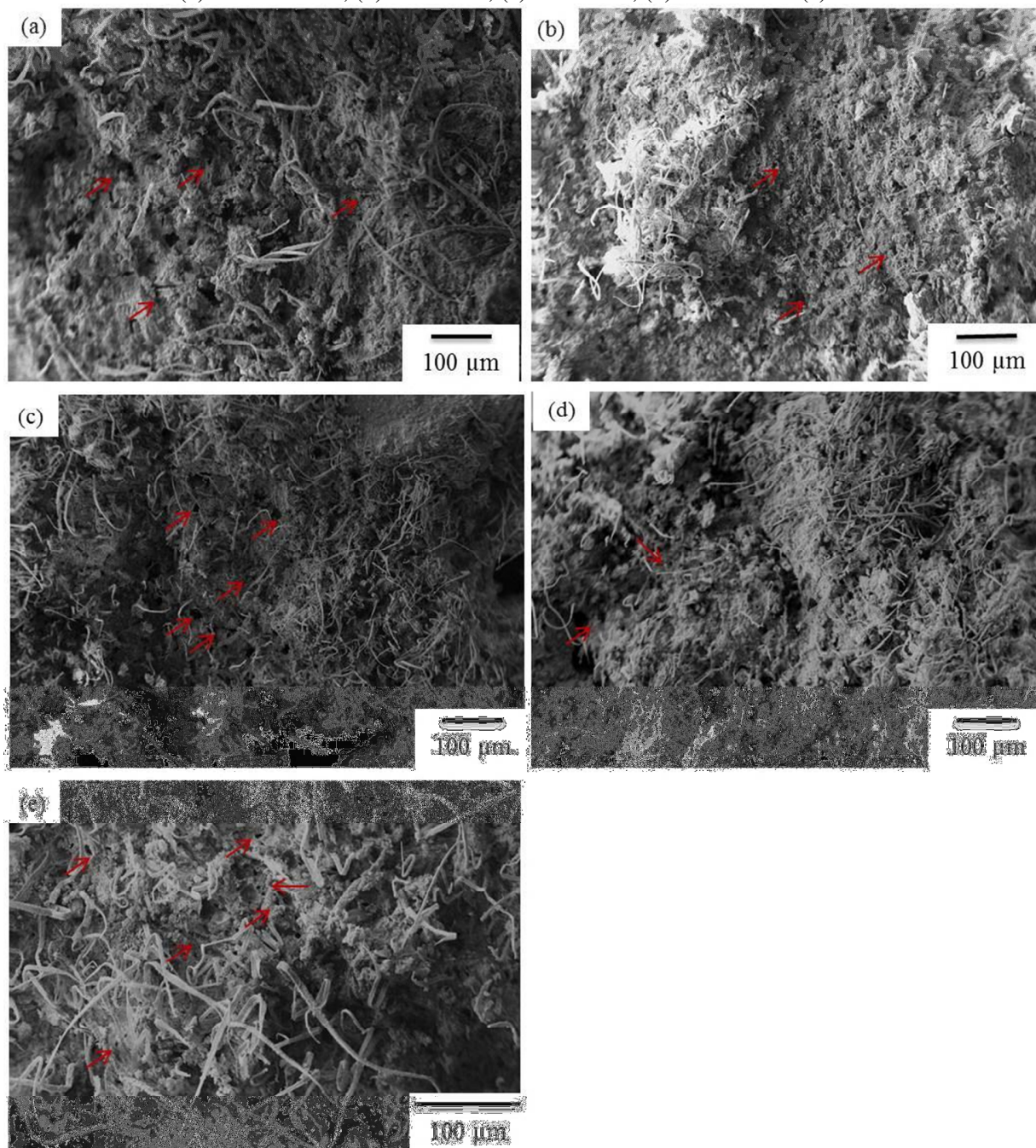


Fonte: Da Autora (2019)

Após 20 ciclos de envelhecimento acelerado, observa-se ainda nas micrografias (Figura 5.7), o aumento da porosidade quando comparados com os fibrocimentos após 28 dias de cura. Além disso, a menor distribuição das fibras nos compósitos pode ser explicada pela degradação das fibras após ciclos de

envelhecimento acelerado, fato evidenciado principalmente nos fibrocimentos produzidos com polpa sem modificação superficial e em ORG-T70.

Figura 5.7 – Micrografias dos fibrocimentos após 20 ciclos de envelhecimento acelerado obtidas no MEV: (a) Fibrocimento, (b) ORG-T70, (c) ORG-T50, (d) ORG-T30 e (e) ORG-T02.



Fonte: Da Autora (2019).

4. CONCLUSÃO

Os tratamentos propostos na modificação superficial da polpa de celulose especificados no Artigo 2, criaram resultados satisfatórios para a inserção da polpa de celulose branqueada em fibrocimentos, aumentando as propriedades mecânicas dos materiais, principalmente a tenacidade, após ciclos de envelhecimento acelerado. Dentre os tratamentos, o ORG-T30 (30% de HMDSO), tratamento em que houve deposição de filme com característica de oxicarbeto sobre a polpa de celulose, foi o que obteve melhores resultados para as propriedades mecânicas (MOR, LOP, MOE, Tenacidade) e propriedades físicas (porosidade aparente e absorção de água).

Entretanto, o tratamento proposto em ORG-T50 (organosilicone) e ORG-T02 (sílica) propiciaram, também, melhoria nas propriedades físico-mecânicas dos fibrocimentos. O tratamento ORG-T70 (organosilicone com característica mais hidrofóbica) foi capaz de melhorar apenas as propriedades físicas dos compósitos após 28 dias de cura, após o envelhecimento acelerado, de modo geral, os resultados desse tratamento (ORG-T70) não obteve diferença significativa comparado com os fibrocimentos com polpa de celulose sem modificação superficial.

Portanto, o estudo da modificação superficial da polpa de celulose com componentes que apresentem características mais hidrofílicas (ORG-T50, ORG-T30 e ORG-T02) do que hidrofóbicas (ORG-T70) obtiveram os melhores resultados, nesse caso. A melhor interação filme-celulose pode ter ocasionado melhor adesão na interação fibra-matriz. Além de apresentar características orgânicas, o HMDSO possui em sua estrutura o elemento químico silício, aumentando ainda mais a interação com a matriz cimentícia.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos do Laboratório de Compósitos do complexo de laboratórios da Engenharia de Biomateriais na Universidade Federal de Lavras (Lavras – MG) pela produção dos fibrocimentos e caracterização das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra-estrutural (LME) no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras pelas micrografias dos fibrocimentos.

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG (projeto CAG – APQ – 01644-15) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7581-2**: Telha ondulada de fibrocimentos – Parte 2: Ensaio. 17p., 2014.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15498**: Placa de fibrocimento sem amianto – Requisitos e métodos de ensaio. 24p., 2016.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. 12p., 2018.
- ALEXANDRE, S. A. **Modificação superficial de polpa de celulose para melhoria de durabilidade de fibrocimentos**. 134p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2018.
- ALREKABI, S. et al. Mechanical performance of novel cement-based composites prepared with nano-fibres, and hybrid nano- and micro-fibres. **Composite Structures**, v. 178, p. 145–156, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C948-81**: test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass-fiber reinforced concrete. West Conshohocken, 2p., 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G154-16**: Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. 11p., 2016.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. **LTC**, 9ª edição, 2016.
- GARCIA, A; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos. Ensaio dos materiais. **LTC**, 2ª edição, 365p. 2015.
- HOFSTRAND, A. D.; MOSLEMI, A. A.; GARCIA, J. F. Curing characteristics of particles from nine northern Rocky Mountain species mixed with portland cement. **Forest Products Journal**, v. 34, n. 2, p. 57-61, 1984.
- LATORRACA, J. V. de F.; IWAKIRI, S.; LELIS, R. C. C. Efeito inibidor de cinco espécies florestais sobre a cura do compósito cimento-madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 6, n. 1, p. 75-82, 1999.
- MENDES, R. F. **Desempenho de fibrocimentos extrudados produzidos com polpas celulósicas modificadas com silanos**. 158p. Tese (Doutor em Ciências e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 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.
- MORI, F. A.; LOPES, Y. L. V.; MENDES, L. M.; LATORRACA, J. V. de F. Estudo da compatibilidade entre a madeira e as cascas de *Eucalyptus grandis* e cimento Portland. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 3, p. 257-264, 2007.
- NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. **Bookman**, 5ª edição, 912p., 2015.

OKINO, E. Y. A.; SOUZA, M. R. de; SANTANA, M. A. E. et al. Cement-bonded wood particleboard with a mixture of eucalypt and rubberwood. **Cement & Concrete Composites**, p.1-6, Jan., 2003.

RILEM **Technical Committee 49 TFR**. Testing methods for fibre reinforced cement-based composites, v. 17, n. 102, p. 441-456, 1984.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, E. et. al. Aplicação de fibra de coco em matrizes cimentícias. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1555-1561, 2012.

TEIXEIRA, R. S. et al. Extruded cement based composites reinforced with sugar cane bagasse fibers. **Key Engineering Materials**, Zurichv, 517, p. 450 - 457, 2012.

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.

TONOLI, G. H. D.; JOAQUIM, A. P.; ARSÈNE, M. A.; BILBA, K.; SAVASTANO Jr., H. Performance and Durability of Cement Based Composites Reinforced with Refined Sisal Pulp. **Materials and Manufacturing Processes**, v.22, p. 149-156, 2007.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 150p. Tese (Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

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, 2010.

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.; 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.

WON, J. P. et al. Flexural behaviour of amorphous micro-steel fibre-reinforced cement composites. **Composite Structures**, v. 94, n. 4, p. 1443-1449, 2012.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O interesse da utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos de matriz cimentícia é cada vez mais evidenciado, principalmente porque essas fibras fornecem uma resistência mecânica elevada e um baixo custo, podendo ainda reaproveitar resíduos do setor agroindustrial. A compatibilidade e durabilidade dos materiais lignocelulósicos na matriz cimentícia pode ser aumentada pela modificação superficial desses polímeros, uma vez que as fibras vegetais em compósitos de matriz cimentícia podem mineralizar, acarretando na perda de sua resistência mecânica.

O tratamento proposto nesse trabalho para modificar a superfície da polpa de celulose, foi capaz de alterar a hidrofiliidade do polímero. No tratamento por plasma utilizando SF_6 obtiveram-se ângulos de contato superiores a 100° , indicando que a superfície da polpa de celulose tornou hidrofóbica. As espectroscopias no infravermelho e Raman indicaram a formação de ligação ou interação do flúor na superfície do polímero.

Como estabelecido no Artigo 1 desse trabalho, o tratamento por plasma da polpa de celulose branqueada com 0,1 Torr de SF_6 foi quem apresentou menor absorção de água e, além disso, menor inibição da cura do cimento. Pelo fato de a fluoretação ter ocorrido em menor concentração nesse tratamento (T1SF_6) o melhor desempenho mecânico dos fibrocimentos produzidos com essa polpa pode ser explicado. Coerentemente, o tratamento T7SF_6 que apresentou maior concentração de flúor na cadeia polimérica (Artigo 1) foi o que obteve menor desempenho mecânico quando comparado com os demais tratamentos que apresentam fibra em sua composição.

Por outro lado, tem-se a deposição química na fase vapor utilizando o precursor HMDSO que foi capaz de gerar filmes com características distintas. Os tratamentos propostos na modificação superficial da polpa de celulose especificados no Artigo 2, criaram resultados satisfatórios para a inserção da polpa de celulose branqueada em fibrocimentos, aumentando as propriedades mecânicas dos materiais, principalmente a tenacidade, após ciclos de envelhecimento acelerado. Dentre os tratamentos, o ORG-T30 (30% de HMDSO), tratamento em que houve deposição de filme com característica de oxidocarbeto sobre a polpa de celulose, foi o que obteve melhores resultados para as propriedades mecânicas (MOR, LOP, MOE, Tenacidade) e propriedades físicas (porosidade aparente e absorção de água).

AGÊNCIAS FINANCIADORAS

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), projeto CAG – APQ – 01644-15 e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.