



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

LARYSSA PAZ DOS SANTOS

**EFEITO DA DEPOSIÇÃO DE NANO-SÍLICA (SiO_2) EM FIBRAS
DE CELULOSE SOBRE A COMPATIBILIDADE COM MATRIZ
CIMENTÍCIA**

BRASÍLIA – DF

2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL

LARYSSA PAZ DOS SANTOS

**EFEITO DA DEPOSIÇÃO DE NANO-SÍLICA (SiO₂) EM FIBRAS DE
CELULOSE SOBRE A COMPATIBILIDADE COM MATRIZ CIMENTÍCIA**

Trabalho final apresentado ao
Departamento de Engenharia Florestal
da Universidade de Brasília como
requisito para obtenção do título de
Engenheira Florestal

ORIENTADOR: PROF. DR. CLÁUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI

COORIENTADOR: MSc. JOABEL RAABE

BRASÍLIA – DF

2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL


EFEITO DA DEPOSIÇÃO DE NANO-SÍLICA (SiO₂) EM FIBRAS DE
CELULOSE SOBRE A COMPATIBILIDADE COM MATRIZ CIMENTÍCIA

Estudante: Laryssa Paz dos Santos

Matrícula: 12/0035227

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Henrique Soares Del Menezzi

Menção: SS

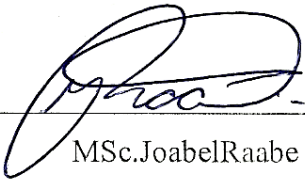


Prof. Dr. Cláudio Henrique Soares Del Menezzi

Universidade de Brasília – UnB

Departamento de Engenharia Florestal

Orientador



MSc. Joabel Raabe

Universidade de Brasília – UnB

Departamento de Engenharia Florestal

Coorientador



Prof. Dr. Joaquim Carlos Gonzalez

Universidade de Brasília – UnB

Departamento de Engenharia Florestal

Membro da Banca

BRASÍLIA – DF

06 de dezembro de 2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pelas oportunidades, pela fé e acima de tudo pelas incríveis pessoas que sempre colocou na minha vida.

À minha mãe guerreira, Maria Helena, que me apresentou exemplarmente os estudos como ferramenta transformadora, permitiu que eu concluísse a universidade com o maior conforto possível e sempre esteve presente. Ao meu companheiro, Marcelo Henrique, que se mostrou muito mais do que um namorado em todos esses anos, aturou os desabafos cobertos de dramas, esgotou seus conselhos e broncas e leu inúmeras vezes meu trabalho, mesmo sem entender nada. Aos empolgados carinhos e lambidas da Jully e Shaienny (in memoriam), que sempre me esperavam na porta após um dia cansativo. Eu amo vocês!!!

Às amigas conquistadas durante a penosa graduação, mas que se tornou uma experiência agradável devido às companhias. Obrigada Amanda, que se demonstrou sempre caridosa e ansiosa, um misto de amor e desespero, me ensinando a sonhar, agradecer e ser forte (afinal, duas desesperadas não dariam certo); Obrigada Ana Letícia, por suas loucuras, descontração, companheirismo, fofocas e almoço, e por sonhar e realizar comigo um baile maravilhoso top das galáxias com bons drinks; Obrigada Larissa Moreira, minha forte companheira de choro, sempre partindo da insegurança para a confiança, que me ensinou que pode ser sim firme e delicada; a todas as outras, Ana Liaffa, Claudia, Déborah, Mari, Paty (e mais cinco páginas de nomes e agradecimentos que eu tive que cortar, rs).

À ECOFLOR, que me acolheu ainda como caloura, me ensinou liderança e tomar decisões difíceis. Ao Laboratório de Sementes, que foi meu refúgio, me apresentou a ciência e me ensinou que se pode fazer muito com pouco. Ao CNPq e à FUB pelas bolsas de pesquisa. À UnB, a qual sonhei durante todo ensino básico e me apresentou um louco universo novo, com pessoas das mais diversas classes, tribos e crenças.

Ao coorientador MSc. Joabel Raabe, responsável pela conclusão desse trabalho, que me transmitiu diversos ensinamentos, depositou confiança em mim, foi um exímio orientador, sempre presente, sempre tirando minhas dúvidas e me estimulando a pensar e a solucionar problemas. Muito obrigada pela atenção e paciência. Ao orientador Prof. Dr. Cláudio H. S. Del Menezzi, pela oportunidade de trabalho, pela orientação e auxílio.

Ao CRAD (Centro de Referência em Conservação da Natureza e Recuperação de Áreas Degradadas), por ceder o espaço físico para realização dos ensaios; aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (IB/UnB) pela concessão do Microscópio Eletrônico de Varredura; aos técnicos do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB (IQ/UnB) pela análise BET e ao Dr. Márcio Talhavini, do Instituto Nacional de Criminalística (INC) da Polícia Federal, pela disposição e ajuda nas análises de difração de raio-X.

RESUMO

O presente trabalho objetivou avaliar a modificação de fibras de polpa celulose e a sua influência na hidratação inicial da matriz cimentícia. A modificação das fibras foi realizada por deposição de partículas de sílica (SiO_2) sobre a superfície das mesmas pelo método sol-gel. As fibras modificadas (FM) e não modificadas (FNM) foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), por difração de raio-X (DRX) e quanto a porosidade e área superficial específica, pelo método BET. Para o teste de hidratação inicial, o índice de inibição (I.I) foi determinado por meio de informações obtidas de uma curva de típica de temperatura em função do tempo, na presença e na ausência de fibras (FM e FNM) e de aditivos (calcário agrícola – *filler*, hidroxipropilmetilcelulose – HPMC e poliéter carboxílico – ADVA). Os resultados mostraram que as fibras de polpa celulose submetidas a modificação obtiveram recobrimento superficial homogêneo formado por partículas de sílica esféricas, com diminuição do índice de cristalinidade em 14,51% e aumento da área superficial específica em 209,56% e do volume e diâmetro dos poros em 134,26% e 10,28%, respectivamente. Quanto ao teste de compatibilidade, observou-se que tanto as FM, quanto as FNM, na ausência de aditivos, apresentaram I.I classificado como baixo, de -0,09% e 0,13%, respectivamente. Por outro lado, a presença dos aditivos (sem fibras) no cimento alterou o I.I para médio (67,10%), a mistura com FNM resultou em um I.I extremo, de 179,16%, já a presença de FM teve o menor I.I dos tratamentos na mistura com aditivos, de 53,84%. Os resultados revelaram que as fibras modificadas, quando misturadas ao cimento na presença de aditivos, foram capazes de alterar o comportamento inicial de hidratação do cimento quando comparado com o comportamento da mesma mistura (cimento+aditivos) com fibras não modificadas.

Palavras-chave: compósitos, cimento, polpa celulose, modificação de fibras, inibição.

ABSTRACT

The objectives of the present study were to assess the modification of cellulose pulp fibers and its influence on the initial hydration of cement matrix. The modification of the fibers was carried out by deposition of silica particles (SiO_2) on the surface of the fibers by sol-gel method. The modified fiber (FM) and unmodified fiber (FNM) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), by energy dispersive spectroscopy (EDS), by X-ray diffraction (XRD) and by the BET method to determine the porosity and specific surface area. For the initial hydration test, the inhibition index (I.I) was determined in the presence and absence of fibers (FM and FNM), and chemical admixtures (limestone – *filler*, hydroxypropylmethyl cellulose – HPMC – and water-reducer admixture). The results showed that the FM have acquired homogeneous surface coating formed by spherical silica particles, with decreased crystallinity index by 14.51% and increased surface area of 209.56%, volume and pore diameter of 134.26% and 10.28%, respectively. The results of the compatibility test showed that the FM and FNM, in the absence of chemical admixtures, had I.I classified as low, of - 0.09% and 0.13%, respectively. On the other hand, in the presence of chemical admixtures (no fiber) in the cement changed the I.I for medium (67.10%), the mixture of FNM resulted in I.I in an extreme I.I, of 179.16%, in the presence of FM has I.I of 53.84%. The results showed that the modified fibers, when mixed with cement in the presence of chemical admixtures, were able to change the behavior initial cement hydration when compared with the behavior of the same mixture (cement + chemical admixtures) with unmodified fibers.

Keywords: composites, cement, cellulose pulp, modified fibers, inhibition.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	13
1.2 Hipótese.....	13
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 Materiais Compósitos.....	14
2.2 Fibras Vegetais.....	16
2.3 Método sol-gel.....	19
2.4 Caracterização das fibras.....	22
2.4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	22
2.4.2 <i>Difração de raio-X (DRX)</i>	23
2.4.3 <i>Porosidade e Área Superficial</i>	25
2.5 Compatibilidade entre cimento e material lignocelulósico	27
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Polpa Celulósica.....	31
3.2 Modificação das fibras	32
3.3 Caracterização das fibras.....	33
3.3.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	33
3.3.2 <i>Análise de Difração de Raio-X (DRX)</i>	33
3.3.3 <i>Área Superficial e Porosidade</i>	34
3.4 Teste de Calor de Hidratação	35
3.4.1 <i>Constituintes da matriz cimentícia</i>	35
3.4.2 <i>Índice de Inibição</i>	35
3.5 Análise dos Resultados.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

4.1	Caracterização das fibras.....	38
4.1.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	38
4.1.2	<i>Análise de difração de raio – X (DRX)</i>	41
4.1.3	<i>Área Superficial e Porosidade</i>	42
4.2	Teste de Calor de Hidratação	45
5.	CONCLUSÕES	52
6.	REFERÊNCIAS	53
7.	APÊNDICE	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina. Fonte: Kabir et al. (2012).....	18
Figura 2. Organização estrutural dos três principais componentes da parede celular da fibra. Fonte: Kabir et al. (2012).....	18
Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção (n versus P/P0) do tipo I ao tipo VI (adaptado de GREGG; SING, 1982).	26
Figura 4. Curva de temperatura de hidratação para cimento americano tipo I e mistura de cimento com madeira de <i>Quercus suber</i> L. (adaptado de HACHMI et al., 1990).....	29
Figura 5. Ensaio do teste de hidratação.	36
Figura 6. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fibra não modificada (a) e da fibra modificada (b) com respectivas imagens macroscópicas.	38
Figura 7. MEV da fibra não modificada (a) e da fibra modificada (c) com respectivos mapeamentos de silício a direita (b e d).	39
Figura 8. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras não modificadas (FNM) e das fibras modificadas (FM) com respectivos índices de cristalinidades (IC%)	41
Figura 9. Isotermas de adsorção e dessorção para fibras não-modificadas (a) e fibras modificadas (b).	43
Figura 10. Curva de hidratação da mistura cimento-água na presença de fibras não modificadas (FNM) e fibras modificadas (FM).	46
Figura 11. Curva de hidratação da matriz cimentícia AC (cimento + água + calcário + HPMC + ADVA) na presença de fibras não modificadas (AFNM) e fibras modificadas (AFM).....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades da polpa celulose kraft branqueada de Eucalyptus.	31
Tabela 2. Componentes da mistura do processo de modificação e seus respectivos percentuais.....	32
Tabela 3. Classificação dos poros segundo o diâmetro.....	34
Tabela 4. Composição das misturas utilizadas no teste de inibição.....	35
Tabela 5. Classificação do material lignocelulósico de acordo com o índice de inibição.....	37
Tabela 6. Concentração média dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si) nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).....	40
Tabela 7. Valores médios para área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros para as fibras não modificadas e modificadas.....	44
Tabela 8. Temperatura máxima (T max), Tempo para atingir a temperatura máxima (t max) e Índice de inibição (I.I) para os diversos tratamentos.....	49

APÊNDICE

Tabela 9. Análise de variância e coeficiente de variação para as concentrações médias de carbono (C) observadas nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).....	65
Tabela 10. Análise de variância e coeficiente de variação para as concentrações médias de oxigênio (O) observadas nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).....	65
Tabela 11. Análise de variância e coeficiente de variação para as concentrações médias de silício (Si) observadas nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).....	65
Tabela 12. Análise de variância e coeficiente de variação para os valores médios de área superficial observados nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM)....	66
Tabela 13. Análise de variância e coeficiente de variação para os valores médios de diâmetro do poro observados nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).	66
Tabela 14. Análise de variância e coeficiente de variação para os valores médios de volume do poro observados nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM)...	66
Tabela 15. Análise de variância e coeficiente de variação para os índices de inibição (I.I).....	67

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de materiais resistentes, baratos, ecologicamente corretos e que não ofereçam perigo à saúde humana é um dos principais interesses da engenharia, e impulsiona diversos setores a buscar soluções no fornecimento de alternativas. O fibrocimento se enquadra nessa problemática, por ser um compósito amplamente utilizado na construção civil, principalmente em telhas e caixas d'água, mas que se apresenta em sua maioria reforçado por amianto, fibra mineral comprovadamente cancerígena.

A necessidade de substituição do amianto intensifica a busca por fibras que mantenha a resistência e esbeltez do compósito, mas que não apresente riscos à saúde. As fibras de vidro e carbono surgem como alternativas sintéticas, mas são caras, abrasivas e de difícil reciclagem. A tendência, então, tem sido a incorporação de fibras naturais como reforço, que manifestam-se como um emprego benéfico do ponto de vista ambiental, além de serem amplamente disponíveis.

As vantagens das fibras naturais não se resumem ao seu caráter ecológico biodegradável e renovável, sua utilização como reforço fornece propriedades mecânicas compatíveis a de outros reforços comumente empregados, possuem baixo custo, baixa densidade e outras vantagens que a colocam como alternativa na mistura com matrizes a base de cimento.

São diversas as origens e tipos de fibras naturais que vem sendo testadas como reforço em fibrocimento, podendo-se destacar as fibras de coco, de sisal, do bagaço de cana-de-açúcar, das palhas de arroz e trigo e as de origem madeireira, por exemplo as fibras de polpa celulose. Essa última apresenta produção expressiva no mercado brasileiro e, segundo o relatório emitido pelo Instituto Brasileiro de Árvores (IBÁ, 2015), coloca o país em primeiro lugar na produção mundial de polpa celulose de *Eucalyptus* sp. No entanto, o uso das fibras de polpa celulose em fibrocimento ainda é um desafio no que tange a compatibilidade entre reforço e matriz, e na durabilidade da fibra em meio alcalino.

O termo compatibilidade aplicado ao fibrocimento refere-se ao grau de colagem do cimento com a fibra após a mistura com água, a cura do cimento pode ser prejudicada na presença de fibras de polpa celulose e, caso ocorra uma interação negativa, a hidratação, a cura e as propriedades do compósito podem ser comprometidas. O problema de durabilidade já está relacionado ao enfraquecimento das

fibras devido a sua exposição ao meio altamente alcalino da matriz cimentícia, o que pode levar ao processo de mineralização das fibras, em que componentes da matriz migram para o lúmen e paredes das fibras, ocasionando sua degradação.

Vários tratamentos vêm sendo utilizados para solucionar a interação entre a fibra e a matriz cimentícia. Entre as estratégias adotadas, a modificação da superfície das fibras se destaca por minimizar substancialmente essa problemática. Nesse contexto, surge o método sol-gel, capaz de incorporar componentes inorgânicos na superfície de materiais. O resultado é a formação de uma nova classe de reforço, resultado da interação das vantagens do precursor com as das fibras de polpa celulose.

A deposição de partículas de sílica (SiO_2) na superfície de fibras de polpa celulose pelo método sol-gel possibilita um revestimento homogêneo e diminuição na capacidade de adsorção de água das fibras (PINTO et al., 2008; RAABE et al., 2014), estratégias que podem promover a melhoria na interface entre fibra e matriz cimentícia, promovendo uma melhora na hidratação da matriz de cimento, pela redução da competição por água entre a fibra e a matriz, e, conseqüentemente diminuindo a mineralização das fibras pelo meio alcalino.

1.1 Objetivos

O objetivo do presente trabalho consistiu em avaliar as fibras de polpa celulose modificadas e a sua influência na hidratação inicial da matriz a base de cimento. Os objetivos específicos foram:

- Modificar as fibras de polpa celulose por deposição de partículas de sílica (SiO_2) sobre a sua superfície pelo método sol-gel;
- Avaliar e caracterizar as fibras modificadas e não modificadas;
- Avaliar a compatibilidade entre o cimento e as fibras de polpa celulose modificadas e não modificadas pelo teste de calor de hidratação.

1.2 Hipótese

A modificação das fibras de polpa celulose, por meio da deposição de partículas de sílica sobre sua superfície, irá melhorar a compatibilidade entre as fibras e matriz a base de cimento.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais Compósitos

O compósito é uma substância consistindo de dois ou mais componentes insolúveis entre si, que diferem nas propriedades físicas e químicas, combinados para formar um material de engenharia útil com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. A denominação destes materiais é bastante diversificada, podendo ser tratados na literatura como: compostos, conjugados ou compósitos (MANO, 1991; HULL, 2002; SILVA, 2003).

De um modo geral, são considerados como sendo qualquer material multifásico, formados pela matriz constituída de um material de fase contínua, que rodeia outra fase, geralmente chamada de dispersa, atuando como reforço ou enchimento (SPOLJARIC, 2009), esse composto exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituinte, de tal forma que uma nova combinação de propriedades é formada (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

A região de contato entre os componentes do compósito é responsável pela transferência de solicitação mecânica da matriz para o reforço (HULL, 1981; RAABE, 2014). A matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da ligação simultânea com a fase dispersa em virtude de suas características coesivas e adesivas (MANO, 1991; HULL, 2002). O reforço possui um impacto de melhoria nas propriedades do compósito, incluindo aumento da resistência e estabilidade térmica (SPOLJARIC, 2009).

A finalidade da combinação é prover características específicas para o material resultante, para cada tipo de aplicação desejada (ESMERALDO, 2006). A maioria dos compósitos foram criados para melhorar as combinações de características mecânicas, tais como rigidez, dureza e resistência a altas temperaturas (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

As matrizes utilizadas na construção civil, na sua maioria derivadas de aglomerados minerais, rompem-se sem deformação plástica e, apesar de resistentes a esforços de compressão, não suportam grandes solicitações de tração e cargas dinâmicas. Para compensar esta deficiência, outros materiais, como o aço, são empregados como reforço aos materiais à base de cimento, o concreto armado é um exemplo clássico (SILVA, 2002).

Em caso de componentes esbeltos ou em aplicações onde a massa específica deva ser considerada, como os painéis, as telhas e as divisórias, o reforço deve ser feito com materiais compatíveis, em dimensão e massa, o uso das fibras surge então como alternativa técnica recomendada (SILVA, 2002). Usualmente, as fibras possuem características mecânicas superiores às matrizes, portanto, procura-se sempre obter compósitos com o máximo de fibras possível para serem estabelecidos os critérios de desempenho mecânico (CALLISTER; RETHWISCH, 2007; TITA, 2002).

Fibras de carbono e vidro são utilizadas extensivamente como reforço, mas são fibras de produção cara, de difícil reciclagem e não são biodegradáveis. A tendência então tem sido a de incorporação de fibras naturais em compósitos, devido a questões ambientais, econômicas e de desempenho, são fibras de baixo custo e com baixa densidade, biodegradáveis, estão largamente disponíveis e as suas propriedades específicas são comparáveis às de outras fibras usadas para reforço, oferecem alternativas econômicas e renováveis, sem comprometer o desempenho dos compósitos (SAHEB, 1999; SPOLJARIC, 2009). O uso de fibras naturais celulósicas em compósitos é um mercado bastante promissor, principalmente pelo fato das fibras serem fontes de captação de dióxido de carbono na atmosfera, principal gás do efeito estufa (ESMERALDO, 2006).

Exemplos de compósitos utilizando fibras celulósicas são os que possuem o cimento como fase ligante, que transmite o esforço entre as fibras, mantendo-as protegidas do meio e permitindo sua orientação apropriada. A vantagem desse compósito está na resistência e na dureza relativamente maiores que o material separadamente, diminuição do peso e baixo custo (MATOSKI, 2005), possui elevado potencial quanto a material de construção, principalmente devido à alta resistência a fungos e a cupins, é de fabricação simples e fácil usinagem, utilizando-se de ferramentas da marcenaria convencional (FRYBORT et al., 2008).

O grande desafio na confecção desses compósitos cimento-madeira é garantir a durabilidade das fibras, uma vez que o meio alcalino em que estas são imersas pode comprometer sua eficiência. Assim, surge a necessidade de redução da alcalinidade da matriz cimentícia ou tratamento superficial das fibras (MATOSKI, 2005).

2.2 Fibras Vegetais

A história de compósitos reforçados por fibras como materiais de construção tem mais de 3000 anos, exemplos clássicos são o uso de palha em tijolos de barro, mencionado em Êxodo, e as crinas de cavalo em gesso. Outras fibras naturais têm sido utilizadas ao longo dos tempos para reforçar paredes de barro e dar maior resistência aos materiais de construção frágeis (DOMONE; ILLSTON, 2010).

As fibras naturais têm sido reconhecidas como bons reforços potenciais para compósitos de fibra estruturais, possuem muitas características que tornam seu uso vantajoso como: baixo custo, baixa densidade, resistência específica e módulo elevados, possibilidade de trabalho no estágio pós fissurado, não são abrasivas e, portanto, não desgastam os equipamentos de processo, não são tóxicas, podem ser facilmente modificadas por agentes químicos e provém de fontes renováveis. Suas propriedades mecânicas são comparáveis a de outros reforços comumente empregados. Entre os exemplos de fibras naturais estão as fibras de coco, da bananeira, de sisal, de juta, do bagaço de cana-de-açúcar, das palhas de arroz e trigo, da piaçava, do algodão e fibras de espécies madeireiras – polpa celulose (ALBINANTE et al., 2013; JOSEPH et al., 1999; SAHEB, 1999; SPOLJARIC, 2009; TONOLI et al., 2009).

As vantagens relacionadas às fibras naturais inauguram uma larga área de utilização no setor de compósitos e desafiam a substituição de fibras sintéticas e minerais. O amianto foi utilizado em matrizes cimentícias durante muitos anos e foi reduzido após a confirmação de que sua inalação teria efeitos cancerígenos (MOSLEMI, 1999; DOMONE; ILLSTON, 2010). Com a iminente proibição do uso do amianto, passou-se a buscar fibras naturais que pudessem substituí-lo. A celulose foi utilizada, em princípio, por questões técnicas e econômicas, pois apresentava relação custo-benefício semelhante ao mineral, além de ser amplamente disponíveis (AGOPYAN; SAVASTANO JÚNIOR, 1997; PASSOS, 2005). Uma das vantagens do uso de fibras de polpa *kraft* como reforço em materiais cimentícios deve-se ao fato que grande parte da lignina e hemicelulose, que são menos resistentes à alcalinidade do que a celulose, são retiradas durante o processo de polpação (TONOLI, 2009).

Quanto a disponibilidade, as polpas celulósicas apresentam produção expressiva no mercado brasileiro, segundo o Relatório da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2015), a produção nacional de celulose em 2014, considerando-se fibra curta (eucalipto), longa (pinus) e pasta de alto rendimento, foi de 16,46 milhões de toneladas,

8,8% maior do que em 2013. Com esse resultado, o Brasil manteve-se no quarto lugar no ranking dos países produtores de celulose de todos os tipos e como primeiro produtor mundial de celulose de eucalipto.

A utilização de fibras curtas oriundas do eucalipto possibilita a obtenção de uma maior densidade de fibras em massa ou volume, em relação às fibras longas e, portanto, consegue-se reduzir as áreas sem fibras. Adicionalmente, quanto menor o comprimento da fibra (o que geralmente está relacionado com menor razão de aspecto), mais fácil se torna sua dispersão (CHUNG, 2005).

O conhecimento da estrutura interna das fibras ligno-celulósicas e da sua composição química é importante para compreensão de como ela poderá influir nas características do compósito onde for empregada. O que se chama corriqueiramente de fibra é um conjunto de filamentos individuais, formados por fibrilas e unidas por espécies químicas orgânicas não cristalinas (lignina e hemicelulose), além de quantidade menores de açúcares livres, proteínas, extrativos e produtos inorgânicos. As fibrilas são compostas por moléculas de celulose e estão orientadas em ângulos distintos, formando as diversas camadas que compõem a macrofibra. Assim, de forma simplificada, a denominação macrofibra é dada ao conjunto de filamentos, compostos preferencialmente por moléculas de celulose e unidos por hemicelulose e lignina (BLEDZKI; GASSAN, 1999; SILVA, 2002).

A celulose (Figura 1a), um polissacarídeo linear de alto peso molecular, formado de unidades de D-glicose, é o principal constituinte estruturante, sendo o responsável pela resistência, rigidez e estabilidade estrutural da fibra. A hemicelulose (Figura 1b) é um polissacarídeo formado pela polimerização de vários açúcares, incluindo glicose, xilose, galactose, arabinose e mamose, porém, com grau de polimerização de um décimo a um centésimo daquele encontrado para a celulose nativa, atua normalmente como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e dureza das fibras. A lignina é um polímero complexo de estrutura amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos (Figura 1c), que unem as fibras celulósicas, formando a parede celular (KABIR et al., 2012; PASSOS, 2005). A Figura 2 apresenta o modelo da organização estrutural dos três principais componentes da parede celular da fibra.

A celulose pode ser descrita como um polímero linear com uma estrutura de cadeia uniforme, sua estrutura consiste em três grupos hidroxilas (OH). Dois deles formam ligações de hidrogênio com as macromoléculas de celulose (intramoleculares),

enquanto o outro forma ligação de hidrogênio com outras moléculas de celulose (intermolecular), ou com outros grupos funcionais polares. A estrutura da celulose das fibras possui uma região cristalina e outra amorfa, um grande número de ligações de hidrogênio intermoleculares fortes são formadas nas regiões cristalinas, o que cria um bloqueio e dificulta a penetração de alguns agentes químicos (COUTTS, 1986; KABIR et al., 2012).

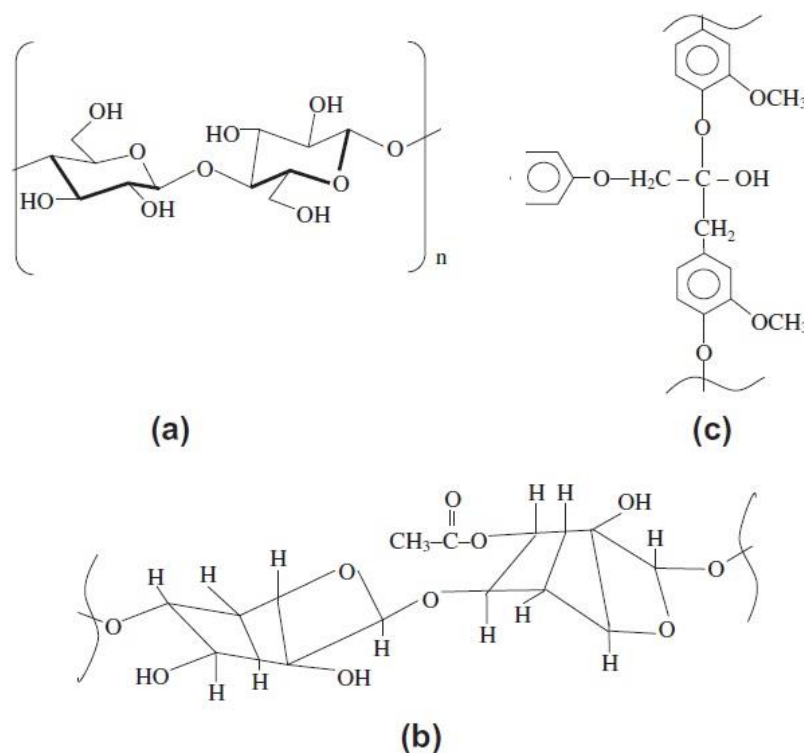


Figura 1. Estrutura química da (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina. Fonte: Kabir et al. (2012).

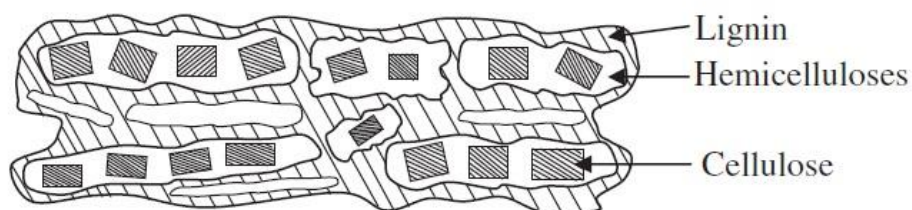


Figura 2. Organização estrutural dos três principais componentes da parede celular da fibra. Fonte: Kabir et al. (2012).

Fibras celulósicas não são uma alternativa livre de problemas, elas possuem certas deficiências nas propriedades. A composição estrutural permite a absorção de umidade do meio, o que leva a uma má ligação com os materiais da matriz, além disso,

as estruturas químicas das fibras e da matriz são diferentes, e unir essas duas fases é um desafio, isso faz com que a transferência de tensão seja ineficaz ao longo da interface dos compósitos. Em matrizes cimentícias, a principal desvantagem é quanto a durabilidade das fibras, a alta alcalinidade do cimento enfraquece as fibras de celulose e induz a sua mineralização.

Dessa forma, certos tratamentos químicos sobre a superfície de fibras naturais são absolutamente necessários, esses tratamentos são geralmente baseados na utilização de grupos funcionais reagentes que são capazes de reagir com as estruturas das fibras e alterar a sua composição, sendo capaz de minimizar a problemática supracitada (KABIR et al., 2012; TONOLI et al., 2009).

2.3 Método sol-gel

A nanotecnologia surge como uma alternativa promissora na síntese de novos materiais, atribuindo desempenhos e propriedades otimizadas para o aperfeiçoamento de compósitos já existentes e para aplicações inovadoras (HAAS, 2000). A partir da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos no nível molecular ou nanométrico surgem os materiais conhecidos como híbridos organo-inorgânicos, que apresentam propriedades inerentes da combinação de seus constituintes (BENVENUTTI et al., 2009). Nesses materiais, componentes inorgânicos são quimicamente incorporados na rede orgânica, combinando as vantagens de materiais inorgânicos (por exemplo: rigidez, estabilidade térmica elevada) e dos polímeros orgânicos (por exemplo: flexibilidade, ductibilidade e capacidade de processamento) (DUO et al., 2008).

Nesse contexto, surge o método sol-gel, fornecendo a possibilidade de síntese de novos materiais em um nível molecular, com elevado grau de homogeneidade, pureza e com propriedades físicas e químicas otimizadas (SAMUNEVA et al., 2008). O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, em que se predomina a fase líquida e o sistema não possui forma definida, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ALVES, 2005; HIRATSUKA et al., 1995).

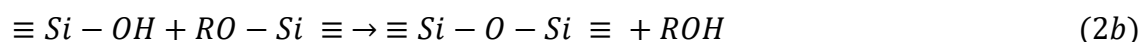
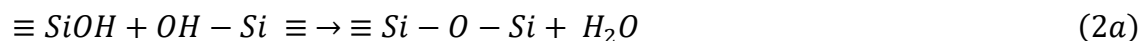
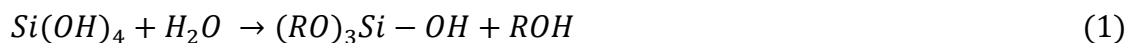
O método sol-gel consiste basicamente na formação de um sol decorrente da hidrólise dos precursores moleculares e, posteriormente formação de um gel, decorrente

da policondensação desses precursores. Para que o processo se inicie, o sol deve ser composto por: precursor, solvente, água e um catalisador. Os precursores são geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio e zircônio. No caso de utilização de alcóxidos, os solventes são, preferencialmente, álcoois, geralmente, como o mesmo radical do precursor alcóxido. Os catalisadores empregados podem ser ácidos ou bases, podendo-se utilizar um ou dois para um mesmo sol (BRINKER; SCHERER, 1990; BENVENUTTI et al., 2009).

As reações resultam na transição de um líquido para um sólido, sendo que os reagentes precursores dos componentes encontram-se inicialmente dissolvidos nesse líquido. No decorrer do processo, as reações de gelificação levam à formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar oligômeros que formarão cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. A evolução desse processo forma o estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional (BENVENUTTI et al., 2009).

O Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) é um precursor comum utilizado na síntese de materiais à base de sílica. Em um primeiro passo, a hidrólise do TEOS gera precursores contendo grupos de silanol reativos, em seguida, as reações de condensação envolvendo os grupos silanol produz uma solução coloidal de partículas de sílica (SiO_2) dispersas no solvente. A transição do sol-gel ocorre por reações de condensação que formam uma rede tridimensional, dando origem ao gel (PINTO et al., 2008).

De modo geral, as reações envolvidas no método sol-gel, para precursores do tipo ortossilicato de tetra-alquila, podem ser descritas da seguinte maneira (HIRATSUKA et al., 2005):



A reação de hidrólise está representada pela equação (1), ocorrendo a substituição do ligante alcóxido pelo grupo hidróxido. Após a hidrólise, inicia-se o processo de condensação, que forma a ligação Si – O – Si (equações 2a e 2b).

Na prática o fenômeno de transição sol-gel pode ser observado quando há um súbito aumento da viscosidade do sistema. O processo de concentração do sol faz com que as partículas se aproximem, levando a sua agregação e, conseqüentemente a formação de uma estrutura conectada, o gel (ALVES, 2005; HIRATSUKA et al., 2005; NASCIMENTO; 2007).

O processo sol-gel é bastante versátil, dando possibilidade para a formação de diferentes tipos de materiais, em diferentes morfologias, como filmes, pós, fibras, entre outras possibilidades (ALVES, 2005). A baixa temperatura de processamento torna o processo atraente, além da possibilidade de formação de produtos homogêneos e de elevada pureza (BENVENUTTI et al., 2009; KANI et al., 1992; SCHNEIDER JR, 1991).

Os híbridos a base de sílica são os mais importantes estudados e aplicados tecnologicamente, por possuírem um maior controle dos processos químicos envolvidos durante o processo sol-gel. Essa característica decorre do fato de que os precursores alcóxidos de silício apresentam cinética lenta nas reações de gelificação, fora as boas propriedades mecânicas e ópticas atribuídas à nano-sílica, como elevada dureza, módulo de elasticidade, resistência, transparência e elevado índice de refração (BENVENUTTI et al., 2009; BRINKER; SCHERER, 1990; DUO et al., 2008; HOU et al., 2008; HOU et al., 2009; XIE; HOU, 2008; XIE et al., 2008).

A combinação da nano-sílica com polímeros orgânicos, tais como a celulose, possibilita a formação de uma nova classe de material de alto desempenho.

Pinto et al. (2008), ao realizarem a modificação superficial de fibras de polpa celulose de *Eucalyptus* sp. pelo método sol-gel, usando como precursor o tetraetoxisilano (TEOS), observaram um revestimento homogêneo de sílica sobre a superfície das fibras e diminuição significativa na capacidade de adsorção de água das fibras de celulose.

Ashori et al. (2012), imergindo celulose bacteriana numa solução coloidal de silanol, preparado a partir de TEOS disperso em água com ácido acético como catalisador, verificaram que partículas de sílica foram depositadas sobre os espaços vazios entre a celulose bacteriana e microfibras. Tais partículas apresentavam tamanho nanométrico, ligadas quimicamente à celulose bacteriana. Verificaram, ainda, um ganho nas propriedades mecânicas para uma dosagem de TEOS de 7% e o tempo de prensagem de 8 minutos.

Raabe et al. (2014), estudaram a deposição de sílica sobre a superfície de fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* sp., em diferentes concentrações do precursor TEOS e diferentes tempos de reações. Os autores observaram uma melhoria na estabilidade térmica das fibras, aumentando a temperatura do início de degradação em 10-15 °C, e uma redução em até 50% da capacidade de adsorção de umidade da fibra de celulose modificada.

Não é possível prever quais as mudanças nas propriedades das fibras devido a deposição de sílica na superfície. Durante a preparação dos híbridos pelo método sol-gel novas interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos podem aparecer, como ligações químicas covalente, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (SAMUNEVA et al., 2008). Um outro fato é que as propriedades dos materiais nanocompósitos não dependerem apenas das propriedades dos seus componentes individuais, mas também das suas características morfológicas e interfaciais (PINTO et al., 2008). Logo, torna-se necessária a caracterização do novo material híbrido para entender o comportamento das fibras após a modificação.

2.4 Caracterização das fibras

2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações sobre a morfologia e identifica elementos químicos de superfícies sólidas. O microscópio permite a observação dentro de uma escala de 1cm² a 1 μm², o que corresponde a um aumento de 10 a 100.000 vezes, alguns chegam a atingir mais de 300.000 vezes (DEDAVID et al., 2007; GOLDESTEIN et al., 1992).

O funcionamento de microscópio eletrônico de varredura (MEV), de forma simplificada, baseia-se na incidência de feixes de elétrons na superfície das amostras, um detector capta os elétrons refletidos para formar uma imagem ampliada, tridimensional e de alta resolução (BOGNER et al., 2007).

Os MEVs podem possuir equipamento de microanálise acoplado, permitindo a obtenção de informações químicas das fibras. Essa análise, denominada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número

atômico da amostra e o seu comprimento de onda ou a sua energia são utilizados para identificar o elemento que está emitindo radiação (DEDAVID et al., 2007).

Algumas amostras necessitam de recobrimento por deposição de íons metálicos para facilitar a obtenção de imagens e a análise EDS, esse tratamento tornam as fibras condutoras e melhoram o nível de emissão de elétrons (GOLDSTEIN et al., 1992).

Muitos trabalhos na literatura vêm aplicando a microscopia eletrônica de varredura para a caracterização morfológica de fibra e compósitos. Tonoli (2010) analisou compósitos de fibrocimento com fibras de polpa de Eucalipto e de Pinus por MEV e obteve informações quanto ao espaçamento entre fibras, a dispersão das fibras e a porosidade aparente do compósito.

Raabe et al (2014) analisaram fibras de polpa celulósica com deposição de nano-sílica pelo método sol-gel, nas imagens obtidas pelo MEV foi possível observar as nanopartículas de sílica na superfície da fibra, bem como o aumento de silício na medição por EDS. Xie et al (2009), Yin e Wang (2013) também utilizaram imagens do MEV para avaliar o efeito da modificação de fibras pelo método sol-gel.

A análise de imagens obtidas por microscopia permite a visualização das modificações morfológicas ocorridas nas fibras após a deposição de compostos inorgânicos na superfície, que é o caso da deposição de sílica em fibras vegetais. Como ferramenta complementar, a análise por EDS permite a identificação e quantificação desse composto, bem como avaliar uniformidade na distribuição das partículas de sílica.

2.4.2 *Difração de raio-X (DRX)*

Com a difração de raios-X (DRX) é possível estudar materiais a nível atômico, descobrindo e estudando sua estrutura (BLEICHER; SASAKI, 200). Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A DRX ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina (ALBERS et al., 2002).

Caso incidir um feixe de raios-X em ângulos variáveis em uma amostra com uma certa distribuição de pequenos cristalitos, como amostras na forma de pó, e colocar essas intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), obtêm-se um gráfico chamado difratograma. O padrão de

difração é único para cada tipo de cristal, dessa forma, é possível descobrir a composição de materiais através da DRX (BLEICHER; SASAKI, 200).

A principal aplicação da DRX refere-se à identificação de compostos cristalinos, tais como a celulose. Os grupos hidroxilo presentes na celulose estão envolvidos numa série de ligações intra e intermoleculares, o que resulta em várias disposições dos cristais. Essas disposições do arranjo das moléculas podem ser altamente ordenadas, constituindo as regiões cristalinas, ou desordenadas, chamadas de regiões amorfas. (PARK et al., 2010). A DRX indica as características cristalinas e amorfas das fibras, a partir da presença ou ausência de picos no difratograma.

Nas regiões cristalinas, existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina, para formar o volume total do cristal. A esse arranjo geométrico dá-se o nome de cela unitária. No caso da celulose, existem mais de uma forma polimórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a cela unitária. A celulose I e II são polimorfas, a primeira é conhecida como celulose nativa, e é a base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras celulósicas, com disposição paralela. Já as celas unitárias da celulose II estão dispostas de modo antiparalelo (NAM et al, 2016; SILVA, D'ALMEIDA, 2009).

A celulose I e II podem ser identificadas por seus diferentes padrões característicos em DRX, representados por diferentes picos de intensidade no difratograma de raios-X. A celulose tipo I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano 101) e 15° (plano 101). Para a celulose II: 23° (plano 002) e 20° (plano 101) e 13° (plano 101), que muitas vezes pode ficar obscura devido ao ruído (FORD et al., 2010; LENGOWSKI, 2012).

A proporção da região entre as regiões cristalinas e amorfa determina o índice de cristalinidade (IC) da celulose, que é dado comparando o mínimo em intensidade acima da linha de base e o máximo de intensidade, representando a difração da parte amorfa e da parte cristalina, respectivamente (BANSAL et al., 2010).

Muitos trabalhos na literatura vêm aplicando a DRX para a caracterização de fibras após tratamentos. Lopes et al. (2011) observaram a redução do IC após a modificação de fibras de curauá (*Ananas erectipholius*) pelo processo de acetilação. Os autores observaram que o tratamento modificou o comportamento da celulose com reduções de 30% na porção cristalina e de 7,8% na porção amorfa, o índice de cristalinidade das fibras de curauá acetiladas foi de 66,4%, cerca de 8,1% menor que o registrado para as fibras não tratadas.

Lengowski et al. (2013) avaliaram o IC da polpa celulósica de *Eucalyptus* spp. após diferentes tipos de tratamentos, como hidrólise ácida e tratamento alcalino. Na celulose sem tratamento foi observado IC de 79,22%. Após a hidrólise ácida esse IC chegou a 89,66%. Tanto no tratamento com hidrólise ácida, quanto no tratamento alcalino, houve a formação de celulose II.

2.4.3 Porosidade e Área Superficial

Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo simples com o objetivo de determinar a área superficial de um sólido e obter informações sobre suas características porosas (RUTHVEN, 1984; WEBB; ORR, 1997). A equação BET – letras iniciais dos nomes dos três autores, extrai informações das isotermas de adsorção construídas quando as fibras são expostas a um gás em um sistema fechado à temperatura constante (TEIXEIRA et al, 2001b).

A relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou desorvida por uma superfície adsorvente, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás (expressa pela pressão relativa P/P_0), é representada por uma isoterma de adsorção/dessorção (AIROLDI; FARIAS, 2000). A adsorção pode ser definida como sendo a adesão de um ou mais componentes a uma superfície (SING et al., 1985), sendo chamada de adsorvato a substância que é adsorvida e adsorvente ou substrato o material que tem sua superfície como base. O processo inverso da adsorção é a dessorção, no qual a quantidade adsorvida diminuiu ou é removida completamente (ATKINS; PAULA, 2006; SING et al., 1985).

Para determinação da área específica, BET baseiam-se na quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984), o volume do poro em função do seu diâmetro é calculado a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (TEIXEIRA et al., 2001b).

A construção de isotermas de adsorção revela muitos detalhes sobre as características do material, e seu formato é função do tipo de porosidade do sólido (TEIXEIRA et al., 2001b). Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de 6 (seis) tipos principais (Figura 3). Gregg, Sing (1982), Webb e Orr (1997) relacionaram o tipo de isoterma com o tamanho dos poros. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo

II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

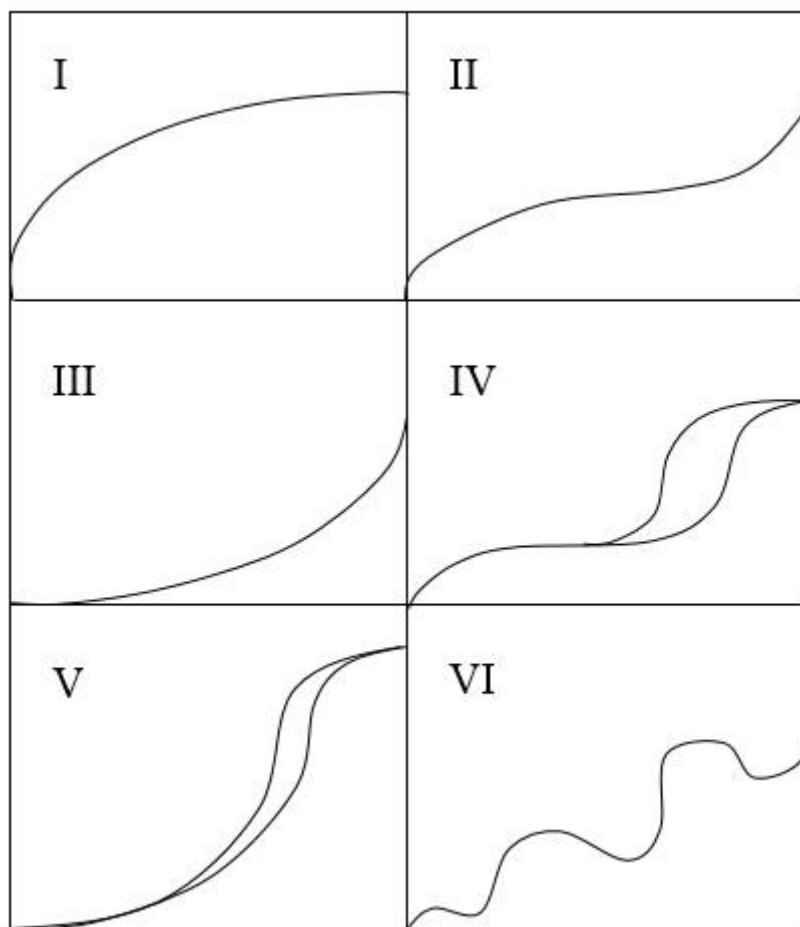


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI (adaptado de GREGG; SING, 1982).

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos, o inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em

sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção.

Os materiais híbridos obtidos pelo método sol-gel sintetizados usando-se catálise ácida geralmente apresentam estrutura microporosa e sua isoterma é classificada como tipo I. Já os materiais híbridos sintetizados usando-se catálise básica geralmente são mesoporos e apresentam uma histerese na isoterma (BEVENUTTI et al., 2009).

Quando se trata de materiais híbridos, a análise da porosidade permite entender as interferências da modificação na absorção de umidade. Em fibras vegetais, as alterações na porosidade podem alterar o comportamento hidrofílico para hidrofóbico, permitindo diferentes aplicabilidades.

2.5 Compatibilidade entre cimento e material lignocelulósico

O desenvolvimento de compostos para construção usando fibras naturais – como a polpa celulósica – é uma alternativa interessante, devido as diversas vantagens já citadas. No entanto, um dos principais obstáculos na utilização de fibras naturais têm sido a baixa compatibilidade entre as fibras e a matriz, o que pode levar a uma microfissura do composto e a uma degradação de propriedades mecânicas (HERRERA-FRANCO; VALADEZ-GONZÁLEZ, 2005).

O termo compatibilidade, quando aplicado na área de compósitos cimento-madeira, refere-se ao grau de colagem do cimento após a mistura com água e com alguma forma de madeira fragmentada. Em termos gerais, se o processo de cura do cimento não é perturbado, ou perturbado apenas em uma pequena extensão, diz que este cimento e essa madeira são compatíveis. Por outro lado, se a cura do cimento é prejudicada pela presença de madeira, diz-se que estes são incompatíveis. Este fenômeno de interação é comumente expressado por uma redução das propriedades físicas do compósito cimento-madeira, em última análise, dando amostras sem integridade física (JORGE et al., 2004).

É difícil determinar as causas exatas da inibição do cimento com a madeira, já que há um número complexo de processos químicos e físicos ocorrendo (MILLER; MOSLEMI, 1991). No processo de hidratação, os silicatos e aluminatos constituintes do cimento reagem com a água, dando origem a novos compostos estáveis cristalizados sob a forma de agulhas que, emaranhando-se e ligando-se, conferem resistência ao conjunto

(FRYBORT et al., 2008; GOMES et al., 2013). Cada substância que interfere na formação ou na união de cristais, afeta a ligação coesa do cimento (AHN; MOSLEMI, 1980).

Na presença de extrativos, açúcares e açúcares ácidos, hidratos impermeáveis são formados na superfície dos grãos de cimento, o que retarda ou inibe o processo de hidratação (SAUVAT et al., 1999), além disso, os grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos podem se ligar com o cálcio, alumínio e cátions de ferro presentes no cimento e retardar, ou talvez perturbar, as reações de cristalização (MARIAMPOL'SKII et al., 1974; YOUNG, 1970). Essas reações inibidoras podem ocorrer na interface cimento-madeira ou circundante a matriz de cimento, e enfraquecer as ligações mecânicas e químicas entre matriz e reforço (MILLER; MOSLEMI, 1991).

A presença de hemicelulose também pode levar a problemas de hidratação. Quando os componentes da madeira são atacados pelo ambiente alcalino, alguns dos seus produtos químicos solúveis difundem-se para a pasta de cimento (THOMAS; BIRCHAL, 1983; WEATHERWAX; TARKOW, 1964; ZHENG TION; MOSLEMI, 1986). O meio alcalino surge durante a hidratação do cimento, quando o hidróxido de cálcio é formado, o resultado é um pH em torno de 12,5 na pasta. Uma vez que a hemicelulose é não-cristalina e alcalino-solúvel, ela dissolve-se na massa de cimento e afeta a formação de cristais, visto que os íons metálicos presentes no cimento podem reagir com os grupos hidroxilos presentes na hemicelulose (MILLER; MOSLEMI, 1991; WHISTER; BeMILLER, 1958).

Um método comum de avaliar a extensão desse efeito inibidor é pela análise do tempo necessário para se atingir a temperatura máxima de hidratação do cimento, por meio de informações obtidas de uma curva típica de temperatura em função do tempo, desde o início da cura do cimento, quando os componentes são misturados, até atingir a temperatura máxima (JORGE et al., 2004).

Quando se examina uma curva de comportamento típico da reação do cimento e da água, nota-se que esta pode ser dividida em três fases distintas de tempo e temperatura (Figura 4): aumento inicial da temperatura (0 para t_1 e t'_1 , a uma temperatura T_1 e T'_1 , respectivamente), período de dormência (t_1 para t_2 e t'_1 para t'_2 , a uma temperatura T_2 e T'_2 , respectivamente) e o endurecimento da pasta de cimento, exibindo rápida elevação de temperatura (t_2 para t_3 e t'_2 para t'_3 a uma temperatura T_3 e T'_3 , respectivamente) (FERRAZ, 2011; LATORRACA, 2000; MOSLEMI; LIM,

1984). Na Figura 4 também é possível observar que a adição de madeira leva a uma redução da temperatura máxima e ao retardo no alcance dessa temperatura.

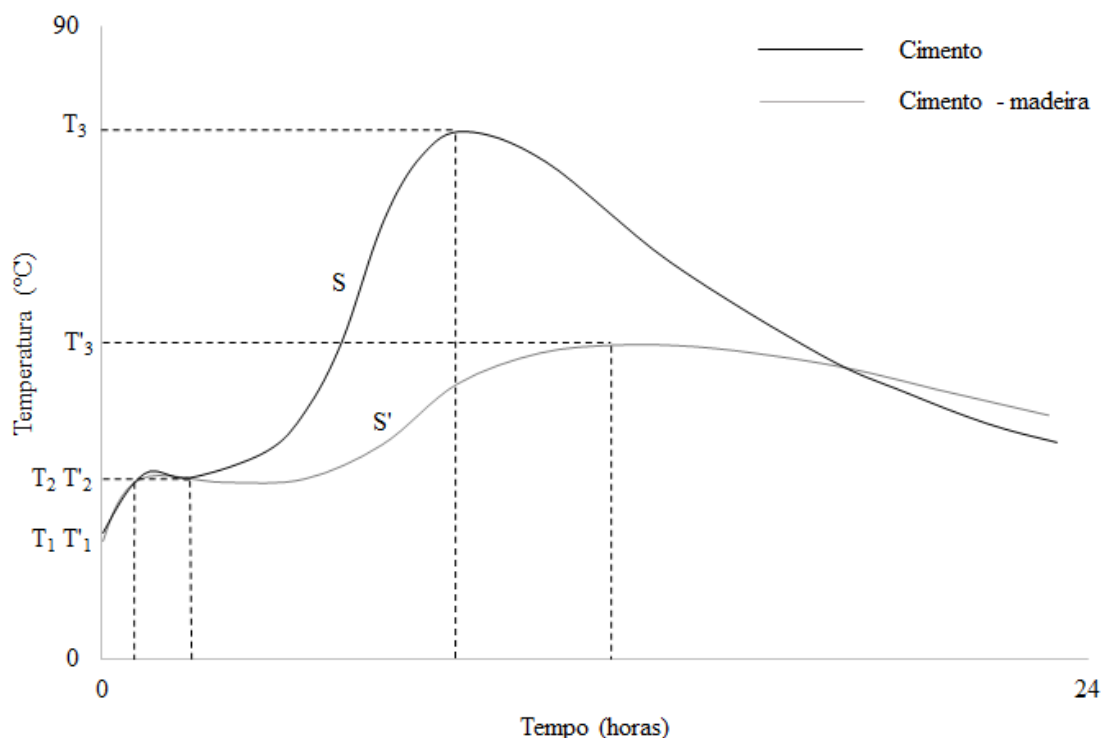


Figura 4. Curva de temperatura de hidratação para cimento americano tipo I e mistura de cimento com madeira de *Quercus suber* L. (adaptado de HACHMI et al., 1990).

Quando se trata da utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos minerais, aparece outra desvantagem além da incompatibilidade, a durabilidade destas fibras em meio alcalino. O enfraquecimento das fibras por ataque alcalino é devido o processo de mineralização, em que os produtos da pasta de cimento, especialmente o hidróxido de cálcio, migram para o lúmen e paredes das fibras. Além disso, as condições de intemperismo que os compósitos são expostos podem induzir a absorção de água, o que resulta em mudanças contínuas do volume da matriz e da parede celular das fibras (AGOPYAN et al., 2005; TOLÊDO FILHO et al., 2003).

Vários tratamentos vêm sendo utilizados para aumentar a compatibilidade e durabilidade das fibras em compostos minerais. As estratégias incluem a modificação da madeira por meio da remoção de extrativos, adição de aditivos aceleradores da cura do cimento, redução de alcalinidade da matriz e modificação das fibras (AGOPYAN et al., 2005; FRYBORT et al., 2008; JORGE et al., 2004; TOLÊDO FILHO et al., 2003; TONOLI, et al., 2009).

A modificação de polpa de celulose com nanopartículas de sílica, através do processo sol-gel, torna-se interessante do ponto de vista do aumento da durabilidade das fibras em compósitos a base de cimento. Estudos anteriores relataram a diminuição na capacidade de absorção de água nas fibras (PINTO et al., 2008; RAABE et al., 2014), esse caráter mais hidrofóbico pode evitar a migração do hidróxido de cálcio para o interior da fibra, ou seja, a diminuição no efeito da mineralização, principal causador da redução da durabilidade.

Miller e Moslemi (1991), pesquisaram o efeito de substância padrões representando substâncias presentes na madeira na cura do cimento, e encontraram que a celulose não causa diferença significativa na temperatura máxima de hidratação e no tempo para atingir essa temperatura, entretanto, não se conhece o efeito que a modificação das fibras tem no grau de compatibilidade, tornando necessária a avaliação dessa nova interação entre reforço e matriz.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Polpa Celulósica

A polpa de celulose *kraft* branqueada de *Eucalyptus* utilizada no experimento foi fornecida pela Eldorado Brasil Celulose (Três Lagoas - MS, Brasil), registrada sob o número de lote 1406626 A300, apresentando as propriedades descritas, resumidamente, na Tabela 1.

Tabela 1. Principais propriedades da polpa celulose *kraft* branqueada de *Eucalyptus*.

Propriedades Típicas *	Norma	Valores
Alvura (BMS), %ISO	ISO 2470	90,79
Reversão de alvura em 4 h, %ISO	Tappi um 200	1,54
Viscosidade Intrínseca, cm ³ /g ou mL/g	ISO 5351	800
pH - extrato a frio	ISO 6588-1	6,02
Condutividade - extrato a frio	ISO 6588-1	9,2
Teor seco ISSO 638	ISO 638	91,59
Índice de retenção de água, %	Tappi um 256	152,13
Propriedades Químicas *	Norma	Valores
Extrativos em acetona, %	Scan CM 49:93	0,091
Alfa-celulose (R18), %	Tappi T203 om-93	91,080
Beta celulose, %	Tappi T203 om-93	8,270
Gama celulose, %	Tappi T203 om-93	0,640
Cinzas, %	Scan C 06	0,330
Teor de pentosanas, %	Scan C 4	11,330
Insolúveis em HCl, %	Scan C 09	0,110
Propriedades Morfológicas*	Norma	Valores
População de fibra, milhões/g	Fiber Tester	20,42
Comprimento aritmético, mm	Fiber Tester	0,65
Comprimento ponderado, mm	Fiber Tester	0,82
Largura de Fibra, µm	Fiber Tester	16,6
Fração parede, %	Fiber Tester	42,62
Diâmetro do lúmen, µm	Fiber Tester	9,52
Fibras Fraturadas, %	Fiber Tester	62,45

*Dados das propriedades fornecidos pela Eldorado Brasil Celulose.

3.2 Modificação das fibras

A modificação das fibras de celulose foi realizada pela deposição de partículas de sílica (SiO_2) sobre sua superfície por meio do processo sol-gel, com base em estudos anteriores (PINTO et al., 2008; ASHORI et al., 2012; RAABE et al., 2014).

Os materiais utilizados para modificação das fibras foram: precursor inorgânico Ortosilicato de Tetraetila ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ - TEOS 99% P.A.) para a síntese de SiO_2 , fornecido pela Merck Millipore Corporation; catalisador da síntese Hidróxido de Amônia (NH_4OH – 30 - 32% v.v⁻¹); solvente etanol fornecido pela Vetec ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ – 95% P.A.) e água destilada.

A polpa de celulose seca foi mantida em água destilada (relação água/fibra foi de 100 mL.g⁻¹) sob agitação mecânica (1000 rpm) durante 2 h, a fim de alcançar a dispersão adequada das fibras. Após este período, com auxílio de cadinho sinterizado de porosidade número 1 e bomba a vácuo, o excesso de água presente nas fibras foi cuidadosamente retirado. A massa seca das fibras, após a dispersão, foi estimada por diferença de massa.

O processo de modificação consistiu na imersão de fibras de celulose dispersas em solução composta por etanol, hidróxido de amônia, água e TEOS, obedecendo as proporções descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Componentes da mistura do processo de modificação e seus respectivos percentuais.

Fibras secas*	Álcool (mL)	Água (mL)	Hidróxido de Amônia (mL)	TEOS (mL)
		-- % --		
1,0	85,0	9,0	1,5	4,5

*Acrescidas à solução respeitando a proporção de 1:100 (g.mL⁻¹).

O procedimento para a realização do processo de modificação seguiu os seguintes passos: (i) inicialmente as fibras dispersas foram imersas em água, etanol e hidróxido de amônia e misturadas sob agitação constante e moderada (em uma rotação suficiente para manter a mistura homogênea) por um período de 30 min; (ii) após a homogeneização da mistura, ainda sob agitação constante, o precursor da SiO_2 (TEOS) foi lentamente adicionado (gota a gota), mantendo-se a agitação por um período de 18 h, tempo necessário e suficiente para o recobrimento das fibras, conforme demonstrado por

Raabe et al. (2014); (iii) ao término do período da modificação, as fibras foram lavadas com água destilada até total remoção da solução de reação e, posteriormente, acondicionadas e secas em estufa a $70 \pm 5^\circ\text{C}$. O processo de modificação foi realizado em condições de ambiente.

3.3 Caracterização das fibras

As fibras foram avaliadas quanto a sua morfologia, porosidade e área superficial, antes e após a modificação.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras das fibras modificadas e não modificadas foram fixadas em *stubs* metálicos por uma fita de carbono dupla-face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro. Logo depois, as características morfológicas das fibras modificadas e não modificadas foram avaliadas por imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL modelo JSM – 7001F, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – IB/UnB. Para produção e captura das imagens, o equipamento foi operado com uma potência de 15 kV, utilizando um detector de elétrons secundários. Um sistema de espectroscopia (EDS) de energia dispersiva foi utilizado para detectar e quantificar a presença de silício na superfície das fibras modificadas e não modificadas, detectando o grau de recobrimento das fibras pelo processo de modificação utilizado. Foram realizadas 16 leituras aleatórias na superfície das fibras modificadas, e mais 16 nas fibras não modificadas.

3.3.2 Análise de Difração de Raio-X (DRX)

Para avaliar se a modificação das fibras foi capaz de alterar sua cristalinidade, as fibras foram analisadas por difração de raios-X. O equipamento utilizado foi um difratômetro Bruker, modelo D8 Discover, do Instituto Nacional de Criminalística (INC) da Polícia Federal (sede Brasília - DF). A radiação empregada foi a $\text{Cu-K}\alpha$. As condições de medida foram 40 kV com velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, para valores de 2θ entre 10° e 40° . As amostras foram analisadas na forma de pó em apenas 1

repetição. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado de acordo com a equação 1, como sugere Ford et al. (2010).

$$IC (\%) = \left[\left(\frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right) \times 100 \right] \quad (1)$$

Em que: I_{002} – intensidade máxima difratada pela celulose cristalina ($2\theta \cong 22^\circ$); I_{AM} – intensidade da difração da celulose amorfa ($2\theta \cong 18^\circ$).

3.3.3 Área Superficial e Porosidade

As características físicas, tais como área superficial e porosidade das fibras modificadas e não modificadas foram determinadas por isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio (N_2) a 77 K, utilizando-se o analisador volumétrico de adsorção de gás, Quantachrome NovaWin versão 10.01, do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da Universidade de Brasília IQ/UnB.

O equipamento é conectado a um computador e com uso do *software* NovaWin é possível determinar a área superficial e porosidade das fibras. Esse *software* gera automaticamente isotermas de adsorção/dessorção em função da variação de pressão, com base nessas curvas, pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), a superfície específica é estimada. Para determinar o diâmetro e volume médio dos poros é gerada uma série de valores por métodos que consideram a classe e a geometria do poro, o método adequado foi escolhido de acordo com a análise das isotermas. Foram realizadas 5 repetições por tratamento (fibra modificada e fibra não modificada).

De acordo com as isotermas, os poros foram classificados em função do diâmetro, segundo a Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos poros segundo o diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

Fonte: Gregg e Sing (1982).

3.4 Teste de Calor de Hidratação

3.4.1 Constituintes da matriz cimentícia

A matriz cimentícia foi constituída por cimento Portland CPV-ARI RS (Cimento Portland de alta resistência inicial e resistente a sulfatos) e o calcário agrícola moído, também conhecido como *filler* pela indústria cimentícia. Este cimento foi escolhido por ser usualmente empregado na produção industrial de fibrocimento. O calcário foi usado como substituto parcial do cimento Portland, com o objetivo de reduzir custos de produção, como é normalmente empregado na indústria de fibrocimento (BEZERRA et al., 2006).

Além disso, foi adicionado à matriz dois aditivos, o hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poliéter carboxílico (ADVATM 175). Tais aditivos tem a função de melhorar a fluidez da mistura, auxiliando na mistura dos componentes dos compósitos de fibrocimento (FONSECA et al., 2016).

3.4.2 Índice de Inibição

A fim de avaliar a compatibilidade das fibras de polpa celulose (modificadas e não modificadas) com a matriz cimentícia, os componentes obedeceram a massa (g) especificada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição das misturas utilizadas no teste de inibição.

Tratamento	Matriz Cimentícia (g)				Fibras (g)	
	Cimento	Calcário	HPMC	ADVA	FM	FNM
Testemunha	100	-	-	-	-	-
CFM	100	-	-	-	7,5	-
CFNM	100	-	-	-	-	7,5
AC	68	30	1	1	-	-
AFM	68	30	1	1	7,5	-
AFNM	68	30	1	1	-	7,5

Legenda: FM = Fibra modificada; FNM = Fibra não modificada; CFM = Mistura cimento mais fibra modificada; CFNM = Mistura cimento mais fibra não modificada; AC = Mistura matriz cimentícia; AFM = Mistura matriz cimentícia mais fibra modificada e AFNM = Mistura matriz cimentícia mais fibra não modificada.

A proporção de água:matriz cimentícia foi de 0,45:1 para Testemunha e AC, entretanto, para as amostras que continham fibras, a proporção foi aumentada para 0,68:1, em decorrência da elevada absorção de água das fibras e para garantir uma melhor homogeneidade da mistura.

As fibras utilizadas na mistura (FM e FNM) foram previamente dispersas em águas destilada, conforme descrito no item 3.2. Com auxílio de agitador mecânico, os componentes da mistura foram homogeneizados e em seguida inseridos em canos PVC que foram acondicionados em recipientes térmicos juntos a uma esponja para isolar a temperatura (Figura 5a), tais recipientes foram isolados entre si e armazenados em caixa térmica (Figura 5b). Imediatamente após, um cabo termopar tipo “K” (instrumento de medição de temperatura), para cada repetição e para a amostra controle, foi introduzido no centro da mistura (Figura 5a e 5b). Os cabos de termopar foram conectados a um receptor de sinais (*datalogger* da marca ICEL, modelo TD-890), o qual realizou a leitura e o armazenamento dos dados de temperatura em um intervalo de 2 min.

Os testes foram realizados em séries separadas, sendo que cada série corresponde a um tratamento, composto de três repetições, mais uma amostra controle, denominada testemunha, que servirá de base para a avaliação e análise dos resultados.

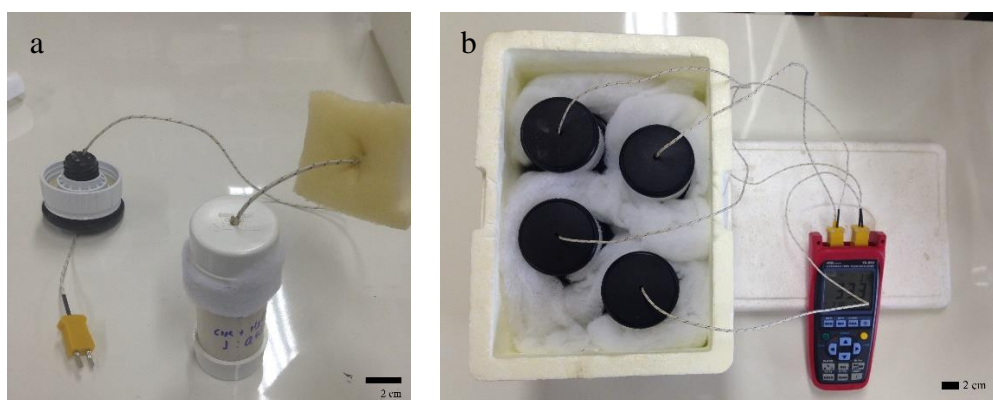


Figura 5. Ensaio do teste de hidratação.

O índice de inibição será calculado conforme a equação 2, baseado em métodos estudados e desenvolvidos por Weatherwax e Tarkow (1964) e Hofstrand et al. (1984):

$$I (\%) = \left[\frac{(T_{cim} - T_m)}{T_{cim}} \cdot \frac{(H_m - H_{cim})}{H_{cim}} \cdot \frac{(S_{cim} - S_m)}{S_{cim}} \right] \times 100 \quad (2)$$

Em que: T_{cim} = Temperatura máxima da mistura cimento/água ($^{\circ}C$); T_m = Temperatura máxima da mistura fibra/matriz cimentícia/água ($^{\circ}C$); H_{cim} = Tempo para atingir a temperatura máxima na mistura cimento/água (h); H_m = Tempo para atingir a temperatura máxima na mistura fibra/matriz cimentícia/água (h); $Scim$ = Máximo incremento de temperatura da curva na mistura cimento/água ($^{\circ}C/h$); Sm = Máximo incremento de temperatura da curva na mistura fibra/matriz cimentícia/água ($^{\circ}C/h$).

A compatibilidade entre as fibras (modificadas e não modificadas) e a matriz cimentícia foi classificada de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5. Classificação do material lignocelulósico de acordo com o índice de inibição.

Índice de inibição (%)	Classificação
$I \leq 10$	Baixa inibição
$10 < I \leq 50$	Média inibição
$50 < I \leq 100$	Alta inibição
$I > 100$	Inibição extrema

Fonte: Okino et al. (2004).

3.5 Análise dos Resultados

A análise estatística para os resultados de caracterização das fibras e do teste de inibição seguiu o delineamento experimental inteiramente ao acaso (DIC), efetuando-se a análise de variância e a comparação das médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade nos casos de rejeição da hipótese de nulidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das fibras

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para caracterizar as alterações sobre a morfologia da superfície das fibras de celulose, foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura e macroscópicas, como apresentado na Figura 6.

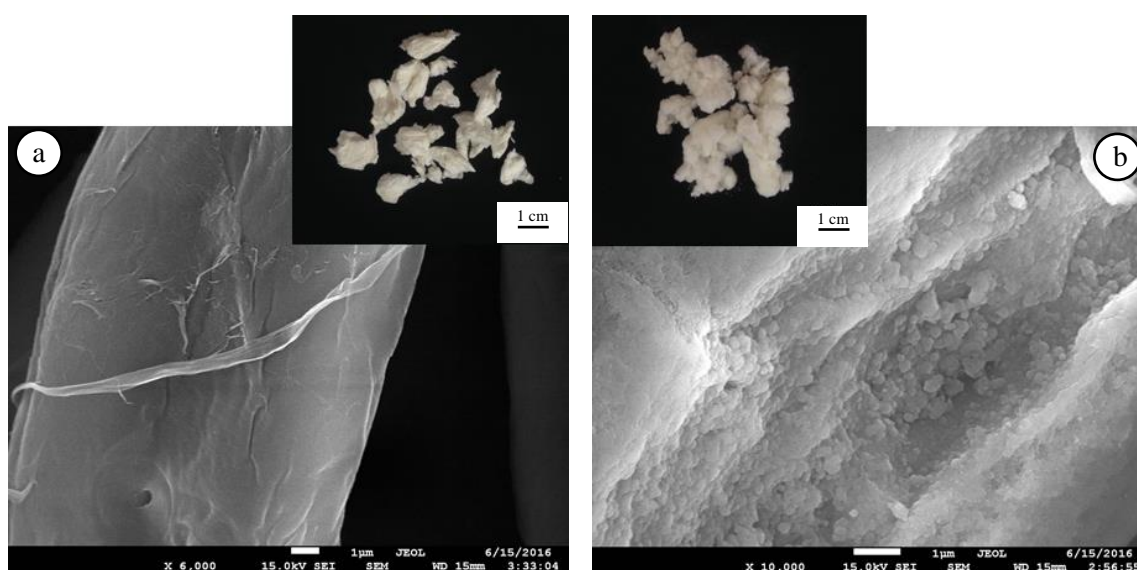


Figura 6. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fibra não modificada (a) e da fibra modificada (b) com respectivas imagens macroscópicas.

A Figura 6 mostra a diferença entre a fibra não modificada (FNM) e modificada (FM), a superfície da FNM (Figura 6a) é mais lisa quando comparada com a textura da FM (Figura 6b), que se apresenta áspera, devido a presença de partículas de sílica (SiO_2) de formato esférico sobre a superfície da fibra. Esta superfície mais rugosa das FM pode permitir uma maior aderência mecânica destas fibras com a matriz cimentícia.

A deposição de sílica deve-se às reações de sol-gel, pela hidrólise do precursor TEOS e subsequente condensação da sílica (XIE et al., 2009). Grupos silanol reativos oriundos do TEOS reagem com os grupos hidroxilos livres da celulose, que forma a ligação Si – O – Si, a sílica (ASHORI, et al., 2012; PINTO et al., 2008). O formato esférico deve-se ao meio básico da reação sol-gel, típico de híbridos sintetizados em

presença de catalizador básico, no caso o hidróxido de amônia (BENVENUTTI et al., 2009).

As imagens macroscópicas mostram a mesma quantidade de fibras (1 grama), as FNM secas estão mais aglomeradas do que as FM, esse agrupamento causará a concentração local de fibras no compósito a base de cimento e, conseqüentemente, a ocorrência de outras áreas sem fibras, nas quais o reforço será menos eficiente, já nas FM, devido à diminuição dos hidroxilos livre disponíveis na superfície da fibra quando as partículas de SiO_2 estão presentes, há uma diminuição das interações entre as fibras (RAABE et al., 2015), o que torna as FM mais dispersas na matriz e, assim, forças externas são transferidas para as outras partes do compósito, permitindo incremento na resistência do mesmo (TONOLI, 2009).

A Figura 6 mostra as partículas de sílica distribuídas na superfície da fibra, mas para confirmar se essa deposição foi feita de forma uniforme, foi realizado o mapeamento de silício sobre a superfície da fibra por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), apresentado na Figura 7.

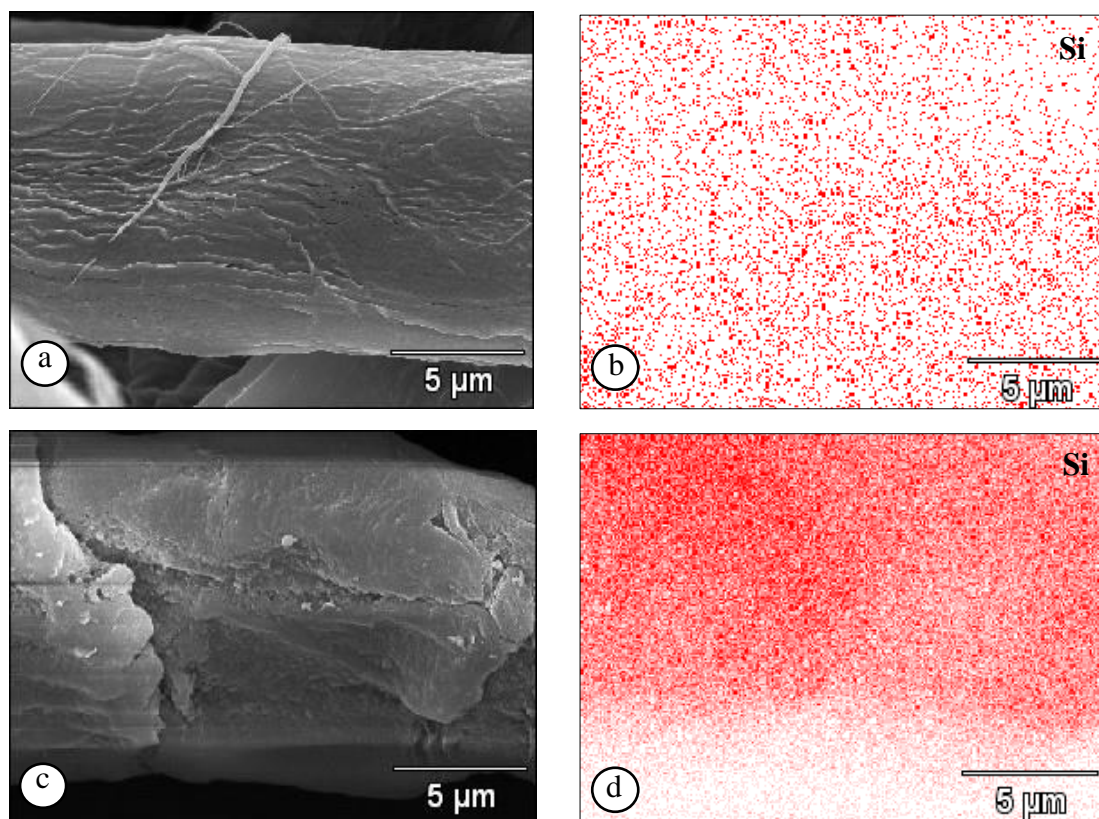


Figura 7. MEV da fibra não modificada (a) e da fibra modificada (c) com respectivos mapeamentos de silício a direita (b e d).

O EDS identifica o elemento de uma região microscópica específica, esta região está representada pelas Figuras 7 ‘a’ e ‘c’, os pontos vermelhos nas Figuras a direita (‘b’ e ‘d’) representam a presença de silício da respectiva Figura a esquerda. Para a fibra não modificada (fig. 7a), a presença do silício mostrou-se uniforme em toda a imagem, sem diferentes concentrações onde a fibra está posicionada, por outro lado, na Figura 7d observa-se uma concentração de silício na parte superior da imagem, o que se deve à posição em que a fibra se encontra. Caso fosse sobrepor as Figuras 7 ‘c’ e ‘d’ os pontos vermelhos iriam coincidir com os limites da fibra, com pequenas variações devido a movimentação da fibra durante a análise EDS.

O mapeamento mostra um aumento na concentração de silício de forma uniforme em toda superfície da FM, o que leva a concluir que o recobrimento da fibra com sílica ocorreu de forma homogênea. No entanto, não é possível com o EDS obter informações sobre a espessura da camada de sílica depositada (TONOLI et al., 2009).

A presença de silício da FNM deve-se a fração elementar existente, enquanto na FM a concentração do elemento aumenta de forma considerável, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Concentração média dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si) nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).

Média	-- % --		
	C	O	Si
FNM	43,15 a	56,27 a	0,52 b
FM	29,57 b	37,30 b	33,13 a

* As médias seguidas pela mesma letra dentro de uma mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância.

De acordo com a Tabela 6, o teor de silício (Si) nas FNM foi significativamente inferior em comparação com a FM, o que torna evidente o aumento da concentração de silício nas fibras que sofreram o processo de modificação. A formação de uma rede de sílica contínua hidrofóbica na superfície da fibra, em que grupos silanos estão apontados para a matriz, permitem a formação de ligações interfaciais entre a fibra e o cimento (TONOLI, 2009).

4.1.2 Análise de difração de raio – X (DRX)

Os difratogramas das fibras de celulose (FM e FNM) estão apresentados na Figura 8, com respectivos índices de cristalinidade (IC%) indicados por seta.

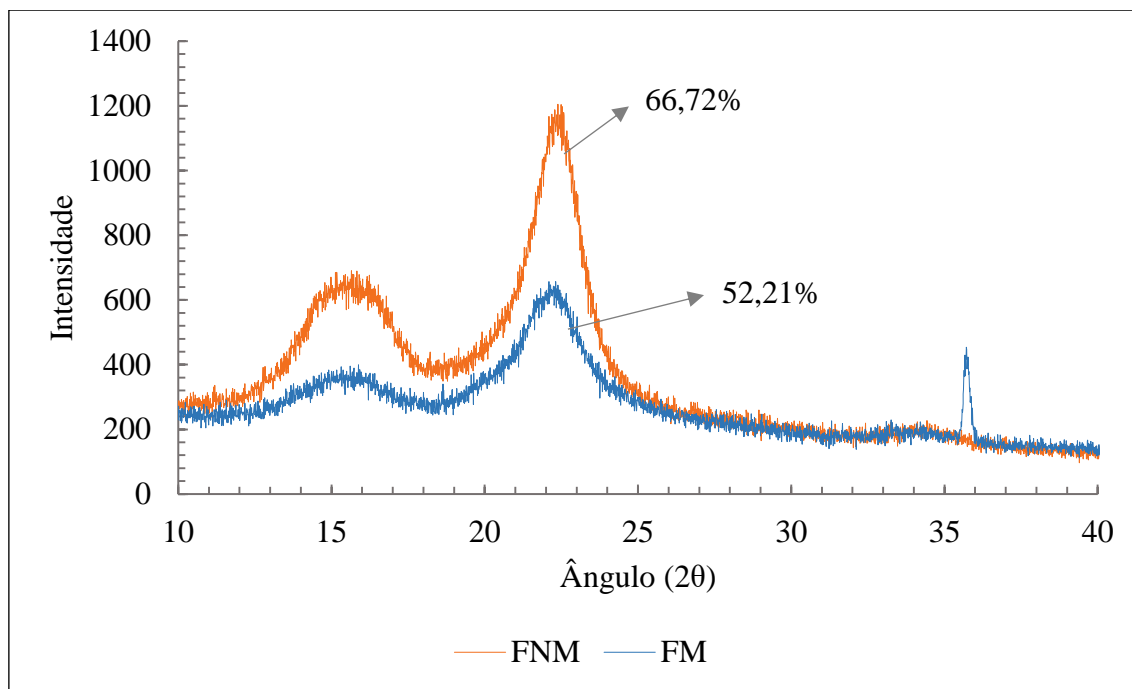


Figura 8. Sobreposição dos difratogramas de raios-X das fibras não modificadas (FNM) e das fibras modificadas (FM) com respectivos índices de cristalinidades (IC%).

A intensidade dos picos cristalinos e do halo amorfo podem ser observadas na Figura 8. O gráfico das fibras de polpa celulose é característico de celulose tipo I, em que o halo amorfo e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$, respectivamente. A celulose tipo I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração: $2\theta = 22,5^\circ$ (plano 002, que está relacionado a presença de anéis glicosídicos), $20,6^\circ$ (plano 021), 17° (plano 101) e 15° (plano 101), alguns desses planos podem ficar obscuros devido ao ruído (BANSAL et al., 2010; FORD et al., 2010; LENGOWSKI, 2012). Ford et al. (2010) e Bansal et al. (2010) também relataram o plano (040) para celulose tipo I e tipo II, próximo a 35° .

A modificação das fibras de celulose proporcionou a variação no percentual cristalino em relação à celulose sem tratamento, o índice de cristalinidade das FNM para as FM decaiu 14,51%, o que demonstra que a deposição de sílica alterou a cristalinidade das fibras, outra mudança observada foi a diminuição dos picos nos planos (002) e (101).

Simões (2009) realizou a caracterização de nanopartículas de SiO₂ sintetizadas pelo método sol-gel, utilizando o TEOS como precursor do silício, a partir do difratograma de raios – X a autora conclui se tratar de um material amorfo, com pico de difração alargado e pouco evidente, entre $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 35^{\circ}$. Logo, a deposição de sílica na superfície das fibras diminuiu a sua cristalinidade, comprovada pela redução dos picos cristalinos e do IC.

A redução da cristalinidade é acompanhada por variações significativas das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração (COUTINHO et al., 2013), além disso, as regiões amorfas são mais acessíveis ao ataque de reagente ou a absorção de água (LENGOWSKI et al., 2013).

No entanto, vale lembrar que não apenas o IC irá interferir na resistência das fibras de celulose, visto que a combinação de sílica com as fibras possibilitou a formação de uma nova classe do material, com diferentes propriedades. Ashori et al. (2012), imergindo celulose bacteriana numa solução coloidal de silanol, preparada a partir de TEOS disperso em água com ácido acético como catalisador, verificaram ganho nas propriedades mecânicas. A resistência à tração e o módulo de elasticidade apresentaram aumento de 35 e 18 vezes, respectivamente.

Quanto a absorção de água, Raabe et al. (2014) estudaram a deposição de sílica na superfície de fibras de polpa celulose de *Eucalyptus* sp. e observaram uma redução em até 50% da capacidade de adsorção de umidade.

4.1.3 Área Superficial e Porosidade

A construção de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 9) revela muitos detalhes sobre as características da fibra e seu formato é em função do tipo de porosidade (TEIXEIRA et al., 2001b). A Figura 9 revelou a presença de histerese nas duas isotermas, caracterizada por dois ramos distintos, semelhante ao formato Tipo IV, característica de sólidos contendo mesoporos (CESSA et al., 2009), mas com inflexão pouco pronunciada na primeira região da curva, indicando pouco volume de gás adsorvido em baixos valores de P/P₀.

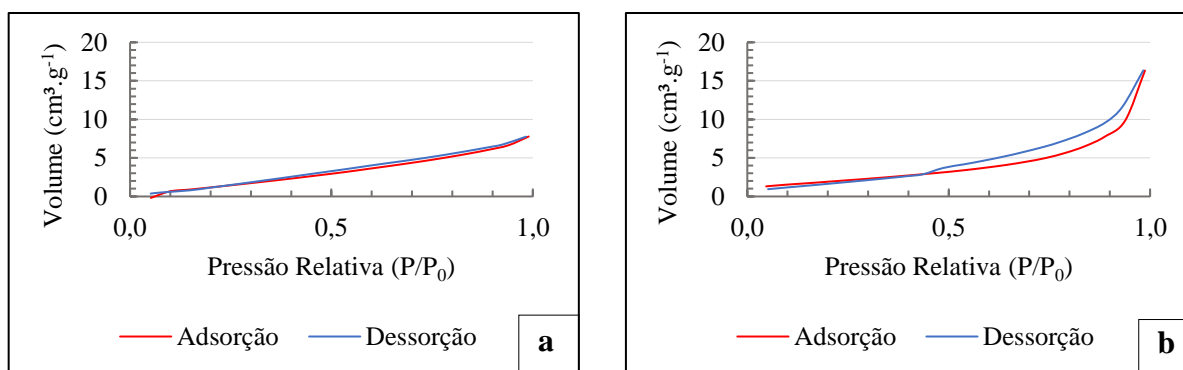


Figura 9. Isothermas de adsorção e dessorção para fibras não-modificadas (a) e fibras modificadas (b).

Na parte inicial da curva, limite marcado por um ponto de inflexão, a adsorção restringe-se à formação de uma fina camada de adsorvente nas paredes da fibra, em seguida, começa a ocorrer a condensação capilar nos poros de menor diâmetro e, com o aumento progressivo da pressão, os poros mais largos vão sendo preenchidos até a pressão atingir o ponto de saturação (TEIXEIRA et al., 2001b).

A forma estreita e inclinada na isoterma de FNM (Fig. 9a) indica pequena distribuição de tamanho de poros (PENA et al., 2008). Já para as FM há uma distribuição mais ampla de poros, com a presença de macroporos evidenciada pela subida essencialmente vertical próxima a pressões de $P/P_0 = 1$ (SING et al., 1985).

A diferença nas curvas de adsorção e dessorção é mais evidente nas FM, materiais híbridos sintetizados usando-se catálise básica apresentam histerese na curva de dessorção (BEVENUTTI et al., 2009). A ocorrência de histerese é função do formato do poro e do menisco do líquido, para poros cilíndricos com as duas extremidades abertas, a condensação começa nas paredes do cilindro gerando um menisco também cilíndrico e prossegue até o enchimento total do poro. O processo de evaporação se inicia a partir das duas extremidades onde o menisco apresenta, agora, o formato hemisférico. Portanto, os dois processos não serão reversíveis entre si e uma histerese é observada. Um outro tipo de poro é o em formato de “pote de tinta”, este tipo é uma variação do poro cilíndrico com uma extremidade fechada, no qual a extremidade aberta apresenta um raio menor que o corpo do poro, o ramo de adsorção determina o raio do corpo do poro, enquanto que o ramo de dessorção leva ao raio da extremidade aberta (TEIXEIRA et al., 2001b).

A isoterma apresentada nas fibras modificadas (Figura 9b), com tal comportamento de histerese, é frequentemente obtida para sólidos mesoporosos

compostos por aglomerados de partículas, gerando poros com abertura em formato de fenda (SING et al., 1985).

Uma característica da porosidade das FM é a formação de novos poros a partir da aglomeração das partículas de sílica, devido espaços existentes entre as esferas depositadas sobre a superfície da fibra, é como se fosse uma “piscina de bolinhas”, em que os espaços entre as bolinhas são os novos poros. A forma dos poros formados pela condensação da sílica será função da distribuição de tamanhos das esferas e da forma de empacotamento (TEIXEIRA et al., 2001b). Outra consequência da deposição de sílica é o aumento da área superficial da fibra, em 209,56%, que permite uma maior área de contato entre as fibras e a matriz cimentícia (Tabela 7).

Tabela 7. Valores médios para área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros para as fibras não modificadas e modificadas.

Média	Área Superficial	Volume	Diâmetro
	(m ² .g ⁻¹)	(cm ³ .g ⁻¹)	Å
FNM	2,30 b	0,0108 b	33,65 b
FM	7,12 a	0,0253 a	37,11 a

* As médias seguidas pela mesma letra dentro de uma mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância.

A área superficial para FNM é semelhante a encontrada por Pena et al. (2008) em finos de minério de ferro, que varia de 2,09 m².g⁻¹ a 2,74 m².g⁻¹, e aos resultados encontrados por Santana et al. (2012) em fibras de laranja liofilizadas, variando de 2,10 m².g⁻¹ a 2,3 m².g⁻¹. Em contrapartida, os resultados de área superficial de fração de argila de um Latossolo Vermelho distroférico são bem superiores aos das fibras, com média de 67,61 m².g⁻¹ (CESSA et al., 2009).

O método de Dollimore & Heal (DH), proposto em 1948, foi escolhido para determinação do volume e do diâmetro dos poros por ser adequado em materiais mesoporos e levar em conta poros com geometria cilíndrica ou em fendas (FARIAS, 2012). Tanto o comportamento da isoterma, quanto os valores apresentados pela Tabela 7 (diâmetro entre 20 e 50 Å), sugerem a classificação dos poros como mesoporo.

Acreditava-se que a deposição de sílica iria diminuir o volume e o diâmetro dos poros, no entanto ocorreu o contrário, com aumento de 134,26% e 10,28%, respectivamente, o que pode ser atribuído à formação de novos poros nos espaços entre as esferas de sílica, como já mencionada anteriormente.

A porosidade está relacionada com a absorção de água e é dita como vazios permeáveis existentes nas fibras (ANJOS et al., 2003), o que pode contribuir para o enfraquecimento das fibras por ataque alcalino pelo processo de mineralização, em que os produtos da pasta de cimento, especialmente o hidróxido de cálcio, migram para o lúmen e paredes das fibras. Além disso, a absorção de água resulta em mudanças contínuas do volume da matriz e da parede celular das fibras (AGOPYAN et al., 2005; TOLÊDO FILHO et al., 2003), tais fatos acarretam prejuízos na durabilidade e resistência do compósito.

Apesar do volume e diâmetro dos poros terem aumentados após a modificação, estudos anteriores realizados por Pinto et al. (2008) e por Raabe et al. (2014) relataram a diminuição na capacidade de absorção de umidade nas fibras após a deposição de sílica pelo método sol-gel, esse caráter mais hidrofóbico pode evitar a migração do hidróxido de cálcio para o interior da fibra. Tonoli (2009) realizou a modificação superficial das fibras de eucalipto com o silano metacriloxipropiltri-metoxissilano (MPTS), o recobrimento das fibras por sílica agiu como se fosse uma barreira para as soluções aquosas, evitando a mineralização, como resultado, houve uma melhora no desempenho mecânico dos compósitos.

4.2 Teste de Calor de Hidratação

As Figuras 10 e 11 expressam o efeito da presença de fibras na cura inicial do cimento, o gráfico de temperatura em função do tempo analisa o tempo necessário para atingir a temperatura máxima de hidratação do cimento. A Figura 10 representa a curva de hidratação da mistura de cimento, água e fibras de polpa celulose não modificadas e modificadas, a semelhança entre as curvas infere que a inibição foi baixa, como confirmado pelos valores encontrados na Tabela 8.

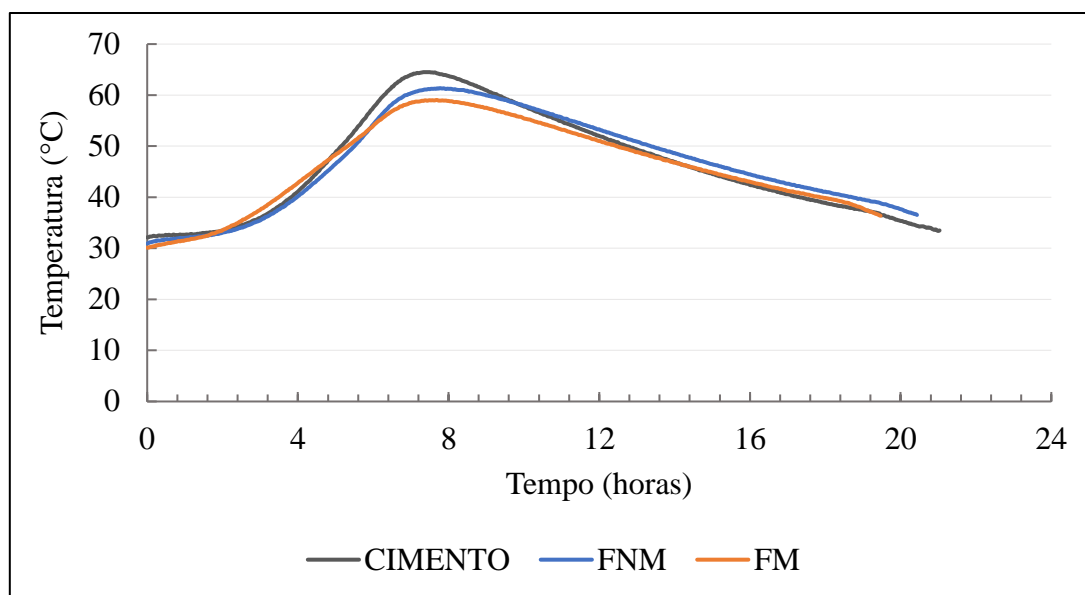


Figura 10. Curva de hidratação da mistura cimento-água na presença de fibras não modificadas (FNM) e fibras modificadas (FM).

A semelhança entre as curvas da mistura cimento e água e da mistura adicionada de FNM já era esperada, visto que trabalhos realizados por Miller e Moslemi (1991) e por Bilba et al. (2003) concluíram que a celulose não causa diferença significativa na temperatura máxima de hidratação e no tempo para atingir essa temperatura. Durante o processo de branqueamento da polpa celulose, a lignina e a hemicelulose são removidas (TONOLI, 2009), esta última, por possuir uma estrutura não-cristalina e alcalino-solúvel, poderia dissolver-se na massa de cimento e afetar a formação de cristais, visto que íons metálicos presentes no cimento reagem com os grupos hidroxilos presentes na hemicelulose (MILLER; MOSLEMI, 1991; WHISTER, BeMILLER, 1958). Por outro lado, como resultado satisfatório, a presença de sílica advindo da modificação das fibras também não interferiu na cura do cimento.

O outro contexto do experimento baseia-se na matriz cimentícia empregada na indústria de fibrocimento, que adiciona calcário agrícola e dois aditivos (HPMC e ADVA) na mistura cimento e água, o que reproduz diferentes resultados nas reações de hidratação. O uso do calcário deve-se principalmente ao efeito *filler*, que é o preenchimento dos espaços vazios de menor dimensão, aumentando a compactidade da mistura, o que resulta em um incremento da resistência. A ação do *filler* é fundamentalmente física, sem a ação química relevante, no entanto, segundo Gomes et al. (2013), o calcário reage com o aluminato tricálcico (C_3A) e com o ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF), resultantes da hidratação do cimento, formando um outro composto

e dando um pequeno contributo para o processo de endurecimento do cimento. Pourchez et al. (2006) estudaram a influência do HPMC sobre atrasos na hidratação em misturas de cimento-água e na presença de solução de cal. Os resultados mostram que a hidratação na presença de cal é muito mais retardada do que em sistemas aquosos.

Os hidroxipropilmetilceluloses – HPMCs – são celuloses éteres, ou seja, celuloses que passaram por uma reação de éterificação, com quebras de pontes de hidrogênio e substituição por grupos metoxila e hidroxipropila. As celuloses éteres são utilizadas para aumentar substancialmente a capacidade de retenção de água das misturas de cimento, evitando que a água seja absorvida pelo substrato rapidamente, maximizando a resistência e a aderência destes materiais, além de retardar o seu tempo de pega. O teor de metóxilo, presente no HPMC é o parâmetro chave para o atraso da formação de precipitados hidróxido de cálcio, produto das reações de hidratação do cimento (POURCHEZ et al., 2006).

O ADVA é um aditivo à base de polycarboxilatos que permite uma redução na quantidade de água, sendo chamado de superplastificante. Os grãos de cimento tendem a flocular quando entram em contato com a água, promovendo o aprisionamento de parte da água dentro dos flocos, reduzindo assim a quantidade disponível para a “lubrificação” da pasta de cimento. A ação dos superplastificantes é promover a dispersão dos grãos de cimento, destruindo grande parte dos aglomerados de partículas, a água previamente aprisionada nos flocos fica livre, resultando no aumento do teor de água efetiva disponível para promover a lubrificação do movimento das partículas, o que causa aumento da fluidez da pasta sem a necessidade da adição de água à mistura, assim destaca Melo et al. (2009). Os mesmos autores estudaram o tempo de início de pega na mistura de superplastificante à base de polycarboxilato com cimento CP V ARI RS, com método semelhante ao do presente trabalho, as curvas de evolução de temperatura na hidratação mostraram que o aditivo não influenciou no tempo de início de pega do cimento CP V.

Portanto, a presença do *filler* e HPMC influencia no comportamento da curva apresentada na Figura 11, em que se observa a interferência na cura inicial do cimento por todos tratamentos. É difícil determinar as causas exatas da inibição do cimento, já que há um número complexo de processos químicos e físicos ocorrendo (MILLER; MOSLEMI, 1991). Além disso, cada aditivo é elaborado primordialmente para atuar de forma individual na mistura, e a utilização em conjunto pode resultar em problemas na compatibilidade (MELO et al., 2009).

Em comparação com a pasta de cimento puro, a curva que representa a presença de calcário e aditivos (AC) foi achatada, fazendo o pico exotérmico diminuir e o tempo de alcançar esse pico avançar para mais de 40 horas, sendo necessário aumentar o tempo de ensaio para encontrar o ponto de inflexão da curva.

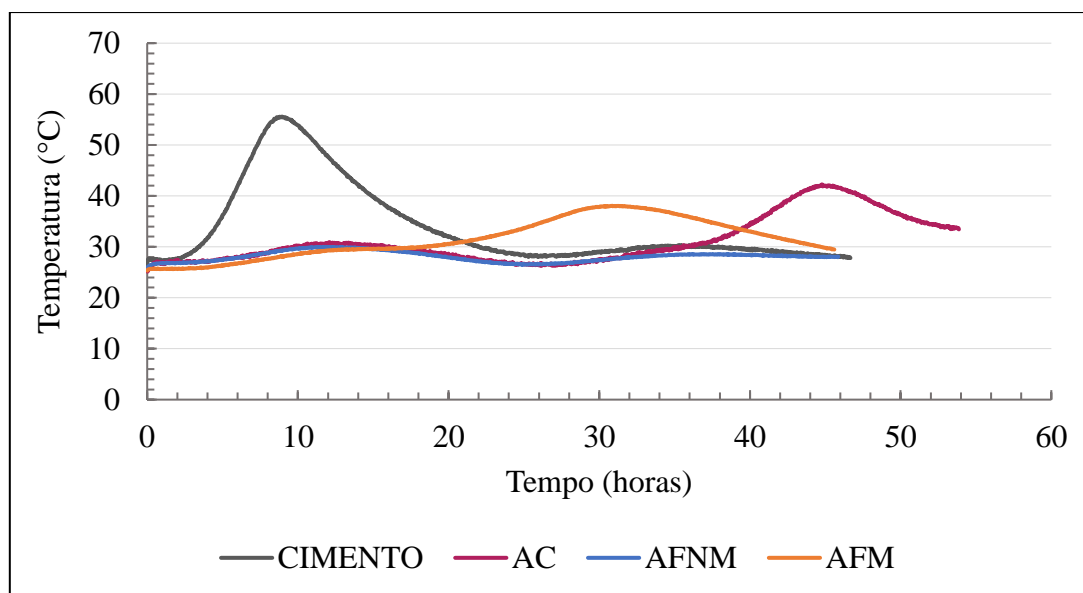


Figura 11. Curva de hidratação da matriz cimentícia AC (cimento + água + calcário + HPMC + ADVA) na presença de fibras não modificadas (AFNM) e fibras modificadas (AFM).

A análise da Figura 11 permite concluir que a inserção de calcário e aditivos interferiu na cura inicial do cimento em todos os tratamentos, nota-se também que a presença FNM e FM apresentaram comportamentos distintos, afetando em maior e menor grau a cura inicial do cimento. A alteração do comportamento da curva de hidratação é mais evidenciada na mistura matriz cimentícia com FNM, em que a temperatura manteve-se abaixo dos 30 °C durante todo o ensaio, resultando em uma inibição extrema (179,16%) pela classificação de Okino et al. (2004).

A reação de hidratação do cimento é um processo exotérmico, ou seja, durante a reação do cimento com a água há liberação de calor e a quantidade de calor liberado é bastante importante para a evolução das resistências (LAGUNA; IKEMATSU, 2009). Segundo Zhou e Kamdem (2002), a diminuição da temperatura máxima pode causar um menor valor de endurecimento do cimento pela presença de uma determinada massa de material lignocelulósico que não contribua para a geração de calor, mas, ao contrário, o absorva.

Por outro lado, a presença de FM melhorou a interação do calcário e dos aditivos com o cimento no início do processo de hidratação, adiantando o tempo para atingir a temperatura máxima em comparação com a curva AC.

O decréscimo nos grupos hidroxilos livres, causado pela deposição de SiO_2 sobre a superfície das fibras (RAABE et al., 2015), não interferiu nos resultados observados na Figura 10, em que havia apenas cimento, água e fibras, em contrapartida, no ensaio representado pela Figura 11, a diminuição das hidroxilas está relacionada com um menor número de interações entre as moléculas de celulose e os constituintes da matriz cimentícia, diminuindo o atraso da reação de hidratação (HOYOS et al., 2013). Tal fato pode explicar inibição menor das FM em comparação com o índice de inibição encontrado para FNM, como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Temperatura máxima (T max), Tempo para atingir a temperatura máxima (t max) e Índice de inibição (I.I) para os diversos tratamentos.

Tratamento	T max	t max	I.I
	°C	h	%
Cimento	64,50	7,30	-
FNM	61,40	7,77	0,13 a
FM	59,00	7,37	-0,09 a
Cimento'	55,60	8,80	-
AC	42,23	44,77	67,10 c
AFNM	29,00	38,98	179,16 d
AFM	38,10	30,87	53,84 b

Legenda: Cimento e Cimento' = mistura cimento e água para os ensaios representados pela Fig. 4 e Fig. 5, respectivamente; FNM = mistura cimento, água e fibras não modificadas; FM = mistura cimento, água e fibras modificadas; AC = matriz cimentícia (ver materiais e métodos); AFNM = mistura matriz cimentícia mais fibras não modificadas; AFM = mistura matriz cimentícia mais fibras modificadas.

* As médias seguidas pela mesma letra dentro de uma mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância.

Os resultados apresentados na tabela mostram que, quanto maior a temperatura máxima alcançada e menor o tempo para atingir essa temperatura, menor o índice de inibição. O índice de inibição para FM e FNM não diferiram estatisticamente entre si e foram próximos a zero, por terem temperatura máxima e tempo próximos a mistura cimento e água (Cimento). O valor negativo encontrado na inibição em FM deve-se ao

fato de o tempo para alcançar a temperatura máxima nesse tratamento foi mais rápido que o seu respectivo controle.

Por outro lado, a introdução de calcário e aditivos, representada pelos valores de AC, mostra que o tempo para atingir a temperatura máxima foi mais de 30 horas superior ao tempo encontrado para a mistura cimento e água (Cimento'), resultando em uma alta inibição pela classificação de Okino et al. (2004).

Como resultado da baixa temperatura atingida por AFNM, a inibição foi classificada como extrema, já para FM o resultado foi melhor que os dos outros dois tratamentos, por atingir a temperatura média de 38,10 em um tempo menor que AC e FNM.

Latorraca et al. (1999) discutiram que materiais lignocelulósicos altamente compatíveis, quando misturados com o cimento, apresentam uma temperatura de hidratação superior a 60 °C, enquanto que espécies com baixa compatibilidade não excedem a temperatura de 50 °C. O tempo também indica a aptidão de determinados reforços, os autores relatam que espécies que apresentam tempos menores do que 15h podem ser consideradas aptas para a fabricação de compósitos com matriz cimentícia, enquanto aquelas que desenvolvem tempos superiores a 20h podem ser consideradas altamente inibitórias (HOFSTRAND et al., 1984).

Os resultados do teste de inibição são importantes, já que auxiliam na previsão de como será a cura do cimento, dando uma indicação da possível qualidade dos compósitos produzidos (TEIXEIRA et al., 2001a). Cabe ressaltar que o comportamento das propriedades físicas e especialmente as mecânicas não são influenciadas tão somente pelo poder inibitório das fibras (LATORRACA, 2000), sendo necessário mais estudos para confirmar o desempenho favorável da introdução de FM em compósitos de matriz cimentícia.

Ferraz et al. (2011) confeccionaram compósitos de cimento Portland com fibras de coco submetidas a diversos tratamentos para melhorar a compatibilidade e as propriedades físicas e mecânicas dos painéis, os resultados mostraram que o ensaio de inibição não se confirmou com relação às propriedades dos painéis, pois a fibra de coco tratada com NaOH apresentou-se altamente compatível ao cimento, no entanto, produziu um painel com propriedades físicas e mecânicas insatisfatórias. Já a fibra tratada com água quente, que foi classificada como de “média inibição”, produziu painéis com boas propriedades.

Já para Teixeira et al. (2001) o teste de hidratação foi efetivo, pois forneceu uma estimativa da qualidade final das chapas. Os autores avaliaram a compatibilidade de partículas de madeira de seringueira (*Hevea brasiliensis* Müell. Arg.), preservadas com arseniato de cobre cromatado (CCA), com o cimento e a influência nas propriedades físicas e mecânicas de chapas de cimento-madeira, os resultados mostraram que os tratamentos preservativos a que as partículas foram submetidas resultaram em grande diminuição do índice de inibição em comparação com o controle, essas mesmas partículas tratadas apresentaram melhoria acentuada em todas as propriedades físicas e mecânicas estudadas.

5. CONCLUSÕES

A modificação da superfície das fibras de polpa celulose de *Eucalyptus* pela deposição de sílica (SiO_2) foi alcançada na condição testada. O índice de cristalinidade (IC) das fibras modificadas diminuiu. O processo de modificação aumentou a área superficial e também o volume e diâmetro dos poros, devido aos espaços gerados na aglomeração de partículas de sílica.

A mistura de cimento, água e fibras, modificadas ou não, obtiveram uma baixa inibição. No entanto, os resultados revelaram que as fibras modificadas, quando misturadas ao cimento na presença de aditivos, foram capazes de alterar o comportamento inicial de hidratação do cimento, com menor índice de inibição, quando comparado com o comportamento da mesma mistura (cimento+aditivo) com fibras não modificadas.

Por fim, conclui-se que as fibras modificadas mostram-se como uma alternativa interessante para o uso como reforço de compósitos com matriz cimentícia, e que as observações realizadas na presente pesquisa são úteis para a compreensão da interação da fibra modificada com o cimento.

Recomenda-se mais estudos para melhor compreensão do comportamento das fibras quando utilizadas em reforços, tais como resistência do compósito e durabilidade das fibras modificadas em meio alcalino.

6. REFERÊNCIAS

AGOPYAN, V. A.; SAVASTANO, H. Jr. B.; JHON, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 527 – 536, 2005.

AGOPYAN, V. A.; SAVASTANO H. Jr. B. Uso de materiais alternativos à base de fibras vegetais na construção civil: Experiência brasileira. **In:** Seminário Iberoamericano 1997 de Materiales Fibrorreforzados, 1, y Reunión Proyecto PIP VIII.5 Cytel, 3., Cali. Universidade del Valle, Cali, 1997.

AHN, W. Y.; MOSLEMI, A. A. SEM examination of wood-portland cement bonds. **Wood Science**, v. 13, n. 2, p. 77-82, 1980.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHII, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34 – 37. 2002.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolfenais. **Química Nova**, v. 6, n. 1, p. 114-122, 2013.

ALVES, A. K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS. 2005. 88p.

ANJOS, M. A. S. dos.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. Compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 339 – 345, 2003.

ASHORI, A.; SHEYHNAZARI, S.; TABARSA, T.; SHAKERI, A.; GOLALIPOUR, M. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 413-418, 2012.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Atkins' physical chemistry**. 8. ed. New York: Oxford Press, 2006.

BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M. J.; LEE, J. H.; BOMMARIUS, A. S. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4461 – 4471, 2010.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BEZERRA, E. M.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JUNIOR, H.; JHON, V. M.; AGOPYAN, V. The effect of different mineral additions and synthetic fiber contents on properties of cement based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, p. 555-563, 2006.

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

BLEDZKI, A. A.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Universidade Federal do Ceará. 2000. Disponível em: <<http://www.agracadaquimica.com.br/quimica/arealegal/outros/173.pdf>>. Acesso em: Novembro de 2016.

BOGNER, A.; JOUNEAU, P. H.; THOLLET, G.; BASSET, D.; GAUTHIER, C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**, v. 38, p. 390 – 401, 2007.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, Inc. 1990. P. 908.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an introduction**. v. 7, New York: Wiley, 2007.

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1153 – 1162, 2009.

CHUNG, D. D. L. Dispersion of short fibers in cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 17, n. 4, p. 379-383, 2005.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

COUTTS, R. S. P. High yield wood pulps as reinforcement for cement products. **Appita**, v. 39, n. 1, p. 31-35, 1986.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DOMONE, P.; ILLSTON, J (Ed.). **Construction materials: their nature and behaviour**. 4ª edição. CRC Press, 2010.

DUO, S.; LI, M.; ZHU, M.; ZHOU, Y. Polydimethylsiloxane/sílica hybrid coatings protecting Kapton from atomic oxygen attack. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 3, p. 1093-1098, 2008.

ESMERALDO, M. A. **Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2006, 119 p.

FARIAS, W. M. **Processos evolutivos de intemperismo químico e sua ação no comportamento hidromecânico de solos do Planalto Central**. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2012, 263 p.

FERRAZ, J. M. **Produção e propriedades de painéis de fibra de coco verde (*Cocos nucifera* L.) em mistura com cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2011, 89p.

FERRAZ, J. M.; DEL MENEZZI, C. H. S.; TEIXEIRA, D. E.; MARTINS, S. A. Effects of treatment of coir fiber and cement/fiber ratio on properties of cement-bonded composites. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3481 – 3492, 2011.

FORD, E. N. J.; MENDON, S. K.; THAMES, S. F.; RAWLINS, J. W. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 5, n. 1, p. 10 – 20, 2010.

FONSECA, C. S. et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus* em fibrocimento extrudados. **Cerne**, v. 22, n. 1, p. 59 – 68, 2016.

FRYBORT, S.; MAURITZ, R.; TEISCHINGER, A.; MÜLLER, U. Cement bonded composites - a mechanical review. **Bioresources**, v.3, n.2, p.602-623, 2008.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHIL, P.; JOY, D. C; ROMIG JT, A. D.; LYMAN, C. E; FIORI, C; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992.

GOMES, A.; PINTO, A. P. F.; PINTO, J. B. **Cimento Portland e Adições**. 2013. Disponível em: <
https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779580606659/Texto_Cimento_2013.pdf
>. Acesso em: Maio de 2016.

GONÇALVES, A. P. B.; MIRANDA, C. S.; GUIMARÃES, D. H.; OLIVEIRA, J. C. de.; CRUZ, A. M. F.; SILVA, F. L. B. M. da.; LUPORINI, S.; JOSÉ, N. M. Physicochemical, Mechanical and Morphologic Characterization of Purple Banana Fibers. **Materials Research**, 18(Suppl 2), p. 205-209, 2015.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, London, 1982, 41 p.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**. V. 18, n. 2, p. 171-180. 1995.

HAAS, K. H. Hybrid inorganic-organic polymers based on organically modified siloxides. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 9, p. 571 – 582, 2002.

HACHMI, M.; MOSLEMI, A. A.; CAMPBELL, A. G.; A new technique to classify the compatibility of wood with cement. **Wood Science and Technology**, v. 24, n. 4, p. 345 - 354, 1990.

HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**. V. 36, n. 8, p. 597 – 608. 2005.

HOFSTRAND, A. D.; MOSLEMI, A. A.; GARCIA, J. F. Curing characteristics of wood particles from nine northern Rocky Mountain species mixed with Portland cement. **Forest Products Journal**, v. 34, n. 2, p. 57-61, 1984.

HOU, A.; YU, J.; SHI, Y. Preparation and surface properties of the polysiloxane material modified with fluorocarbon side chains. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 6, p. 1696 – 1700, 2008.

HOU, A.; ZHOU, M.; WANG, X. Preparation and characterization of durable antibacterial cellulose biomaterials modified with triazine derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 328 – 332, 2009.

HOYOS, C. G.; CRISTIA, E.; VÁZQUEZ, A. Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites. **Materials na Design**, v. 51, p. 810 – 818, 2013.

HULL, D. **An Introduction to Composites Materials**. Cambridge University Press, p.37-42, New York, 1981.

HULL, D. **Composites materials**. Cambridge University Press, 37-42, New York, 2002.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. Relatório 2015. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/iba_2015.pdf> Acesso em: Abril de 2015.

JORGE, F. C.; PEREIRA, C.; FERREIRA, J. M. F. Wood-cement composites: a review. **Holz als Roh – unb Werkstoff**, v. 62, p. 370 – 377, 2004.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 136 – 141, 1999.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**, v. 43, n.7, p. 2883-2892, 2012.

KANI, K.; MURAKAMI, H.; WATARI, K.; TSUZUKI, A.; TORII, Y. Sol gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified PbTiO₃ thin films. **Journal of Material Science Letters**, v. 11, p. 1605 – 1607, 1992.

LAGUNA, L. A.; IKEMATSU, P. A influência da temperatura na desforma do concreto. **Revista Técnica**, ed. 150, 2009. Disponível em: <<http://techne.pini.com.br/engenharia-civil/150/artigo286635-2.aspx>>. Acesso em: Novembro de 2016.

LATORRACA, J. V. F.; IWAKITI, 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.

LATORRACA, J. V. F. ***Eucalyptus* spp. na produção de painéis de cimento-madeira**. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2000. 191 p.

LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR. 2012. 73 p.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃOES, 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, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 316 – 312, 2011.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo. Edgard Blucher, 1991.

MARIAMPOL'SKII, N. A.; PER'KOV, A. I.; SHVACHKIN, Y. A. Mechanism of action of reagents which retard the setting of plugging cement slurries. **Neft. Khoz**, v. 10, p. 27 – 30, 1974.

MATOSKI, A. **Utilização de pó de madeira com granulometria controlado na produção de painéis de cimento madeira**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005, 202 p.

MELO, K. A.; MARTINS, V. C.; REPETTE, W. L. Estudo de compatibilidade entre cimento e aditivo redutor de água. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 1, p. 45-56, 2009.

MILLER, D. P.; MOSLEMI, A. A. Wood-cement composites: Effect of model compounds on hydration characteristics and tensile strength. **Wood and Fiber Science**, v. 23, n. 4, p. 472 – 482, 1991.

MOSLEMI, A. A. “Emerging technologies in mineral-bonded wood and fiber composites”. **Advanced Performance Materials**, v. 6, pp. 161-179, 1999.

MOSLEMI, A. A.; LIM, Y. T. Compatibility of Southern hardwoods with Portland cement. **Forest Products Journal**, v. 34, n. 7/8, p. 22-26, 1984.

NAM, S.; FRENCH, A. D.; CONDON, B. D.; CONCHA, M. Segal crystallinity index revisited by simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 1-9, 2016.

NASCIMENTO, G. L. T. **Caracterização de ORMOSILs na forma de monólitos e filmes finos preparados pelo processo sol-gel para aplicações ópticas**. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2007.

OKINO, E. Y. A.; SOUZA, M. R. S.; SANTANA, M. A. E.; SOUSA, M. E.; TEIXEIRA, D. E. Chapa aglomerada de cimento-madeira de *Hevea brasiliensis* Mull. **Árvore**, v. 28, n. 3, p. 451-457, 2004.

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 10, p. 1 – 10. 2010.

PASSOS, P. R. A. **Destinação sustentável de cascas de coco (*cocos nucifera*) verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas**. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2005, 166 p.

PENA, E. Q.; VIEIRA, C. B.; SILVA, C. A.; SESHADRI, V.; ARAÚJO, F. G. S. Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 4, p. 53-57, 2008.

PINTO, R. J. B.; MARQUES, P. A. A. P.; BARROS-TIMMONS, A. M. B.; TRINDADE, T.; PASCOAL NETO, C. Novel SiO₂/cellulose nanocomposite obtained by *in situ* synthesis and via polyelectrolytes assembly. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1088-1093, 2008.

POURCHEZ, J.; PESCHARD, A.; GROSSEU, P.; GUYONNET, R.; GUILHOT, B.; VALLÉE, F. HPMC and HEMC influence on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 288-294, 2006.

RAABE, J. **Deposição de nano sílica (SiO₂) em fibras de celulose para reforço em matriz de amido termoplástico (TPS)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, 2014, 88 p.

RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, F.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINE, J. M.; TONOLI, G. H. D. Evaluation of reaction factors for deposition of sílica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424 – 431, 2014.

RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, F.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINE, J. M.; TONOLI, G. H. D. Biocomposite of cassava starch reinforced with cellulose pulp fibers with deposition of sílica (SiO₂) nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, article ID 493439, 9 p., 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SAHEB, D.N.; JOG, J.P. Natural fiber polymer composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v.18, p.351–363, 1999.

SAMUNEVA B.; et al. Sol-gel synthesis and structure of silica hybrid biomaterials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2-9, p. 733-740, 2008.

SANTANA, M. F. S. et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.

SAUVAT, N.; SELL, R.; MOUGEL, E.; ZOULALIAN, A. A study of ordinary Portland cement hydration with wood by isothermal calorimetry. **Holzforschung**, v. 53, p. 104 – 108, 1999.

SCHNEIDER JT, S. J. **Engineered Materials Handbook**, v. 4, Ceramic and Glasses, ASM Internation, 1991.

SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2002, 128p.

SILVA; R. V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos - SP. 2003, 157 p.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL. J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SPOLJARIC, S.; GENOVESE, A.; SHANKS, R. A. Polypropylene–microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. **Composites: Part A**, v.40, p.791-799, 2009.

TEIXEIRA, D. E.; ALVEZ, M. V. S.; COSTA, A. F.; SOUSA, N. G. Características de chapas de cimento-madeira com partículas de seringueira (*Hevea brasiliensis* Müell. Arg.) tratadas com CCA. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 18-26, 2001a.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001b.

THOMAS, N. L.; BIRCHAL, J. D. The retarding action of sugars on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 6, p. 830 – 842, 1983.

TITA, S. P. S. **Efeito dos tratamentos de superfícies das fibras de bagaço de cana e sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2002, 202 p.

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

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 2009. 148p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2009. 148p.

TONOLI, G. H. D.; RODRIGUES FILHO, U. P.; SAVASTANO Jr. H.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; ROCCO LAHR, F. A. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites: Part A**, v. 40, n. 12, p. 2046 – 2053, 2009.

WEATHERWAX, R. C.; TARKOW, H. Effect of wood on setting of Portland cement. **Forest Products Journal**, v. 14, p. 567 – 570, 1964.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 1997, 24 p.

WHISTER, R. L.; BeMILLER, J. N. Alkaline degradation of polysaccharides. **Advances in carbohydrate Chemistry**, v. 13, p. 289 – 329, 1958.

YIN, Y.; WANG, C. Water-repellent functional coatings through hybrid SiO₂/HTEOS/CPTS sol on the surfaces of cellulose fibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 417, p. 12-125, 2013.

YOUNG, J. F. Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates: Hydration of tricalcium aluminate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, n. 2, p. 65 – 69, 1970.

XIE, K.; HOU, A. Synthesis, properties and application of cationic reactive disperse dyes containing quaternary group. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 436 – 439, 2008.

XIE, K.; HOU, A.; WANG, X. Dyeing and diffusion kinetics of modified cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 4, p. 646 – 651, 2008.

XIE, K.; YU, Y.; SHI, Y. Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 799-805, 2009.

ZHENG TION, L.; MOSLEMI, A. A. Effect of western larch extractives on cement setting. **Forest Products Journal**, v. 36, n. 1, p. 53 – 54, 1986.

ZHOU, Y.; KAMDEN, D. P. Effect of cement/wood ratio on the properties of cementbonded particleboard using CCA-treated wood removed from service. **Forest Products Journal**, v. 52, n. 3, p.77-81, 2002.

7. APÊNDICE

Tabela 9. Análise de variância e coeficiente de variação (C.V %) para as concentrações médias de carbono (C) observadas nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	F-crit	C.V %
Tratamentos	1	1476,55	1476,55	5,93	4,17*	43,40
Resíduo	30	7470,77	249,03			

*Significativo ao nível de $\alpha=0,05$.

Tabela 10. Análise de variância e coeficiente de variação (C.V %) para as concentrações médias de oxigênio (O) observadas nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	F-crit	C.V %
Tratamentos	1	2877,75	2877,75	15,37	7,56*	29,25
Resíduos	30	5615,86	187,20			

*Significativo ao nível de $\alpha=0,05$.

Tabela 11. Análise de variância e coeficiente de variação (C.V %) para as concentrações médias de silício (Si) observadas nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	F-crit	C.V %
Tratamentos	1	8508,27	8508,27	62,03	7,56*	69,60
Resíduos	30	4115,00	137,17			

*Significativo ao nível de $\alpha=0,05$.

Tabela 12. Análise de variância e coeficiente de variação (C.V %) para os valores médios de área superficial observados nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	F-crit	C.V %
Tratamentos	1	51,42	51,42	39,30	13,75*	0,0007
Resíduo	6	7,85	1,31			

*Significativo ao nível de $\alpha=0,05$.

Tabela 13. Análise de variância e coeficiente de variação (C.V %) para os valores médios de diâmetro do poro observados nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	F-crit	C.V %
Tratamentos	1	29,93	29,93	3017,04	11,26*	0,28
Resíduo	8	0,08	0,01			

*Significativo ao nível de $\alpha=0,05$.

Tabela 14. Análise de variância e coeficiente de variação (C.V %) para os valores médios de volume do poro observados nas fibras não modificadas (FNM) e modificadas (FM).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	F-crit	C.V %
Tratamentos	1	0,0005300	0,0005300	236,34	11,26*	8,27
Resíduo	8	0,0000200	0,0000025			

*Significativo ao nível de $\alpha=0,05$.

Tabela 15. Análise de variância e coeficiente de variação (C.V %) para os índices de inibição (I.I).

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	F-crit	C.V %
Tratamentos	4	11625,48	2906,37	194,40	5,99*	13,88
Resíduos	10	149,51	14,95			

*Significativo ao nível de $\alpha=0,05$.

**Valores das repetições (X) modificados em $X + C$, sendo $C = 0,202$; visto que haviam repetições com valores abaixo de zero.