UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

BRUNA NERI BARRA

**Funcionalização de fibras vegetais com plasma frio de metano para
desenvolvimento de novos produtos em fibrocimento**

Pirassununga

2014

BRUNA NERI BARRA

**Funcionalização de fibras vegetais com plasma frio de metano para
desenvolvimento de novos produtos em fibrocimento
(Versão Corrigida)**

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos da Universidade de São
Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à
Agroindústria

Orientador: Holmer Savastano Junior

Co-Orientador: Khosrow Ghavami

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

Barra, Bruna Neri

B268f Funcionalização de fibras vegetais com plasma frio de
metano para desenvolvimento de novos produtos em
fibrocimento / Bruna Neri Barra. -- Pirassununga, 2014.

100 f.

Tese (Doutorado) -- Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia de Biossistemas.

“(...) Desse impulso evolutivo, ou da ânsia em encontrar respostas cada vez mais simples ao complexo, nasce o gosto pelo estudo, pela erudição, o qual em alguns poucos indivíduos, prospera até tornar-se segunda natureza.” (A Consciência Multifacetada: Análises transdisciplinares da evolução consciencial – Marcelo Rouanet)

Agradecimentos

*A teoria da multidisciplinaridade é linda mas sua teática é uma
tarefa que exige muito mais do que força de vontade
Exige coragem para ir além daquilo que lhe é confortável
Exige colocar o orgulho de lado para dizer “não sei”, “não
entendi”, “por favor, me explique novamente”
Exige paciência e abertismo consciencial pra absorver
o novo saber construído diariamente
A beleza de tudo isso é a mudança proporcionada
É muito mais do que aprender
É re-aprender e ensinar novas maneiras de
enxergar um mesmo objeto...
Isso, para mim, é fazer ciência!*

*À designer que saiu da zona de conforto e
se aventurou em outra área.
À família nuclear, aporte fundamental, que proporcionou essa
conquista e compreendeu cada segundo de ausência e mau humor
À família Constrambi, família Pirassununga e família Toronto que
ajudaram de diferentes formas na construção desse trabalho e tornaram
essa mudança de paradigma ainda mais importante e divertida
Aos professores Holmer e Ghavami que por confiança me
fizeram parte do projeto Pro Engenharias...*

Muito Obrigada!!!

Lista de Figuras

Figura 1:	Estrutura da fibra vegetal.....	19
Figura 2:	Reator de tratamento a plasma. Desenho esquemático (A) e realização do tratamento (B).....	30
Figura 3:	Preparação e moldagem para ensaio de arrancamento.....	33
Figura 4:	Suporte de papel sulfite para ensaio de tração direta em fibras.....	34
Figura 5:	a) Montagem do corpo-de-prova para ensaio de tração direta; b) Corpo-de-prova finalizado.....	35
Figura 6:	Esquema do posicionamento e corte das laterais do suporte do corpo-de-prova para ensaio de tração direta.....	35
Figura 7:	Polimorfismo natural da seção transversal da fibra de coco verde (A) e sisal (B) (Imagens de microscopia óptica).....	36
Figura 8:	Seção transversal das fibras de coco verde (A) e sisal (B) (Imagens de microscopia óptica).....	38
Figura 9:	Correlação entre a área “real” e a área elíptica (calculada) da seção transversal das fibras de coco verde.....	38
Figura 10:	Correlação entre a área “real” e a área elíptica (calculada) da seção transversal das fibras de sisal.....	39
Figura 11:	Medida do eixo na direção paralela ao corpo-de-prova.....	40
Figura 12:	Medida do eixo na direção normal ao corpo-de-prova.....	40
Figura 13:	Correlação entre valores teóricos da razão O/C e ligações de carbono alifático (C-C).....	42
Figura 14:	Mecanismos de ablação e polimerização/graftização que ocorrem simultaneamente na superfície.....	46
Figura 15:	Degradação da superfície da fibra de coco verde após 10 min de tratamento com plasma frio de metano.....	48
Figura 16:	Superfície da fibra de sisal após 10 min de tratamento com plasma frio de metano.....	48

Figura 17:	Curvas comparativas do ensaio de arrancamento das fibras de sisal sem tratamento e com tratamento com plasma frio de metano durante 20 min.....	52
Figura 18:	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fibra de sisal no interior da matriz cimentícia.....	53
Figura 19:	Espectros de FTIR das fibras de coco verde sem tratamento e com tratamento de plasma frio de metano.....	54
Figura 20:	Espectros de FTIR das fibras de sisal sem tratamento e com tratamento de plasma frio de metano.....	55
Figura 21:	Resistência à tração das fibras de coco verde.....	57
Figura 22:	Módulo de elasticidade das fibras de coco verde.....	57
Figura 23:	Resistência à tração das fibras de sisal.....	58
Figura 24:	Módulo de elasticidade das fibras de sisal.....	58
Figura 25:	Comportamento mecânico típico das fibras de coco verde e sisal em função da composição química.....	60
Figura 26:	Perda de massa das fibras de coco verde antes e após tratamento com plasma frio de metano em função da temperatura.....	62
Figura 27:	Perda de massa de fibras das sisal antes e após tratamento com plasma frio de metano em função da temperatura.....	62
Figura 28:	Espectros de FTIR das fibras de coco verde após degradação em solução saturada de cimento Portland por 15 dias.....	78
Figura 29:	Espectros de FTIR das fibras de sisal após degradação em solução saturada de cimento Portland por 15 dias.....	79
Figura 30:	Imagens de micrografia eletrônica de varredura da seção transversal das fibras de coco verde (sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano – 10 e 20 min) após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	80
Figura 31:	Imagens de micrografia eletrônica de varredura da seção transversal das fibras de sisal (sem tratamento e tratados com plasma frio de metano – 10 e 20 min) após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	81

Figura 32:	DTG das fibras de coco verde sem tratamento após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	82
Figura 33:	DTG das fibras de sisal sem tratamento após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	83
Figura 34:	Resistência à tração das fibras de coco verde após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	85
Figura 35:	Resistência à tração das fibras de sisal após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	86
Figura 36:	Defeitos apresentados nas fibras coco verde (a) e sisal (b) após degradação em solução saturada de cimento Portland durante 15 dias.....	87
Figura 37:	Módulo de elasticidade das fibras de coco verde após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	88
Figura 38:	Módulo de elasticidade das fibras de sisal após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.....	89

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Propriedades mecânicas de diferentes tipos de fibra vegetal.....	21
Tabela 2:	Composição química e razão O/C da superfície das fibras de coco verde e sisal após tratamento com plasma frio de metano.....	40
Tabela 3:	Grupos funcionais encontrados na superfície das fibras estudadas.....	42
Tabela 4:	Ângulo de contato das fibras vegetais estudadas determinado pelo método Wilhelmy.....	47
Tabela 5:	Resultados do ensaio de arrancamento das fibras de sisal tratadas durante 20 min	
Tabela 6:	Valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade das fibras estudadas.....	54
Tabela 7:	Temperatura de início e fim de decomposição das fibras de coco verde e sisal, antes e após tratamento com plasma frio de metano.....	58

BARRA, B. Funcionalização de fibras vegetais com plasma frio de metano para desenvolvimento de novos produtos em fibrocimento. 2014. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

Dentre as fibras vegetais estudadas como reforço para produção de compósitos cimentícios, as fibras de coco verde e sisal se destacam por suas características mecânicas de interesse industrial, baixo custo e baixa densidade. O objetivo deste trabalho é o estudo da funcionalização de fibras de coco verde e sisal, pela técnica de polimerização com plasma frio de metano, bem como a análise do efeito do tratamento, a fim de reduzir a hidrofobicidade natural das fibras, preservar suas propriedades mecânicas e aumentar sua durabilidade em meio alcalino. Fibras de coco verde e sisal foram tratadas com plasma frio de metano durante 4, 10 e 20 min. O experimento também incluiu ensaio de degradação das fibras, antes e após tratamento, em solução saturada de cimento Portland. Por meio de análise de molhabilidade e de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi identificado que o tratamento tornou a superfície das fibras de sisal tratadas por 10 e 20 min menos hidrofóbica, e das fibras de coco verde tratadas durante o mesmo tempo mais hidrofóbica. Corroborando esses resultados, ensaio de arrancamento foi realizado em fibras de sisal tratadas por 20 min indicando boa aderência entre a fibra tratada e a matriz cimentícia. Após ensaio de degradação em solução cimentícia de ambas as fibras tratadas durante 10 e 20 min os resultados da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier indicaram que o tratamento retardou o processo de degradação alcalina da hemicelulose e lignina das fibras de sisal, enquanto que para as fibras de coco verde a degradação das fibras sem tratamento foi igual ao daquelas sem com tratamento. Os ensaios mecânicos indicaram que as fibras de sisal tratadas tiveram maior resistência mecânica quando comparadas às aquelas sem tratamento, e com relação às fibras de coco verde não houve diferença significativa entre fibras tratadas e sem tratamento. Além disso, não houve alteração do módulo de elasticidade das fibras de coco verde e sisal (sem tratamento e tratadas). Nesse contexto, os resultados

obtidos indicaram que o tratamento com plasma frio de metano é eficaz para redução da hidrofilicidade da superfície das fibras de sisal, podendo vir a ser um tratamento promissor para minimizar a degradação alcalina da hemicelulose e lignina.

Palavras-chave: Fibras de coco verde, Fibras de sisal, Tratamento com plasma frio de metano, Polimerização a plasma, Degradação em meio alcalino, Cimento Portland.

BARRA, B. Plasma functionalizations with methane of the vegetable fibres to development of new products in fibrocement. 2014. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

Among the studied plant fibres as reinforcement for the production of cement composites, green coconut and sisal fibres stand out for its mechanical characteristics of industrial interest, low cost, and low density. The aim of this work is to study of the plasma functionalization of green coconut and sisal fibres with methane cold plasma, as well as the analysis of the effect of this treatment in order to reduce the hydrophilicity of natural fibres, preserving its mechanical properties and increase its durability in alkaline medium. Green coconut and sisal fibres were treated with methane cold plasma for 4, 10 and 20 min. The experiment also included fibre degradation test before and after treatment in saturated solution of Portland cement. Wettability and XPS analyses indicated that the sisal fibres treated for 10 and 20 min presented surface more hydrophobic than green coconut fibres in the same treatment condition. Pullout test was performed in the sisal fibres treated by 20 min indicating good adherence between treated fibre and cement matrix. Both kinds of fibres were submitted to degradation test immersed in the cementitious solution. The FTIR results indicated that the treatment retarded the alkaline degradation of the hemicellulose and lignin from sisal fibres whereas treated green coconut fibres showed the same degradation presented by untreated ones. The mechanical tests showed that the treated sisal fibres had higher mechanical strength compared to those without treatment, and regarding green coconut fibres there was no significant difference between treated and untreated fibres. Furthermore, there was no change in the modulus of elasticity of the green coconut and sisal fibre (treated and untreated). In this context, the results indicated that treatment with cold plasma of methane is effective in reducing the excessive hydrophilicity of the surface of sisal fibres and could be a promising treatment to minimize the alkaline degradation of hemicellulose and lignin.

Keywords: Green coconut fibres, Sisal fibres, Methane cold plasma treatment, Plasma polymerization, Degradation in alkaline environment, Portland cement.

Conteúdo

Introdução e justificativa.....	1
Capítulo 1: Fibras vegetais tratadas com plasma frio: características e potencial de uso como reforço de matriz cimentícia.....	4
1.1 Fibras de Sisal	8
1.2 Fibras de Coco Verde.....	9
1.3 Tratamento de fibras vegetais	11
1.3.1 Plasma frio de metano.....	12
2 Objetivo	15
3 Materiais e Métodos.....	15
3.1 Materiais	15
3.2 Métodos.....	15
3.2.1 Tratamento das fibras com plasma de metano	15
3.2.2. Caracterização das fibras	16
3.2.2.1 Caracterização de superfície	17
3.2.2.1.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	17
3.2.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	17
3.2.2.1.3 Molhabilidade	18
3.2.2.2 Caracterização de <i>bulk</i>	19
3.2.2.2.1 Caracterização mecânica.....	19
3.2.2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	26
3.2.2.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)	27
3.2.3 Análise estatística.....	27
4 Resultados e Discussão	27
4.1 Caracterização de superfície	27
4.1.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	27
4.1.2 Molhabilidade	35
4.1.3 Adesividade.....	37
4.2 Caracterização de <i>bulk</i>	39
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
4.2.2 Análise mecânica	42
4.2.3 Análise Termogravimétrica.....	47
5 Considerações finais	51
Capítulo 2: Fibras de sisal e coco verde tratadas com plasma frio de metano como potencial reforço de compósitos cimentícios	54

2 Objetivo	59
3 Materiais e Métodos.....	59
3.1 Materiais	59
3.1.1 Fibras vegetais	59
3.1.2. Cimento Portland	60
3.2 Métodos.....	60
3.2.1 Tratamento com plasma frio de metano.....	60
3.2.2 Degradação das fibras de coco verde e de sisal em solução saturada de cimento Portland .	60
3.3 Caracterização das fibras após degradação em solução saturada de cimento Portland.....	61
2.3.1 Caracterização mecânica.....	61
2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	62
2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)	62
2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	62
3. Discussão dos resultados.....	63
3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	63
3.2 Análise termogravimétrica.....	67
3.3 Análise mecânica	70
4 Considerações finais	75
Conclusão final	77
Referências bibliográficas.....	78
Capítulo 1: Fibras vegetais tratadas com plasma frio: características e potencial de uso como reforço de matriz cimentícia	78
Capítulo 2: Fibras de sisal e coco verde tratadas com plasma frio de metano como potencial reforço de compósitos cimentícios	86

Introdução e justificativa

Nas últimas décadas, problemas relacionados às questões ambientais tais como o aquecimento global e o uso abusivo das reservas de combustíveis fósseis têm impulsionado um extensivo desenvolvimento de pesquisas sobre o uso consciente dos recursos naturais para o novo *design* de materiais, processos e produtos, baseado na sustentabilidade, química verde e eco-eficiência. Nesse sentido, um interesse particular tem sido dado ao uso de fibras lignocelulósicas para substituir materiais baseados em petroquímicos e, assim, reduzir a dependência global sobre o petróleo (KHALIL et al. 2012, BRINCHI et al., 2013).

Seguindo essa tendência, o setor da construção civil, conhecido pelo uso massivo de recursos naturais renováveis e não renováveis, energia e capacidade de geração de resíduos e impactos ambientais em todos os elos de sua cadeia produtiva, vem sendo desafiado a incorporar a sustentabilidade em seus produtos e processos de produção (ORTIZ et al., 2009; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011).

Um exemplo que se mostra viável é a substituição de fibras produzidas a partir de materiais petroquímicos por fibras vegetais em produtos de fibrocimento, tais como telhas de cobertura e painéis de vedação (TONOLI et al., 2013). Fibras vegetais apresentam características mecânicas de interesse industrial, estão disponíveis em grandes quantidades, possuem baixo custo de produção e processamento, baixa densidade (SGRICCIA et al., 2008; MOON et al., 2011) e ainda podem trazer vantagens sociais e econômicas sobretudo aos países em desenvolvimento onde a maioria das fibras são produzidas (ZAH et al., 2007; ALVES et al., 2010).

No entanto, considerando que a baixa durabilidade ao longo do tempo apresentada pelos fibrocimentos está associada à hidrofilicidade natural das fibras, estudos de Tolêdo Filho et al. (2003); Bilba e Arsène (2008); Tonoli et al. (2009), Motta et al. (2010), Melo Filho et al. (2013) têm sido conduzidos com o intuito de reverter esse processo, seja por modificações na

matriz cimentícia, tais como, carbonatação acelerada e redução da alcalinidade com adição parcial de cinzas, ou através de tratamento prévio nas fibras.

A proposta deste estudo é a utilização de uma técnica de modificação superficial inovadora conhecida como polimerização com plasma frio de metano, para modificar a superfície de fibras vegetais e assim viabilizar seu uso como reforço de matriz cimentícia.

Estudos sobre a aplicação dessa técnica em materiais lignocelulósicos tiveram início há aproximadamente 20 anos, entretanto, um maior entendimento sobre os mecanismos envolvidos nesses tratamentos sobreveio somente na década de 1990, com pesquisas sobre modificação de superfície de celulose com plasma de flúor, a fim de aumentar sua hidrofobicidade (BELGACEM; GANDINI, 2005).

O tratamento por plasma tem sido considerado uma alternativa rápida e segura para fins de modificação da superfície de materiais orgânicos e inorgânicos, visto que é um processo limpo, pois não são utilizados poluentes, não gera resíduos perigosos e possui baixo custo operacional comparado aos tratamentos convencionais via química úmida como, por exemplo, tratamentos com silanos (SHENTON; STEVENS, 2001; FELEKOGLU et al., 2009; NAVARRO et al., 2009; POPESCU et al., 2011).

A técnica faz uso de um gás parcialmente ionizado, composto pela mistura de espécies neutras, espécies eletricamente carregadas e fótons, gerados pela excitação das moléculas do gás por uma fonte de energia elétrica.

No presente estudo, em que se deseja potencializar características de repelência à água na superfície da fibra vegetal, o monômero metano é utilizado por proporcionar a formação de radicais hidrocarbônicos hidrofóbicos (HE et al., 2004). A polimerização com plasma frio de metano possibilita o enxerto de grupos funcionais ou a deposição de um filme polimérico fino, de caráter hidrofóbico, na superfície da fibra, protegendo-a contra o ataque alcalino da matriz cimentícia.

O estudo de uma alternativa para melhorar o desempenho e a durabilidade das fibras vegetais como reforço de matrizes de cimento e, conseqüentemente aumentar a durabilidade dos compósitos cimentícios se justifica pela necessidade de reduzir a hidrofiliçidade inerente às fibras vegetais, uma vez que a diminuição na absorção de água contribui, por exemplo, para a melhoria da estabilidade dimensional (melhorando a aderência entre a fibra e a matriz) e para o aumento da resistência da fibra ao meio alcalino (evitando ou minimizando a redução de sua capacidade de reforço em longo prazo devido à degradação da hemicelulose e lignina, e mineralização das paredes e lúmen das fibras).

Fibras de coco verde e de sisal foram utilizadas na pesquisa por serem fibras originárias de diferentes fontes vegetais (fruto e folha, respectivamente) e por possuírem diferentes teores de lignina e celulose (o coco verde possui alta quantidade de lignina, enquanto que a fibra de sisal possui alta quantidade de celulose), fato que favorece o estudo dos mecanismos e dos agentes de degradação da fibra em ambiente de elevada alcalinidade, bem como o efeito do tratamento na preservação da integridade das fibras em meio alcalino.

O presente trabalho está dividido em dois capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma discussão sobre os efeitos do tratamento com plasma frio de metano nas fibras vegetais estudadas. No capítulo 2, as fibras tratadas são submetidas ao ensaio de degradação em solução alcalina de cimento Portland, buscando uma condição de agressão à fibra semelhante àquela encontrada no interior do compósito cimentício, a fim de estudar sua durabilidade em meio alcalino e a viabilidade do uso dessas fibras como reforço de matriz cimentícia.

Capítulo 1: Fibras vegetais tratadas com plasma frio: características e potencial de uso como reforço de matriz cimentícia

A crescente preocupação mundial com a preservação dos recursos naturais tem renovado o interesse dos setores industriais sobre o uso de fibras vegetais para a produção de novos materiais e produtos compósitos. Assim, pode-se considerar que essas “novas” matérias primas estão passando por uma revolução *high-tech*, com vistas a substituir materiais tradicionais tais como, fibras derivadas do petróleo e fibras de vidro, em diversas aplicações na indústria automotiva, mobiliário, embalagem, construção civil, por exemplo (GEORGE et al., 2001; SATYANARAYANA et al., 2007).

Fibras vegetais são consideradas o compósito natural de origem vegetal mais abundante e disponível, podendo ser encontradas em diversas fontes vegetais (ROSA et al., 2010). As fibras são comumente classificadas de acordo com a localização em que se encontram na planta, podendo ser agrupadas em fibras de caule (juta, hemp, rami, kenaf e linho), fibras de folha (sisal, curauá, henequem, abaca e abacaxi), fibras de semente (algodão e paina), fibras do fruto (coco e açaí) e fibras do colmo (bambu) (KHALIL et al., 2012).

O principal interesse no uso dessas matérias está relacionado às suas propriedades intrínsecas (baixa densidade, boas propriedades mecânicas como módulo elástico e resistência à tração, por exemplo), que podem proporcionar funcionalidade, flexibilidade e alto desempenho mecânico aos compósitos orgânicos e inorgânicos. Além disso, elas são disponíveis em grandes quantidades, são biodegradáveis, possuem baixo custo se comparadas às fibras sintéticas, ocasionam menor abrasão aos equipamentos de processamento e menos problemas à saúde humana (SGRICCIA et al., 2008, TONOLI et al., 2009; MOON et al., 2011; MELO FILHO et al., 2013). Comparadas às fibras de vidro, fibras vegetais geram menos impactos ambientais, pois sua produção depende principalmente de energia solar e necessita de pouca

quantidade de energia de fontes derivadas do petróleo no processo de extração e no processamento (FIDELIS et al., 2013).

Estruturalmente as fibras são compostas por um feixe de células individuais denominadas fibrilas, que, por sua vez, compõem-se de microfibrilas dispostas em camadas de diferentes espessuras e ângulos de orientação. Cada fibrila possui diâmetro aproximado de 10-50 μm e é composta por diversas paredes celulares (THOMAS et al., 2011) que determinam as propriedades mecânicas, físicas e químicas da fibra (XU, 2010).

As paredes celulares são divididas em camadas conhecidas por lamela média, parede primária e parede secundária (Figura 1).

Figura 1: Estrutura da fibra vegetal (adaptado de THOMAS et al. 2011).

As camadas diferem entre si por sua composição química e são formadas por microfibrilas de celulose semi-cristalina embebidas em uma matriz de hemicelulose e lignina com variados teores. Cada microfibrila possui diâmetro de 10-30 nm e são constituídas aproximadamente

por 30-100 moléculas de celulose conformadas em cadeias que proporcionam resistência mecânica à fibra. As moléculas de hemicelulose estão ligadas às microfibrilas de celulose através de pontes de hidrogênio formando uma rede de hemicelulose e celulose, sendo a celulose o principal elemento estrutural da fibra, enquanto que a lignina é geralmente distribuída nos espaços entre as microfibrilas atuando como agente aglutinante das microfibrilas e fibrilas (XU, 2010; THOMAS et al., 2011).

A lamela média é uma fina camada, composta por 70% de lignina associada a uma pequena quantidade de hemicelulose, celulose e pectinas, que une as fibrilas. A parede primária, geralmente difícil de distinguir da lamela média, é muito fina e composta por celulose, hemicelulose, pectinas e proteínas embebidas à matriz de lignina (XU, 2010; GANDINI; BELGACEM, 2008). Xu (2010) salienta que, por conta da dificuldade de distinção entre as duas camadas, frequentemente elas são referidas em conjunto como lamela média composta.

A parede secundária é a principal parte das fibras vegetais, composta essencialmente por celulose e normalmente está dividida em camada S1, camada S2 e camada S3 (Figura 1).

A camada S1 é fina (100-200 nm), as microfibrilas apresentam estrutura reticulada e corresponde apenas a 10-20% do total da parede da fibrila. A camada S2 é a mais espessa (0,5-8 μm), as microfibrilas estão orientadas em espiral, possui a maior porção de celulose e representa 70-90% do total da parede fibrilar (XU, 2010; PIETAK et al., 2007; GANDINI; BELGACEM, 2008). É considerada a camada mais importante na determinação das propriedades mecânicas da fibra (Tabela 1) (PIETAK et al., 2007; THOMAS et al., 2011). A camada S3 está situada próxima ao lúmen, corresponde a 2-8% do total da parede da fibrila e possui espessura de 70-100 nm (XU, 2010; GANDINI; BELGACEM, 2008). Por fim, no interior da célula, há uma cavidade central de seção elíptica, tamanho variado e normalmente bem definido, denominada lúmen (SILVA et al., 2008).

Tabela 1: Propriedades mecânicas de diferentes tipos de fibra vegetal

Fibra	Teor de celulose (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Ângulo microfibrilar (°)
Juta	59-71	13-26	393-800	8
Linho	62-72	27,6	345-1500	5-10
Rami	80-85	61,4-128	400-938	7,5
Sisal	54-78*	2,8-15,8	218,5-607,4	10-22
Coco verde	46**	1-2,3	40,4-128,5	30-49

Fonte: *BISMARCK et al. (2001); MOTTA (2005); SATYANARAYANA et al. (2007); DUFRESNE (2008); SATYANARAYANA et al. (2009); PEREIRA (2012); ** BRÍGIDA et al. (2010); BARRETO et al. (2011); MELO FILHO et al. (2013).

Quimicamente, as fibras vegetais são compostas por hemicelulose, lignina e celulose, componentes químicos diretamente relacionados ao tipo de solo, fonte vegetal, maturação, localização ao longo da planta e forma de extração (BLEDZKI; GASSAN, 1999, LI et al., 2000; MARTIN et al., 2009).

Lignina é uma macromolécula abundante e complexa constituída principalmente de unidades de fenilpropano, grupos metoxi e outros grupos quimicamente ativos, determinando uma rede tridimensional interligada e completamente amorfa. Por apresentar essas ligações, a lignina é relativamente estável e hidrofóbica, se comparada à hemicelulose e à celulose (BOERJAN et al., 2003; JOHN; THOMAS, 2008).

A hemicelulose é um polissacarídeo composto por xilose, manose e glucose, que se apresenta normalmente associado à celulose nas paredes celulares. A fração hemicelulose das plantas consiste de vários monossacarídeos polimerizados, com baixo grau de polimerização. Em razão de sua natureza heterogênea e ramificada, a hemicelulose forma uma substância predominantemente amorfa, que facilita o acesso aos grupos hidroxila e demais grupos reativos, tornando-a hidrofílica e sensível à degradação por álcalis e por calor (MORÁN et al., 2008; SPIRIDON; POPA, 2008; YANG; WYMAN, 2008).

Celulose é um polímero natural hidrofílico de alto grau de polimerização que consiste em repetições do monômero de glucose (β – glucose) ligados uns aos outros nas posições C1 e C4. Três grupos hidroxila que se projetam de ambos os lados da cadeia estão ligados a outras hidroxilas de cadeias vizinhas através de ligações de hidrogênio (ZIMNIEWSKA et al., 2011, BRINCHI et al., 2013). A celulose apresenta regiões onde as cadeias possuem estrutura altamente ordenada (região cristalina), e regiões desordenadas (região amorfa) (MOON et al., 2011). Todos os grupos hidroxila da fase amorfa estão acessíveis à água, enquanto que apenas uma pequena quantidade de água pode interagir com as hidroxilas da fase cristalina (THOMAS et al., 2011).

Fibras de sisal e coco verde são estudadas pela importância econômica e social no Brasil (SATYANARAYANA et al., 2007), por possuírem composição química e propriedades mecânicas distintas (fibras de coco verde, por exemplo, possuem baixo módulo de elasticidade, baixa resistência à tração e grande capacidade de deformação devido ao alto ângulo de inclinação das microfibrilas, enquanto que as fibras de sisal possuem alto módulo elástico, alta resistência à tração, e apresentam pouca capacidade de deformação pelo alto teor de celulose e baixo ângulo de inclinação das microfibrilas) e por apresentarem larga aplicação em compósitos de matrizes orgânicas e inorgânicas como abordado por Tomczak et al. (2007), Megiatto Jr. et al. (2008), Brígida et al. (2010), Motta et al. (2010); Melo Filho et al. (2013) e Pereira et al. (2013).

1.1 Fibras de Sisal

As fibras de sisal são provenientes da folha da planta do sisal (*Agave sisalana*) nativas do México e tiveram seu cultivo no Brasil iniciado em 1903 no estado da Bahia. O país é um dos maiores produtores mundiais da fibra, respondendo por 56% do comércio internacional e

possui mais de um milhão de pessoas na região Nordeste dependentes economicamente dessa cultura (SATYANARAYANA et al., 2007; BARRETO et al., 2011).

As raízes da planta possuem um extenso sistema radicular contribuindo para a redução da erosão do solo. Seu cultivo absorve mais dióxido de carbono do que é produzido e os resíduos provenientes da extração das fibras podem ser utilizados na geração de bioenergia, alimentação animal e fertilizante (FAO, 2013).

O sisal pode ser colhido após dois anos do plantio e uma planta pode alcançar até doze anos de idade produzindo de 180 a 240 folhas dependendo da localização, altitude e quantidade de chuva (FAO, 2013). Cada folha pesa aproximadamente 600 g podendo conter de 700-1400 fibras mecânicas com o comprimento de 50-100 cm. A extração é realizada por meio de máquina manual e o rendimento é normalmente cerca de 3% do peso da folha (LI et al., 2000; SATYANARAYANA et al. 2007; RAMESH et al., 2013).

Fibras de sisal são compostas basicamente por 54-78% de celulose, 7-14% de lignina e 10-14,2% de hemicelulose (BISMARCK et al., 2001; BARRETO et al., 2011; MELO FILHO et al., 2013) . Propriedades mecânicas, tais como, resistência à tração e módulo de elasticidade conforme estudos de Bismark et al. (2001), Satyanarayana et al. (2007), Melo Filho et al. (2013), Ramesh et al. (2013) variam entre 324-640 MPa e 9,4-22 GPa respectivamente.

Tradicionalmente as fibras são utilizadas na fabricação de cordas, barbantes, carpetes e artesanatos, no entanto, por causa das suas características químicas e mecânicas, elas vêm sendo empregadas em diversos segmentos industriais como, por exemplo, na indústria papelreira (produção de polpa celulósica e papel), na indústria têxtil (panos de polimento), e como reforço de compósitos poliméricos (FAO, 2013).

1.2 Fibras de Coco Verde

Fibras de coco verde são provenientes do fruto do coqueiro (*Cocos nucifera* L) originário das ilhas de clima tropical e subtropical do oceano Pacífico, foi introduzido no estado da Bahia em meados da década de 1950. O Brasil com uma produção de aproximadamente 3 milhões de toneladas, é um dos maiores produtores mundiais do fruto e beneficia diretamente pequenos produtores, visto que 70% da exploração de coqueiros é realizada em propriedades de até 10 ha (MARTINS, JESUS JÚNIOR, 2011).

O coco é produzido, principalmente, para abastecer a indústria de coco ralado e leite de coco. Nessa indústria o coco utilizado é maduro (começo de produção aos 10 ou 11 anos de idade), no entanto, a procura por coco “in natura” ou coco verde (começo de produção aos 6-8 meses de idade) para consumo de água de coco vem crescendo consideravelmente (BISMARCK et al., 2001; MARTINS, JESUS JÚNIOR, 2011). No entanto, do ponto de vista ambiental, tamanha produção possui inconvenientes, pois 85% do peso bruto do material produzido é descartado no ambiente como resíduo, levando ao esgotamento de lixões e aterros, e problemas de ordem sanitária e ambiental (ROSA et al., 2002; LIMA et al., 2012).

A partir de 1000 cocos é possível extrair, em máquina desintegradora/trituradora, cerca de 10 kg de fibra (PEREIRA, 2012; FAO, 2013). Fibras do coco verde são altamente lignificadas. Brígida et al. (2010) encontrou valores muito próximos para lignina (43,1%) e celulose (46,0%). Corradini et al. (2009) obtiveram teores de lignina superiores aos de celulose 37,2-43,9% e 31,5-37,4% respectivamente. Por possuírem baixa quantidade de celulose as fibras de coco verde apresentam resistência à tração (65-105,97 MPa) e módulo de elasticidade (1-2,3 GPa) inferiores que as fibras de sisal (MOTTA, 2005; BRÍGIDA et al., 2010; PEREIRA, 2012). Contudo, por causa do alto ângulo microfibrilar (Tabela 1) e do alto teor de lignina, possuem grande capacidade de deformação e, portanto, alta capacidade de absorver energia (THOMAS et al., 2011; FIDELIS et al., 2013).

1.3 Tratamento de fibras vegetais

Apesar dos ganhos econômicos e ambientais advindos do uso de fibras vegetais como reforço de matrizes orgânicas e inorgânicas, alguns fatores como degradação durante o processamento dos compósitos, incompatibilidade e baixa adesão com algumas matrizes poliméricas hidrofóbicas e cerâmicas, suscetibilidade a degradação química e biológica, bem como a alta capacidade de absorção de umidade limitam sua aplicação (MEGIATTO JR. et al., 2008; SAHA et al., 2012; REDDY et al., 2013), pois resultam em compósitos com pobres características mecânicas e baixa durabilidade (FUENTES et al., 2011).

Uma série de métodos de modificação de fibras vegetais descritos por Calado et al. (2000), Rong et al. (2001), Toledo et al. (2003), Troedec et al. (2008), Megiatto Jr. et al. (2008), Bertoti et al. (2009), Brígida et al. (2010), Kim, Netravali (2010), Saha et al. (2010), Saha et al. (2012), Reddy et al. (2013), Tonoli et al. (2013) vêm sendo estudados com o objetivo de melhorar suas características.

Esses métodos envolvem tratamento químico, físico, fisico-químico e mecânico. Os tratamentos químicos geralmente empregados para melhorar a hidrofobicidade, durabilidade e resistência mecânica são: alcalino, silanos, acetilação, benzoilação, acrilação, permanganato, peróxido, isocianato (LI et al., 2007; SAHA et al., 2012; TONOLI et al. 2013). Métodos físicos envolvem tratamentos com plasma frio, corona, laser (modificação apenas da superfície da fibra) e explosão de vapor (modifica tanto a superfície, quanto o bulk das fibras). Os tratamentos fisico-químicos envolvem a remoção de gomas e outros componentes da superfície através de solventes, e os mecânicos como o ultrassom, os quais podem danificar as fibras dependendo da sua intensidade (SATYANARAYANA et al., 2009). O tratamento proposto no presente estudo faz uso de um método físico conhecido como plasma frio para modificação na superfície das fibras vegetais.

1.3.1 Plasma frio de metano

O termo plasma define um gás parcialmente ionizado, com energia suficiente para modificar apenas a camada superior da superfície dos materiais (de 10 a 100 nm de profundidade a partir da superfície) sem alterar as características de volume do material tratado (TENDERO et al., 2006; FELEKOGLU et al., 2009; FRIEDRICH, 2011; GAIOLAS et al., 2013) como ocorre, em geral, com tratamentos químicos em que são observadas mudanças nas propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de elasticidade, por exemplo.

O plasma é produzido quando um gás em baixa pressão e temperatura próxima à ambiente é submetido a um campo elétrico dando origem a uma atmosfera composta por íons, átomos, moléculas e radicais livres (COSTA et al., 2006).

A seleção adequada do gás de trabalho e de parâmetros como potência, pressão, tempo de tratamento e tipo de reator, permitem a criação das características superficiais desejadas. Assim energia de superfície e rugosidade podem ser modificadas, filmes podem ser depositados, bem como radicais livres reativos podem ser formados e grupos funcionais enxertados (YUAN et al., 2004; BOZACI et al., 2013). Devido a toda essa potencialidade, o plasma tem sido utilizado em diferentes áreas da indústria como eletrônica, têxtil, automotiva, dispositivos médicos, plásticos em geral e filmes industriais (KALE; DESAI, 2011).

O plasma frio é caracterizado pelo não equilíbrio térmico, ou seja, possui baixa temperatura de gás e alta temperatura de elétrons. Por esse motivo, torna-se adequado para modificações superficiais em materiais orgânicos, visto que o material a ser tratado fica mais próximo à temperatura ambiente. A maioria das reações propiciadas por esse processo envolvem a formação de radicais livres (SABHARWAL et al., 1993; NAVARRO et al., 2009).

Comparado aos tratamentos convencionais via química úmida, o tratamento por plasma é considerado uma alternativa rápida e segura para fins de modificação da superfície de fibras,

visto que é um processo limpo, pois não são utilizados produtos químicos poluentes, não gera resíduos perigosos, e possui baixo custo operacional (SHENTON; STEVENS, 2001; FELEKOGLU et al., 2009; NAVARRO et al., 2009). Assim, além de eliminar riscos de segurança humana associados à manipulação de produtos químicos perigosos, minimiza problemas ambientais decorrentes da geração e do descarte de efluentes líquidos e sólidos. E, por esse motivo, é considerado pela *US Environmental Protection Agency* como um processo ambientalmente amigável (AYDIN; DEMIRKIR, 2010).

Dentre as pesquisas envolvendo modificação de superfície de material vegetal por plasma, pode-se destacar o tratamento de fibras com o objetivo de aumentar a molhabilidade, propriedades de tingimento, adesão com diferentes matrizes poliméricas e proteção contra condições climáticas, como pode ser observado nos trabalhos de Yuan et al. (2004); Zanini et al. (2005); Baltazar-y-Jimenez et al. (2008); Morent et al. (2008); Vesel et al. (2010), Popescu et al. (2011); Bozaci et al. (2013), Gaiolas et al. (2013) e Kolárová et al. (2013).

Não foram encontrados na literatura trabalhos pregressos sobre o uso dessa técnica em fibras vegetais para aplicação como reforço em compósitos cimentícios.

Tratamentos com plasma podem originar dois tipos de interação entre o plasma e a superfície. O primeiro utiliza gases não-polimerizáveis, tais como, argônio, ar, oxigênio e nitrogênio para promover cisão das cadeias da superfície que levam ao *etching*, limpeza ou ativação da superfície. O segundo, foco do presente estudo, faz uso de gases polimerizáveis como metano, fluorcarbonos, metanol, acetona e ácido acrílico, para induzir a polimerização (COSTA et al., 2003; BOZACI et al., 2013).

A polimerização é um tipo específico de química de plasma, que envolve reações entre espécies do plasma, entre espécies do plasma e espécies presentes na superfície do substrato, e entre espécies da própria superfície a ser tratada (SHOHET, 1991). Esse processo, segundo Friedrich (2011), pode gerar diferentes tipos de deposição superficial, tais como:

- Polimerização pelo crescimento de uma cadeia de radicais químicos que iniciam a partir de fragmentos de radicais produzidos pelo plasma, formando um homopolímero de estrutura linear ou ramificada;
- Polimerização através do crescimento de cadeias iônicas (catiônicas ou aniônicas), a fim de formar produtos ramificados ou lineares;
- Fragmentação-poli-recombinação de monômeros para formar materiais de estrutura randômica e irregular;
- Conversão de monômeros em polímeros intermediários formadores de elementos estruturais parcialmente definidos;
- Fragmentação de co-monômeros – recombinação de todos os fragmentos para formar copolímeros de estrutura randômica e irregular comparado aos copolímeros produzidos quimicamente;
- Copolimerização pelo crescimento de cadeias de radicais para formar “copolímeros” lineares/ramificados;
- Graftização de grupos funcionais sobre a superfície dos polímeros expostos ao plasma.

No presente estudo, em que se deseja potencializar características de repelência à água na superfície da fibra vegetal, o gás metano foi utilizado. O plasma de metano é formado pela colisão de elétrons com as moléculas do gás que se fragmentam formando CH_3 , CH_2 , CH , C , H e que interagem entre si e reagem produzindo radicais hidrocarbônicos de caráter hidrofóbico possibilitando, com isso, modificar o grau de molhabilidade da superfície das fibras (KADO et al., 2003; HE et al., 2004).

2 Objetivo

O presente capítulo propõe estudar os efeitos do tratamento com plasma frio de metano sobre as fibras de coco verde e sisal, e analisar seu potencial como reforço de matriz cimentícia, por meio da manutenção de suas propriedades mecânicas e melhoria das propriedades de superfície (aderência e molhabilidade).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Na realização desse trabalho foram usadas fibras de sisal (*Agave sisalana*) provenientes do município de Pocinhos, PB, e fibras de coco verde (*Cocos nucifera* L) cedidas pela empresa Coco Verde, localizada na cidade do Rio de Janeiro, RJ.

3.2 Métodos

3.2.1 Tratamento das fibras com plasma de metano

O tratamento com plasma frio de metano nas fibras de coco verde e sisal foi realizado segundo metodologia adotada por Freitas (2009), sob supervisão e orientação do Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior, no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), grupo com reconhecida experiência na área de tratamentos com plasma frio em materiais metálicos e têxteis.

Foi utilizado reator experimental desenvolvido e construído no LabPlasma, constituído por um tubo cilíndrico de vidro borossilicato de 180 mm de diâmetro por 300 mm de altura, fechado por dois flanges de aço inox (Figura 2). Ligada ao reator, está uma fonte de energia de corrente contínua com potência de 1 kW e voltagem com saída máxima de 900 V.

Figura 2: Reator de tratamento a plasma. Desenho esquemático (A) e realização do tratamento (B)
 Fonte: adaptado de COSTA et al.(2006) (desenho esquemático); a autora (tratamento).

A partir de estudos prévios realizados por Freitas (2009) em tecidos de algodão tratados com plasma frio de metano no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma os parâmetros utilizados para o tratamento das fibras de coco verde e sisal são:

- Gás de trabalho: metano (CH_4);
- Pressão: $6,5 \times 10^{-4}$ MPa;
- Voltagem: 450 V;
- Corrente contínua: 0,10 A;
- Tempo de tratamento: 4, 10 e 20 min;
- Fluxo do gás: $5 \text{ cm}^3/\text{s}$;

3.2.2. Caracterização das fibras

A caracterização das fibras sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano foi dividida em caracterização de superfície (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS, molhabilidade e microscopia eletrônica de varredura – MEV) e caracterização de *bulk*

(análises mecânicas, termogravimétricas – TGA e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR).

3.2.2.1 Caracterização de superfície

3.2.2.1.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica de caracterização utilizada para identificar alterações nas propriedades de um material a uma profundidade de 3 a 6 nm (TONOLI et al., 2013). Análises de XPS nas fibras de coco verde e sisal modificadas com plasma frio de metano foram realizadas na Faculty of Chemical Engineering da University of Toronto (Toronto, Canadá). Para obtenção dos espectros, foi utilizado um espectrômetro de XPS denominado Thermo Scientific K-Alpha (ThermoFisher) usando uma fonte de radiação de raios X monocromática Al K_{α} em uma área de 400 μm . As fibras foram alinhadas lado a lado no porta amostra e espectros de baixa resolução foram realizados com energia de 200 eV para identificação dos elementos (C1s, O1s, N1s, Ca2p) presentes na superfície. Posteriormente foram obtidos espectros de alta resolução com energia de 25 eV para a deconvolução do pico do carbono (C1s). A análise foi realizada duas vezes nas fibras sem tratamento e com tratamento. Todos os dados foram processados utilizando o software Advantage Data System (ThermoFisher).

3.2.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Micrografias da superfície das fibras de coco verde e de sisal antes e após tratamento com plasma frio de metano foram obtidas no modo elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol (modelo JSM-6610 LV) no Geology Department da University of Toronto (Toronto, Canadá). Para obtenção das imagens, as amostras, de fibra

foram recobertas com uma fina camada de ouro a fim de evitar acúmulo de cargas eletrostáticas durante a análise.

3.2.2.1.3 Molhabilidade

O método Wilhelmy é uma técnica amplamente utilizada para medir o grau de interação entre um sólido e um líquido, por meio do ângulo de contato existente entre eles. Medidas de ângulo de contato foram obtidas a fim de identificar se o tratamento com plasma frio de metano propiciou redução na hidrofobicidade das fibras estudadas. Para aquisição das medidas foi utilizado equipamento denominado tensiômetro (DataPhysics Instrumens GmbH, modelo DCAT21), no Laboratório de Construções e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP, com temperatura de 20°C, umidade de aproximadamente 60% (ambos parâmetros controlados pelo próprio equipamento), velocidade de imersão das fibras em água deionizada igual a de 8 mm/s e profundidade de imersão de 5 mm, conforme metodologia descrita por Tran et al. (2011).

3.2.2.1.4. Aderência

A aderência entre a fibra e a matriz é uma variável de grande importância no estudo dos compósitos, visto que uma boa aderência aumenta a capacidade de realização de pullout pelas fibras, pois, ocorre um aumento da transferência de tensões da matriz para as fibras. Assim, as fibras ao invés de escorregar, são arrancadas da matriz absorvendo maior quantidade de energia e dotando o compósito de melhores propriedades mecânicas (BLEDZKI; GASSAN, 1999; TOLÊDO FILHO et al., 2000). Nesse sentido, a fim de se conhecer o potencial de aderência das fibras tratadas com plasma frio de metano foi realizado ensaio de arrancamento, conhecido como *pullout*, utilizando as fibras de sisal tratadas durante 20 min. O ensaio foi realizado em parceria com o Laboratório de Estruturas e Materiais

(LABEST) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE-RJ).

Para tanto foram moldados cilindros de argamassa com uma fibra única alinhada e centralizada (Figura 3). A matriz composta por areia, aglomerante (30% cimento Portland CP II F-32, 30% metacaolinita, 40% cinza volante) e água. Os cilindros permaneceram em molde durante 24h e após desmoldagem foram mantidas em câmara úmida por 7 dias para cura da matriz. Terminada a cura, os cilindros permaneceram por 1 dia sob temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $43\% \pm 3\%$ para retirada do excesso de água presente na fibra. Após secagem os corpos-de-prova foram ensaiados em máquina universal de ensaio eletromecânica modelo Shimadzu AGX, com célula de carga 1 kN e velocidade de deslocamento de 0,1 mm/min. A metodologia adotada foi utilizada por Ferreira et al. (2012).

Figura 3: Preparação e moldagem para ensaio de arrancamento

3.2.2.2 Caracterização de *bulk*

3.2.2.2.1 Caracterização mecânica

A utilização de fibras vegetais como reforço de um compósito cimentício depende, dentre outras, de suas propriedades mecânicas; assim, um melhor entendimento do comportamento mecânico das fibras se faz necessário para o desenvolvimento de novos produtos em fibrocimento (BENTUR; MINDES, 1990). A caracterização mecânica foi realizada nas fibras

de coco verde e sisal sem tratamento e com tratamento a partir de metodologia adaptada de Motta (2010).

Propriedades mecânicas das fibras, tais como resistência à tração e módulo de elasticidade foram obtidas a partir de ensaio de tração direta realizada em máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 30000 N, utilizando dispositivo de ensaio composto por garras pneumáticas, célula de carga de 1 kN e velocidade do ensaio de 0,4 mm/min (Figura 4).

Para a realização do ensaio, 40 corpos-de-prova foram confeccionados em suportes de papel sulfite (gramatura 180 g/m²) com dimensão total de 50 x 140 mm e janela com altura de 20 mm (correspondente ao comprimento útil da fibra), conforme apresentado na Figura 5.

Figura 4: Suporte de papel sulfite para ensaio de tração direta em fibras (Desenho ilustrativo, sem escala, medidas em mm)

As fibras foram cortadas com comprimento aproximado de 80 mm, fixadas à base de papel com fita dupla face e posteriormente coladas à aba dobrável do suporte com cola branca (Figura 5).

Figura 5: a) Montagem do corpo-de-prova para ensaio de tração direta; b) Corpo-de-prova finalizado (Desenhos ilustrativos, sem escala).

O corpo-de-prova, uma vez posicionado nas garras pneumáticas da máquina universal de ensaios mecânicos, teve suas laterais cortadas para que não houvesse interferência do papel no ensaio e somente a fibra fosse tracionada (Figura 6).

Todos os corpos-de-prova, após ensaio, foram avaliados, a fim de observar se o rompimento ocorreu ao longo do comprimento útil da fibra (20 mm). Os resultados daqueles que se romperam fora desse comprimento foram descartados.

Figura 6: Esquema do posicionamento e corte das laterais do suporte do corpo-de-prova para ensaio de tração direta (Desenho ilustrativo, fora de escala).

A tensão suportada pelas fibras foi calculada a partir da Equação (1)

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

Em que,

F = força aplicada em N;

A = área da seção transversal da fibra em mm².

O módulo de elasticidade da fibra foi determinado pela inclinação do trecho inicial (elástico) da curva tensão x deformação específica obtida no ensaio de tração.

Para cálculo da área da seção transversal primeiramente foi realizada uma análise dessa seção para identificar sua forma geométrica. Após observação em microscópio óptico, foi constatada a natureza polimórfica da seção transversal (Figura 7) e optou-se por utilizar a elipse para o cálculo da área das duas fibras estudadas por ser a geometria conhecida que mais se aproxima da área real.

Figura 7: Polimorfismo natural da seção transversal da fibra de coco verde (A) e sisal (B) (Imagens de microscopia óptica).

Para observação da seção transversal, as fibras vegetais foram agrupadas em tufo, impregnadas em uma mistura de 5,3 mL de resina epóxi (Epofix Resin, marca Struers) e 0,7 mL de catalisador (Epofix Hardener, marca Struers), lixadas com lixa d'água gramaturas 400, 600 e 1000 (com álcool isopropílico como refrigerante) e polidas com suspensão lubrificante de diamante (tamanho médio de partículas de 6, 3 e 1 μm – marca Struers, nessa sequência). Foi utilizado microscópio óptico da marca Zeiss e, para aquisição de micrografias, utilizou-se lente objetiva com aumento de 5x (marca Zeiss EC EPIPLAN).

Como observado na Figura 7, a seção transversal das fibras não se apresenta de forma perfeitamente elíptica. Dessa forma, para ajustar a área elíptica à área real (área polimórfica), foi realizada correlação entre as áreas, e o coeficiente angular da equação obtido foi utilizado como fator de correção para o referido ajuste.

Para cálculo do fator de correção, medidas de 40 fibras foram obtidas por análise de imagem através do software Axio Vision Release 4.8.2 06-20. A área “real”, calculada pelo software, foi obtida a partir da digitalização do contorno da seção da fibra e a área elíptica calculada a partir da Equação (2). Para que houvesse correspondência entre a área real e a área calculada, os eixos maior e menor para cálculo da área elíptica foram obtidos a partir da fibra utilizada para cálculo da área real, como apresentado na Figura 8. Os valores do fator de correção obtidos foram de 0,245 para a fibra de coco verde e de 0,337 para a fibra de sisal (Figuras 9 e 10). As diferentes morfologias entre as fibras de coco verde e sisal são responsáveis pela variabilidade do fator de correção dessas fibras. Dentre as fibras de sisal também é possível identificar dois diferentes tipos de morfologia, fibras arco e fibra ferradura (Figura 8 B), que são responsáveis pela grande dispersão dos dados do fator de correção.

Figura 8: Seção transversal das fibras de coco verde (A) e sisal (B) (Imagens de microscopia óptica).

$$\text{Área da elipse: } A = a * b * \pi \quad (2)$$

Em que:

a = eixo maior da fibra;

b = eixo menor da fibra.

Figura 9: Correlação entre a área “real” e a área elíptica (calculada) da seção transversal das fibras de coco verde.

Figura 10: Correlação entre a área “real” e a área elíptica (calculada) da seção transversal da fibra de sisal.

Dessa forma, a área da seção transversal das fibras foi calculada a partir da Equação 3.

$$\text{Área da seção transversal das fibras: } A = FC * \text{área da elipse} \quad (3)$$

Em que:

FC = fator de correção

Área da elipse = Equação 2

Conforme a Equação 3 para o cálculo da seção transversal deve-se primeiramente calcular a área da elipse para então aplicar o fator de correção. Assim, os valores dos eixos, menor e maior, das fibras foram obtidos a partir dos corpos-de-prova devidamente preparados (Figura 5). Para a medida de um dos eixos dimensão paralela ao corpo-de-prova, foi utilizado microscópio óptico da marca Zeiss (objetiva com 5x de aumento) (Figura 11).

Figura 11: Medida do eixo na direção paralela ao corpo-de-prova (Imagem de microscopia óptica).

O outro eixo, na direção normal ao corpo-de-prova (Figura 12), foi medido com micrômetro da marca Mitutoyo (resolução de leitura de 0,001 mm). Nas duas direções (paralela e normal ao corpo-de-prova) foram obtidas três medidas e a média foi utilizada como valor do eixo.

Figura 12: Medida do eixo na direção normal ao corpo-de-prova.

3.2.2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Modificações na estrutura química das fibras de coco verde e sisal antes e após tratamento com plasma frio de metano foram avaliadas por meio de espectros de FTIR utilizando micro-FTIR (IlluminatIR - Smiths Detection) em modo de reflexão total atenuada (ATR). Para cada amostra foram realizadas 64 leituras em uma área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, na região do infravermelho compreendida entre os comprimentos de onda $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As fibras de coco verde e sisal, antes e após tratamento com plasma frio de metano, foram estudadas por meio de TGA a fim de observarem alterações na estabilidade térmica das fibras em detrimento do tratamento realizado. A análise foi realizada utilizando equipamento Shimadzu (TGA-50) sob atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de 25 a 600°C e fluxo de gás constante de 20 mL/min (BARBOSA JR. et al., 2010)

3.2.3 Análise estatística

Os dados foram analisados através de análise de variância, utilizando-se o procedimento GLM (para dados desbalanceados) do software SAS (versão 9.2, SAS Institute). A comparação entre as médias foi realizada pelo teste de Tukey a 5% de significância.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização de superfície

4.1.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

XPS é considerado um dos métodos mais adequados para estudar a composição química da superfície de materiais lignocelulósicos, mudanças decorrentes de tratamentos superficiais, bem como para fornecer informações sobre as ligações químicas presentes na superfície (SAIN, PANTHAPULAKKAL, 2006; POPESCU et al., 2009). Esta técnica proporciona análise total dos elementos presentes na superfície (exceto hélio e hidrogênio) a uma profundidade de 10-200 Å de qualquer superfície sólida (SAIN, 2000).

Existem dois métodos comumente utilizados para avaliação de lignina, celulose e hemicelulose na superfície de materiais lignocelulósicos. O primeiro é baseado na

determinação da razão entre átomos de oxigênio e carbono (O/C) e o segundo na determinação de carbonos não oxigenados medidos a partir da ligação C-C obtidos no espectro de alta resolução C1s (JOHANSSON et al., 2005). Esses métodos possuem correlação entre si, visto que uma elevada proporção de carbono (C-C) acarreta a baixa relação O/C (0,24-0,36) característica de uma superfície hidrofóbica, que pode ser rica em ceras, substâncias oleosas e lignina (JOHANSSON et al., 1999; JOHANSSON et al., 2005; TRAN et al., 2011; FUENTES et al., 2013). Dessa forma, a partir da Figura 13, é possível inferir que, quanto menor a razão existente entre átomos de oxigênio e carbono, mais hidrofóbica é a superfície da fibra, quanto maior essa razão, maior sua hidrofilicidade.

Figura 13: Correlação entre valores teóricos da razão O/C e ligações de carbono alifático (C-C).

Fonte: Adaptado de (JOHANSSON et al., 1999; JOHANSSON et al., 2005).

A composição química da superfície de fibras de coco verde e de sisal sem tratamento e com tratamento é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química (média) e razão O/C da superfície das fibras de coco verde e sisal após tratamento com plasma frio de metano

Fibra	Tempo de tratamento	Elementos químicos				O/C
		% C	% O	% N	% Ca	
Coco verde	Sem tratamento	79,42	18,26	1,28	1,04	0,28
	4 min	72,51	25,19	1,88	0,41	0,34
	10 min	77,77	20,36	1,63	0,25	0,34
	20 min	77,07	20,72	1,75	0,45	0,32
Sisal	Sem tratamento	72,84	24,19	2,19	0,78	0,38
	4 min	77,58	19,25	1,53	1,63	0,39
	10 min	79,55	18,53	1,59	0,34	0,26
	20 min	79,62	18,77	0,92	0,70	0,26

A partir da Tabela 2, pode-se afirmar que os elementos químicos carbono e oxigênio são predominantes, representando mais de 80% do total dos componentes da superfície das fibras de coco verde e de sisal sem tratamento e daquelas tratadas com plasma frio de metano. Também são observadas pequenas proporções de nitrogênio e cálcio. Acredita-se que a emissão de N corresponde ao grupo aminoácidos/proteínas encontradas em menor quantidade em algumas espécies de fibras vegetais (SAIN, PANTHAPULAKKAL, 2006; POPESCU et al., 2009). Sgriccia e colaboradores (2008) também encontraram pequenas quantidades de cálcio na superfície de fibras de cânhamo.

Nas fibras de coco verde sem tratamento, observa-se a baixa relação O/C (0,28) representando uma superfície rica em ceras, substâncias oleosas e lignina, como indicado na Figura 13 (JOHANSSON et al., 1999; JOHANSSON et al., 2005). Após tratamento com plasma frio de metano durante 4, 10 e 20 min, houve aumento na razão O/C em comparação àquelas sem tratamento (0,34; 0,34 e 0,32, respectivamente), indicando que a superfície passou de uma condição muito hidrofóbica em função da presença de ceras e substâncias oleosas (fibra sem tratamento) para outra um pouco menos hidrofóbica devido à maior exposição de lignina (TRAN et al. 2011; FUENTES et al., 2013). Comportamento

semelhante foi observado após tratamento de fibras de coco com n-hexano (TRAN et al., 2011) e hidróxido de sódio (ANDIÇ-ÇAKIR et al., 2013).

As fibras de sisal tratadas apresentaram um comportamento oposto ao das fibras de coco verde. Conforme observado na Tabela 2, as fibras de sisal sem tratamento apresentam superfície com elevada relação O/C (0,38), característico de fibras com alto teor de celulose em sua composição como fibras de linho que possuem razão O/C de 0,36 (BOZACI et al., 2013). Nesse sentido, a superfície das fibras de sisal sem tratamento se mostra menos hidrofóbica do que a superfície das fibras de coco verde, na mesma condição. Após tratamento com plasma frio de metano, houve alteração na razão entre oxigênio e carbono (0,39; 0,26; 0,26, respectivamente para os tempos de 4, 10 e 20 min) em todos os tempos de tratamento. Para os tempos de 10 e 20 min houve redução expressiva nesse valor indicando que o tratamento tornou a superfície das fibras mais hidrofóbica do que aquelas sem tratamento. Além disso pode-se observar que a relação O/C das fibras de sisal a partir de 10 min de tratamento tende ao equilíbrio. Quanto às fibras tratadas durante 4 min houve um aumento de 0,01 na razão O/C (de 0,38 para 0,39), podendo indicar que essa mudança não tenha resultado em aumento na hidrofiliabilidade da superfície.

Uma explicação para a alteração na razão entre O/C nas fibras de coco verde e sisal pode ser dada em razão dos grupos funcionais encontrados na superfície das fibras após o tratamento com plasma frio de metano. A identificação dos grupos funcionais foi realizada a partir dos espectros de alta resolução da decomposição do pico C1s (Tabela 3).

Para materiais lignocelulósicos a decomposição do pico C1s em quatro tipos de átomos de carbono (C_1 , C_2 , C_3 e C_4) com grupos funcionais associados está bem estabelecida na literatura, conforme exposto a seguir.

Tabela 3: Grupos funcionais encontrados na superfície das fibras estudadas

Fibra	Tempo de tratamento	Grupos funcionais (%)			
		C ₁ C-C, C-H	C ₂ C-O, C-OH	C ₃ C=O, O-C-O	C ₄ COOH, COOC
Coco verde	Sem tratamento	64,0	23,0	8,6	4,6
	4 min	44,0	38,6	12,0	5,5
	10 min	44,6	29,0	19,3	7,0
	20 min	44,0	30,3	18,6	7,3
Sisal	Sem tratamento	47,0	29,7	15,0	8,6
	4 min	40,0	44,0	11,2	5,2
	10 min	58,5	24,7	10,0	7,0
	20 min	73,7	17,6	5,2	3,5

De acordo com Sain (2000), Sain e Panthapulakkal (2006), Sahin (2007), Popescu et al. (2009), Popescu et al. (2011), Tran et al. (2011), Fuentes et al. (2013), o carbono C₁ corresponde aos grupos funcionais C-C e C-H relacionados principalmente à lignina e extrativos. O C₂ é relacionado aos grupos funcionais C-O oriundos principalmente da celulose, hemicelulose e extrativos, e C-OH com origem na celulose, hemicelulose e lignina. Este último grupo funcional indica a presença de hidroxilas na superfície da fibra. O carbono C₃ corresponde a C=O das ligninas e extrativos, e ao grupo funcional O-C-O proveniente da celulose e hemicelulose. Por fim, o carbono C₄ representa COOH e COOC que surge da lignina, hemicelulose e extrativos respectivamente.

Como observado na Tabela 3, após o tratamento de fibras de coco verde com plasma frio de metano, em todos os tempos de duração, houve redução das ligações C-C e incremento das ligações originárias, principalmente, de carboidratos como celulose e hemicelulose presentes em C₂. Teoricamente, a celulose pura possui 83% dos grupos funcionais correspondentes ao carbono C₂; dessa forma, o aumento no número de ligações C₂ significa maior quantidade de grupos hidroxila, provenientes das microfibrilas de celulose, expostos na superfície da fibra (HUA et al., 1993).

Para as fibras de sisal, no tratamento com duração de 4 min, houve redução das ligações de C_1 (C-C) originárias da lignina e incremento significativo nas ligações do carbono C_2 (C-O, C-OH) relacionadas à celulose na superfície. Entretanto, após esse tempo de tratamento, observa-se um aumento expressivo nas ligações C-C e redução progressiva das ligações C-O e C-OH.

De acordo com os resultados obtidos é provável que tenha ocorrido dois processos durante o tratamento de fibras de coco verde e sisal com plasma frio de metano. Apesar do tratamento fazer uso de um gás polimerizável e assim gerar diferentes tipos de modificação superficial, que vão desde a formação de um homopolímero ao enxerto de grupos funcionais na superfície (FRIEDRICH, 2011; BOZACI et al., 2013), Yasuda (2011) ressalta que processos que envolvem plasma a baixa pressão não podem ser determinados apenas pela natureza do gás utilizado ou pelo objetivo do processo, pois a polimerização (deposição de material na superfície) e a ablação (retirada de material via interação química ou física entre espécies reativas de alta energia presentes no plasma com a superfície) podem ocorrer de forma competitiva (Figura 14).

Figura 14: Mecanismos de ablação e polimerização/grafitização que ocorrem simultaneamente na superfície (Fonte: adaptado de KALE; DESAI, 2011).

O conjunto de elementos sensíveis ao plasma como, por exemplo, a composição da descarga luminescente na fase gás e o material a ser tratado, determinam o balanço entre polimerização

e ablação. Isso significa que a polimerização a plasma é altamente dependente de todo o sistema, e não somente do gás utilizado e da proposta de deposição (YASUDA, 2011).

Dessa forma, até os 4 min de tratamento é possível que as reações de ablação tenham prevalecido sobre as reações de polimerização, colaborando com a limpeza das fibras de coco verde e sisal, limpando a superfície da fibra e expondo as microfibrilas de celulose presentes na lamela média (Figura 1). A partir desse tempo, para as fibras de coco verde, pode-se sugerir que o processo de ablação tenha ocorrido de forma mais intensa que a polimerização, tornando assim a fibra menos hidrofóbica do que aquelas sem tratamento.

Fibras de coco verde possuem alto teor de lignina, constituída por estrutura amorfa e fracas ligações químicas (JOHN; THOMAS, 2008) que, devido principalmente ao bombardeamento de fragmentos altamente energéticos de hidrogênio (originados durante dissociação do metano) contidos no plasma sobre essa estrutura, há a quebra das ligações com a consequente retirada de material superficial e a exposição das microfibrilas de celulose presentes na superfície da fibra. Esse fato é corroborado pelo aumento da relação O/C (HUA et al., 1993; SAIN, PANTHAPULAKKAL, 2006), bem como pelas micrografias da superfície da fibra de coco verde apresentadas na Figura 15 que evidenciam, por exemplo, a degradação da superfície ocorrida aos 10 min de tratamento com plasma de metano.

Figura 15: Degradação da superfície da fibra de coco verde após 10 min de tratamento com plasma frio de metano.

Figura 16: Superfície da fibra de sisal após 10 min de tratamento com plasma frio de metano.

Para as fibras de sisal, compostas majoritariamente por celulose, é provável que, após a limpeza da superfície via ablação aos 4 min de tratamento (Figura 16), o processo de polimerização tenha sido predominante, visto que a estrutura cristalina e as fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares presentes na celulose (ZIMNIEWSKA et al., 2011, BRINCHI et al., 2013) não possibilitaram a retirada de material e induziram a graftização de

grupos funcionais hidrofóbicos na superfície da fibra, a partir da reação entre os radicais hidrocarbônicos formados na fase gás do plasma de metano com a superfície (Figura 2) (KADO et al., 2003; HE et al., 2004). Esse comportamento pode ser observado tanto pelo aumento nas ligações C-C e redução das ligações C-OH e C-O, quanto pela redução da razão O/C alterando a superfície da fibra de uma condição menos hidrofóbica para uma mais hidrofóbica.

4.1.2 Molhabilidade

A energia de superfície determina as interações entre os materiais, e o ângulo de contato, considerado uma medida quantitativa da interação entre um líquido e um sólido, é o resultado dessa interação e permite conhecer o grau de molhabilidade da superfície do material (TRAN et al., 2011). Ângulos de contato menores do que 90° representam uma superfície altamente susceptível à molhabilidade e ângulos maiores do que 90° indicam baixa molhabilidade (YUAN; LEE, 2013).

As propriedades de molhabilidade das fibras naturais são determinadas pelas interações moleculares entre sua superfície e os líquidos. Contudo, existem dificuldades na caracterização dessa propriedade devido a complexidade de sua estrutura visto que possuem superfície rugosa e são constituídas por diferentes materiais (celulose, lignina e hemicelulose) em diferentes proporções (FUENTES et al., 2011; TRAN et al., 2011).

A Tabela 4 apresenta as medidas do ângulo de contato das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano durante 4, 10 e 20 min. É possível observar mudanças significativas na molhabilidade da superfície após tratameto em todos os tempos de duração.

Tabela 4: Ângulo de contato das fibras vegetais estudadas determinado pelo método Wilhelmy

Fibra	Tempo de tratamento	Ângulo de contato*(°)
Coco verde	Sem tratamento	106,6 ^a
	4 min	90,8 ^b
	10 min	88,1 ^b
	20 min	89,5 ^b
Sisal	Sem tratamento	77,7 ^a
	4 min	89,8 ^a
	10 min	122,6 ^c
	20 min	106,1 ^b

*Nas colunas, letras iguais não apresentam diferença estatisticamente significativa

Segundo classificação de ângulos de contato citada por Yuan e Lee (2013), fibras de coco verde sem tratamento exibiram ângulo de contato maior do que 90° apresentando superfície mais hidrofóbica do que as fibras de sisal (ângulo < 90°), característica de uma superfície rica em ceras, substâncias oleosas e lignina, como indicado nos resultados de XPS através da baixa relação entre oxigênio e carbono (O/C = 0,28) (Tabela 2) (JOHANSSON et al., 1999; JOHANSSON et al., 2005; TRAN et al., 2011; FUENTES et al., 2013). Tran e colaboradores (2011) observaram ângulo de contato de 105° para fibras de coco.

Após todos os tempos de tratamento com plasma frio de metano foi identificada uma queda no ângulo de contato das fibras de coco verde, configurando aumento na molhabilidade da superfície e confirmando os valores mais altos na relação O/C em virtude do predomínio do processo da ablação durante o tratamento que realizou limpeza na superfície das fibras, eliminando os componentes oleosos e expondo as microfibrilas de celulose presentes na lamela média (JOHN; THOMAS, 2008).

A molhabilidade das fibras de sisal seguiram os resultados de XPS que mostram diminuição na hidrofobicidade da superfície das fibras. O ângulo de contato das fibras após 4 min de tratamento permaneceu estatisticamente equivalente ao das fibras sem tratamento indicando

que o pequeno aumento na relação O/C (de 0,38 para 0,39) não é significativo. Para as fibras tratadas durante 10 e 20 min, houve mudança significativa na superfície quando comparadas àquelas não tratadas, representada pelo aumento no ângulo de contato (Tabela 4). Apesar da razão O/C das fibras tratadas com 10 e 20 min ser igual, a diferença estatística apresentada entre o ângulo de contato pode ser em função da heterogeneidade do tratamento. A redução na molhabilidade dessas fibras é um indicativo de que o tratamento propiciou a graftização de grupos funcionais hidrofóbicos em sua superfície, a partir de reações entre os radicais hidrocarbônicos formados na fase gás do plasma de metano com a superfície da fibra (KADO et al., 2003; HE et al., 2004).

4.1.3 Adesividade

É estabelecido na literatura que uma boa aderência entre a fibra e a matriz cimentícia é obtida pela redução da porosidade na zona de transição entre fibra-matriz, e esta pelo aumento da estabilidade dimensional das fibras ocasionado pela diminuição da capacidade de absorção de água (FERREIRA; LIMA; SILVA; TOLEDO FILHO, 2012).

A aderência das fibras de sisal tratadas com plasma frio de metano durante 20 min foi testada a partir de ensaio de arrancamento e os resultados são apresentados na Tabela 5 e Figura 17.

Tabela 5: Resultados do ensaio de arrancamento das fibras de sisal tratadas durante 20 min

Comprimento (mm)	Condição	P _{máx} * (N)	P _{fr} ** (N)	Rigidez (N/mm)
25	Sem tratamento	3,73 (1,02)	2,56 (0,72)	9,31 (4,39)
	Tratada	5,74 (0,77)	4,64 (0,72)	32,47 (6,36)

(*) Força máxima de início do arrancamento (**) Força em que ocorre o arrancamento

Figura 17: Curvas comparativas do ensaio de arrancamento das fibras de sisal sem tratamento e com tratamento com plasma frio de metano durante 20 min.

Os resultados indicam um aumento nos valores da força de arrancamento ($P_{m\acute{a}x}$) referente à decoesão interfacial que se propaga até o ponto máximo, da força em que ocorre de fato o arrancamento (P_{fr}) e da rigidez que indica a existência de uma zona de interface muito mais densa entre a fibra tratada e a matriz quando comparada àquelas sem tratamento (FERREIRA; LIMA; SILVA; TOLEDO FILHO, 2012).

A fim de corroborar o ensaio de arrancamento, um ensaio de compressão axial foi realizado com o intuito de visualizar, em microscópio eletrônico de varredura, a fibra no interior da matriz cimentícia. As imagens da Figura 18 ilustram maior aderência de fragmentos cimentícios na superfície da fibra tratada. Esse fato se deve pela maior estabilidade dimensional das fibras de sisal proporcionada pelo tratamento, e consequentemente pela maior ancoragem da fibra na matriz. Após tratamento das fibras com plasma frio de metano durante 20 min as fibras passaram de uma condição mais hidrofílica para uma mais hidrofóbica, como indicam os resultados de XPS (a relação O/C passou de

0,38 para 0,26) e molhabilidade (o ângulo de contato mudou de 77,7° para 106,1°) reduzindo, assim, a capacidade de absorção de água pelas fibras durante a moldagem.

Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fibra de sisal no interior da matriz cimentícia

Dessa forma, o tratamento com plasma frio de metano em fibras de sisal durante 20 min se mostra uma alternativa promissora para fins de modificação superficial de fibras com alta quantidade de celulose em sua composição para uso em matriz cimentícia pela considerável redução na hidrofiliabilidade da superfície e melhoria na ancoragem entre a fibra e a matriz.

4.2 Caracterização de *bulk*

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

FTIR é um método amplamente utilizado no estudo das propriedades químicas de materiais lignocelulósicos, visto que é possível caracterizar sua estrutura química através da identificação de grupos funcionais característicos, compostos basicamente por grupos hidrocarbônicos, ésteres, cetonas e álcoois (SUN et al., 2000; WANG et al., 2007; MORÁN et al., 2008).

As Figuras 19 e 20 apresentam espectros das fibras de coco verde e de sisal (antes e após serem submetidas a tratamento com plasma frio de metano), com as bandas de absorção de grupos funcionais característicos de fibras vegetais: lignina, celulose e hemicelulose. Esses componentes são comumente identificados nos comprimentos de onda $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (OH), $1776\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1270 cm^{-1} (C-O-C) e $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ (C-OH) (SPINACÉ et al., 2009).

Figura 19: Espectros de FTIR das fibras de coco verde sem tratamento e com tratamento de plasma frio de metano.

Figura 20: Espectros de FTIR das fibras de sisal sem tratamento e com tratamento de plasma frio de metano

O pico em aproximadamente 3300 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila das moléculas de celulose presentes nos carbonos 2, 3 e 6 (BARRETO et al., 2011). A banda de absorção na região de 2900 cm^{-1} representa vibração de estiramento simétrica e assimétrica dos grupos metil e metileno na celulose e hemicelulose (GUIMARÃES et al., 2009; SAHA et al., 2010). O pico localizado em 2850 cm^{-1} é descrito por Troedec et al. (2008) como característico de óleos e graxas.

A faixa entre 1800 cm^{-1} e 500 cm^{-1} é conhecida como *fingerprint region*. Essa região é característica de diferentes vibrações (estiramento e flexão) de grupos funcionais dos componentes das fibras lignocelulósicas (POPESCU et al., 2011). As ligninas, por exemplo, apresentam picos característicos entre $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, que correspondem às vibrações do esqueleto aromático (MORÁN et al., 2008).

A banda próxima a 1740 cm^{-1} exibe vibrações de estiramento de grupos carbonila (C=O) encontrados nos ácidos e ésteres dos ácidos acético, p-cumérico, ferúlico e urônico constituintes dos extrativos e principalmente da hemicelulose (SAIN,

PANTHAPULAKKAL, 2006, GUIMARÃES et al., 2009). A presença de umidade contribui para as deformações nas moléculas de água próximo a 1650 cm^{-1} . Esse pico está provavelmente associado à absorção de água na macromolécula de celulose (TSERKI et al., 2005, TROEDER et al., 2008, GUIMARÃES et al., 2009).

As bandas de absorção próximas a 1230 e 1160 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações glicosídicas (C-O-C e C-O) dos grupos ésteres da lignina e hemicelulose (TSERKI et al., 2005; SAHA et al., 2012). Na banda em aproximadamente 1030 cm^{-1} é possível observar vibrações de estiramento da ligação C-O pertencente a celulose. O pico em 900 cm^{-1} é atribuído às ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar da celulose e hemicelulose (SAIN, PANTHAPULAKKAL, 2006; ALEMDAR, SAIN, 2008; REDDY et al., 2013).

Como observado nos espectros, as fibras de coco verde e de sisal sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano apresentam o mesmo conjunto de bandas de absorção, com pequenas diferenças relativas apenas à intensidade dos picos. O mesmo padrão de resultados foi encontrado por Spinacé et al. (2009) para fibras de curauá após tratamento com plasma.

4.2.2 Análise mecânica

A utilização de fibras vegetais como reforço depende, em grande medida, de suas propriedades mecânicas. O melhor entendimento do comportamento mecânico das fibras se faz necessário para o desenvolvimento de novos materiais compósitos.

As Figuras de 21 a 24 apresentam os valores de resistência à tração axial e módulo de elasticidade das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e após tratamento com plasma frio de metano.

Os valores médios apresentados para as propriedades de resistência à tração e módulo de elasticidade indicam que não houve mudança estrutural em ambas as fibras estudadas após tratamento com plasma frio de metano, visto que não foi observada diferença significativa

entre os valores médios, pelo teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro. Tal comportamento era esperado pois, por se tratar de um tratamento onde a modificação ocorre no máximo a 100 nm de profundidade a partir da superfície, sua principal característica é a manutenção das propriedades de volume do material tratado (TENDERO et al., 2006; FELEKOGU et al., 2009; FRIEDRICH, 2011; GAIOLAS et al., 2013).

Figura 21: Resistência à tração das fibras de coco verde
(Letras iguais indicam que não apresentam diferença estatisticamente significativa)

Figura 22: Módulo de elasticidade das fibras de coco verde
(Letras iguais indicam que não apresentam diferença estatisticamente significativa)

Figura 23: Resistência à tração das fibras de sisal
(Letras iguais indicam que não apresentam diferença estatisticamente significativa)

Figura 24: Módulo de elasticidade das fibras de sisal
(Letras iguais indicam que não apresentam diferença estatisticamente significativa)

Os valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade obtidos para fibras de coco verde e sisal estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade das fibras estudadas

Fibra	Tempo de tratamento	Resistência à tração		Módulo de elasticidade	
		Valores obtidos (MPa)	Média (MPa)	Valores obtidos (GPa)	Média (GPa)
Coco verde	Sem tratamento	40,4 – 128,5	83,4	1 – 2,3	1,4
	4 min	28,3 – 148,7	84,4	1 – 2,6	1,7
	10 min	49,6 – 130,9	80,3	1 – 1,77	1,2
	20 min	61,7 – 179,4	94,8	1 – 3,9	1,5
Sisal	Sem tratamento	218,5 – 731,1	344,3	4 – 15,8	7,9
	4 min	110,8 – 493,5	288,1	4,6 – 10,1	8,9
	10 min	202,8 – 557,1	325,7	5,6 – 17,1	10,8
	20 min	168,7 – 863,2	334,0	4 – 22,7	10,6

Os valores obtidos indicam grande variabilidade nos resultados das duas propriedades mecânicas. Motta (2005), Brígida et al. (2010) e Pereira (2012) obtiveram resultados de resistência à tração para fibras de coco verde variando entre 65-106 MPa e módulo de elasticidade entre 1-2,3 GPa. Estudos de Satyanarayana e colaboradores (2007) apresentam resultados de resistência à tração das fibras de sisal variando entre 324-577 MPa, e módulo elástico entre 9,4-22 GPa, enquanto Silva et al. (2008), utilizando fibras de sisal com o comprimento de 20 mm, observaram valores de resistência à tração entre 287 a 497 MPa e média de 13,7 ($\pm 3,7$) para o módulo de elasticidade.

É estabelecido na literatura que as propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos são determinadas, principalmente, pelo teor de celulose e pela inclinação do ângulo das microfibrilas presentes na camada S2 das fibrilas que compõem o feixe de fibras (PIETAK et al., 2007; GANDINI; BELGACEM, 2008; XU, 2010; THOMAS et al., 2011). A celulose desempenha importante papel, visto que as pontes de hidrogênio intra e inter-cadeias proporcionam alta resistência à tração, fazendo dela a principal fase de reforço dos vegetais (LI et al., 2000; ANDRESEN et al., 2006, ALEMDAR, SAIN, 2008, MOON et al., 2011; ALILA et al., 2013, BRINCHI et al., 2013).

Dessa forma, fibras com alta quantidade de celulose e baixo ângulo de inclinação das microfibrilas possuem elevada resistência à tração, alto módulo elástico e, consequentemente, baixa tenacidade (THOMAS et al., 2011; ARDANUY et al., 2012). Esse fato explica as diferentes características mecânicas das fibras de coco verde com relação às de sisal. Fibras de coco verde possuem em sua composição maior teor de lignina e alto ângulo de inclinação das microfibrilas de celulose que conferem baixo módulo de elasticidade (1,4 GPa), comportamento plástico, dúctil e tenaz. O oposto acontece com fibras de sisal que possuem grande quantidade de celulose em sua composição, baixo ângulo de inclinação das microfibrilas, alto módulo de elasticidade (7,9 GPa), comportamento elástico, frágil e rígido comparadas às fibras de coco verde (Figura 25).

Figura 25: Comportamento mecânico típico das fibras de coco verde e sisal em função da composição química

A quantidade de celulose e lignina pode variar de acordo com a fonte vegetal, localização na planta, maturação, condições climáticas e tipo de solo (BLEDZKI; GASSAN, 1999, MARTIN et al., 2009). Isto significa que as propriedades mecânicas também podem variar ao longo do comprimento da fibra. Na fibra de sisal, por exemplo, Li e colaboradores (2000)

observaram valores mais baixos de resistência à tração e módulo de elasticidade na região próxima à base da folha. A partir do meio, a fibra torna-se mais forte e rígida, enquanto que na parte apical da folha as fibras apresentam propriedades moderadas (LI et al. 2000).

Outro fator a ser considerado é a morfologia. Rowell et al. (1997) afirmam que características naturais tais como nós, caroços e falhas podem atuar como pontos de concentração de tensão ao longo do eixo da fibra e, assim, interferir nas propriedades mecânicas.

Além dos fatores supracitados Silva e colaboradores (2008) acrescentam que os parâmetros de ensaio como diferentes metodologias para cálculo da seção transversal e condições de ensaio das fibras, precisão dos equipamentos de medida e flexibilidade (*compliance*) da máquina universal de ensaios mecânicos são fatores que explicam a variabilidade de resultados encontrados na literatura. Vale salientar que o *compliance* da máquina influencia diretamente no resultado do módulo de elasticidade, visto que, a taxa de deformação obtida pelo equipamento é a somatória do deslocamento da máquina e do deslocamento da fibra. Neste trabalho, o valor do *compliance* foi desconsiderado.

4.2.3 Análise Termogravimétrica

Assim como as propriedades mecânicas, as características térmicas das fibras vegetais são determinadas pelas condições de plantio, maturação, processamento, composição química e microestrutura. Geralmente, estudos térmicos em materiais lignocelulósicos são realizados a fim de identificar a temperatura de decomposição estrutural para viabilizar seu uso como reforço em matriz polimérica, bem como o melhor entendimento dos efeitos de tratamentos em sua estrutura (MONTEIRO et al. 2012; ROSLI et al., 2013).

Análises termogravimétricas, sob atmosfera de ar sintético foram realizadas nas fibras de coco verde e sisal antes e após tratamento com plasma frio de metano. As curvas obtidas

(Figuras 26 e 27) apresentaram processo de decomposição relacionados à presença de umidade, hemicelulose, celulose e lignina (MARTIN et al., 2010).

Figura 26: Perda de massa das fibras de coco verde antes e após tratamento com plasma frio de metano em função da temperatura

Figura 27: Perda de massa de fibras das sisal antes e após tratamento com plasma frio de metano em função da temperatura

O processo de combustão e pirólise das fibras lignocelulósicas em atmosfera oxidativa e não oxidativa como, por exemplo, oxigênio e nitrogênio, respectivamente, envolve uma série de reações que são fortemente influenciadas pelas variáveis experimentais (propriedades intrínsecas do substrato, principalmente grau de polimerização, cristalinidade, teor de umidade, quantidade da amostra, programa de aquecimento, tipo de atmosfera e presença de impurezas inorgânicas na amostra) pela cinética das reações e pelos produtos produzidos durante a queima (CHENG et al., 2010).

A primeira perda de massa registrada está relacionada à perda de água, tanto absorvida, quanto ligada à estrutura das fibras lignocelulósicas, na faixa de temperatura entre 25-100°C (TOMCZAK et al., 2007; MARTIN et al., 2010; ROSA et al., 2013).

Perdas relacionadas à decomposição de componentes estruturais tem início com a hemicelulose, na faixa de temperatura de 147-335°C. A hemicelulose é uma estrutura ramificada, amorfa e, como consequência disso, sua decomposição ocorre em temperaturas inferiores à da celulose com o rompimento das ligações C-O-C e C-C (CHENG et al., 2010).

O segundo composto a ser degradado é a celulose na faixa de temperatura entre 305-375°C (PRINS et al., 2006). A celulose é uma estrutura semi-cristalina, composta por ligações de hidrogênio intra e inter moleculares, e, durante sua decomposição térmica em atmosfera de ar sintético, ocorre a oxidação dos grupos hidroxila resultando em um aumento nos grupos carbonila, carboxila e hidroperóxido.

A lignina, uma estrutura complexa composta por anéis aromáticos ramificados, possui decomposição térmica em atmosfera rica em oxigênio, na faixa de temperatura de 250-500°C. Nessa atmosfera, ocorre significativa oxidação térmica de suas moléculas apenas em temperatura acima de 300°C, visto que o oxigênio é capaz de promover a formação de compostos voláteis e gaseificar os resíduos formados (CHENG et al., 2010; MONTEIRO et al., 2012).

A Tabela 7 apresenta as temperaturas de início e fim de decomposição térmica das fibras estudadas, com seu pico máximo entre parênteses.

Fibras de coco verde sem tratamento apresentaram três picos de decomposição bem definidos, enquanto que, para as fibras de sisal na mesma condição, foram observados quatro picos bem definidos. Para ambas as fibras, o primeiro pico se encontra na faixa de temperatura aproximada de 25-100°C com máxima perda de massa na temperatura de 42,5°C e 43,8°C, respectivamente, referente à perda de água absorvida e combinada na fibra (TOMCZAK et al., 2007; MARTIN et al., 2010; ROSA et al., 2013).

Tabela 7: Temperatura de início e fim de decomposição das fibras de coco verde e sisal, antes e após tratamento com plasma frio de metano (pico máximo entre parênteses)

Fibra	Condição	Umidade	Holocelulose (hemicelulose + celulose)		Lignina
Coco verde	Sem tratamento	24,9-107,1°C (42,5°C)	171,6-337,7°C (298,6 °C)		357,2-468,6°C (412 °C)
	4min	26,3-104,7°C (46,1°C)	167,2-349,2°C (298,3 °C)		349,2-431,4°C (407,8°C)
	10min	28,4-108,56°C (42,2°C)	177-351,2°C (302,2 °C)		359-489,9°C (419,7 °C)
	20min	28,4-100,7°C (46,1°C)	137,8-353,1°C (300,2 °C)		357,2-478,3°C (407,8 °C)
Sisal			Hemicelulose	Celulose	
	Sem tratamento	24,4-108,8°C (43,8°C)	185,2-299,6°C (288,4°C)	299,6-378,6°C (329,9°C)	403,1-495,7°C (455,5 °C)
	4min	24,8-10,5°C (41,1 °C)	199,5-308,4°C (294,8°C)	308,4-378,6°C (335°C)	400,4-498,4°C (460,3°C)
	10min	23-111,6°C (40,8°C)	198,7-304,9°C (296,7°C)	304,9-378,4°C (334,8°C)	396-500,3°C (459,5°C)
	20min	23-106,5°C (42,1)	188,6-304,9°C (295,3°C)	304,9-382,9°C (335°C)	403,4-496,5°C (458,2°C)

O segundo pico de perda de massa das fibras de coco verde está em 298,6°C e representa a sobreposição dos picos de hemicelulose e celulose (holocelulose), que está localizado na

faixa de temperatura entre 147-375°C (hemicelulose = 147 a 335°C e celulose = 305 a 375°C). O terceiro e último importante pico de decomposição é em 412°C, relacionado à presença de lignina na faixa de temperatura entre 250-500°C. Para as fibras de sisal o segundo pico bem definido em 288,4°C é referente a hemicelulose e o terceiro pico representa a celulose, com máxima decomposição em 329,6°C. O quarto e último pico se encontra em 455,5°C e está relacionado à lignina. Esses resultados são corroborados por estudos de Guimarães et al. (2009); Spinace et al. (2009); Uma Maheswari et al. (2012); Tomczak et al. (2007); Martin et al. (2010) e Brígida et al. (2010).

Após tratamento das fibras de coco verde e de sisal com plasma frio de metano, houve ligeira mudança na temperatura dos máximos picos de decomposição em todos os tempos de tratamento com relação àquelas sem tratamento. No entanto, como pode ser observado nas Figuras 24 e 25, tal mudança não significou alteração na estrutura interna das fibras, visto que não houve deslocamento significativo das curvas. Uma mudança estrutural seria observada, principalmente pelo deslocamento da curva, para a esquerda ou para a direita, na região correspondente à celulose. O deslocamento para a direita se dá em virtude do aumento da temperatura do pico de máxima decomposição da celulose que está associado ao aumento da estabilidade térmica e rigidez da fibra causados pela perda de componentes amorfos relacionados à hemicelulose e lignina (EZEQUIEL et al., 2011). As pequenas alterações nas curvas podem ser relacionadas à grande heterogeneidade intrínsecas às fibras vegetais.

5 Considerações finais

Este capítulo apresentou um estudo, por meio da caracterização de superfície e de volume, das fibras de coco verde e sisal, sem tratamento e tratadas durante 4, 10 e 20 min com plasma frio de metano. A partir desse estudo, os seguintes comentários, para as diferentes fibras estudadas, podem ser feitos, a saber:

- *Caracterização de superfície*

As caracterizações de superfície, realizadas através do XPS e análise da molhabilidade indicaram comportamentos distintos entre as fibras de coco verde e sisal antes e após tratamento. Fibras de coco verde possuem um caráter naturalmente hidrofóbico devido à presença de grande teor de ceras, substâncias oleosas e lignina na lamela média. Após o tratamento com plasma frio de metano durante 4, 10 e 20 min, houve mudança nesse comportamento, isto é, as fibras se mostraram mais hidrofílicas em relação às aquelas não tratadas, devido a limpeza ocorrida pelo predomínio do processo de ablação (retirada de material) sobre a polimerização (deposição de material). É possível que a ablação tenha sido predominante pelo fato das fibras apresentarem alta quantidade de componentes com fracas ligações químicas na superfície. Com relação às fibras de sisal as caracterizações indicaram que as fibras sem tratamento possuem caráter hidrofílico pela presença de grande quantidade de microfibrilas de celulose e pouca quantidade de lignina, ceras e substâncias oleosas na lamela média, como apresentadas pelas fibras de coco verde. Após o tratamento com plasma frio de metano durante 4 min, pode-se inferir que o comportamento das fibras permaneceu hidrofílico dada a limpeza ocasionada pelo processo de ablação sobre a polimerização. No entanto, após 10 e 20 min de tratamento, o processo de polimerização foi predominante e promoveu a graftização de grupos funcionais hidrofóbicos na superfície, modificando, com isso, seu caráter inicial de hidrofílica para hidrofóbica. É possível que o processo de polimerização tenha prevalecido sobre a ablação devido às fortes ligações químicas provenientes da celulose, presentes na superfície.

- *Caracterização de bulk*

A caracterização de volume foi realizada por meio de ensaios mecânicos, FTIR e TGA e indicaram que o tratamento com plasma frio de metano não altera a estrutura interna da fibra, visto que modifica apenas uma fração nanométrica de profundidade a partir da superfície.

Capítulo 2: Fibras de sisal e coco verde tratadas com plasma frio de metano como potencial reforço de compósitos cimentícios

Recentemente, novas fontes de fibras, tais como fibras sintéticas e vegetais, têm sido estudadas para aplicação no processo Hatschek para produção de fibrocimento (JARABO et al., 2013). Nas últimas décadas, trabalhos de Agopyan et al. (2005), Mohr et al. (2007), Kriker et al. (2008), Silva et al. (2009), Tonoli et al. (2009), Tonoli et al. (2010), Pacheco-Torgal, Jalali (2011), Jarabo et al. (2013), Melo Filho et al. (2013), Pereira et al. (2013) vêm mostrando a possibilidade de se utilizarem fibras vegetais para reforçar componentes construtivos estruturais e não estruturais e, assim, obterem-se produtos com custo reduzido e menos agressivos ao meio ambiente.

Fibras de celulose conhecidas como polpa celulósica vêm sendo utilizadas pela indústria para a produção de fibrocimento em produtos como telhas de cobertura, painéis de vedação e painéis de revestimento (SILVA et al., 2009; JARABO et al., 2013). Entretanto, fibras vegetais em escala macro também tem sido estudadas, a fim de substituírem, ainda que parcialmente, fibras sintéticas como reforço de matriz cimentícia.

Fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas são disponíveis em abundância nos países em desenvolvimento e podem ser obtidas a partir de madeira, plantas anuais ou resíduos agroindustriais. O principal interesse no uso das fibras está relacionado às suas propriedades intrínsecas, disponibilidade, biodegradabilidade, baixo custo, baixa densidade, variedade de morfologia e razão de aspecto (ZAH et al., 2007, SGRICCIA et al., 2008, TONOLI et al., 2009, MOON et al., 2011).

Se comparadas às fibras de vidro, fibras vegetais possuem baixa resistência a tração e baixo peso específico, bem como, módulo de elasticidade e alongação na ruptura comparáveis, proporcionando assim, compósitos com propriedades semelhantes aos compósitos reforçados

com fibra de vidro (ZAH et al., 2007). O conjunto dessas propriedades as tornam apropriadas para reforço de matriz cimentícia (TONOLI et al., 2009)

Nesse sentido, compilações baseadas em propriedades físico-mecânicas das fibras, possibilidade de cultivo no Brasil, custo e durabilidade no ambiente natural, realizadas por Tolêdo Filho et al. (2003) e Pacheco-Torgal e Jalai (2011) indicam que, dentre as fibras vegetais, fibras de coco verde e de sisal são adequadas para serem usadas como reforço de matriz cimentícia em componentes construtivos para construção civil.

Compósito cimentício é um material produzido a partir de cimento hidráulico, possui matriz frágil, porosa e suscetível a fissuras. A inserção das fibras é de fundamental importância, pois elas tendem a aumentar a tenacidade e o desempenho do compósito no estágio pós-fissura.

O compósito, ao invés de se romper subitamente após o início da fissuração da matriz, pode apresentar deformação pseudoplástica devido à presença das fibras que funcionam como pontes de ligação entre as regiões fissuradas (BENTUR; MINDESS, 1990, TOLÊDO FILHO et al., 2000). Por essa razão, Mehta e Monteiro (1994) afirmam que o reforço da matriz com fibras aumenta a versatilidade da argamassa como material de construção, propiciando um método efetivo para superar sua característica de fragilidade.

Embora existam benefícios relacionados ao uso das fibras vegetais, há de se considerar sua natureza hidrofílica caracterizada pela presença de grupos hidroxila e outros grupos polares (AZWA et al., 2013).

A absorção de água pelas fibras gera uma região com relação água/aglomerante elevada ao redor do reforço, a qual se revela mais porosa após a hidratação do cimento. Esse fato é provocado pela expansão das fibras que após desidratação durante a cura, retraem-se, descolando-se da matriz, causando microfissuração na zona de interface entre fibra e matriz (TONOLI et al., 2009).

Também há o ataque e a destruição da lignina e da hemicelulose por parte dos álcalis presentes na água dos poros da matriz cimentícia, comprometendo a integridade da fibra. Além disso, pode ocorrer a mineralização das fibras, associada à migração de hidróxido de cálcio da matriz para o lúmen, vazios e paredes das fibrilas, causando redução no desempenho mecânico e na durabilidade (TOLÊDO FILHO et al., 2000). A destruição da lignina e hemicelulose, e a mineralização da fibra, bem como o hidróxido de cálcio podem ser considerados, respectivamente, como sendo os mecanismos e o agente de degradação da fibra vegetal em compósitos cimentícios.

Nesse sentido, Melo Filho e colaboradores (2013) propõem dois mecanismos para a degradação das fibras: um secundário e menos severo provocado pela remoção de hemicelulose e lignina devido a elevada alcalinidade da matriz, e outro principal e mais agressivo ocasionado pela deposição de cristais de hidróxido de cálcio na superfície, que levam ao processo de mineralização dos lúmens, vazios e paredes das fibras.

O conjunto desses fatores é responsável pela diminuição na capacidade de realização de *pullout* pelas fibras e conseqüentemente na durabilidade do compósito ao longo do tempo, visto que sua resistência mecânica e tenacidade são reduzidas. Deve-se salientar que a extensão do ataque alcalino da matriz à fibra depende do tipo de fibra, composição e porosidade da matriz, bem como, ambiente de degradação (TOLÊDO FILHO et al., 2000).

Mohr e colaboradores (2005) corroboram os autores supracitados e argumentam que compósitos cimentícios reforçados com polpa de celulose não branqueada, ou seja, com maior teor de lignina, tiveram degradação mais lenta durante exposição a ciclos de imersão e secagem, que aqueles produzidos com celulose branqueada. Isso sugere que, apesar da degradação da lignina presente nas fibras não branqueadas, ela desempenha importante papel na proteção das cadeias da celulose, chegando a preservá-las de uma degradação precoce.

Dado o desempenho pouco satisfatório de compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais em razão da baixa aderência com a matriz, e durabilidade reduzida em presença de meio alcalino e umidade, pesquisas tem sido realizadas com o intuito de reverter esse quadro, através de modificação da matriz, carbonatação e tratamentos prévios das fibras.

O uso de materiais pozolânicos tais como sílica ativa, escória de alto forno, cinza de casca de arroz, dentre outros, tem sido estudados como substituição parcial de cimento a fim de reduzir a alcalinidade da matriz cimentícia e, com isso, aumentar a durabilidade das fibras. Mohr e colaboradores (2005) citam a minimização na degradação dos compósitos com substituição parcial de cimento por sílica ativa, após ciclos de molhagem e secagem. Tolêdo Filho et al.(2003) destacaram a eliminação da perda de tenacidade de compósitos substituindo 45% do cimento por sílica ativa.

Silva e colaboradores (2009) estudaram compósito reforçado com fibras de sisal produzido com matriz de baixo teor de cimento e hidróxido de cálcio para minimizar a degradação da fibra, e observaram alto módulo na região elástica.

Entretanto, em alguns casos a baixa alcalinidade por meio de modificação da matriz não é suficiente para minimizar a degradação à hemicelulose e lignina. O uso da carbonatação acelerada tem sido utilizada como método auxiliar à modificação da matriz para aumentar a durabilidade de compósitos (AGOPYAN et al., 2005; TONOLI et al., 2010). Pacheco-Torgal, Jalali (2011) apontam que a carbonatação aumenta a resistência e reduz a absorção de água. Tolêdo Filho et al. (2003) observaram significativo aumento na durabilidade de compósitos reforçados com fibras após exposição à atmosfera de dióxido de carbono.

Outra abordagem em busca de aumentar a durabilidade das fibras e melhorar a interação entre fibra-matriz é o uso de tratamentos prévios que podem ser químicos, físicos e/ou térmicos, como pode ser observado em estudos de Juárez et al. (2007), Bilba e Arsene (2008), Tonoli et al. (2009), Motta et al. (2010), Claramunt et al. (2011).

Alguns tratamentos como, por exemplo, esterificação, eterificação, formação de uretano, dentre outros, bloqueiam os grupos hidroxila reativos, reduzindo assim, o número de pontes de hidrogênio entre a fibra e a matriz cimentícia, resultando em menor absorção de água e melhora das propriedades mecânicas do compósito (TONOLI et al., 2009). O uso de compostos orgânicos como óleos vegetais reduzem parcialmente a mineralização da fibra (PACHECO-TORGAL, JALALI, 2011).

Tolêdo Filho e colaboradores (2003) recomendam a imersão das fibras em sílica ativa. Bilba e Arsene (2008) observaram que o tratamento com silano é um bom método para aumentar a durabilidade de concreto reforçado com fibras. Tratamento com silano também foi realizado por Tonoli et al. (2009). Os autores obtiveram compósito com boa adesão fibra-matriz e uma redução significativa na hidrofiliabilidade da fibra.

A compressão da fibra sob temperatura de 120, 160 e 200°C leva ao aumento da rigidez da fibra e à redução da absorção de umidade (MOTTA et al., 2010). Juárez e co-autores (2007) realizaram tratamento das fibras com parafina e observaram redução na absorção de água e manutenção da resistência a tração após um ano de exposição a umidade e ao ambiente alcalino.

Claramunt et al. (2011) realizaram tratamento térmico conhecido como hornificação em algodão e polpa kraft de celulose e observaram maior durabilidade de compósitos, pois houve perda apenas parcial na capacidade de reforço das fibras.

O tratamento proposto nesse estudo é uma técnica de modificação superficial conhecida como polimerização com plasma frio de metano, que tem a finalidade de tornar a superfície da fibra vegetais menos hidrofílica para que, com isso, seja viável seu uso como reforço de matriz cimentícia.

O uso da tecnologia de plasma no tratamento de fibras vegetais teve início com modificações na superfície de fibras de celulose com plasma de flúor com o objetivo de melhorar sua hidrofobicidade (BELGACEM, GANDINI, 2005).

A polimerização é um tipo específico de química de plasma, que envolve reações entre espécies do plasma, entre espécies do plasma e espécies presentes na superfície do substrato, e entre espécies da própria superfície a ser tratada (SHOHET, 1991).

O plasma de metano é formado pela colisão de elétrons com as moléculas do gás que se fragmentam formando CH_3 , CH_2 , CH , C e que se interagem e reagem entre si produzindo radicais alcanos de caráter hidrofóbico possibilitando com isso melhorar a molhabilidade, adesividade e hidrofobicidade da superfície das fibras (KADO et al., 2003; HE et al., 2004).

2 Objetivo

Esse capítulo tem como objetivo descrever o estudo da durabilidade das fibras de coco verde e de sisal, sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano durante 10 e 20 min, após serem submetidas a degradação em solução saturada de cimento Portland, a fim de se identificar os agentes e os mecanismos de degradação.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Fibras vegetais

Na realização desse trabalho foram usadas fibras de coco verde e de sisal, que foram, submetidas a 10 e 20 min de tratamento com plasma frio de metano. Fibras de coco verde

foram cedidas pela empresa Coco Verde, localizada na cidade do Rio de Janeiro, RJ e as fibras de sisal são provenientes do município de Pocinhos, PB.

3.1.2. Cimento Portland

O cimento Portland comum do tipo CP V-ARI (marca CAUÊ) foi utilizado no trabalho por ser composto de baixo teor de calcário e por não possuir adição de material pozolânico ou escória de alto forno. Esse fato favorece o estudo dos mecanismos e dos agentes de degradação da fibra em ambiente de elevada alcalinidade, visto que os materiais pozolânicos reduzem tanto o conteúdo de hidróxido de cálcio quanto o pH do cimento hidratado.

3.2 Métodos

3.2.1 Tratamento com plasma frio de metano

O tratamento das fibras de coco verde e sisal foi realizado conforme procedimento detalhado no Capítulo 1, item 3.2.1.

3.2.2 Degradação das fibras de coco verde e de sisal em solução saturada de cimento Portland

O comportamento das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e tratadas durante 10 e 20 min com plasma frio de metano foi avaliado por meio do ensaio de degradação em solução saturada de cimento Portland comum, do tipo CP V-ARI. Conforme análises de XPS e molhabilidade das fibras sem tratamento e com tratamento apresentadas nas Tabelas 2 e 4 do Capítulo 1, os tempos de tratamento de 10 e 20 min constituíram as melhores e as piores condições encontradas, simultaneamente, para as fibras de sisal e coco verde,

respectivamente, devido à redução na hidrofiliabilidade da superfície das fibras de sisal, e ao aumento na hidrofiliabilidade apresentada pela superfície das fibras de coco verde.

A metodologia adotada foi adaptada a partir de Ramakrishna e Sundararajan (2005). Como parte de um estudo preliminar, fibras sem tratamento foram utilizadas para avaliação da melhor condição de tempo em que ficariam expostas à solução cimentícia. Inicialmente foi testado o tempo de 15 dias por meio do ensaio mecânico e foi observada queda na resistência à tração entre as fibras não degradadas e degradadas, tanto para fibras de coco verde quanto para fibras de sisal. O segundo tempo testado foi de 30 dias, e apesar de também ter apresentado queda significativa na resistência quando comparadas àquelas não degradadas, não foi observada diferença estatisticamente significativa entre fibras envelhecidas durante 15 e 30 dias. Assim, o tempo escolhido para ambas as fibras estudadas foi de 15 dias.

Quinze fibras (sem tratamento e tratadas) com o comprimento de 80 mm foram mantidas imersas nessa solução (300 mL de água deionizada e 1,5 g de cimento) em um balão de vidro, com fundo chato e três bocas fechadas por rolhas, durante 15 dias em temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e pH controlado por pHmetro (Digimed, modelo DM-23, DME-CV1) variando entre 11 e 12. Após o período de degradação, as fibras foram retiradas do balão e mantidas por 24 h em estufa com circulação forçada de ar (Marconi, modelo MA035) a 60°C .

3.3 Caracterização das fibras após degradação em solução saturada de cimento Portland

2.3.1 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e com tratamento após serem submetidas à degradação em solução saturada de cimento Portland foi realizada conforme procedimento detalhado no Capítulo 1, item 3.2.2.2.1.

2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Modificações na estrutura química, bem como, deposição de hidróxido de cálcio no interior das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e com tratamento após degradação em solução saturada de cimento Portland com cimento foram avaliadas através de espectros de FTIR utilizando micro-FTIR (IlluminatIR - Smiths Detection) em modo reflexão total atenuada (ATR). Para cada amostra foram realizadas 64 leituras em uma área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, na região do infravermelho compreendida entre os comprimentos de onda $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As fibras de coco verde e sisal sem tratamento e envelhecidas foram estudadas por meio de TGA, a fim de investigar possíveis degradações nas fibras em virtude do processo de degradação em solução saturada de cimento. A análise das fibras foi realizada na Faculty of Forestry da University of Toronto, por meio de equipamento TGA Q500 V6.7 Build 203 sob atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, intervalo de 25 a 800°C e fluxo de gás constante de $20 \text{ mL}/\text{min}$.

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Micrografias da superfície das fibras de coco verde e de sisal sem tratamento e com tratamento após degradação em solução saturada de cimento Portland foram obtidas no modo elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura da marca Hitashi (TM-3000) no Laboratório Multiusuários da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP. O microscópio opera em baixo vácuo e atua em um modo de varredura conhecido por *charge-up reduction mode* que reduz o vácuo dentro da câmara e o ar restante evita o carregamento da superfície. Através desse sistema é possível realizar análises sem a

necessidade de recobrimento superficial, assim, para aquisição das imagens as amostras de fibra foram apenas coladas em fita de carbono.

3. Discussão dos resultados

3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As fibras de coco verde e sisal sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano após degradação por 15 dias em solução saturada de cimento Portland foram submetidas à técnica FTIR a fim de se observarem modificações estruturais, bem como, a deposição de hidróxido de cálcio, conhecido pela mineralização do lúmen e vazios da fibra (TOLÊDO FILHO et al., 2000; MOHR et al., 2005; MELO FILHO et al., 2013). No espectro de FTIR o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 é caracterizado pelas vibrações de estiramento das hidroxilas (OH) no comprimento de onda aproximado de 3643 cm^{-1} (LEGODI et al., 2001; DJOUANI et al., 2011).

Os espectros para as fibras de coco verde e sisal, sem tratamento e tratadas, envelhecidas por 15 dias são apresentados nas Figuras 28 e 29, sendo possível observar-se mudanças significativas, principalmente, na região do infravermelho correspondente às bandas de absorção nos comprimentos de onda entre $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

Para ambos os tipos de fibra (coco verde e sisal), pode-se destacar o desaparecimento da banda próxima a 1720 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento não conjugado das ligações C=O presente nas xilanas da hemicelulose (SAIN, PANTHAPULAKKAL, 2006; TROEDER et al., 2008; ROY et al., 2012). O desaparecimento desse pico indica a eliminação completa desse sensível componente da hemicelulose (CHENG et al., 2012), causada pela elevada alcalinidade da solução cimentícia, na qual a fibra ficou imersa por 15 dias. A hemicelulose é uma substância predominantemente amorfa e hidrofílica, fator que a torna

altamente sensível à degradação por álcalis e por calor (MORÁN et al., 2008; SPIRIDON; POPA, 2008; YANG; WYMAN, 2008). Comportamento semelhante foi observado por Melo Filho e colaboradores (2013), em fibras de sisal retiradas de compósito cimentício após exposição a 25 ciclos de molhagem e secagem.

Figura 28: Espectros de FTIR das fibras de coco verde após degradação em solução saturada de cimento Portland por 15 dias

Maior atenção deve ser dada à banda de absorção próxima a 1420 cm^{-1} , que corresponde à flexão simétrica da ligação $-\text{CH}_2$ encontrada na celulose (ROY et al., 2012). Nas fibras de coco verde (sem tratamento e com tratamento) e sisal sem tratamento após degradação em solução saturada de cimento Portland houve intensificação nesse pico, que pode ser explicada pela relativa perda de material amorfo (hemicelulose e lignina) com consequente exposição da celulose. No entanto, para as fibras de sisal tratadas o mesmo padrão não é observado, pois com a maior hidrofobização da superfície da fibra causada pelo tratamento com plasma frio de metano, identificada pela redução na razão entre O/C (Tabela 2) e aumento no ângulo de

contato (Tabela 4), o processo de retirada desse material amorfo pela solução alcalina foi retardado e possivelmente maior quantidade desses componentes foram preservados.

A diminuição dos picos nas bandas de absorção próximas a 1607 cm^{-1} , nas fibras de coco verde e sisal (sem tratamento e tratadas) referentes à vibração do esqueleto aromático da ligação C=C e em 1235 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do grupo acetil (C-O), ambos pertencentes à lignina, indicam sua redução, porém, não houve completa eliminação desse componente da fibra (TROEDEC et al., 2008; ROSA et al., 2010; ROY et al., 2012).

Figura 29: Espectros de FTIR das fibras de sisal após degradação em solução saturada de cimento Portland por 15 dias

Apesar das fibras terem permanecido imersas durante 15 dias em solução cimentícia, pode se afirmar que não houve deposição de hidróxido de cálcio em seu interior, visto que não foi identificada a banda de absorção na região próxima a 3643 cm^{-1} (LEGODI et al., 2001; DJOUANI et al., 2011). A redução dos compostos amorfos, hemicelulose e lignina,

observada após esse período também foi observada por Ramakrishna e Sundararajan (2005) após manter fibras de sisal, coco, juta e *Hibiscus cannabinus* durante 60 dias consecutivos em solução saturada de cal. Contudo, a redução e/ou eliminação desses compostos é comum em fibras submetidas a tratamento alcalino para polpação ou mercerização como pode ser observado, por exemplo, em Sain e Panthapulakkal (2006), Alemdar e Sain (2008), Sgriccia et al. (2008), Rosa et al. (2010) e Roy et al. (2012).

A não deposição de hidróxido de cálcio no interior das fibras também pode ser observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das fibras de coco verde e sisal envelhecidas, apresentadas nas Figuras 30 e 31. As micrografias foram obtidas a partir da região do rompimento da fibra submetida ao ensaio mecânico de tração axial, e dessa forma não foram lavadas antes da aquisição das imagens.

Figura 30: Imagens de micrografia eletrônica de varredura da seção transversal das fibras de coco verde (sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano – 10 e 20 min) após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.

Figura 31: Imagens de micrografia eletrônica de varredura da seção transversal das fibras de sisal (sem tratamento e tratados com plasma frio de metano – 10 e 20 min) após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland.

3.2 Análise termogravimétrica

Como citado por Monteiro et al. (2012) e Rosli et al. (2013), estudos térmicos normalmente são realizados para identificar a degradação estrutural a fim de conhecer seu potencial como reforço em matrizes poliméricas, bem como, obter um maior entendimento sobre os efeitos de tratamentos em sua estrutura. Visto que análises de FTIR apresentadas nas Figuras 28 e 29, e imagens de MEV (Figuras 30 e 31) não indicaram a presença de hidróxido de cálcio no interior das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e com tratamento com plasma frio de metano, neste capítulo, as análises termogravimétricas foram realizadas apenas em fibras sem tratamento e após degradação em solução saturada de cimento a fim de investigar possíveis degradações nas cadeias de celulose causadas pela solução cimentícia.

As curvas obtidas para fibras de coco verde e de sisal sem tratamento (Figuras 32 e 33) apresentam padrão de degradação comum aos materiais lignocelulósicos, com picos de

degradação relacionados, principalmente, à presença de umidade, hemicelulose, celulose e lignina.

Os diferentes comportamentos térmicos da hemicelulose e celulose estão relacionados às diferentes estruturas químicas apresentadas por essas estruturas. A hemicelulose é ramificada, amorfa, com baixo grau de polimerização e possui degradação térmica na faixa de temperatura entre 147-335°C. Dentre as estruturas que compõem a hemicelulose, a xilana é a primeira a ser termicamente decomposta por ser mais sensível ao calor do que as polipentoses e polihexoses (CHENG et al., 2010; SANCHEZ-SILVA et al., 2012).

Figura 32: DTG das fibras de coco verde sem tratamento após 15 dias em solução saturada de cimento Portland

Figura 33: DTG das fibras de sisal sem tratamento após 15 dias em solução saturada de cimento Portland

A celulose, estrutura semicristalina, com alto grau de polimerização, composta por ligações de hidrogênio intra e inter moleculares, possui degradação na faixa de temperatura entre 290-390°C (SANCHEZ- SILVA et al., 2012). A pirólise da celulose é explicada de forma simplificada por Benítez-Guerrero et al. (2014) como um mecanismo de despolimerização das cadeias celulósicas. Por outro lado, a lignina, uma estrutura complexa, altamente interligada e ramificada, possui ampla faixa de degradação (200-700°C), por causa da condensação das ligações químicas presentes nessa estrutura (MARTIN et al., 2010; SANCHEZ- SILVA et al., 2012; ABRAHAM et al., 2014).

Após degradação em solução saturada em cimento Portland das fibras de coco verde e sisal houve um aumento significativo na temperatura máxima de degradação da hemicelulose e celulose, indicando maior estabilidade térmica das fibras. Maior temperatura de degradação da hemicelulose está relacionada com a eliminação da xilana pelo processo de degradação em meio alcalino (MORÁN et al., 2008; SPIRIDON; POPA, 2008; YANG; WYMAN, 2008). A

eliminação do pico em aproximadamente 1720 cm^{-1} nos espectros de FTIR apresentados nas Figuras 28 e 29 corroboram com esse resultado. Para as fibras de sisal sem degradação que inicialmente apresentaram sobreposição dos picos de hemicelulose e celulose, após degradação foi observada melhor definição de ambos os picos devido à eliminação das xilanas. A sobreposição dos picos de hemicelulose e celulose também foi reportado para fibras de banana (GUIMARÃES et al., 2009), curauá (SPINACE et al., 2009) e jacitara (FONSECA et al., 2013).

O aumento na temperatura máxima de degradação da celulose está relacionado ao aumento de sua estabilidade térmica (EZEKIEL et al., 2011) devido à redução dos componentes amorfos, como indicados pela eliminação e pela diminuição das bandas de absorção da hemicelulose e da lignina (1720 , 1608 , 1235 cm^{-1} , respectivamente) (TROEDEC et al., 2008; ROSA et al., 2010; ROY et al., 2012), bem como na intensificação do pico da celulose (1421 cm^{-1}) (ROY et al., 2012) nos espectros de FTIR.

Esse comportamento é esperado em fibras submetidas a tratamento alcalino como observado, por exemplo, em estudos de Alemdar e Sain (2008), Rosa et al. (2010), Ezekiel et al. (2011) e Rosli et al (2013).

Confirmando as análises de FTIR e as imagens de microscopia, o fato das fibras terem permanecido 15 dias em solução de cimento Portland não propiciou o aparecimento de hidróxido de cálcio em seu interior. Na DTG o hidróxido de cálcio surge entre $370\text{-}470^{\circ}\text{C}$ (MELO FILHO et al., 2013) e, conforme as Figuras 32 e 33, não existem evidências de picos diferentes daqueles apresentados pelas fibras sem degradação nessa faixa de temperatura.

3.3 Análise mecânica

É extensivamente reportado na literatura que a presença de hidróxido de cálcio no lúmen, paredes e vazios da fibra é o principal reponsável por sua mineralização no interior do

compósito e, conseqüentemente, pela perda de sua capacidade de reforço. Seguindo metodologia semelhante à utilizada na presente pesquisa, autores como, por exemplo, Gram (1983), Tolêdo Filho et al. (2000) e Ramakrishna, Sundararajan (2005) observaram redução na resistência mecânica das fibras e atribuíram tal fato, principalmente, à cristalização do hidróxido de cálcio em seu interior.

No entanto, como observado nos espectros de FTIR (Figuras 28 e 29), nas imagens da seção transversal obtidas por MEV (Figuras 30 e 31) e nas curvas de DTG (Figuras 32 e 33) não foi observada presença desse produto de hidratação do cimento no interior da fibra após 15 dias de experimento. Dessa forma, os resultados da análise mecânica das fibras estudadas serão discutidos com base na redução dos componentes hemicelulose e lignina pela elevada alcalinidade da solução cimentícia como indicado nas análises mencionadas.

As Figuras 34 e 35 apresentam os valores de resistência à tração direta das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e tratadas durante 10 e 20 min com plasma frio de metano.

Figura 34: Resistência à tração das fibras de coco verde após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland

Nas fibras de coco verde é possível observar que após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland houve redução na resistência à tração das fibras sem tratamento

e tratadas, sem diferença significativa entre as fibras que passaram pela degradação (Figura 34). Contudo, como o tratamento com plasma frio de metano sobre as fibras de coco verde durante 10 e 20 min tornou a superfície das fibras mais hidrofílicas que aquelas sem tratamento (Tabelas 2 e 4), era esperado que após esse período sua resistência fosse inferior à das fibras sem tratamento. Mas, considerando o alto teor de lignina presente nessas fibras e o caráter hidrofóbico desse componente é provável que a superfície mais hidrofílica não tenha interferido no comportamento global da fibra.

Os resultados de resistência à tração das fibras de sisal são apresentados na Figura 35. Apesar de ser observada redução na resistência após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland, as fibras tratadas exibiram valores superiores às fibras sem tratamento na mesma condição de degradação. Isso indica que o tratamento com plasma frio de metano durante 10 e 20 min retardou o processo de degradação alcalina da hemicelulose e lignina já indicado nos espectros de FTIR da Figura 29, visto que proporcionou uma superfície mais hidrofóbica do que aquela sem tratamento, como indicado nos resultados de XPS (Tabela 2) e molhabilidade (Tabela 4), apresentados no Capítulo 1.

Figura 35: Resistência à tração das fibras de sisal após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland

É abordado na literatura que tratamentos alcalinos aumentam a resistência à tração das fibras, pois são removidos impurezas e componentes não celulósicos (hemicelulose e a lignina), frequentemente associados aos defeitos encontrados nas fibras em escala macroscópica (ALEMDAR; SAIN, 2008; MOON et al., 2011; ROY et al., 2012). Além disso, após tratamento alcalino as fibrilas aumentam a capacidade de se rearranjar ao longo da direção da tensão de deformação, pois as regiões interfibrilares se apresentam menos densas devido à menor quantidade de hemicelulose e lignina (ROY et al., 2012).

Contudo, o aumento na resistência à tração depende do tempo de tratamento e da composição química da fibra. Nam et al. (2011) obtiveram aumento na resistência das fibras de coco imersas em solução de 5% de hidróxido de sódio durante 24 h, e queda após 72 h. Enquanto que Roy et al. (2012) observaram redução de 33% na resistência de fibras de juta tratadas com 1% de hidróxido de sódio após 4 h. Esse fato está relacionado à criação de defeitos na fibra pelo tratamento alcalino (ROY et al., 2012). Dessa forma a degradação em solução saturada de cimento Portland, atuando como tratamento alcalino não controlado, gerou defeitos na fibra (Figura 36) e o acúmulo de tensões nesses locais foi responsável pela redução em sua resistência.

Figura 36: Defeitos apresentados nas fibras coco verde (a) e sisal (b) após degradação em solução saturada de cimento Portland durante 15 dias.

Quanto ao módulo de elasticidade (Figura 37) após processo de degradação em solução saturada de cimento Portland por 15 dias é possível observar dois diferentes comportamentos envolvendo as fibras de coco verde tratadas durante 10 e 20 min. Pode-se observar que não existe diferença significativa entre as fibras sem tratamento e as envelhecidas sem tratamento e com 10 min de tratamento, assim como não existe diferença significativa entre as fibras controle e as fibras envelhecidas sem tratamento e tratadas durante 20 min.

Figura 37: Módulo de elasticidade das fibras de coco verde após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland

Assim é possível afirmar que o módulo de elasticidade das fibras (sem tratamento e com tratamento) após degradação em solução saturada de cimento Portland se mantém inalterado quando comparados àquelas sem tratamento antes da degradação. Da mesma forma, o módulo de elasticidade das fibras de sisal (Figura 38) se mantém estatisticamente igual quando fibras sem tratamento são comparadas àquelas degradadas (sem tratamento e tratadas).

Figura 38: Módulo de elasticidade das fibras de sisal após 15 dias de degradação em solução saturada de cimento Portland

Visto que o módulo de elasticidade das fibras está fortemente relacionado à celulose e à inclinação de suas microfibrilas (THOMAS et al., 2011; ARDANUY et al., 2012), os resultados sugerem que as cadeias de celulose das fibras de coco verde e sisal não foram afetadas pela solução cimentícia. Como observado em estudos de Mohr et al. (2005) utilizando polpa de eucalipto branqueada e não branqueada (que ainda apresenta lignina) como reforço de matriz cimentícia, é provável que a lignina atue como material de sacrifício na preservação das fibrilas e consequentemente das cadeias celulósicas contra o meio alcalino, devido fundamentalmente ao seu caráter hidrofóbico (THOMAS et al., 2011). Os resultados do módulo de elasticidade corroboram os resultados apresentados nas análises termogravimétricas das Figuras 32 e 33 que indicam a preservação da celulose após os 15 dias imersas em solução alcalina de cimento Portland.

4 Considerações finais

Este capítulo descreveu a degradação das fibras de coco verde e sisal sem tratamento e tratadas com plasma frio de metano (10 e 20 min) após 15 dias de imersão em solução saturada de cimento Portland, com a finalidade de identificar os agentes e mecanismos de

degradação (mineralização de hidróxido de cálcio no interior das fibras e degradação alcalina da hemicelulose e lignina pelo meio cimentício). A partir desse estudo, os seguintes comentários podem ser feitos:

- Fibras de sisal tratadas com plasma frio de metano durante 10 e 20 min apresentaram maior durabilidade em meio alcalino quando comparadas àquelas não tratadas devido à redução na hidrofilicidade proporcionada pelo enxerto de grupos funcionais na superfície, como observado nas análises de XPS (Tabela 2) e de molhabilidade (Tabela 4). Os resultados de FTIR (Figura 29) indicaram que em função do tratamento as fibras apresentaram menor perda de material amorfo (hemicelulose e lignina) do que as fibras sem tratamento, visto que o tratamento com plasma tornou a superfície das fibras de coco verde mais hidrofílica, não foi observada diferença na durabilidade em meio alcalino entre fibras tratadas e sem tratamento;
- Os resultados da análise mecânica apresentaram redução na resistência à tração das fibras de coco verde sem tratamento e com tratamento. Quanto às fibras de sisal, aquelas sem tratamento se mostraram menos resistentes do que as fibras tratadas devido menor hidrofilicidade da superfície. A redução na resistência das fibras de coco verde e sisal indica que o processo de degradação em solução saturada de cimento Portland, atuando como tratamento alcalino descontrolado, gerou uma série de defeitos nas fibras e o acúmulo de tensões nessas regiões foram responsáveis por essa diminuição;
- Com relação ao módulo de elasticidade pode-se afirmar que permaneceu inalterado quando fibras de coco verde e sisal (sem tratamento e com tratamento) envelhecidas são comparadas às não envelhecidas. Como o módulo elástico é altamente dependente da celulose, a preservação dessa propriedade mecânica indica que a celulose não foi afetada pela alta alcalinidade da solução cimentícia. Esse fato é corroborado pelo

deslocamento para a direita do pico de máxima degradação da celulose apresentado nas DTGs das fibras sem tratamento envelhecidas (Figuras 32 e 33), indicando que houve aumento na temperatura de degradação e consequentemente aumento em sua estabilidade térmica em virtude da redução dos componentes amorfos. Além disso, o fato das fibras de coco verde tratadas apresentarem superfície mais hidrofílica não acelerou a degradação da celulose em meio alcalino, indicando que a grande quantidade de lignina presente na fibra ajudou a proteger as cadeias de celulose da alta alcalinidade do meio devido ao seu caráter naturalmente hidrofóbico. Assim é possível que a lignina atue como material de sacrifício retardando esse processo;

- Os resultados apresentados mostraram que a metodologia utilizada na presente pesquisa viabilizou apenas o estudo do mecanismo de degradação das fibras pela redução de hemicelulose e lignina, não permitindo assim, o estudo do mecanismo mais agressivo originado pela deposição de hidróxido de cálcio no interior da fibra causando sua mineralização, comprometendo com isso sua capacidade de reforço. Nesse sentido, é provável que a metodologia utilizada não simule com precisão os fenômenos que ocorrem no interior dos compósitos.

Conclusão final

Os resultados obtidos indicam que o tratamento com plasma frio de metano além de preservar as características mecânicas que torna as fibras vegetais industrialmente interessantes, se mostra promissor para fins de redução na hidrofilicidade das fibras de sisal, por meio do enxerto de grupos funcionais hidrófobos em sua superfície; diferentemente do que foi identificado para as fibras de coco verde, que se apresentaram mais hidrofílicas após tratamento. Aliado a isso, após ensaios de degradação durante 15 dias em solução de cimento

Portland as fibras de sisal tratadas (10 e 20 min), por possuírem superfície menos hidrofílica, apresentaram processo de degradação alcalina da hemicelulose e lignina mais lento do que as fibras sem tratamento. Neste sentido, as fibras de sisal tratadas com plasma frio de metano durante 10 e 20 min se apresentam com grande potencial para uso como reforço de matriz cimentícia. No entanto, a metodologia proposta para o estudo dos mecanismos e agentes de degradação das fibras não proporcionou o estudo da mineralização pelo depósito de hidróxido de cálcio, considerado o agente de degradação mais severo das fibras no interior dos compósitos. Dessa maneira são necessários estudos mais detalhados de uma metodologia que simule fora do compósito todo esse processo de degradação.

Referências bibliográficas

Capítulo 1: Fibras vegetais tratadas com plasma frio: características e potencial de uso como reforço de matriz cimentícia

ALEMDAR, A; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibres from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*. v. 99, p. 1664-1671, 2008.

ALVES, C.; FERRA P. M. C.; SILVA, A. J.; REIS, L. G.; FREITAS, M.; RODRIGUES, L. B.; ALVES, D. E. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. *Journal of Cleaner Production*. v. 18, p. 313-327, 2010.

ANDIÇ-ÇAKIR, O.; SARIKANAT, M.; TUFEKÇI, H.B.; DEMIRCI, C.; ERDOGAN, U.H. Physical and mechanical properties of randomly oriented coir fiber–cementitious composites. *Composites: Part B*. v. 61, p. 49-54, 2014.

ANDRESEN, M; JOHANSSON, L-S; TANEM, BS; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*. v. 13, p. 665-677, 2006.

ALILA, S; BESBES, I; VILAR, MR; MUTJE, P; BOUFIA, S. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*, v. 41, p. 250-259, 2013.

AYDIN, I.; DEMIRKIR, C. Activation of spruce wood surfaces by plasma treatment after long terms of natural surface inactivation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. v. 30, p. 697-706, 2010.

BALTAZAR-y-JIMENEZ, A.; BISTRITZ, M.; SCHULZ, E.; BISMARCK, A. Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres: impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate. *Composites Science and Technology*. v. 68, p. 215-227, 2008.

BARBOSA JR., V.; RAMIRES, E.C.; RAZERA, I.A.T.; FROLLINI, E. Biobased composites from tannin-phenolic polymers reinforced with coir fibers. *Industrial Crops and Products*. v. 32, p. 305-312, 2010.

BARRETO, A.C.H.; ROSA, D.S.; FECHINE, P.B.A.; MAZZETTO, S.E. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Composites: Part A*. v. 42, p. 492-500, 2011.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 15, p. 114-121, 2005.

BERTOTI, A.R.; LUPORINI, S.; ESPERIDIÃO, M.C.A. Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. **Carbohydrate Polymers**. v. 77, p. 20-24, 2009.

BISMARK, A.; MOHANTY, A.K.; ARANBERRI-ASKARGORTA, I.; CZAPLA, S.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G.; SPRINGER, J. Surface characterization of natural fibers; surface properties and the water up-take behavior of modified sisal and coir fibers. **Green Chemistry**. v. 3, p. 100-107, 2001.

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

BOERJAN, W., RALPH, J., BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Review of Plant Biology**. v. 54, p. 519-546, 2003.

BOZACI, E.; SEVER, K.; SARIKANAT, M.; SEKI, Y.; DEMIR, A.; OZDOGAN, E. Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials. **Composites: Part B**. v. 45, p. 565-572, 2013.

BRÍGIDA, A.I.S.; CALADO, V.M.A.; GONÇALVES, L.R.B.; COELHO, M.A.Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**. v. 79, p. 832-838, 2010.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 94, p. 154-169, 2013.

CALADO, V.; BARRETO, D.W.; D'ALMEIDA, J.R.A. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. **Journal of Materials Science Letters**. v. 19, p. 2151-2153, 2000.

CHENG, K.; WINTER, W.T.; STIPANOVICH, A.J. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 1606-1615, 2012.

CORRADINI, E.; ROSA, M.F.; MECEDO, B.P.; PALADIN, P.D.; MATTOSO, L.H.C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 31, p. 837-846, 2009.

COSTA, T.H.C.; FEITOR, M.C.; ALVES JR, C.; FREIRE, P.B.; BEZERRA, C.M. Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics. **Journal of Materials Processing Technology**. v.173, p. 40-43, 2006.

DUFRESNE, A. Cellulose-Based Composites and Nanocomposites, in: Belgacem, M. N., Gandini, A. (Eds). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier. 2008.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Future fibers – Coir**. 2013. Disponível em <www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/coir/en/>. Acesso em 18/10/2013.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Future Fibres – Sisal**. Disponível em: <www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/en/>. Acesso em 17/10/2013.

FELEKOGLU, B.; TOSUN, K.; BARADAN, B. A comparative study on the flexural performance of plasma treated polypropylene fiber reinforced cementitious composites. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 209, p.5133-5144, 2009.

FERREIRA, S.R.; LIMA, P.R.L.; SILVA, F.A.; TOLEDO FILHO, R.D. Influência dos ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre aderência com matrizes de cimento Portland. **Revista Matéria**. p. 1024-1034, 2012.

FIDELIS, M.E.A.; PEREIRA, T.V.C.; GOMES, O.F.M.; SILVA, F.A.; TOLEDO FILHO, R.D. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Research and Technology**. 2013. v. 2, p. 149-157.

FREITAS, D.O de. **Modificação superficial do tecido 100% algodão tratado com plasma**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2009.

FRIEDRICH, J. Mechanisms of Plasma Polymerization – Reviewed from a Chemical Point of View. **Plasma Processes and Polymers**. v. 8, p. 783-802, 2011.

FUENTES, C.A.; TRAN, L.Q.N.; DUPONT-GILLAIN, C.; VANDERLINDEN, W.; DE FEYTER, S.; VAN VUURE, A.W.; VERPOEST, I. Wetting behavior and surface properties of technical bamboo fibres. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 380, p. 89-99, 2011.

FUENTES, C.A.; TRAN, L.Q.N.; VAN HELLEMONT, M.; JANSSENS, V.; DUPONT-GILLAIN, C.; VAN VUURE, A.W.; VERPOEST, I. Effect of physical adhesion on mechanical behaviour of bamboo fibre reinforced thermoplastic composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 418, P. 7-15, 2013. .

GAIOLAS, C.; COSTA, A.P.; SILVA, M.S.; THIELEMANS, W.; AMARAL, M.E. Cold plasma-assisted paper recycling. *Industrial Crops and Products*. 2013. 43 (114-118).

GANDINI, A., BELGACEM, M. N. The state of the art, in: BELGACEM, M. N., GANDINI, A. (Eds). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier. 2008.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**. v. 41, p. 1471-1485, 2001.

GUIMARÃES, J. L.; FROLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**. v. 30, 407-415, 2009.

HE, J.; HU, M.; LU, Z. Methane decomposition and C₂ hydrocarbon formation under the condition of DC discharge plasma. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 13, p. 244-247, 2004.

HUA, X.; KALIAGUINE, S.; KOTA, B.V.; ADNOT, A. Surface analysis of explosion pulps by ESCA. Part 1: Carbon (1s) spectra and oxygen-to-carbon ratios. **Wood Science Technology**. v. 27, p. 449-459, 1993.

JOHANSSON, L-S.; CAMPBELL, J.M.; KOLJONEN, K.; STENIUS, P. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. **Applied Surface Science**. v. 144-145, p. 92-95, 1999.

JOHANSSON, L-S.; CAMPBELL, J.M.; FARDIM, P.; HULTÉN, A.H.; BOISVERT, J-P.; ERNSTSSON, M. An XPS round robin investigation on analysis of wood pulp fibres and filter paper. **Surface Science**. v. 584, p. 126-132, 2005.

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

KADO, S.; URASAKI, K.; SEKINE, Y.; FUJIMOTO, K.; NOZAKI, T.; OKAZAKI, K. Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature. **Fuel**. v. 82, p. 2291-2297, 2003.

KALE, K. H. DESAI, A. N. Atmospheric pressure plasma treatment of textiles using non polymerising gases. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**. v. 36, , p. 289-299, 2011.

KIM, J.T.; NETRAVALI, A.N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 41, p., 1245-1252, 2010.

KOLÁROVÁ, K.; VOSMANSKÁ, V.; RIMPELOVÁ, S.; SVORCÍK, V. Effect of plasma treatment on cellulose fiber. **Cellulose**. v. 20, p. 953-961, 2013.

LI, X.; TABIL, L.G; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and Environment**. v. 15, p. 25-33, 2007. LI, Y.; MAI, Y-W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**. v. 60, p. 2037-2055, 2000.

LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA, F. F.; M. FILHO, J.; OLIVEIRA, A. C. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**. V. 185-186, p. 274-284, 2012.

MAHADEVA S. K., YUN S., KIM J. Flexible humidity and temperature sensor based on cellulose–polypyrrole nanocomposite. **Sensors and Actuators A**. v. 165, p. 194-199, 2011.

MARTIN, A. R.; MARTINS, A. M. A.; SILVA, O. R. R. F.; MATTOSO, L. H. C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**. v. 506, p. 14-19, 2010.

MARTINS, C.R.; JESUS JÚNIOR, L.A. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional – Panorama 2010. **Documentos 164**. Embrapa, 2011.

MEGIATTO JR., J. M.; SILVA, C. G.; ROSA, D. R.; FROLLINI, E. Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibres and phenolic composites properties. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 1109-1121, 2008.

MELO FILHO, J. A.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement & Concrete Composites**. v. 40, p. 30-39, 2013.

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; MARGEM, F. M.; RODRIGUEZ, R. J. S. Thermogravimetric stability behaviour of less common lignocellulosic fibers - a review. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 1, p. 189-199, 2012.

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

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**. v. 15, 149-159, 2008.

MORENT, R., GEYTER, N., VERSCHUREN, J., CLERCK, K., KIEKENS, P., LEYS, C. Non-thermal plasma treatment of textiles. **Surface & Coatings Technology**. v. 202, 3427-3449, 2008.

MOTTA, L. A. C. **Melhoria do desempenho de fibras de coco e sisal para reforço de matrizes cimentícias através de tratamento termomecânico e impregnação de resinas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

NAVARRO, F. DÁVALOS, F.; GONZÁLEZ-CRUZ, R.; LÓPEZ-DELLAMARY, F.; MARÍNQUEZ, R.; TURRADO, J. RAMOS, J. Sisal chemo-thermomechanical pulp paper with a strongly hydrophobic surface coating produced by a pentafluorophenyldimethylsilane cold plasma. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 112, p. 479-488, 2009.

PEREIRA, C. L. **Aproveitamento do resíduo do coco verde para produção de compósitos destinados à construção civil**. Tese (Doutorado em Zootecnia). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo. 2012.

PEREIRA, C. L.; SAVASTANO JR., H.; PAYÁ, J.; SANTOS, S. F.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; SORIANO, L. Use of highly reactive rice husk ash in the production of cement matrix reinforced with green coconut fiber. **Industrial Crops and Products**. v. 49, p. 88-96, 2013.

PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M.P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3627-3635, 2007.

POPESCU, C-M.; TIBIRNA, C-M.; VASILE, C. XPS characterization of naturally aged wood. **Applied Surface Science**. v. 256, p. 1355-1360, 2009.

POPESCU, M-C.; TOTOLIN, M.;TIBIRNA, C.M.; SDROBIS, A.; STEVANOVIC, T.; VASILE, C. Grafting of softwood kraft pulps fibers with fatty acids under cold plasma conditions. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 48, 326-335, 2011.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, J. J. G. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 77, p. 28-34, 2006.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; HEMACHANDRA REDDY, K. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. **Composites: Part B**. v. 48, p. 1-9, 2013.

REDDY, K.O.; MAHESWARI, C.U.; SHUKLA, M.; SONG, J.I.; RAJULU, A.V. Tensile and structural characterization of alkali treated *Borassus* fruit fine fibers. **Composites Part B: Engineering**. v. 44, p. 433-438, 2013.

RENARD, C.M.G.C.; CRÉPEAU, M.-J.; THIBAUT, J.-F. Influence of ionic strength, pH and dielectric constant on hydration properties of native and modified fibres from sugar-beet and wheat bran. **Industrial Crops and Products**. v.3, p. 75-84, 1994.

RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q.; LIU, Y.; YANG, G.C.; ZENG, H.M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**. v. 61, p. 1437-1447, 2001.

ROSA, M. F; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulosic nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation ocditions on their thermal and morphological and behavior. **Carbohydrate Polymers**. v.81, p. 83-92, 2010.

ROSA, M.F.; BEZERRA, F.C.; CORREIA,D.; SANTOS, F.J.S. ABREU,F.A.P.; FURTADO, A.A.L.; BRÍGIDO, A.K.L.; NORÕES , E.R.V. Utilização da casca de coco como substrato agrícola. Fortaleza: Embrapa Agroidústria Tropical. **Documentos** 52. 2002.

ROSLI, N. A.; A. H. M. A. D., I; ABDULLAH, I. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Agave angustifolia* fibre. **Bioresources**. v. 8, p. 1893-1908, 2013.

SABHARWAL, H. S.; DENES, F.; NIELSEN, L.; YOUNG, R. A. Free-Radical Formation in Jute from Argon Plasma Treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 41, p. 2202-2207, 1993.

SAHA, P.; MANNA, S.; CHOWDHURY, S.R.; SEN, R., ROY, D.; ADHIKARI, B. Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 3182-3187, 2010.

SAHA, P.; MANNA, S.; SEN, R.; ROY, D.; ADHIKARI, B. Durability of lignocellulosic fibers treated with vegetable oil-phenolic resin. **Carbohydrate Polymer**. v. 87, p. 1682-1636, 2012.

SAHIN, H.T. RF-CF₄ plasma surface modification of paper: Chemical evaluation of two sidedness with XPS/ATR-FTIR. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 4367-4373, 2007.

SAIN, M. X-ray photoelectron spectroscopy study of ultrathin-film-forming chemical-precursor-engineered lignocellulosic fiber and fiber-mat surfaces. **Applied Surface Science**. v. 158, p. 92-103, 2000.

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops and Products**. v. 23, p. 1-8, 2006.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 982-1021, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**. v. 38, p. 1694-1709, 2007.

SGRICCIA, N.; HAWLEY, M.C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites: Part A**. v. 39, p. 1632-1637, 2008.

SHENTON, M. J.; STEVENS, G. C. Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v. 34, p. 2761-2768, 2001.

SHOHET, J.L. Plasma-aided manufacturing. **IEEE Transactions on Plasma Science**. v. 19, p. 725-733, 1991.

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

SPINACÉ, M.A.S.; LAMBERT, C.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; DE PAOLI, M-A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**. v. 77, p.47-53, 2009.

SPRIDON, I.; POPA, V. I.. Hemicelluloses: Major sources, properties and applications, in: Belgacem, M. N., Gandini, A. (Eds). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier. 2008.

SUN, RC; TOMKINSON, J; WANG, Y.W; XIAO, B. Physicochemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction. **Polymer**. v. 41, p. 2647-2656, 2000.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J. LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: a review. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 61, p. 2-30, 2006.

THOMAS, S.; PAUL, S.A.; POTHAN, L.A.; DEEPA, B. Natural fibres: structure, properties and applications. Chapter 1. In: KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites. Green Chemistry Technology**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.

TOLEDO, R.; GHAVAMI, K.; SCRIVENER, K. Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. **Cement and Concrete Composites**. v. 25, p. 185-96, 2003.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites: Part A**. v. 38, p. 1710-1721, 2007.

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

TRAN, L.Q.N.; FUENTES, C.A.; DUPONT-GILLAIN, C.; VAN VUURE, A.W.; VERPOEST, I. Wetting analysis and surface characterization of coir fibres used as reinforcement for composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 377, p. 251-260, 2011.

TROEDEC, M.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J.; SMITH, A.; GUINEBRETIERE, R. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites Part A - Applied Science and Manufacturing**. v. 39, p. 514-522, 2008.

TSERKI, V; MATZINOS, P; KOKKOU, S; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 36, p. 965-974, 2005.

UMA MAHESWARI, C.; OBI REDDY, K.; MUZENDA, E.; GUDURI, B. R.; VARADA RAJULU, A. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - *Cocos nucifera* L. **Biomass and bioenergy**. v. 46, p. 555-563, 2012.

VESEL, A.; MOZETIC, M.; STRNAD, S.; PERSIN, Z.; STANA-KLEINCHECK, K.; HAUPTMAN, N. Plasma modification of viscose textile. **Vacuum**. v.84, p. 79–82, 2010.

WANG, L.; HAN, G.; ZHANG, Y. Comparative study of composition, structure and properties of *Apocynum venetu* fibers under different pretreatments. **Carbohydrate Polymers**. v. 69, p. 391-397, 2007.

WU, H-C.; LI, V.C. Fiber/cement interface tailoring with plasma treatment. **Journal of cement and concrete composites**. v 21, p. 205-212, 1999.

XU, F. Structure, ultrastructure, and chemical composition, in: Sun R.-C. (Ed). **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**. Elsevier, Amsterdam, 2010.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5756–5762, 2008.

YUAN, X.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites. **Composites: Part A**. v. 35, p. 1363-1374, 2004.

YUAN, Y.; LEE, T.R. Contact angle and wetting properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface science techniques**. Springer series in surface sciences 51. Springer-Verlag ed. Berlin, 2013.

ZAH, R; HISCHIER, R; LEAO AL; BRAUN, I. Curaua fibers in the automotive industry and the sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**. v. 15, p. 1032-1040, 2007.

ZANINI, S.; RICCARDI, C.; CAVENALI, C.; ORLANDI, M.; ZOIA, L.; TOLPPA, E-L. Modifications of lignocellulosic fibers by Ar plasma treatments in comparison with biological treatments. **Surface & Coatings Technology**. v. 200, p. 556-560, 2005.

ZIMNIEWSKA, M; WLADYKA-PRZYBYLAK, M; MANKOWSKI, J. Cellulosic bast fibers, their structure and properties suitable for composite applications. IN: Kalila, S; Kaith, BS; Kaur, I. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green Chemistry and Technology**. 2011.

Capítulo 2: Fibras de sisal e coco verde tratadas com plasma frio de metano como potencial reforço de compósitos cimentícios

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHEN, L.A.; CINTIL, J.; THOMAS, S.; JOHN, M.J.; ANANDJIWALA, R.; NARINE, S.S. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. **Carbohydrate Polymers**. 2013. V. 92, p. 1477-1483.

ALEMDAR, A; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibres from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 1664-1671, 2008.

AGOPYAN, V.; SAVASTANO JR., H.; JOHN, V.N.; CINCOTTO, M.A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement & Concrete Composites**. v. 27, p. 527-536, 2005.

ARNDANUY, M; CLARAMUNT, J; AREVALO, R; PARES, F; ARACRI, E; VIDAL, T. Nanofibrillated cellulose (NFC) as a potential reinforcement for high performance cement mortar composites. **BioResources**. v. 7, p. 3883-3894, 2012.

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

BENÍTEZ-GUERRERO, M.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P.E.; PASCUAL-COSP, J. Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers

based on their main components: Cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products. **Thermochimica Acta**. 2014. V. 581, p. 70-86.

BENTUR, A.; MINDESS, S. Fibre reinforced cementitious composites. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990.

BILBA K, ARSENE M. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. **Composites Part A** . v. 39, 1488–95, 2008.

CHENG. K.; WINTER, W.T.; STIPANOVICH, A.J. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 1606-1615, 2012.

CLARAMUNT, J.; ARDANUY, M.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; TOLÊDO FILHO, R.D. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement & Concrete**. v. 33, p. 586-595, 2011.

DOUJANI, F.; CONNAN, C.; DELAMAR, M.; CHEHIMI, M.M.; BENZARTI, K. Cement paste–epoxy adhesive interactions. **Construction and Building Materials**. v. 25, p. 411–423, 2011.

FONSECA, A.S.; MORI, F.A.; TONOLI, G.H.D.; SAVASTANO JR., H.; FERRARI, D.SL.; MIRANDA, I.P.A. Properties of an Amazonian vegetable fiber as a potential reinforcing material. **Industrial Crops and Products**. v. 47, p. 43-50, 2013.

GUIMARÃES, J. L.; FROLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**. v. 30, 407-415, 2009.

HE, J.; HU, M.; LU, Z. Methane decomposition and C₂ hydrocarbon formation under the condition of DC discharge plasma. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 13, p. 244-247, 2004.

JARABO, R.; MONTE, M.C.; FUENTE, E.; SANTOS, S.F.; NEGRO, C. Corn stalk from agricultural residue used as reinforcement fiber in fiber-cement production. **Industrial Crops and Products**. v. 43, 832-839, 2013.

JUÁREZ, C.; DURÁN, A.; VALDEZ, P.; FAJARDO, G. Performance of "Agave lecheguilla" natural fiber in portland cement composites exposed to severe environment conditions. **Building and Environment**. v. 42, p. 1151-1157, 2007.

KADO, S.; URASAKI, K.; SEKINE, Y.; FUJIMOTO, K.; NOZAKI, T.; OKAZAKI, K. Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature. **Fuel**. v. 82, p. 2291-2297, 2003.

KRIKER, A.; BALI, A.; DEBICKI, G.; BOUZIANE, M.; CHABANNET, M. Durability of date palm fibres and their use as reinforcement in hot dry climates. **Cement & Concrete**. v. 30, p. 639-648, 2008.

LEGODI, M.A.; DE WAAL, D.; POTGIETER, J.H.; POTGIETER, S.S. Technical note rapid determination of CaCO₃ in mixtures utilising FT-IR spectroscopy. **Minerals Engineering**. v. 14, p. 1107-1111, 2001.

MARTIN, A.R.; MARTINS, AM.A.; SILVA, O.R.R.F.; MATTOSO, L.H.C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**. v. 506, p. 14-19, 2010.

MELO FILHO, J. A.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cement & Concrete Composites**. v. 40, p. 30-39, 2013.

MOHR, B.J.; NANKO, H.; KURTIS, K.E. Durability of kraft pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement & Concrete Composites**. v. 27, p. 435-448, 2005.

MOHR, B.J.; BIERNACKI, J.J.; KURTIS, K.E. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**. v. 37, p. 1531-1543, 2007.

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

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; MARGEM, F. M.; RODRIGUEZ, R. J. S. Thermogravimetric stability behaviour of less common lignocellulosic fibers - a review. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 1, p. 189-199, 2012.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**. v. 15, 149-159, 2008.

NAM, T.H.; OGIHARA, S.; TUNG, N.H.; KOBAYASHI, S. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly(butylene succinate) biodegradable composites. **Composites: Part B**. v. 42, p. 1648-1656, 2011.

PACHECO-TORGAL, F.; JALAI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. **Construction and Building Materials**. v. 25, p. 575-581, 2011.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, J. J. G. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 77, p. 28-34, 2006.

RAMAKRISHNA, G; SUNDARARAJAN, T. Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar. **Cement & Concrete Composites**. v. 27, p. 575-582, 2005.

RIPOLL, L.; BORDES, C.; MAROTE, P.; ETHEVE, S.; ELAISSARI, A.; FESSI, H. Electrokinetic properties of bare or nanoparticle-functionalized textile fabrics. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 394, p. 24-32, 2012.

ROSA, M. F; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulosic nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological and behavior. **Carbohydrate Polymers**. v.81, p. 83-92, 2010.

ROSLI, N. A.; A. H. M. A. D., I; ABDULLAH, I. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Agave angustifolia* fibre. **Bioresources**. v. 8, p. 1893-1908, 2013.

ROY, A.; CHAKRABORTY, S.; KUNDU, S.P.; BASAK, R.K.; MAJUMDER, S.B.; ADHIKARI, B. Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilization of the Weibull distribution model. **Bioresource Technology**. v. 107, p. 222-228, 2012.

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops and Products**. v. 23, p. 1-8, 2006.

SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; VILLASEÑOR, J.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J.L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**. v. 109, p. 163-172, 2012.

SGRICCIA, N.; HAWLEY, M.C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites: Part A**. v. 39, p. 1632-1637, 2008.

SPINACÉ, M.A.S.; LAMBERT, C.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; DE PAOLI, M-A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**. v. 77, p.47-53, 2009.

SPRIDON, I.; POPA, V. I.. Hemicelluloses: Major sources, properties and applications, in: Belgacem, M. N., Gandini, A. (Eds). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier. 2008.

SHOHET, J.L. Plasma-aided manufacturing. **IEEE Transactions on Plasma Science**. v. 19, p. 725-733, 1991.

SILVA, F.A.; MOBASER, B.; TOLEDO FILHO, R.D. Cracking mechanisms in durable sisal fiber reinforced cement composites. **Cement & Concrete Composites**. v. 31, p. 721-730, 2009.

THOMAS, S.; PAUL, S.A.; POTHAN, L.A.; DEEPA, B. Natural fibres: structure, properties and applications. Chapter 1. In: KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites**. **Green Chemistry Technology**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.

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

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

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, p. 2046-2053, 2009.

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

TROEDÉC, M.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J.; SMITH, A.; GUINEBRETIERE, R. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites Part A - Applied Science and Manufacturing**. v. 39, p. 514-522, 2008.

VIALIS-TERRISSE, H.; NONAT, H.; PETIT, J-C. Zeta potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. 2001. *Journal of Colloid and Interface Science*. 244, 58-65.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5756–5762, 2008.