

Universidade Federal do Rio de Janeiro

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS
DE COCO POR TRATAMENTO A PLASMA
PARA UTILIZAÇÃO COMO FASE DE
REFORÇO EM AMIDO TERMOPLÁSTICO

João Gabriel Guimarães de Farias

2012



MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE COCO POR TRATAMENTO A PLASMA PARA UTILIZAÇÃO COMO FASE DE REFORÇO EM AMIDO TERMOPLÁSTICO

João Gabriel Guimarães de Farias

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora:

Renata Antoun Simão

Co-orientador:

Rafael Cavalcante Cordeiro

Rio de Janeiro

Novembro de 2012

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE COCO POR TRATAMENTO A
PLASMA PARA UTILIZAÇÃO COMO FASE DE REFORÇO EM AMIDO
TERMOPLÁSTICO

João Gabriel Guimarães de Farias

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO
DE MATERIAIS.

Examinado por;



Renata Antoun Simão, D.Sc.



Rafael Cavalcante Cordeiro, M.Sc.



Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.



Hamilton Magalhães Viana, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO de 2012

Farias, João Gabriel Guimarães de

Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico/ João Gabriel Guimarães de Farias. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

VIII, 86 p. 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão; Co-Orientador: Rafael Cavalcante Cordeiro.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 62-69.

1. Tratamento a plasma. 2. Fibras naturais. 3. Amido termoplástico.

I. Simão, Renata Antoun *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título

Deus está nas entrelinhas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à professora e orientadora Renata Antoun Simão pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e por todo o incondicional apoio desde o primeiro dia da minha Iniciação Científica.

Agradeço também, à professora Rossana Mara da Silva Moreira Thiré pela contribuição dada ao trabalho, e ao professor Hamilton Magalhães Viana, do Centro Universitário Fundação Santo André, pelo suporte ao projeto e pela gentil disponibilização dos equipamentos utilizados durante o projeto.

Agradeço especialmente ao aluno de doutorado Rafael Cavalcante Cordeiro, ao aluno de mestrado Felipe Sampaio Alencastro e ao aluno de graduação Mateus Rangel Duarte Carneiro por toda ajuda prestada durante a realização do projeto, sem a qual o mesmo não seria possível.

Agradeço também aos técnicos Jackson e Heleno, cujo trabalho permitiu que este projeto fosse realizado.

À todos os membros do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, aos companheiros e amigos que compartilharam seu tempo comigo durante a graduação no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, ao corpo docente deste departamento e a todos os seus demais funcionários, o meu profundo e sincero Obrigado.

Por fim, mas nunca menos importante, agradeço a minha família, ou melhor, às minhas famílias, presentes em todos os momentos.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico

João Gabriel Guimarães de Farias

Novembro/2012

Orientadora: Renata Antoun Simão;

Co-orientador: Rafael Cavalcante Cordeiro

Curso: Engenharia de Materiais

Este trabalho avalia o uso do tratamento superficial por plasma em fibras curtas de coco para compatibilização em compósitos de matriz de amido termoplástico. Dois tratamentos, com plasma de ar atmosférico e de oxigênio, foram realizados segundo planejamento fatorial para avaliação de fatores de processamento. As fibras foram tratadas em um reator de plasma indutivo montado no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE. Após o tratamento, as fibras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os compósitos foram fabricados a partir de um misturador termocinético. Após período de condicionamento, preparam-se corpos de prova para ensaio de tração. Os resultados indicam que o tratamento por plasma pode gerar modificação superficial efetiva na superfície das fibras, mas a quantidade de fibras tratadas influencia a eficiência do processo. As caracterizações indicam a exposição da celulose, o que aumenta a adesão entre fibra e matriz. Os resultados do ensaio de tração indicam aumento das propriedades mecânicas com a incorporação de fibras, e melhores resultados alcançados para os compósitos contendo fibras tratadas com plasma de oxigênio, por 60 minutos e 80 W de potência, indicando aumento da adesão fibra/matriz decorrente da modificação superficial por plasma.

Palavras-chaves: Tratamento a plasma, Fibras Naturais, Amido Termoplástico

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

SURFACE MODIFICATION OF COCONUT FIBERS BY PLASMA TREATMENT
FOR APPLICATION AS REINFORCEMENT IN THERMOPLASTIC STARCH

João Gabriel Guimarães de Farias

Advisor: Renata Antoun Simão

Co-advisor: Rafael Cavalcante Cordeiro

Course: Materials Engineering

The use of plasma technology applied for surface modification of short coconut fibers used as reinforcement in thermoplastic starch matrices is evaluated in this project. Two treatments, using atmospheric air plasma and oxygen plasma, were used following a specific set of conditions based on a factorial design. The natural fibers were treated in an inductive plasma reactor built in Surfaces and Thin Films Laboratory, from PEMM/COPPE. After treatment, coconut fibers were evaluated by scanning electron microscopy and Fourier transformed infrared spectroscopy. The composites were fabricated in a thermo-kinect mixer. After a certain period of time, specimens were prepared for tensile tests. The results indicate that plasma treatment can effectively cause modifications in the surface of the fibers, but the amount of fibers inside the reactor can modify the results of the treatments. Surface analysis show that the cellulose content of the fiber was exposed, which can enhance fiber/matrix adhesion. Tensile tests indicate that composites with treated fibers had better mechanical properties than composites with untreated fibers, and the best results are shown by composites containing fibers treated with oxygen plasma for 60 minutes and 80 W power, which indicates that the fiber/matrix adhesion was enhanced by the surface modification by plasma treatment.

Keywords: Plasma treatment; Natural fibers; Thermoplastic starch.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	2
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
3.1. Amido	3
3.2. Amido Termoplástico	8
3.3. Fibras vegetais	11
3.4. Fibras de coco	15
3.5. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras curtas	20
3.6. Modificação superficial por tratamento a plasma	22
3.7. Métodos de caracterização da superfície das fibras	26
3.8. Preparação dos materiais compósitos	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. Metodologia experimental	30
4.2. Preparação das fibras	31
4.3. Montagem do reator de plasma indutivo	32
4.4. Tratamentos a plasma	34
4.5. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	36
4.6. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	36
4.7. Preparação dos compósitos	37
4.8. Ensaio mecânicos	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Aspectos sobre o tratamento das fibras	42
5.2. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	42
5.2.1. Fibras não tratadas	43

5.2.2. Fibras tratadas	44
5.3. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	51
5.4. Ensaio mecânicos	55
6. CONCLUSÕES.....	60
7. REFERÊNCIAS.....	62
ANEXO I.....	65
ANEXO II.....	78

1. INTRODUÇÃO

É crescente a demanda por materiais biodegradáveis, que ofereçam vantagens ao meio ambiente e sejam provenientes de recursos renováveis, que possuam facilidade no processamento, reciclabilidade, baixo custo e baixo consumo de energia na preparação.

Vários países do mundo vêm tentando minimizar a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados, além de incentivarem a reciclagem desses materiais. Essas medidas, porém, não atingem a totalidade dos plásticos utilizados.

Neste cenário, polímeros como o PLA, o PHA, e polímeros baseados em amido apresentam-se como candidatos capazes de responder esta demanda, por serem tanto biodegradáveis como por serem provenientes de fontes renováveis. Tanto pelo aspecto ecológico como pelo aspecto econômico, é esperado que polímeros que possuam tais características possam ampliar suas participações em mercados hoje dominados pelos considerados plásticos convencionais, como o PE, o PP e o PET.

As propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis, entretanto, estão aquém daquelas encontradas em polímeros convencionais como o PET (BASTOS, 2010). Para superar essa limitação, e ampliar a aplicabilidade desses materiais, a incorporação de fibras naturais como fase de reforço vem sendo estudada.

A compatibilização das fibras naturais com as matrizes poliméricas é necessária para o bom desempenho desses compósitos. Assim, diferentes métodos de modificação superficial são utilizados para aumentar a adesão entre as fibras naturais e as matrizes dos compósitos.

Este trabalho avalia a utilização do tratamento superficial por plasma na compatibilização de fibras de coco em matriz de amido termoplástico, como uma alternativa aos tratamentos químicos normalmente utilizados.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Objetivo geral:

Melhorar a interação de fibras de coco com matriz de amido termoplástico utilizando modificação superficial induzida por plasma.

Objetivos secundários:

- Avaliar a eficiência do reator de plasma indutivo na modificação superficial de fibras curtas de coco, na tarefa de promover maior adesão destas com uma matriz de amido termoplástico.
- Avaliar as propriedades mecânicas de compósitos de amido termoplástico reforçado com fibras de coco tratadas por plasma e processadas em misturador termocinético.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Amido

O amido é o principal material de reserva do reino vegetal e a principal fonte de carboidratos disponível para a alimentação humana (SILVA *et al.*, 2004). Ele é armazenado nas plantas devido aos resíduos de glicose formados durante a fotossíntese (BASTOS, 2010), e são encontrados sob a forma de grânulos. As variações de tamanho, forma e composição são dependentes da origem botânica do amido (VALDEJÃO *et al.*, 1996; TESTER *et al.*, 2001). Sua fórmula geral é representada por $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot xH_2O$.

A estrutura do amido é formada por dois componentes, a amilose e a amilopectina. Embora ambas contenham unidades de glicose em suas estruturas, a forma como as unidades se ligam entre si torna os componentes diferentes. Os dois componentes podem ser isolados por fracionamento e podem ser estudados independentemente (CORNUÉJOLS *et al.*, 2010). As estruturas moleculares da amilose e amilopectina são mostradas na Figura 3.1.

A amilose é essencialmente linear, composta de unidades α (1-4) D-glicose. Sua massa molar é da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol, e seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920 (COULTATE, 2002; TESTER *et al.*, 2004).

Já a amilopectina é composta por ligações α (1-4) nas porções lineares, e apresenta unidades de glicose contendo alto nível de ligações cruzadas α (1-6) entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia (BASTOS, 2010). É uma molécula muito maior que a amilose, com massa molar da ordem de 10^6 a 10^9 g/mol e grau de polimerização em torno de 8×10^3 a 13×10^3 . Suas ramificações possuem um comprimento de 20 a 15 cadeias (BULÉON *et al.*, 1998; COULTATE, 2002; TESTER *et al.*, 2004).

A estrutura detalhada do amido ainda não é totalmente compreendida. Acredita-se que as ramificações da amilopectina fazem com que ela possua uma estrutura dendrítica, e análises de difração de raios-X em nível nanométrico indicam a presença de domínios lamelares nesta estrutura, com espessura aproximada entre 4,5 e 9,0 nm. Nestas lamelas, regiões lineares da molécula de amilopectina formam duplas hélices altamente compactas e com alto grau de regularidade, conferindo características

crystalinas a esses domínios. As lamelas cristalinas aparecem intercaladas com regiões amorfas na estrutura da amilopectina. As moléculas de amilose, que possuem estrutura helicoidal, interagem com a estrutura da amilopectina, porém a natureza dessa interação não é bem definida (CORNUÉJOLS *et al.*, 2010).

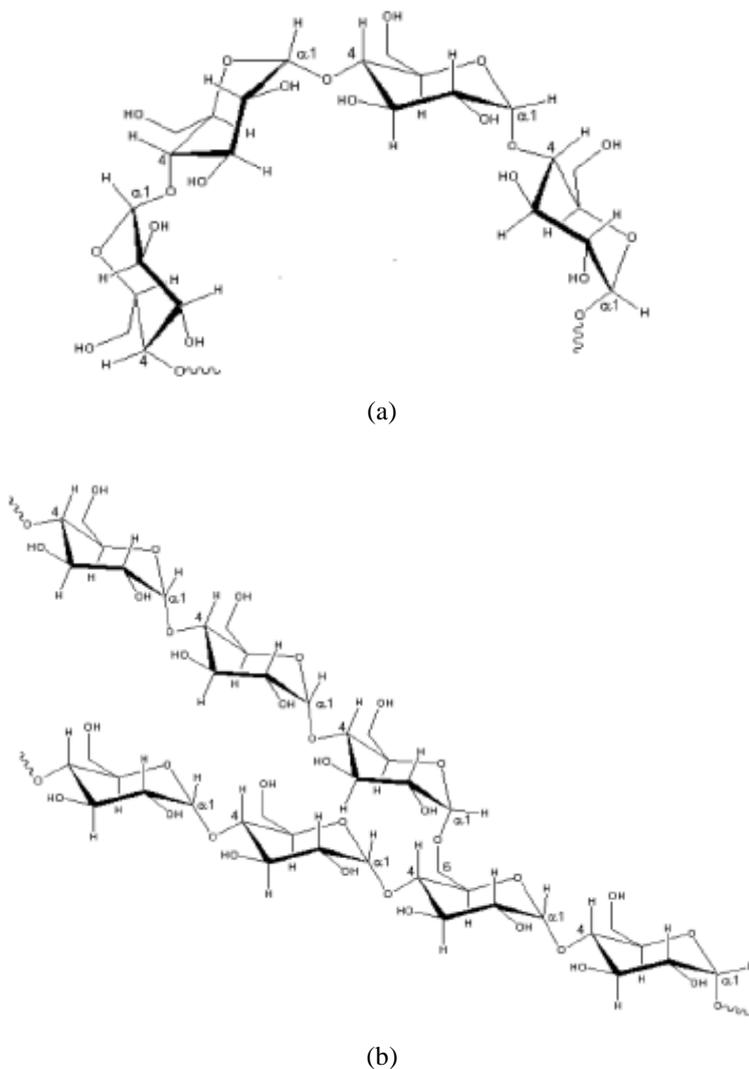


Figura 3.1: (a) Estrutura da amilose, mostrando ligações α (1-4) unindo as moléculas de D-glicose. (b) Estrutura da amilopectina, mostrando as moléculas de D-glicose unidas por ligações α (1-4) e α (1-6) (DENARDIN *et al.*, 2009; LAJOLO *et al.*, 2006).

A amilose e a amilopectina se depositam radialmente em torno de um ponto central chamado hilo. A deposição contínua dos componentes resulta nos grânulos semi-cristalinos (BASTOS, 2010). A ocorrência de domínios cristalinos intercalados com domínios amorfos observada na molécula de amilopectina é também observada a

nível microscópico nos grânulos de amido, onde podem ser observados anéis de crescimento contendo regiões semi-cristalinas e regiões amorfas. Entretanto, a relação entre aquilo que é observado a nível nanométrico e o que é visto microscopicamente ainda não é bem comprovado (CORNUÉJOLS *et al.*, 2010). A Figura 3.2 exhibe a estrutura destes dois níveis.

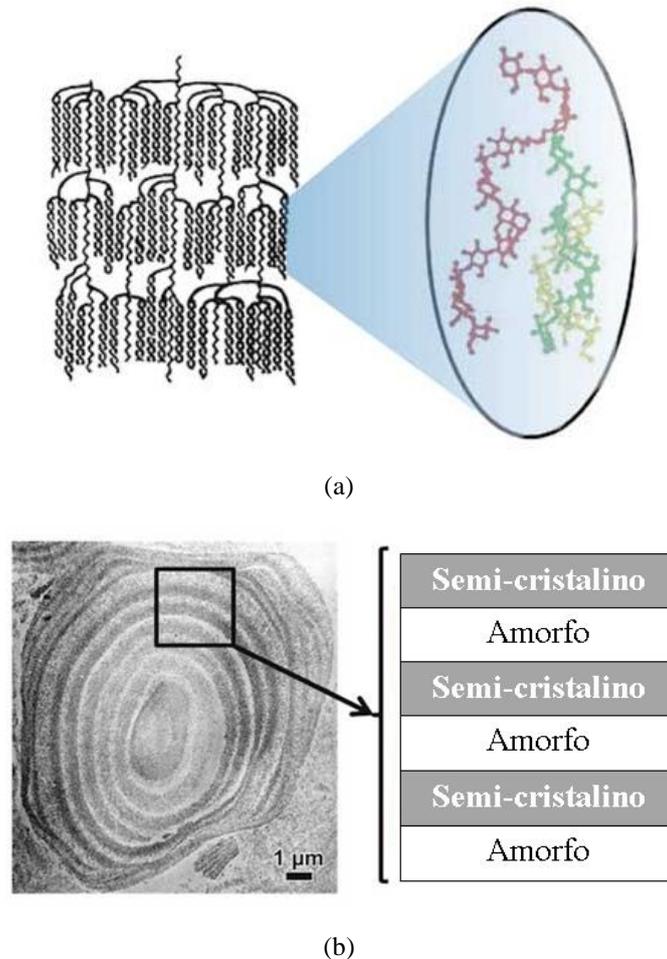


Figura 3.2: (a) Lamelas cristalinhas na macromolécula de amilopectina. Em detalhe, possível emaranhamento entre duplas-hélices de amilopectina (verde) e cadeia de amilose (vermelho); (b) Anéis de crescimento compostos de camadas alternadas de regiões semi-cristalinas e amorfas. (CORNUÉJOLS *et al.*, 2010)

O amido natural é constituído essencialmente de carboidratos. No entanto, o amido comercial apresenta outros componentes presentes em menor quantidade, como lipídeos e fosfatos, materiais particulados e componentes superficiais como proteínas, enzimas, aminoácidos e ácidos nucleicos. As quantidades desses materiais no amido dependem da composição da planta e do método de extração e purificação (BASTOS, 2010).

As principais fontes comerciais do amido natural são milho, batata, trigo, mandioca, aveia, cevada, ervilha, sorgo, arroz, entre outras (BASTOS, 2010). A maior parte desses amidos contém entre 20 a 30% de amilose, sendo o restante basicamente amilopectina, já que amilose e amilopectina constituem cerca de 99% dos grânulos de amido, em base seca.

A semi-cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente presença de domínios cristalinos na amilopectina (Figura 3.3). Embora seja linear, a molécula de amilose não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente por apresentar uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias (BLANSHARD, 1987).

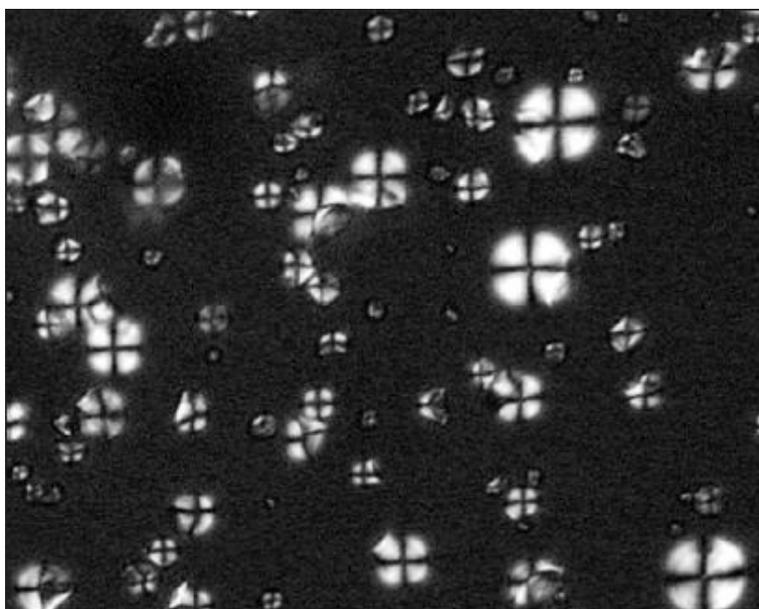


Figura 3.3: Micrografia de luz polarizada em grânulos de amido de mandioca, ampliada em 200x. A birrefringência exibida pelos grânulos de amido é um indicativo de sua estrutura semi-cristalina (MARTIN *et al.*, 2009).

As estruturas químicas dos componentes do amido natural atestam seu caráter hidrofílico, em virtude da presença dos grupos hidroxila, como pode ser visto na Figura 3.1. O amido é insolúvel em água fria, devido às fortes ligações de hidrogênio mantendo as cadeias do amido unidas. Porém, a estrutura dos grânulos pode ser alterada por ação de água e aquecimento. A água se incorpora à estrutura dos grânulos, fazendo com que componentes mais solúveis como a amilose se dissociem e se difundem para fora do grânulo. Este processo é conhecido como **gelatinização**.

Na gelatinização, ocorre o colapso das ordenações moleculares dentro do grão de amido, levando a mudanças irreversíveis em suas propriedades, como inchamento do grão, fusão cristalina, perda de birrefringência, modificação do padrão de raios-X, desenvolvimento de viscosidade e solubilização do amido (SILVA *et al.*, 2004). A ocorrência do fenômeno nos grãos insolúveis de amido está relacionada ao aquecimento em água acima de uma determinada temperatura, chamada temperatura de gelatinização, representada por T(G), causando seu inchamento e posterior rompimento (JAROWENKO, 1971). O tipo, a concentração do amido, o teor de umidade e a taxa de cisalhamento durante o aquecimento influenciam a temperatura de gelatinização (VAN SOEST, 1996).

A **fusão cristalina** é definida como o inchamento dos grãos devido à absorção das moléculas de água ou plastificante, com perda gradual da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa. Ocorre a fusão dos domínios cristalinos e das estruturas helicoidais, à medida que se observa a perda da ordenação de curto alcance. Essa pasta viscosa é denominada **amido termoplástico** (em inglês, *thermoplastic starch*, ou TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado. Em sistemas com teores intermediários de água pode-se observar a ocorrência dos processos de gelatinização e de fusão concomitantemente, sendo que a temperatura de fusão é sempre superior à temperatura de gelatinização.

Outro fenômeno que pode modificar a estrutura do amido, principalmente em misturas onde este está em altas concentrações, é a **gelificação** quando, após a gelatinização, o amido termoplástico viscoelástico e amorfo é resfriado e armazenado. O material torna-se mais turvo, mais viscoso e mais rígido, tornando-se um gel opaco. Forma-se uma rede tridimensional intermolecular e termossensível, constituída por moléculas de amilose, que ocorre durante o resfriamento de suspensões quentes. Há a presença de grânulos inchados gelatinizados, chamados fantasmas, contendo essencialmente amilopectina (BASTOS, 2010).

A gelificação ocorre em etapas: primeiramente, ocorre a gelificação da amilose solubilizada, ocorrendo uma separação de fases; posteriormente, ocorre uma cristalização mais lenta. A resistência do gel é influenciada pela concentração e tamanho das moléculas de amilose e das moléculas de amilopectina no interior dos fantasmas. (VAN SOEST, 1996).

A **retrogradação** é um processo que ocorre no amido acima da temperatura de transição vítrea (T_g), onde o amido amorfo ou com baixo grau de ordenação, independente do teor de água, passa a se reassociar em um estado mais ordenado. Ocorre a formação de hélices duplas ou simples, gelificação, formação de entrelaçamentos ou zonas de junção e cristalização de agregados de estruturas helicoidais resultantes (VAN SOEST, 1996). A retrogradação da amilose e da amilopectina ocorre de acordo com processos cinéticos diferentes, mas algumas etapas são comuns às duas moléculas, tais como interações das cadeias, formação de hélices duplas, cristalização e formação de redes interconectadas (PUTAUX *et al.*, 2000).

3.2. Amido Termoplástico

O amido granular não possui característica termoplástica. Entretanto, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas entre 90-180°C e na presença de um plastificante, o amido se transforma num material fundido onde estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Neste material, denominado amido termoplástico, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e ele adquire o comportamento similar ao de um termoplástico fundido, ou seja, pode escoar, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como os utilizados para o processamento de plásticos sintéticos (LOURDIN *et al.*, 1999). A Figura 3.4 exibe imagens da superfície do amido granular e do amido termoplástico com grãos desestruturados, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O plastificante misturado ao amido tem a função de desestruturar o grânulo nativo, com o rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias. Um dos plastificantes mais comuns a serem utilizados é a água. Porém, em alguns casos se faz necessário utilizar outro plastificante adicional, para que a obtenção da fase fundida ocorra em uma temperatura inferior à de degradação do amido.

Durante o processamento do material, em uma extrusora ou em uma câmara de mistura, a combinação de forças de cisalhamento, da temperatura e da plastificação permitem a obtenção de um material termoplástico fundido, que pode ser submetido à injeção, termoformação ou prensagem.

O amido termoplástico é um dos biopolímeros mais promissores para utilização no lugar de plásticos tradicionais, por ser biodegradável, ter baixo custo e estar disponível em todo mundo. Estima-se que a capacidade mundial de bioplásticos cresça de 0,36 toneladas (em 2007) para 3,45 toneladas em 2020 e, dentro dessa capacidade, os biopolímeros que serão mais utilizados serão o PLA, o PHA e aqueles baseados no amido (SHEN *et al.*, 2009; FARUK *et al.*, 2012).

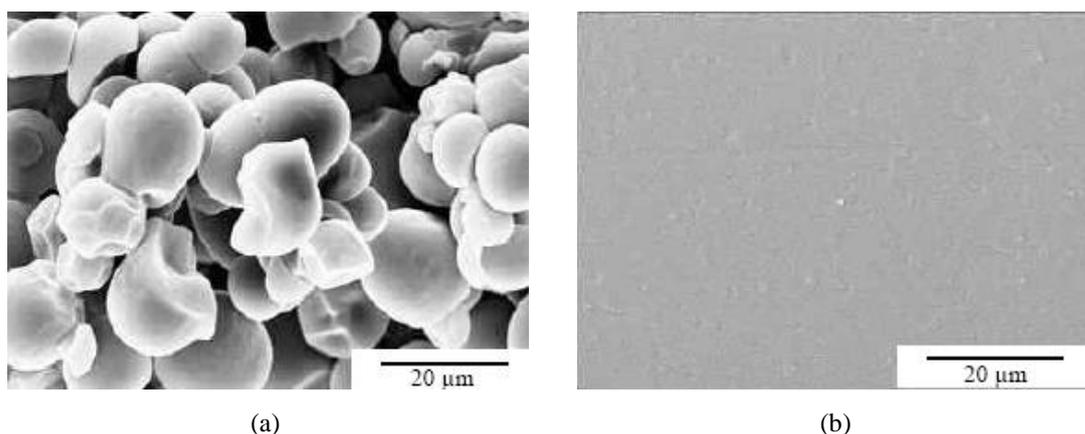


Figura 3.4: Imagens de MEV da superfície dos grânulos de amido (a) e do amido termoplástico com grãos desestruturados (b). Adaptado de CORRADINI *et al.*, (2007).

Uma das limitações, porém, para o uso de plásticos biodegradáveis é o fato de que suas propriedades mecânicas são geralmente inferiores aos dos polímeros tradicionais, como o PET (BASTOS, 2010). A utilização de fibras atuando como reforço em compósitos baseados em biopolímeros apresenta-se como uma possível solução capaz de melhorar as propriedades mecânicas dos plásticos biodegradáveis.

A incorporação de fibras celulósicas ao amido termoplástico pode melhorar as suas propriedades mecânicas, sua permeabilidade a gases e sua resistência à água, uma vez que a celulose é menos hidrofílica que o amido. Segundo AVEROUS *et al.* (2001), as interações celulose-amido mobilizam sítios que eram usados anteriormente pelas moléculas de água.

ALVAREZ *et al.* (2004) desenvolveram compósitos de amido reforçado com fibras de sisal. As propriedades térmicas, reológicas e de fluência foram extensivamente investigadas. Foi reportado que a taxa de cisalhamento é a condição de processamento que mais influencia na estrutura final do material. A eficiência com que as fibras se dispersam na matriz está diretamente ligada ao comportamento reológico. Por fim, a

adição de fibras de sisal promoveu um significativo aumento nas propriedades térmicas e de resistência à fluência do compósito.

ROSA *et al.* (2009) estudou propriedades mecânicas e térmicas de compósitos à base de blendas de amido e de copolímero etileno-co-álcool vinílico (EVOH) reforçados com fibras de coco, investigando a influência de três diferentes tratamentos sobre as fibras: tratamento com água, tratamento alcalino e lixiviação. Todos os tratamentos produziram modificações nas superfícies das fibras e melhoraram a estabilidade térmica dos compósitos. Os melhores resultados ocorreram para os compósitos contendo fibras que passaram por tratamento alcalino, com aumento de 53% na resistência à tração em comparação com o compósitos contendo fibras não tratadas. Segundo o estudo, este resultado se deu pela melhor adesão entre matriz e fibras após o tratamento alcalino. Esta melhora na adesão foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pela redução da ocorrência de *pull-outs* nos compósitos contendo fibras tratadas.

GUIMARÃES *et al.* (2010) produziram compósitos de amido de milho reforçados com fibras de bananeira e com fibras de bagaço de cana de açúcar, porém não foi realizado tratamento superficial nessas fibras. A proporção entre amido e plastificante (neste caso, o glicerol) utilizada no estudo foi de 70 para 30% em peso. Foi reportado um aumento marginal nas resistência à tração com a adição das fibras.

RAMIREZ *et al.* (2010) aplicaram fibras de coco como reforço em amido de mandioca e de milho, utilizando glicerol comercial como plastificante, na proporção 70% amido para 30% plastificante. Os compósitos foram produzidos por moldagem por compressão, e continham 0, 5, 10 e 15% m/m de fibras. Os compósitos foram testados em duas condições de umidade: uma entre 6-7% e outra entre 3-4%. Não foram realizadas modificações superficiais nas fibras. Os resultados mostraram que as fibras se dispersaram bem nas matriz, e que a resistência à tração aumentou com a adição de fibras, enquanto o alongamento diminuiu significativamente nos compósitos testados sob umidade de 6-7%. Os compósitos contendo amido de mandioca mostraram maior porcentagem de absorção de água em comparação com aqueles feitos à partir de amido de milho. A absorção de água diminuiu com a introdução de fibras, nos dois casos.

3.3. Fibras vegetais

O uso de fibras naturais como reforço em compósitos à base de materiais poliméricos apresenta vantagens como flexibilidade durante o processamento, alta resistência específica e baixo custo (FARUK *et al.*, 2012), além do fato de serem biodegradáveis e não abrasivas. Os compósitos reforçados com fibras naturais podem ter propriedades comparáveis às de compósitos reforçados com fibras convencionais (BASTOS, 2010).

Entretanto, um ponto a ser resolvido na preparação desses compósitos reforçados com fibras naturais é a incompatibilidade das fibras com a matriz polimérica, geralmente hidrofóbica, a tendência de formar agregados durante o processamento e a baixa resistência à umidade, reduzido seu potencial de uso (SAHEB *et al.*, 1999).

As fibras naturais podem ser classificadas conforme sua origem na estrutura da planta. Elas podem ser provenientes dos frutos, do caule, das folhas ou das sementes das plantas. A Figura 3.5 resume essas informações (SANTOS, 2010).

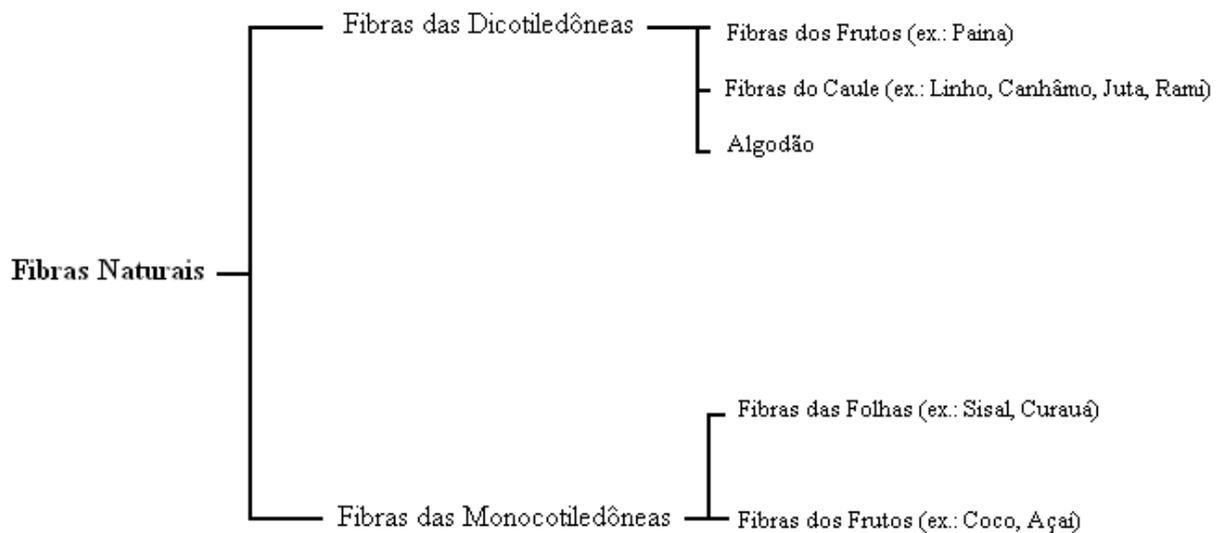


Figura 3.5: Classificação das fibras naturais. Adaptado de LEÃO (2012).

As fibras vegetais são constituídas por células individuais compostas por microfibrilas dispostas em camadas com espessuras e ângulos de orientação diferentes. Essas microfibrilas são ricas em celulose, polímero vegetal de cadeias longas, envolvidas em uma “matriz” de hemicelulose e lignina, componentes amorfos da fibra.

As células das fibras têm de 10 à 25 μm de diâmetro, contendo quatro camadas de microfibrilas. A camada mais externa, a camada primária, as microfibrilas possuem estrutura reticulada. Internamente, encontram-se as camadas secundárias. A camada secundária S_1 possui também estrutura reticulada. Na camada secundária S_2 , as microfibrilas estão alinhadas segundo um ângulo θ , em relação ao eixo longitudinal da célula, em espiral. Este ângulo pode variar nas diferentes camadas. A camada secundária S_3 , mais interna, exibe configuração similar. No interior da célula há uma cavidade central denominada lúmen, com dimensão de 5 a 10 μm (BASTOS, 2010). A estrutura da célula individual é mostrada na Figura 3.6.

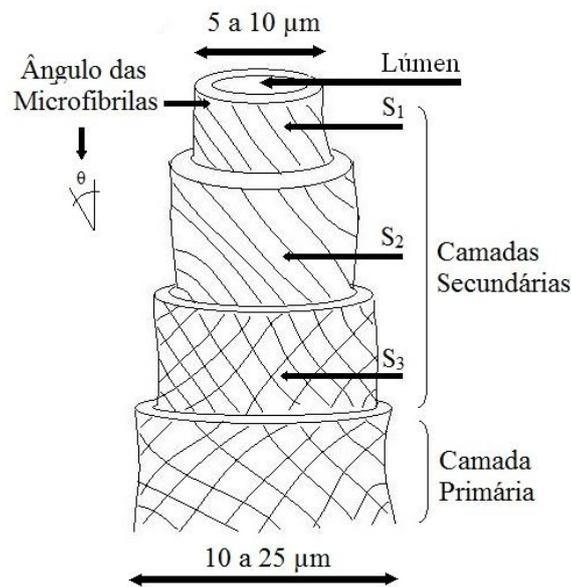


Figura 3.6: Célula individual da fibra vegetal. Adaptado de JÚNIOR (2000)

Uma fibra vegetal contém diversas células individuais como a mostrada na Figura 3.6, que encontram-se aglomeradas pela lamela intercelular, composta de hemicelulose, pectina e lignina. É possível encontrar também, na região central da fibra, uma cavidade chamada lacuna que, juntamente com os lúmens, é responsável pela grande incidência de poros permeáveis nas fibras, o que acarreta elevada absorção de água (JÚNIOR, 2000). A estrutura interna da fibra de coco pode ser vista na Figura 3.7 (RAMÍREZ *et al.*, 2010).

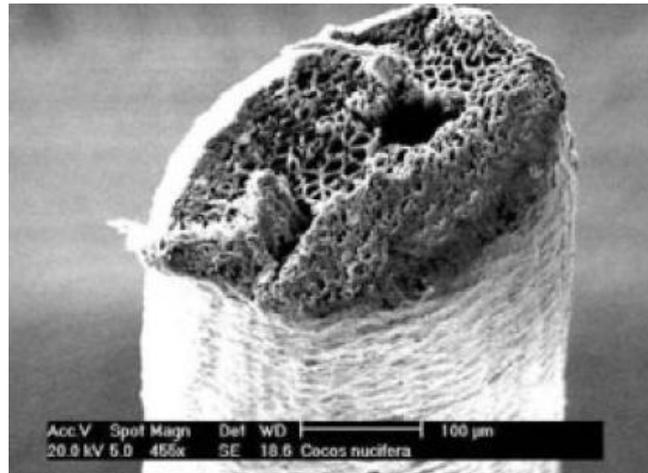


Figura 3.7: Seção transversal de uma fibra de coco vista por microscopia eletrônica de varredura (RAMÍREZ *et al.*, 2010).

LEÃO (2012) apresentou um quadro comparativo das propriedades físicas e mecânicas de algumas das fibras naturais mais aplicadas como fase de reforço em compósitos de matriz polimérica, comparando esses valores com as propriedades da fibra de vidro. O quadro pode ser observado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades de fibras naturais e sintéticas, onde: σ_T – resistência à tração, E – módulo de elasticidade, ϵ – alongação até a ruptura e ρ – massa específica. Adaptado de LEÃO (2012).

Tipo de Fibra	σ_T (MPa)	E (GPa)	ϵ (%)	ρ (g/cm ³)	Referências
Linho	1339	58	3,27	1,53	SUMMERSCALES (2010)
Cânhamo	920	70	1,7	1,52	SUMMERSCALES (2010)
Juta	393-773	26,5	1,5-1,8	1,3	SANTOS (2006)
Rami	400-938	61,4-128	3,6-3,8	-	HOLBERY <i>et al.</i> (2006)
Sisal	580-610	26-32	3-7	1,45	SILVA, 2010
Coco	140-150	4 - 6	15-40	1,3	SILVA, 2010
Fibra de vidro (tipo E)	1800-2700	73	2,5	2,6	SILVA, 2010

Analisando a Tabela 3.1, é válido comparar a massa específica da fibra de vidro (2,6 g/cm³) com as das demais fibras vegetais. A massa específica das fibras vegetais é inferior à da fibra de vidro, o que pode resultar em produtos de baixo peso, o que estimulou seu uso no setor automobilístico. Segundo reportagem do canal de televisão alemão *Deutsche Welle* (DW), marcas de automóveis como Ford, Mercedes e BMW já utilizam fibras naturais para confecção de peças de revestimento interno em seus automóveis. Foi citada a utilização de fibras de madeira, kenaf, linho, sisal, cânhamo e coco para produção dessas peças. Os representantes das marcas de automóveis citaram benefícios como o aspecto biodegradável das fibras e a economia de energia pelo fato

das peças produzidas com as fibras serem mais leves, mas apontou algumas dificuldades relacionadas ao uso das fibras como a necessidade de serem consideradas o efeito da decomposição pelo tempo, a questão da resistência à umidade e o uso de fibras oriundas de cultivos sustentáveis (POLZER *et al.*, 2005)

As fibras naturais são constituídas por vários compostos químicos formados a base de hidrogênio (H), carbono (C) e oxigênio (O), sendo os principais a celulose, a hemicelulose e a lignina (SILVEIRA, 2008). Além disso, as fibras também possuem pequenas porcentagens de pectina, sais inorgânicos, elementos nitrogenados e corantes naturais, no que se denomina frações solúveis (FAGURY, 2005). A Tabela 3.2 apresenta a composição química de algumas fibras naturais.

Tabela 3.2: Composição química de algumas fibras naturais. Adaptado de FARUK *et al.* (2012)

	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
Linho	71	18,6-20,6	2,2	1,5
Cânhamo	68	15	10	0,8
Juta	61-71	14-20	12-13	0,5
Rami	68.6-76.2	13-16	0,6-0,7	0,3
Sisal	65	12	9,9	2
Coco	32-43	0,15-0,25	40-45	-

Um problema inerente ao emprego de fibras naturais em compósitos é a heterogeneidade à qual estão sujeitas sua composição química, sua estrutura e suas propriedades. As condições climáticas, a idade e o processo de degradação influenciam nestes fatores. Ainda, a presença de umidade pode modificar os resultados encontrados de algumas propriedades. O desempenho das fibras naturais como fase de reforço em compósitos depende de fatores como composição química, dimensões da célula, ângulo microfibrilar, defeitos, estrutura, propriedades físicas e mecânicas (FARUK *et al.*, 2012). Em função disso, a maior parte das propriedades características das fibras é apresentada dentro de intervalos relativamente extensos e variáveis, o que desestimula o uso dessas fibras em diversas aplicações, já que os materiais tradicionais mais utilizados não apresentam tamanha variabilidade em suas propriedades. Um exemplo disso é mostrado na Tabela 3.3, que mostra a composição química da fibra de coco segundo diferentes fontes.

Tabela 3.3: Composição química da fibra de coco segundo diferentes fontes. Adaptado de LEÃO (2012).

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referências
43,4	0,25	45,4	FERRAZ (2011)
43,4-53	14,1	38,3-40,7	SANTOS (2007)
32-43	0,15-0,25	40-45	FARUK <i>et al.</i> (2012)
44,2	12,1	32,8	ABDUL KHALIL <i>et al.</i> (2006)
35-60	15-28	20-48	AGOPYAN <i>et al.</i> (2005)

Portanto, as características das fibras naturais que as tornam vantajosas para o uso como fase de reforço em compósitos são: a baixa massa específica, maciez e abrasividade diminuída, biodegradabilidade, reciclabilidade e baixo custo. As características que as tornam desvantajosas são: a limitação das temperaturas de processamento, que devem ser inferiores à 200°C, baixa estabilidade dimensional, a variabilidade de seus atributos mecânicos e de composição química, elevada sensibilidade a efeitos ambientais e mudanças de temperatura de umidade.

3.4. Fibras de coco

O Brasil é um grande consumidor de coco, porém apenas uma parte dele é aproveitada. O resultado é o descarte de milhares de toneladas mensais, a maioria abandonada na natureza, representando um grande desperdício de recursos naturais, além da poluição ambiental (WEI *et al.*, 2009). A utilização das fibras apresenta, então, benefícios ecológicos, sociais e econômicos.

O coqueiro está presente no Brasil notadamente na região nordeste, devido sua maior proximidade com o lençol freático, temperaturas ideais, efeito favorável da brisa marinha e ventos constantes. O coco é um fruto proveniente do coqueiro, tem nome científico *Cocos nucifera* L.; e pertence à família das palmáceas, da classe das monocotiledôneas, sendo constituída por raiz, caule, folha e fruto. O fruto do coqueiro por camadas denominadas pericarpo, epicarpo, mesocarpo, endocarpo, tegumentos e albúmen (FAGURY, 2005). Estas camadas são representadas na Figura 3.8.

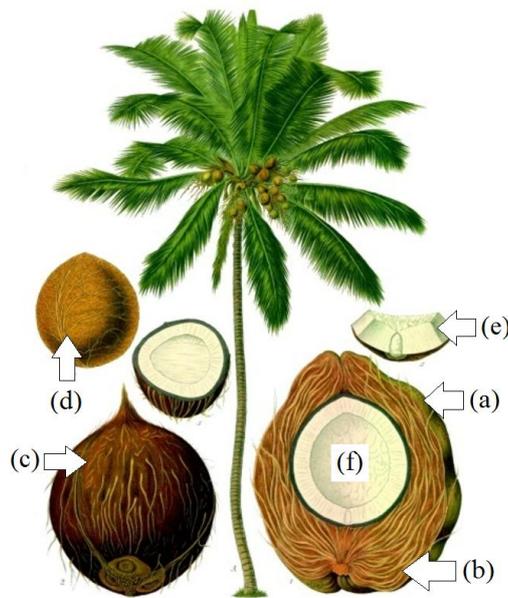


Figura 3.8: Camadas do coco (2010): (a) Epicarpo, (b) Mesocarpo, (c) Pericarpo, (d) Tegumentos, (e) Endocarpo, (f) Albúmen (endosperma). Adaptado de LEÃO (2012).

As partes descritas na Figura 3.8, constituintes do fruto do coco, são: (LEÃO, 2012):

- a) Epicarpo (epiderme lisa): parte mais externa do fruto; casca verde;
- b) Mesocarpo: é a camada localizada entre o epicarpo e o endocarpo;
- c) Pericarpo: é a parte do fruto que envolve a semente;
- d) Tegumentos: é a parte que reveste e protege o vegetal. É a camada fina do coco de cor marrom;
- e) Endocarpo: é a parte comestível, a camada mais interna do pericarpo;
- f) Albúmen (endosperma): é um tecido formado por elementos nutritivos da semente. O albúmen pode ser sólido ou líquido. O sólido é considerado a parte do fruto com maior valor comercial (SILVEIRA, 2008), enquanto o líquido é conhecido como água de coco (FAGURY, 2005).

As fibras de coco são extraídas do mesocarpo. A quantidade de fibra obtida de cada fruto é bastante significativa, pois o mesocarpo chega a constituir até 25% do volume total do fruto. Segundo SANTOS (2007), são necessários de 13 a 15 cocos para obtenção de cerca de um quilo de fibras.

As fibras podem ser extraídas de duas formas diferentes: No primeiro, a fibra clara é removida do coco verde por maceração. As cascas ficam mergulhadas em água

quente durante meses para decompor o tecido e facilitar o desfibrilamento. Após esse tempo, elas são batidas para ocorrer o desfibrilamento, obtendo como produto final fibras claras. No segundo processo, o desfibrilamento mecânico é feito através de um moinho de martelos, onde são usadas as cascas dos frutos, secas ou quase secas, e devido à coloração castanha são conhecidas como fibras escuras (FAGURY, 2005).

Existem três tipos principais de fibras de coco: a mais longa e fina é conhecida como fibra branca, e é utilizada na fabricação de cordas e esteiras; uma fibra mais grossa, usada na confecção de capachos; e uma fibra mais curta, empregada em enchimento de colchões (FAGURY, 2005).

As fibras de coco são constituídas de lignina, celulose e hemicelulose. As fibras ainda contêm pequenas porcentagens de extrativos, proteínas, amido, materiais inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros. Esses materiais podem ser extraídos com solventes orgânicos ou mesmo com água, dependendo da suas polaridades e solubilidades (MONTE, 2009; KUMAR *et al.*, 2011; COELHO, 2007). É importante ressaltar aqui o fato das fibras possuírem caráter hidrofílico (LEÃO, 2012; KIM *et al.*, 2008).

A **celulose** é um polímero natural, constituído por unidades de D-glicose (KUMAR *et al.*, 2011; MONTE, 2009). É formada por longas cadeias lineares, com elevado grau de polimerização, e está presente em todas as fibras naturais, na parede celular do tecido vegetal. Sua fórmula molecular empírica é $(C_6H_{11}O_5)_n$ (SUMMERSCALES, 2010). A representação de sua estrutura, formada por unidades repetidas de celobiose unidas por ligações glicosídicas β (1-4) (SILVA, 2009), pode ser vista na Figura 3.9.

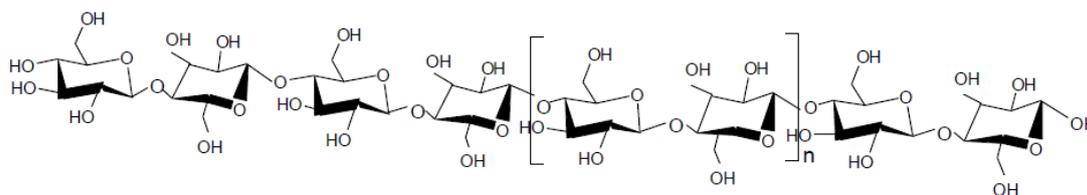


Figura 3.9: Estrutura química linear da celulose (LEÃO, 2012).

A unidade repetitiva, celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (BENINI, 2011). As ligações intramoleculares auxiliam na manutenção da rigidez da cadeia de celulose, enquanto que as intermoleculares conservam as cadeias rígidas e compactas. Devido as ligações de hidrogênio, a celulose adquire uma forte tendência em formar cristais que a torna completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade da celulose altera de acordo com sua origem e processamento.

A **hemicelulose** é um polissacarídeo complexo que ocorre normalmente integrada à celulose, dentro das paredes celulares. É constituída por diversos monossacarídeos polimerizados, como pentoses, hexoses e ácidos urônicos. As fórmulas mínimas para pentoses e hexoses são $C_5H_8O_4$ e $C_6H_{10}O_5$ (BENINI, 2011). Algumas das unidades químicas que constituem a hemicelulose são ilustradas na Figura 3.10.

As cadeias laterais da hemicelulose interagem espontaneamente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade à fibra. A hemicelulose é hidrofílica e, portanto, solúvel em solução alcali e facilmente hidrolisada em ácidos (KUMAR *et al.*, 2011).

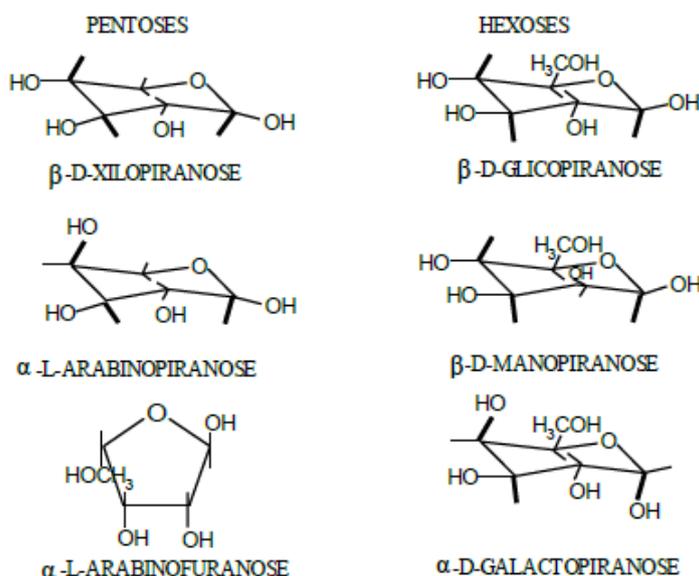


Figura 3.10: Algumas unidades químicas presentes na hemicelulose (LEÃO, 2012).

A **lignina** é um polímero complexo e de estrutura amorfa, contendo elementos aromáticos e alifáticos, que se integram a celulose e hemicelulose durante a constituição

da parede celular dos vegetais. Ela atribue rigidez à estrutura da planta, o que influencia diretamente nas propriedades mecânicas, morfológicas, entre outras (SILVEIRA, 2008).

A lignina cumpre o papel de material adesivo, como agente de enriquecimento e ainda como barreira dificultando a degradação enzimática e/ou microbiana da parede celular (MONTE, 2009). Quimicamente, ela se difere da celulose e da hemicelulose por possuir ligações cruzadas (estrutura macromolecular tridimensional) e conter unidades fenólicas em sua estrutura (LEÃO, 2012).

A lignina e a hemicelulose formam juntas uma “matriz” em volta da celulose, e ajudam a aumentar a rigidez da fibra. A existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina aumenta a eficácia da adesão entre lignina e fibras de celulose.

Segundo BENINI (2011), a lignina é composta por três unidades distintas da família do éter fenil. Unidades monoméricas usualmente encontradas em ligninas estão representadas na Figura 3.11.

Os **extrativos** são compostos químicos de baixa massa molar encontrados na parede dos vegetais. São monômeros, dímeros e polímeros. A maior parte dos extrativos estão presente no cerne (centro do tronco), e alguns são responsáveis pela cor, odor e durabilidade das fibras.

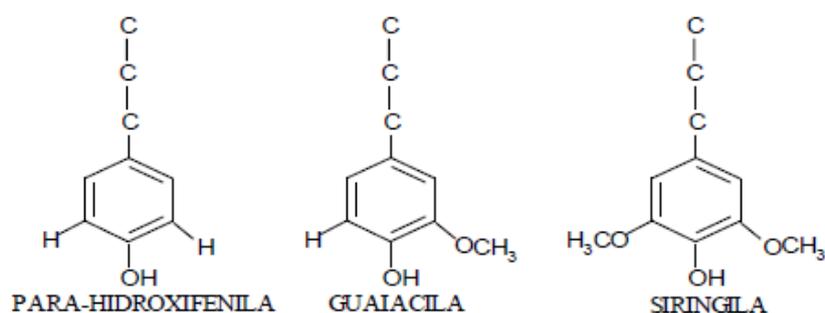


Figura 3.11: Unidades químicas presentes na lignina (LEÃO, 2012).

A aplicação de fibras de coco em diferentes matrizes vem sendo estudada nos últimos anos. A caracterização e utilização de fibras de coco foram avaliadas em matrizes de borracha natural, epóxi, polipropileno e cimento (FARUK *et al.*, 2012).

LEÃO (2012) investigou a influência de diferentes tratamentos superficiais nas fibras de coco nas propriedades finais de compósitos de matriz de polipropileno. Foram

utilizados tratamento com água quente a 80°C, tratamento com solução de NaOH, e tratamento com sequência com água quente a 80°C, solução de extran 20% (v/v), solução de acetona/água (1:1, v/v) e solução de NaOH 10% (m/v). A eficácia da modificação superficial foi avaliada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura. Compósitos com 10 e 20% em massa de fibras foram processados por meio de um misturador termocinético. Concluiu-se por meios dos resultados dos espectros de FTIR que os tratamentos realizados modificaram quimicamente as superfícies das fibras, pois houve redução da intensidade das bandas típicas de lignina e hemicelulose. Foram também observadas mudanças morfológicas nas fibras após os tratamentos.

LEÃO (2012) também avaliou amostras dos compósitos contendo fibras tratadas por varredura diferencial de calorimetria (DSC), e mostrou que a adição de 20% em massa à matriz de polopropileno causaram aumento da cristalinidade do compósito. Este aumento na cristalinidade se manteve independente do tipo de tratamento.

3.5. Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras curtas

Materiais compósitos combinam propriedades de dois ou mais materiais distintos para obtenção de um novo material com propriedades singulares, que não seriam alcançadas caso os materiais constituintes fossem utilizados separadamente. A combinação dos materiais componentes permite que as características positivas de cada um deles sejam melhor aproveitadas no material compósito, ao mesmo tempo que suas deficiências são de algum modo minimizadas. Costuma-se classificar os componentes de materiais compósitos em fase de reforço e fase matriz. Enquanto a fase de reforço tem por objetivo melhorar o desempenho mecânico do compósito, a matriz tem o intuito de aglutinar as fibras ou partículas do material de reforço (LEÃO, 2012).

Os materiais compósitos são classificados com base no material da matriz e no tipo de reforço, que podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos. A Figura 3.12 exhibe alguns tipos de reforço com fibras.

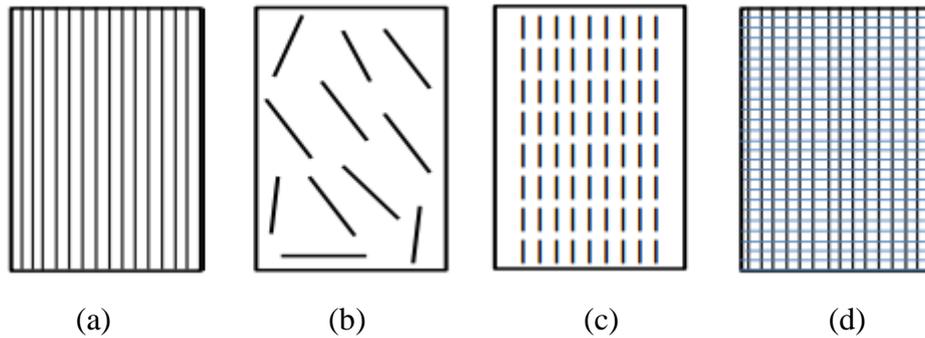


Figura 3.12: Orientação e tipos de fibras em compósitos; (a) Fibras longas alinhadas; (b) Fibras curtas aleatórias; (c) Fibras curtas alinhadas; (d) Fibras longas em duas direções. Adaptado de LEÃO (2012).

Em geral, materiais plásticos possuem baixa densidade, boa resistência química à curto prazo mas exibem pouca estabilidade térmica e moderada susceptibilidade à degradação ambiental (sobretudo a causada pelos raios UV). Suas propriedades mecânicas são baixas, mas sua fabricação é relativamente fácil (HARRIS, 1999). O uso de materiais como fase de reforço em plástico pode modificar algumas dessas características, principalmente as propriedades mecânicas.

Geralmente, compósitos de alto desempenho são feitos de fibras contínuas alinhadas, mas compósitos com fibras curtas podem ser também empregados em aplicações onde a sollicitação mecânica é menor, ou onde a rota de fabricação do produto não permite o uso de fibras longas.

A interface entre a fase de reforço e a fase matriz é de vital importância para o desempenho do compósito. Quanto melhor for a adesão entre os materiais constituintes, maior será a transferência de carga da matriz para a fase de reforço. A tensão cisalhante desenvolvida na interface fibra-matriz nesse caso é maior, tornando o material compósito mais resistente às sollicitações mecânicas.

Em muitos casos, em função das características diferentes entre os materiais que constituem o compósito, é necessário modificar superficialmente o material de reforço para compatibilizá-lo com a fase matriz, isto é, para gerar a adesão interfacial necessária para o bom desempenho do material.

As técnicas de modificação mais empregadas para aumentar a compatibilidade fibra/matriz são a modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço ou utilização de agentes interfaciais de acoplamento. Essas técnicas tornam a fase de reforço compatível com a matriz do compósito e proporcionam uma excelente

transferência de tensão na interface, aumentando a eficácia do reforço e aplicabilidade do produto final (SILVEIRA, 2008).

Entre os tratamentos mais empregados, destacam-se a modificação por silanização, o tratamento alcalino, a acetilação, o uso de compostos maleados, o tratamento por enzimas e a modificação superficial por plasma (FARUK *et al.*, 2012).

SANTIAGO *et al.* (2007) verificaram que em fibras naturais tratadas com água quente houve efetiva remoção da camada superficial das fibras, aumentando assim a área de contato pela exposição das fibrilas (reentrâncias) e marcas globulares, fatores que favoreceriam uma melhor adesão das fibras com a matriz do compósito.

LUZ (2008) avaliou o efeito do tratamento alcalino com hidróxido de sódio, e considerou que houve remoção parcial da hemicelulose e da lignina. A remoção dessas camadas superficiais aumenta a acessibilidade do reagente ao interior das fibras, permitindo a ativação das hidroxilas da celulose, o que pode também aumentar a compatibilização das fibras com a matriz.

3.6. Modificação superficial por tratamento a plasma

Modificações superficiais visando compatibilização entre fases de reforço e matrizes em compósitos têm sido obtidas essencialmente por via química úmida, mediante reações com compostos ácidos ou alcalinos que promovem quebra de cadeias superficiais ou a inclusão de novos grupos funcionais a essas cadeias (CARVALHO, 2002). Esses tratamentos, apesar de simples e mostrarem bons resultados, nem sempre permitem um controle da intensidade e da eficiência das reações que ocorrem sobre as superfícies sólidas. Esse fato estimulou a pesquisa por tratamentos mais aprimorados de manipulação como a implantação de radicais ou modificação superficial por bombardeamento via plasma frio (BASTOS, 2010).

O plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e espécies neutras. É possível incluir então elétrons, cátions, ânions, radicais, átomos e moléculas. Os plasmas podem ser classificados em três categorias (BASTOS, 2010):

- a) Plasma em equilíbrio termodinâmico completo (ETC), estado que só é encontrado nas estrelas ou em intervalos curtos de uma forte explosão;

- b) Plasma em equilíbrio termodinâmico local (ETL), estado onde todas as temperaturas consideradas são iguais, com exceção da temperatura de radiação, em um pequeno volume de plasma. Recebem a denominação de plasmas térmicos;
- c) Plasma sem equilíbrio termodinâmico local (plasma sem ETL), denominados plasmas frios.

O plasma frio é empregado em aplicações onde o calor não é desejado, como no caso do tratamento superficial em fibras naturais, onde a temperatura não pode ultrapassar 200°C. Nele, a temperatura dos elétrons é bastante elevada, enquanto que as demais espécies atômicas e moleculares do plasma e do substrato sólido permanecem a uma temperatura próxima a do ambiente (THIRÉ, 2003). As alterações decorridas do tratamento não alteram as propriedades do volume do material (BASTOS, 2010).

O plasma pode ser utilizado em estudos de laboratório mediante: calor intenso (temperatura superior a 10.000 K), descarga elétrica, reações nucleares controladas, entre outras. BASTOS (2010) destaca que, para obtenção e manutenção do plasma, são necessários:

- a) Um gás de trabalho;
- b) Uma fonte externa de energia ionizante para que átomos e moléculas, em estado gasoso, alcancem o estado de plasma;
- c) Um sistema de vácuo, de forma a reduzir a pressão interna do reator, aumentando o livre caminho médio dos elétrons e favorecendo o processo de fragmentação molecular;
- d) Uma câmara de reação.

Os elétrons livres do plasma podem ser acelerados mediante aplicação de um campo elétrico ou magnético, imposto ou induzido. A energia cinética que adquirem mediante a aplicação deste campo é perdida devido a colisões com moléculas neutras do gás. Este processo é chamado de fragmentação molecular, e faz com que novas espécies químicas sejam geradas durante a formação do plasma, gerando uma nuvem uniforme de espécies no estado ionizado. Essas espécies são aceleradas em função do campo imposto ou induzido ao sistema.

O tratamento superficial por plasma possui parâmetros de processo tais como: potência do plasma, pressão de trabalho, tempo de reação e fluxo de gás. As características do reator, como geometria, temperatura das paredes, temperatura do substrato e posição do substrato também influenciam na modificação superficial do tratamento.

As possíveis modificações causadas por plasmas podem ser agrupadas em três categorias, segundo (LOPES *et al.*, 1999):

- **Deposição química por vapor, auxiliada por plasma**, a partir de plasmas contendo moléculas reativas provenientes de compostos orgânicos puros ou misturados a outros gases. A recombinação dessas moléculas nas superfícies próximas ou em contato com o plasma dá origem a um material sólido depositado.
- **Grafitização**, isto é, formação de enxertos (*grafting*) de grupos funcionais e/ou formação de ligações cruzadas (reticulação) na superfície. Ocorre a partir do uso de gases não polimerizáveis, ou seja, que não resultam na deposição de filmes. Alguns exemplos são o O₂, N₂, NH₃, CO₂, SF₆, Ar e He.
- **Remoção de material**, por ação de dois mecanismos diferentes: em um deles, o *etching*, a remoção de material ocorre através de reações químicas envolvendo espécies reativas geradas no plasma e espécies da superfície do material e que resultam na formação de produtos voláteis; no outro, o *sputtering*, a remoção se dá à partir da colisão de átomos energéticos do plasma com os átomos da superfície do filme, com energia suficiente para remover espécies do sólido. Elementos químicos não reativos contribuem mais efetivamente para o *sputtering* devido à maior transferência de momento e pelo fato de não se incorporarem quimicamente ao material da superfície da amostra.

O tratamento superficial por plasma tem sido estudado como forma de modificar as propriedades superficiais dos materiais. ORAJI (2008) realizou uma comparação entre tratamentos químicos e por plasma de argônio, nitrogênio e oxigênio na modificação de fibras naturais de linho. Sua análise por difração de raios-X mostra que o tratamento por plasma produziu significativa alteração na estrutura da superfície das fibras, mesmo com um menor tempo de tratamento (15 min) comparado aos tratamentos

químicos utilizados (com hidróxido de sódio e com compostos organo-silanos, com duração de 4h).

CARNEIRO *et al.* (2012) avaliaram o efeito dos tratamentos por plasma em fibras de coco em reator de plasma indutivo. Os tratamentos utilizados foram ar atmosférico, argônio, e ar seguido de argônio. A pressão de trabalho foi de 10^{-1} mbar e a potência, 50W, durante 15 minutos. Os resultados foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As imagens de MEV mostraram que houve ataque superficial das fibras com o tratamento a plasma, e a análise dos espectros de FTIR das fibras tratadas com ar atmosférico indicaram que houve redução das áreas dos picos referentes à lignina e hemicelulose, apontando este tratamento como o mais efetivo dentre os analisados.

No presente trabalho, a eficiência do uso do tratamento superficial por plasma está sendo avaliado. O ar atmosférico e o oxigênio foram os gases escolhidos para os tratamentos, à partir de resultados de tratamentos preliminares realizados no mesmo reator indutivo utilizado neste projeto. Estes resultados indicam que o tratamento com ar atmosférico como o mais efetivo na remoção das camadas superficiais das fibras (CARNEIRO *et al.*, 2012).

O tratamento a plasma tem por objetivo aumentar a compatibilidade das fibras de coco com a matriz de amido termoplástico à partir da remoção das camadas superficiais da fibra. Acredita-se que o aumento de adesão entre as fibras e a matriz possa acontecer mediante os seguintes mecanismos:

- Aumento da rugosidade superficial, com aumento de área superficial (COSTA TIENNE, 2006);
- Criação de poros, cavidades ou reentrâncias na superfície da fibra (SANTIAGO *et al.*, 2007).
- Exposição das fibras de celulose, promovendo a interação das hidroxilas da celulose com o amido termoplástico (LUZ, 2008);

A melhora na compatibilização das fibras de coco com o amido termoplástico à partir dos pontos citados acima resultaria em melhores propriedades mecânicas dos compósitos contendo fibras tratadas. Outro fator que também pode contribuir para a melhora nessas propriedades é o fato de que com a exposição da celulose, aumenta-se a

resistência à água do amido, pelo fato das interações entre celulose e amido que podem ocorrer, ocupando sítios que eram anteriormente utilizados por moléculas de água. Com o menor teor de água presente no material, suas propriedades mecânicas são melhoradas. Um outro fator seria, ainda, o aumento da cristalinidade das fibras, uma vez que componentes amorfos superficiais seriam removidos (SANTOS, 2007). A maior cristalinidade das fibras aumentaria suas propriedades mecânicas conseqüentemente, as do compósito.

3.7. Métodos de caracterização da superfície das fibras

Diferentes métodos de caracterização podem ser aplicados na avaliação de superfícies de fibras modificadas. A eficácia e a estrutura resultante dos tratamentos podem ser analisadas qualitativamente e quantitativamente. Alguns desses métodos são apresentados a seguir (LEÃO, 2012):

- **Variação de massa** (diferença entre o material modificado e o não modificado): Ocorre devido a possibilidade de agrupamento de grupos com uma maior massa molar na estrutura ou perda de componentes, como extrativos e lignina;
- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**: método pelo qual o aspecto morfológico das fibras é avaliado após a modificação superficial (LUZ, 2008);
- **Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**: a estrutura química das fibras modificadas pode ser avaliada a partir dos espectros gerados nesta análise, e podem mostrar ligações específicas diferentes da fibra original;
- **Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**: Permite a avaliação das propriedades térmicas dos componentes das fibras após o tratamento superficial. Alterações na cristalinidade podem ser observadas.

A **microscopia eletrônica de varredura** é utilizada para estudar a microestrutura e morfologia de materiais sólidos. Podem-se avaliar, para materiais compósitos, aspectos como comprimento, distribuição, adesão entre fibras e matriz e morfologia antes e após a modificação superficial (LUZ, 2008).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier permite que se colham espectros de infravermelho com maior rapidez (PICCOLI *et al.*, 2006). Esta técnica é empregada para determinar de forma qualitativa e quantitativa características de ligações em moléculas orgânicas ou inorgânicas em amostras sólidas, líquidas ou gasosas (KING, 2002).

Neste trabalho, a região espectral selecionada foi de 4000 à 400 cm^{-1} . Esta região, conhecida como infravermelho médio, tem sido amplamente aplicada na caracterização de polímeros, pois é nesta região que as bandas de absorção são características de movimentos localizados em pequenos grupos de átomos (LEÃO, 2012).

As vantagens associadas a esta técnica são sua rapidez e fácil execução, seu custo relativamente barato para a análise de sólidos cristalinos, microcristalinos, amorfos ou filmes e sua alta resolução ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$) (KING, 2002; MONTEIRO, 2007). Diversas varreduras (*scans*) são combinadas de forma a diminuir o ruído.

Desvantagem relacionada à técnica são a difícil aplicabilidade à amostras líquidas e à misturas complexas (MONTEIRO, 2007).

Muitos trabalhos vêm aplicando esta técnica para caracterização de materiais lignocelulósicos, juntamente com outras técnicas de caracterização. PASTORE *et al.* (2008) utilizaram a técnica para medir o efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais (garapeira, itaúba, marupá e tauari). Seu trabalho exhibe uma tabela de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) indicando diferentes movimentações de ligações químicas relacionadas com diferentes espécies químicas presentes nos materiais lignocelulósicos e com os respectivos números de onda. A Tabela 3.4 mostra uma adaptação desse quadro. Os valores são válidos para análise de espectros de FTIR.

Tabela 3.4: Posições das bandas e atribuições dos espectros de DRIFT das madeiras estudadas por PASTORE *et al.* (2008).

Garapeira (cm ⁻¹)	Itaúba (cm ⁻¹)	Marupá (cm ⁻¹)	Tauari (cm ⁻¹)	Atribuição*	Espécie química
3466	3478	3429	3479	ν (O—H)	água,; celulose
3307**	3307**	3304**	3307**	ν (O—H)	fenóis
2939	2938	2931	2938	ν (CH ₂)	
2904	2909	2895	2909	ν (CH ₂)	
1739	1737	1738	1739	ν (C=O) não conjugada	hemicelulose
1656	1651	1650	1655	ν (C=O) não conjugada; δ (HOH)	lignina, água
1602	1604	1601	1602	ν (C=C) [anel aromático]	lignina
1508	1512	1508	1512	ν (C=C) [anel aromático]	lignina
1464	1466	1460	1463	δ (CH)	lignina, carboidr.
1429	1432	1425	1433	δ (CH)	lignina, carboidr.
1376	1379	1372	1379	δ (CH)	celulose, hemicel.
1336	1337	1328	1333	δ (CH), ν (C ₁ —O)	celulose, lignina
1317	-	1316	1318	δ (CH)	celulose
1273	1276	1270	1280	ν_{as} (C—O)	ligninas
1238	1240	1242	1239	ν (C—O)	hemicel., lignina
1171	1175	1163	1175	ν_{as} (C—O—C)	celulose, hemicel.
902	902	900	902	γ (CH)	celulose

* ν : estiramento simétrico; ν_{as} : estiramento assimétrico; δ : deformação angular no plano e γ : deformação angular fora do plano. **: ombro.

A **calorimetria exploratória diferencial** faz parte do grupo de um grupo de técnicas por análise térmica, onde as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidos em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um controle programado de temperatura (ARAÚJO, 2006). Com uma amostra relativamente pequena, é possível realizar uma análise que oferece uma variedade de resultados num único gráfico, sem haver a necessidade de preparo da amostra. O custo dos equipamentos, porém, varia de moderado à relativamente alto, e a sensibilidade dos resultados é menor que aquelas encontradas nas técnicas espectroscópicas (LEÃO, 2012).

Esta técnica baseia-se na variação de energia fornecida à amostra e a um material de referência, termicamente estável, em função da temperatura, durante o tempo do ensaio. O fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra e o material de referência na mesma temperatura é registrado, e variações nessa temperatura estão relacionados a fenômenos como decomposição, combustão, mudanças de estado, sublimação, etc. A técnica de DSC é amplamente utilizada para polímeros semi-

crystalinos, e é capaz de medir propriedades térmicas desses materiais como ponto de fusão e temperatura de transição vítrea, além do grau de cristalinidade do polímero.

3.8. Preparação dos materiais compósitos

Para o processamento de materiais compósitos de matriz polimérica contendo fibras naturais, diferentes técnicas de processamento podem ser utilizadas. A moldagem por compressão, a injeção, a extrusão com rosca simples ou dupla, e a mistura em misturador termocinético são algumas dessas técnicas.

O presente trabalho fará uso do misturador termocinético de alta intensidade, seguido por prensagem do material homogeneizado. Este método pode resultar em compósitos homogêneos, com boa distribuição das fibras na matriz, no caso da preparação de compósitos de fibras curtas aleatórias (LEÃO, 2012).

A fonte de aquecimento, necessária para a fusão do amido para obtenção do amido termoplástico é gerada pelo atrito do material com as palhetas do misturador em alta rotação (LUZ, 2008). Estes fenômenos que ocorrem no interior do misturador durante a rotação das palhetas são marcados pela elevação da corrente necessária para manter a alta rotação das palhetas. Com a plastificação e fusão do amido, o material passa de grânulos separados para uma massa viscosa homogênea, que dificulta a movimentação das palhetas, requerendo então mais energia elétrica para manter essa movimentação, sendo essa medida um indicador do momento em que ocorreu a fusão.

A finalidade da etapa de mistura no processamento dos compósitos é distribuir as fibras naturais de maneira homogênea, garantindo a completa dispersão das fibras naturais dentro da matriz (CIULIK, 2010). Ainda, a rotação das palhetas do misturador termocinético deve, no caso deste trabalho, garantir a fusão do amido.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Metodologia experimental

A seguir, é apresentada a metodologia utilizada no projeto de pesquisa (Figura 4.1). Ele exhibe as etapas realizadas durante o projeto e aponta análises que serão completas após a defesa deste trabalho para melhor compreensão das modificações ocorridas.

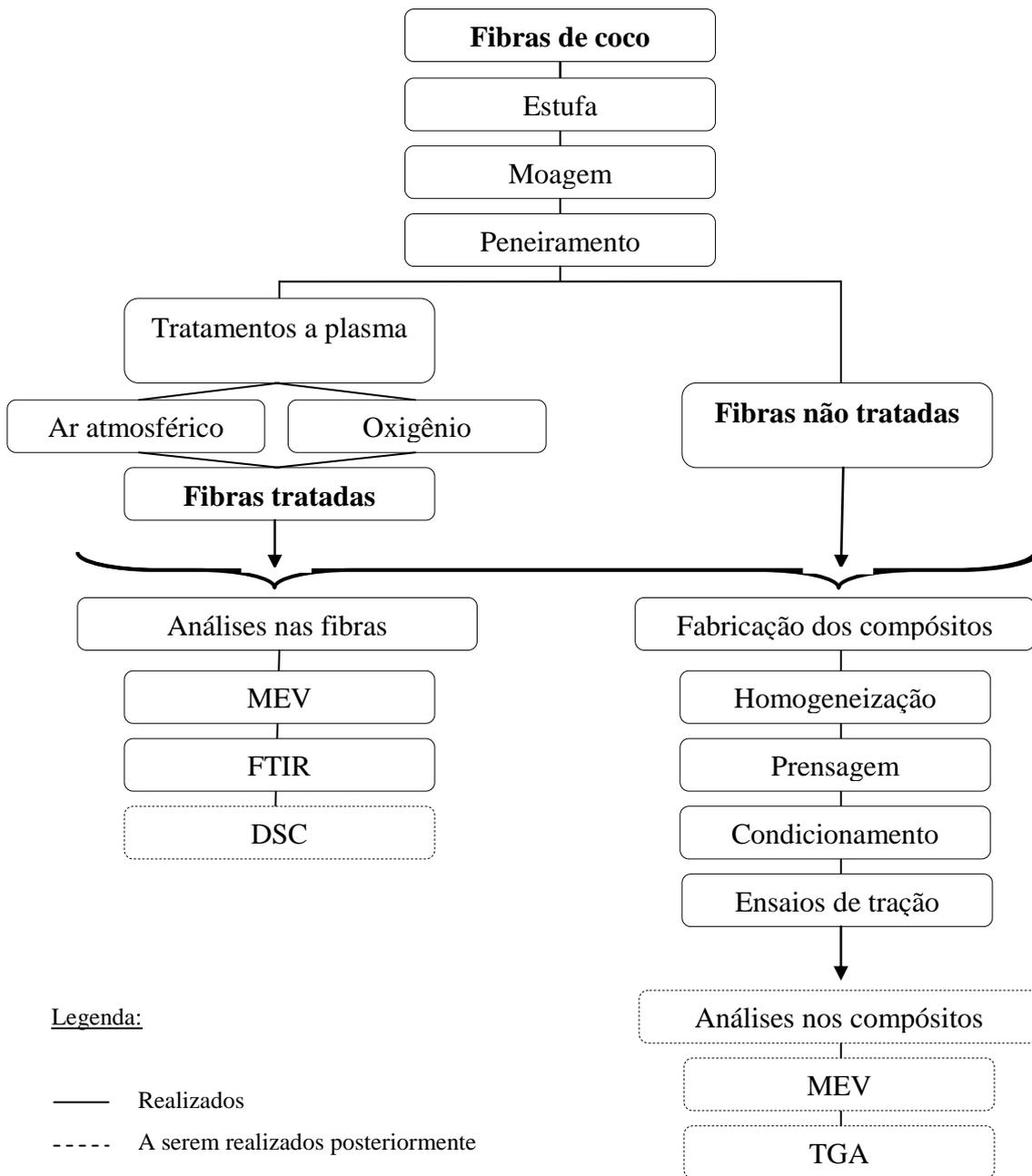


Figura 4.1: Metodologia de trabalho do projeto

4.2. Preparação das fibras

As fibras de coco foram gentilmente cedidas pelo Professor Hamilton Magalhães Viana, do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário Fundação Santo André.

Após o recebimento das fibras, as mesmas foram levadas à estufa a 50°C por 12h para remoção de umidade, visando melhorar o resultado da etapa de moagem. A estufa utilizada foi a Estufa Microprocessada de Secagem da marca Q-317M, da marca Quimis, pertencente ao laboratório de Superfícies e Filmes Finos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ.

As fibras foram moídas em um moinho de facas tipo Willye modelo SL.31 da marca SOLAB, pertencente ao Laboratório de Apoio Tecnológico do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, localizado também na UFRJ.

Após a etapa de moagem, as fibras foram colocadas em uma série de peneiras com abertura de 250, 125 e 75 μm , e colocadas em agitação por 20 minutos por duas vezes. O agitador pertence ao Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ. As fibras retidas na peneira de 125 μm foram as escolhidas para realização dos tratamentos a plasma por se apresentarem em maior quantidade ao final das etapas de preparação. Seu aspecto pode ser visualizado na Figura 4.2.



Figura 4.2: Aspecto das fibras de coco após etapas de preparação.

4.3. Montagem do reator de plasma indutivo

Foi desenvolvido no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos um reator a plasma capaz de tratar amostras com alguma simetria axial, como é o caso das fibras naturais. A maior parte dos equipamentos de tratamento a plasma disponíveis são voltados para o tratamento de amostras planas, geralmente placas, onde o tratamento ocorre apenas na superfície exposta ao plasma. Nestes reatores, um campo elétrico é gerado entre duas placas planas paralelas. Por isso, tais reatores são conhecidos como reatores de placas paralelas, ou reatores capacitivos.

No reator desenvolvido, o plasma é gerado no interior de um cilindro de vidro sob vácuo por ação de um campo magnético induzido à partir da passagem de corrente elétrica por uma bobina que envolve o cilindro. Este tipo de reator (denominado indutivo) torna possível a modificação por plasma de toda a superfície de uma amostra com simetria axial de uma só vez. O reator indutivo apresenta-se, então, como mais indicado para o tratamento de fibras. A Figura 4.3 mostra as diferenças entre os dois reatores no tratamento de fibras naturais.

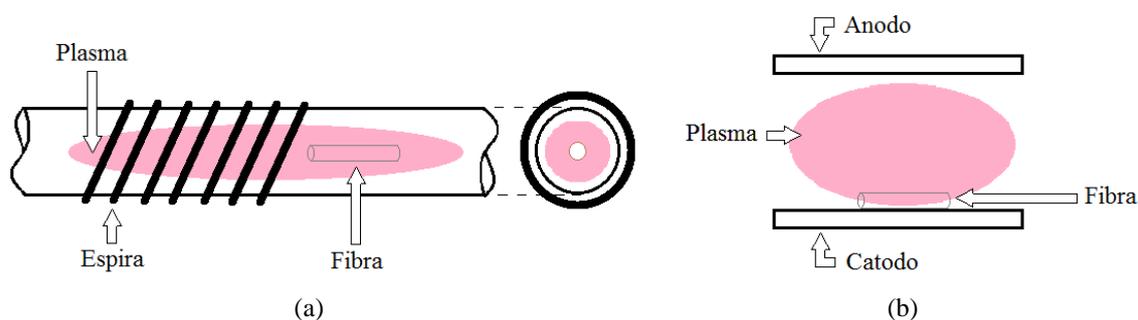


Figura 4.3: Esquemático mostrando diferenças na utilização dos reatores indutivo (a) e capacitivo (b) no tratamento de fibras naturais.

No caso das fibras curtas utilizadas no projeto, foi criado um porta-amostras (Figura 4.4) também de vidro, colocado dentro do cilindro de vidro mais externo. Este porta-amostras está conectado a um eixo que por sua vez está conectado a um motor, fazendo com que o porta-amostras gire dentro do cilindro externo de vidro. Com isso, as fibras colocadas dentro do porta-amostras são continuamente movimentadas e expostas ao plasma.

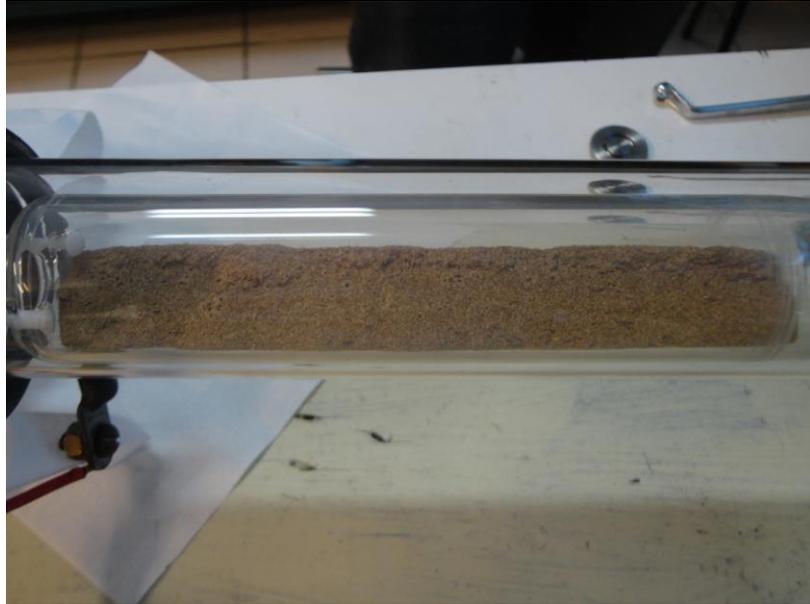


Figura 4.4: Porta-amstras utilizado dentro do reator indutivo contendo fibras de coco.

O reator de plasma indutivo está conectado a uma bomba de vácuo mecânica capaz de gerar vácuo até a ordem de 10^{-3} mbar. Estão acoplados ao sistema um medidor de vácuo e um eixo interno onde se acopla o porta-amstras. Um motor é utilizado externamente para movimentação do porta-amstras. A fonte de radiofrequência da marca Advanced Energy é utilizada para geração do plasma, e está conectada a um casador de impedâncias que, por sua vez, está conectada aos terminais da espira em torno do cilindro de vidro. Um esquema do sistema pode ser observado na Figura 4.5.

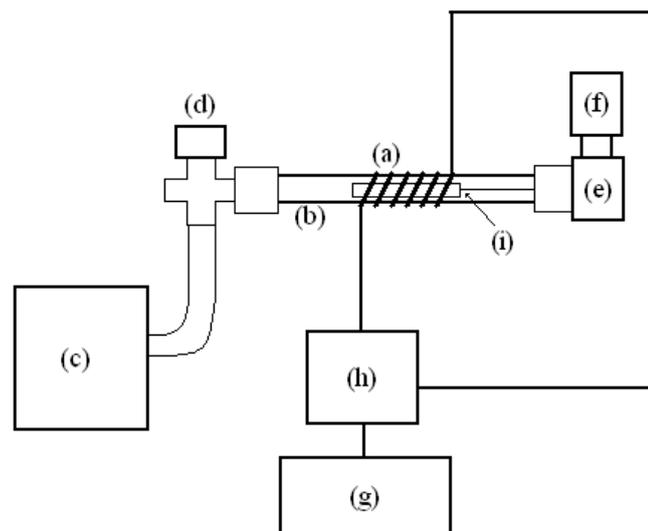
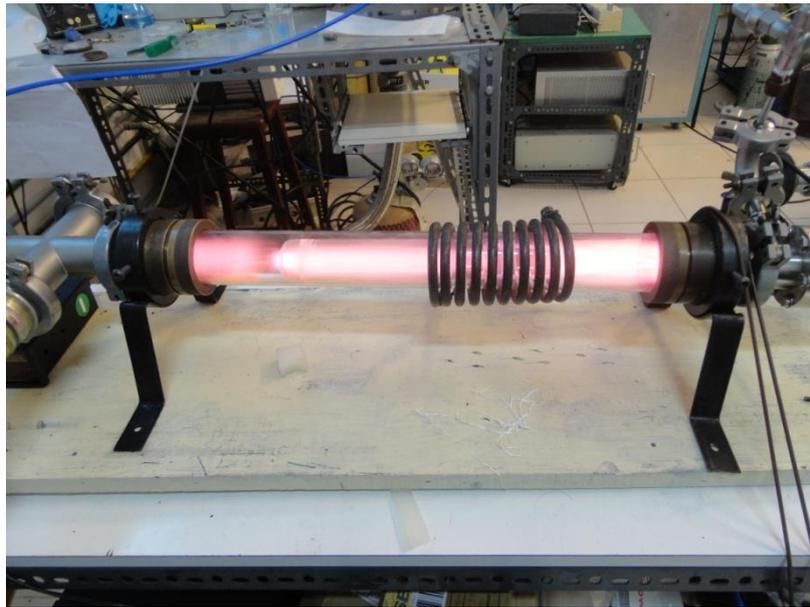


Figura 4.5: Esquema do sistema do reator de plasma indutivo. (a) espira; (b) cilindro de vidro; (c) bomba de vácuo; (d) medidor de pressão; (e) eixo interno; (f) motor (externo ao sistema); (g) fonte de radiofrequência; (h) casador de impedâncias; (i) porta-amstras (interno ao cilindro de vidro).

Na Figura 4.6, são mostradas imagens do reator indutivo em funcionamento:



(a)



(b)

Figura 4.6: Reator de plasma indutivo em funcionamento: (a) tratamento com plasma de ar atmosférico; (b) tratamento com plasma de oxigênio, com porta-amostras em detalhe.

4.4. Tratamentos a plasma

Para o tratamento das fibras, foram escolhidos os tratamentos com ar atmosférico e com oxigênio, escolhidos em função dos resultados observados em testes

preliminares e em outros projetos realizados no mesmo reator (CARNEIRO *et al.*, 2012).

As pressões de trabalho dos dois tratamentos foram de $1,0 \times 10^{-1}$ mbar para o tratamento com ar atmosférico e $5,0 \times 10^{-2}$ mbar para o tratamento com oxigênio. Ambas as pressões foram escolhidas por serem aquelas onde se verifica a maior intensidade do plasma para cada um dos casos.

O tratamento das fibras seguiu um planejamento fatorial do tipo 2^{3-1} a fim de analisar a influência de três variáveis (tempo de tratamento, potência do plasma e fração mássica de fibras) no desempenho dos corpos de prova no ensaio de tração. Os níveis mínimos escolhidos foram, respectivamente, 40 minutos, 50 W e 10 % m/m de fibras, enquanto que os níveis máximos foram, respectivamente, 60 minutos, 80 W e 20 % m/m. As faixas de valores para tempo e potência foram escolhidas a partir de tratamentos realizados no mesmo reator que indicaram a necessidade de um tempo mínimo de tratamento de 30 minutos e potência mínima em torno de 50 W para que a modificação superficial apresentasse algum efeito (VIANA *et al.*, 2012). A faixa de valores para porcentagem de fibra foi escolhida para permitir comparações com resultados de outros trabalhos realizados no Laboratório. Os resultados dos ensaios de tração foram analisados estatisticamente para a hipótese nula utilizando o teste *one-way ANOVA* com 95% de intervalo de confiança ($\alpha=0,05$) por meio do software *Minitab 16.1 Statistical Software*, da Minitab Inc, e permitiram a análise da influência dos fatores de processamento nas propriedades mecânicas dos compósitos (VIANA *et al.*, 2012).

Assim, tanto para a modificação com plasma de oxigênio como para o com ar atmosférico, quatro tratamentos distintos foram realizados nas fibras, combinando-se as variáveis citadas. A Tabela 4.1 mostra esses tratamentos.

4.5. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460-LV do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE) foi utilizado para avaliar possíveis modificações na superfície das fibras de coco decorridas do tratamento por plasma.

As fibras de coco foram fixadas em porta amostras por fita de carbono e depois foram metalizadas com ouro para permitir a visualização por microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram geradas por elétrons secundários acelerados em 15 e 20 kV.

Tabela 4.1: Esquema dos tratamentos realizados nas fibras de coco

(* w_f : fração mássica de fibras no compósito)

N°	Tratamento	Tempo (min)	Potência (W)	w_f^* (%)
1	Oxigênio	40	50	20
2	Oxigênio	60	50	10
3	Oxigênio	40	80	10
4	Oxigênio	60	80	20
5	Ar atmosférico	40	50	20
6	Ar atmosférico	60	50	10
7	Ar atmosférico	40	80	10
8	Ar atmosférico	60	80	20

4.6. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

O espectrofotômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific pertencente ao Laboratório de Superfícies e Filmes Finos foi utilizado para geração de espectros de FTIR das fibras de coco, para análise de possíveis modificações químicas superficiais. As amostras foram analisadas na região do infravermelho médio, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com 64 *scans* por espectro. Diferentes pontos de fibras pertencentes a uma mesma condição de tratamento foram analisados de forma a obter uma informação menos pontual sobre as modificações superficiais.

O tratamento de dados foi feito segundo procedimento apontado por PANDEY *et al.* (2003), no qual as áreas dos picos relacionados à lignina (ver Tabela 3.4, p.27) são racionalizados com a área dos picos de referencia para avaliar possíveis mudanças na composição dos componentes da fibra relativamente entre si. A área dos picos foi tomada com o auxílio do *software* OMNIC Spectra, e o posterior tratamento de dados foi feito com auxílio de planilhas do Microsoft Office Excel.

4.7. Preparação dos compósitos

O amido utilizado foi o amido de milho regular AMIDEX® 3001, da marca Corn Products do Brasil (São Paulo, SP). Como plastificante, foi utilizado glicerol. Os compósitos de amido termoplástico com fibras de coco foram processados em um misturador termocinético da marca M.H. Equipamentos Ltda., pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário Fundação Santo André. Após a obtenção da massa homogênea, a mesma era levada até uma prensa hidráulica (pertencente ao mesmo laboratório, da mesma marca), sendo colocada entre duas placas metálicas e um espaçador, para normalização da espessura. A Figura 4.7 mostra uma imagem da câmara interna do misturador (em a) e da prensa hidráulica (em b) utilizados na preparação dos compósitos. A Figura 4.8 mostra um disco prensado preparado à partir de massa homogeneizada de polipropileno com fibras de madeira, que é semelhante aos discos de amido termoplásticos com fibras de coco preparados neste projeto.



(a)



(b)

Figura 4.7: (a) Câmara interna do misturador termocinético utilizado para homogeneização dos compósitos; (b) Prensa hidráulica.

A massa total possível de ser carregada no misturador utilizado para homogeneização dos compósitos era de 40g. A proporção entre amido e plastificante

(glicerol) utilizada foi de 70:30. O amido, o glicerol e as fibras foram adicionados juntos no misturador, e após a operação da máquina, resultavam numa massa homogênea que, ao ser prensada, dava origem aos discos de onde seriam retirados os corpos de prova após o tempo de condicionamento (tempo no qual os discos permaneceram num ambiente com umidade controlada a fim de que todos possuísem a mesma quantidade de água absorvida).

A Tabela 4.2 mostra a composição de cada um dos discos preparados. Além dos oito discos feitos para cada um dos diferentes tratamentos realizados nas fibras (Tabela 2.1), foram feitos discos com fibras não tratadas, com 10 e 20% de fração mássica de fibras (presentes na Tabela 4.2 sob os códigos NT 10% e NT 20%, respectivamente), e um disco apenas com amido e glicerol, sem fibras. Assim, será possível analisar a influência da modificação superficial por plasma à partir dos resultados do ensaio de tração e das análises feitas nos compósitos.

Tabela 4.2: Compósitos processados no misturador termocinético – composição.

Tipo	w_f (%)	Fibras (g)	Amido (g)	Glicerol (g)	Total (g)
Sem fibras	0	0,0	28	12	40
NT 10%	10	4,0	25,2	10,8	40
NT 20 %	20	8,0	22,4	9,6	40
1*	20	8,0	22,4	9,6	40
2	10	4,0	25,2	10,8	40
3	10	4,0	25,2	10,8	40
4	20	8,0	22,4	9,6	40
5	20	8,0	22,4	9,6	40
6	10	4,0	25,2	10,8	40
7	10	4,0	25,2	10,8	40
8	20	8,0	22,4	9,6	40

**obs.: Os compósitos relacionados à condição de tratamento 1 (plasma de ar atmosférico, 40 minutos, 50 W, compósito com 20% m/m de fibras) não foram fabricados por falha na quantidade de fibras tratadas levadas até a unidade de processamento.*



Figura 4.8: Disco de polipropileno com fibras de madeira, preparado após prensagem do material homogeneizado no misturador termocinético.

Após a preparação dos discos, os mesmos passaram por uma etapa de condicionamento, permanecendo em umidade controlada (50% de umidade relativa), dentro do laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário Fundação Santo André, durante cerca de 30 dias.

4.8. Ensaios mecânicos

Após o período de condicionamento, corpos de prova foram cortados dos discos processados com o misturador termocinético com a ajuda de uma cunha no formato do corpo de prova. Optou-se pela utilização de corpos de prova segundo a norma ASTM D 1708 – 6a (Figura 4.9), no formato de “gravata”, para que um maior número de amostras fosse obtido a partir de um mesmo disco. O número de corpos de prova preparados a partir de cada disco variou de 6 a 8 amostras. A Figura 4.10 mostra corpos de prova cortados a partir de um dos discos processados.

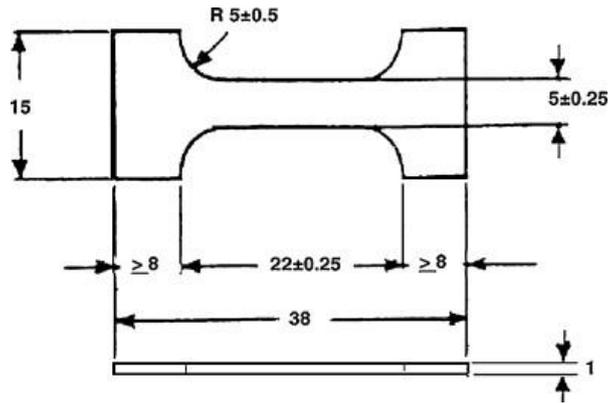


Figura 4.9: Dimensões do corpo-de-prova segundo norma ASTM D 1708 – 6a. Dimensões em milímetros. (KOUKIOTIS *et al.*, 2012)



Figura 4.10: Corpos de prova obtidos à partir de disco de material compósito.

Os ensaios de tração foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário Fundação Santo André. Foram colhidos, para cada corpo de prova, dados sobre:

- O módulo de Young, em MPa;
- A tensão máxima, em MPa;
- A energia no ponto de máximo esforço à tração, em J;
- A carga no ponto de máximo esforço, em N;
- A deformação à tração no ponto de máximo esforço, em mm/mm;
- A carga no ponto de ruptura, em N;
- A deformação à tração no ponto de ruptura, em mm/mm;
- A energia no ponto de ruptura, em J;

- A tensão de ruptura, em MPa;
- A extensão no ponto de ruptura, em mm;
- A energia elástica (com offset 0,002 mm/mm), em J;
- A máxima extensão à tração, em mm;
- A energia no ponto de máxima extensão à tração, em J.

A taxa de deformação aplicada aos corpos de prova foi de 10 mm/min. O teste foi conduzido até a ruptura das amostras. Os dados utilizados nesse trabalho foram a tensão máxima e o módulo de Young.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Aspectos sobre o tratamento das fibras

As fibras tratadas mostraram-se, visualmente, mais claras do que as fibras não tratadas. A Figura 5.1 exibe essa diferença de coloração. Não houve significativa diferença visual entre as fibras tratadas com ar atmosférico e as tratadas com oxigênio, porém ambas se mostraram mais claras do que as fibras não tratadas.

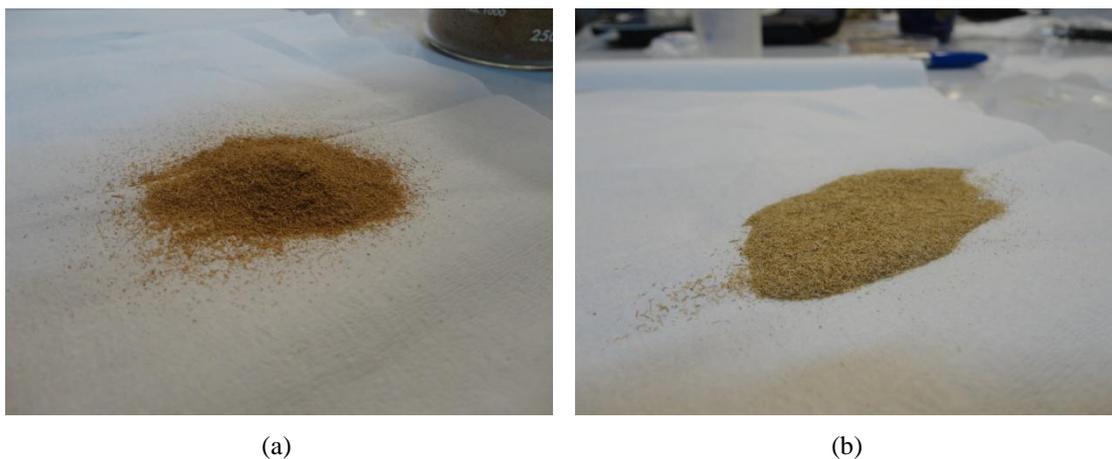


Figura 5.1: (a) Fibras não tratadas; (b) Fibras tratadas com plasma.

Foi observado durante os tratamentos que uma certa quantidade de fibras “escapava” do porta-amostras, em função da geometria deste e do movimento rotatório que realizava. As fibras que permaneceram fora do porta-amostras não tiveram todas as suas faces expostas ao plasma, por ficarem depositadas no cilindro externo. Essas fibras não foram utilizadas para fabricação dos compósitos, onde se empregaram somente as fibras que permaneceram dentro do porta-amostras. Este “escape” de parte do material diminui a fração de fibras efetivamente tratada a cada tratamento.

5.2. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A caracterização das fibras por microscopia eletrônica de varredura permitiu analisar qualitativamente as modificações geradas pelo tratamento superficial por plasma nas fibras de coco. As imagens de MEV para todos os tratamentos realizados encontram-se no ANEXO I.

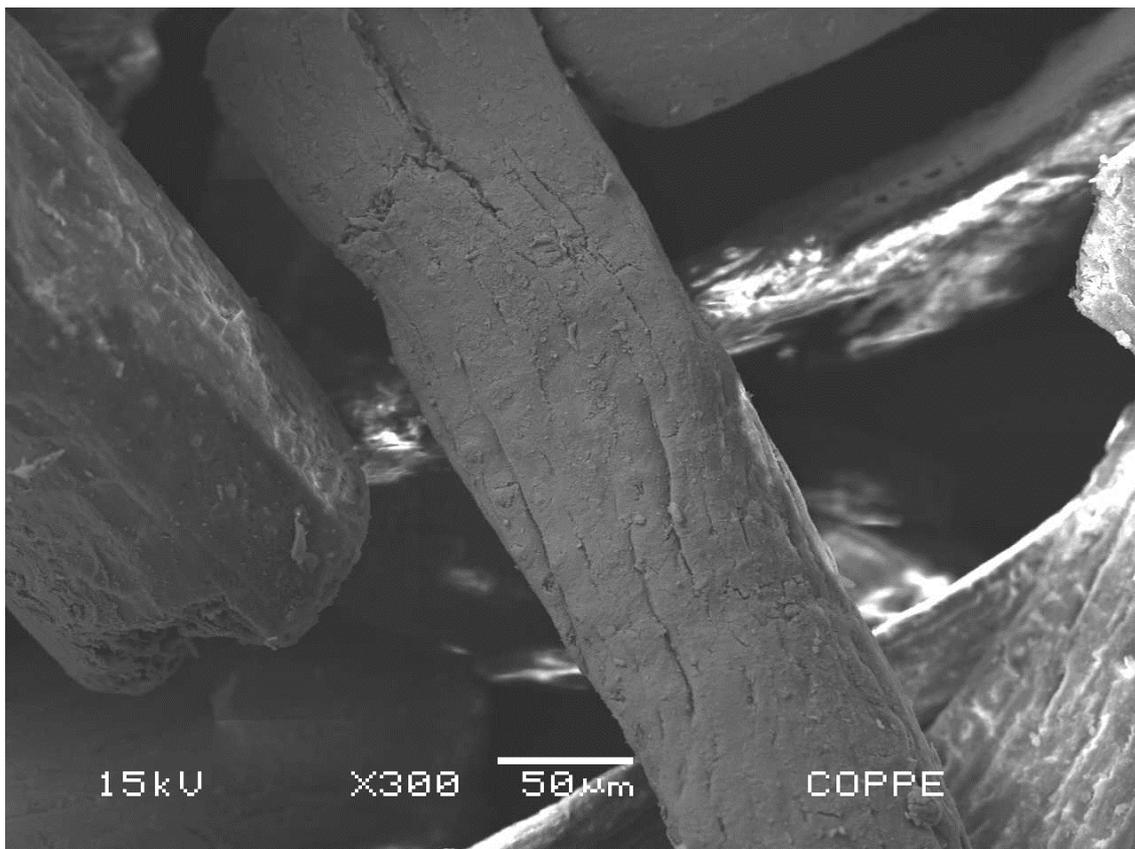
5.2.1. Fibras não tratadas

Para as fibras não tratadas, foi possível observar a característica morfológica natural da camada superficial das fibras, composta por uma espécie de revestimento de material amorfo cobrindo a fração celulósica das fibras (Figura 5.2). Considerava-se até então que a exposição das fibras de celulose se daria em função do tratamento por plasma.

Verificou-se, entretanto, que a etapa de moagem às quais as fibras foram submetidas pode expor o conteúdo interno celulósico das fibras. Foi possível observar nessas imagens de MEV a ocorrência de fibras contendo aparência de “corte” onde, em seu interior, foi possível observar as fibras de celulose (Figura 5.3). Esta exposição da celulose, ainda que não em função dos tratamentos por plasma estudados no presente trabalho, podem também contribuir para aumento de adesão entre fibras e matriz de amido termoplástico.



(a)



(b)

Figura 5.2: Superfícies das fibras de coco não tratadas: (a) Diversas fibras não tratadas; (b) Detalhe da superfície de uma das fibras.

5.2.2. Fibras tratadas

As imagens de MEV para as fibras tratadas revelaram que o tratamento por plasma não modificou a totalidade das fibras de coco. Houve modificação superficial em algumas fibras, com criação de rugosidade, formação de cavidades e/ou exposição da celulose, mas essa modificação não se deu de maneira geral, constituindo-se então um tratamento heterogêneo (Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7).

Não foi possível precisar, à partir da análise quantitativa do MEV, qual dos tratamentos foi mais efetivo na modificação superficial das fibras, visto que ambos os tratamentos foram considerados heterogêneos. Analogamente, não foi possível indicar a influência dos parâmetros de tratamento como tempo e potência à partir das imagens observadas.

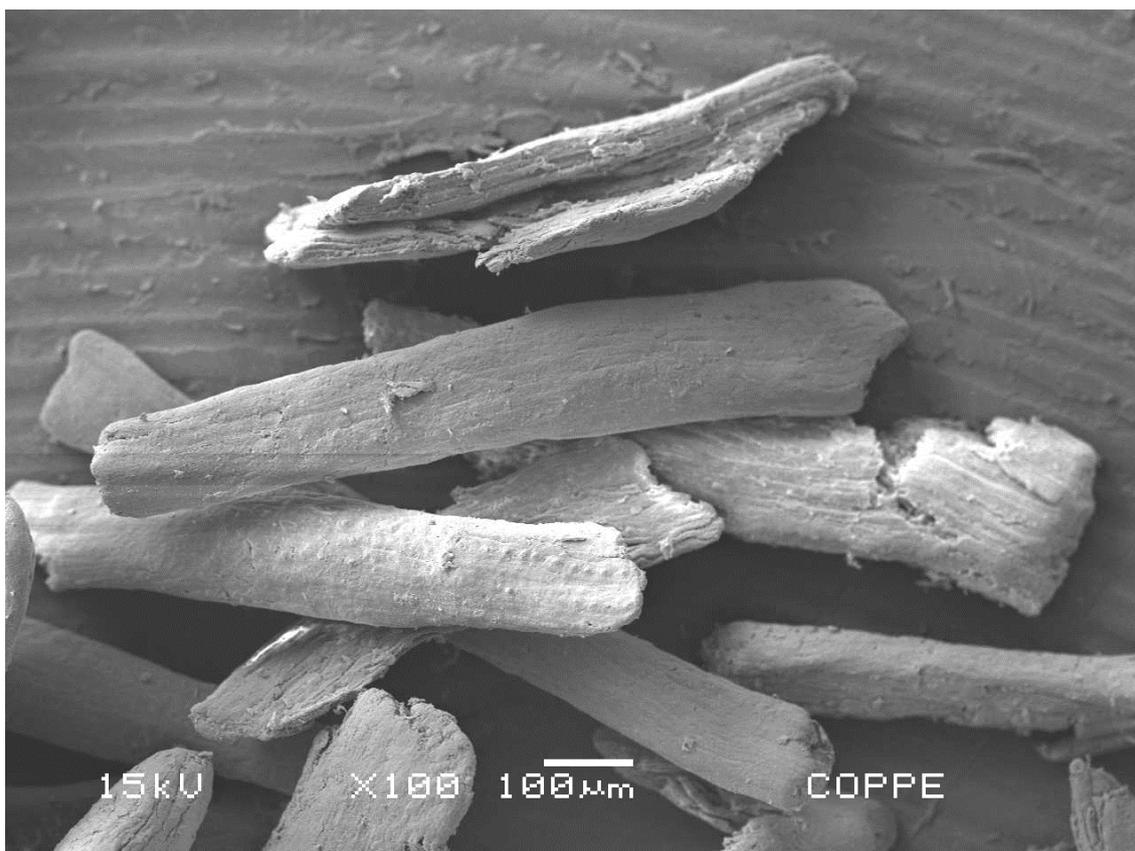


Figura 5.3: Imagem mostrando fibra (em cima) com corte proveniente da etapa de moagem, onde pode ser observada a estrutura da celulose.

Entretanto, pôde-se afirmar que, para todos os tratamentos realizados, houve modificação superficial das fibras por ação do tratamento de plasma, ainda que de forma pontual.

Na tentativa de compreender os motivos da heterogeneidade do tratamento superficial das fibras de coco por plasma, duas hipóteses foram levantadas, ambas relacionadas à quantidade de fibras dentro do porta-amostras. Sobre este aspecto, é importante ressaltar que, para cada tratamento por plasma, o porta-amostra era carregado com cerca de 7,5 g de fibras de coco. Isto foi feito para que após o término do tratamento, descontando-se a quantidade de fibras que “escapa” do porta-amostra e torna-se inadequada, reste dentro do mesmo 4 g de fibras tratadas, o equivalente à 10% m/m do disco de material compósito.

Desta forma, a quantidade de fibras necessária para fabricação de um disco de compósito contendo 10% m/m de fibras era tratada em apenas uma batelada, enquanto que discos contendo 20% m/m necessitavam de duas bateladas, pois eram preciso 8 g de fibras tratadas.

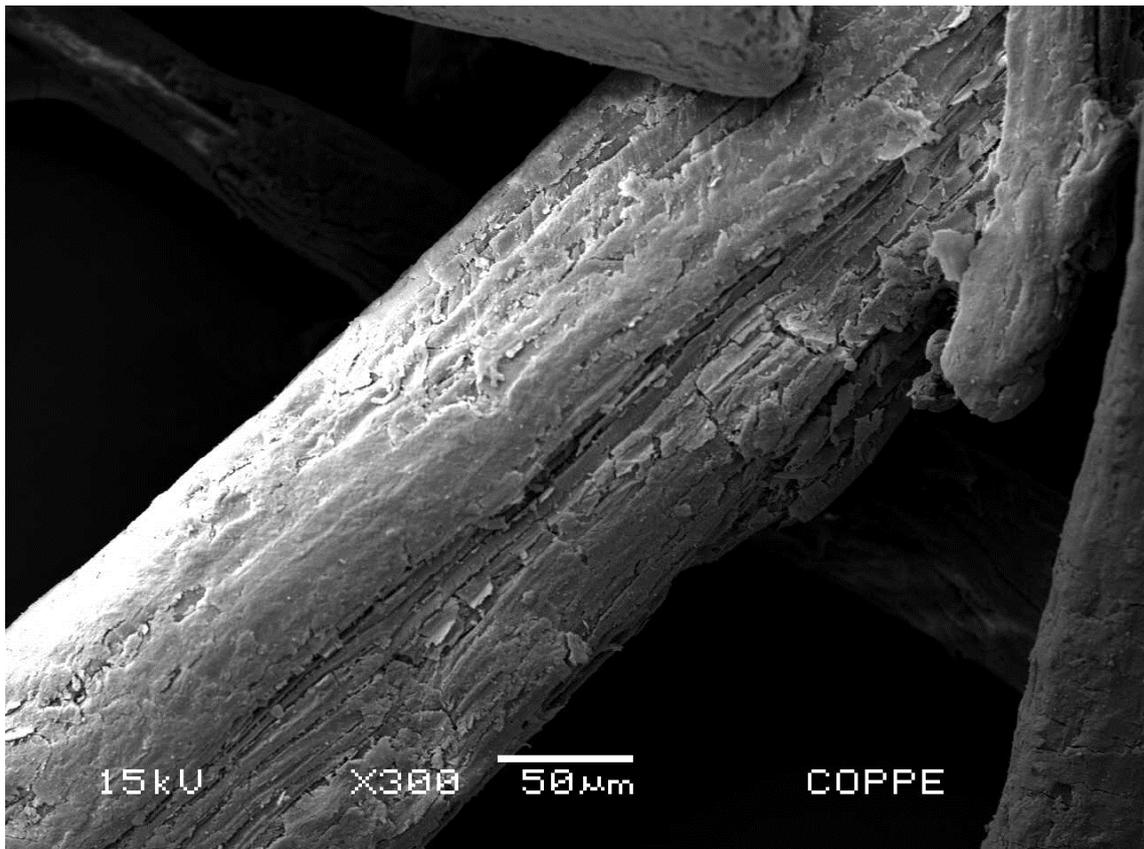


Figura 5.4: Detalhe de fibra tratada com ar, por 40 minutos e 50 W de potência.

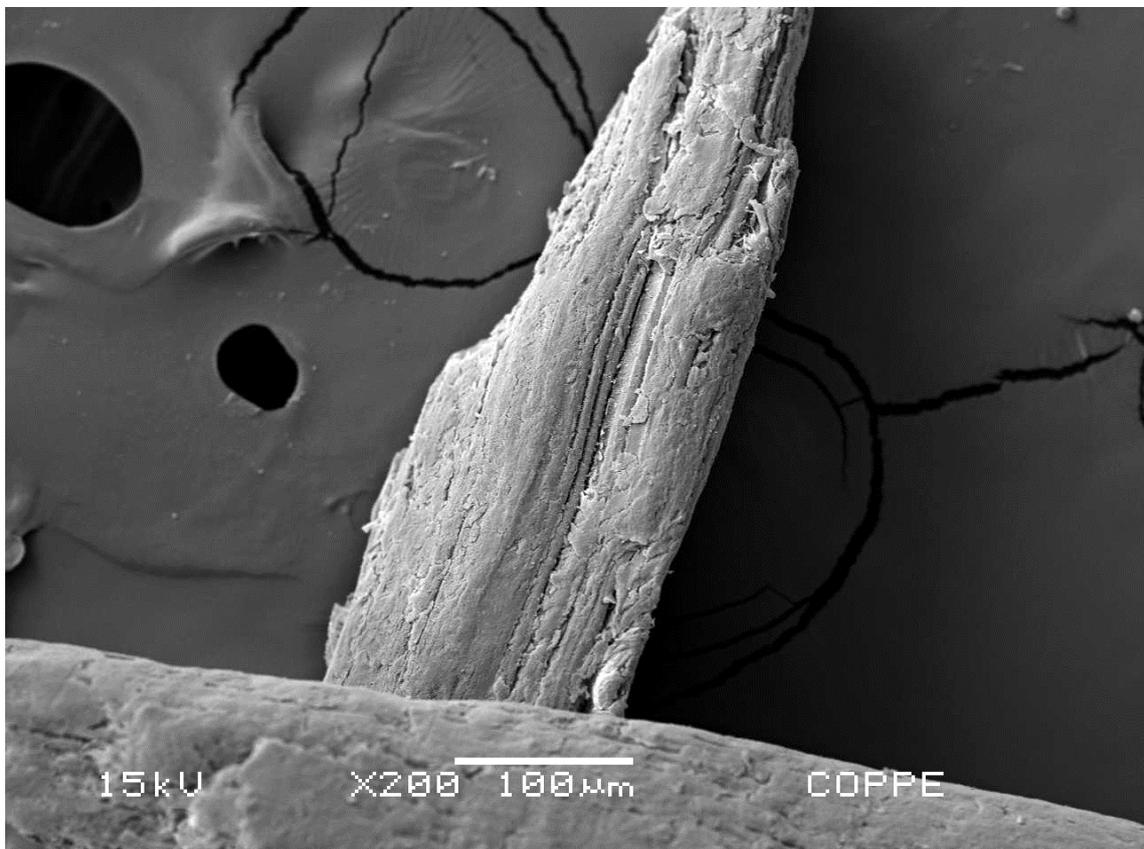


Figura 5.5: Detalhe de fibra tratada com ar, durante 40 minutos e 80 W de potência.

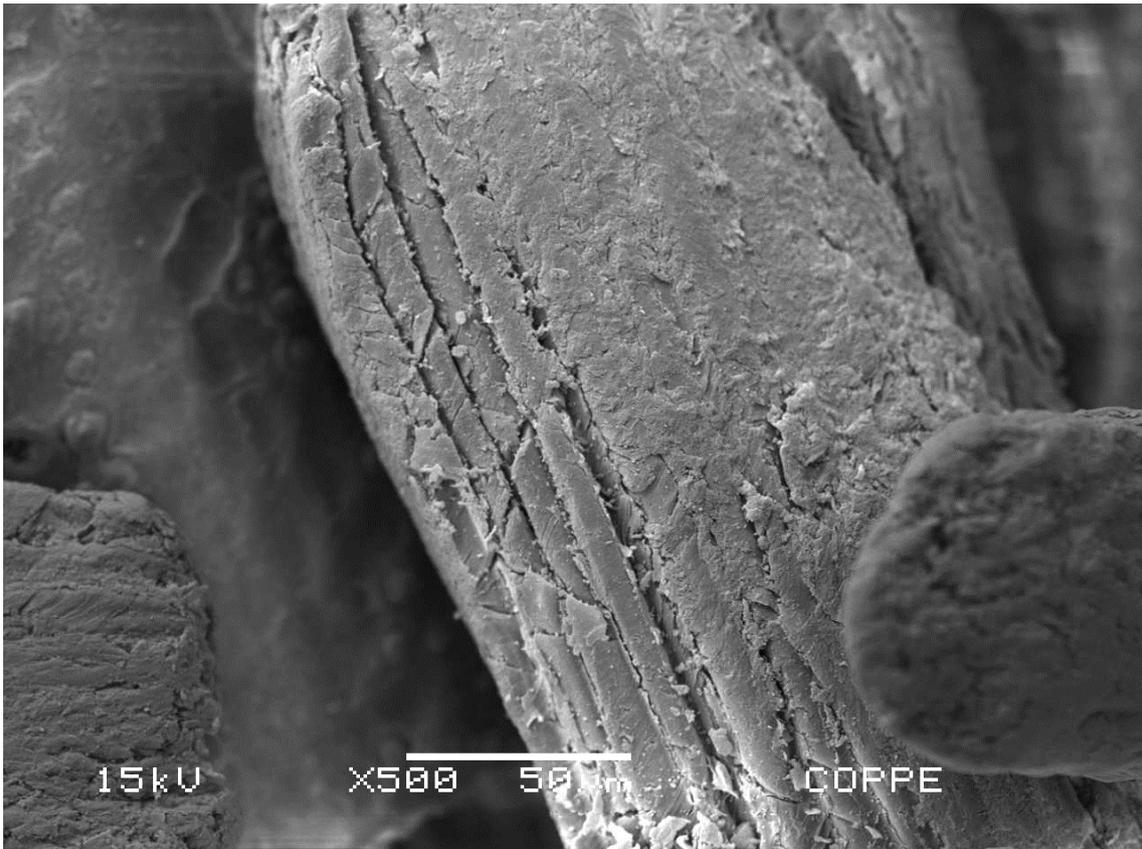


Figura 5.6: Detalhe de fibra tratada com oxigênio, 60 minutos, 50 W de potência.



Figura 5.7: Detalhe de fibra tratada com oxigênio, 60 minutos, 80 W de potência

O fato de ser utilizada considerável quantidade de fibras dentro do porta-amostras interno ao reator indutivo sugeriu, então, as seguintes hipóteses:

- **Baixo tempo de exposição individual:** Considerando o volume de fibras dentro do porta-amostras, haveria pouco tempo de exposição da totalidade da área superficial de uma fibra individual em meio à todas as outras, o que resultou em pouca modificação superficial na maior parte das fibras;
- **Redução do livre caminho médio:** O volume ocupado pela quantidade de fibras dentro do porta-amostras pode ter diminuído o livre caminho médio dos elétrons dentro do reator (especialmente dentro do porta-amostras), reduzindo assim a energia cinética adquirida por estes, consequentemente reduzindo a intensidade da fragmentação molecular no interior do reator. O resultado seria uma menor ionização do gás e, consequentemente, uma menor capacidade do plasma em modificar as superfícies das fibras.

Essas hipóteses sugeriram então que tratamentos por plasma fossem realizados utilizando-se uma quantidade bastante reduzida de fibras. Optou-se pela realização dos seguintes tratamentos:

Tabela 5.1: Tratamentos adicionais realizados para investigação da influência da quantidade de fibras na eficiência da modificação superficial por tratamento de plasma.

Tratamento	Tempo (min)	Potência (W)	Quantidade de fibras (g)
Ar atmosférico*	60	50	**
Oxigênio*	60	50	**
Ar atmosférico	60	80	0,061
Oxigênio	60	80	0,047

* Fibras de coco mais finas e alongadas, porém de mesma origem, foram utilizadas.

** Quantidade de fibras tratada não registrada.

As imagens obtidas por MEV das fibras tratadas adicionalmente, em pouca quantidade dentro do porta-amostras, comprovaram o fato de que a quantidade de fibras influencia na eficiência da modificação superficial por tratamento de plasma (Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11). Pôde-se observar que o tratamento atingiu as fibras de forma mais geral e mais homogênea, principalmente nas amostras tratadas por 60 minutos e 80 W

de potência. Nessas condições, ambos os tratamentos exibiram resultados semelhantes. Na condição de 40 minutos e 50 W, porém, o tratamento com oxigênio parece ter sido mais efetivo.

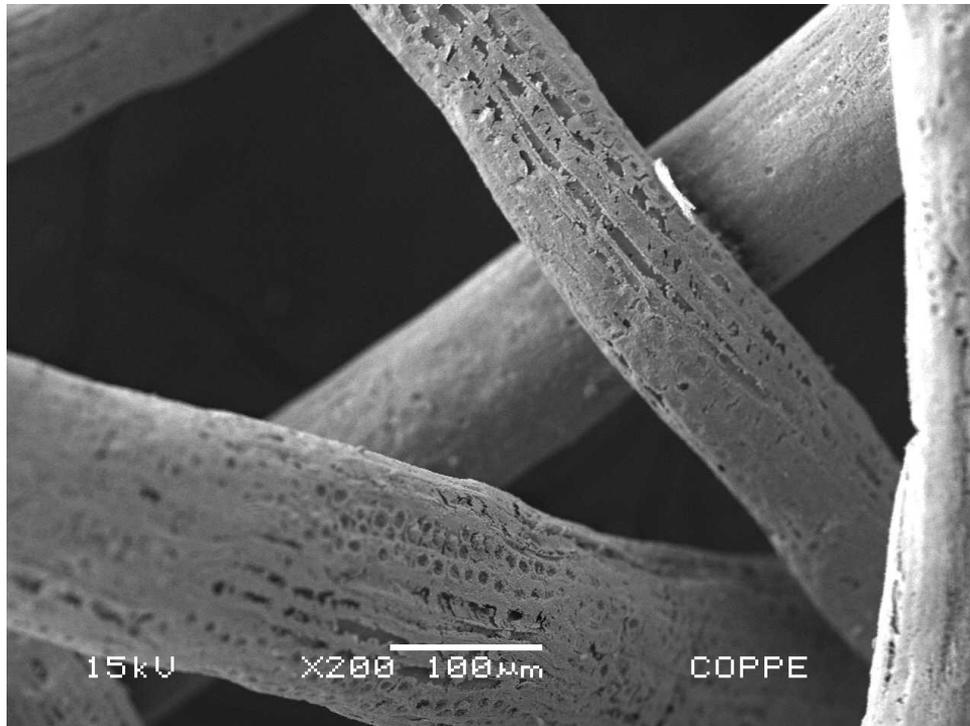


Figura 5.8: Fibras tratadas com oxigênio, 60 minutos, 50 W, em pouca quantidade.



Figura 5.9: Fibras tratadas com ar atmosférico, 60 minutos, 50 W, em pouca quantidade.

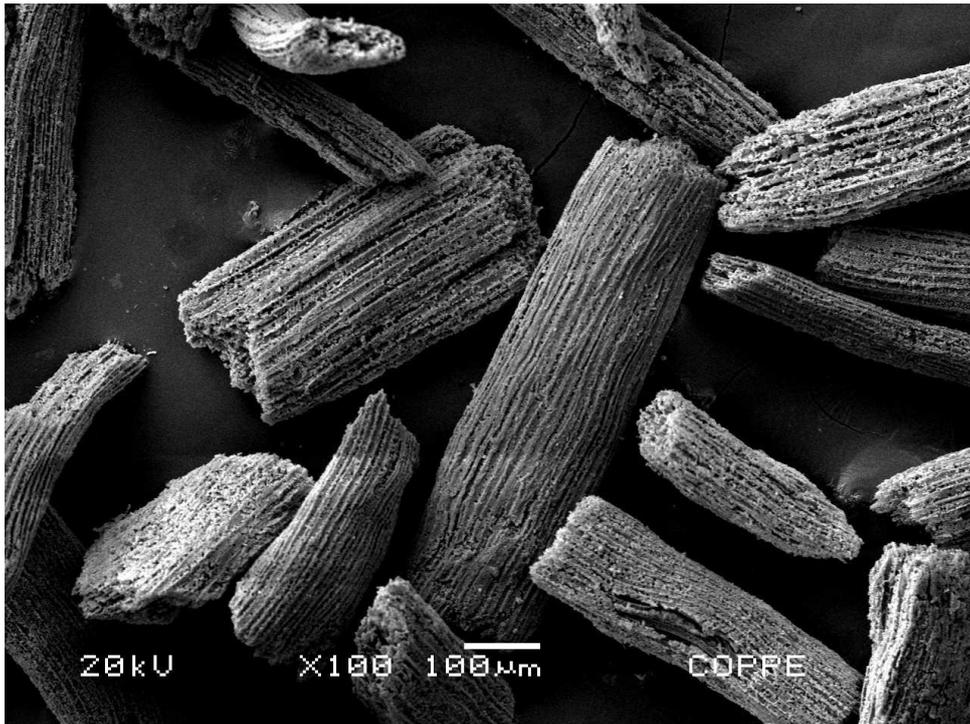


Figura 5.10: Fibras tratadas com oxigênio, 60 minutos, 80 W, em pouca quantidade.

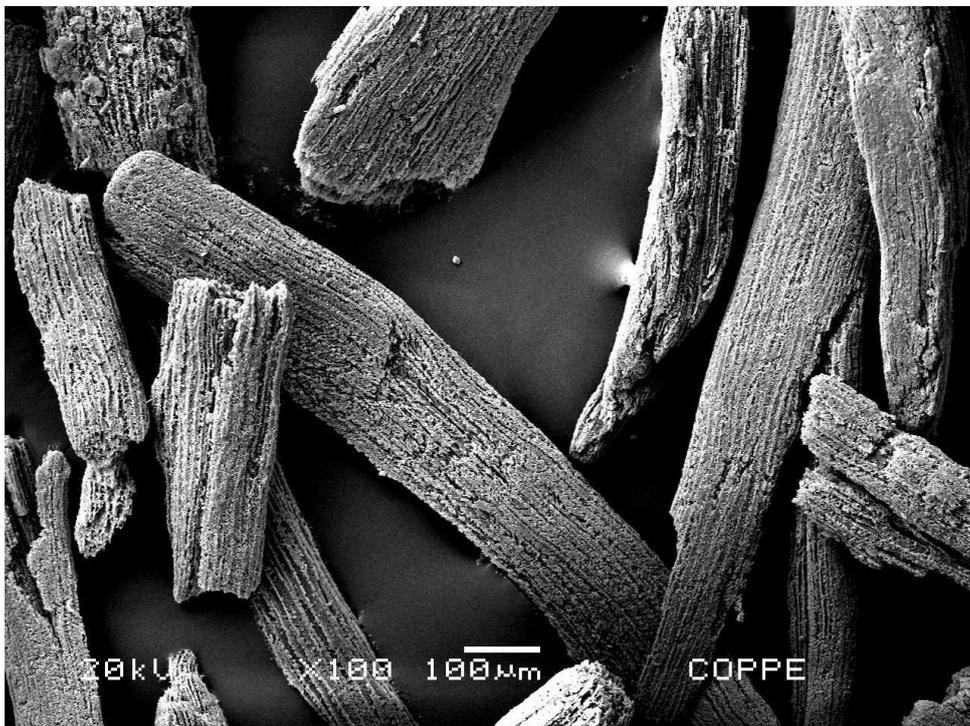


Figura 5.11: Fibras tratadas com ar atmosférico, 60 minutos, 80 W, em pouca quantidade

5.3. Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As fibras tratadas adicionalmente, em pouca quantidade, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A heterogeneidade do tratamento encontrada nas fibras destinadas à incorporação nos compósitos justifica o fato da não realização desta caracterização para essas fibras. Mesmo em amostras tratadas em pouca quantidade, na condição de 60 minutos e 50 W, não foram observadas diferenças significativas. Logo, considerou-se que a análise não registraria modificações significativas para o caso do tratamento das fibras em bateladas de 4,0 e 8,0 g (quantidades relativamente maiores), haja vista a menor magnitude de modificações superficiais ocorridas para este caso.

Espectros foram colhidos para amostras contidas na Tabela 5.1 e também para fibras não tratadas, e podem ser visualizados nas Figuras 5.12 e 5.13. Nestas imagens, “NT” representa fibras não tratadas, “air” representa tratamento com ar atmosférico, e “oxg” representa tratamento com oxigênio.

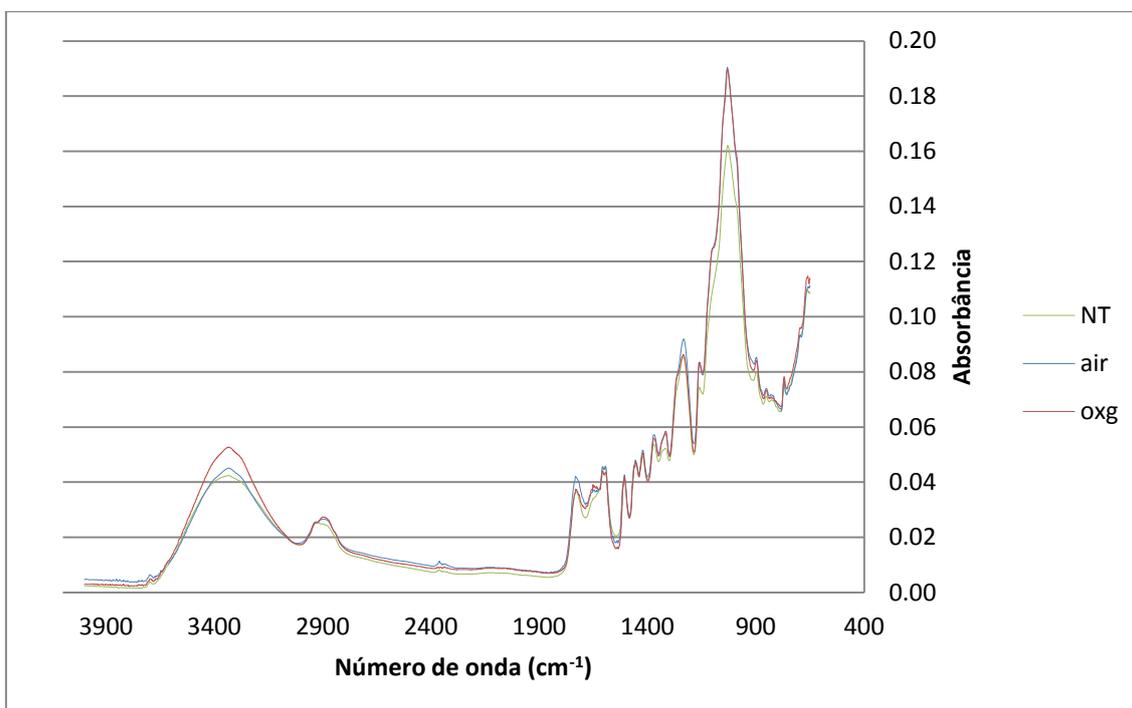


Figura 5.12: Espectro de FTIR para a condição 60 minutos, 50 W de potência, pouca quantidade

Os dados da Tabela 3.4 indicam as posições de banda para diferentes componentes das fibras lignocelulósicas. Considerando os dois picos referentes à celulose, nas proximidades de 900 e 1317 cm^{-1} , referentes à deformação angular fora do

plano e à deformação angular no plano da ligação CH, podem-se verificar se ocorreram alterações em função dos tratamentos. As figuras 5.14 e 5.15 destacam essas regiões.

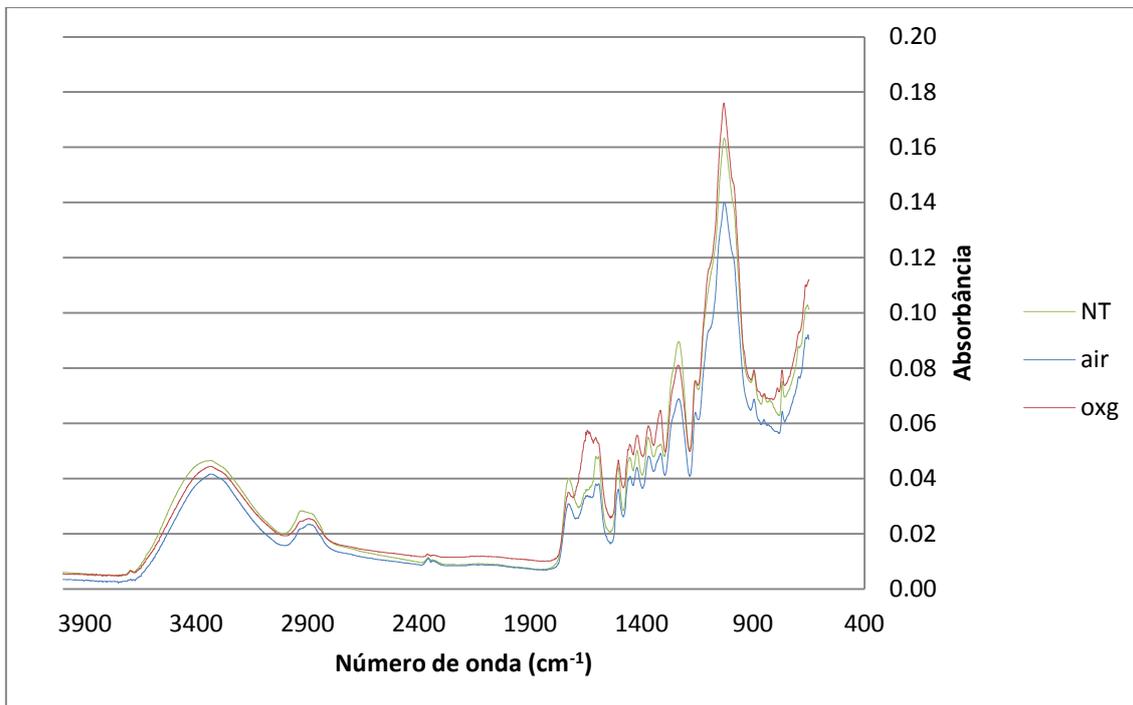


Figura 5.13: Espectro referente à condição 60 minutos, 80 W de potência, pouca quantidade

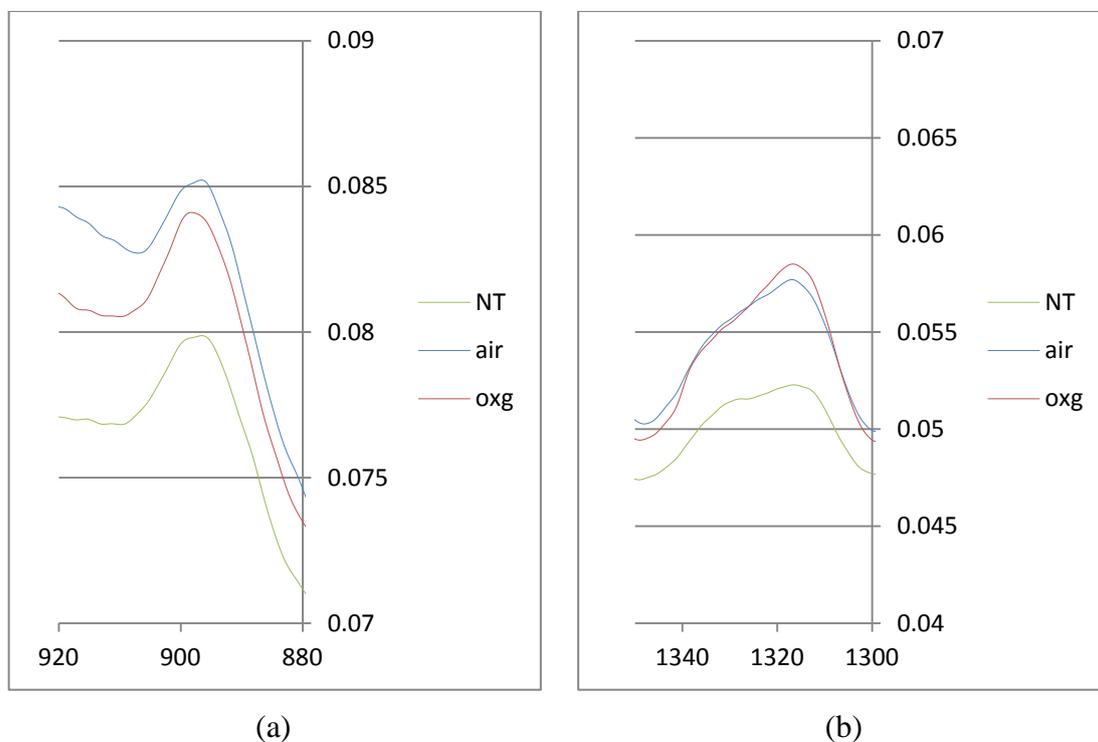


Figura 5.14: Regiões do espectro de FTIR em torno dos picos de celulose, para condição 60 minutos, 50 W de potência, pouca quantidade: (a) região em torno do pico de 900 cm^{-1} ; (b) região em torno do pico de 1317 cm^{-1} .

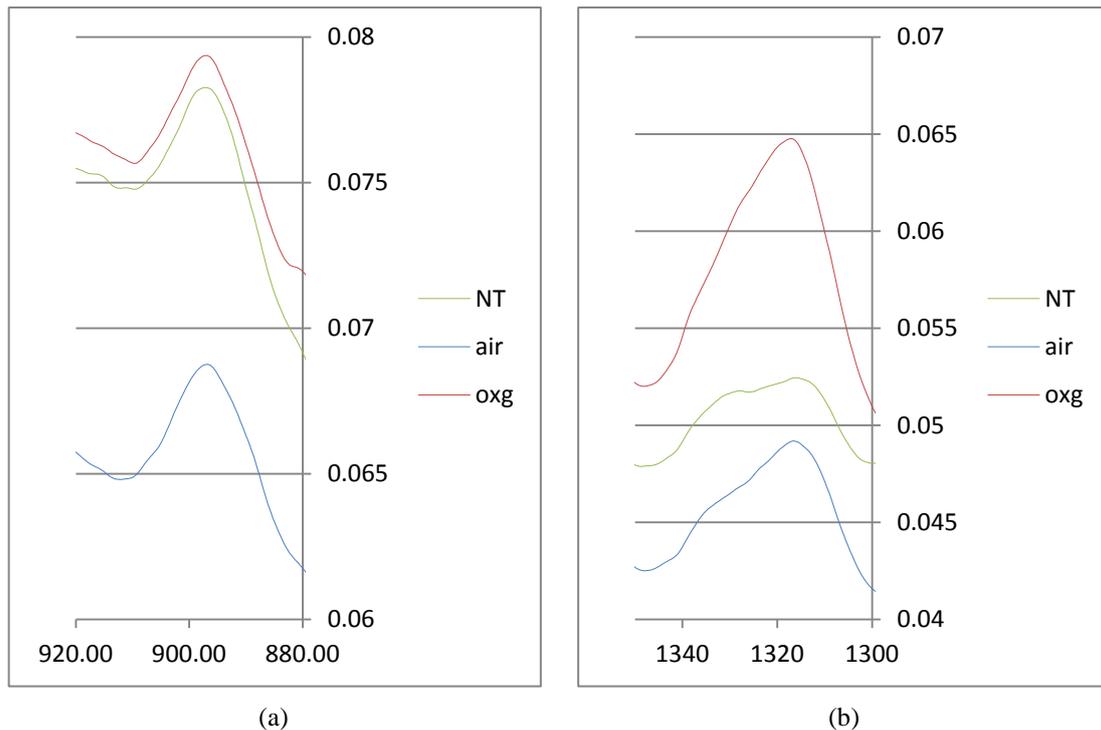


Figura 5.15: Regiões do espectro de FTIR em torno dos picos de celulose, para condição 60 minutos, 80 W de potência, pouca quantidade: (a) região em torno do pico de 900 cm^{-1} ; (b) região em torno do pico de 1317 cm^{-1} .

Não houve alteração significativa no gráfico dos picos de celulose para ambas as condições, exceto para o pico de 1317 cm^{-1} para a condição de 60 minutos e 80 W (Figura 5.15). Neste caso, é notado um aumento na intensidade do pico, que pode estar relacionada com uma maior exposição da celulose da fibra, significando então remoção da camada superficial de componentes amorfos.

Outro tipo de análise foi realizada a partir dos espectros de FTIR, segundo metodologia adotada por PANDEY *et al.* (2003), que consiste no cálculo da razão das áreas dos picos referentes aos compostos presentes na fibra com relação a área do pico da celulose, para ambos os números de onda da celulose citados anteriormente. A comparação das razões relativas aos componentes da fibra para diferentes espectros pode apontar se houve alteração ou remoção desses componentes quantitativamente.

O software OMNIC Spectra, da ThermoFisher Scientific foi utilizado para o cálculo das áreas. O tratamento de dados foi realizado em planilhas. Foram utilizados os dados da condição 60 minutos, 80 W de potência, pouca quantidade.

Segundo a Tabela 3.4, foram utilizados os picos de 1602 e 1508 cm^{-1} para a lignina, 1728 cm^{-1} para a hemicelulose e 898 e 1317 cm^{-1} para a celulose.

A Tabela 5.5 exhibe os resultados dos cálculos das razões. Os gráficos da Figura 5.16 e 5.17 mostram o comportamento das razões das áreas dos picos de lignina e hemicelulose com relação aos picos de celulose.

Tabela 5.5: Cálculo das razões entre áreas de picos referentes à lignina e à hemicelulose com relação às áreas dos picos referentes à celulose.

Relação entre picos	Razão Lignina / Celulose				Razão Hemicelulose / Celulose	
	1508 cm^{-1} / 898 cm^{-1}	1508 cm^{-1} / 1317 cm^{-1}	1602 cm^{-1} / 898 cm^{-1}	1602 cm^{-1} / 1317 cm^{-1}	1728 cm^{-1} / 898 cm^{-1}	1728 cm^{-1} / 1317 cm^{-1}
NT	3,65 ± 0,41	16,21 ± 1,02	0,28 ± 0,03	1,23 ± 0,06	6,95 ± 0,95	30,83 ± 3,08
air	3,61 ± 0,22	1,61 ± 0,08	0,25 ± 0,03	0,11 ± 0,01	5,59 ± 0,71	2,51 ± 0,39
oxg	4,17 ± 0,16	0,99 ± 0,06	0,27 ± 0,02	0,06 ± 0,01	5,03 ± 0,50	1,19 ± 0,17

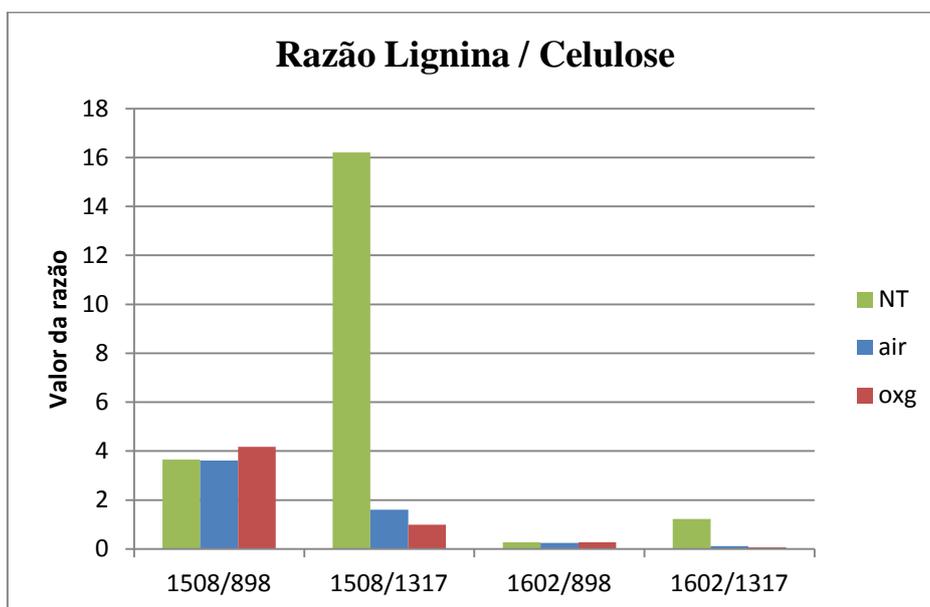


Figura 5.16: Razão entre áreas dos picos de lignina e de celulose.

Com relação ao pico de 898 cm^{-1} , houve pouca modificação das relações entre a lignina e a hemicelulose com a celulose. Já com relação ao pico de 1317 cm^{-1} , após o

tratamento houve significativa redução dessas razões, o que significa que pode ter havido remoção de lignina e hemicelulose ou houve maior exposição da celulose nas fibras. Ainda com relação a esse pico, a modificação teve maior magnitude para o tratamento com oxigênio.

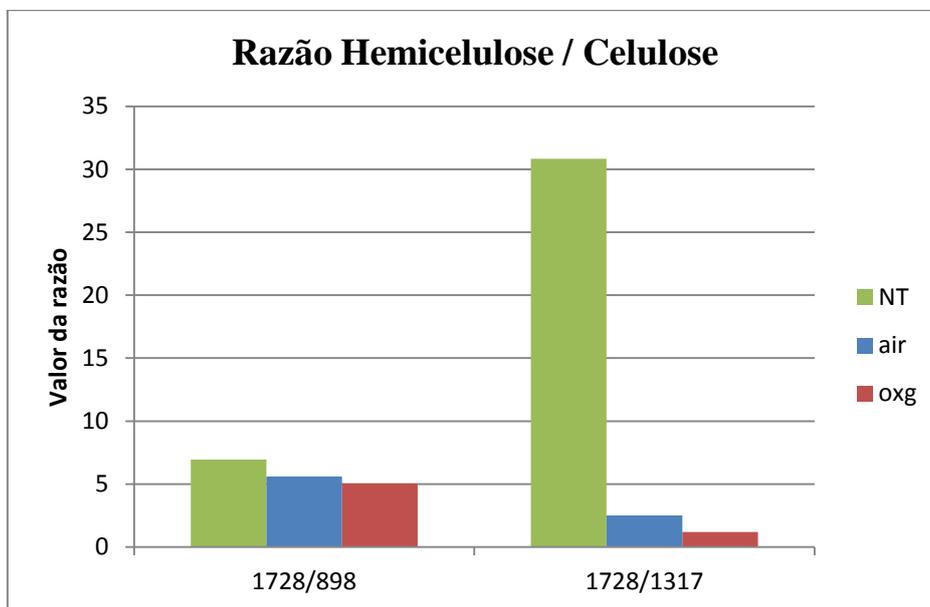


Figura 5.17: Razão entre áreas do pico de hemicelulose e de celulose.

5.4. Ensaio mecânicos

Os gráficos tensão/deformação dos corpos de prova ensaiados para cada condição de tratamento estão dispostos no ANEXO II. A Figura 5.18 exibe a média dos resultados de tensão máxima desenvolvida nos corpos de prova para cada condição com seus respectivos desvios padrões (com exceção da condição 1 da Tabela 4.2 – *ver nota*). Analogamente, a Figura 5.19 exibe a média para o módulo de Young.

A incorporação de fibras não tratadas aumenta as propriedades mecânicas do amido termoplástico, conforme é visto nas Figuras 5.18 e 5.19. Porém, percebe-se que as propriedades mecânicas dos compósitos contendo 10% m/m são superiores às dos compósitos contendo 20% m/m. Ou seja, a partir de uma determinada fração mássica, o efeito das fibras passa a prejudicar as propriedades mecânicas. Neste ponto, o efeito da baixa adesividade das fibras não tratadas passa a ser predominante sobre o efeito de reforço conferido pelas mesmas, provavelmente pela tendência de maior ocorrência de “buracos” entre a fibra e a matriz com o aumento da quantidade de fibras.

Este efeito, porém, difere daquele observado para fibras tratadas tanto com plasma de ar e de oxigênio. Como pode ser visto nos gráficos, os compósitos contendo 20% m/m de fibras tratadas apresentam propriedades mecânicas superiores às exibidas por aqueles contendo 10% m/m, não levando-se em conta os outros fatores de processamento (tempo e potência).

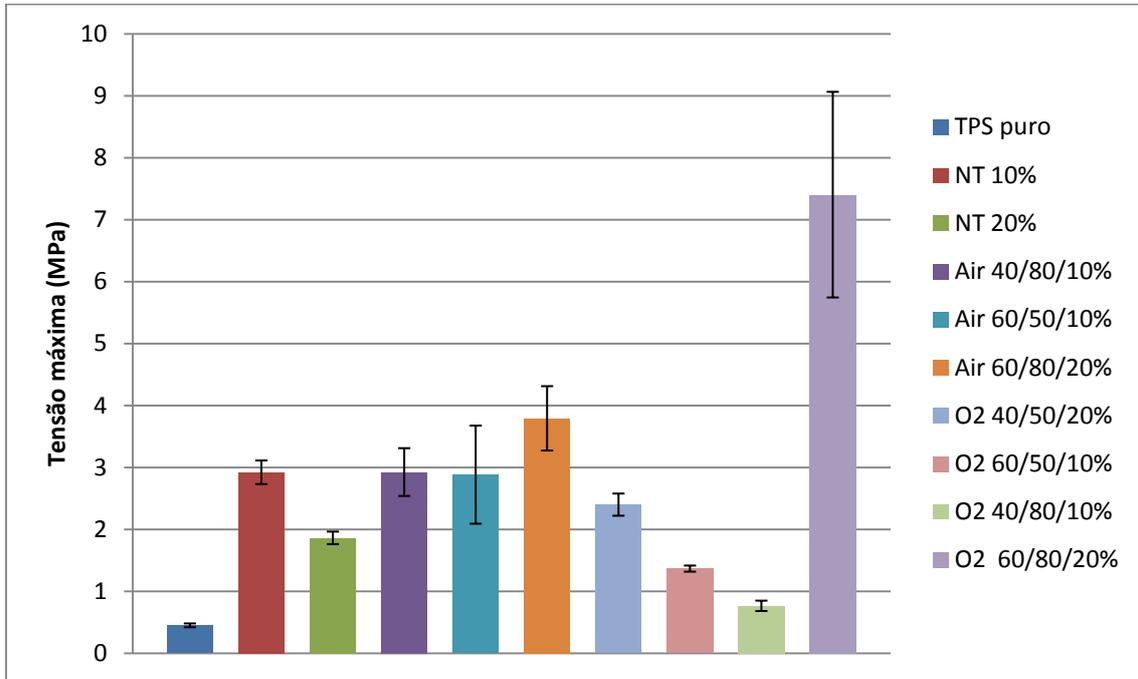


Figura 5.18: Tensão máxima média para cada condição de tratamento.

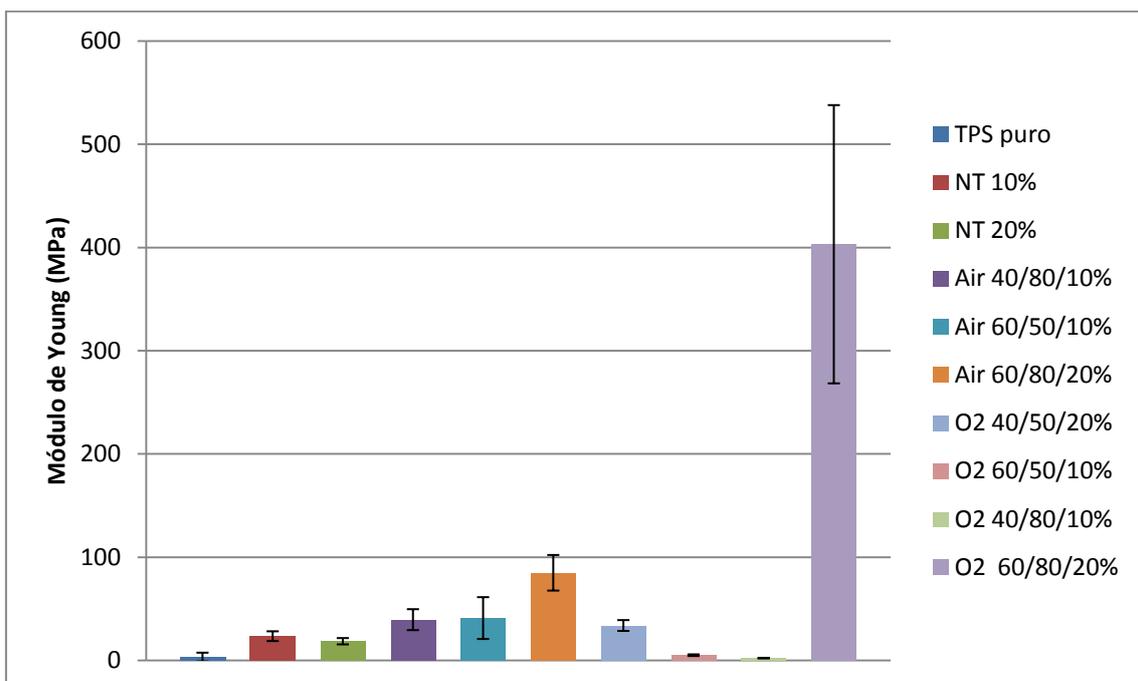


Figura 5.19: Módulo de Young médio para cada condição de tratamento.

O fato que justifica a diferença do efeito do aumento da quantidade de fibras nas matrizes de amido é provavelmente uma maior adesão entre as fibras e a matriz em função das modificações superficiais por tratamento a plasma. Com uma maior adesividade, a adição de fibras mantém seu caráter de reforço. Há melhora na dispersão das fibras na matriz com relação às fibras não tratadas, além de maior interação entre as duas fases.

A influência dos fatores tempo de tratamento, potência do plasma e porcentagem de fibras foi analisada à partir dos resultados obtidos para os compósitos contendo fibras tratadas com oxigênio, já que para uma das condições de tratamento com ar atmosférico os compósitos não puderam ser fabricados. Utilizando-se o software de análise estatística *Minitab 16.1 Statistical Software*, da Minitab Inc., verificou-se que a porcentagem de fibras é o fator que possui maior influência sobre os resultados. Com relação a porcentagem de fibras, tempo e potência possuem efeitos semelhantes (Figura 5.20).

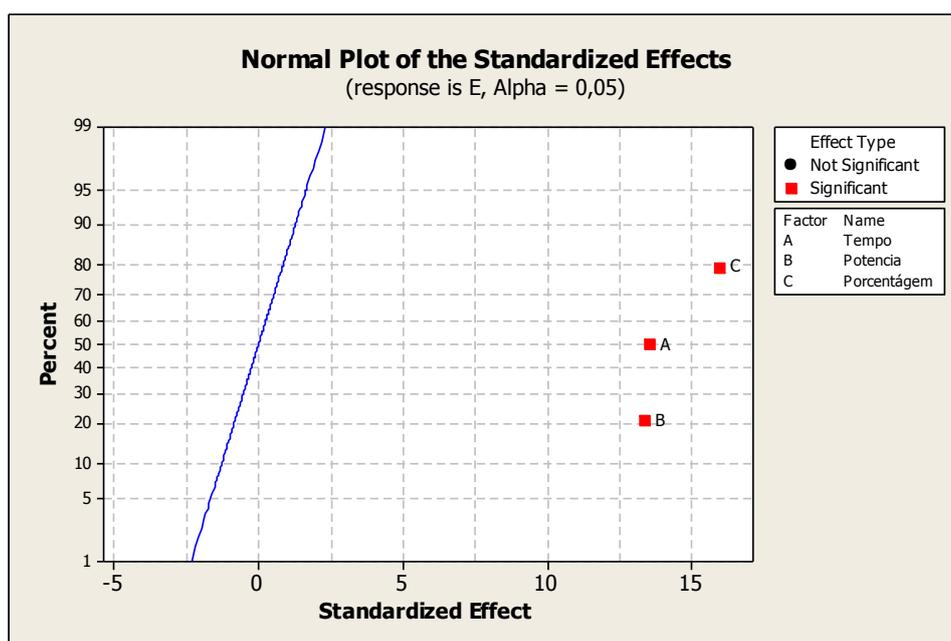


Figura 5.20: Medida da influência dos fatores de processamento nas propriedades mecânicas do compósito.

Com relação aos compósitos contendo 10% m/m de fibra, o tratamento superficial com plasma de ar atmosférico não resultou em melhora de propriedades mecânicas com relação ao compósito contendo o mesmo teor de fibras não tratadas. Entretanto, quando foram utilizados 20% m/m de fibras tratadas, e condições máximas

de tempo e potência, o compósito exibiu propriedades mecânicas superiores, sobretudo no resultado do Módulo de Young, comprovando o aumento da adesão das fibras com o amido.

Com relação ao tratamento de oxigênio, os compósitos apresentaram propriedades mecânicas inferiores para três das quatro condições de tratamento, o que não era um resultado esperado, já que as análises de FTIR indicaram que a exposição da celulose para este tratamento era mais pronunciada.

Entretanto, de maneira análoga ao caso do tratamento com ar atmosférico, onde os melhores resultados foram obtidos utilizando-se os níveis máximos para as condições tempo, potência e porcentagem de fibras, o compósito contendo 20% m/m de fibras tratadas com plasma de oxigênio durante 60 minutos e 80 W de potência apresentaram os melhores resultados dentre todas as condições avaliadas nos ensaios de tração.

Os resultados muito superiores exibidos para este tratamento, inclusive com relação ao tratamento com plasma de ar atmosférico utilizando as mesmas condições, sugerem que o aumento das propriedades mecânicas não ocorreram somente em função dos fatores sugeridos neste trabalho (aumento de rugosidade, formação de cavidades e exposição de celulose). Acredita-se que o tratamento por plasma de oxigênio possa ter introduzido grupos oxigenados nas superfícies das fibras de coco, que teriam uma grande afinidade pela estrutura do amido e resultariam num aumento de adesão bastante elevado. Esta hipótese, porém, carece de confirmação. Além disso, não é compreendido por que motivo tal comportamento não se reproduziu nos outros compósitos contendo fibras tratadas com plasma de oxigênio.

Uma questão pode ser levantada sobre a preparação dos corpos de prova. Cada condição teve suas propriedades mecânicas avaliadas a partir de corpos de prova provenientes de apenas um único disco. Caso algum erro tenha acontecido durante a etapa de mistura e posterior prensagem do material homogeneizado para obtenção dos discos, todos os corpos de prova provenientes deste disco apresentariam propriedades mecânicas ruins, o que pode não ser consequência do tipo de tratamento realizado nas fibras, mas sim do processamento dos compósitos. Faz-se necessário então fabricar mais discos para uma mesma condição, de forma a diminuir possíveis erros de processamento.

Outro ponto pode ser discutido sobre a moderada dispersão nos resultados mecânicos dos compósitos contendo fibras em geral. Conforme visto na Figura 4.10, os corpos-de-prova foram “cortados” dos discos em direções diferentes e aleatórias. Acredita-se que durante a prensagem do material homogeneizado, as fibras tendem a se alinhar na direção do escoamento da matriz de amido, ou seja, nas direções radiais do disco.

Portanto, espera-se que corpos de prova tomados nesta direção possuam boas propriedades mecânicas por terem maior probabilidade de possuírem fibras alinhadas com a direção longitudinal dos corpos-de-prova, conferindo-lhes então maior resistência à tração. Corpos-de-prova tomados em direções diferentes tendem, então, a apresentarem menores valores de resistência à tração. Portanto, o fato dos corpos de prova terem sido tomados em direções aleatórias, de modo a aproveitar o máximo do disco para obtenção de maior número de amostras, pode explicar a dispersão nos resultados observada nos gráficos.

6. CONCLUSÕES

- O tratamento superficial por plasma foi capaz de modificar as fibras de coco. As modificações observadas a partir das micrografias eletrônicas de varredura foram criação de rugosidade, a formação de poros e cavidades, e a exposição da celulose contida no interior das fibras devido à remoção da lignina superficial.
- Notou-se que a etapa de moagem pode expor a estrutura interna da fibra por meio de “cortes”. Como esses cortes possuem um aspecto próprio quando vistos no MEV, foi possível diferenciá-los de quaisquer outras modificações superficiais decorrentes do tratamento a plasma.
- Destacou-se a influência da quantidade de fibras tratadas no reator sobre a eficiência da modificação superficial por plasma. O tratamento com menor quantidade de fibras provou que a magnitude da modificação é maior quando um menor volume de fibras é tratado.
- A análise de FTIR mostrou a redução relativa de lignina e hemicelulose em comparação com a lignina, à partir da análise do pico de 1317 cm^{-1} da celulose, confirmando a observação por MEV.
- Mostrou-se que o efeito da porcentagem de fibras influencia mais no desempenho dos compósitos do que o tempo de tratamento e a potência do plasma, mas apenas após as fibras terem sido tratadas, já que sem tratamento um aumento da porcentagem de fibras levou a uma redução das propriedades mecânicas.
- Os compósitos contendo fibras tratadas com oxigênio por 60 minutos sob 80 W de potência mostraram as melhores propriedades mecânicas de tensão máxima e módulo de Young dentre as condições testadas. Foi verificado por FTIR que para esta condição ocorre um pico mais pronunciado de celulose, o que pode significar maior exposição desta e maior adesão final das fibras com a matriz. Porém, os resultados dos ensaios de tração podem não ser absolutamente conclusivos, em função de possíveis erros de processamento resultarem em baixas propriedades para todos os compósitos referentes a uma mesma condição.

Sugestões para trabalhos futuros

- Compreender como se pode aumentar a capacidade de tratamento do reator de plasma sem comprometer sua eficiência;
- Diminuir a perda de material durante o tratamento;
- Realizar outras análises nas fibras de modo a caracterizar os efeitos dos tratamentos, como DSC e XPS.
- Analisar se houve aumento de área superficial por análise de BET.
- Analisar hipótese de deposição de grupos oxigenados durante tratamento com plasma de oxigênio.
- Estudos de biodegradabilidade nos compósitos produzidos
- Análise de custo do processo.

7. REFERENCIAS

ABDUL KHALIL, H. P. S., SITI ALWANI, M., MOHD OMAR, A. K., 2006, "Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers", *BioResources*, v. 1, n. 2, pp. 220-232.

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

ALVAREZ, V. A., TERENCEZI, A., KENNY, J. M., VAZQUEZ, A., 2004, "Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers", *Polymer Engineering and Science*, v. 44, pp. 1907-1914.

ARAÚJO, A. A. S., 2006, "Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica". *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 42, n. 2.

AVEROUS, L., FRINGANT, C., MORO, L., 2001, "Starch-based biodegradable materials suitable for Thermoforming Packaging", *Starch/Starke*, v. 53, n. 8, pp. 368-371.

BASTOS, D. C., 2010, *Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira Através do Tratamento por Plasma de SF₆*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BENINI, K. C. C. C., 2011, *Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: hips/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar*. Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, Brasil.

BLANSHARD, J. M. V., 1987, "Starch granule structure and function: a physicochemical approach". In: Galliard, T., *Starch: Properties and Potential*, pp. 16-54, Chichester, England, John Wiley.

ALPIRE-CHAVEZ, M., SANTOS, Z. I. G., SANTOS, F. G., "Bucha de sisal em compósitos de polipropileno". In: *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Campos do Jordão, SP, Brasil, Nov. 2010.

BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V., BALL, S., 1998, "Mini review: Starch granules: structure and biosynthesis", *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, pp. 85-112.

CARNEIRO, M. R. D., THIRÉ, R. M. S. M., SIMÃO, R. A., "Uso de Plasma para Aumento da Compatibilidade Interfacial entre Fibras de Coco e Matrizes Poliméricas". In: *Painel PEMM/UFRJ*, Rio de Janeiro, Out. 2012.

CARVALHO, T. A., 2002, "Tratamento de grãos por técnica de plasma frio", *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 28.

CIULIK, C. B., 2010, *Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

COELHO, T. C., 2007, *Avaliação das condições de imobilização de células de Candida guilliermondii FTI 20037 em bucha vegetal (Luffa cylindrica) visando à produção de xilitol*. Dissertação de M.Sc., Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

Common Name: Coconut | Scientific Name: Cocos Nucifera. [Online] Doctor Schar's Wild World Of Useful Plants, 2010. Disponível em: <<http://doctorschar.com/archives/coconut-cocos-nucifera/>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

CORNUÉJOLS, D., PÉREZ, S., 2010, "Starch: a structural mystery", *Science in School*, v. 14.

CORRADINI, E., TEIXEIRA, E. M., AGNELLI, J. A., MATTOSO, L. H. C., 2007, *Amido Termoplástico*. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, Brasil.

CORRADINI, E., LOTTI, C., MEDEIROS, E.S., CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S., MATTOSO, L.H.C., 2005, "Estudo comparativo de amidos

termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose", *Polímeros*, 2005, v. 15, n. 4.

COSTA TIENNE, D. L., 2006, *Qualidade da adesão de juntas coladas expostas a condições de serviço externo e interno*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

COULTATE, T. P., 2002, "Food: The chemistry of its components", *London: Royal Society of Chemistry*, pp. 43-45.

DENARDIN, C., SILVA, L., 2009, "Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas", *Ciência Rural*, v. 39, n. 3, pp. 945-954.

FAGURY, R. V. G., 2005, *Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açai, coco e juta*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil.

FARUK, O., BLEDZKI, H., FINK, H. P., SAIN, M., 2012, "Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010", *Progress in Polymer Science*..

FERRAZ, J. M., 2011, *Produção e propriedades de painéis de fibra de coco verde (cocos nucifera L) em mistura com cimento Portland*. Dissertação de M.Sc., Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil.

GUIMARÃES, J. L., WYPYCH, F., SAUL, C. K., RAMOS, L. P., SATYANARAYANA, K. G., 2010, "Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil", *Carbohydrate Polymers*, n. 80, pp. 130-138.

HARRIS, B., 1999, *Engineering Composite Materials*. Londres, The Institute of Materials.

HOLBERY, J., HOUSTON, D., 2006, "A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites", *Composites: Part B*, v. 36, pp. 597-608.

JAROWENKO, W., 1971, "Starch". In: Mark, H. F., Gaylord, N. G. (eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 12 ed., New York, USA, John Wiley & Sons.

JÚNIOR, H. S., 2000, *Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para construção de baixo custo*. Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

KIM, S. J., MOON, J. B., KIM, G. H., HA, C. S., 2008, "Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber", *Polymer Testing*, v. 27, pp. 801-806.

KING, P. L., RAMSEY, M. S., MCMILLAN, P. F., SWAYZE, G., 2004, "Laboratory fourier transform infrared spectroscopy methods for geologic samples". In: King, P., Ramsey, M. S., Swayze, G. (eds), *Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration, and Remote Sensing*, Mineral. Assoc. of Canada, v. 33, pp. 57-91, London, UK.

KOUKIOTIS, C. G., KARABELA, M. M., SIDERIDOU, I. D., 2012, "Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent", *Progress in Organic Coatings*, v. 75, n. 1-2, pp. 106-115.

KUMAR, R., OBRAI, S., SHARMA, A., 2011, "Chemical modifications of natural fiber for composite material", *Pelagia Research Library: Der Chemica Sinica*, v. 2, n. 4, pp. 219-228.

LAJOLO, F. M., MENEZES, E. W., 2006, *Carboidratos en alimentos regionales Iberoamericanos*, São Paulo, EDUSP.

LEÃO, R. M., 2012, *Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno*. Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil.

LOPES, M.A., MONTEIRO, F. J., SANTOS, J. D., SERRO, A. P., SARAMAGO, B., 1999, "Hydrophobicity, Surface Tension, and Zeta Potencial Measurements of Glass-reinforced Hydroxyapatite Composites", *Biomedicine Materials Research*, v. 45, n. 4, pp. 370-375.

LOURDIN, D., DELLA VALLE, G., COLONNA, P., POUSSIN, P., 1999, "Polymères biodégradables: mise en œuvre et propriétés de l'amidon", *Caoutchoucs et Plastiques*, n. 780, pp. 32-42.

LUZ, S. M., 2008, *Estudo das propriedades mecânicas, interface morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana*. Tese de D.Sc., Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, Brasil..

MARTIN, J. C., LÓPEZ, E., 2009, "Modificación física del almidón de yuca y evaluación de la susceptibilidad a la hidrólisis enzimática por una alfa amilasa", *Revista Colombiana de Química*, v. 38, n. 3, pp. 395-408.

MONTE, J. R., 2009, *Sacarificação da polpa celulósica do bagaço de cana-de-açúcar com celulases e xilanases de *Thermoascus aurantiacus**. Dissertação de M.Sc., Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, Brasil.

MONTEIRO, G. M. M., 2007, *Análise de revestimentos orgânicos por espectroscopia de infravermelho*. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

ORAJI, R., 2008, *The effect of plasma treatment on flax fibres*. Dissertação de M.Sc., Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada.

PANDEY, K., PITMAN, A., 2003, "FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 52, pp. 151-160.

PASTORE, T. C. M., RUBIM, J. C., KERN, C. C., SANTOS, K. O., 2008, "Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT)", *Quim. Nova*, v. 31, n. 8, pp. 2071-2075.

PICCOLI, R., MEXIAS, A., FIGUEIRA, R., MONTEDO, O., BERTAN, F., 2006, "Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de

materiais". In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 289-300, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

POLZER, C., HEILING, R., *Fibras naturais usadas para fabricar carros*. [Online] DW.DE, 2005. Disponível em: <<http://www.dw.de/fibras-naturais-usadas-para-fabricar-carros/a-1636792>>. Acesso em 16 nov. 2012.

PUTAUX, J. L., BÚLEON, A., CHANZY, H., 2000, "Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM", *Macromolecules*, v. 33, pp. 6416-6422.

RAMÍREZ, M. G. L., MUNIZ, G. I. B., SATYANARAYANA, K. G., TANOBE, V., IWAKIRI, S., 2010, "Preparation and characterization of biodegradable composites based on Brazilian cassava starch, corn starch and green coconut fibers", *Revista Matéria*, v. 15, n. 2, pp. 330-337.

ROSA, M. F., CHIOU, B. S., MEDEIROS, E. S., WOOD, D. F., WILLIAMS, T. G., MATTOSO, L. H. C., ORTS, W. J., IMAM, S. H., 2009, "Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites", *Bioresource Technology*, v. 100, n. 21, pp. 5196-5202.

SAHEB, D. N., JOG, J. P., 1999, "Natural Fiber Polymer Composites: A Review", *Advances in Polymer Technology*, v. 18, n. 4, pp. 351-363.

SALIM, V. A., 2005, *Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO2 em substrato sólido*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil.

SANTIAGO, B. H., SELVAM, P. V. P., 2007, "Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos", *Revista Analytica*, n. 26.

SANTOS, A. M., 2006, *Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

SANTOS, E. F., 2007, *Efeitos de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

SANTOS, V. T. O., 2010, *Composição e digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido sulfúrico diluído em reator estático*. Dissertação de M.Sc., Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, SP, Brasil.

SHEN, L., HAUFE, J., PATEL, M. K., 2009, *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*. In: Final Report NWS-E-2009-32, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

SILVA, C. A., 2010, *Sustainable Design of automotive components through jute fiber composites: an integrated approach*. Tese de D.Sc., Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

SILVA, M. C., THIRÉ, R. M. S. M., PITA, V. J. R., CARVALHO, W. P., ANDRADE, C. T., 2004, "Processamento de amido de milho em câmara de mistura", *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 24, n. 2 (Abr-Jun), pp. 303-310.

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

SILVEIRA, M. S., 2008, *Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em salvador*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.

SUMMERSCALES, J., DISSANAYAKE, N. P. J., VIRK, A., S., HALL, W., 2010, "A review of bast fibres and their composites. Part 1– Fibres as reinforcements", *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, n. 10 (Out), pp. 1329-1335.

TESTER, F. R., KARKALAS, J., 2001, "The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches", *Starch - Starke*, v. 53, n. 10 (Out), pp. 513-519.

TESTER, F. R., KARKALAS, J., QI, X., 2004, "Starch-composition, fine structure and architecture", *Journal of Cereal Science*, v. 39, pp. 151-161.

THIRÉ, R. M. S. M., 2003, *Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido de milho com reduzida sensibilidade a água*. Tese de D.Sc., PEMM/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VALDEJÃO, R. G., JANSON, J. A., 1996, "Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira", *O Papel*, n. 2 (Ago), pp. 50-61.

VAN SOEST, J. J. G., 1996, *Starch Plastics: Structure-property Relationships*. Ph.D. dissertation, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands.

VIANA, H. M., ROSA, D. S., SIMÃO, R. A., CORDEIRO, R., 2012, "O tratamento a plasma para modificação de superfície de serragem de madeira para posterior uso em compósitos com PP". In: *20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais*, Joinville, SC, Brasil, Nov. 2012.

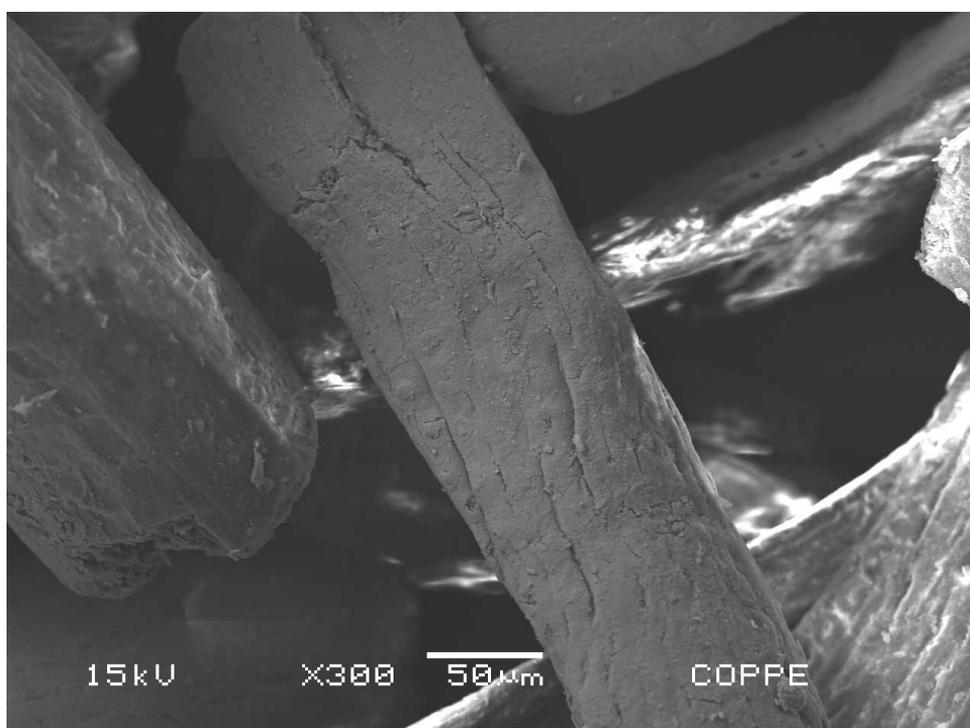
WEI, W., GU, H., 2009, "Characterisation and utilization of natural coconut fibres composites", *Materials and Design*, v. 30, pp. 2741-2744.

ANEXO I – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

a) Fibras não tratadas

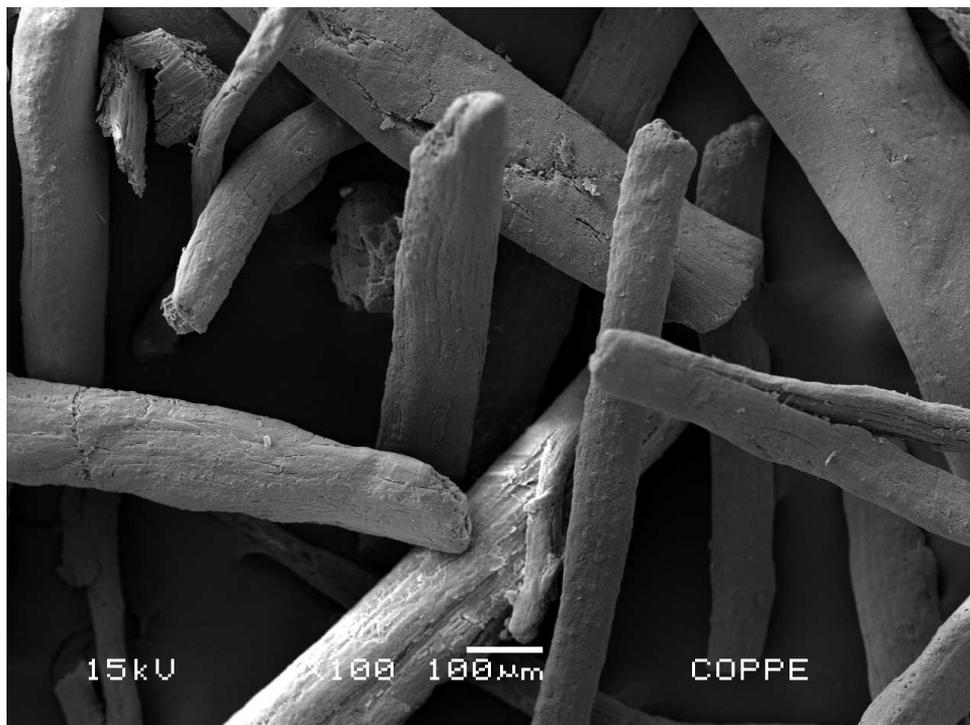


Plano geral das fibras não tratadas

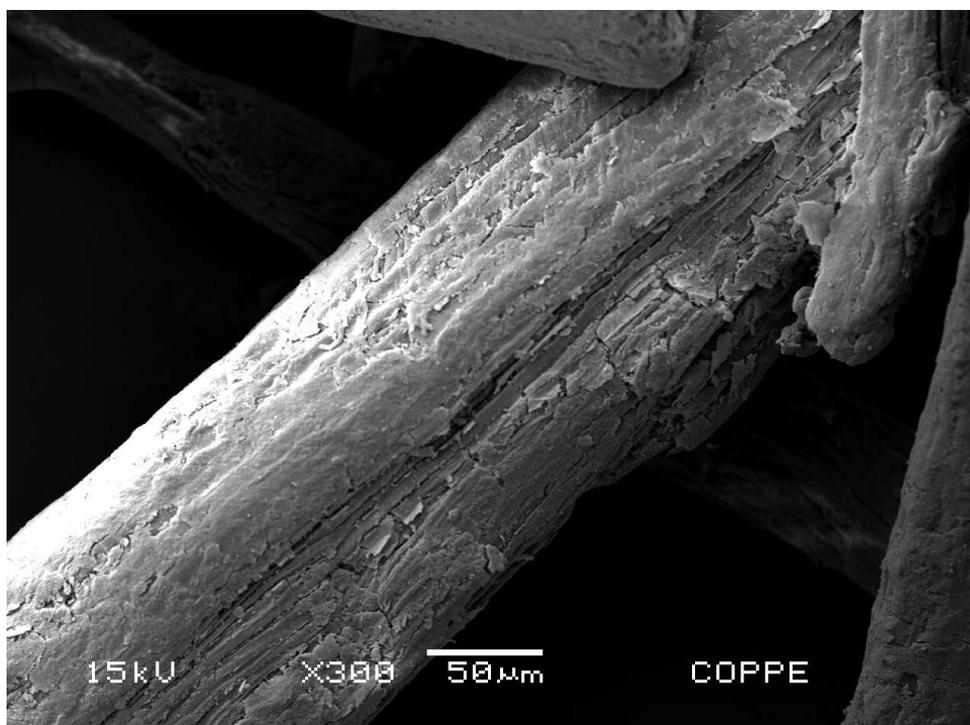


Detalhe da superfície da fibra não tratada

b) Tratamento com ar, 40 minutos, 50W

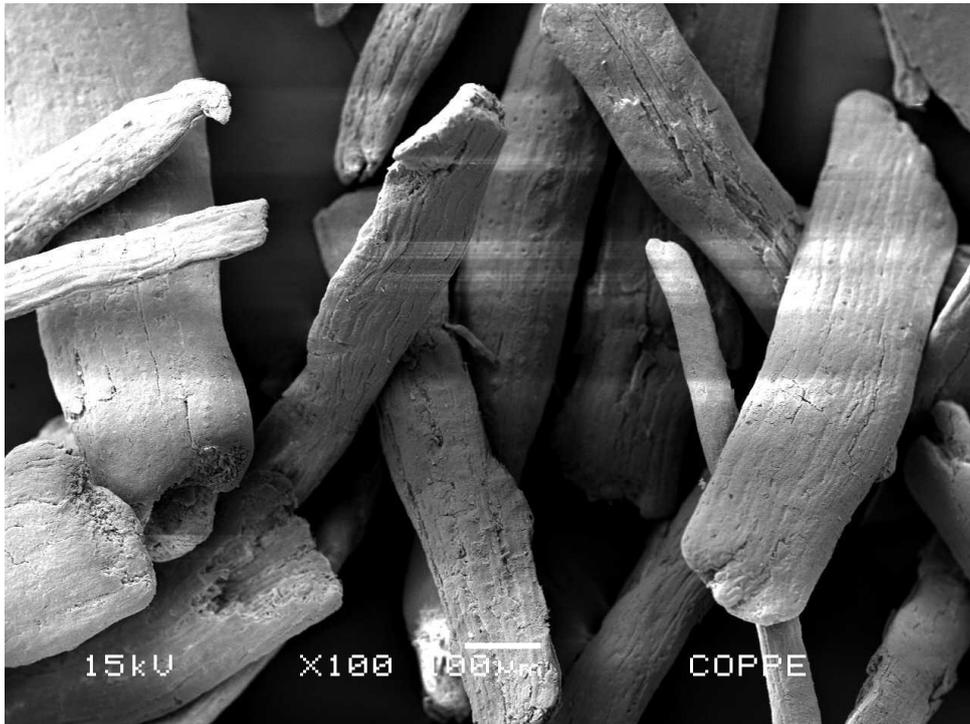


Plano geral das fibras

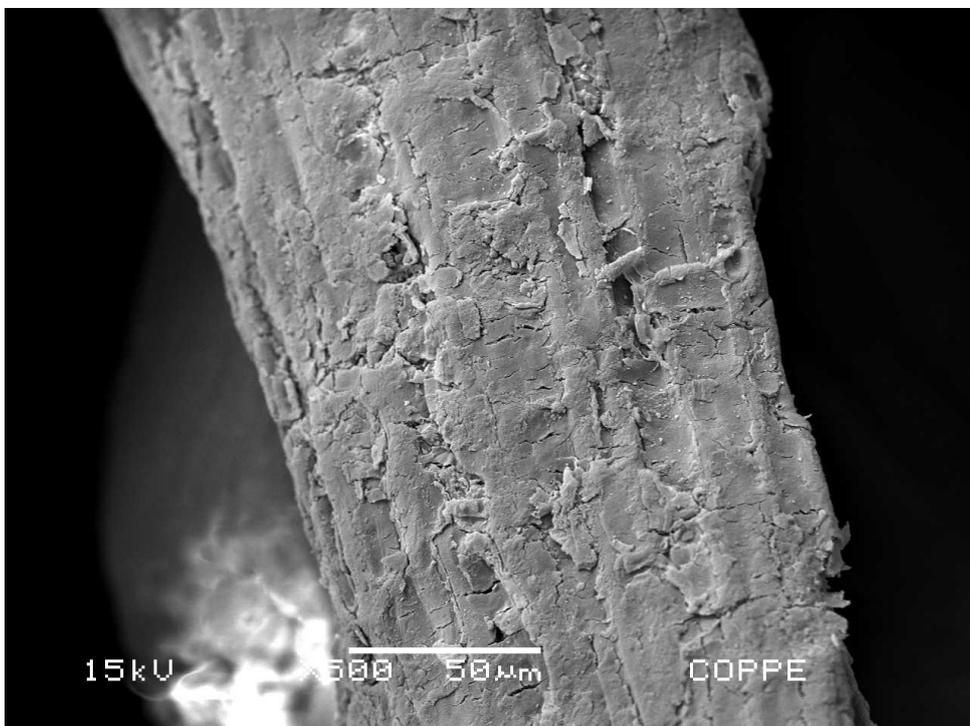


Detalhe da superfície da fibra tratada, mostrando formação de rugosidade

c) Tratamento com ar, 60 minutos, 50W

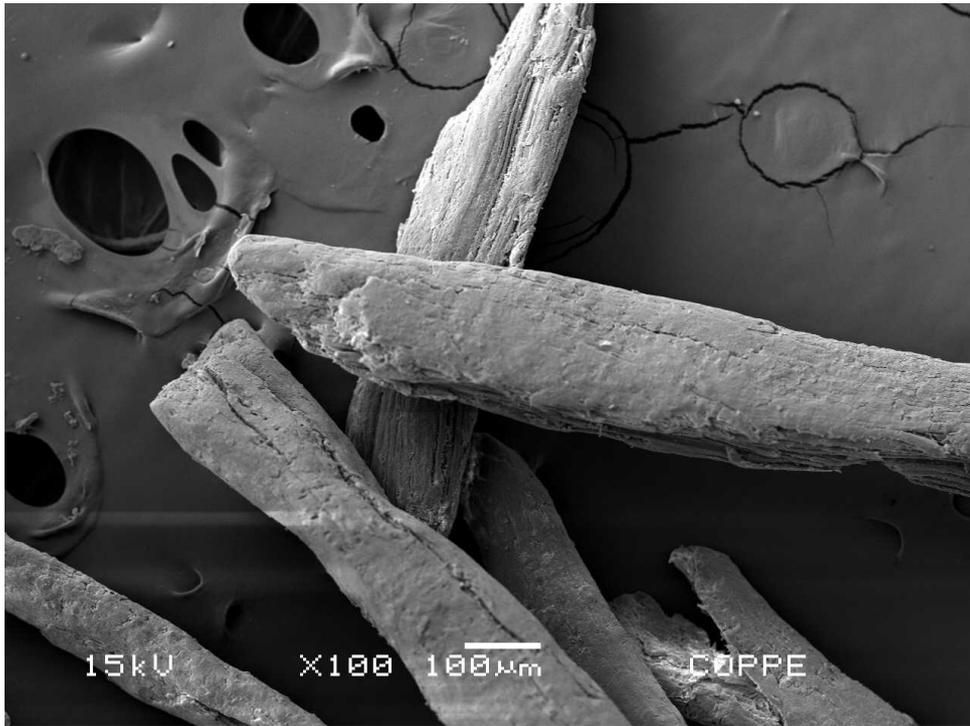


Plano geral das fibras

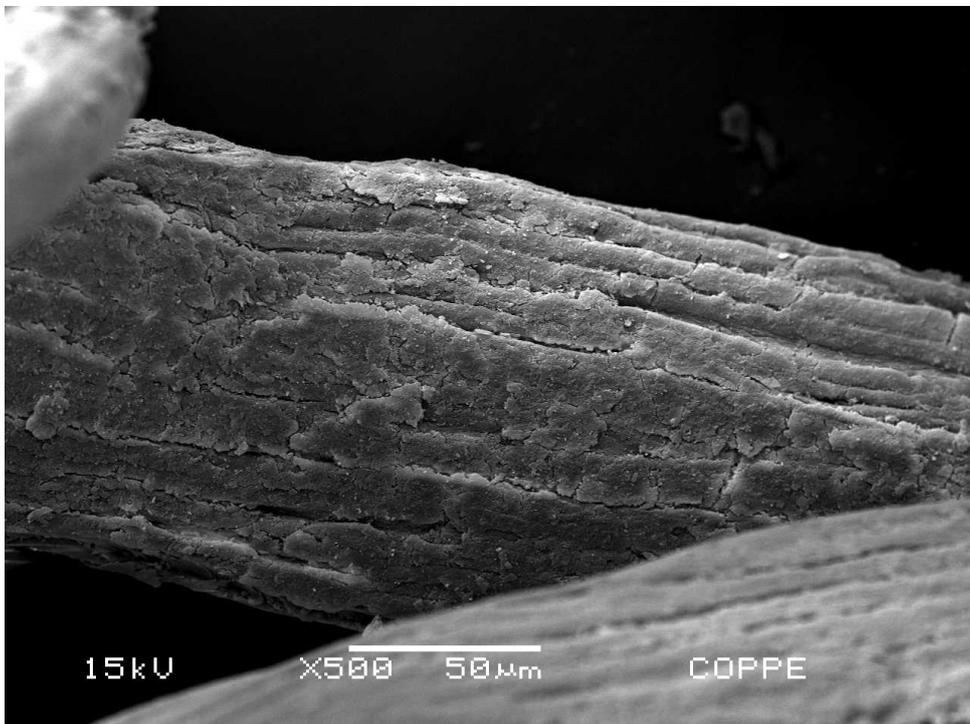


Detalhe da superfície da fibra tratada, mostrando formação de rugosidade

d) Tratamento com ar, 40 minutos, 80W

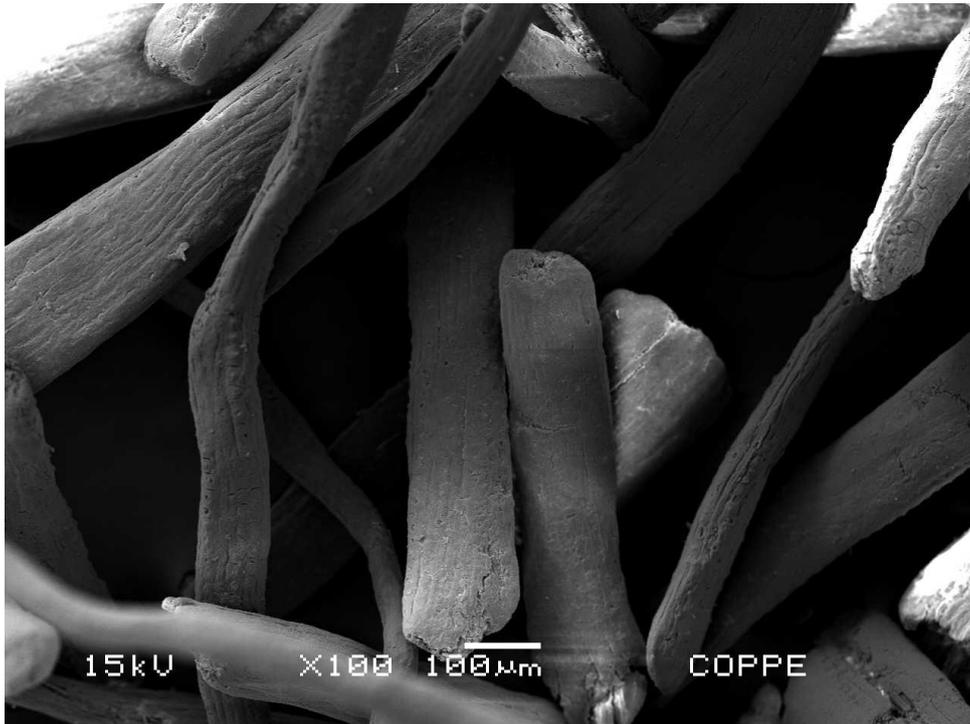


Plano geral das fibras

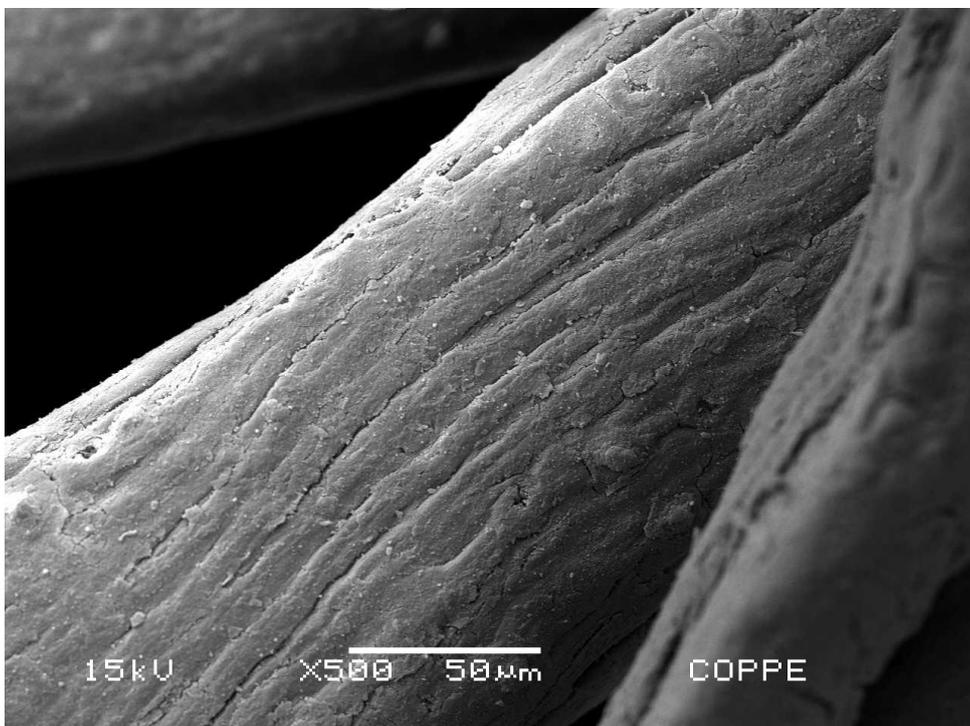


Detalhe da superfície da fibra tratada, mostrando formação de rugosidade

e) Tratamento com ar, 60 minutos, 80W



Plano geral das fibras

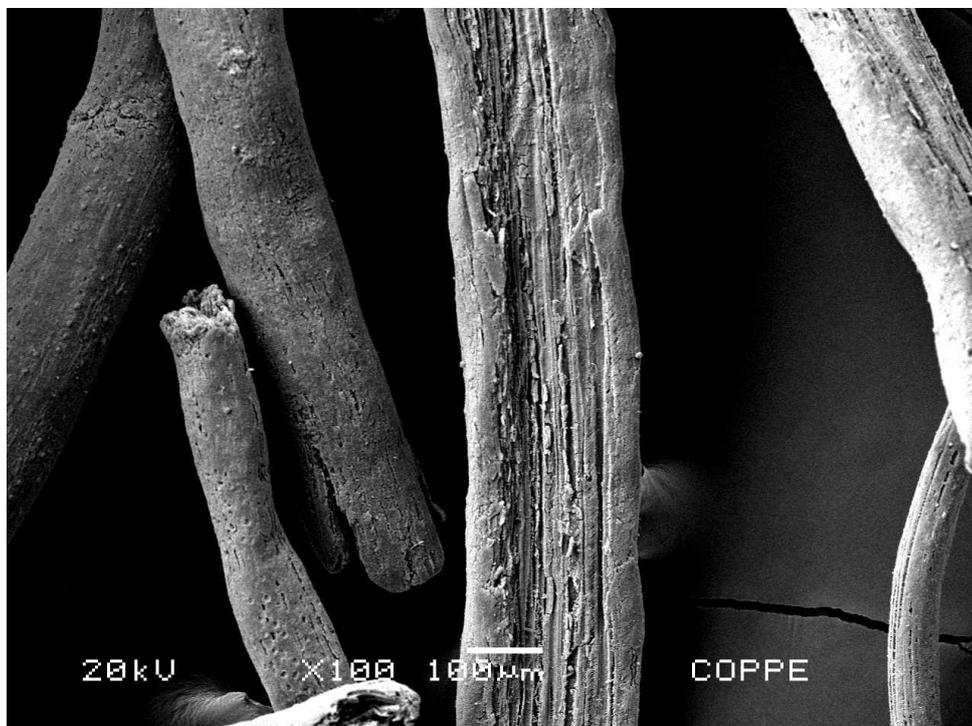


Detalhe da superfície da fibra tratada, mostrando formação de rugosidade

f) Tratamento com ar, pouca quantidade, 60 minutos, 50W

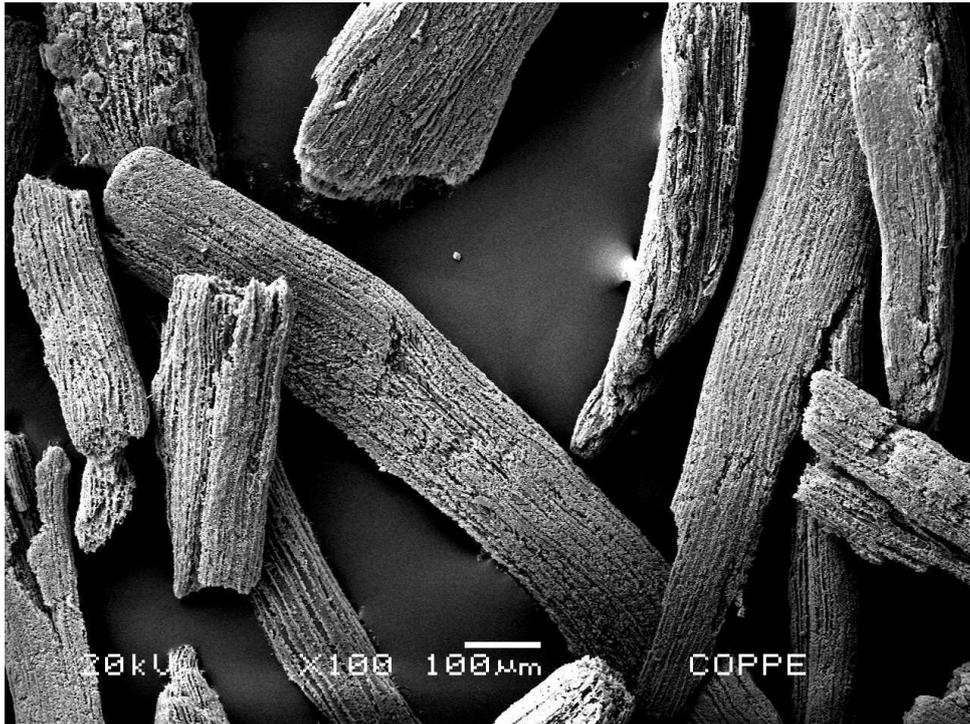


Plano geral das fibras

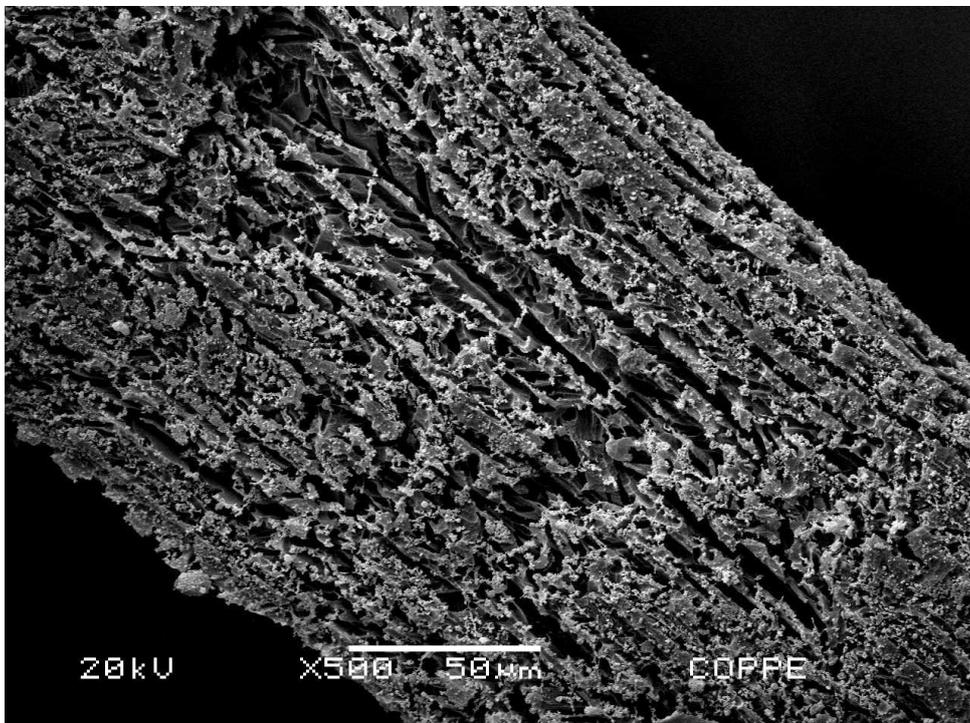


Detalhe de fibra atacada, mostrando exibição da celulose

g) Tratamento com ar, pouca quantidade, 60 minutos, 80W



Plano geral das fibras, mostrando tratamento mais homogêneo

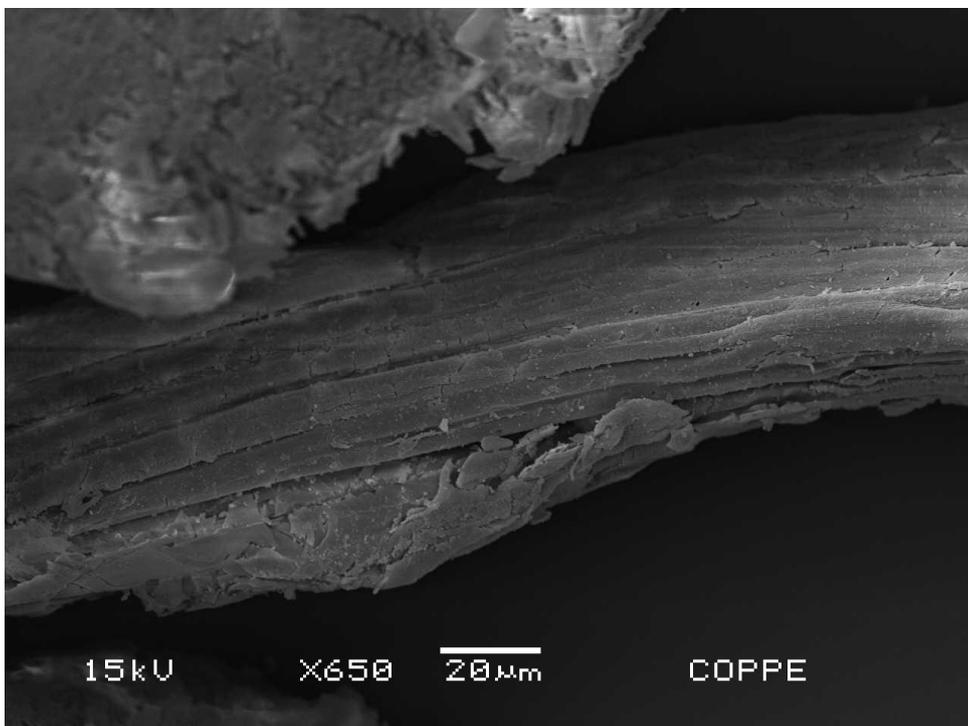


Detalhe da fibra atacada, mostrando maior intensidade do tratamento

h) Tratamento com oxigênio, 40 minutos, 50W

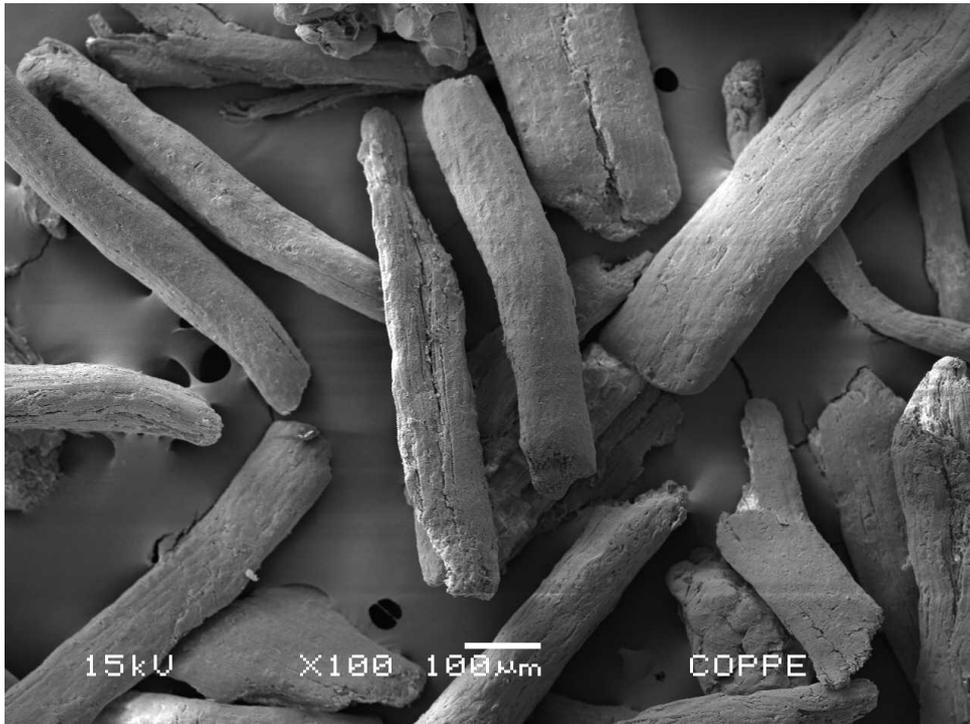


Plano geral das fibras

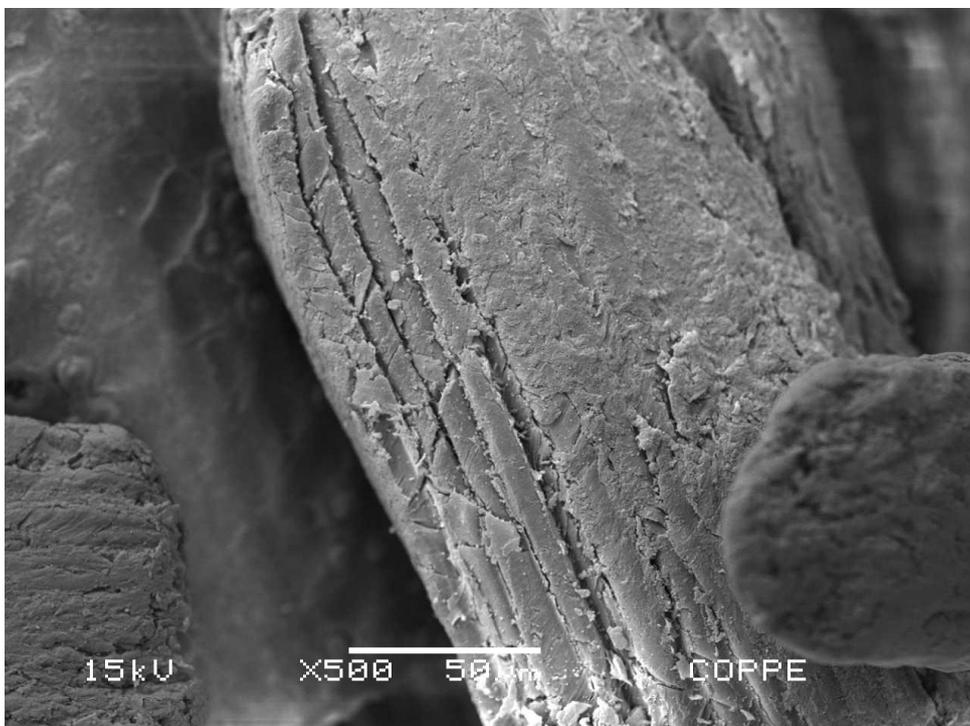


Detalhe da fibra, mostrando formação de rugosidade

i) Tratamento com oxigênio, 60 minutos, 50W

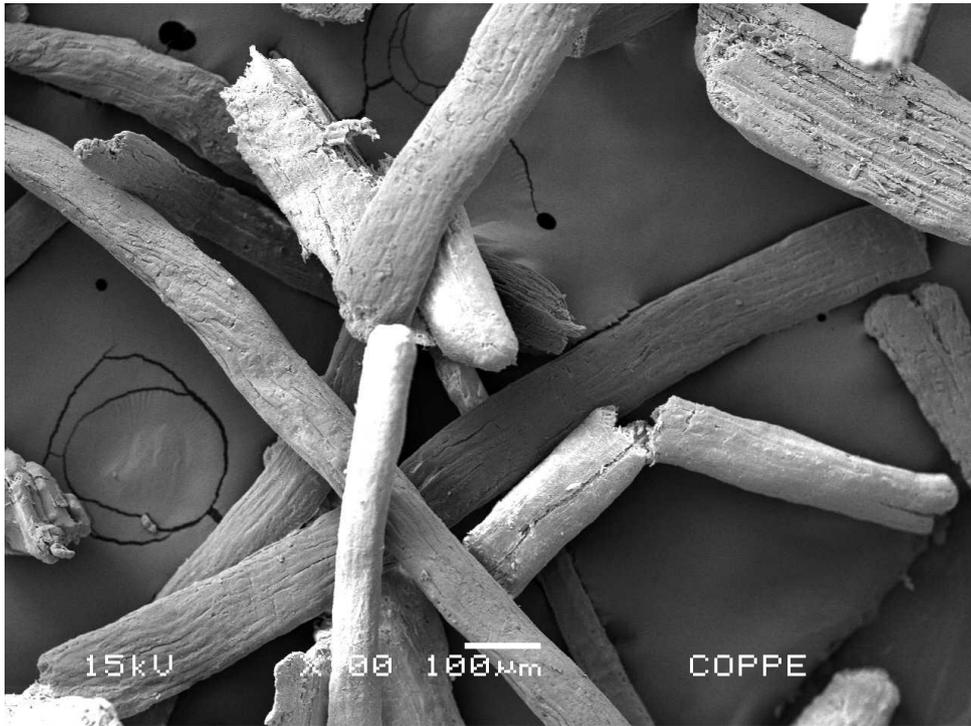


Plano geral das fibras

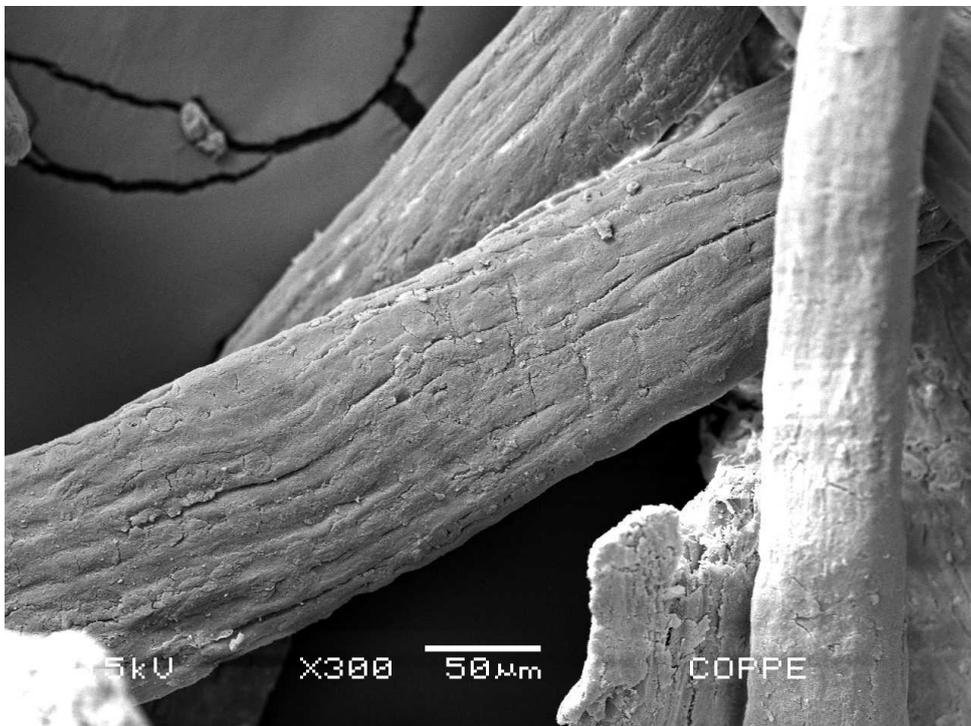


Detalhe da fibra, mostrando parte mais atacada, à esquerda, onde é possível visualizar a celulose, e parte não atacada, à direita, exibindo camada superficial de lignina.

j) Tratamento com oxigênio, 40 minutos, 80W



Plano geral das fibras



Detalhe da fibra tratada, mostrando formação de rugosidade

k) Tratamento com oxigênio, 60 minutos, 80W

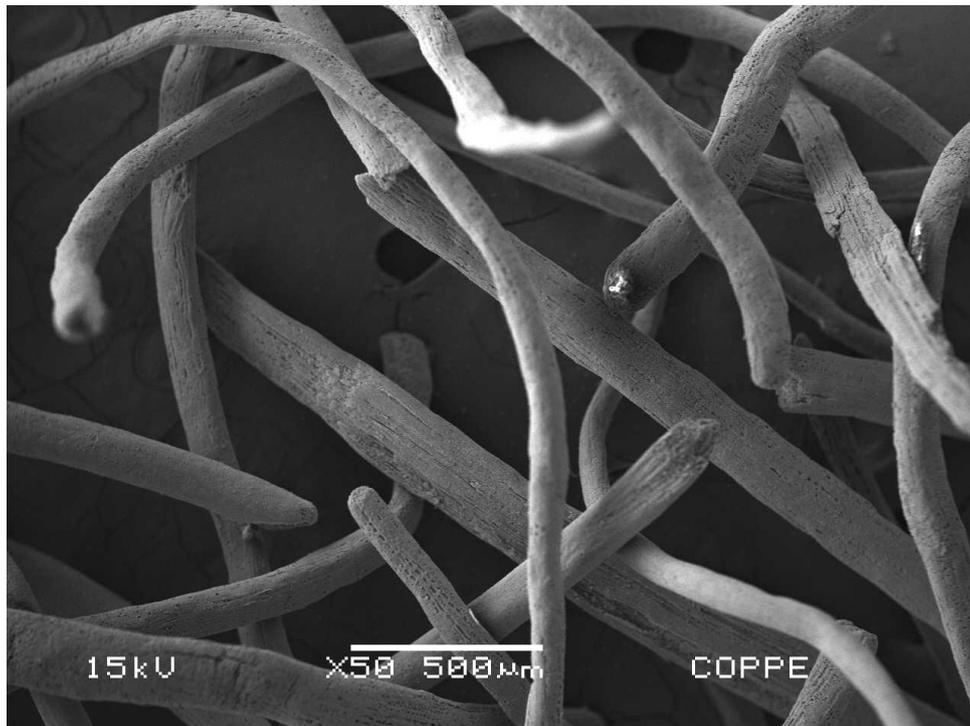


Plano geral das fibras

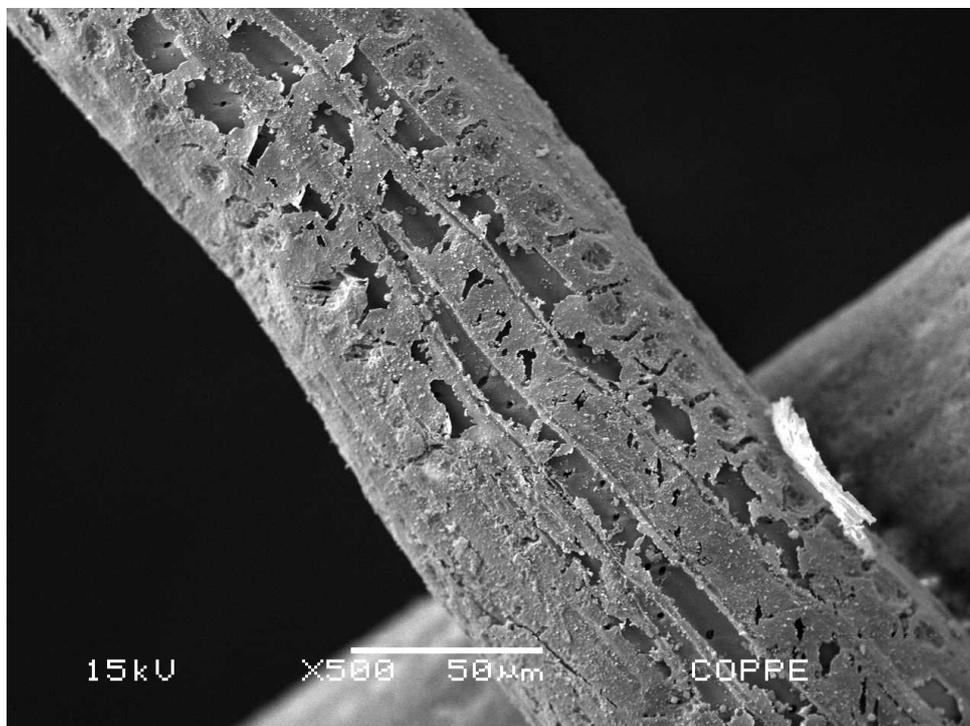


Detalhe da fibra tratada, mostrando formação de rugosidade

1) Tratamento com oxigênio, pouca quantidade, 60 minutos, 50W

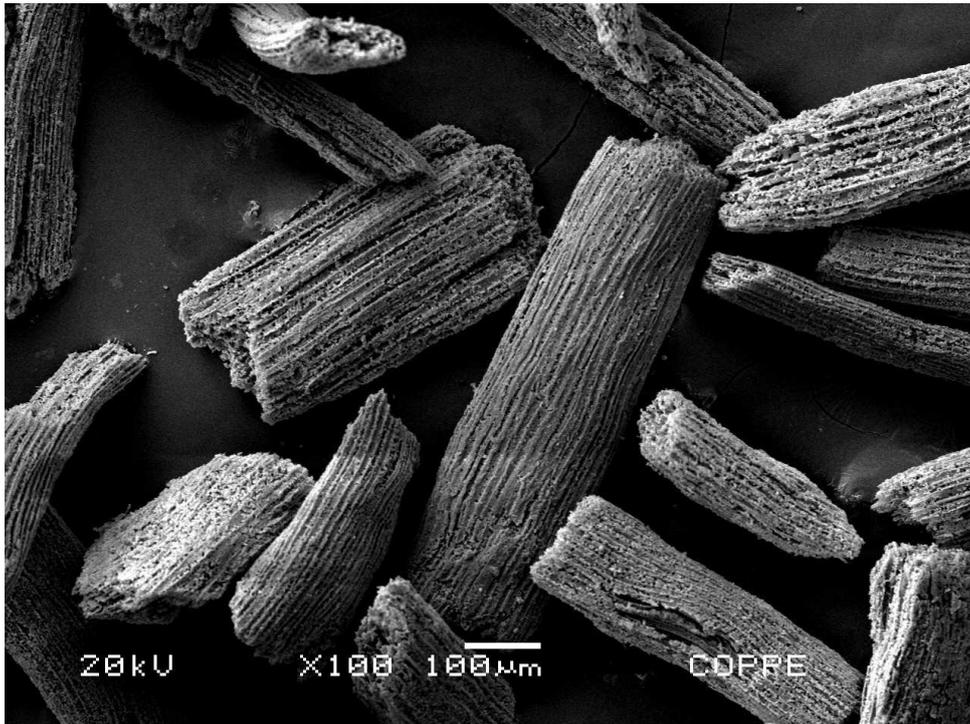


Plano geral das fibras

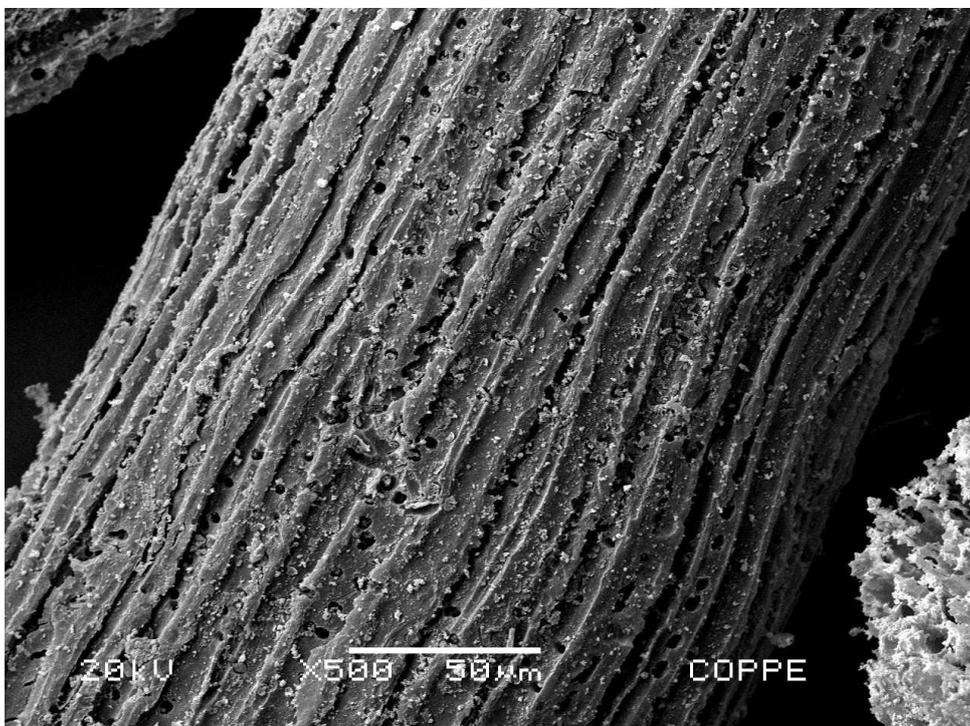


Detalhe da fibra tratada, mostrando maior intensidade do tratamento

m) Tratamento com oxigênio, pouca quantidade, 60 minutos, 80W



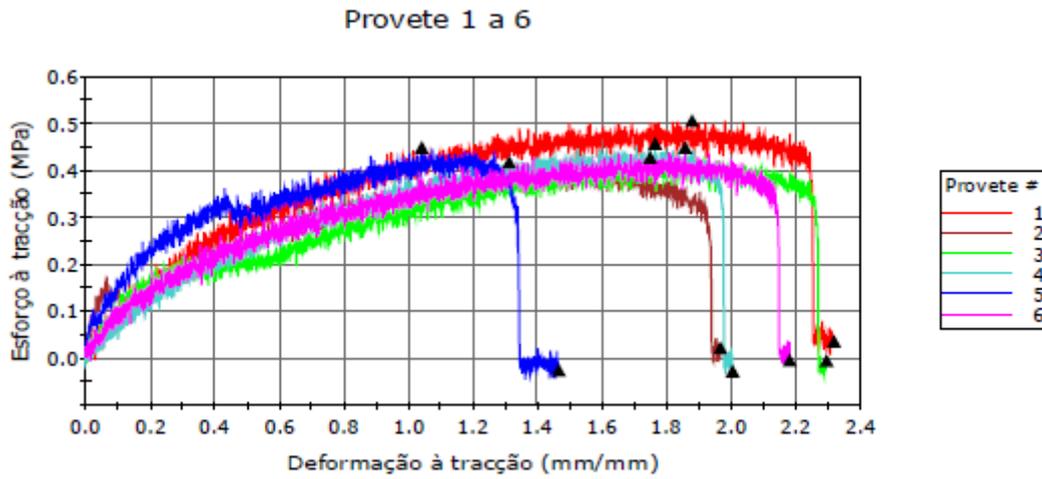
Plano geral das fibras, mostrando tratamento mais homogêneo



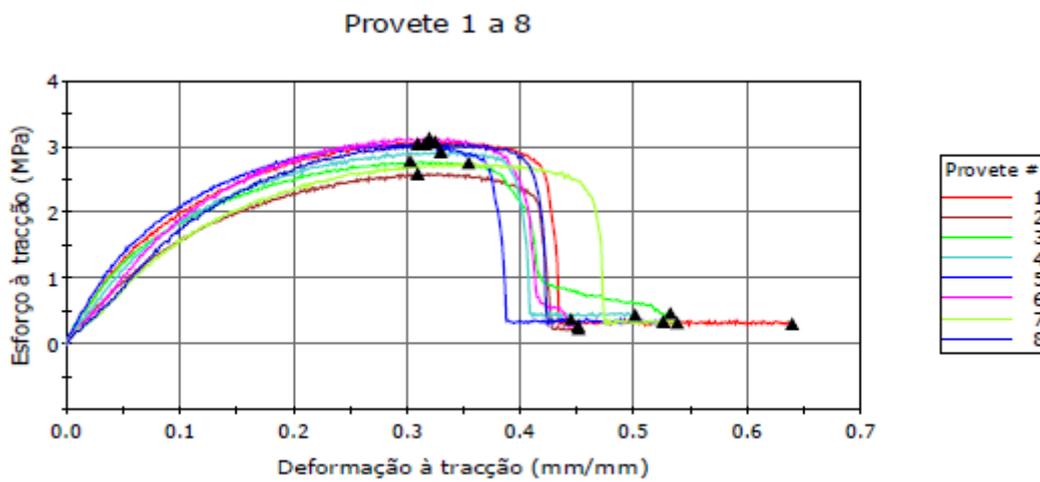
Detalhe da fibra tratada, mostrando maior intensidade do tratamento

ANEXO II – Gráficos dos ensaios de tração nos compósitos

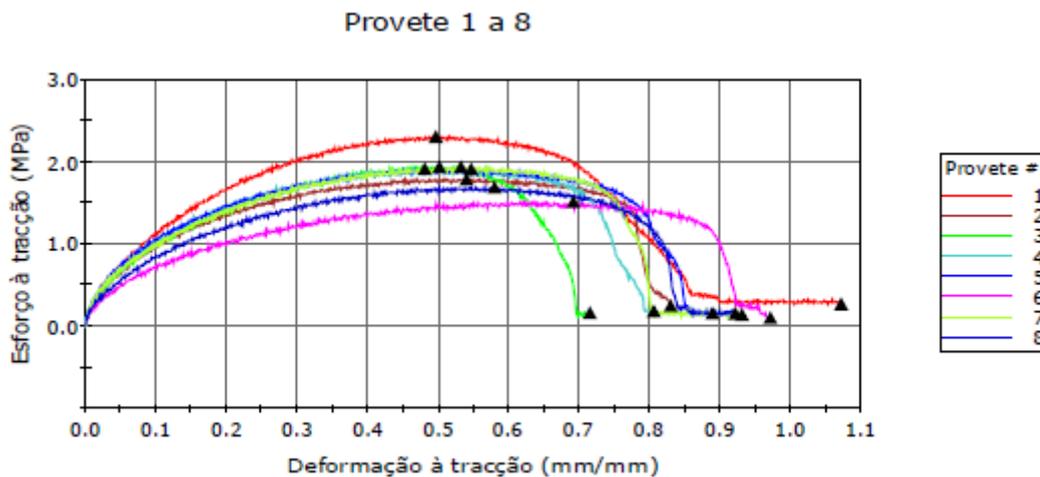
a) Amido termoplástico puro (6 amostras)



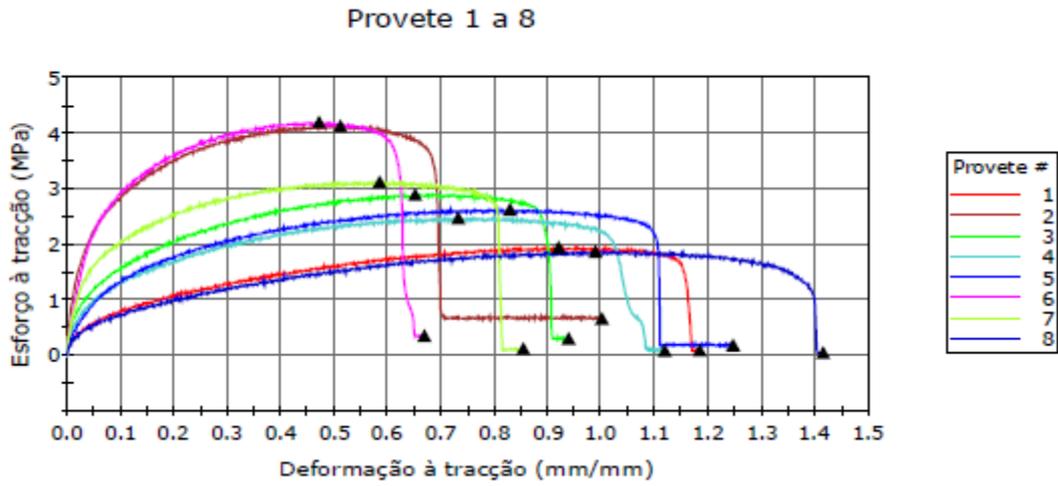
b) Compósito com fibras não tratadas, 10% m/m (8 amostras)



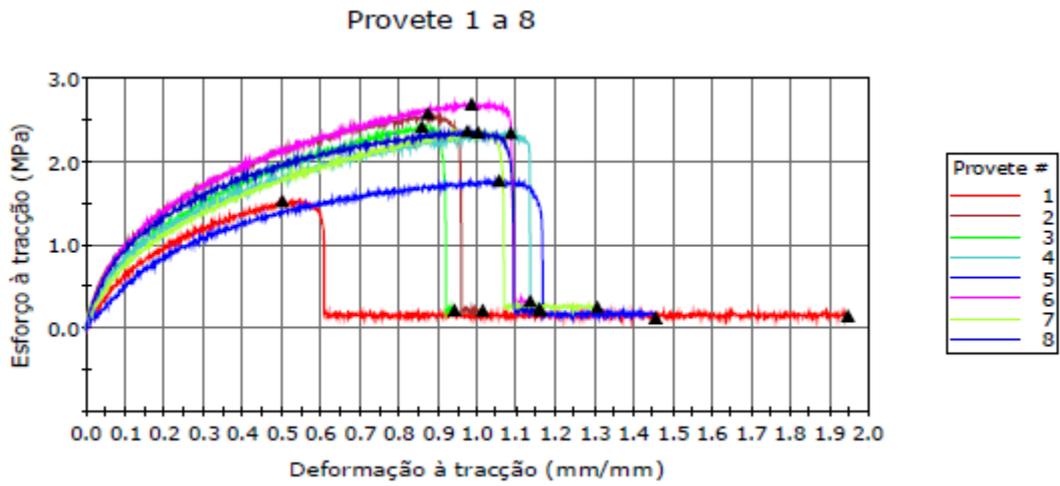
c) Compósito com fibras não tratadas, 20% m/m (8 amostras)



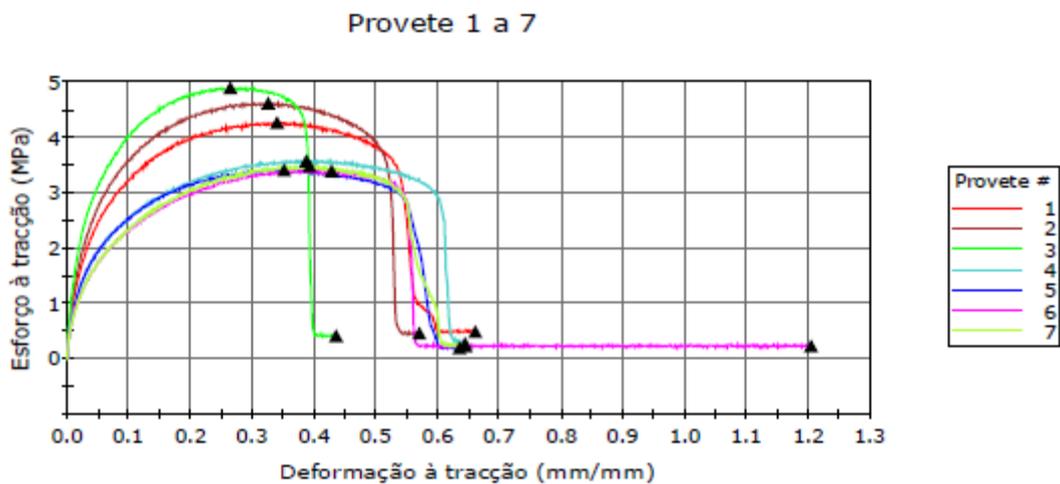
- d) Compósito com fibras tratadas com ar, 60 minutos, 50W, 10% m/m (8 amostras)



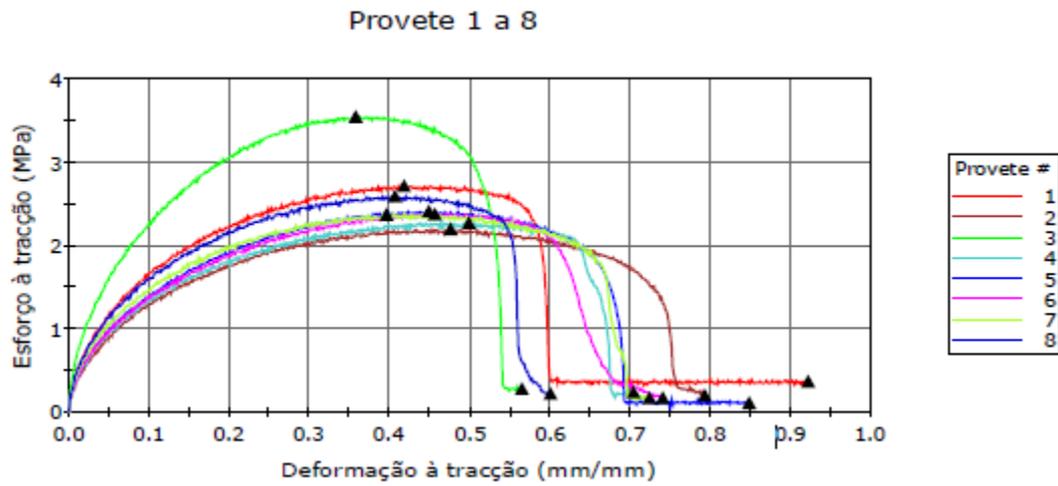
- e) Compósito com fibras tratadas com ar, 40 minutos, 80W, 10% m/m (8 amostras)



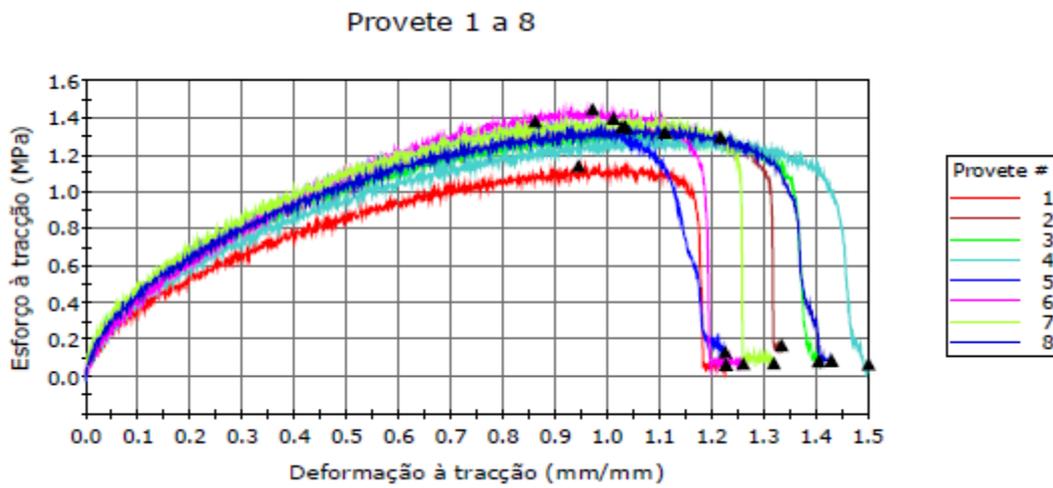
- f) Compósito com fibras tratadas com ar, 60 minutos, 80W, 20% m/m (7 amostras)



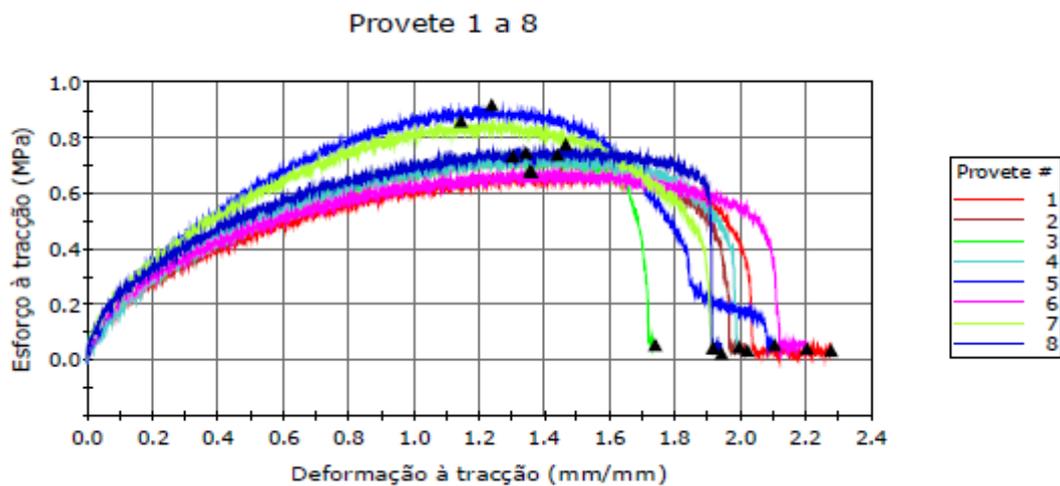
g) Fibras tratadas com oxigênio, 40 minutos, 50W, 20% m/m (8 amostras)



h) Fibras tratadas com oxigênio, 60 minutos, 50W, 10% m/m (8 amostras)



i) Fibras tratadas com oxigênio, 40 minutos, 80W, 10% m/m (8 amostras)



j) Fibras tratadas com oxigênio, 60 minutos, 80W, 20% m/m (7 amostras)

