Universidade Federal do Rio de Janeiro

TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO POR PLASMA PARA OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE PHB

Mateus Rangel Duarte Carneiro



TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO POR PLASMA PARA OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE PHB

Mateus Rangel Duarte Carneiro

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-orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Rio de Janeiro Março de 2013

TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO POR PLASMA PARA OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE PHB

Mateus Rangel Duarte Carneiro

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 A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:

Denata artoin Linas

Renata Antoun Simão, D.Sc.

Insmelline

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

CIXING

Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

an

Juliana do Nascimento Lunz, D.Sc.

tun

Hamilton Magalhães Viana, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO de 2013

Carneiro, Mateus Rangel Duarte

Tratamento de fibras de coco por plasma para obtenção de nanofibras e produção de compósitos de matriz de PHB/ Mateus Rangel Duarte Carneiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

VIII, 87 p. 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão; Co-Orientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 79-87

1. Fibra de coco. 2. Tratamento por plasma. 3. Nanofibras. 4. PHB.

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

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof.^a Renata Antoun Simão pela oportunidade de desenvolver esse Projeto em seu laboratório, por sempre confiar na minha capacidade como aluno e instigar o desejo pela pesquisa.

A minha co-orientadora do Projeto de Graduação e orientadora acadêmica Prof.^a Rossana Mara da Silva Moreira Thiré pelo acompanhamento nos momentos mais difíceis do curso de Graduação e pelo tempo disponibilizado na realização deste trabalho.

A Prof.^a Marysilvia Ferreira da Costa por me ensinar a trabalhar com ferramentas necessárias para execução deste Projeto.

Ao Prof. Hamilton Magalhães Viana, do Centro Universitário Fundação Santo André, pela essencial participação ao conceder a utilização de materiais e equipamentos indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

À Dra Juliana do Nascimento Lunz por possibilitar o acesso a equipamentos fundamentais, além de todo o apoio teórico fornecido na execução deste trabalho.

Ao Dr. Cássio Barbosa do Instituto Nacional de Tecnologia por gentilmente permitir a realização de análises imprescindíveis para o sucesso deste Projeto.

À doutoranda Renata Nunes de Oliveira pela ajuda na solução de grandes problemas enfrentados durante as etapas iniciais deste trabalho.

Aos técnicos Heleno de Souza da Silva do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ e Francisco Luiz Correa Rangel do Instituto Nacional de Tecnologia.

Ao aluno de doutorado Rafael Cavalcante Cordeiro pelo incondicional apoio na realização deste trabalho, assim como na solução de diversos problemas que surgiram ao longo desta jornada.

A todos os membros do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, sobretudo a aluna de doutorado Marta Duarte da Fonseca, aos alunos de Mestrado Felipe Sampaio Alencastro e Paula Rebello Coutinho Damaceno, além do aluno de graduação João Gabriel Guimarães de Farias por tornarem possível a concretização de etapas cruciais deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e à PHB Industrial pela doação de parte da matéria-prima.

A toda a minha família que sempre compreendeu a minha ausência, sobretudo a minha mãe que aceitou viver distante de mim durante todos esses anos para que eu pudesse alcançar o título de Engenheiro.

A Deus, na minha forma particular de enxergá-lo.

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

Tratamento de fibras de coco por plasma para obtenção de nanofibras e produção de compósitos de matriz de PHB

Mateus Rangel Duarte Carneiro

Março/2013

Orientadora:	Renata Antoun Simão;
Co-orientadora:	Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Curso: Engenharia de Materiais

Neste trabalho foi avaliado o efeito do tratamento por plasma de fibras de coco no processo de obtenção de nanofibras e na produção de compósitos PHB/fibras de coco. Tratamentos por plasma foram realizados separadamente para obtenção de nanofibras (plasmas de ar atmosférico, argônio e ar atmosférico seguido de argônio) e reforço em compósitos de matriz PHB (plasmas de SF₆ e ar atmosférico seguido de CH₄). Por meio de uma análise detalhada por FTIR foi possível identificar a remoção de lignina provocada pelo tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de argônio, sendo esse resultado complementado por análise termogravimétrica e reforçado pelas informações obtidas a partir de MEV. Com a utilização de uma pré-etapa de tratamento das fibras por plasma de ar atmosférico seguido de 8,73 nm, além de uma distribuição de tamanho mais homogênea. Compósitos de PHB reforçados com fibras modificadas por plasma apresentaram um aumento nas propriedades mecânicas (tensão máxima, módulo de Young e/ou alongamento na ruptura) em comparação com a matriz de PHB puro e também em relação aos compósitos reforçados com fibras não tratadas.

Palavras-chaves: Fibra de coco, Tratamento por plasma, Nanofibras, PHB.

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

PLASMA TREATMENT OF COCONUT FIBERS FOR OBTAINING NANOFIBERS AND PRODUCING PHB MATRIX COMPOSITES

Mateus Rangel Duarte Carneiro

Advisor: Renata Antoun Simão Co-advisor: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Course: Materials Engineering

This study evaluated the effect of plasma treatment of coir fibers over the nanofibers obtaining process and coir fiber-reinforced PHB composites production. Plasma treatments were performed separately for obtaining nanofibers (plasma of atmospheric air, argon plasma and atmospheric air followed by argon plasma) and as reinforcement in PHB matrix composites (SF₆ plasma and atmospheric air followed by CH₄ plasma). One of the major difficulties in studying the natural fibers is the characterization of lignin. Through a detailed analysis by FTIR spectroscopy, the removal of lignin was identified by atmospheric air followed by argon plasma treatment, and this result was complemented by TGA analysis and reinforced by the information obtained by SEM. With the use of a pre-treatment step of atmospheric air followed by argon plasma, the cryocrushing allows obtaining coconut nanofibers with an average size of 8.73 nm and a more homogeneous size distribution. Plasma treatment fibers-reinforced PHB composites achieved an increase in mechanical properties (maximum stress, Young's modulus and/or elongation at break) compared to pure PHB matrix and also in comparison to composites reinforced with untreated fibers.

Keywords: Coir fiber; Plasma treatment; Nanofibers; PHB.

SUMÁRIO

1	. IN	TRODUÇÃO	1
2	. OI	BJETIVO	3
3	. FU	NDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
	3.1.	Fibras de coco	4
	3.1.1	. Lignina	8
	3.1.2	. Celulose	10
	3.1.3	. Hemicelulose	11
	3.1.4	. Hidrofilicidade	11
	3.2.	Nanofibras de coco	12
	3.3.	Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)	13
	3.4.	Tratamento por plasma	16
	3.5.	Espectroscopia no infravermelho	18
4	. M.	ATERIAIS E MÉTODOS	19
	4.1.	Materiais	19
	4.2.	Reator de plasma indutivo	19
	4.3.	Obtenção das nanofibras	20
	4.3.1	. Preparação das fibras de coco	20
	4.3.2	. Tratamento das fibras de coco por plasma	21
	4.3.3	. Maceração criogênica	21
	4.4.	Produção de compósitos de PHB reforçados com fibras de coco	21
	4.4.1	. Preparação das fibras de coco	21
	4.4.2	. Tratamento das fibras de coco por plasma	22
	4.4.3	. Processamento dos compósitos	22
5	. TÉ	CNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
	5.1.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	23
	5.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
	5.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	24
	5.4.	Ensaio de tração	24
	5.5.	Espalhamento de luz	24
6	. RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	26
	6.1.	Caracterização das fibras de coco	26

6.	1.1. Esp	ectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	26
6.	1.2. Mic	roscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
6.	1.2.1.	Fibras sem tratamento	37
6.	1.2.2.	Fibras tratadas com plasma de ar atmosférico	39
6.	1.2.3.	Fibras tratadas com plasma de argônio	42
6.	1.2.4.	Fibras tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de argônio	44
6.	1.2.5.	Fibras tratadas com plasma de hexafluoreto de enxofre (SF ₆)	46
6.	1.2.6.	Fibras tratadas com plasma de metano (CH ₄)	49
6.	1.2.7.	Fibras tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de metano (CH ₄)	51
6.	1.3. Aná	ílise termogravimétrica (TGA)	53
6. cc	2. Cara om fibras	acterização dos compósitos de poli(3-hidroxibutirato) (PHB) reforçados de coco	59
6.	2.1. Mic	roscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
6.	2.1.1.	Compósitos reforçados com fibras não tratadas	60
6. se	2.1.2. guido de	Compósitos reforçados com fibras tratadas por plasma de ar atmosférico CH ₄	61
6.	2.1.3.	Compósitos reforçados com fibras tratadas por plasma de SF ₆	63
6.	2.2. Ens	aio de tração	65
6.	3. Car	acterização das nanofibras de coco	72
6.	3.1. Mic	roscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
6.	3.2. Esp	alhamento de luz	74
7.	CONCL	USÕES	77
8.	TRABA	LHOS FUTUROS	78
9.	REFERÍ	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

A produção e o despejo de materiais de origem petroquímica representam um problema econômico e ambiental, sobretudo pela característica não renovável das fontes de combustíveis fósseis e os prejuízos ambientais decorrentes dessas atividades. Além disso, as economias dos países são fortemente influenciadas pela disponibilidade de recursos naturais, sobretudo nos países em desenvolvimento, fazendo com que novos produtos biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis sejam cada vez mais procurados (JOSEPH *et al.*, 1999).

Neste contexto, são crescentes as pesquisas para a utilização de fibras naturais vegetais, que representam uma abundante fonte renovável, na produção de biocompósitos. Essas fibras são capazes de aumentar a resistência mecânica do compósito através da transferência de tensão entre fibra e matriz, sendo geralmente empregadas como reforço em matrizes poliméricas. Estudos indicam que as fibras naturais possuem a capacidade funcional de substituir as fibras sintéticas em compósitos, dentre outras vantagens: baixo custo, baixa densidade, reciclabilidade, biodegradabilidade e menor desgaste causado nos equipamentos utilizados durante o seu processamento. Alguns exemplos de fibras naturais utilizadas como reforço em compósitos podem ser citados, como: juta, cânhamo, linho, madeira e coco (TOMCZAK, 2010).

Por outro lado, as fibras naturais também apresentam algumas desvantagens como a elevada absorção de umidade e fraca adesão com matrizes poliméricas. Estudos relatam que as fibras de coco possuem propriedades mecânicas inferiores e um desempenho inferior como reforço em compósitos, se comparadas as demais fibras naturais como juta, sisal e abacaxi. Dentre as justificas mais citadas para o pior desempenho das fibras de coco estão a maior proporção de lignina em sua composição (consequentemente menor conteúdo de celulose), heterogeneidade do diâmetro das fibras e o elevado ângulo formado pelas microfibrilas (SANTOS, 2007; RAMÍRES, 2011).

Com o objetivo de aumentar a compatibilidade interfacial entre fibras lignocelulósicas (hidrofílicas) e matrizes poliméricas (geralmente hidrofóbicas) em compósitos, diversos tratamentos químicos com grande potencial de geração de resíduos poluentes, costumam ser realizados (GARCIA, BITTENCOURT, 2010) visando principalmente as seguintes modificações na superfície das fibras: remoção dos componentes não celulósicos (sobretudo lignina, hemicelulose e resíduos), aumento da hidrofobicidade e aumento da rugosidade superficial. Dentre os tratamentos químicos utilizados para atacar as fibras naturais, podem ser citados: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido acético (HAc) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) em fibras de coco e sisal (KAPULSKIS *et al.*, 2005; ROSA *et al.*, 2009b) e hipoclorito de sódio (NaClO) em fibra de curauá (SPINACÉ *et al.*, 2009). O tratamento por plasma, por sua vez, ocorre em um reator fechado, utilizando intervalos de tempo pequenos e reagentes não tóxicos em quantidades controladas, sendo um processo capaz de modificar a superfície das fibras e gerar menos poluentes do que o tratamento químico (GARCIA, BITTENCOURT, 2010).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tratamento por plasma das fibras de coco na obtenção de nanofibras, assim como nas propriedades mecânicas dos compósitos de Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) reforçados com fibras de coco, de acordo com as seguintes etapas.

- I. Preparação das fibras de coco por secagem e moagem.
- II. Tratamento das fibras de coco por plasma.
- III. Caracterização das propriedades químicas, morfológicas e térmicas das fibras de coco.
- IV. Preparação das nanofibras de coco através de tratamento por plasma e posterior maceração criogênica.
- V. Caracterização das propriedades físicas e morfológicas do produto final resultante da preparação das nanofibras.
- VI. Produção dos compósitos de Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) reforçados com fibras de coco.
- VII. Caracterização das propriedades morfológicas e mecânicas dos compósitos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Fibras de coco

As fibras naturais podem ser divididas em minerais, animais e vegetais. As fibras minerais são formadas a partir de minerais como crisotila, crocidolita, amianto, entre outros. As fibras animais são formadas geralmente por proteínas, como, por exemplo, lã e seda. Já as fibras vegetais (também chamadas de lignocelulósicas) apresentam basicamente celulose, hemicelulose e lignina em sua composição, podendo ser classificadas em fibras de madeira e não madeira (SILVA *et al.* (2009), conforme esquema da Figura 3.1.



Figura 3.1: Classificação das fibras vegetais. Adaptado de SILVA et al. (2009).

Como destacado na Figura 3.1, as fibras de coco são classificadas como fibras vegetais (ou lignocelulósicas) não madeira, sendo obtidas a partir do mesocarpo da casca do fruto dos coqueiros de nome científico *Cocos nucífera* que também são compostos por exocarpo, endocarpo lenhoso e endosperma (Figura 3.2).



Figura 3.2: Exocarpo (1), mesocarpo (2), endocarpo lenhoso (3) e endosperma (4) do coco. Adaptado de COCO (2012).

Além dos componentes lignocelulósicos, as fibras de coco apresentam também resíduos, identificados como ceras e ácidos graxos (graxas), provenientes da manufatura e manuseio no processo de obtenção das fibras a partir do coco. As ceras são de origem alifática e apolar, chamadas também de cutícula, e formam uma camada incompatível com a maioria dos polímeros (SILVA, 2003).

Os coqueiros são bastante comuns em países tropicais, como o Brasil, onde há uma produção industrial extensiva que gera a fibra como subproduto. Estima-se que os coqueiros são cultivados numa área de 12,05 milhões de hectares em todo o mundo, alcançando uma produção total de 61,1 milhões de cocos/ano A industrialização do processamento da água de coco e o seu elevado consumo é responsável pela geração de grande quantidade de coco verde que representa 85% do peso do fruto. Apesar da fibra de coco ser utilizada para fabricação de diversos produtos (como fios, cordas, tapetes, colchões, painéis de isolamento), a matéria-prima aproveitada alcança apenas 450 mil toneladas de fibras por ano, número bastante inferior a quantidade de fibras correspondente a produção mundial de coco. Por esses motivos, atualmente existem muitas pesquisas voltadas para a produção de novos materiais que utilizem as fibras de coco e sejam capazes de atender as necessidades do mercado, como os materiais compósitos (AYRILMIS *et al.*, 2011).

A estrutura e a composição química das fibras naturais possuem uma grande variabilidade pois dependem do clima, idade, qualidade do solo, nível de maturidade da planta, além do processo de extração (ORAJI, 2008).

Na Tabela 3.1 estão listadas as composições químicas de algumas fibras vegetais, com destaque para a fibra de coco que apresenta as maiores porcentagens de lignina.

Componente (%)	Paina	Algodão	Sisal	Fibra de coco
Celulose	54,1	82,7-90,0	65,8-77,0	36 - 64
Hemicelulose	27,5	5 - 7	10,1 - 12	0,25 - 25,9
Lignina	15,1	0,20 - 1,0	6,50 - 12,0	17,8 - 45,8
Pectina	-	5,7	10	3-4
Cinzas	0,62	0,6	3,1	0,80 - 2,22
Umidade	9,2	8	6,0 - 11,7	12

Tabela 3.1: Composição química de algumas fibras vegetais (ANNUNCIADO et al., 2005).

KHALIL *et al.*, (2006) constataram por microscopia eletrônica de transmissão (MET) que as fibras de coco são formadas por um conjunto de células individuais, também chamadas de *ultimate*, constituídas de microfibrilas que possuem camadas com espessuras e orientações distintas. A pectina, hemicelulose e lignina envolvem as microfibrilas, assim como formam a lamela média que permite a união das células entre si (DIAS, 2008; BENINI, 2011). Cada célula da fibra de coco é fisicamente dividida em lúmen e paredes concêntricas (RAMÍREZ, 2011) contendo fibrilas dispostas em espirais com ângulos variáveis em relação ao eixo da fibra como mostra a Figura 3.3. Estudos relatam que esses ângulos, para a fibra de coco, variam entre 40 e 51° (BRÍGIDA *et al.*, 2010).



Figura 3.3: Esquema da célula individual da fibra de coco. A imagem de MEV em destaque corresponde a fibra de coco macerada após tratamento com plasma de ar atmosférico neste trabalho. Adaptado de SILVA (2009).

O lúmen é a cavidade localizada no centro de cada célula da fibra, envolto pelas paredes, responsável pelo transporte de nutrientes e água da planta. (LEÃO, 2012). A espessura do conjunto de paredes e do lúmen das fibras de coco foram medidas por RAMÍREZ (2011) que encontrou uma média de 3,5 e 11,7 µm, respectivamente.

Como apresentado na Figura 3.3, a parede primária (P) é a mais externa e nela as fibrilas de celulose estão arranjadas em camadas que se cruzam (aspecto de redes),

sendo a primeira parede a ser construída no desenvolvimento da célula. Além disso, a quantidade de celulose na parede primária é limitada. As paredes secundárias (S1, S2 e S3), mais internas, apresentam fibrilas de celulose orientadas de forma espiral. A parede mais espessa é a secundária S2, onde está presente a maior parte da celulose, que é a principal porção da célula e exerce grande influência na integridade física das fibras. Apesar de estar presente em todas as camadas, a hemicelulose se encontra em maior quantidade na parede secundária S3 (LEÃO, 2012).

3.1.1. Lignina

A lignina é um biopolímero amorfo de estrutura macromolecular complexa (Figura 3.4), sem ordenação de curto ou longo alcance, composta por unidades fenólicas e elementos alifáticos.



Figura 3.4: Modelo estrutural da lignina. Adaptado de GLAZER, NIKAIDO (1995).

Essa estrutura polifenólica é constituída principalmente de unidades fenilpropanóides (para-hidroxifenila, guaiacila e siringila) que estão apresentadas na

Figura 3.5, unidas por ligações carbono-carbono e éter, sendo a segunda substância orgânica natural mais abundante e a mais rica fonte de compostos aromáticos (FERNANDES, 2005).



Figura 3.5: Unidades fenilpropanóides da lignina: *para*-hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c). Adaptado de RAMIRES (2010).

Estudos indicam a guaiacila como a unidade química predominante na lignina da fibra de coco (razão siringila/guaiacila igual a 0,23) e a presença de uma quantidade considerável de para-hidroxifenila. Já as subestruturas principais da lignina da fibra de coco possuem ligação do tipo β -O-4 (alquil-aril éter), presente na Figura 3.6, também preponderante nas ligninas de outras fibras como madeira de coníferas, cânhamo, juta, sisal, entre outras (RENCORET *et al.*, 2013; SILVA, 2010).



Figura 3.6: Subestrutura com ligação β-O-4 (alquil-aril éter) da lignina (SOUZA, 2006).

A presença de ligações cruzadas na estrutura reticulada da lignina contribui com um aumento de rigidez, como também fornece maiores resistências ao impacto, à compressão e à dobra (SOUZA, 2006). Além disso, a lignina promove a integração dos polissacarídeos (celulose, hemicelulose e pectina) durante a formação da parede celular dos vegetais. Esta integração é favorecida por ligações covalentes cruzadas entre a lignina e polissacarídeos presentes nas fibras, aumentando a estabilidade física e térmica, além da resistência à degradação das fibras (RALPH *et. al.*, 2006; CHABANNES *et al.*, 2001).

3.1.2. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra e, assim como a lignina, é composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo a sua fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$. No entanto, em contraste com a estrutura complexa da lignina, a celulose é um polissacarídeo estrutural formado por cadeias lineares longas e de alto grau de polimerização, contendo unidades repetidas de D-anidroglicose (chamada de celobiose), destacada na Figura 3.3. A estrutura da celobiose apesenta seis grupos hidroxila (OH) que fornecem um caráter hidrofílico à celulose e possibilitam a formação de ligações intramoleculares e intermoleculares de hidrogênio. Essas ligações de hidrogênio, juntamente com as forças de Van der Waals, unem as cadeias celulósicas e formam um arranjo semicristalino de alta regularidade que fornece resistência as fibras (JUNIOR, 2007).

A celulose encontrada na natureza (sem tratamento) é denominada celulose I, formada por várias cadeias chamadas de microfibrilas. Essas microfibrilas podem estar dispostas em diferentes níveis de orientação (Figura 3.7), na forma de cadeias orientadas paralelamente com domínios moleculares organizados (celulose cristalina) e regiões de menor organização das moléculas (celulose amorfa).



Figura 3.7: Regiões amorfa e cristalina das microfibrilas de celulose (SILVA, 2009).

É importante ressaltar que a celulose amorfa é mais susceptível às reações de degradação e geralmente mais atacada por solventes do que a celulose cristalina (SILVA, 2008; TOMCZAK, 2010).

3.1.3. Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo, assim como a celulose, porém apresenta uma estrutura amorfa ramificada de baixo peso molecular e de baixo grau de polimerização se comparada a celulose. Outra diferença com relação a celulose é a presença de diferentes monossacarídeos que formam a hemicelulose, como as pentoses D-xilose e L-arabinose e as hexoses D-manose, D-galactose, D-glicose, ácido Dglucourônico, presentes na Figura 3.8 (JUNIOR, 2007). Além disso, a hemicelulose é mais hidrofílica do que a celulose e a lignina (SILVA, 2009).



Figura 3.8: Monossacarídeos mais comuns que formam a hemicelulose (JUNIOR, 2007).

3.1.4. Hidrofilicidade

Apesar do caráter hidrofílico da celulose, hemicelulose e pectina, a presença de lignina e resíduos nas fibras vegetais contribuem com um caráter hidrofóbico (ANNUNCIADO, 2005).

Por possuírem maior porcentagem de lignina (em destaque na Tabela 3.1), as fibras de coco apresentam uma maior influência do caráter hidrofóbico desse

componente em comparação com as demais fibras. No entanto, BRÍGIDA *et al.*(2010) realizou o teste de molhabilidade na superfície das fibras de coco pela técnica de ascendência por capilaridade e constatou que, apesar do caráter anfifílico (presença de regiões polares e apolares), estas apresentam um maior número de sítios hidrofílicos.

3.2. Nanofibras de coco

A celulose é o único componente semicristalino da fibra vegetal e exerce grande influência sobre o seu comportamento mecânico, como já foi discutido no tópico 3.1.2. Por esse motivo, as pesquisas mais recentes envolvendo materiais lignocelulósicos estão voltadas para o uso de novos materiais que utilizam nanopartículas de celulose obtidas a partir da desintegração das fibras vegetais, possibilitando o isolamento da celulose. Essas nanopartículas de celulose (ou nanocelulose) podem estar na forma de nanofibras (ou nanofibrilas), nanocristais (ou *whiskers*) ou nanoesferas de celulose (CAMARGO, 2010).

Assim como as fibras, a principal aplicação das nanofibras de celulose é como fase de reforço em compósitos de matriz polimérica. Apesar das nanofibras apresentarem tamanhos menores do que o tamanho crítico característico de uma fibra que atua como reforço, diversos estudos relatam melhorias no desempenho mecânico de polímeros que foram reforçados com nanofibras (PETERSON, OKSMAN, 2006). De acordo com CAMARGO (2010), a grande área superficial alcançada pelo reforço de nanopartículas é responsável pela melhor interação destas com a matriz polimérica e, quando bem dispersas na matriz de forma a não dificultar a mobilidade das cadeias poliméricas, podem proporcionar um aumento de resistência mecânica e condutividade. Além disso, assim como as fibras vegetais, as nanofibras de celulose possuem geralmente baixo custo e são de origem natural renovável.

A maior parte dos processos atuais de produção de nanofibras envolvem o ataque dos componentes amorfos da fibra, isolando a celulose, através do tratamento químico utilizando ácidos (clorídrico, sulfúrico, fosfórico, entre outros), degradação por enzimas, desfragmentação mecânica (maceração criogênica, homogeneizadores de alta pressão, ultrassom) ou a combinação destes (CAMARGO, 2010).

Como consequência do grande potencial de aproveitamento das cascas de coco (discutido na introdução deste trabalho) e da possibilidade de produção de nanocompósitos, alguns estudos já estão sendo realizados para obtenção de nanocelulose de fibras de coco (ROSA *et. al.*, 2009a; ROSA *et al.*, 2009b; ABRAHAM, 2013).

ROSA (2009b) relatou o aumento das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e tensão de ruptura) da borracha natural após a produção de nanocompósitos deste polímero reforçados com nanocristais de celulose (diâmetro de 4 a 6 nm e comprimento entre 80 a 500 nm) extraídos a partir do branqueamento seguido de hidrólise ácida das fibras de coco.

ABRAHAM (2013) relatou ao isolamento das nanofibrilas de celulose (diâmetro de 4 a 50 nm) através da técnica de desfragmentação por explosão a vapor das fibras de coco.

A obtenção de nanocelulose utilizando o tratamento por plasma ainda é muito pouco estudada. DAMACENO (2012) reportou a produção de nanocristais de celulose através do tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de desfragmentação mecânica das fibras de coco utilizando nitrogênio líquido, onde os mecanismos de *etching* e *sputtering* do tratamento por plasma são os possíveis responsáveis por facilitar o processo de desfragmentação.

3.3. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

Como comentado na introdução, há uma grande preocupação com rejeitos não degradáveis e não renováveis, sendo cada vez mais necessária a substituição de plásticos de origem petroquímica por novos materiais assim como o estudo dos polímeros biodegradáveis.

Um dos polímeros biodegradáveis que mais se destaca atualmente é o poli(3hidroxibutirato) (PHB), pertencente a família dos polihidroxialcanoatos (PHA). O PHB é um poliéster termoplástico natural que pode ser sintetizado a partir das células de diversas bactérias que armazenam energia na forma de poliéster após serem suficientemente alimentadas com uma fonte de carbono, como, por exemplo, a glicose (CARASCHI, 2002; DALCANTON, 2006; FUJIMOTO, 2011).

Além de serem produzidos a partir de fontes renováveis, opticamente ativos, altamente cristalinos e insolúveis em água, os PHAs apresentam outras propriedades que os tornam altamente competitivos com os plásticos derivados do petróleo (sobretudo o polipropileno), dentre elas: não-toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (DALCANTON, 2006).

Os PHAs podem ser classificados a partir do número de carbonos presentes no grupo funcional R, como mostra a estrutura química dos PHAs na Figura 3.9 (ALMEIDA, 2005).



Figura 3.9: Estrutura química da unidade repetitiva dos PHAs.

A Figura 3.10 representa a fórmula estrutural do PHB, um PHA de cadeia curta que possui o radical CH₃:

$$\begin{bmatrix} O \\ \| \\ -O - C - CH_2 - CH - \\ | \\ CH_3 \end{bmatrix}_n$$

Figura 3.10: Estrutura química da unidade repetitiva do PHB.

O PHB, além de ser biodegradável, possui propriedades mecânicas semelhantes aos termoplásticos convencionais, podendo ser aplicado como recipientes, embalagens e materiais descartáveis de forma geral. A Tabela 3.2 a seguir mostra a similaridade entre as principais propriedades mecânicas e físico-químicas dos termoplásticos PHB e polipropileno isotático.

Tabela 3.2: Valores aproximados das principais propriedades dos polímeros PHB e Polipropilenoisotático (ALMEIDA, 2005; FUJIMOTO, 2012; OTA, 2004).

Propriedades	РНВ	Polipropileno isotático
Temperatura de fusão cristalina T _m (°C)	178	176
Cristalinidade (%)	55-80	70
Massa molar ($_x10^5$) (g/mol)	5	2
Temperatura de Transição Vítrea Tg (°C)	5	-10
Densidade (g/cm3)	1,25	0,91
Tensão de Ruptura (MPa)	40	38
Módulo de elasticidade (GPa)	1,7	1,1

No entanto, o PHB apresenta desvantagens que limitam a sua aplicação, como a sua estreita janela de processamento e sua baixa estabilidade térmica. Além disso, o PHB é duro e quebradiço devido a alguns fatores como: o elevado grau de cristalinidade, a cristalização que ocorre na parte amorfa durante o seu armazenamento à temperatura ambiente (cristalização secundária) e a baixa densidade de nucleação que

permite a formação de grandes cristais, de estrutura esferulítica, mais susceptíveis a trincas.

A utilização de biopolímeros reforçados por fibras naturais torna possível a obtenção de materiais biodegradáveis e com melhores propriedades de módulo de Young, resistência à tração e resistência ao impacto. Nesse cenário, a produção dos compósitos biodegradáveis de PHB reforçados por fibras naturais torna-se importante para aumentar as propriedades mecânicas do PHB, além de utilizar fontes renováveis e diminuir o custo do PHB como decorrência do aumento do valor agregado (DALCANTON, 2006).

3.4. Tratamento por plasma

O plasma é gerado a partir do fornecimento de energia para átomos e moléculas de um gás, permitindo que essas espécies absorvam energia até que seus elétrons deixem o núcleo dos átomos, de forma que esse sistema passe a ser constituído de elétrons livres, espécies ionizadas e espécies neutras. O fornecimento de energia para geração do plasma pode ser realizado por aumento de temperatura, aplicação de voltagem e ondas eletromagnéticas. Quando exposto ao plasma, o substrato pode interagir com as espécies do plasma e produtos voláteis, eventualmente formados na superfície do material, passam a fazer parte desse sistema (AHMED, 2007).

Ao contrário da maioria dos tratamentos químicos, o tratamento por plasma é capaz de modificar a superfície do material sem causar mudanças consideráveis em sua estrutura. Essa característica do tratamento por plasma torna-se extremamente importante para os casos em que não se deseja modificar as propriedades desejáveis relacionadas ao volume do material.

Sabendo que grande parte das fibras naturais sofrem alterações relevantes a partir de 200°C (FARIAS, 2012), é desejável que o tratamento por plasma seja realizado sem aumento significativo de temperatura. Por isso, torna-se importante a aplicação do tratamento por plasma a frio em fibras naturais. O plasma a frio ocorre quando há um equilíbrio entre a quantidade de elétrons que deixam os íons e a quantidade de elétrons que se combinam com os íons para formar moléculas de gás. Nos casos em que esse

equilíbrio não ocorre, o plasma aumenta a sua temperatura ou é convertido novamente para o estado gasoso da matéria (AHMED, 2007).

A utilização do tratamento por plasma a frio a baixas pressões possibilita a modificação da superfície dos materiais, onde a interação do plasma com a superfície do material pode ser classificada a partir de dois processos que podem coexistir: formação de radicais e remoção de material na superfície. Dependendo dos parâmetros do tratamento, é possível tornar um efeito preponderante sobre os demais (GARCIA, BITTENCOURT, 2010).

A formação de radicais livres ocorre a partir da quebra de ligações na superfície do polímero que pode ser provocada após a interação entre as espécies da superfície e do plasma. A presença desses radicais, por sua vez, possibilita a formação de grupos funcionais ou a deposição/polimerização de uma camada de filme fino na superfície do polímero. A formação de grupos funcionais acontece por meio da interação das espécies ativas do plasma com os radicais livres. Além disso, partir do momento que a superfície é ativada pelo plasma, esta pode ser recoberta através da polimerização de uma camada de filme fino cujo as características dependem dos parâmetros do processo (AHMED, 2007).

A remoção de material da superfície do polímero pode ocorrer através dos mecanismos de *etching* e *sputtering*. O *etching* ocorre quando há remoção de espécies da superfície do material após essas reagirem com as espécies do plasma, gerando produtos voláteis. Enquanto o *sputtering* se refere a remoção de espécies do material por meio da colisão entre átomos de alta energia presentes no plasma e os átomos da superfície do material (FARIAS, 2012).

De uma forma geral, as fibras lignocelulósicas são tratadas por plasma visando o aumento da adesão fibra-matriz em compósitos através das seguintes modificações na superfície das fibras:

 Aumento de hidrofobicidade através da introdução de uma camada de filme fino hidrofóbica ou formação de grupos funcionais hidrofóbicos uma vez que a maioria dos polímeros utilizados como matriz são geralmente hidrofóbicos. Remoção de substâncias (geralmente resíduos e componentes amorfos) e aumento de rugosidade através dos mecanismos de *etching* e/ou *sputtering*.

3.5. Espectroscopia no infravermelho

A importância da técnica de espectroscopia tem aumentado na química moderna graças aos avanços na instrumentação e ao desenvolvimento de ferramentas de interpretação, configurando-se como uma técnica cada vez mais eficiente nos estudos da lignina (HEITENER *et al.* 2010). Um avanço importantíssimo foi o acoplamento de microprocessadores ao uso da interferometria que possibilitou a transformação, por meio da transformada de Fourier, do interferograma no espectro e aumentou a sensibilidade da espectroscopia de absorção no infravermelho (PASTORE, 2004).

Na espectroscopia por infravermelho uma transição vibracional associada a uma mudança no momento dipolar da molécula provoca a absorção de um fóton no infravermelho, onde a energia do fóton absorvido é igual a diferença entre dois níveis vibracionais (HEITENER *et al.* 2010). De forma semelhante, FERREIRA (2010) afirma que o espectro de absorção no infravermelho ocorre quando a frequência associada a uma transição entre dois níveis vibracionais corresponde a radiação eletromagnética incidente. De forma geral, as ligações químicas apresentam frequências de vibração específicas que estão relacionadas com os seus átomos e seus movimentos vibracionais e rotacionais, sendo então possível identificar a composição de determinadas amostras após a interação da molécula com a radiação incidente infravermelha. Desta maneira, é possível construir um espectro de infravermelho que relaciona a frequência de absorção das vibrações de uma molécula (expressa em número de onda, cm⁻¹) com suas respectivas intensidades de absorção.

Dentre as técnicas de reflexão no infravermelho, a reflexão difusa com transformada de Fourier (DRIFT) é a mais frequentemente utilizada para analisar madeiras (MOORE, OWEN, 2001), uma vez que a refletância total atenuada (ATR) pode apresentar maior dificuldade para promover um contato ótico entre a amostra e a superfície do cristal. Porém, algumas distorções de resultados foram constatadas na utilização da técnica de DRIFT em amostras de madeiras (PASTORE, 2004). Por outro lado, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) tem sido bastante utilizada para verificar as variações da composição de lignina, celulose e hemicelulose da fibra de coco (BRÍGIDA *et al.*, 2010; JABASINGH, 2011; ISRAEL *et al.*, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

As fibras de coco foram obtidas a partir da colaboração do Professor Hamilton Viana do Centro Universitário Santo André, São Paulo, Brasil. O PHB foi fornecido pela empresa PHB Industrial S/A localizada em São Paulo, Brasil.

4.2. Reator de plasma indutivo

As fibras de coco foram tratadas através do reator de plasma indutivo construído no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da UFRJ, cuja finalidade específica é executar o tratamento em amostras que possuam alguma simetria axial (FARIAS, 2012), como é o caso das fibras curtas e feixes de fibras. Esse reator é composto por uma bobina (ou espira) que envolve uma câmara tubular de vidro (Figura 4.1), além de outros componentes que permitem a formação do plasma: circuito elétrico, circuito de vácuo, medidor de vácuo, casador de impedância, porta-amostras e gerador de radiofrequência (SILVA, 2011).



Figura 4.1: Representação esquemática do reator indutivo utilizado para o tratamento das fibras de coco (FARIAS, 2012).

Neste reator, o gás é inserido no cilindro de vidro sob vácuo e o plasma é formado a partir da indução de um campo magnético através da passagem de uma corrente elétrica pela bobina que envolve o cilindro.

O porta-amostras foi inserido dentro do cilindro de vidro, de forma concêntrica. Esse porta amostras é colocado para rotacionar através de um motor que transforma energia elétrica na energia mecânica que promove o movimento de rotação de um eixo que está acoplado ao porta-amostras. Ao realizar a rotação em torno do eixo do cilindro, o porta-amostras possibilita a exposição de uma maior área superficial das fibras que estão contidas em seu interior.

Os tratamentos das fibras de coco foram realizados a partir de uma pressão de trabalho de 10^{-1} mbar e 50W de potência, durante um determinado tempo de exposição aos seguintes plasmas: ar atmosférico (15 min), argônio (15 min), ar atmosférico seguido de argônio (15 min), SF₆ (30 min), CH₄ (30 min) e ar atmosférico (15 min) seguido de CH₄ (15 min).

4.3. Obtenção das nanofibras

4.3.1. Preparação das fibras de coco

As fibras de coco foram trituradas em moinho de facas, modelo IKA A11 Basic S1 e então classificadas em peneiras de 250, 125 e 75 micrômetros. Posteriormente, essas fibras foram mantidas a 40°C durante 12 horas na Estufa Microprocessada de Secagem, modelo Q-317M – Quimis. 1,8 g de fibras passantes na peneira de 75 micrômetros (aspecto mostrado na Figura 4.2) foram tratadas por plasma para posterior obtenção de nanofibras por maceração criogênica. Os produtos finais foram caracterizados a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento de luz.



Figura 4.2: Fotografia das fibras de coco após secagem e moagem.

4.3.2. Tratamento das fibras de coco por plasma

As fibras selecionadas para obtenção de nanofibras (1,8 g) foram divididas em três amostras de 0,6 g para realização dos tratamentos por plasma de ar atmosférico, plasma de argônio e plasma de ar atmosférico seguido de argônio. Os tratamentos foram realizados no reator de plasma indutivo (apresentado no Tópico 4.2) com pressão de 10^{-1} mbar e potência de 50W, durante um tempo de 15 min para cada plasma. Esses tratamentos foram escolhidos com o objetivo de potencializar os efeitos de *etching* e *sputtering* para promover uma limpeza da superfície e remoção de materiais não celulósicos, facilitando o processo posterior de isolamento da celulose por maceração criogênica.

As fibras de coco foram caracterizadas a partir das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA).

4.3.3. Maceração criogênica

A maceração criogênica (*cryocrushing* ou esmagamento criogênico) consiste basicamente em esmagar um material durante o contato deste com nitrogênio líquido, facilitando o processo de desfragmentação a partir da fragilização provocada pelo nitrogênio líquido. Para realização da maceração criogênica, a amostra foi disposta em um graal de porcelana juntamente com nitrogênio líquido e, posteriormente, foram esmagadas através de um pistilo (também de porcelana) pelo mesmo método utilizado por DAMACENO (2012). Essas etapas do processo de esmagamento criogênico foram repetidas seis vezes para cada uma das amostras.

4.4. Produção de compósitos de PHB reforçados com fibras de coco

4.4.1. Preparação das fibras de coco

As fibras de coco passaram pelos mesmos equipamentos de moagem e secagem utilizados na preparação das fibras para obtenção de nanofibras, porém neste caso foram selecionadas 18 g de fibras passantes nas peneiras de 250 e 125 µm que posteriormente permaneceram em estufa a 50°C durante 2h. Cerca de 9 g foram utilizadas para

produção dos compósitos de PHB reforçados com fibras de coco. Os compósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de tração.

4.4.2. Tratamento das fibras de coco por plasma

As fibras preparadas foram tratadas por plasmas de SF_6 (6 g) e ar atmosférico seguido de CH_4 (6g) em reator de plasma indutivo (pressão de 10^{-1} mbar e potência de 50W) durante um tempo de 30 min para cada plasma. O restante das fibras (6 g) foi tratada por plasma de CH_4 para posterior avaliação por MEV deste tratamento de forma isolada. Esses tratamentos foram selecionados objetivando o aumento da hidrofobicidade na superfície das fibras para posterior reforço em compósitos com matriz de PHB, buscando a melhora da adesão entre fibra e matriz hidrofóbica de PHB. Além disso, o tratamento combinado por plasma de ar atmosférico seguido de CH_4 foi realizado com o propósito de potencializar os efeitos predominantes em cada um dos plasmas: *etching* e *sputtering* (ar atmosférico) e modificação química (CH_4).

4.4.3. Processamento dos compósitos

Os compósitos de PHB reforçados com fibras de coco foram produzidos por meio da homogeneização em misturador termocinético e posterior moldagem por compressão em prensa hidráulica durante 1 minuto com temperatura de 50°C com auxílio de um espaçador de 1,5 mm para normalização da espessura dos discos formados. O misturador termocinético (modelo MH 50H) e a prensa hidráulica foram fabricados pela Empresa M.H. Equipamentos Ltda. e ambos pertencem ao Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário Fundação Santo André, São Paulo.

Foram processados compósitos com massa igual a 40 g (máxima massa admitida pelo misturador), obtendo-se compósitos de PHB reforçados com uma determinada fração mássica de fibras de coco (w_f), como mostra a Tabela 4.1.

Compósito	W _f (%)	PHB (g)	Fibras de coco (g)
PHB puro	0,0	40	0
PHB reforçado com fibras não	2,5	39	1
tratadas	5,0	38	2
PHB reforçado com fibras tratadas	2,5	39	1
por plasma de SF ₆	5,0	38	2
PHB reforçado com fibras tratadas	2,5	39	1
seguido de CH_4	5,0	38	2

Tabela 4.1: Composição dos compósitos processados (PASTORE, 2004).

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Neste trabalho, a técnica FT-IR foi realizada diretamente na superfície das fibras de coco através do acessório de refletância total atenuada de diamante (Smart iTR) acoplado ao espectrofotômetro de absorção vibracional da marca Nicolet 6700 da Thermo Scientific, pertencente ao Laboratório de Superfícies e Filmes Finos. O tratamento de dados dos espectros foi realizado através do *software* OMNIC (2010).

5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O efeito do tratamento a plasma na superfície das fibras de coco foi analisado qualitativamente a partir da caracterização no microscópio eletrônico de varredura INSPECT S50 pertencente ao Centro de Caracterização em Nanotecnologia (CENANO) do INT. Além disso, o aspecto das fibras após maceração criogênica e a superfície de fratura dos compósitos de PHB reforçados com fibras de coco foram avaliados a partir do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460-LV do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ. Em ambos os casos, as fibras de coco foram fixadas em placas metálicas através de fita adesiva de carbono e posteriormente metalizadas com ouro para permitir a condução de elétrons e evitar a fratura das amostras por acúmulo de cargas. Todas as imagens foram reveladas a partir da aceleração de elétrons secundários através de uma tensão de 20 kV.

5.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica das fibras de coco foi realizada através da técnica de análise termogravimétrica (TGA), utilizando uma atmosfera inerte no analisador termogravimétrico TA Instruments Q-500 do Laboratório de Apoio Instrumental do Instituto de Macromoléculas (IMA) da UFRJ. Para essa avaliação, foi utilizada uma faixa de temperatura de 25 °C - 700°C sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera inerte. Cada amostra de fibras continha cerca de 3 mg de fibras. Foram obtidos termogramas TGA e DTG (derivada da massa em relação à temperatura) por meio do *software* UNIVERSAL ANALYSIS para facilitar a visualização e avaliação da decomposição dos componentes das fibras.

5.4. Ensaio de tração

Os discos de compósitos de PHB reforçados com fibras de coco produzidos para cada amostra foram cortados no formato de gravata de acordo com a norma ASTM D 1708 – 6a para realização do ensaio de tração.

Com posse dos corpos de prova, o ensaio de tração foi executado utilizando uma velocidade de 10 mm/min para o travessão através da máquina universal de ensaios (Instron modelo 3369) do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário Fundação Santo André.

Neste trabalho, foram avaliadas a variação das propriedades mecânicas (módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura) através da análise estatística por variância com um fator (*one-way ANOVA*), utilizando 90% de intervalo de confiança (α =0,10), do *software Minitab Statistical v. 16.1.1* da Empresa Minitab Inc.

5.5. Espalhamento de luz

O tamanho das nanofibras foi avaliado a partir da técnica de espalhamento de luz empregada pelo equipamento Zetasizer fabricado pela Empresa Malvern Instruments Ltd e pertencente ao Laboratório de Análises Químicas e Processamento Químico de Cerâmicas da UFRJ.

Cada amostra de nanofibras maceradas foi incialmente inserida em um béquer contendo água destilada, com posterior agitação manual dessa solução para permitir a suspensão das partículas menores. Em seguida, o sobrenadante da solução foi inserido no porta-amostras do Zetasizer através de uma pipeta. Para contribuir na dispersão das partículas e evitar a aglomeração das nanopartículas, uma gota de detergente foi injetada dentro do porta-amostras.

O tratamento dos dados coletados foi realizado através do software Zetasizer (Ver. 6.20) por meio de gráficos que relacionam a quantidade percentual de partículas (intensidade) com o tamanho de partícula (nm) obtidos após um tempo de varredura que variou entre 60 e 70 s.

6. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

6.1. Caracterização das fibras de coco

6.1.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Inicialmente foi realizada a técnica de espectroscopia Raman nas fibras de coco através do equipamento WITec Raman Sensitivity do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, obtendo-se de dados distorcidos devido, provavelmente, a este equipamento utilizar um laser que opera na região espectral do infravermelho próximo (785 nm), gerando uma intensidade de radiação de fluorescência (background). MEYER *et al.* (2011) afirmam que é necessário utilizar um laser que opere no infravermelho (1064 nm) para eliminar a fluorescência na análise da lignina através da espectroscopia Raman. Posteriormente, a técnica de espectroscopia FT-IR foi utilizada, obtendo-se com sucesso os espectros característicos das fibras de coco.

Foram obtidos espectros FT-IR de número de onda (cm⁻¹) X absorbância das fibras de coco sem tratamento, tratadas por plasma de ar atmosférico, tratadas por plasma de argônio e tratadas por plasma de ar atmosférico seguido de argônio. Cada espectro representa a análise na região do infravermelho médio entre 650 e 4000 cm⁻¹ com a média de 64 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹. O espectro da fibra de coco não tratada, contendo os principais picos referentes a lignina e carboidratos, está apresentado na Figura 6.1.



Figura 6.1: FTIR da fibra de coco não tratada com destaque para os principais picos de lignina e carboidratos. Adaptado de *software* OMNIC (2010).
A Tabela 6.1 mostra as associações entre posição das bandas, grupos funcionais e espécies químicas para o espectro DRIFT da fibra de madeira, além da correlação com os números de onda do espectro obtido para fibra de coco neste trabalho.

Posição da banda na madeira Marupá (cm ⁻¹)	Posição da banda na fibra de coco (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais	Espécie química
1738	1731	Estiramento (C=O) não conjugada	hemiceluose
1601	1606	Vibração do anel aromático + estiramento C=O	lignina
1508	1506	Vibração do anel aromático	lignina
1372	1371	Deformação C-H (simétrica)	celulose e hemicelulose
1316	1315	Deformação angular no planco (CH2)	celulose
1163	1161	Vibração C-O-C (assimétrica)	Celulose e hemicelulose
900	897	Estiramento anel glicosídico	celulose

 Tabela 6.1: Principais bandas do espectro da fibra de madeira Marupá correlacionadas com a fibra de coco (PASTORE, 2004; PANDEY, 2009)

Um detalhe importante a ser observado no espectro é a presença da convolução dos picos de 1606 cm⁻¹ e 1593 cm⁻¹ (Figura 6.2), também presente nos espectros das fibras de coco obtidos por FARIAS (2012) mostrados na Figura 6.3. Como relatado por

PANDEY (1999) para a fibra de madeira, o anel aromático com número de onda em torno de 1606 cm⁻¹ está também relacionado à presença de carbonilas conjugadas (C=O). SUDIYANI *et al.*(1999) também relataram mudanças no pico de 1600 cm⁻¹ em função da alteração na intensidade da sua banda vizinha em 1650 cm⁻¹ devido à formação de estruturas com carbonilas conjugadas ao anel aromático. Além disso, outros autores indicaram a diferença de simetria entre o anel aromático da lignina 1506 cm⁻¹ (assimétrico) e 1600 cm⁻¹ (simétrico) da madeira (HEITENER *et al.*, 2010).



Figura 6.2: FTIR da fibra de coco não tratada, destacando a convolução em torno do pico de 1606 cm⁻¹. Adaptado de *software* OMNIC (2010).



Figura 6.3: FTIR da fibra de coco sem tratamento (verde), tratadas com plasmas de oxigênio (vermelho) e ar atmosférico (azul). A seta destaca a convolução próxima ao pico de 1606 cm⁻¹. Adaptado de FARIAS (2012).

A análise desses espectros deve ser realizada de forma cuidadosa já que essas atribuições são dadas de forma geral para diferentes tipos de fibras lignocelulósicas. Espera-se que o espectro das fibras de coco apresente sobreposição de bandas de ligninas, hemiceluloses, celuloses e extrativos, da mesma forma que o relatado por PASTORE (2004) para as madeiras. Por esse motivo, na literatura, é comum a atribuição de componentes distintos das fibras a um mesmo número de onda, como a associação do pico em torno de 1731 cm-1 a pectina e graxas (DAI, FAN, 2010), enquanto CORREDOR et al. (2009) e PASTORE (2004) o atribuem a hemicelulose. Além disso, os modos de vibração encontrados para celulose são frequentemente associados também a hemicelulose, dada a similaridade estrutural desses compostos. Por exemplo, LIONETTO et al. (2012) relaciona a deformação C-H em torno de 1371 cm-1 apenas a celulose enquanto PASTORE (2004) atribui esse mesmo pico a presença de celulose e hemicelulose.

Com o objetivo de inferir alterações da quantidade de lignina com relação aos carboidratos da madeira, PANDEY, PITMAN (2003) calcularam a razão entre as áreas dos picos de lignina e carboidratos, atribuindo a presença da lignina ao pico da região espectral 1505 - 1511 cm⁻¹ (referente ao anel aromático) e os carboidratos aos picos de 1738, 1375, 1158 e 897 cm⁻¹. Método semelhante será aplicado neste trabalho, porém serão utilizados os picos correspondentes aos espectros da fibra de coco obtidos e adicionalmente os picos de 1606 cm⁻¹ também referente a lignina e 1315 cm⁻¹ da celulose utilizados por FARIAS (2012). Desta forma, foram calculadas as razões entre as áreas dos picos da lignina (1506 e 1606 cm⁻¹) e carboidratos (897,1161, 1315, 1371 e 1731 cm⁻¹), listados na Tabela 6.1.

É importante destacar que abaixo da região espectral de 1460 cm⁻¹ há uma sobreposição de vários picos referentes a lignina e carboidratos (PANDEY, 1999; TOLVAJ, FAIX, 1995), fato que reforça a escolha dos picos de 1606 e 1506 cm⁻¹ para caracterizar a lignina, sendo este último usado mais frequentemente para caracterizar a lignina das madeiras (PANDEY, 1999; COLOM *et al.*, 2003).

O cálculo das áreas dos picos foi realizado através do *software* OMNIC (2010), a partir dos seguintes limites da linha de base: $916 - 879 (897 \text{ cm}^{-1})$, $1179-1139 (1161 \text{ cm}^{-1})$, $1348-1299 \text{ cm}^{-1} (1315 \text{ cm}^{-1})$, $1396-1345 \text{ cm}^{-1} (1371 \text{ cm}^{-1})$, $1534-1483 \text{ cm}^{-1} (1506 \text{ cm}^{-1})$

cm⁻¹), 1686-1541 cm⁻¹ (1606 cm⁻¹) e 1776-1684 cm⁻¹ (1731 cm⁻¹). Para o caso do pico sobreposto em 1606 cm⁻¹, foi utilizado aproximadamente o mesmo intervalo da linha de base estabelecido por Pastore (2004), na faixa de 1694-1550 cm⁻¹, ao analisar a madeira.

Seguem abaixo (Figuras 6.4 a 6.10) os espectros dos picos utilizados neste trabalho e suas respectivas linhas de base construídas para o cálculo das áreas.



Figura 6.4: Espectro FTIR da fibra de coco, destaque para o pico de 897 cm-1 e a construção da sua linha de base para o cálculo da área. Adaptado de software OMNIC (2010).



Figura 6.5: Espectro FTIRda fibra de coco, destaque para o pico de 1161 cm⁻¹ e a construção da sua linha de base para o cálculo da área. Adaptado de *software* OMNIC (2010).



Figura 6.6: Espectro FTIR da fibra de coco, destaque para o pico de 1315 cm⁻¹ e a construção da sua linha de base para o cálculo da área. Adaptado de *software* OMNIC (2010).



Figura 6.7: Espectro FTIRda fibra de coco, destaque para o pico de 1371 cm⁻¹ e a construção da sua linha de base para o cálculo da área. Adaptado de *software* OMNIC (2010).



Figura 6.8: Espectro FTIR da fibra de coco, destaque para o pico de 1506 cm⁻¹ e a construção da sua linha de base para o cálculo da área. Adaptado de *software* OMNIC (2010).



Figura 6.9: Espectro FTIR da fibra de coco, destaque para o pico de 1606 cm-1 e a construção da sua linha de base para o cálculo da área. Adaptado de software OMNIC (2010).



Figura 6.10: Espectro FTIR da fibra de coco, destaque para o pico de 1731 cm-1 e a construção da sua linha de base para o cálculo da área. Adaptado de software OMNIC (2010).

As razões das áreas dos picos representam uma média normalizada calculada a partir de cinco espectros obtidos em diferentes pontos para cada amostra. A seguir estão apresentados os resultados que representam as ligninas em 1506 cm⁻¹ (Tabela 6.2 e Figura 6.11) e 1606 cm⁻¹ (Tabela 6.3 e Figura 6.12).

Razões entre áreas dos picos	Sem tratamento	Plasma de ar atmosférico	Plasma de Argônio	Plasma de ar atmosférico seguido de argônio
1506 cm ⁻¹ /897 cm ⁻¹	$0,\!96\pm0,\!07$	$0{,}89 \pm 0{,}04$	$1,\!00\pm0,\!03$	$0{,}97 \pm 0{,}04$
$1506 \text{ cm}^{-1}/1161 \text{ cm}^{-1}$	$0{,}94 \pm 0{,}04$	$0,\!89\pm0,\!06$	$1{,}00\pm0{,}06$	$0{,}91\pm0{,}07$
$1506 \text{ cm}^{-1}/1315 \text{ cm}^{-1}$	$1{,}00\pm0{,}08$	$0{,}68 \pm 0{,}04$	$0{,}95\pm0{,}04$	$0,\!97\pm0,\!03$
$1506 \text{ cm}^{-1}/1371 \text{ cm}^{-1}$	$0{,}78 \pm 0{,}03$	$0,\!79\pm0,\!03$	$1,\!00\pm0,\!10$	$0{,}96\pm0{,}02$
$1506 \text{ cm}^{-1}/1731 \text{ cm}^{-1}$	$0,94 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,11$	$0,92 \pm 0,06$	$0,93 \pm 0,04$

Tabela 6.2: Razões entre as áreas dos picos da lignina 1506 cm⁻¹ e carboidratos.



Figura 6.11: Variação das razões entre as áreas do pico da lignina 1506 cm-1 e carboidratos.

Com relação a lignina 1506 cm⁻¹ é possível concluir, ao compararmos com a amostra não tratada, que:

- As razões relativas aos denominadores 897,1161 e 1731 cm⁻¹ se mantêm constantes dentro da margem de erro para todos os tratamentos.
- As razões relativas ao denominador 1315 cm⁻¹ se mantêm constantes dentro da margem de erro para todos os tratamentos, exceto para o tratamento por plasma de ar atmosférico, como verificado também por FARIAS (2012).
- As razões relativas ao denominador 1371 cm⁻¹ aumentam para os tratamentos que envolvem argônio (plasma de argônio e plasma de ar atmosférico seguido de argônio) e mantêm-se constantes para o tratamento por plasma de ar atmosférico.

Tabela 6.3: Razões entre as áreas dos picos da lignina 1606 cm⁻¹ e carboidratos.

Razões entre áreas dos picos	Sem tratamento	Plasma de ar atmosférico	Plasma de Argônio	Plasma de ar atmosférico seguido de argônio
1606 cm ⁻¹ /897 cm ⁻¹	$0,\!89\pm0,\!02$	$0{,}78\pm0{,}01$	$1,00 \pm 0,03$	$0{,}67 \pm 0{,}06$
$1606 \text{ cm}^{-1}/1161 \text{ cm}^{-1}$	$0,\!98 \pm 0,\!05$	$0,93 \pm 0,03$	$1,\!00\pm0,\!06$	$0,73\pm0,07$
$1606 \text{ cm}^{-1}/1315 \text{ cm}^{-1}$	$1,00 \pm 0,08$	$0,\!61 \pm 0,\!02$	$0,\!87\pm0,\!05$	$0,\!67\pm0,\!04$
$1606 \text{ cm}^{-1}/1371 \text{ cm}^{-1}$	$0,94 \pm 0,05$	$0{,}89\pm0{,}06$	$1,\!00\pm0,\!04$	$0,\!80\pm0,\!03$
$1606 \text{ cm}^{-1}/1731 \text{ cm}^{-1}$	$1,00 \pm 0,12$	$0,\!98 \pm 0,\!13$	$0{,}99\pm0{,}07$	$0,\!76\pm0,\!07$



Figura 6.12: Variação das razões entre as áreas do pico da lignina 1606 cm-1 e carboidratos.

Com relação a lignina 1606 cm⁻¹ é possível concluir, ao compararmos com a amostra não tratada, que:

- Todas as razões relacionadas ao tratamento de plasma de ar atmosférico seguido de argônio reduzem, sugerindo uma remoção de lignina maior do que carboidratos para esse tratamento.
- O tratamento por plasma de argônio promove o aumento da razão referente a 897 cm⁻¹ e não associada a 1315 cm⁻¹. Por outro lado, há uma redução de ambas as razões para os tratamentos com plasmas de ar atmosférico e ar atmosférico seguido de argônio.
- O tratamento por plasma de ar atmosférico mantém constantes as razões com relação aos carboidratos 1161,1371 e 1731 cm⁻¹ e reduz as demais.

Analisando os gráficos das Figuras 6.11 e 6.12 podemos perceber que apenas para o tratamento referente ao plasma de ar atmosférico seguido de argônio, e somente para o pico de lignina 1606 cm⁻¹, ocorre a queda de todas as razões lignina/carboidratos em comparação com a amostra não tratada. O mesmo não ocorre para as razões relacionadas a lignina 1506 cm⁻¹, mostrando uma provável facilidade de quebra dos anéis simétricos associados a carbonila da lignina 1606 cm⁻¹ em contraste com os anéis assimétricos da lignina 1506 cm⁻¹ da fibra de coco.

Outro resultado importante é a diminuição das razões 1506 cm⁻¹/1315 cm⁻¹ e 1606 cm⁻¹/1315 cm⁻¹ após o tratamento por plasma de ar atmosférico, também constatado por FARIAS (2012) após executar o mesmo tratamento das fibras de coco por um tempo de 30 min. FARIAS (2012) também concluiu que não ocorreu diminuição da razão 1506 cm⁻¹/897 cm⁻¹ das fibras de coco tratadas por plasma de ar atmosférico, resultado confirmado neste trabalho. Além disso, após o tratamento por plasma de argônio houve aumento da razão 1606 cm⁻¹/897 cm⁻¹. Esses resultados sugerem que o valor das razões com relação a celulose cristalina 1315 cm⁻¹ tendem a ser menores do que as razões associadas a celulose amorfa 898 cm⁻¹ (KORTE, 2006; PUCETATE, 2012), provavelmente devido a maior facilidade desta última ser atacada.

As razões referentes as fibras após o tratamento por plasma de argônio se mantiveram constantes ou maiores, para ambas as ligninas, sugerindo que o plasma de argônio provocou uma remoção maior de carboidratos do que o tratamento por plasma de ar atmosférico. No entanto, essa maior tendência a remoção de carboidratos, pelo plasma de argônio, não foi suficiente para elevar os valores das razões da lignina 1606 cm⁻¹ para o tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de argônio, que se mantiveram menores ou constantes em comparação com o tratamento por plasma de ar atmosférico.

O tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de argônio provocou uma maior redução das razões relativas a lignina 1606 cm⁻¹, considerando os picos dos carboidratos 897, 1161 e 1731 cm⁻¹, do que os tratamento por plasma de ar atmosférico e argônio isolados. Portanto, é possível concluir, considerando esses picos, que há uma tendência a remoção de lignina 1606 cm⁻¹ em relação aos carboidratos para ambos os tratamentos isolados. Essa remoção é mais significativa no tratamento combinado do que nos tratamentos isolados, provavelmente devido ao menor tempo do ataque de cada tratamento isolado (15 min para cada tratamento isolado e 30 min para o tratamento combinado).

A Figura 6.13 mostra os espectros obtidos a partir da média de 5 espectros coletados para cada amostra e ajustados automaticamente na mesma linha de base através do *software* OMNIC (2010). Na Figura 6.13a é possível perceber uma redução significativa do ombro esquerdo do pico de 1606 cm⁻¹ para o espectro das fibras tratadas com plasma de argônio seguido de ar atmosférico, confirmando os cálculos anteriores que atestam uma remoção desta lignina para este tratamento. Além disso, a Figura 6.13b mostra a redução da absorbância de 0,048 (não tratada) para 0,032 (tratada com plasma de argônio) do pico de 1606 cm-1.

Devido as limitações citadas no início deste tópico, a análise somente por FTIR pode ser insuficiente para caracterizar a alteração dos componentes lignocelulósicos das fibras de coco, sendo necessária uma caracterização complementar. Neste trabalho, as fibras de coco foram caracterizadas também por MEV e TGA.



Figura 6.13: Variação do pico da lignina 1606 cm-1; (a) Espectros em um mesmo gráfico; (b) Espectros em gráficos individuais. Adaptado de *software* OMNIC (2010).

6.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

6.1.2.1. Fibras sem tratamento

As micrografias das fibras de coco não tratadas estão apresentadas nas Figuras 6.14 a 6.16. A micrografia da Figura 6.14 revela o aspecto da superfície das fibras após o processo de secagem e moagem, com destaque para a heterogeneidade de tamanho das fibras que varia entre 78 e 220 µm de diâmetro.



Figura 6.14: Fibra sem tratamento, com destaque para a variação de tamanho das fibras.

A Figura 6.15 mostra as superfícies das fibras de coco contendo orifícios característicos que podem estar vazios ou preenchidos por partículas silicificadas, com aspecto de protrusões globulares, como também observado por GEETHAMMA *et al.* (1998) e DAMACENO (2012). Além disso, esses orifícios podem estar recobertos por uma camada de resíduos, como provavelmente ocorre na micrografia da Figura 6.16.



Figura 6.15: Fibra sem tratamento, com destaque para a morfologia do orifício e da protrusão de sílica.



Figura 6.16: Fibra sem tratamento com uma camada de resíduos na superfície.

Na Figura 6.17 está destacado um corte profundo, característico da etapa de moagem da fibra não tratada, que favorece a exposição das fibrilas de celulose e contribui para o aumento de rugosidade superficial da fibra.



Figura 6.17: Fibra de coco não tratada, com aspecto cortado devido a moagem, destaque para a exposição das fibrilas de celulose.

6.1.2.2. Fibras tratadas com plasma de ar atmosférico

As micrografias das fibras tratadas com plasma de ar atmosférico revelam uma grande parte da superfície atacada (Figuras 6.18 a 6.20), além de uma fibra com ataque localizado (Figura 6.18).



Figura 6.18: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico. Destaque para o ataque localizado em uma das fibras.

A superfície da fibra atacada fica mais evidente nas micrografias de maior aumento (Figuras 6.19 e 6.20), onde é perceptível o quase total desaparecimento das protrusões e ceras existentes na superfície das fibras sem tratamento, tornando as fibrilas mais visíveis. Essa exposição da celulose, após o tratamento, promove um aumento da área superficial de contato e da rugosidade das fibras.



Figura 6.19: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico. Destaque para as fibrilas de celulose que ficam expostas após o tratamento.



Figura 6.20: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico

Além disso, KHAMMATOVA (2005) reportou um aumento significativo da cristalinidade das fibras de linho após tratamento por plasma de ar atmosférico em reator de plasma capacitivo de alta frequência, sugerindo que esse tratamento promove também uma remoção de componentes amorfos (hemicelulose e lignina) através dos processos de *etching* e *sputtering* na superfície das fibras. É possível observar na Figura 6.20 a presença de pequenos fragmentos de material na superfície das fibras, sendo mais uma evidência do bombardeamento e *etching* provocado pelo plasma.

6.1.2.3. Fibras tratadas com plasma de argônio

As micrografias das fibras de coco tratadas com plasma de argônio estão apresentadas nas Figuras 6.21 a 6.23. A submissão das fibras ao plasma de argônio resultou em um ataque superficial semelhante ao tratamento com plasma de ar atmosférico, aumentando a rugosidade e possibilitando a exposição do material interno da fibra. ORAJI (2008) observou um significativo aumento de rugosidade superficial das fibras de linho após 15 min de tratamento por plasma de argônio, utilizado para potencializar a limpeza da superfície pelos fenômenos de *etching* e *sputtering*.



Figura 6.21: Fibra de coco tratada com plasma de argônio.



Figura 6.22: Fibra de coco tratada com plasma de argônio.



Figura 6.23: Fibra de coco tratada com plasma de argônio.

6.1.2.4. Fibras tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de argônio

As Figuras 6.24 a 6.26 mostram as micrografias das fibras tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de argônio. O aspecto das fibras após o tratamento indica que essas sofreram um ataque mais agressivo e mais homogêneo (todas as fibras aparecem atacadas) quando comparadas as fibras resultantes dos tratamentos isolados, o que corrobora com os resultados obtidos a partir da técnica de espectroscopia FTIR.



Figura 6.24: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico seguido de argônio. Todas as fibras da micrografia apresentam a superfície atacada pelo plasma.



Figura 6.25: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico seguido de argônio.



Figura 6.26: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico seguido de argônio.

Além disso, como já foi comentado também no tópico referente a espectroscopia FTIR, o maior tempo total do tratamento combinado por plasma de ar atmosférico seguido de argônio (30 min) pode ter provocado um ataque mais intenso do que os tratamentos isolados (15 min). Por outro lado, FARIAS (2012) verificou que o tratamento das fibras de coco com plasma de ar atmosférico, durante 40 min, produziu um ataque bastante heterogêneo e brando e, portanto, torna-se mais provável que a combinação dos tratamentos de ar atmosférico e argônio promova um ataque mais acentuado na superfície da fibra do que os tratamentos isolados realizados durante o mesmo tempo.

SILVA (2003) e SAW *et al.* (2010) relataram a remoção dos resíduos superficiais das fibras naturais após o ataque químico (principalmente alcalino), onde apresentaram o aparecimento das protrusões nas fibras tratadas como evidência do sucesso do tratamento químico na remoção dos resíduos, sem promover a remoção da camada de cera. Com a ressalva da maior heterogeneidade dos tratamentos isolados por plasma de ar atmosférico e argônio, é possível afirmar que os resultados dos tratamentos químicos citados são inferiores aos obtidos por plasma, já que no presente trabalho foi constatado, além do desaparecimento de grande parte das protrusões, também a exposição das fibrilas de celulose que comprovam a remoção dos resíduos da superfície das fibras de coco.

6.1.2.5. Fibras tratadas com plasma de hexafluoreto de enxofre (SF₆)

O tratamento de SF₆ foi realizado com o objetivo de promover uma combinação química entre os átomos de flúor e a superfície da fibra de coco, assim como constatado por SELLI *et al.* (2001). Este autor observou o aumento da hidrofobicidade após a formação de uma camada fluorada na superfície das fibras de algodão.

Posteriormente ao tratamento com plasma de SF_6 , a superfície das fibras de coco aparece lisa e com poucos orifícios (Figuras 6.27 a 6.29), assumindo uma morfologia superficial distinta das fibras atacadas com plasmas de ar atmosférico e argônio. Esse resultado indica que este tratamento promoveu o recobrimento da superfície ou não provocou alteração das fibras sem tratamento. Além disso, é possível que tenha ocorrido um pequeno aumento da rugosidade superficial das fibras, já que KAMLANGKLA *et al.* (2011) verificou um ataque moderado à superfície das fibras de algodão, pelo mecanismo de *etching*, a partir de 5 min de tratamento por plasma de SF_{6} .



Figura 6.27: Fibra de coco tratada com plasma de SF₆.



Figura 6.28: Fibra de coco tratada com plasma de SF₆.



Figura 6.29: Fibra de coco tratada com plasma de SF_6 .

6.1.2.6. Fibras tratadas com plasma de metano (CH₄)

Como foi destacado, no tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de metano, ocorre a formação de uma camada de recobrimento após a submissão das fibras ao plasma de metano. Além disso, pode ser observada nas micrografias (Figuras 6.30 a 6.32) a presença de uma menor quantidade de orifícios e protrusões na superfície da fibra após o tratamento com CH₄.



Figura 6.30: Fibra de coco tratada com plasma de CH₄.



Figura 6.31: Fibra de coco tratada com plasma de CH₄.



Figura 6.32: Fibra de coco tratada com plasma de CH₄.

6.1.2.7. Fibras tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de metano (CH₄)

De forma semelhante ao plasma de SF_6 , o tratamento por plasma de CH_4 foi utilizado com o objetivo de promover um recobrimento da superfície, neste caso uma combinação química do carbono com a superfície da fibra.

O tratamento isolado por plasma de ar atmosférico promoveu uma alteração significativa na superfície das fibras, como discutido anteriormente (Figuras 6.18 a 6.20). Neste caso, com o tratamento por plasma de metano realizado após exposição ao plasma de ar atmosférico, a superfície das fibras aparece menos rugosa (Figuras 6.33 a 6.35), com uma característica morfológica bastante distinta das fibras tratadas isoladamente com plasma de ar atmosférico. Portanto, torna-se evidente que o metano promoveu a formação de uma camada de recobrimento, provavelmente de carbono amorfo, sobre a superfície atacada pelo plasma de ar atmosférico. Outro indício da formação de um recobrimento pelo tratamento de CH_4 está destacado na micrografia da Figura 6.34, onde uma das fibras aparece com uma camada logo acima da superfície desfibrilada pelo plasma de ar atmosférico, característica não observada em nenhum outro tratamento.

OLARU *et al.* (2005) relataram um aumento do Módulo de Young e resistência mecânica do compósito de polipropileno reforçado com fibras de madeira tratadas por plasma de metano, possivelmente devido a formação de uma camada hidrofóbica na superfície das fibras que provocou uma maior compatibilidade fibra-matriz.

Os resultados do tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de metano são de grande relevância, uma vez que as modificações das fibras alcançadas pela combinação do ataque superficial (plasma de ar atmosférico) e a formação de uma camada provavelmente hidrofóbica (plasma de metano) podem ser favoráveis a adesão fibra-matiz e, portanto, provocando uma melhora nas propriedades mecânicas (sobretudo módulo de Young e tensão máxima) dos compósitos de PHB reforçados com fibras de coco.



Figura 6.33: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico seguido de CH₄.



Figura 6.34: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico seguido de CH₄. Destaque para a superfície desfibrilada com uma camada superior provavelmente resultante do tratamento por plasma de CH₄.



Figura 6.35: Fibra de coco tratada com plasma de ar atmosférico seguido de CH₄. Em destaque os cortes lineares descontínuos.

6.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 6.36 apresenta um termograma contendo as curvas TG (variação percentual da massa com a temperatura) das fibras de coco sem tratamento e tratadas por plasma de ar atmosférico e ar atmosférico seguido de argônio.



Figura 6.36: Curvas TG das fibras sem tratamento e tradadas por plasma. Adaptado do *software* UNIVERSAL ANALYSIS (2005).

Para facilitar a análise dos eventos térmicos, uma curva DTG (taxa de variação da massa com a temperatura) também foi construída para cada amostra, conforme mostra a Figura 6.37.



Figura 6.37: Curvas DTG das fibras de coco sem tratamento e tradadas por plasma. Adaptado do *software* UNIVERSAL ANALYSIS (2005).

As temperaturas de máxima velocidade de degradação ($T_{máx}$), início (T_{onset}) e final (T_{endset}) do estágio de decomposição onde ocorre a maior perda de massa (entre 200 e 350°C) estão apresentadas na Tabela 6.4 abaixo para cada uma das amostras.

Tabela 6.4: Principais temperaturas do estágio de decomposição entre 200 e 350°C.

Amostra	Tonset (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T _{endset} (°C)
Sem tratamento	288,34	338,21	360,96
Plasma de ar atmosférico	284,89	324,02	340,59
Plasma de ar atmosférico seguido de argônio	288,32	327,36	341,44

A partir das Figuras 6.36 e 6.37, além da Tabela 6.4, é possível chegar as seguintes conclusões:

- Inicialmente ocorre uma perda de massa devido a umidade, entre 25 e 100°C, evidenciando o caráter hidrofílico das fibras.
- O principal estágio de composição (200 a 350°C) da curva TG das fibras tratadas por plasma ocorre a temperaturas menores em relação a fibra

sem tratamento, ou seja, a curva TG das amostras tratadas está deslocada para esquerda.

 A temperatura máxima (T_{máx}) de degradação das amostras tratadas é menor (curva DTG levemente descolada para esquerda) em relação à fibra sem tratamento, indicando uma maior velocidade de decomposição das amostras tratadas. Esse fato pode ser percebido também através das temperaturas menores T_{endset} alcançadas pelas fibras tratadas.

Esses resultados evidenciam a menor estabilidade térmica das fibras após o tratamento por plasma, provavelmente devido a remoção de resíduos e materiais não celulósicos, como a lignina que é o componente da fibra mais estável termicamente (BIANCHI *et al.*, 2010).

Assim como na caracterização por FTIR, uma análise cuidadosa é necessária na interpretação das curvas TG e DTG devido a sobreposição dos eventos térmicos correspondentes aos principais componentes das fibras de coco. As faixas de temperatura na qual ocorre a decomposição dos principais componentes das fibras vegetais são geralmente atribuídas a: 200 - 300°C com perda de massa máxima em torno de 268°C (hemicelulose), 250 - 400°C com máxima perda de peso em cerca de 355°C (celulose) e decomposição lenta entre 100 - 900°C (lignina). Outras fontes citam ainda a decomposição completa de todos os materiais lignocelulósicos na faixa de 250-380°C e 280-380°C (PIGATTO, 2009). No caso específico das fibras de coco, estudos citam as decomposições da hemicelulose na faixa de 200 - 260°C, celulose entre 240 e 350 e lignina de 280 a 500°C (TOMCZAK, 2010; RAMÍREZ, 2011; BIANCHI *et al.*, 2010).

A ordem de ocorrência desses eventos térmicos pode ser justificada pelas estruturas químicas dos constituintes das fibras. A hemicelulose se degrada primeiro devido a sua estrutura amorfa e ramificada composta por sacarídeos que são degradados em baixas temperaturas. A celulose possui uma maior estabilidade térmica em comparação com a hemicelulose, já que apresenta estrutura semicristalina sem ramificações. Já a lignina, apesar de apresentar uma estrutura amorfa, é constituída de anéis aromáticos com muitas ramificações, fazendo com que seja degradada lentamente ao longo de uma ampla faixa de temperatura como mostra a Figura 6.38 (NAVARRO, 2011).



Figura 6.38: Curva TG e DTG da hemicelulose, celulose e lignina. Adaptado de NAVARRO (2011).

Na Figura 6.37 é possível perceber a sobreposição dos picos 275,83 e 338,21°C na curva DTG da fibra sem tratamento, referentes à decomposição da hemicelulose e celulose, respectivamente. Também é possível observar que a degradação da lignina ocorre em diversos estágios, sendo possível ressaltar: o primeiro, em torno de 100°C, associado à perda de água, outros 2 picos na faixa de 200-400°C e outro próximo a 500°C. Como reportado por MOTHÉ e MIRANDA (2009), a decomposição da celulose e hemicelulose ocorre em temperaturas muito próximas a 330°C, sendo necessária a separação dos picos sobrepostos para uma análise mais apropriada desses eventos térmicos. O *software OriginPro* foi utilizado para realizar a deconvolução por meio do ajuste com função Gaussiana da curva DTG, obtendo-se os picos da celulose e hemicelulose nas curvas DTG de cada amostra, conforme mostra a Figura 6.39 para a fibra sem tratamento.



Figura 6.39: Curva DTG da fibra sem tratamento (preto) contendo os picos deconvoluídos da hemicelulose (verde) e celulose (vermelho). A seta destaca a presença do evento térmico que ocorre acima de 500°C na fibra sem tratamento. Adaptado de *software* OriginPro (2012).

É importante ressaltar que a deconvolução, ao contrário do que ocorre para a celulose e hemicelulose, não revela um pico bem definido para a lignina (NAVARRO, 2011; CARRIER *et al.*, 2010), possivelmente devido à ocorrência de estágios de degradação da lignina em temperaturas próximas a dos demais componentes. Além disso, CARRIER *et al.* declararam a obtenção de resultados insatisfatórios na tentativa de calcular a variação da quantidade de compostos lignocelulósicos a partir da curva DTG.

Além da convolução, a Figura 6.39 destaca a presença do pico próximo a 522°C na curva DTG da fibra de coco sem tratamento, também presente nas fibras tratadas (Figura 6.37), que está relacionado ao segundo estágio de decomposição da lignina como comentado anteriormente. A área desse pico foi calculada através da curva DTG de cada amostra a partir do *software* UNIVERSAL ANALYSIS.

As Tabelas 6.5 e 6.6 apresentam os valores das temperaturas e áreas dos picos deconvoluídos, assim como para o pico que ocorre próximo a 522°C, da curva DTG de cada amostra analisada.

Tabela 6.5: Temperatura de decomposição dos principais picos relacionados aos componentes da fibra d
coco.

Amostra	Pico da Hemicelulose (°C)	Pico da celulose (°C)	Pico da lignina (°C)
Sem tratamento	298,48	337,69	522,23
Plasma de ar atmosférico	293,21	322,83	528,62
Plasma de ar atmosférico seguido de argônio	296,76	326,07	532,38

Tabela 6.6: Áreas dos principais picos relacionados aos componentes da fibra de coco na curva DTG.

Amostra	Área do pico da hemicelulose (u.a.)	Área do Pico da celulose (u.a.)	Área do pico da lignina (u.a.)
Sem tratamento	$31,\!49 \pm 0,\!49$	18,322 ± 0,317	0,047
Plasma de ar atmosférico	$31,04 \pm 0,27$	$16,79 \pm 0,16$	0,029
Plasma de ar atmosférico seguido de argônio	$31,86 \pm 0,36$	$17,77 \pm 0,22$	0,004

Através dos resultados da Tabela 6.5 é possível perceber, ao comparamos a temperatura de ocorrência do mesmo evento térmico para diferentes amostras, que não houve grande variação da temperatura.

Analisando a Tabela 6.6 e sabendo que a variação de massa é diretamente proporcional a área do pico sob a curva DTG, é possível afirmar que:

- Os valores das áreas dos picos da hemicelulose não variam, portanto não houve uma remoção significativa de hemicelulose pelos tratamentos por plasma nas amostras analisadas.
- A área do pico de celulose reduz após os tratamentos, onde a maior redução foi alcançada pelo tratamento por plasma de ar atmosférico, mostrando que o plasma atacou a celulose.
- A área do pico em torno de 522°C, relacionado à decomposição parcial da lignina, sofre uma redução significativa nas amostras tratadas, praticamente desaparecendo para a amostra tratada por plasma de ar atmosférico seguido de argônio.

6.2. Caracterização dos compósitos de poli(3-hidroxibutirato) (PHB) reforçados com fibras de coco

A Figura 6.40 mostra o aspecto do PHB puro e dos compósitos reforçados com fibras de coco tratadas por plasma.





Figura 6.40: Compósitos de PHB puro (a), reforçados com 5% fibras de coco tratadas por plasma de SF₆
(b) e reforçados com 2,5% de fibras tratadas por plasma de ar atmosférico seguido de metano (c) obtidos após prensagem hidráulica.

6.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada na avaliação das superfícies fraturadas dos corpos de prova após o ensaio de tração dos compósitos fibras de coco/PHB, sendo importante para o entendimento do mecanismo de fratura. A partir do MEV foi possível verificar como as fibras ficaram dispersas nos compósitos, além da adesão fibra-matriz.

6.2.1.1. Compósitos reforçados com fibras não tratadas

No compósito contendo 2,5% de fibras sem tratamento, é possível observar (Figura 6.41) que há um espaçamento bastante evidente entre matriz e fibra devido a fraca adesão entre esses constituintes.



Figura 6.41: Superfície fraturada do compósito de PHB reforçado com 2,5% de fibras não tratadas.

Da mesma forma, o compósito contendo fibras sem tratamento, neste caso 5% de fibras, apresenta uma grande separação entre fibra e matriz, confirmando a falta de adesão entre as fibras sem tratamento e a matriz de PHB (Figura 6.42). É possível

observar também a presença de fibras em mais de uma direção, característica do processamento do compósito.



Figura 6.42: Superfície fraturada do compósito de PHB reforçado com 5% de fibras não tratadas.

6.2.1.2. Compósitos reforçados com fibras tratadas por plasma de ar atmosférico seguido de CH₄

Para o compósito contendo 2,5% de fibras de coco tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de metano, a micrografia da Figura 6.43 mostra uma menor separação entre fibra e matriz se comparado ao compósito reforçado com 2,5% de fibras sem tratamento.



Figura 6.43: Superfície fraturada do compósito de PHB reforçado com 2,5% de fibras tratadas por plasma de ar atmosférico seguido de metano.

Na Figura 6.44, referente a micrografia da superfície de fratura do compósito contendo 5% de fibras de coco tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de metano, o espaçamento entre fibra e matriz aparece menor do que no compósito com fibras sem tratamento. Além disso, é importante destacar a presença de uma fibra rugosa que permaneceu aderida a matriz após ser rompida no ensaio de tração, apresentando também uma camada de matriz polimérica envolvendo parte da sua superfície.


Figura 6.44: Superfície fraturada do compósito de PHB reforçado com 5% de fibras tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de metano.

6.2.1.3. Compósitos reforçados com fibras tratadas por plasma de SF₆

O compósito reforçado com 5% de fibras tratadas com SF₆ também apresenta fibras com a superfície distanciada da matriz, como mostra a micrografia da superfície de fratura deste compósito (Figura 6.45). Apesar desse distanciamento ser menor do que o observado no compósito reforçado com 2,5% de fibras não tratadas, não é possível observar uma diferença relevante em comparação com o compósito com fibras de coco tratadas com plasma de ar atmosférico seguido de metano, indicando que esses tratamentos por plasma (SF₆ e ar atmosférico seguido de metano) possuem um efeito semelhando sobre a adesão fibra-matriz.



Figura 6.45: Superfície fraturada do compósito de PHB reforçado com fibras de coco contendo 2,5% de fibras tratadas por plasma de SF₆.

Para o compósito com 5% de fibras tratadas com plasma de SF₆, uma grande distância entre fibra e matriz pode ser verificada (Figura 6.46). Comparando esta micrografia com a superfície de fratura do compósito contendo 2,5% de fibras tratadas com SF₆, é possível perceber que, neste caso, o aumento da porcentagem de fibras tratadas foi desfavorável a adesão, aumentando também o espaçamento entre fibra e matriz.



Figura 6.46: Superfície fraturada do compósito de PHB reforçado com 5% de fibras tratadas com plasma de SF_{6} .

6.2.2. Ensaio de tração

As médias dos resultados obtidos (tensão máxima, módulo de Young e alongamento na ruptura) através do ensaio de tração realizado no PHB puro e nos compósitos fibras de coco/PHB, além do desvio padrão referente a 90% de confiança do teste de hipóteses, estão listadas na Tabela 6.7.

W _f (%)/ tratamento	Tensão máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
0 (PHB puro)	$22,35 \pm 0,83$	$539,16 \pm 75,08$	$6,77\pm0,40$
2,5 / sem tratamento	$27,64 \pm 0,73$	731,18 ± 27,79	7,36 ± 0,32
2,5 / ar + CH ₄	$28,\!38\pm0,\!79$	774,64 ± 114,92	$10,20 \pm 0,69$
2,5 / SF ₆	30,63 ± 1,77	799,80 ± 32,03	9,03 ± 0,37
5 / sem tratamento	25,83 ± 1,32	$936,36 \pm 46,54$	$7,\!18\pm0,\!51$
5 / ar + CH ₄	$27,76 \pm 0,38$	$988,64 \pm 29,05$	$9,00 \pm 0,51$
5 / SF ₆	$26,12 \pm 0,46$	714,25 ± 32,21	13,08 ± 1,14

Tabela 6.7: Dados do ensaio de tração realizados nos compósitos fibra de coco/PH..

Adicionalmente, gráficos de barras foram construídos para melhor comparação dos dados (Figuras 6.47 a 6.53).



Figura 6.47: Tensão máxima alcançada pelos compósitos reforçados com 2,5% de fibras de coco.

A partir do gráfico da tensão máxima dos compósitos PHB/2,5% de fibras de coco (Figura 6.47), pode-se concluir que:

- Todos os compósitos reforçados com fibras de coco apresentaram maior valor de tensão máxima do que o PHB puro.
- 2. O compósito reforçado com fibra de coco tratada por plasma de SF_6 aparece com 28,86 MPa, o maior valor de tensão máxima possível de ser afirmado considerando o intervalo de confiança, cerca de 24,50% maior que o PHB puro e 1,76% maior que o PHB/2,5% sem tratamento.





A partir do gráfico da tensão máxima dos compósitos PHB/5% de fibras de coco (Figura 6.48), pode-se concluir que:

- Todos os compósitos reforçados com fibras de coco apresentaram maior valor de tensão máxima se comparados ao PHB puro.
- 2. O compósito reforçado com fibra de coco tratada por plasma de ar atmosférico seguido de CH₄ alcançou 27,38 MPa, o maior valor de tensão máxima possível de ser afirmado considerando o intervalo de confiança, cerca de 18,3% maior que o PHB puro e 0,88% maior que o PHB/2,5% sem tratamento.

De acordo com os gráficos das Figuras 6.47 e 6.48 é possível perceber que o aumento da fração de fibras (de 2,5% para 5%) mantém a tensão máxima (caso das fibras sem tratamento e tratadas por ar + CH_4) ou causa uma redução dessa tensão (caso das fibras tratadas por SF_6).



Figura 6.49: Módulo de Young dos compósitos reforçados com 2,5% de fibras de coco.

A partir do gráfico do Módulo de Young dos compósitos PHB/2,5% de fibras de coco (Figura 6.49), pode-se concluir que:

- Todos os compósitos reforçados com fibras de coco apresentaram maior valor de Módulo de Young se comparados ao PHB puro.
- O compósito PHB/2,5% SF₆ alcançou maior módulo de Young do que o compósito reforçado com fibras não tratadas (PHB/2,5% sem tratamento), indicando uma melhora de adesão fibra de coco-matriz de PHB após o tratamento por plasma de SF₆.
- 3. O compósito reforçado com fibra de coco tratada por plasma de SF_6 alcançou 767,77 MPa, o maior valor de módulo de Young possível de ser afirmado considerando o intervalo de confiança, cerca de 25% maior que o PHB puro e 1,16% maior que o PHB/2,5% sem tratamento.



Figura 6.50: Módulo de Young dos compósitos reforçados com 5% de fibras de coco.

A partir do gráfico do Módulo de Young dos compósitos PHB/5% de fibras de coco (Figura 6.50), pode-se concluir que:

- Todos os compósitos reforçados com fibras de coco apresentaram maior valor de Módulo de Young se comparados ao PHB puro.
- 2. O compósito PHB/5% SF₆ teve o seu módulo de Young reduzido se comparado aos demais compósitos (reforçados com fibras tratadas e não tratadas), além de ter alcançado um menor módulo de Young em relação ao PHB/2,5% SF₆, indicando que o aumento da fração mássica de fibras desses compósitos prejudicou a adesão fibra-matriz, provavelmente devido a heterogeneidade desse tratamento. Por outro lado, os compósitos reforçados com fibras não tratadas e tratadas por plasma de ar + CH₄ apresentaram um aumento relevante do Módulo de Young em relação ao PHP puro.
- O maior valor do módulo de Young, possível de ser afirmado considerando o intervalo de confiança, corresponde a 959,58 MPa referente ao compósito PHB/5% CH₄ (cerca de 56,22% maior do que o PHB puro).

De acordo com os gráficos das Figuras 6.49 e 6.50 é possível perceber que o aumento da fração de fibras aumenta o módulo de Young (caso das fibras sem





Figura 6.51: Alongamento na ruptura dos compósitos reforçados com 2,5% de fibras de coco.

A partir do gráfico do alongamento na ruptura dos compósitos PHB/2,5% de fibras de coco (Figura 6.51), pode-se concluir que:

- 1. Os compósitos reforçados com fibras de coco tratadas apresentaram maior alongamento na ruptura do que as demais amostras.
- 2. O compósito reforçado com fibra de coco tratada por plasma de ar + CH_4 alcançou 23,94% de alongamento na ruptura, o maior valor de alongamento na ruptura possível de ser afirmado considerando o intervalo de confiança, cerca de 36,68% maior do que o PHB puro, 23,94% maior do que o PHB/2,5% sem tratamento 1,13% maior do que o PHB/2,5% SF₆.



Figura 6.52: Alongamento na ruptura dos compósitos reforçados com 5% de fibras de coco.

A partir do gráfico do alongamento na ruptura dos compósitos PHB/5% de fibras de coco (Figura 6.52), pode-se concluir que:

- Os compósitos reforçados com fibras de coco tratadas apresentaram maior alongamento na ruptura do que as demais amostras, indicando que ambos os tratamentos contribuem para o aumento do alongamento na ruptura.
- O compósito reforçado com fibras de coco tratadas por plasma de SF₆ apresentou o maior valor de alongamento na ruptura.
- 3. O compósito reforçado com fibra de coco tratada por plasma de SF_6 alcançou 11,94% de alongamento na ruptura, o maior valor de alongamento na ruptura possível de ser afirmado considerando o intervalo de confiança, cerca de 66,52% maior que o PHB puro, 55,29% maior do que o PHB/5% sem tratamento e 25,73% maior do que o PHB/5% ar + CH₄.

De uma forma geral, o aumento da fração mássica (de 2,5% para 5%) das fibras sem tratamento e tratadas por ar atmosférico seguido de metano mantém as propriedades de tensão máxima e alongamento na ruptura, porém aumenta o módulo de Young. Já com relação as fibras tratadas com SF_6 , o aumento da fração de fibras (também de 2,5% para 5%) aumenta o alongamento na ruptura e gera diminuição das propriedades de tensão máxima e módulo de Young

As melhores propriedades dos compósitos reforçados com fibras após os tratamentos por plasma podem estar relacionadas ao aumento de hidrofobicidade e/ou rugosidade na superfície das fibras tratadas que possibilitaram uma maior adesão entre fibras de coco e a matriz hidrofóbica de PHB. O aumento significativo do alongamento na ruptura das fibras tratadas por plasma pode ter ocorrido devido à atuação das fibras como sítios de nucleação dos cristais da matriz de PHB, provocando a formação de esferulitos de menor tamanho e diminuindo a fragilidade do PHB.

6.3. Caracterização das nanofibras de coco

6.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das Figuras 6.53 a 6.55 mostram o aspecto morfológico das fibras de coco após tratamento por plasma seguido de maceração criogênica.

A micrografia da Figura 6.53, relativa a amostra macerada após o tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de argônio, mostra a grande capacidade de trituração do processo de maceração, onde grande parte do material das fibras foi fragmentado após a fragilização provocada pelo contato das fibras com o nitrogênio líquido.

Esse processo de quebra decorrente da maceração possibilita uma exposição maior das fibrilas de celulose após o tratamento por plasma, ficando estas quase totalmente expostas (Figuras 6.54 e 6.55), com pequena quantidade de componentes não celulósicos na superfície. Esse resultado pode ser melhor percebido ao compararmos as micrografias das fibras tratadas por plasma maceradas e não maceradas, ou seja, as Figuras 6.54 e 6.24 para o tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de argônio e as Figuras 6.55 e 6.19 para as fibras tratadas com plasma de ar atmosférico.



Figura 6.53: Fibras de coco maceradas após tratamento com plasma de ar atmosférico seguido de argônio.



Figura 6.54: Fibra de coco macerada após tratamento com plasma de ar atmosférico seguido de argônio.



Figura 6.55: Fibra de coco macerada após tratamento com plasma de ar atmosférico.

6.3.2. Espalhamento de luz

As Figuras 6.56 a 6.58 apresentam os gráficos com a distribuição do tamanho (diâmetro) das partículas, na faixa de 0,1 a 10.000 nm, identificadas na suspensão das amostras de fibras de coco após tratamento por plasma seguido de maceração criogênica.

Ao contrário do observado por ABRAHAM (2013), que obteve uma distribuição heterogênea de nanopartículas de celulose com diâmetros entre 4 e 100 nm a partir do tratamento ácido das fibras de coco seguido de explosão a vapor em autoclave, neste trabalho foram identificados picos isolados de nanofibras.

A Figura 6.56 mostra os diâmetros médios de 4,12 nm e 65 nm das nanopartículas identificadas nas fibras de coco maceradas criogenicamente sem tratamento prévio por plasma, onde a maior parte das nanofibras apresentou o tamanho de 65 nm.



Figura 6.56: Distribuição do tamanho de partículas da amostra de fibras de coco após maceração criogênica sem tratamento prévio com plasma.

Com relação as fibras de coco tratadas por plasma de ar atmosférico (Figura 6.57), é possível perceber que houve uma diminuição do tamanho das nanopartículas ,em comparação a amostra sem tratamento, para 2,53 nm e 48,23 nm.



Figura 6.57: Distribuição do tamanho de partículas da amostra de fibras de coco maceradas após tratamento por plasma de ar atmosférico.

Por último, para a amostra tratada por plasma de ar atmosférico seguido de argônio (Figura 6.58), foi possível verificar uma distribuição homogênea de nanofibras com cerca de 8,73 nm.



Figura 6.58: Distribuição do tamanho de partículas da amostra de fibras de coco maceradas após tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de argônio.

De forma geral, esses resultados evidenciam a importância da realização do tratamento por plasma na obtenção de uma maior quantidade de nanofibras de celulose menores que as nanopartículas produzidas a partir da fibra sem tratamento (65 nm).

Dentre os tratamentos por plasma, o ar atmosférico seguido de argônio se destaca por proporcionar a maior concentração de nanopartículas com diâmetro menor que 10 nm. Esse resultado foi possível devido a remoção de componentes não celulósicos pelos tratamentos por plasma, possibilitando uma maior exposição da celulose e facilitando a sua fragmentação em nanopartículas.

7. CONCLUSÕES

O tratamento por plasma se mostrou eficiente na remoção da maior parte dos materiais não celulósicos das fibras de coco, sobretudo na limpeza dos resíduos que permanecem após o processo de obtenção e manuseio das fibras. Essas modificações são evidenciadas pelas micrografias obtidas por MEV que mostram o desaparecimento parcial das ceras e protrusões de sílica, com exposição das fibrilas de celulose, após os tratamentos por plasma. Além disso, o tratamento por plasma de ar atmosférico seguido de argônio se destaca por ser mais eficaz na remoção da lignina das fibras de coco, como demonstrado pelas caracterizações por FTIR e TGA.

A partir da inserção de uma etapa prévia utilizando a tecnologia limpa do plasma foi possível obter nanofibras com tamanhos entre 2,53 e 48,23 nm após maceração criogênica, onde o plasma de ar atmosférico possibilitou a produção de nanofibras com o menor diâmetro (2,53 nm de diâmetro) e o uso do plasma de ar atmosférico seguido de argônio acarretou na geração de uma distribuição homogênea de nanofibras com tamanhos menores que 10 nm.

Os compósitos fibras de coco/PHB apresentaram melhores propriedades mecânicas (tensão máxima, módulo de Young e/ou alongamento na ruptura), sobretudo o alongamento na ruptura, após tratamentos por plasma de SF_6 e ar atmosférico seguido de CH_4 .

8. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da energia superficial das fibras de coco a partir do teste de molhabilidade.
- Analisar o efeito do tratamento das fibras de coco por plasma de argônio seguido de ar atmosférico.
- Isolamento e caracterização da lignina das fibras de coco.
- Estudo das fibras de coco como agente de nucleação de esferulitos em compósitos fibras de coco/PHB.
- Planejamento de um reator que aumente a homogeneidade do tratamento de uma maior quantidade de fibras por plasma.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, E., DEEPA, B., PROTHEN, L. A., 2013. "Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre", *Carbohydrate Polymers*, v. 92, pp. 1477-1483.

AHMED, A., 2007, A review of plasma treatment for application on textile substrate, Degree of BSc., Faculty of Textile Science, Textile Institute of Pakistan, Pakistan.

ALMEIDA, C. M. da S. de, 2005, *Análise por XPS e AFM da superfície de blendas de PVC/PHB*. Dissertação de M.Sc., Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANNUNCIADO, T. R., AMICO, S. C., SYDENSTRICKER, T. H. D., "Utilização da fibra de paina (chorisia speciosa) como sorvente de óleo cru. Parte II: caracterização da fibra X Capacidade de sorção". In: 3° *Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, BA, Brasil, 2005.

AYRILMIS, N., JARUSOMBUTI, S., FUEANGVIVAT, V., 2011, "Coir Fiber Reinforced Polypropylene Composite Panel for Automotive Interior Applications", *Fibers and Polymers*, v. 12, n.7, pp. 919-916.

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.

BIANCHI, O., CASTEL, C. D., DE OLIVEIRA, R. V. B., 2010. "Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA", *Polímeros*, v. 20, pp. 395-400.

BRÍGIDA, A. I. S., CALADO, V. M. A., GONÇALVES, L. R. B. *et al.*, 2010, "Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber", *Carbohydrate Polymers*, v.79, pp.832–838.

CAMARGO, M., 2010, Estudos preliminares sobre a produção de nanocelulose a partir de algodão "never dried" utilizando hidrólise enzimática seguida de sonicação com ultrassom. Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.

CARASCHI, J. C., 2002. "Compósitos Biodegradáveis de Polihidroxibutirato (PHB) Reforçado com Farinha de Madeira: Propriedades e Degradação", *Acta Scientiarum*, v. 24, n. 6, pp. 1609-1614.

CARRIER, M., SERANI, M. L., DEMUX, D., 2010. "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass", *Biomass and bioenergy*, v. 35, pp. 298-307.

CHABANNES, M. *et al.*, 2001, "*In situ* analysis of lignins in transgenic tobacco reveals a differential impact of individual transformations on the spatial patterns of lignin deposition at the cellular and subcellular levels", *Plant Journal*, v. 28, n. 3, pp. 271–282.

COCO. [Online] Dicionário Gastronômico, 2012. Disponível em: http://correiogourmand.com.br/info_03_dicionarios_gastronomicos_alimentos_frutas_coco.htm>. Acesso em 10 mar. 2013.

COLOM, X. *et al.*, 2003, "Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability", v. 53, p. 543-549.

CORREDOR, D.Y. *et al.*, 2009, "Evaluation and Characterization of Forage Sorghum as Feedstock for Fermentable Sugar Production", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 158, pp. 164-179. DAI, D., FAN, M., 2010. "Characteristic and Performance of Elementary Hemp Fibre. International Biodeterioration & Biodegradation", *Materials Sciences and Applications*, v. 1, pp. 336-342.

DALCANTON, F., 2006, *Produção, extração e caracterização de poli(3-hHidroxibutirato por ralstonia eutropha em diferentes Substratos.* Dissertação de M.Sc., Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

DAMACENO, P. R. C., 2012, *Tratamento de fibras de coco por plasma para reforço em compósitos biodegradáveis*. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DIAS, V. M. M., 2008, *Isotérmicas de adsorção de água de materiais híbridos O/I à base de celulose*. Dissertação de M.Sc., Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

FARIAS, J. G. G. de, 2012, *Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico*. Projeto de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FERNANDES, D. M., 2005, *Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada*. Dissertação de M.Sc., Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, PR, Brasil.

FERREIRA, G. A., 2010, *Espectroscopia de infravermelho na identificação de grupos funcionais*, 2010. Projeto de Graduação, Farmácia, Universidade Presidente Antônio Carlos, MG, Brasil.

FUJIMOTO, D. Y., 2011, Production of nanocomposites based on poly(3hydroxybutyrate)/nanoparticles derived from amilaceous industry waste, Projeto de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GARCIA, T., BITTENCOURT, E., "Plasma: tecnologia limpa". In: 3rd Amazonic Green Materials Meeting, Manaus, AM, Brasil, 2010.

GEETHAMMA, V.G. et al, 1998, "Composite of short coir fibre and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre". Polymer, Oxford, v.39, n.6, pp.1483-1491.

GLAZER, A. W., NIKAIDO, H. "Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology", p. 340, 1995.

HEITENER, C., DIMMEL, D. R., SCHIMIDT., A. J. (eds), 2010, "Lignin and Lignans Advances in Chemistry", Boca Raton, *Taylor & Francis Group*, pp. 104-129.

ISRAEL, A. U *et al.*, 2011, Extraction and characterization of coconut (Cocos nucifera L.) coir dust, *Songklanakarin Journal of science and technology*, v 33, pp. 717-724.

JABASINGH, S. A., 2011, "Utilization of pretreated coir pith for the optimized bioproduction of cellulase by Aspergillus nidulans", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 65, pp. 1150-1160.

JOSEPH, K., FILHO, R. D. T., JAMES, B. *et al.*, 1999, "A review on sisal fiber reinforced polymer composites", *Revista Brasileira Agrícola e Ambiental*, v. 3, n. 3, pp. 367-379.

JUNIOR, O. K., 2007, Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do edta. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa. Dissertação de M.Sc., Programa de pós-graduação em recursos hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Brasil.

KAMLANGKLA, K., HODAK, S. K., PAOSAWATYANYONG, B., 2011, "Etching Effect of SF6 Plasma on Cotton Fiber", *Applied Mechanics and Materials*, v. 55-57, pp. 1336-1340.

KAPULSKIS, T. A., JESUS, R. C., MEI, L. H. I., "Modificação química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis". In: *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, SP, Brasil, 2005.

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

KHAMMATOVA, V. V., 2005, "Effect of high-frequency capacitive discharge plasma on the structure and properties of flax and lavsan materials", *Fibre Chemistry*, v. 37, n. 4, pp. 293-296.

KORTE, S., 2006, "*Processing-Property Relationships of Hemp Fibre*". Dissertação de M.Sc. University of Canterbury, Christchurch, Nova Zelândia.

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.

LIONETTO *et al.*, 2012, "Monitoring Wood Degradation during Weathering by Cellulose Crystallinity", *Materials Open Access Journal*, v. 5, pp. 1910-1922.

MEYER, M. W., LUPOI, J. S., SMITH, E. A., 2011, "1064 nm dispersive multichannel Raman spectroscopy for the analysis of plant lignin", *Analytica Chimica Acta*, v. 706, pp. 164-170.

MOORE, A. K., OWEN, N. L., 2001, "Infrared spectroscopic studies of solid wood", *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 36, n. 1, pp. 65-86.

MOTHÉ, C. G., MIRANDA, I. C., 2009, "Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR". In: *ICTAC2008 Conference*, Budapest, Hungary.

NAVARRO, C. I. T., 2011, *Caracterização Microestrutural das Fibras Naturais Etlingera elatior, Costus e Helicônia bihai.* Projeto de Graduação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OLARU, N., OLARU, L., COBILIAC, G.H., 2005. "Plasma-modified wood fibers as fillers in polymeric materials", *Romanian Journal of Physics*, v. 50, pp. 1095-1101.

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

OTA, W. N., 2004, Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional. Dissertação de M.Sc., Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

PANDEY, K. K. A, 1999, "Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, pp. 1969-1975.

PANDEY, K. K., PITMAN, A. J., 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., 2004, Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias Raman (FT-Raman) de refletância no infra vermelho (DRIFT) e no visível (CIEL-L*a*b*). Tese de D.Sc., Instituto de Química, Universidade de Brasília, DF, Brasil.

PETERSSON, L., OKSMAN, K., 2006, "Biopolymer based nanocomposites:: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement", *Composites Science And Technology*, v. 66, pp. 2187-2196.

PUCETATE, M., 2012, "Archaeological wood from the swedish warship vasa studied by infrared microscopy". Dissertação de M.Sc. Lund University, Lund, Suécia.

RALPH, J., HATFIELD, R. D., GRABBER, J.H. *et al.*, 1995, "The Importance of Understanding Plant Chemistry and Biochemistry" In: 1996 Informational Conference with Dairy and Forage Industries, Estados Unidos.

RAMIRES, E. C. 2010, *Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais.* Tese de D.Sc. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

RAMÍREZ, M. G. U. L., 2011, *Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde*. Tese de D.Sc., Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

RENCORET, J., RALPH, J., MARQUES, G. *et al.*, 2013, "Structural Characterization of Lignin Isolated from Coconut (Cocos nucifera) Coir Fibers", *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 61, n. 10, pp 2434–2445.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E. S., IMAM, S. H. *et al.*, 2009a, "Nanocompósitos de borracha natural reforçados com *nanowhiskers* de fibra de coco imaturo". In: *V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, São Carlos, SP, Brasil.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E. S., IMAM, S. H. *et al.*, 2009b, "Nanocelulose de fibras de coco imaturo para aplicação em nanocompósitos". In: *V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, São Carlos, SP, 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.

SAW, S. K., SARKHEL, G., CHOUDHURY, A., 2010. "Surface modification of coir fibre involving oxidation of lignins followed by reaction with furfuryl alcohol: Characterization and stability", *Applied Surface Science*, v. 257, pp. 3763-3769.

SELLI *et al.*, 2001, "Characterization of poly(ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF6 plasma treatment", *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, pp. 1895-1993.

SILVA, G. M., 2010, Valorización de diferentes cultivos lignocelulósicos para la fabricación de pasta de papel: Caracterización química, modificación estructural de sus constituyentes orgánicos durante los procesos de cocción y blanqueo y aplicaciones biotecnológicas. Tese de D.Sc., Universidade de Sevilla, Sevilla, Espanha.

SILVA, R. V., 2003, *Compósito de Resina Poliuretano Derivada de Óleo de Mamona e Fibras Vegetais*. Tese de D.Sc., Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, S. V. O., 2011, *Modificação da adesividade de fibras de p-aramida através de tratamento superficial a plasma*. Projeto de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUZA, C. S., 2006, *Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar*. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.

SPINACÉ, M.A.S., LAMBERT, C.S., FERMOSELLI, K.K., 2009, "Characterization of lignocellulosic curauá fibres", *Carbohydrate Polymers*, v. 77, pp. 47-53.

SUDIYANI, Y. *et al.* H., 1999. "Chemical Characteristics of Surfaces of Hardwood and Softwood Deteriorated by Weathering", *Journal of Wood Science*, v. 45, p. 348-353.

TOLVAJ, L., FAIX, O., 1995, "Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE-L*a*b* color measurements", *Holzforschung*, v. 49, p. 397-404.

TOMCZAK, F., 2010, *Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil*. Tese de D.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE., Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.