



## TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO POR PLASMA

Paula Rebello Coutinho Damaceno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro  
Outubro de 2012

Damaceno, Paula Rebello Coutinho

Tratamento de Fibras de coco por plasma / Paula Rebello Coutinho Damaceno. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

X, 68 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 60-68.

1. Plásticos biodegradáveis. 2. Fibra de coco. 3. Plasma. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Ao meu Esposo, Wander Damaceno*

*Aos meus Pais, Déia e Paulo Cesar Coutinho*

*À minha irmã e meu cunhado, Camilla e Lucio*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu Senhor, pela minha vida, pois sei que vivo os sonhos que Ele sonhou para mim todos os dias.

À minha querida Professora e Orientadora Renata Simão pela orientação, estímulo e apoio durante esses anos de Mestrado. Muito obrigada por ter valorizado e acreditado em mim e no meu trabalho, e por me dar força de ter ingressado no Mestrado, sabe que se não fosse por você acho que seria tudo diferente.

Aos professores e funcionários do PEMM-UFRJ por terem dado um pouco de si para meu crescimento no conhecimento científico.

Aos antigos e novos amigos que fiz durante estes 2 anos, seja aluno, funcionário ou técnico, Marcinha, Dani, Martinha, Erico, Bianca, Heleno, Marcelo, Jackson, Assef, Mauro, Leandro e Emilena.

Em especial à minha amiga Tânia Garcia por ter me apoiado em todo instante e me ajudado nesta caminhada, pelas horas de estudo juntas, feriados perdidos e Natais sem ter tempo para comprar presentinhos para família, lembra?

Aos meus amados pais, Paulo Cesar e Lucidea Coutinho pela força e incentivo nas horas que mais precisei, principalmente neste ano. Vocês são os melhores professores da minha vida, pois me ensinaram a viver. Eu amo vocês.

A minha irmã querida Camilla e ao meu cunhado Lucio que dizem sempre ter orgulho de mim, isso é muito incentivador para continuar a caminhada, saibam disso.

Ao Wander, meu companheiro e amigo de toda a vida e de todas as horas, pelo incentivo, apoio, carinho, atenção e amor. Você é uma das principais razões da minha felicidade, obrigada por tudo.

*“O temor do Senhor é o princípio da  
sabedoria, mas os insensatos desprezam  
a sabedoria e o ensino.”*

*Provérbios 1:7*

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO POR PLASMA

Paula Rebello Coutinho Damaceno

Outubro/2012

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho propôs alternativas para o tratamento de fibras de coco. Para tal, foi finalizada a adaptação de um reator já existente no laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE UFRJ para o tratamento de fibras curtas. Fibras de coco foram modificadas por plasma neste reator. A tecnologia de tratamento de fibras lignocelulósicas por plasma como alternativa aos tratamentos químicos tradicionais é vantajosa por não gerar efluentes. Todos os tratamentos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Finalmente, foi proposto um método para o preparo de nanofibras celulósicas, empregando dois processos de moagem, sendo um em moinho de facas e outro por criogenia seguida de maceração manual. Os resultados mostraram que as fibras tratadas por plasma de ar e de Argônio apresentaram uma maior rugosidade superficial em relação aos demais tratamentos. Amostras de fibra de coco moídas em moinho de facas não apresentaram estruturas em escala nanométrica, no entanto o processo por criogenia seguido de maceração manual mostrou-se eficiente quanto à obtenção de nanofibras.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## TREATMENT OF COIR FIBERS BY PLASMA

Paula Rebello Coutinho Damaceno

October/2012

Advisors: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This paper proposed alternatives for the treatment of coconut fibers. For this purpose, an adaptation of an existing reactor in the laboratory of Surfaces and Thin Films of PEMM / COPPE UFRJ was made for the treatment of short fibers. Coconut fibers were modified by this plasma reactor. The technology of treatment lignocellulosic fibers by plasma as an alternative to traditional chemical treatments is advantageous not to generate effluents. All treatments were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR). Finally, we propose a method for the preparation of cellulose nanofibers, using two grinding processes, one in slicers and other cryogenically followed by manual maceration. The results showed that the fibers treated by air plasma and by argon plasma showed a higher surface roughness compared to the other treatments. Samples of coconut fiber grounded into a slicer had no structures on the nanometer scale, however the process of maceration followed by manual cryogenics process proved to be efficient in obtaining nanofibers.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. FUDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
2.1. Fibras Naturais .....	4
2.1.1. <i>Fibras Lignocelulósicas</i> .....	5
2.1.1.1. <i>Celulose</i> .....	7
2.1.1.2. <i>Hemicelulose</i> .....	9
2.1.1.2. <i>Lignina</i> .....	9
2.1.2. <i>Características Gerais</i> .....	13
2.1.3. <i>Nanocelulose</i> .....	15
2.1.4. <i>Fibras de Coco</i> .....	16
2.2. Tecnologia de Plasma .....	18
2.2.1. <i>Plasma Frio</i> .....	21
2.3. Modificações Causadas por Plasma.....	22
a) PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) .....	22
b) Tratamento à Plasma .....	26
c) Plasma em Fibras Naturais.....	28
<b>3. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO .....</b>	<b>31</b>
3.1. Materiais.....	31
3.2. Tratamento da Superfície das Fibras de coco.....	31
3.3. Obtenção das Nanofibras de Celulose.....	33
3.3.1. <i>Moagem em Moinho de Facas</i> .....	33
3.3.2. <i>Trituração Criogênica</i> .....	34
3.4. Técnicas de Caracterização Morfológica .....	35
3.4.1. <i>Microscopia de Varredura a Laser Confocal</i> .....	35
3.4.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	36
3.4.3. <i>Microscópio Eletrônico de Varredura com Canhão com Emissão por Efeito de Campo (Mev-FEG)</i> .....	36



3.5. Técnicas de Caracterização Química .....	37
3.5.1. FTIR .....	37
3.6. Propriedades Térmicas (TGA) .....	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSÕES .....</b>	<b>38</b>
4.1. Morfologia das FCT e FCNT .....	38
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	38
4.1.1.1. Fibras sem Tratamento .....	38
4.1.1.2. Fibras Tratadas por Plasma 1-Buteno .....	39
4.1.1.3. Fibras Tratadas por Plasma SF <sub>6</sub> .....	41
4.1.1.4. Fibras Tratadas por Plasma Argônio .....	42
4.1.1.5. Fibras Tratadas por Plasma de ar .....	44
4.1.2. Microscopia a Laser Confocal .....	45
4.1.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Reflectance) .....	47
4.2. Propriedades Térmicas das Fibras de Coco após o Plasma .....	49
4.2.1. TGA e DTG .....	49
4.3. Caracterização das Nanofibras de Coco .....	52
4.3.1. Morfologia das Nanofibras .....	52
4.3.1.1. A partir do Moinho de Facas .....	52
4.3.1.2. A partir do Processamento com N <sub>2</sub> Líquido .....	55
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>60</b>

TRATAMENTO DE FIBRAS DE COCO POR PLASMA

Paula Rebello Coutinho Damaceno

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Marysilvia Ferreira da Costa, D. Sc.

---

José Roberto Moraes d`Almeida , D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2012

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente na Engenharia de Materiais observa-se um revigoreamento da busca por novos materiais oriundos de fontes renováveis. O uso de fibras vegetais como reforço para polímeros, por exemplo, representa uma alternativa na substituição de fibras sintéticas convencionais em compósitos.

Compósitos reforçados por fibras naturais despertam interesse no meio acadêmico e tecnológico pelas possibilidades associadas de serem materiais ecologicamente favoráveis (NAVARRO, 1991) e de propriedades mecânicas competitivas com a de outros compósitos reforçados por fibras sintéticas (FUNG, 2003; BHATTACHARYA, 2003) usados em larga escala, tendo vantagens sobre estes materiais por possuírem custos de produção mais baixos, menor leveza e maior tenacidade (HRISTOV, 2004).

O crescente interesse pelas fibras lignocelulósicas deve-se principalmente por sua produção ser de baixo custo e que não requerer equipamentos sofisticados. O aspecto mais interessante em relação às fibras naturais é o seu impacto ambientalmente positivo. São consideradas neutras em relação à emissão de dióxido de carbono quando compostadas ou quando sofrem combustão (JOHN, 2008). Assim, os compósitos com fibras naturais vêm sendo também apontados como alternativas potenciais economicamente rentáveis para a fixação de carbono na natureza, reduzindo também a emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera durante seu ciclo de produção.

Compósitos podem ser descritos como materiais multifásicos. Devido às suas características, é possível projetar e desenvolver novos materiais e estruturas com grande flexibilidade, obtendo melhorias em suas propriedades físicas e com impacto industrial significativo. As grandes inovações técnicas associadas aos compósitos podem ser atribuídas aos seguintes fatores:

- (a) o melhoramento das propriedades mecânicas como maior resistência ao impacto ou maior a capacidade de deformação elástica;
- (b) estabilidade estrutural e diminuição da retrogradação pela inserção das cargas diminuindo também a difusão dos gases por efeito de barreira.

Ainda assim, a interface entre a matriz e a carga podem ser pontos de fragilização quando as forças de interação entre os diferentes componentes forem tênues.

As pesquisas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de fontes renováveis são crescentes. A disponibilidade de biopolímeros, relativamente mais baratos, que se apresentam em abundância na natureza, pode ser citada como uma razão importante. Um exemplo de biopolímeros com estas vantagens é a celulose.

A adesividade entre matrizes poliméricas e fibras pode ser comprometida devido a presença da lignina, principalmente em fibras de coco, prejudicando as propriedades mecânicas do compósito. A quantidade de lignina pode chegar até 40% em peso nas fibras naturais. A compatibilidade interfacial entre matriz e carga pode ser melhorada com modificações morfológicas e químicas da superfície da fibra.

Neste trabalho, fibras celulósicas foram modificadas superficialmente através de diferentes tratamentos por plasma de forma a melhorar sua compatibilização com uma matriz polimérica biodegradável, para trabalhos futuros. A escolha das fibras foi feita visando a valorização não-alimentar do abundante depósito natural que constitui a biomassa vegetal e é bastante vantajoso do ponto de vista ambiental. O consumo da água de coco verde, *in natura* ou industrializada, vem gerando um grande problema ambiental, devido ao destino final da casca dos frutos. Aproximadamente 85% do peso bruto do coco verde é constituído pelas cascas, que são acumuladas em lixões ou às margens de estradas. Como a minimização da geração desse resíduo implicaria a

redução da atividade produtiva associada, o seu aproveitamento torna-se uma necessidade (ROSA et al, 2001).

Técnicas de análise de superfícies foram utilizadas para ampliar o conhecimento dos fenômenos químicos e físicos que serão envolvidos na compatibilização carga-matriz. O sucesso da modificação superficial das fibras foi analisado por diferentes técnicas: espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de varredura a laser confocal. A microscopia eletrônica de varredura foi a mais utilizada para verificar a integridade das fibras. A fim de verificar quantitativamente a composição das fibras após o tratamento foi feita análise termogravimétrica (TGA).

Estas fibras tratadas serão usadas em trabalhos futuros como carga para o preparo dos compósitos biodegradáveis que serão avaliados em relação às suas propriedades térmicas por análise termogravimétrica, e às suas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura. Estes resultados podem ser comparados em relação ao melhoramento da adesividade entre a matriz polimérica e a fibra.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Fibras Naturais**

O interesse nos materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais está crescendo rapidamente em termos de aplicações industriais e pesquisa fundamental. Elas são renováveis, baratas, completa ou parcialmente recicláveis e biodegradáveis. Estas fibras são incorporadas em um material que serve de matriz, tais como plásticos termorrígidos, termoplásticos ou biopolímeros e borrachas (KOZLOWSKI, 2003).

Com o surgimento das fibras sintéticas, o consumo das fibras vegetais apresentou uma queda de cerca de 40% (D'ALMEIDA, 1987). Porém, nos últimos anos, com os problemas causados pelo uso de fibras sintéticas ao meio ambiente e com a crise energética, pesquisadores de todo o mundo voltaram seu interesse às fibras naturais principalmente devido ao baixo custo energético de processamento e de sua abundância.

Recentemente, tem-se buscado retomar o uso de tecnologias consagradas e, também, desenvolver novos compósitos utilizando recursos naturais renováveis, com grande incremento no uso das fibras naturais de celulose, coco, linho, sisal, rami, juta e cânhamo, entre outras. Os plásticos reforçados com fibras de vidro, até recentemente com uma posição de domínio em vários setores da indústria, passaram a ter a competição de vários compósitos reforçados com fibras vegetais (PASSOS, 2005).

Os recursos naturais possuem um papel importante em atividades econômicas. Sua utilização pode contribuir para o desenvolvimento econômico e social de áreas rurais e regiões subdesenvolvidas (SANADI, 2004). Entre estes recursos as fibras naturais se destacam, principalmente devido à grande variedade de espécies e

disponibilidades. Estas fibras podem ser de origem mineral, animal e vegetal, sendo que as de origem vegetal são as mais utilizadas na fabricação de materiais compósitos (FRANCK, 2005).

No entanto, um ponto crítico na preparação desses compósitos é a incompatibilidade das fibras com a matriz de polímeros hidrofóbicos, a tendência de formar agregados durante o processamento e a baixa resistência à umidade, reduzindo o potencial de uso das fibras naturais (SAHEB, 1999).

### **2.1.1. Fibras Lignocelulosicas**

De acordo com sua natureza, as fibras naturais podem ser divididas em três grupos (Carvalho, 1997): fibras vegetais (lignocelulósicas); fibras animais (seda, lã, pelagem, couro) e fibras minerais (asbestos).

Nesta seção, serão mostradas a classificação, aspectos e características gerais das fibras lignocelulósicas, bem como a estrutura de seus constituintes.

A composição química das fibras naturais é sensível a diversos fatores como condições climáticas e de plantio, idade e parte da planta de que são extraídas (Bledzki, 1999). Isso resulta em uma alta variedade tanto na composição das fibras quanto em suas propriedades mecânicas. A Tabela 2.1 apresenta a composição química de fibras naturais provenientes do Brasil (B) e de outros países (O) determinadas em diferentes estudos e citadas por Satyanarayana *et al.* (2007).

Tabela 2.1 – Composição química de algumas fibras naturais (adaptado de Satyanarayana *et al.*, 2007)

Fibras	Origem	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de Cana	B	54,3 - 55,2	16,8 - 29,7	25,3 - 24,6
	O	32 - 44	27 - 32	19 - 24
Banana	O	60 - 65	6 - 8	5 - 10
Juta	B	60	22,1	15,9
	O	59 - 71	12 - 13	11,8 - 12,9
Rami	O	80 - 85	3 - 4	0,5
Piaçava	B	31,6	-	48,4
Curauá	B	70,7 - 73,6	21,1	7,5 - 11,1
Sisal	B	74 - 75,2	10 - 13,9	7,6 - 8
	O	60 - 67	10 - 15	8 - 12
Coco	B	43,4 - 53	14,7	38,3 - 40,7
	O	43,7	< 1	45

As fibras lignocelulósicas podem ser consideradas um tipo de compósito biopolimérico que contêm microfibrilas celulósicas imersas em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose como mostrados na Figura 2.1 (adaptado de Bledzki, 1999; Yu *et al.*, 2008).

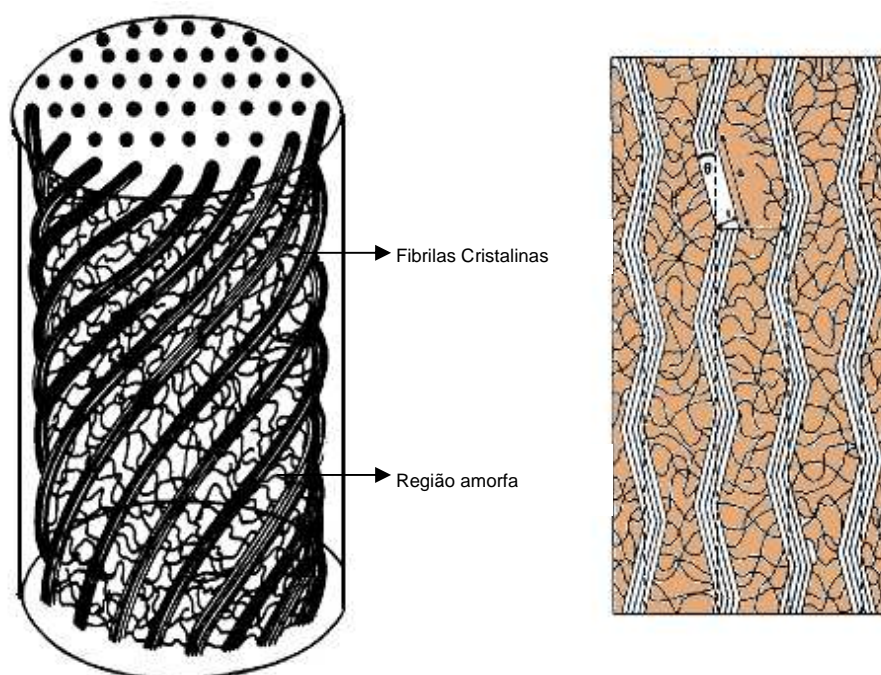


Figura 2.1 – Modelo estrutural das fibras vegetais: a) três b) duas dimensões.



Esses polímeros são os constituintes básicos da parede celular e são responsáveis pela maioria das propriedades químicas e físicas das fibras, como por exemplo, estabilidade dimensional à umidade, biodegradabilidade, inflamabilidade, termoplasticidade, ácidos e bases e degradabilidade à luz ultravioleta (LEÃO *et al.*, 2000; ROWELL *et al.*, 1997b).

### 2.1.1.1. Celulose

A celulose é o principal componente da madeira e das fibras vegetais, sendo o polímero natural mais abundante na natureza constituindo aproximadamente 40-60% do total de carbono orgânico na biosfera (MATTOSO *et al.*, 1997). A celulose é um polissacarídeo formado por unidades repetidas de D-glicose onde cada unidade de D-glicose está ligada ao carbono 4 da unidade seguinte através de uma ligação glicosídica pelo carbono 1 ou carbono anomérico na posição  $\beta$  ao carbono 4 da unidade seguinte através de uma ligação glicosídica (ALLINGER, 1976).

A Figura 2.2 apresenta um esquema da estrutura da celulose.

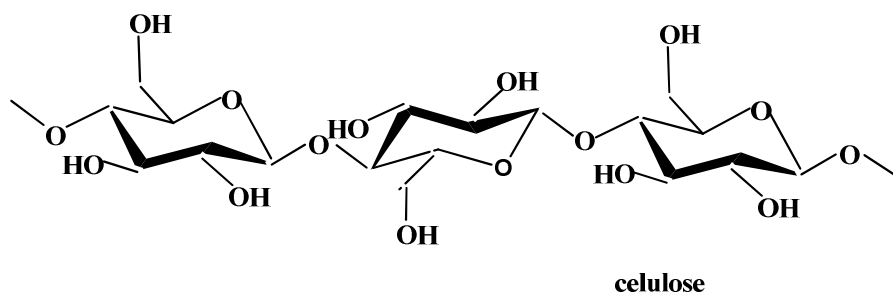


Figura 2.2 – Fórmula Estrutural da celulose.

A celulose contém aproximadamente  $10^4$  unidades repetitivas de glucose na cadeia polimérica e possui cerca de 5  $\mu\text{m}$  de comprimento. Os dois radicais terminais de glucose diferem de todos os outros radicais de glucose na cadeia celulósica e ainda

diferem entre si. Um possui um hemiacetal na posição C1, enquanto na ponta do outro radical, o resíduo final da glicose contém uma hidroxila alcoólica no carbono C4 (JOSEPH et al, 2000).

Como consequência da conformação resultante da ligação  $\beta$  1 $\rightarrow$ 4, cada unidade é rotacionada de 180° em relação aos seus vizinhos, de tal forma que a própria estrutura se repete a cada duas unidades. O peso molecular da celulose está entre 250.000 e 1.000.000 ou mais, sendo que existem pelo menos 1.500 unidades de D-glicose por molécula (MORRISON, 1995). Essas macromoléculas são polares (hidrofílicas) e formam ligações hidrogênio dentro da própria macromolécula (intramoleculares) e entre outras macromoléculas de celulose (intermoleculares). As ligações intramoleculares conferem rigidez às cadeias poliméricas e as intermoleculares envolvem principalmente a formação de estruturas supramoleculares.

As longas cadeias de celulose se dispõem lado a lado, paralelamente, em feixes, nos quais as cadeias são mantidas em posição através de ligações hidrogênio entre os numerosos grupos -OH adjacentes. Esses feixes assumem formas helicoidais e situam-se lado a lado, formando microfibrilas, as quais por sua vez, agregam-se umas às outras, formando as fibras (MORRISON, 1995).

Os radicais hidroxila dos polissacarídeos são reativos e as alterações naturais ou artificiais na estrutura e no número de hidroxilas podem resultar em mudanças significativas nas propriedades desses materiais.

O arranjo fibrilar das cadeias de celulose origina um sistema ordenado com algumas propriedades semelhantes às de um cristal. Devido à estrutura fibrosa e às fortes ligações hidrogênio, a celulose pode ser cristalina, apresentando alta resistência à tração e sendo insolúvel na maioria dos solventes, além de ser infusível (MORRISON, 1995; ROWELL *et al.*, 1997).

### **2.1.1.2. Hemicelulose**

Já a hemicelulose é um polissacarídeo amorfo ramificado, parcialmente acetilado e com baixo grau de polimerização, que está quase sempre associada à lignina através de ligações covalentes, e interage com a celulose por meio de ligações de hidrogênio (LIU *et al.*, 2004).

A hemicelulose é menos estável termicamente que a celulose (SCHNIEWIND, 1989).

### **2.1.1.3. Lignina**

A lignina é a segunda substância orgânica mais abundante na natureza, e a primeira quando se consideram os carbonos aromáticos (MATTOSO *et al.*, 1997; MATTOSO *et al.*, 1999). A quantidade de lignina presente nas plantas varia bastante, estando normalmente na faixa de 20-30% em peso (MATTOSO *et al.*, 1997; ROHELLA *et al.*, 1996).

A lignina é uma substância de alto peso molecular, localizada principalmente na parede celular e na lamela média, que forma, juntamente com a hemicelulose, um material que une as fibrilas de celulose e que fornece parte da resistência aos elementos estruturais das plantas (ROHELLA *et al.*, 1996).

A lignina é distribuída através da parede secundária da célula com maior concentração na lamela média. Ela tem como função servir de agente de sustentação entre as fibras lignocelulósicas, proporcionando, resistência mecânica e diminuindo a permeabilidade das fibras à água, entre outras funções biológicas (ROWELL *et al.*, 2000, DE PAULA, 1996).

Sua composição e estrutura química são heterogêneas e complexas (FUNOAKA, 1998, SAHBAN, 1997). Sua estrutura molecular tridimensional difere significativamente da estrutura dos polissacarídeos (MATTOSO *et al.*, 1997) e é constituída por unidades fenilpropânicas unidas através de ligações éter e carbono (em menor proporção) formando um reticulado polimérico tridimensional com ligações cruzadas (MATTOSO *et al.*, 1999). A lignina é uma substância quase totalmente insolúvel na maioria dos solventes (JOSEPH, 2000). Do ponto de vista estrutural, a lignina é considerada uma substância amorfa. A Figura 2.3 apresenta um esquema da estrutura da lignina.

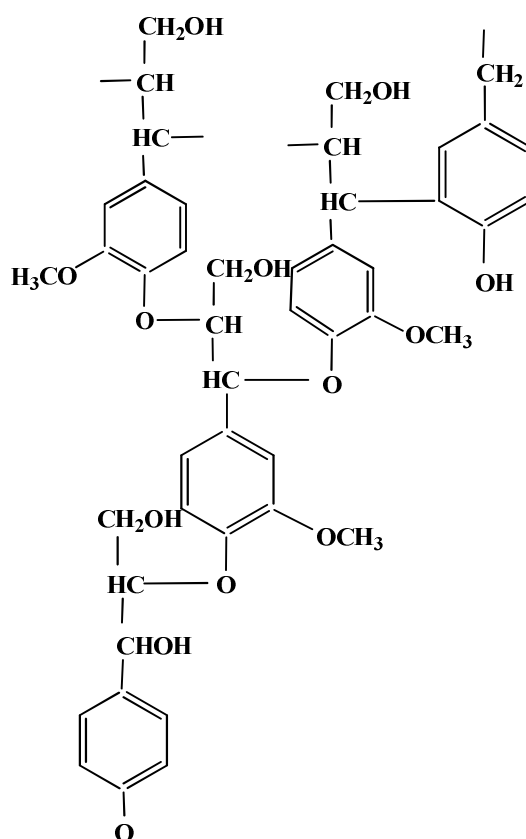


Figura 2.3 – Fórmula Estrutural da lignina.

Estudos comparativos de fibras de juta, de algodão e outras fibras sugerem que, na presença da lignina, a resistência da fibra em relação à degradação por microorganismos aumenta (DUNDEE, 1962). A lignina é uma das macromoléculas naturais mais duráveis, mas ao contrário dos polímeros sintéticos, é biodegradável

na natureza, não se tendo registro de acúmulo de lignina no ambiente. Devido a essas características, o interesse no potencial de aplicação da lignina na manufatura de vários produtos químicos vem aumentando (FUNOAKA, 1998).

De fato, as fibras vegetais podem ser consideradas compósitos que ocorrem naturalmente consistindo principalmente de fibrilas de celulose embebidas em matriz de lignina. Essas fibrilas de celulose estão alinhadas ao longo do comprimento da fibra, independente de sua origem (ou seja, se a fibra é extraída das folhas, do caule ou dos frutos). Este alinhamento propicia resistência máxima à tração e à flexão, além de dar rigidez na direção da fibra, como pode ser observado para o bambu (JOSEPH *et al.*, 2002). As células das fibras estão unidas entre si por meio da lamela média, que consiste de hemicelulose, lignina e pectina (JOSEPH *et al.*, 2000).

A Figura 2.4 representa esquematicamente a estrutura de uma fibra vegetal.

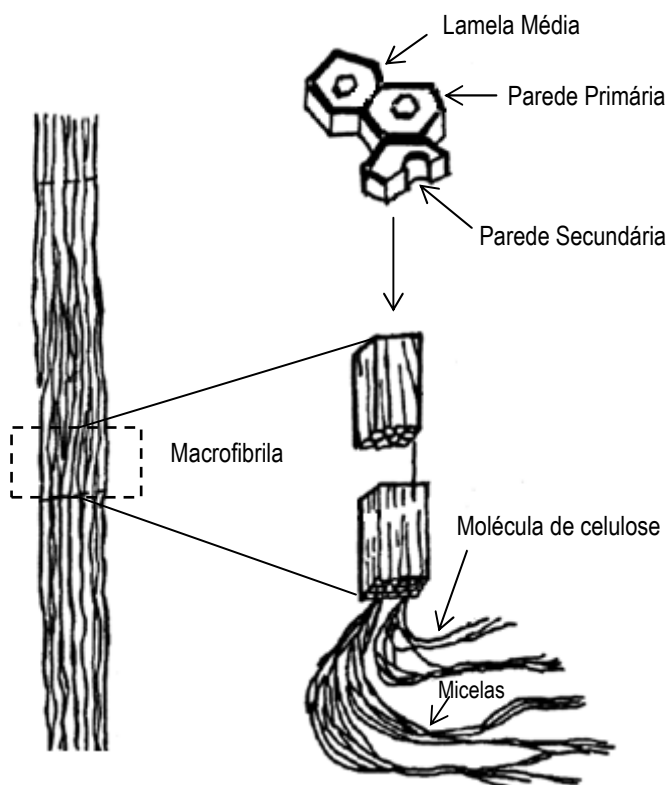


Figura 2.4 - Estrutura esquemática de uma fibra vegetal (adaptado de COSTA, 1997).

Fisicamente, cada célula da fibra é constituída por quatro partes principais: a parede primária, a parede secundária, a parede terciária e o lúmen. A Figura 2.5 apresenta esquematicamente a estrutura celular interna de uma fibra lignocelulósica (adaptada de JOSEPH *et al.*, 2000). As paredes da célula consistem de várias camadas de estrutura fibrilar. Na parede primária, as fibrilas possuem uma estrutura reticulada. Na camada externa da parede secundária ( $S_1$ ), onde fica localizada junto à parede primária, as fibrilas são arranjadas em espirais com ângulo de espiral variável em relação ao eixo da célula. As fibrilas da parede secundária interna ( $S_2$ ) são arranjadas na forma de uma espiral mais íngreme, formando um ângulo de  $18^\circ$  a  $25^\circ$ . A fina camada terciária, que é a mais interna, possui uma estrutura fibrilar paralela ao eixo da célula e envolve o lúmen. As microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. (PIETAK *et al.*, 2007, REN, J.-L. *et al.*, 2008).

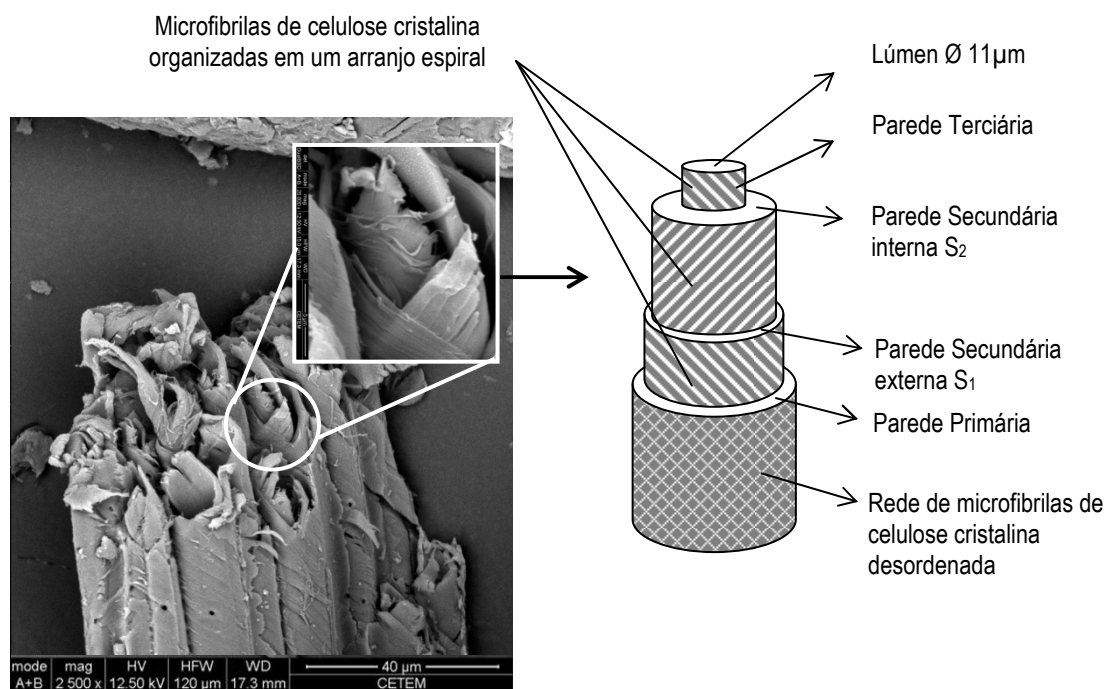


Figura 2.5 - Representação esquemática da célula de uma fibra de coco (adaptado de JOSEPH *et al.*, 2000). Microscopia resultante desta dissertação.

### **2.1.2. Características Gerais**

O desempenho de uma fibra lignocelulósica depende de diferenças na estrutura da fibra, tais como densidade, espessura da parede da célula, comprimento e diâmetro, ângulo espiral, defeitos, estrutura dos vazios (volume dos poros, interface específicas, tamanho dos poros) e grau de polimerização que resultam em diferentes propriedades físicas (BLEDZKI *et al.*, 1996, ROWELL *et al.*, 2000). Existem ainda outros fatores que afetam as propriedades das fibras naturais. Por exemplo, a parte da planta da qual a fibra é proveniente (ou seja, depende das propriedades de seus componentes individuais, da estrutura fibrilar e da matriz lamelar (JOSEPH *et al.*, 2000), a idade da planta no momento em que a fibra foi colhida e da permeabilidade e higroscopicidade da parede celular (ROWELL *et al.*, 2000). De fato, é bem conhecido que diferentes partes da planta têm propriedades químicas e físicas diferentes. Ou seja, a composição química e as propriedades dos tecidos das plantas provenientes das raízes, do talo, do tronco e das folhas são diferentes (GASSAN *et al.*, 1997), além disso, a composição química e as propriedades das diversas estruturas das plantas variam entre os diferentes estágios de crescimento e a colheita deve ser feita na época mais apropriada (ROWELL *et al.*, 2000, ROWELL *et al.*, 1997b).

Informações sobre o comprimento e largura da fibra são importantes para comparar diferentes tipos de fibras lignocelulósicas. Uma alta razão de aspecto (razão entre o comprimento e a largura) é muito importante em compósitos, pois em função dessa razão uma fibra pode se comportar como fibra longa, curta, ou nano, afetando a transferência de tensões fibra/matriz.

A resistência da fibra, conforme mencionado, pode ser um fator importante na seleção de uma fibra lignocelulósica para uma determinada aplicação. A Tabela 2.2 (BLEDZKI *et al.*, 1999) apresenta dados do limite de resistência à tração e de outras

propriedades de algumas fibras lignocelulósicas. Nota-se que existe uma grande variação entre os tipos de fibra analisados.

Dentre os diversos parâmetros já citados, a cristalinidade da fibra é um parâmetro importante e que pode ser alterada em função de variáveis externas. RAY e seus colaboradores (1973), por exemplo, reportaram que em fibras de juta, o grau de cristalinidade decresce com o aumento da umidade e que a orientação das micelas aumenta com a absorção de umidade.

Tabela 2.2 - Propriedades Mecânicas de Algumas Fibras Vegetais (adaptado de BLEDZKI e GASSAN, 1999; LEÃO *et al.*, 2000).

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Elongação (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Algodão	1,5 - 1,6	7,0 - 8,0	287 - 597	5,5 - 12,6
Juta	1,3	1,5 - 1,8	393 - 773	26,5
Linho	1,5	2,7 - 3,2	345 - 1035	27,6
Cânhamo	-	1,6	690	-
Rami	-	3,6 - 3,8	400 - 938	61,4 - 128
Sisal	1,5	2,0 - 2,5	511 - 635	9,4 - 22,0
Coco	1,2	30,0	175	4,0 - 6,0
Viscose	-	11,4	593	11,0
Bambú	1,2	3,2	73 - 505	5,1 - 4,6
Piaçava	1,1	6	143	5,6
Curauá *	-	4,3*	502*	11,8*
Madeira Macia	1,5	-	100	40

\*Valores relativos à fibra cortada, desfibrilada e seca.

Processos chamados de funcionalização, reestruturação química, compatibilização superficial ou simplesmente ativação podem ser obtidos tanto por via química úmida convencional (CARVALHO *et al.*, 2002) ou por uso de tecnologia de plasma frio (BIEDERMAN, 2004). Ambos os processos promovem a quebra de cadeias superficiais ou a inclusão de novos grupos funcionais a essas cadeias.

Apesar dos tratamentos via química úmida serem relativamente simples, e operarem satisfatoriamente em alguns casos, a funcionalização nem sempre permite



um controle da intensidade e da eficiência das reações que ocorrem sobre as superfícies sólidas. A fim de superar tais limitações, os tratamentos químicos têm sido substituídos por técnicas mais aprimoradas de manipulação como a implantação de radicais ou alterações superficiais por bombardeamento via plasma frio (ASSIS & MARTIN, 2001).

O plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e espécies neutras, incluindo elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. Considerando a pressão atmosférica e a temperatura de aproximadamente 5000 K, a matéria apresenta-se somente no estado gasoso. Acima de 10000 K os íons tornam-se os principais constituintes da matéria e, sob as condições de pressão atmosférica e de temperaturas ainda mais elevadas, a matéria é considerada com “estado de plasma” (DENES & MANOLACHE, 2004). A tecnologia de plasma frio pode ser considerada uma técnica limpa, ao contrário dos tratamentos via química. No processo são usados reagentes não tóxicos fáceis de manipular e em pequenas quantidades, fato que garante que a produção de resíduos seja mínima, com muito baixa agressão ambiental. Por esse motivo, o tratamento de superfícies com plasma apresenta-se como um processo ecologicamente correto. A versatilidade nos processos, sua eficiência e seu mínimo impacto ambiental, fazem que o plasma seja uma tecnologia com grandes possibilidades de substituir os tratamentos tradicionais na limpeza e ativação de superfícies de materiais. Esta técnica será mais bem explicitada no item 2.2. do presente trabalho.

### **2.1.3. Nanocelulose**

Cristais de celulose de tamanho nanométrico, comumente chamados de whiskers, nanowiskers ou nanofibrilas, podem ser obtidos a partir de várias fontes, tais como fibras naturais e animais marinhos (SAMIR *et al.*, 2005).

As nanofibrilas apresentam dimensões iguais ou menores que 100 nm (FILSON, 2009) com diferentes morfologias e graus de cristalinidade, sendo obtidas de acordo com a origem da celulose e das condições do processo de obtenção. Novas técnicas para a formação de nanofibrilas de celulose a partir de diferentes fontes naturais (SAMIR, 2004) e a aplicação destes em materiais poliméricos e compósitos têm sido pesquisadas nos últimos anos. As nanofibrilas de celulose possuem inúmeras vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados como, por exemplo, a facilidade no processo de formação, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem e, ainda, as propriedades mecânicas comparáveis com as de nanotubos de carbono e de nanofibras inorgânicas (NOORANI, 2007). Desde a década de 1990, há um crescente interesse no uso de nanocelulose devido a sua aplicabilidade como reforço em matrizes poliméricas, principalmente, em função de sua grande área superficial e ótimas propriedades mecânicas como, por exemplo, aumento da resistência mecânica. Assim, diversas metodologias de preparo de nanofibrilas de celulose têm sido desenvolvidas e otimizadas, já que quanto menor o tamanho da partícula maior o índice de cristalinidade obtido (BONDESON, 2006).

#### **2.1.4. Fibras de Coco**

A fibra de coco, também chamada COIR (em inglês), é uma massa fibrosa castanho-avermelhada contida entre a casca externa do coco e o invólucro externo do núcleo. O coqueiro, palma de coco ou coconut palm é talvez a árvore mais conhecida dos trópicos e uma das mais importantes economicamente. O coqueiro cresce nas costas arenosas através dos trópicos e na maioria das regiões subtropicais. Ele é uma palma alta e reta, usualmente de 10 a 20 m de altura, sendo o seu fruto utilizado como fonte de alimentação e bebida, óleo, fibra, combustível, madeira e outros produtos. O

coco é cultivado e utilizado na Índia e na Ásia Continental há pelo menos 3000 anos e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa (PINO, 2005).

A casca do coco é fibrosa e existe um "caroço" interno (o endocarpo) que é duro e tem três poros de germinação que são claramente visíveis na superfície exterior, uma vez que a casca é removida (Figura 2.6).

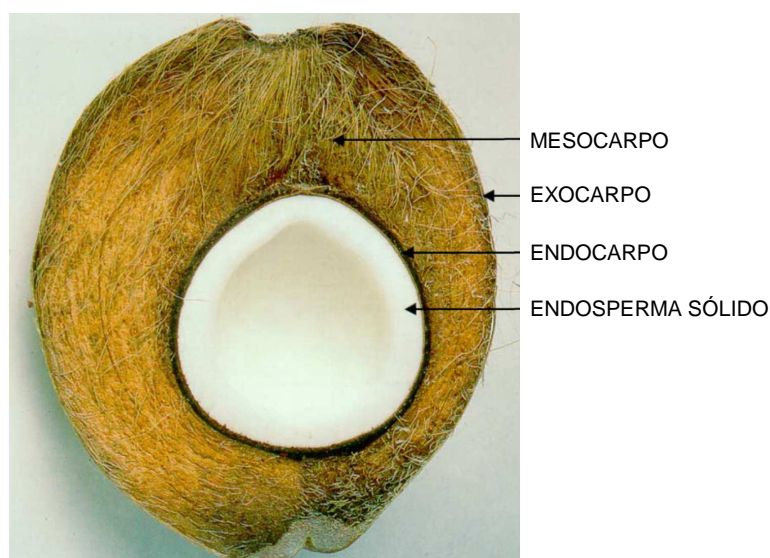


Figura 2.6 – Partes do Coco

A fibra de coco verde tem sido muito estudada para a utilização na composição de novos materiais (biocompósitos) com polímeros tais como polietileno, poliéster, polipropileno. Neste caso, a utilização da fibra de coco para a obtenção de biocompósitos é importante por serem materiais baratos, naturais e renováveis. A maioria destes biocompósitos apresenta um aumento de biodegradação em relação à matriz. Além disso, a fibra de coco verde age como um componente reforçador da matriz dos polímeros. Assim, altera as propriedades mecânicas destes compostos tais como resistência em relação à tensão, tração e alongação na ruptura (SENHORAS, 2003).

As fibras normalmente devem ser adicionadas em materiais cuja temperatura de processamento seja inferior a 220°C, pois acima desse valor, observa-se a degradação das mesmas. As fibras das cascas de coco têm percentual menor de celulose, entretanto a quantidade de lignina é muito grande, cerca de duas a quatro

vezes os valores existentes para a juta e o sisal, conferindo-lhe, então, um comportamento singular frente às outras fibras. O teor de lignina nas fibras varia em função da idade do fruto, sendo o percentual cerca de 20% encontrado em fibras oriundas de coco jovem, colhido com seis meses, e de aproximadamente 35% no fruto maduro, com 11 meses (van DAM, 2004).

Porém, CORRADINI (2009) conclui que a variação da composição química da fibra de coco verde em função do cultivo foi de  $37,2 \pm 0,8\%$  a  $43,9 \pm 0,7\%$  e de  $31,5 \pm 0,1\%$  a  $37,4 \pm 0,5\%$  para lignina e celulose, respectivamente, e que a composição química não variou significativamente em função do ponto de maturação para as fibras de coco. As mesmas apresentaram propriedades térmicas e mecânicas similares em diferentes pontos de maturação, as quais são, em geral, próximas às propriedades das fibras de coco maduro. Estes resultados mostram o potencial de utilização da fibra de coco como reforços em compósitos.

## **2.2. Tecnologia de Plasma**

O plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e espécies neutras, isto é, o plasma é um gás parcialmente ionizado. É o quarto estado da matéria e constitui mais de 90% da matéria visível no universo. É constituído de espécies neutras, incluindo elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. O plasma é gerado aplicando-se energia a um gás para produzir-se espécies ionizadas. Esta energia pode ser térmica, gerada por corrente elétrica (plasma em alta temperatura) ou por radiação eletromagnética (plasma frio) (TENDERO *et al*, 2005). Um esquema do reator de plasma por radiação eletromagnética pode ser visto na Figura 2.7.

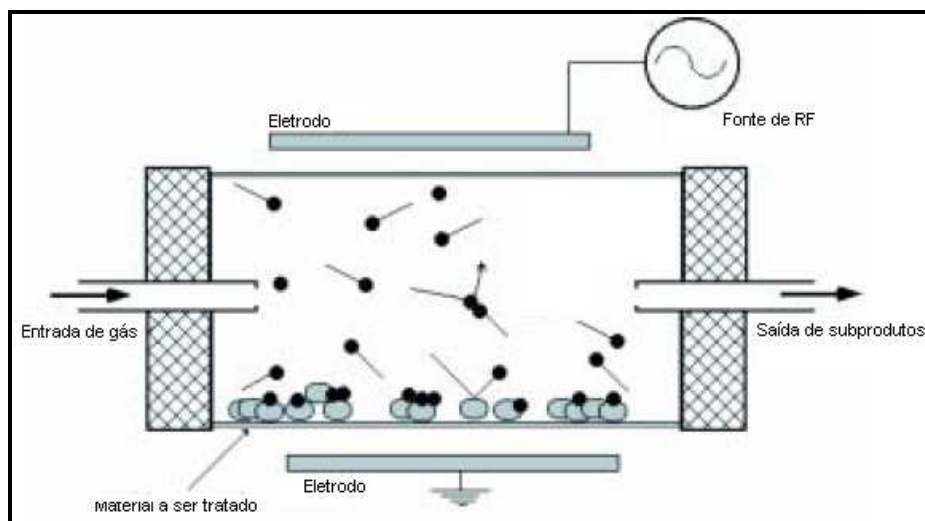


Figura 2.7 – Esquema de um reator de plasma a frio com as principais espécies reativas geradas durante o processo (Carvalho, 2002).

Para este tipo de reator, a geração do estado de plasma é feita com o uso de uma câmara, previamente evacuada, preenchida com um gás de interesse, que atinge pressões entre 1 e 10 Pa, onde é possível a ionização de espécies pela aplicação de um potencial entre eletrodos dispostos internamente. A energia é transferida aos elétrons que irão colidir com as moléculas do gás, iniciando um processo de fragmentação molecular e gerando uma nuvem uniforme de espécies no estado ionizado. Essas espécies são aceleradas em função da polaridade dos eletrodos, bombardeando a superfície de interesse. Devido à diferença de mobilidade dos elétrons e dos íons no plasma, uma tensão de autopolarização negativa é desenvolvida no eletrodo onde o potencial é aplicado. Este eletrodo é denominado catodo.

Considerando a pressão atmosférica e a temperatura de aproximadamente 5000 K, a matéria apresenta-se somente no estado gasoso. Acima de 10000 K os íons tornam-se os principais constituintes da matéria e, sob as condições de pressão atmosférica e de temperaturas ainda mais elevadas, a matéria é considerada com “estado de plasma” [DENES e MANOLACHE, 2004].

Já para reatores envoltos com condutor retilíneo (bobina magnética), as

espécies são aceleradas em função do campo magnético aplicado e estas seguem na direção do campo de acordo com a Lei de Biot-Savat (Figuras 2.8, 2.9 e 2.10).

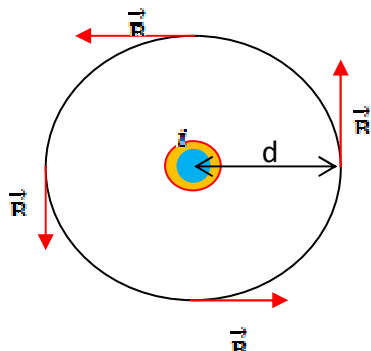


Figura 2.8 – Representação esquemática do princípio da Lei de Bio-Savat.

Lei de Biot-Savat:  $|\vec{B}| = \frac{\mu i}{2 \pi d}$ , em que  $\mu$  é permeabilidade magnética do meio em

que o condutor está imerso ( $\mu_{\text{vácuo}} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T.m/A}$ ).

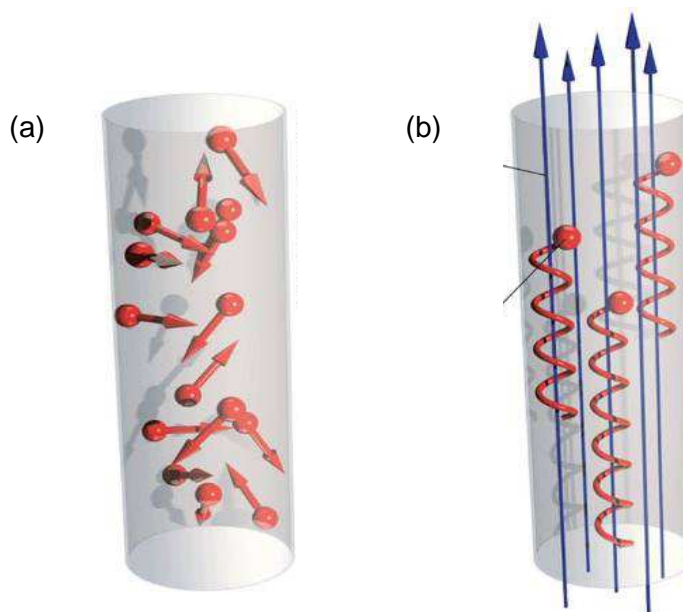


Figura 2.9 – Partículas carregadas no plasma (a) sem confinamento magnético e (b) induzidas por campo magnético (adaptado de <http://www.energyresearch.nl/energy-options/nuclear-fusion/background/technik/the-tokamak/>)

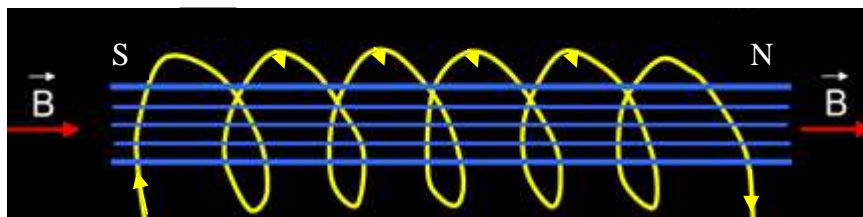


Figura 2.10 – Esquema do efeito sobre os elétrons do campo magnético e sentido da corrente.

### 2.2.1. Plasma Frio

O plasma frio é utilizado em aplicações onde o calor não é desejado, como para deposição de filmes finos em materiais poliméricos.

A temperatura dos elétrons é bastante elevada, enquanto que as demais espécies atômicas e moleculares do plasma e o substrato sólido permanecem a uma temperatura próxima à ambiente, aproximadamente 300K ou 0,025eV. A técnica de plasma frio é adequada para a modificação de materiais termo-sensíveis, uma vez que níveis elevados de energia podem induzir reações de decomposição destes materiais (THIRÉ, 2003). Assim, é possível modificar as propriedades da camada superficial, sem alterar as propriedades do volume do material (YASUDA, 1981).

Os elétrons livres do gás parcialmente ionizado recebem energia do campo elétrico imposto e a perdem devido às colisões com as moléculas neutras do gás. Isto faz com que novas espécies químicas sejam geradas durante a formação do plasma.

Fatores que influenciam no tipo de modificação que um plasma provoca na superfície de um substrato são os parâmetros do processo: potência, pressão, tempo de reação, fluxo de gás etc. e as condições do reator como tipo, geometria, temperatura das paredes e do substrato, posição geométrica do substrato em relação aos eletrodos etc.

A utilização de plasmas frios para ativação de polímeros foi sugerida por

Beauchamp e Buttrill (1968). A exposição do polímero ao plasma pode causar mudanças químicas e físicas na superfície ou em regiões próximas a ela.

O tratamento de superfícies poliméricas por plasma tem sido utilizado para modificar propriedades como a adesão, reflexão óptica, coeficiente de atrito, energia superficial (molhabilidade e hidrofobicidade), permeabilidade e biocompatibilidade, total ou parcialmente (KAMINSKA, 2002).

O tratamento por plasma pode ser utilizado para promover a oxidação ou polarização superficial de forma homogênea, tratando topografias irregulares de forma contínua com admissão de grupos funcionais de interesse.

### **2.3. Modificações causadas por plasma**

Os diferentes tipos de modificações causadas por plasmas podem ser agrupados em três categorias (LOPES *et al.*, 1999).

#### **a) PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)**

Neste procedimento, os plasmas são gerados a partir de vapores de compostos orgânicos puros ou misturados a outros gases. O impacto de elétrons energéticos com moléculas dos gases resulta na formação de uma série de fragmentos reativos (átomos e moléculas em estados neutros, ionizados e excitados, radicais livres, etc.). A recombinação destes fragmentos dá origem a um material sólido que se deposita sobre as superfícies próximas ou em contato com o plasma. Uma característica que torna PECVD extremamente interessante para o tratamento de materiais é que as propriedades dos revestimentos assim produzidos dependem fortemente dos parâmetros da deposição como, por exemplo, potência, pressão,



composição da descarga, temperatura e polarização do substrato.

De acordo com YASUDA (1981), quando são usadas fontes gasosas de hidrocarbonetos, a polimerização por descarga luminescente corresponde a um mecanismo competitivo entre a ablação, devido à emissão de fótons e à erosão por reações químicas, e a formação de uma rede similar a uma rede polimérica cuja estrutura depende das condições do processo e da sensibilidade ao plasma dos elementos envolvidos, ou seja, tendência de fragmentação dos materiais quando colocados em contato com o plasma. As espécies energéticas podem quebrar ligações no substrato com possibilidade de evolução de produtos gasosos, assim como o hidrogênio, e pode ocorrer o aparecimento de sítios de radicais livres que contribuem para formar ligações covalentes entre o filme em crescimento e o substrato.

Os recobrimentos de a-C:H conferem proteção contra corrosão e risco, constituem barreira de difusão a gás, dentre outras propriedades (SARMADI *et al.*, 1995). Devido às suas excelentes propriedades físicas tais como microdureza, índice de refração ótico e impermeabilidade, filmes obtidos por plasma de hidrocarbonetos, assim como metano, etano, eteno, acetileno e benzeno, também são largamente empregados como recobrimentos resistentes à abrasão e resistentes à permeação de gases inorgânicos e vapor de água (CHAN *et al.*, 1996, VASQUEZ-BORUCKI *et al.*, 2000, VIDAURRE, 2001).

THIRÉ *et al.* (2004) recobriram filmes de amido termoplástico com uma fina camada protetora polimérica gerada por tecnologia de plasma frio. Os monômeros utilizados para polimerização foram 1-buteno e 1-3-butadieno. Os filmes recobertos apresentaram uma redução de até 80% na absorção de água e aumento do ângulo de contato em relação à água, mostrando uma redução significativa na natureza hidrofílica dos filmes.

VASQUEZ-BORUCKI *et al.* (2000) utilizaram a polimerização por plasma em

atmosfera de metano e acetileno para recobrir membranas de poli(tereftalato de etila) (PET) no intuito de criar uma barreira de permeação a gases. O coeficiente de permeabilidade diminuiu 80% para recobrimentos duros, densos e 90% para recobrimentos macios, tipo polímero. Verificou-se que a eficiência da barreira diminuiu com o aumento da densidade do recobrimento. Este resultado foi atribuído à formação de microfissuras dispersas por toda a superfície do recobrimento. As fissuras foram observadas utilizando potenciais de autopolarização mais altos, em torno de -215 V, e para filmes com espessura de 370 nm.

A técnica de polimerização por plasma foi utilizada para produzir membranas poliméricas compostas, para separar a mistura líquida álcool/éter por evaporação (VIDAURRE, 2001). Três gases orgânicos foram utilizados como precursores para gerar o plasma: metano, 1-buteno e 1,3-butadieno. Filmes produzidos com plasmas de 1,3-butadieno, a baixa energia,  $V_b = -120$  V (10 W) reduziram a permeabilidade aos gases em mais de 90 %. Este fato indicou que houve uma queda na porosidade superficial sem danificação da camada fina depositada. Observações microscópicas e avaliações por permeação de gás mostraram que elevados potenciais de autopolarização danificaram a superfície gerando trincas e defeitos (atribuídas a tensões internas geradas no filme), conseqüentemente, comprometendo a capacidade de separação da membrana.

Madeira macia sólida foi recoberta por meio da técnica de polimerização por plasma frio utilizando etileno, acetileno, 1-buteno e vapores de acetato de vinila como gases precursores (MAGALHÃES & SOUZA, 2002). A superfície tornou-se hidrofóbica após o processo, sendo que o filme depositado por plasma de 1-buteno apresentou o maior ângulo de contato, 140°. O filme depositado era altamente reticulado, insolúvel nos solventes mais comuns e mostrava alta aderência à superfícies de vidro. No entanto, não houve alteração na permeabilidade ao vapor de água. Os autores atribuíram este fato à inabilidade dos filmes de a-C:H depositados em recobrirem os

orifícios da madeira.

Filmes poliméricos biodegradáveis com espessura em torno de 150  $\mu\text{m}$  obtidos por extrusão de uma mistura de amido de milho e de batata foram recobertos por meio de polimerização por plasma de hexametil-dissilazano (HMDSN) e hexametil-dissiloxano (HMDSO), visando prevenir a ação direta da água (BEHNISCH *et al.*, 1998). A fim de aumentar a estabilidade da descarga luminescente, os monômeros foram introduzidos no reator misturados com argônio. Os melhores resultados foram obtidos com filmes recobertos com maior concentração do monômero na mistura com argônio (17% e 11% para HMDSN e HMDSO, respectivamente) e com potência mais elevada (5 W para HMDSN e 2 W para HMDSO). O filme original apresentava ângulo de contato com a água ( $\theta$ ) igual a  $62^\circ$ . Com a deposição de HMDSN e de HMDSO,  $\theta$  aumentou para  $97^\circ$  e  $103^\circ$ , respectivamente, indicando diminuição da hidrofiliabilidade dos filmes com o recobrimento. A biodegradabilidade das amostras não foi afetada pelo processo de deposição.

JOHANSSON (1997) utilizou a tecnologia de deposição de filmes finos por plasma frio de organo-silícios para recobrir filmes biodegradáveis à base de poli(ácido láctico) e de amido (Master-Bi®), filmes de amido de batata plastificados ou não com glicerol e filmes de amilose plastificados com glicerol no intuito de melhorar suas propriedades de barreira contra vapor de água e gases. O recobrimento dos filmes foi feito por 1 min com potência variando de 70 W a 150 W. Misturas de hexametil-dissiloxano e oxigênio em diversas proporções foram utilizados como gases precursores. Observou-se que recobrimentos com 200-500 Å (ângstrons) de espessura foram suficientes para obtenção de excelentes propriedades de barreira a vapores e ao oxigênio em filmes de poli(ácido láctico) (PLA) e amido. O ângulo de contato de avanço medido foi de  $95^\circ$ . No entanto, nas condições de deposição utilizadas, os filmes de amido puro e de amilose não foram substratos adequados para o recobrimento, uma vez que não foi observada nenhuma melhoria nas propriedades

de barreira após o processo de deposição. Em alguns casos, a taxa de transmissão de vapor de água aumentou após o recobrimento.

Resultados anteriores do grupo (COUTINHO *et al.*, 2003) mostram que filme de C:H pôde ser claramente observado pois ao serem produzidos sob condições de pressões de base elevadas apresentaram baixa rugosidade em relação aos submetidos a pressões mais baixas. Ocorrendo também diminuição da taxa de deposição, onde acredita-se estar ligada ao fato da presença de contaminantes no plasma, comprometendo a composição química do recobrimento, possíveis de serem hidrogênio e oxigênio.

O espectro AES obtido para filmes produzidos a partir de 8 Pa com pressão de base de 0,5 Pa mostrou que praticamente não existiu contaminação de oxigênio nos filmes. De acordo com os dados experimentais, certificou-se que, se existiu algum resíduo de oxigênio na câmara de vácuo, mesmo após o procedimento de limpeza, este resíduo não é incorporado nas camadas de deposição.

## **b) Tratamento por Plasma**

Este nome geralmente indica os processos de modificação de materiais através da inserção (grafting) de grupos funcionais e/ou a formação ligações cruzadas (reticulação) na superfície. Nesta situação, são empregados gases não polimerizáveis (que não resultam na deposição de filmes) como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e também gases nobres como Ar e He, por exemplo.

A remoção pode acontecer por dois mecanismos, ilustrados na Figura 2.11. Em um deles, no Plasma Etching, a remoção de material ocorre através de reações químicas envolvendo espécies reativas geradas no plasma e espécies da superfície do material e que resultam na formação de produtos voláteis. Por outro lado, o Sputtering

ocorre quando átomos energéticos do plasma colidem com átomos da superfície do filme, transferindo energia suficiente para remover espécies do sólido. Geralmente, elementos químicos não reativos contribuem mais efetivamente para o sputtering devido à maior transferência de momento e por não se incorporarem ao material depositado. Neste caso, as ligações insatisfeitas podem ser saturadas naturalmente no material e a superfície apresentar propriedades mecânicas diferentes do volume devido à reticulação.

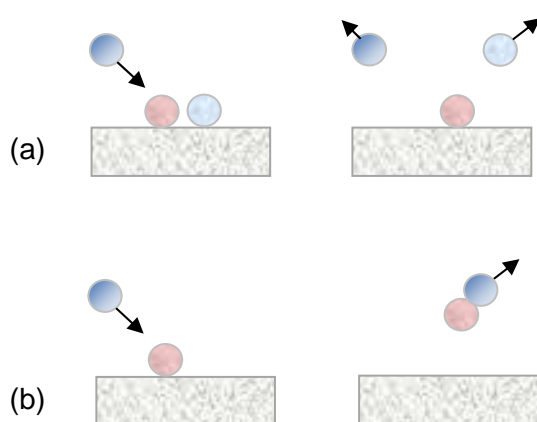


Figura 2.11 – Representação esquemática dos processos de (a) sputtering e (b) etching

TU *et al.* (2006) estudaram a preparação de membranas hidrofílicas de poli(tetrafluoretileno) combinando processos de plasma de oxigênio e tratamento de ozônio.

WARD *et al.* (1978) utilizaram plasma de argônio, nitrogênio e ar para tratar celulose de algodão e outros polissacarídeos. Foi verificado que as partículas do plasma penetraram a uma profundidade de 500-1000 Å (ângstrons) e afetaram apenas as propriedades da superfície dos materiais poliméricos. No entanto, energias do plasma transferidas ao substrato por meio de radiações ópticas criaram radicais livres na superfície do substrato e penetraram no volume do material celulósico. Celulose de algodão foi recoberta em ambiente de plasma de diversos hidrocarbonetos. Utilizando

benzeno e estireno misturados com argônio como gases precursores, os materiais recobertos apresentaram uma significativa repelência à água, visto que o aumento de difusão de uma gota de água pela superfície do algodão aumentou de alguns minutos para 1 hora. Todos os materiais recobertos apresentaram perda de peso. Os autores propuseram que este fato ocorreu devido ao recobrimento ter impedido a reabsorção da água perdida pelo algodão durante a sua exposição ao ambiente de vácuo.

Grãos de amido de nove fontes diferentes foram expostos ao plasma de descarga luminescente gerado em ar (LII *et al.*, 2002). Os experimentos revelaram que a exposição ao plasma a pressão reduzida (13 Pa) não provocou a secagem total das amostras de amido. No caso dos grãos de amido de milho, a perda de água foi de apenas 6,3% após exposição ao plasma de ar por 30 min. Verificou-se que, após o tratamento, a superfície dos grânulos foi recoberta com um depósito irregular, possivelmente resultante da oxidação do material (proteínas e lipídeos) presentes na superfície. Após o tratamento, houve também uma redução significativa no peso molecular das moléculas do amido de milho, de  $8.68 \times 10^7$  para  $5.34 \times 10^7$ . As moléculas de amilopectina mostraram-se mais resistentes ao plasma do que as moléculas de amilose.

### **c) Plasma em Fibras Naturais**

LEVY *et al.* (2011) trataram fibras de celulose com plasma de CH<sub>4</sub>, de HMDSO e Argônio. Observaram a influencia do tratamento por tecnologia de plasma na superfície das fibras, concluindo que houve modificação na rugosidade, diminuição do caráter hidrofílico, e a formação de uma nova fase depositada na superfície das fibras para tratamento com CH<sub>4</sub> e HMDSO. No caso de tratamento com Argônio apesar de apresentar diferente rugosidade, não foi observada deposição de uma nova fase por

se tratar de mecanismo de etching.

Propôs que as fibras tratadas com Argônio poderiam ser usadas como carga em matrizes poliméricas de amido já que seu ângulo de contato foi próximo à zero. As amostras tratadas com HMDSO e CH<sub>4</sub>, que são menos hidrofílicas, poderiam ser utilizadas em matrizes poliméricas com caráter apolar, tais como poliéster e resinas epoxílicas.

SINHA (2009) tratou superfície de fibras de juta por plasma de argônio por diferentes tempos. Os autores observaram que após 5 min de tratamento uma superfície rugosa e fragmentada foi obtida. Aumentando o tempo de tratamento para, 10 min obteve-se uma superfície com maior rugosidade devido a degradação na superfície. Já para 15 min de tratamento, verificou formação de “pits” na superfície que foi comparado ao mecanismo etching.

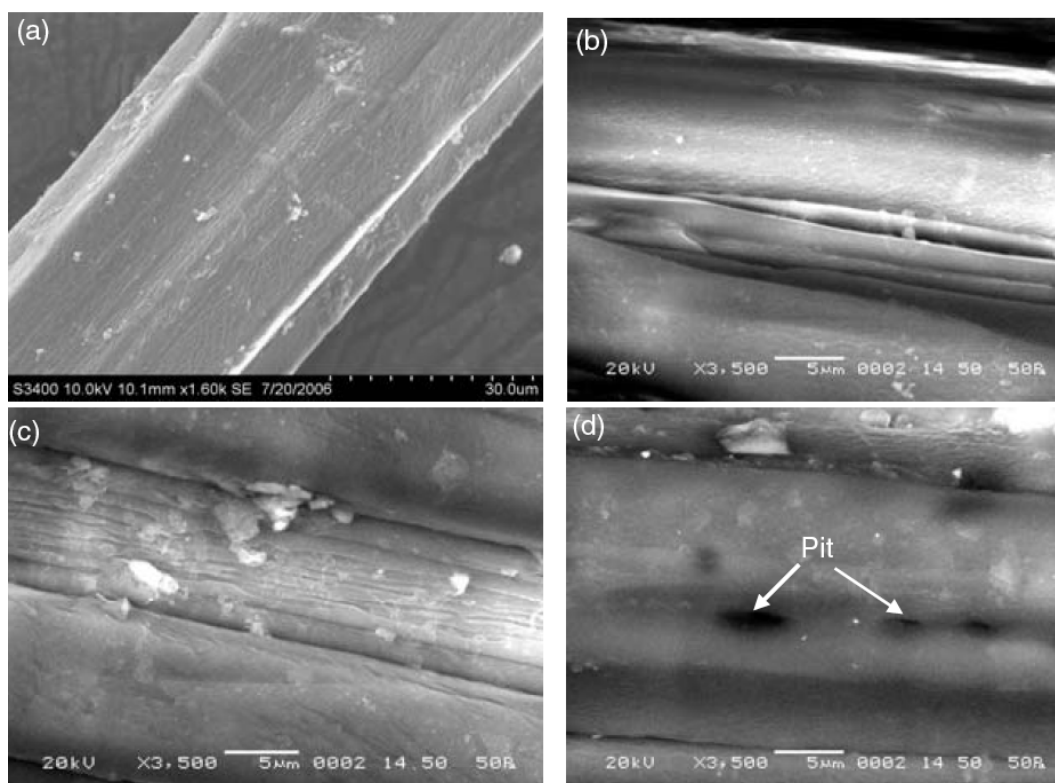


Figura 2.12 – (a) Superfície de Juta camada natural multicelular; Plasma de Argônio por diferentes tempos: (b) 5 min - superfície rugosa e fragmentada, (c) 10 min – maior rugosidade e degradação na superfície; (d) 15 min – formação de “pits” na superfície. (SINHA, 2009)

SANTOS *et al.* (2009) mostrou que o pré-tratamento da fibra de Curauá com solução de NaOH levou a melhores resultados em termos de tração e flexão, em comparação ao pré-tratamento por plasma de N<sub>2</sub>. Entretanto conclui que estes, tratamentos por plasma aumentam os custos do processo produtivo e, no caso do NaOH, geram efluentes.

FREITAS *et al.* (2006) avaliaram a propriedade de molhabilidade do tecido 100% aramida (Kevlar) tratados superficialmente a plasma usando diferentes atmosferas gasosas como N<sub>2</sub>, Ar e O<sub>2</sub>, e concluíram que o tratamento se mostrou eficiente uma vez que o tecido tratado absorve mais líquido em relação à amostra não tratada. O melhor resultado foi obtido com a amostra tratada com plasma de oxigênio. Para o plasma de oxigênio o aumento da rugosidade foi maior e isso pode ter ocorrido devido ao fato de que o oxigênio é um gás reativo e ao colidir com a superfície promove o arrancamento de átomos provocando erosão ou a incorporação deste, formando micro-porosidades e, conseqüentemente, aumentando a área de contato.



### 3. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

A metodologia utilizada será desenvolvida de acordo com as etapas descritas a seguir.

#### 3.1. Materiais

As fibras de coco longas (Figura 3.1) foram obtidas através de uma colaboração do Prof. Hamilton Viana do Centro Universitário Santo André. O álcool isopropílico PA (VETEC) foi utilizado como pré-tratamento para limpeza da superfície da fibras.



Figura 3.1 – Fibras de coco sem tratamento.

#### 3.2. Tratamento da superfície das fibras de coco

As fibras foram previamente lavadas em álcool isopropílico por 15 min em ultrassom para desengordurar. Foi observado através da coloração do solvente, a qual indica a retirada de impurezas da superfície da fibra, que a partir de 15 minutos não havia mudança na cor, concluindo-se que este tempo era suficiente para a limpeza do

material. A fim de não comprometer a limpeza cada lavagem foi feita com 10 fibras de cada vez arbitrariamente.

Após lavadas, as mesmas foram secas em estufa a 40°C por 12h. Após a secagem as fibras de coco foram mantidas em dessecador com umidade controlada de 50%. BASTOS, 2010, obteve sucesso na eliminação de água em filmes de amido termoplástico com os mesmos parâmetros na secagem.

A superfície da fibra de coco foi submetida ao plasma, com diferentes gases precursores, em um reator de quartzo (comprimento = 30 cm; diâmetro = 24,5 mm) por indução eletromagnética (Figura 3.2) existente no Laboratório de Filmes Finos do PEMM / COPPE UFRJ. Fibras fixadas em um suporte de acrílico, foram inseridas dentro do reator, sendo tratadas/depositadas com um total de até 8 fibras por batelada, sendo que 1 fibra era separada sem tratamento para comparação na análise.

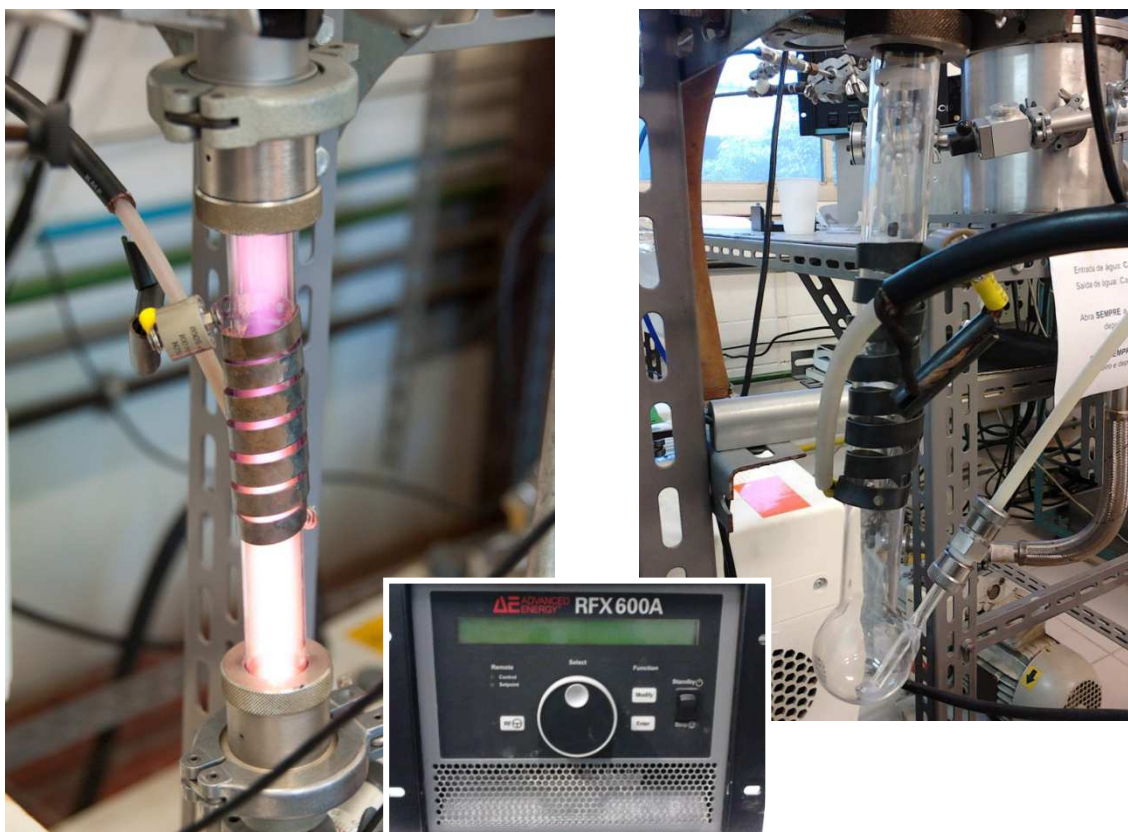


Figura 3.2 – Fotos do Reator por indução magnética e fonte de RF.

A pressão de base dentro do reator foi na ordem de  $4,2 \times 10^{-2}$  mBar, para isso uma bomba de vácuo (PASCAL 2015 SD) foi utilizada. Esta pressão foi o valor mínimo obtido neste sistema.

Para geração do plasma foi utilizada uma unidade geradora de radiofrequência (RF = 13,56 MHz e 250 V), e a corrente gerada passava por um espiral metálico com 1cm de largura envolvendo o reator com 7 voltas, de modo a produzir um campo eletromagnético dentro do mesmo. Os parâmetros foram fixados em 30 W por um tempo de 15 e 60 minutos, pois utilizando potências maiores ocorria a queima das fibras. Este evento foi observado principalmente a 100 W. As amostras foram identificadas conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Nomenclatura das amostras

Nomenclatura da fibra de coco	Plasma		
	Gás precursor	Potência (W)	Tempo (min)
FCNT	Sem tratamento	-	-
FCT-BUT	1-Buteno	30	15
FCT-SF6	SF6	30	15
FCT-Ar	Argônio	30	15
FCT-ar15	ar	30	15
FCT-ar60	ar	30	60

### 3.3. Obtenção das Nanofibras de celulose

#### 3.3.1. Moagem em moinho de facas

Como avaliação do tipo de processo para redução de tamanho com dimensões nanométricas, as fibras de coco foram processadas em um moinho de facas. Após serem moídas (Figura 3.3), as mesmas foram então peneiradas e levadas à estufa a 40°C até secagem por 12 horas.

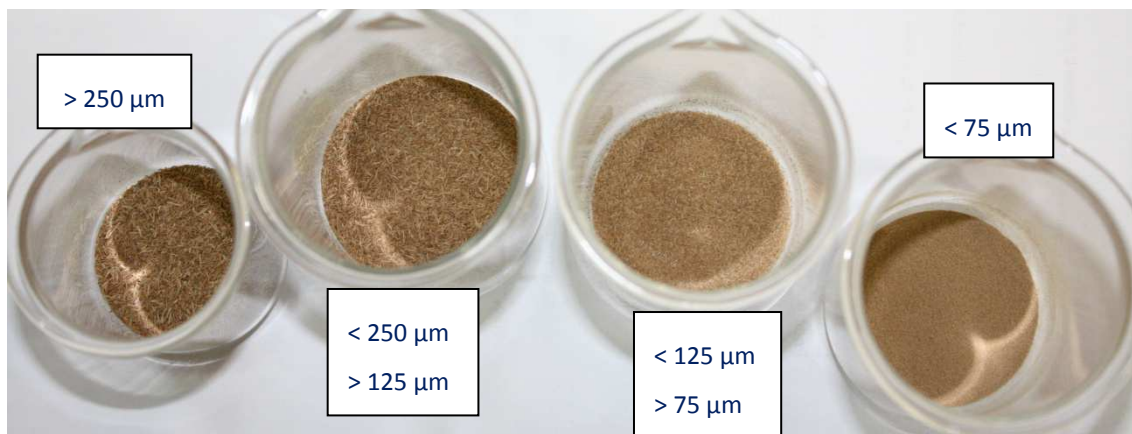


Figura 3.3 - Fibras de coco após moagem e classificação.

### 3.3.2. Trituração criogênica

Após o tratamento da superfície das fibras de coco por plasma de ar, as microfibrilas foram expostas e em seguida as mesmas foram reduzidas a nanofibras por um processo manual de trituração com graal e pistilo na presença de nitrogênio líquido (Figura 3.4). Após o processo de moagem, as fibras foram retiradas do graal com álcool isopropílico (30 mL), transferidas para um becker e colocadas no ultra-som por 15 minutos. Posteriormente, as fibras foram deixadas em repouso por 1 minuto para que as partículas maiores descessem e por fim as nanofibras em suspensão fossem coletadas com o auxílio de uma pipeta.



Figura 3.4 – Fibras reduzidas por processo de criogenia.

### 3.4. Técnicas de Caracterização Morfológica

#### 3.4.1. *Microscopia de varredura a laser Confocal*

Imagens da superfície dos filmes não foram possíveis de serem avaliadas com o microscópio ótico devido à grande diferença de topografia das fibras. Esta caracterização foi suprida com imagens de microscopia ótica confocal Lext modelo OLS4000 Olympus (Figura 3.5). As imagens foram geradas em diferentes planos focais, reconstruídas de forma a gerar uma imagem 3D da superfície.

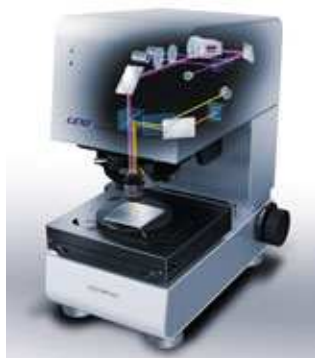


Figura 3.5 – Imagem do modelo OLS4000 e esquema de funcionamento (fonte: catálogo Olympus).

Esta técnica de análise foi usada para medir a rugosidade da superfície da fibra natural e das fibras tratada. Métodos convencionais, como perfilômetro, não podem medir rugosidade micro menor do que o diâmetro da ponteira que é aproximadamente de 2  $\mu\text{m}$ . O microscópio laser pode medir a rugosidade da superfície de geometrias micro com uma resolução consideravelmente maior, devido a um tamanho único do laser penetrando nas cavidades por completo com raio de 0,2  $\mu\text{m}$ , como pode ser observado na Figura 3.6.

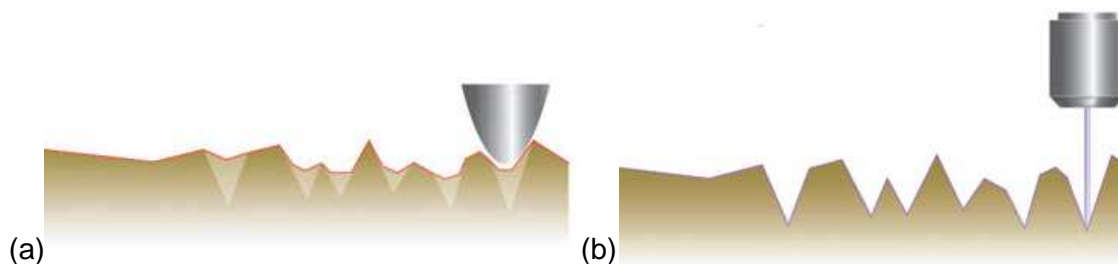


Figura 3.6 – Comparação do funcionamento da medida de rugosidade (a) convencional e (b) confocal.

### **3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microestrutura das fibras antes e após o plasma foi analisada por meio de dois modelos de microscópio eletrônico de varredura, um da marca JEOL 6460 LV e outro da marca FEI modelo quanta 400, operando com voltagem de aceleração entre 10 e 20kV, sendo os dois acoplados com EDS (varredura eletrônica diferencial) para análise química.

Para realizar essa análise, uma fita de carbono foi colada sobre um suporte metálico e, sobre a fita, a fibra foi depositada. Esta fita de carbono é colocada para fazer contato elétrico entre a amostra e o suporte. Logo após, o suporte com a amostra foi submetido à deposição de uma fina camada de ouro por evaporação. Isto é necessário para que a superfície da amostra se torne condutora e a imagem fique com boa qualidade.

### **3.4.3. Microscópio eletrônico de varredura com canhão com emissão por efeito de campo (MEV-FEG)**

Para visualização das nanofibras foi usado um MEV-FEG com filamento de tungstênio da marca FEI modelo quanta FEG 450 de alto-vácuo instalado no INT (Instituto Nacional de Tecnologia), que pode chegar a um aumento de até 80 mil

vezes. Para tornar a amostra condutora foi evaporado ouro sobre o substrato por 2 min, para que a espessura do Au não interfira na análise.

### **3.5. Técnicas de Caracterização Química**

#### **3.5.1. FTIR**

O FTIR (*Fourier Transform Infrared Reflectance*) é um espectrômetro que opera na região da radiação infravermelha e utiliza um interferômetro. O interferômetro divide o feixe de radiação em dois, que são então recombinados óticamente para interferir construtiva ou destrutivamente, interagem com a amostra e atinge um detector. O sinal captado pelo detector é processado por transformada de Fourier e o resultado é fornecido como um espectro.

Neste trabalho o FTIR foi utilizado para medir a refletividade na região do infravermelho das superfícies produzidas, obtendo-se assim a emissividade nesta faixa.

### **3.6. Propriedades Térmicas (TGA)**

A estabilidade térmica das fibras foi determinada através da análise termogravimétrica avaliando a degradação em atmosfera inerte.

Esta análise envolve a medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura, varredura de temperatura, ou do tempo, à temperatura constante e modo isotérmico. A razão de aquecimento mais utilizada é na faixa de 5 a 10<sup>0</sup>C/min, sendo o resultado da análise apresentado em um gráfico de Temperatura versus % em massa perdido ou ganhado, quando o material sofre degradação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e a discussão serão apresentados para cada fibra separadamente. Em seguida será feita uma comparação entre as fibras tratadas com finalidade de especificar a característica morfológica de cada uma e definir quais as condições de tratamento que levaram ao melhor resultado de rugosidade.

### 4.1. Morfologia das FCT e FCNT

A fibra de coco não tratada foi usada sempre como padrão comparativo para avaliação das modificações morfológicas.

#### 4.1.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

##### 4.1.1.1. *Fibras sem tratamento:*

O aspecto geral da superfície das fibras de coco ainda sem tratamento é mostrado na Figura 4.1. É possível visualizar as protusões na superfície imersas na matriz da fibra. Estas protusões são partículas ricas em silício. Como caracterização confirmativa, estas partículas submetidas ao sistema de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. A análise foi feita em pontos diferentes da fibra para comparação da composição entre a partícula de sílica e a matriz (Figura 4.2). O ponto 1 feito sobre a partícula apresenta o espectro rico em silício como já esperado, e o ponto 2 realizado sobre a matriz apresentou picos de C, O e N presentes nas fibras lignocelulósicas. Os picos de Au identificados nos dois espectros são devido ao recobrimento por evaporação feito antes da análise em MEV para condução elétrica das amostras.



A partir destas micrografias será possível comparar as modificações morfológicas que ocorreram após os tratamentos por plasma na superfície das fibras.

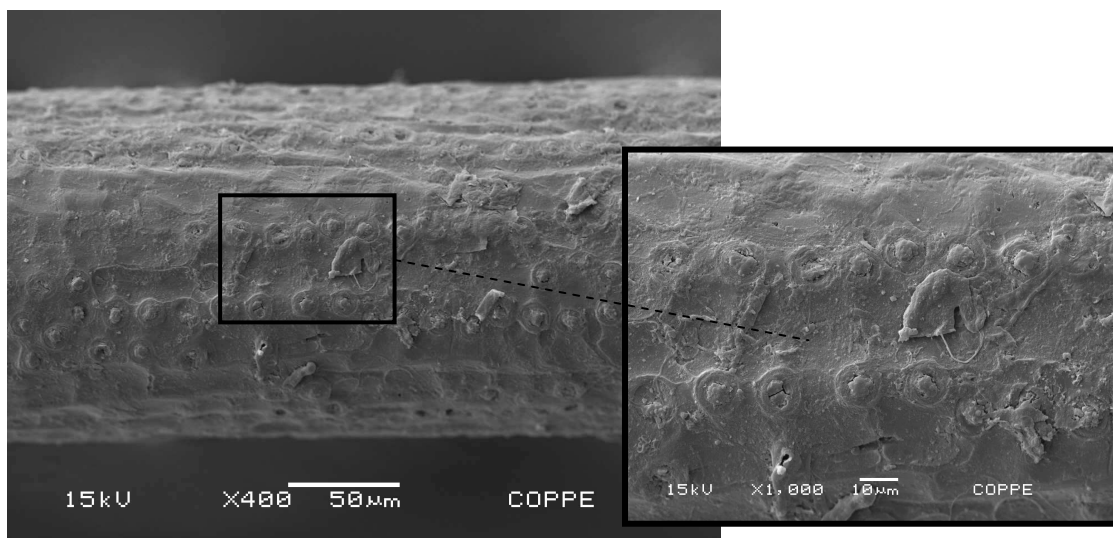


Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de coco sem tratamento com aumento de 400x e 1000x.

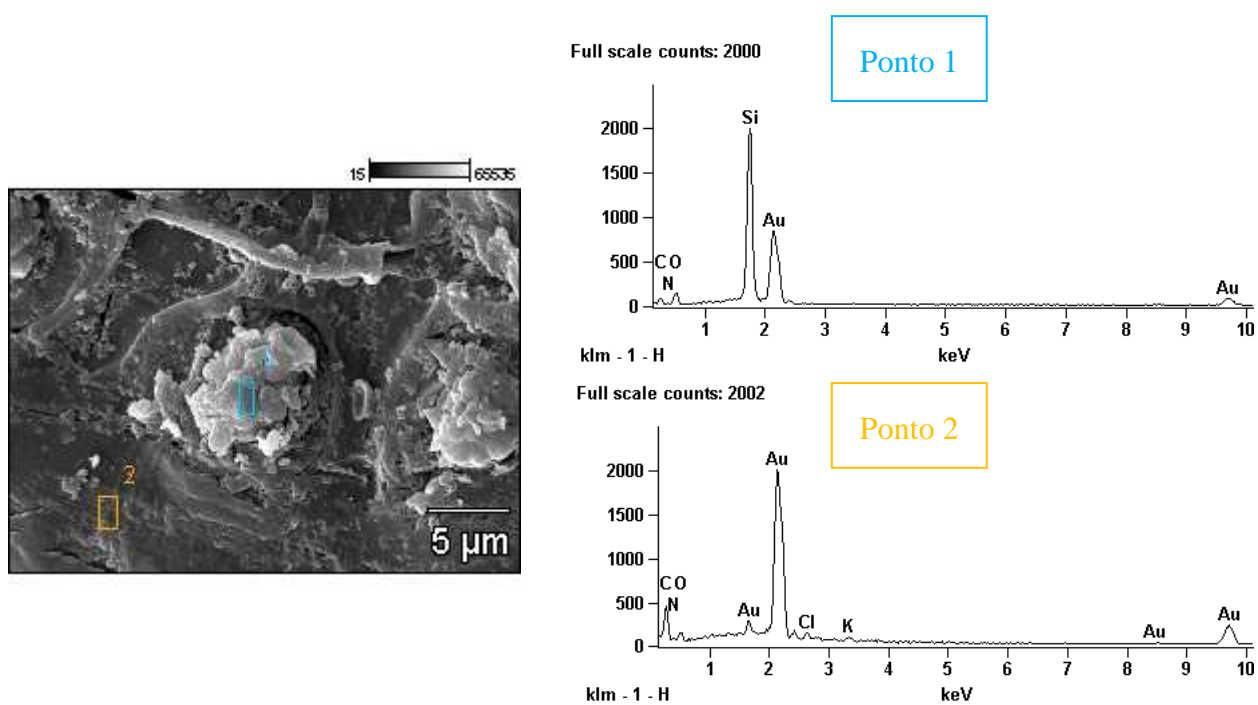


Figura 4.2 – EDS da superfície da fibra de coco sem tratamento.

#### 4.1.1.2. Fibras tratadas por plasma 1-Buteno:

A superfície das fibras tratadas com 1-buteno (FCT\_buteno) foi recoberta por

uma camada de carbono amorfo formada pelo processo de tecnologia de plasma como observado na Figura 4.3. Todas as amostras foram feitas com parâmetros de tempo e potência fixos de 15 minutos e 30 watts, respectivamente. O tipo de morfologia obtido por MEV na Figura 4.3 é característica da estrutura de carbono amorfo depositada por plasma (COUTINHO, 2003), encontrada em toda a superfície da fibra, evidenciada no detalhe da figura 4.3, aumento de 4000x, sobre as partículas ricas em silício.

Na Figura 4.4 é possível visualizar o recobrimento de carbono amorfo após 6 meses de envelhecimento. Ocorre uma reorganização dos átomos de carbono sobre a superfície, provavelmente relacionado com um rearranjo da própria celulose presente nas fibras. Este efeito já foi observado para recobrimentos de amostras de amido (THIRÉ, 2003).

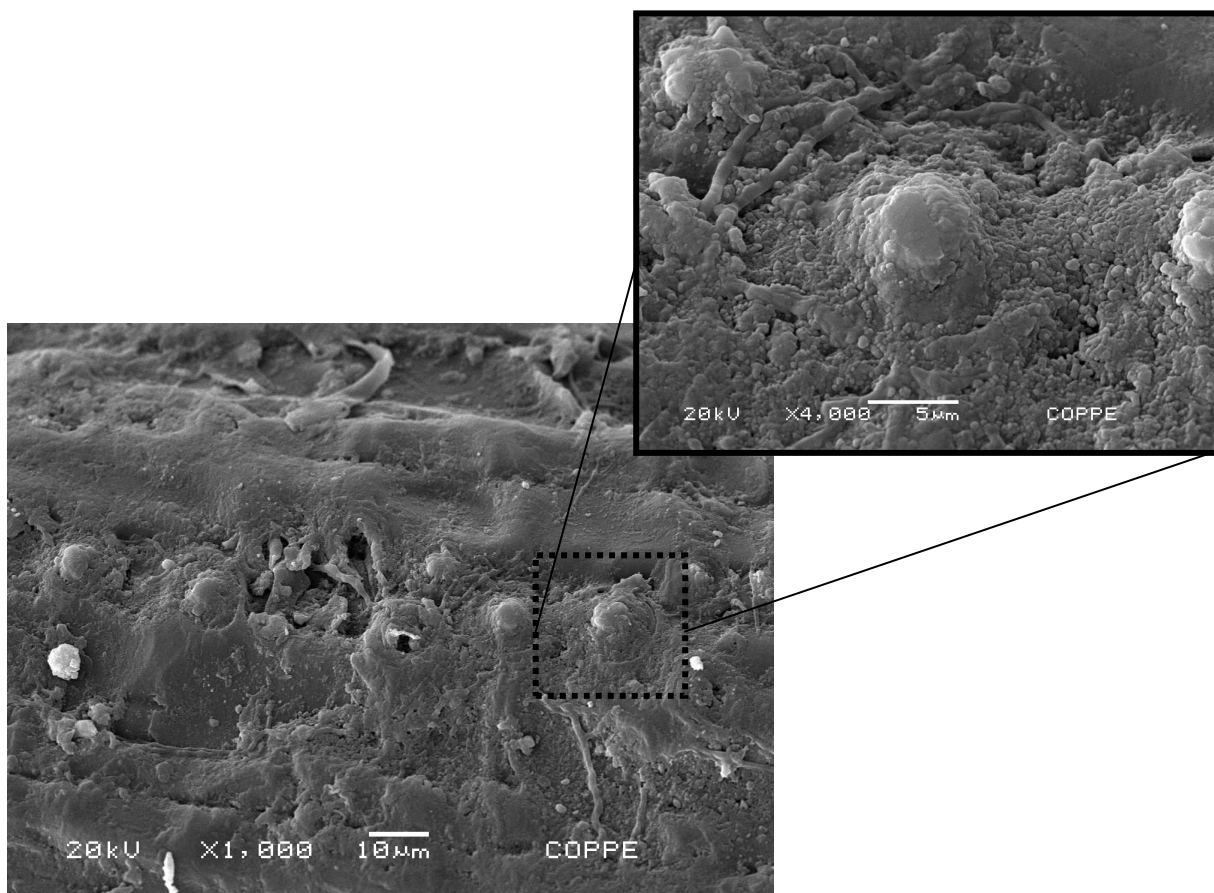


Figura 4.3 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de coco após tratamento de 1-buteno - 30 w/15 min

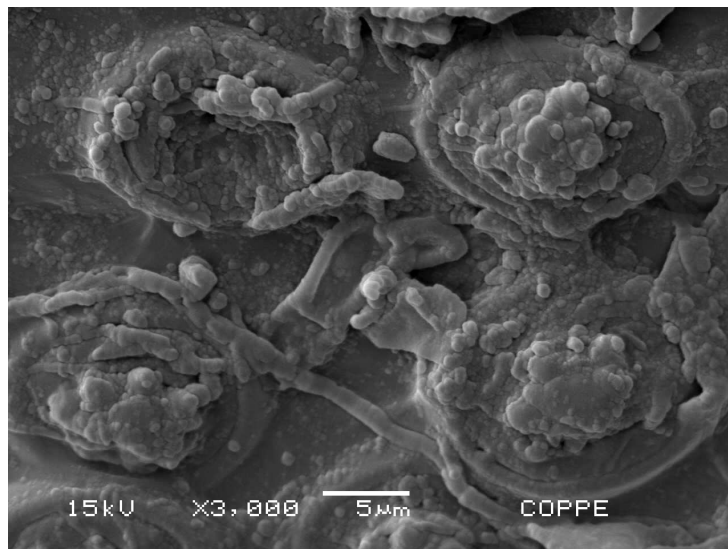
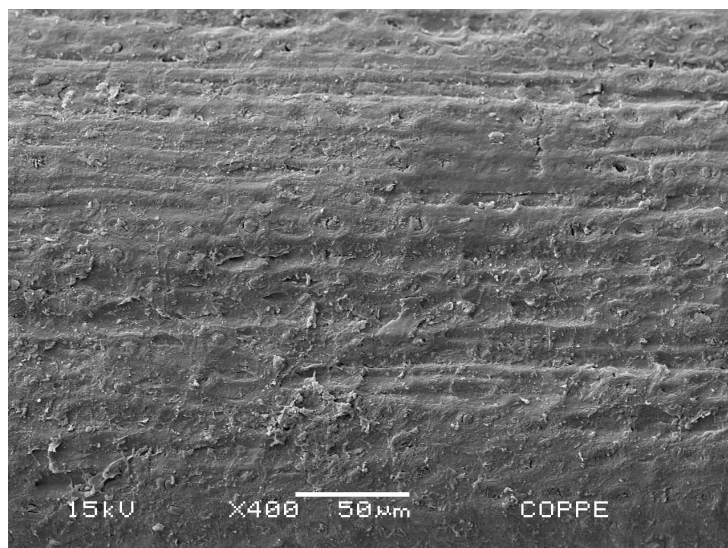


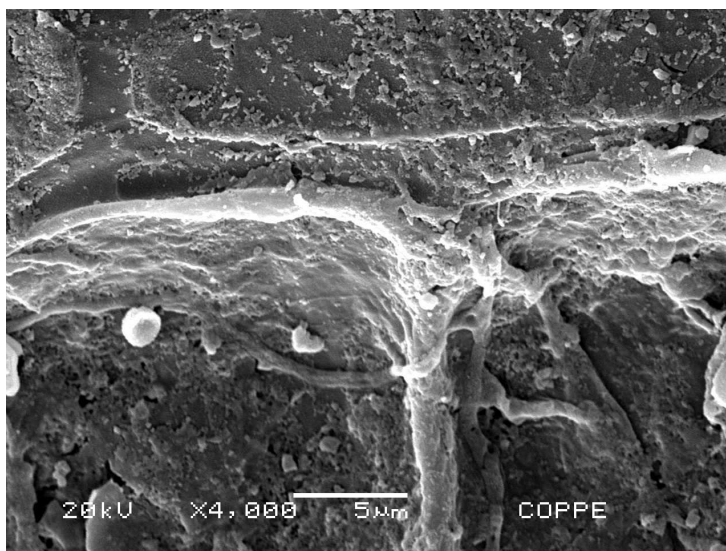
Figura 4.4 - Microscopia eletrônica de varredura da fibra de coco após tratamento de 1-buteno envelhecida por 6 meses.

#### 4.1.1.3. Fibras tratadas por plasma de $SF_6$ :

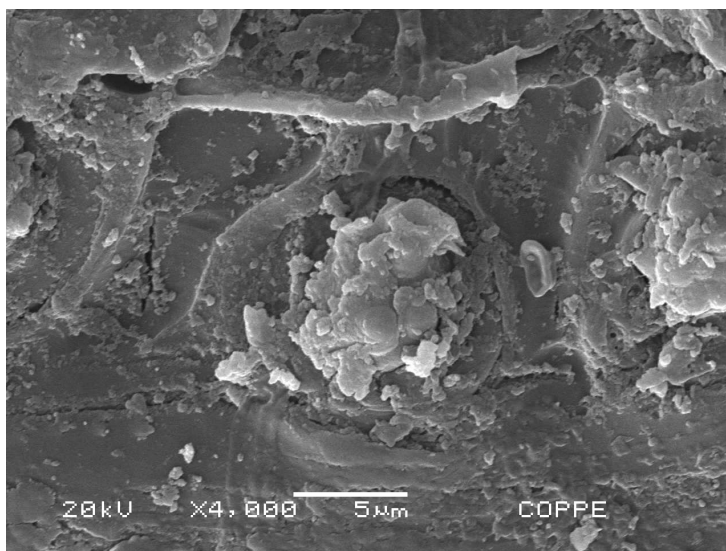
As fibras tratadas por plasma de  $SF_6$  não apresentaram mudança significativa na sua morfologia quando observadas por MEV (Figura 4.5).



(a)



(b)

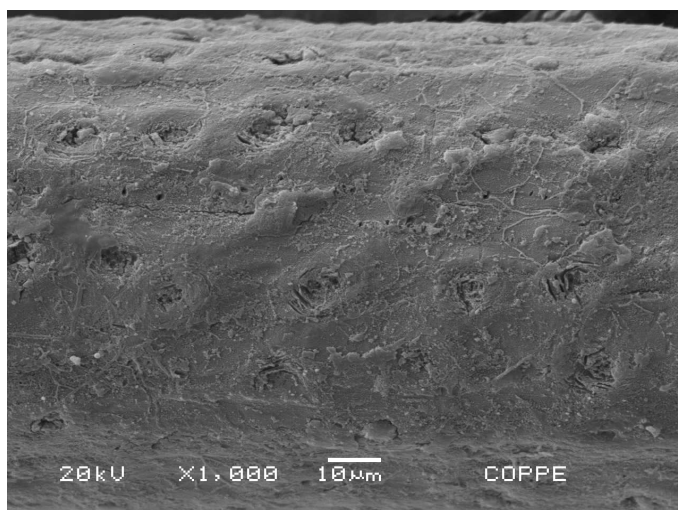


(c)

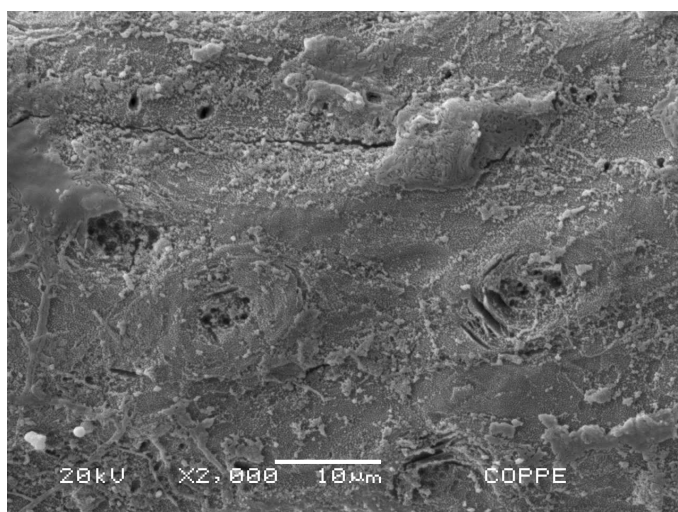
Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da fibra de coco após tratamento por plasma de  $\text{SF}_6$  (a) aumento de 400x (b) matriz da fibra e (c) protusão de sílica.

#### 4.1.1.4. Fibras tratadas por plasma de Argônio:

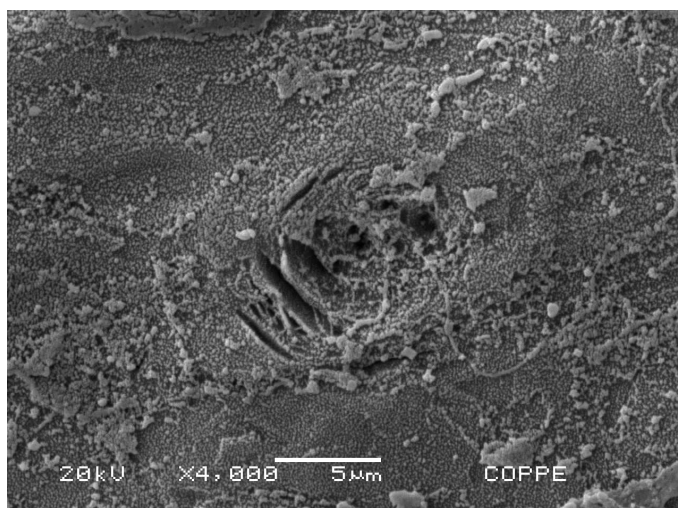
Já as fibras tratadas por plasma de Argônio apresentaram uma rugosidade sobre a superfície causada pelo processo de desbaste iônico, devido a alta energia do átomo de argônio. Foi possível identificar a remoção das protusões na superfície da fibra, entretanto esta remoção foi parcial, não ocorrendo em 100% da superfície das fibras. Como pode ser observado na microscopia eletrônica de varredura da fibra (Figura 4.6).



(a)



(b)



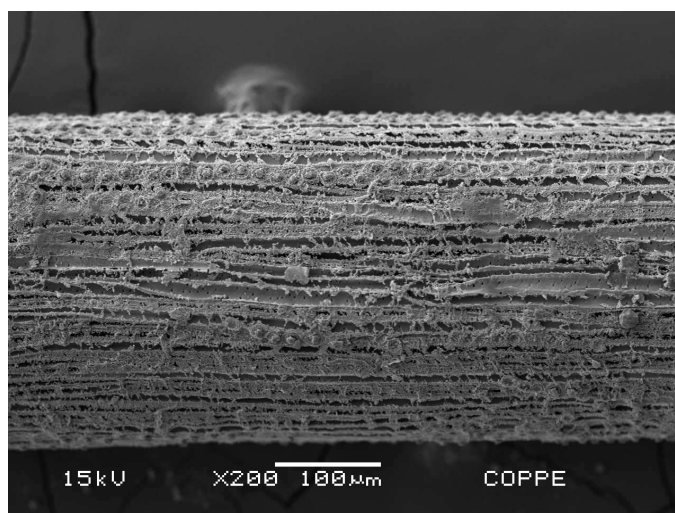
(c)

Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura da fibra de coco após tratamento por plasma de Argônio sendo (a) aumento de 1000x (b) 2000x e (c) 4000x com detalhe da remoção da sílica.

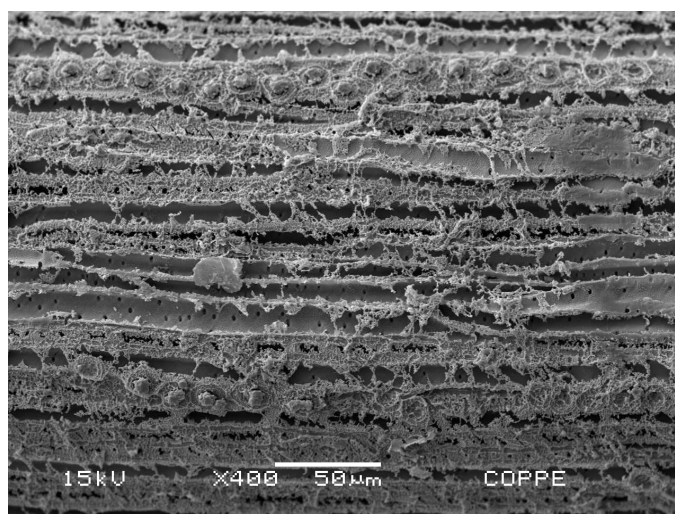
#### 4.1.1.5. Fibras tratadas por plasma de ar:

As fibras tratadas por plasma de ar apresentaram uma rugosidade maior ainda sobre a superfície em relação aos outros tratamentos. A fibra foi fortemente desbastada ao longo do seu comprimento. É possível identificar a estrutura interna das microfibrilas, aumentando consideravelmente a área superficial da fibra após o tratamento por plasma (Figura 4.7).

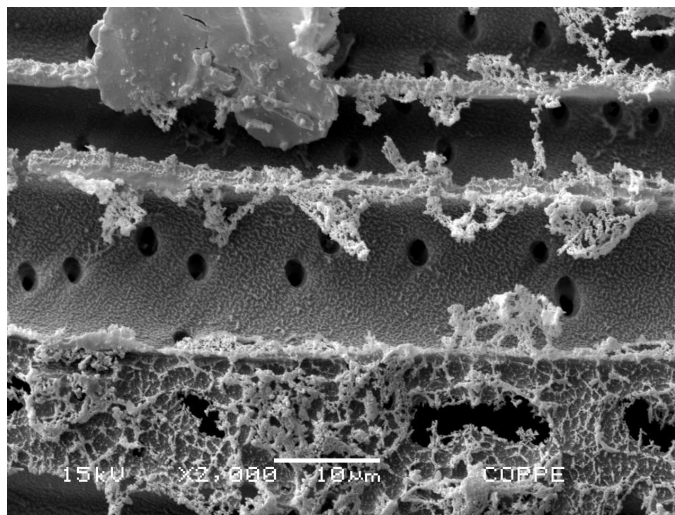
Sabendo que o ar é formado em sua maior parte por átomos de nitrogênio (80%), de oxigênio (20%) e considerando que o oxigênio é altamente reativo, ocorre que ao colidir com a superfície da fibra, este pode promover o arrancamento de átomos causando erosão.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7 - Microscopia eletrônica de varredura da fibra de coco após tratamento por plasma de ar sendo (a) aumento de 200x, (b) 400x e (c) 2000x.

#### 4.1.2. Microscopia a laser Confocal

A Microscopia a laser confocal permitiu observar a rugosidade da superfície das fibras através das imagens (Figuras 4.10 e 4.12) as quais mostram um aumento da rugosidade na fibra tratada com plasma de ar, comparadas com a fibra não tratada, comprovado pelos gráficos de perfil de linha que podem ser observados nas Figuras 4.11 e 4.13.

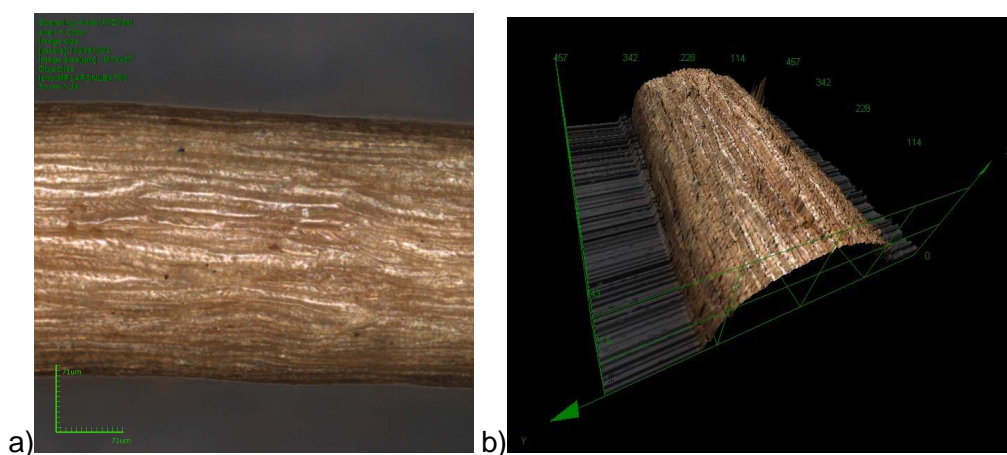


Figura 4.10 - Microscopia a laser confocal da fibra de coco sem tratamento (FCNT). a) vista superior; b) vista 3D corte longitudinal.

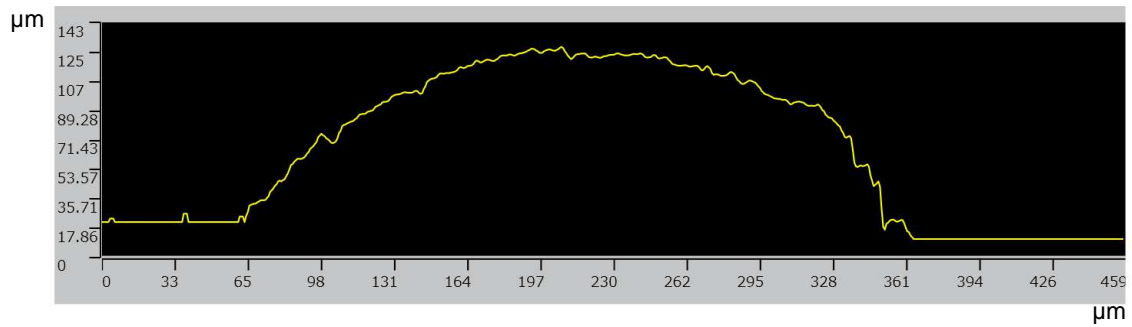


Figura 4.11 – Perfil de Linha de uma seção transversal da fibra de coco sem tratamento (FCNT)

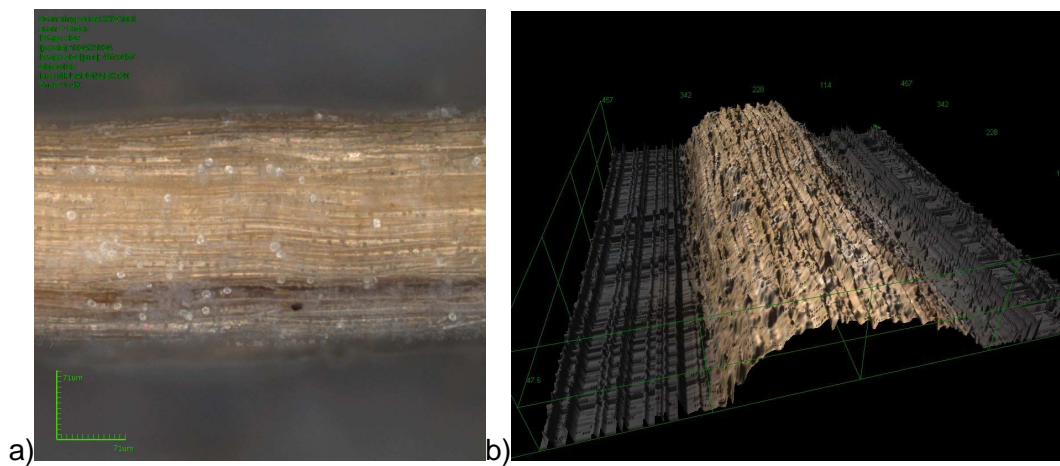


Figura 4.12 - Microscopia a laser confocal da fibra de coco após tratamento por plasma de ar (FCT); a) vista superior; b) vista 3D corte longitudinal.

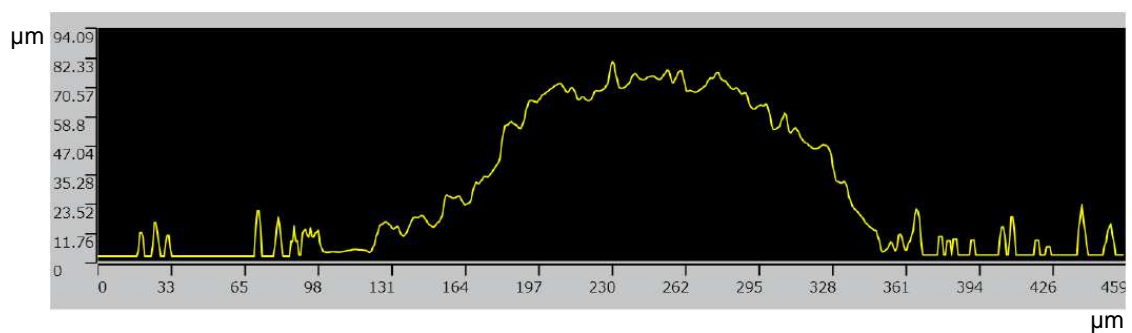


Figura 4.12 – Perfil de Linha de uma seção transversal da fibra de coco após tratamento por plasma de ar (FCT)



#### 4.1.3. FTIR (*Fourier Transform Infrared Reflectance*)

A partir do espectro de FTIR (Figuras 4.14 e 4.15) observamos a presença de 4 bandas de absorção principais. A banda de absorção em  $1640\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a presença do grupo O-H, que é característica da celulose, e a banda  $1730\text{ cm}^{-1}$  que é referente aos grupamentos C=O referente a parte amorfa da fibra (estiramento da hemicelulose e lignina) (JABASINGH, 2011; ROSA *et al.*, 2010). Foi possível observar que as fibras tratadas com ar tiveram um aumento significativo dessa banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  em relação a intensidade da banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Este aumento pode estar relacionado a efetividade do tratamento, expondo a celulose da fibra.

Comparando a banda  $1240\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento C-O da hemicelulose e lignina, a banda  $1320\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a O-H do plano de deformação da celulose, observou-se uma redução na diferença entre as intensidades dos picos para as fibras tratadas com plasma de ar. Para plasma de argônio ocorre o mesmo, porém de forma menos pronunciada. Este era um resultado esperado devido a retirada da hemicelulose e lignina após o tratamento. Já para os outros tratamentos com plasma de  $\text{SF}_6$  e 1-Buteno esta diferença não foi significativa quando comparada ao espectro da fibra não tratada.

Observa-se uma diminuição da intensidade relativa da banda relacionada aos grupamentos O-H para fibras após o tratamento com buteno, provavelmente pela diminuição de absorção de umidade na superfície da fibra considerando que filmes finos de carbono amorfo são hidrofóbicos.

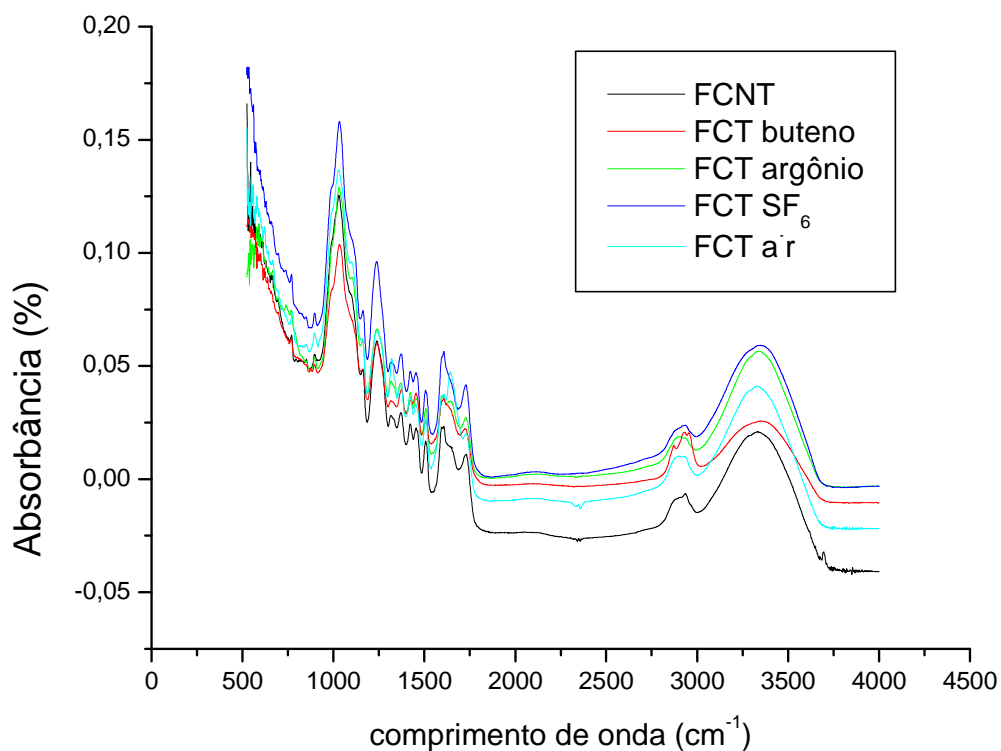


Figura 4.14 - Espectro de FTIR da fibra de coco sem tratamento (FCNT) e após tratamento por diferentes tipos de plasma (FCT)

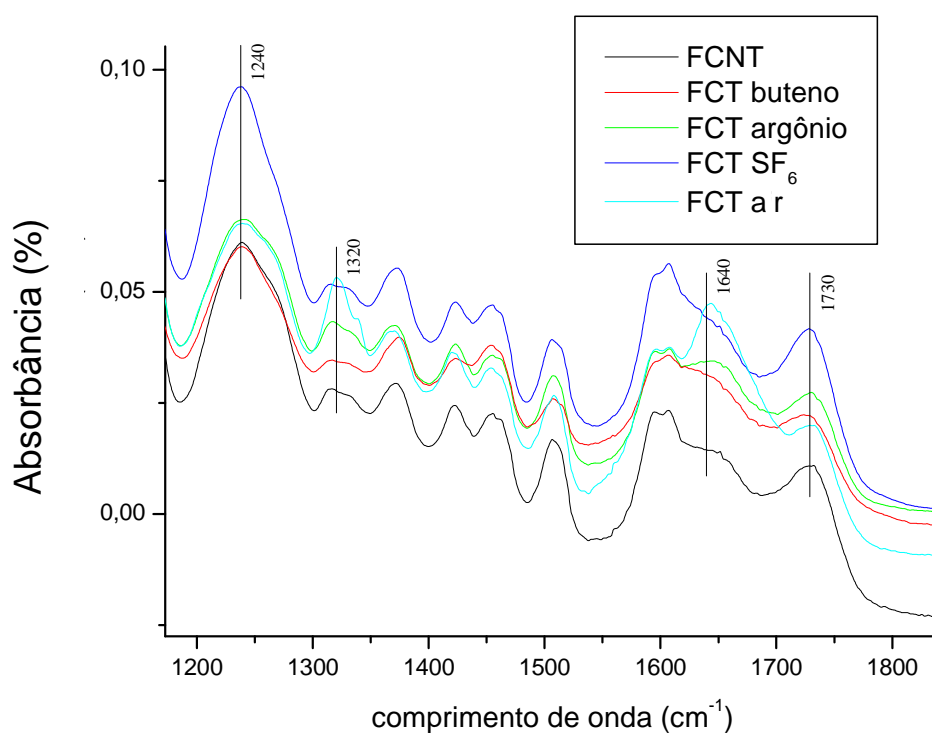


Figura 4.15 - Espectro de FTIR da fibra de coco sem tratamento (FCNT) e após tratamento por diferentes tipos de plasma (FCT) com ampliação no comprimento de onda de 1200 - 1400 cm<sup>-1</sup>

## 4.2. Propriedades Térmicas das Fibras de Coco após o Plasma

O uso da termogravimetria teve como objetivo verificar a temperatura em que a fibra começa a degradar, com conseqüente diminuição de suas propriedades mecânicas. Assim, essa caracterização teve como alvo determinar o início da temperatura de degradação das fibras após os diferentes tratamentos por plasma de ar, buteno e SF<sub>6</sub>.

Os resultados estão apresentados sob a forma de curva termogravimétrica (TG/DTG), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura. Observa-se que a temperatura inicial e final para todas as fibras analisadas neste trabalho estão na faixa de 90°C a 400°C. Durante essa análise foram obtidas duas curvas que se identificam como a curva de perda de massa da amostra relacionada à temperatura (TG) e a derivada dessa curva de decomposição (DTG). O pico presente na curva DTG da amostra é, fisicamente, a temperatura na qual a perda de massa da amostra é máxima.

Neste trabalho, cada região de temperatura pode ser associada aos constituintes característicos das fibras, porém estes valores não podem ser seguidos à risca, visto que há formação de compostos derivados durante os processos de pirólise, mas, mesmo assim estes compostos derivados em tais faixas de temperatura podem ser associados aos seus constituintes originais (BROWNING, 1963).

### 4.2.1. TGA e DTG

Os termogramas obtidos são típicos de materiais lignocelulósicos e podem ser observados nas Figuras 4.16 e 4.17, onde se pode constatar que na região até 100°C há perda de umidade da fibra tratada com plasma de SF<sub>6</sub>. O início da sua degradação se dá na região em torno de 228°C. A temperatura inicial de degradação térmica (T<sub>id</sub>)

ou temperatura de “onset” foi determinada através da curva TGA, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo da reação de decomposição da celulose. Verifica-se a partir da temperatura de  $\pm 90^{\circ}\text{C}$  (faixa de temperatura relativa à perda de água e substâncias voláteis) que a perda de massa é praticamente igual para todas as fibras independentemente do tratamento.

A perda de massa entre  $220^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$  está associada à degradação da hemicelulose, enquanto que a região entre  $240$  e  $350^{\circ}\text{C}$  está relacionada à decomposição da celulose. A Tabela 4.1 apresenta os resultados correspondentes. Observa-se que a temperatura de onset é maior para as fibras tratadas por plasma de ar, indicando aumento da estabilidade térmica. As fibras tratadas com 1-Buteno apresentaram um perfil semelhante às tratadas com plasma de ar. Não foi possível avaliar a degradação da lignina que ocorre na faixa  $451$  e  $500^{\circ}\text{C}$ , pois a análise foi feita somente até a temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 4.1: Valores das temperaturas de degradação

<b>Amostra</b>	<b>onset <math>T_{id}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>DTG (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
FCT_ar	248	345
FCT_Buteno	230	348
FCT_SF <sub>6</sub>	228	350

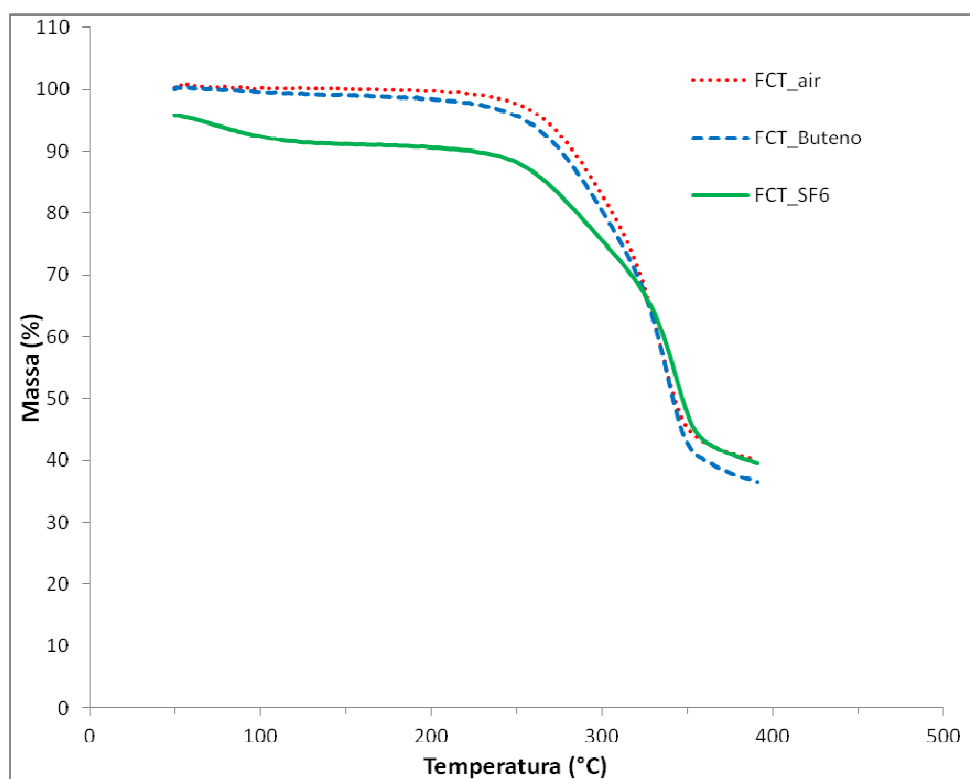


Figura 4.16 – Gráfico de TGA da fibra de coco após tratamento por diferentes tipos de plasma (FCT)

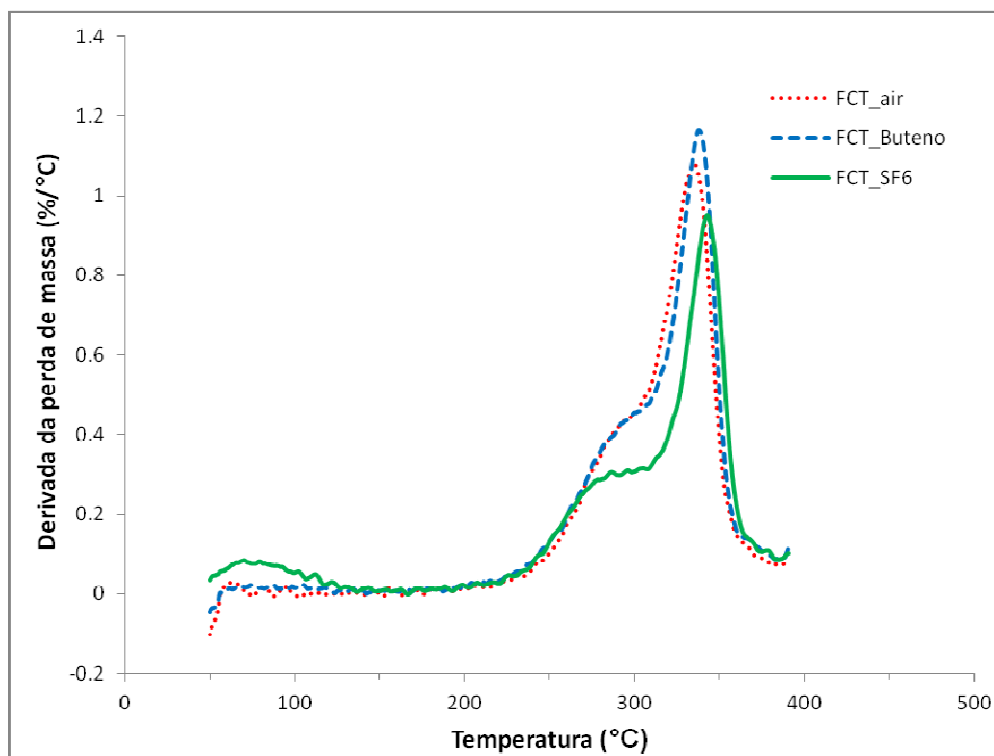


Figura 4.17 – Gráfico de DTG da fibra de coco após tratamento por diferentes tipos de plasma (FCT)

### **4.3. Caracterização das Nanofibras de Coco**

A partir dos resultados obtidos das fibras de coco tratadas por plasma de ar e argônio surgiu interesse na produção de nanofibras. A fim de comparar a eficiência na obtenção de fibras com tamanhos reduzidos, foram empregados dois processos de moagem, sendo um em moinho de facas e outro por criogenia seguida de maceração manual.

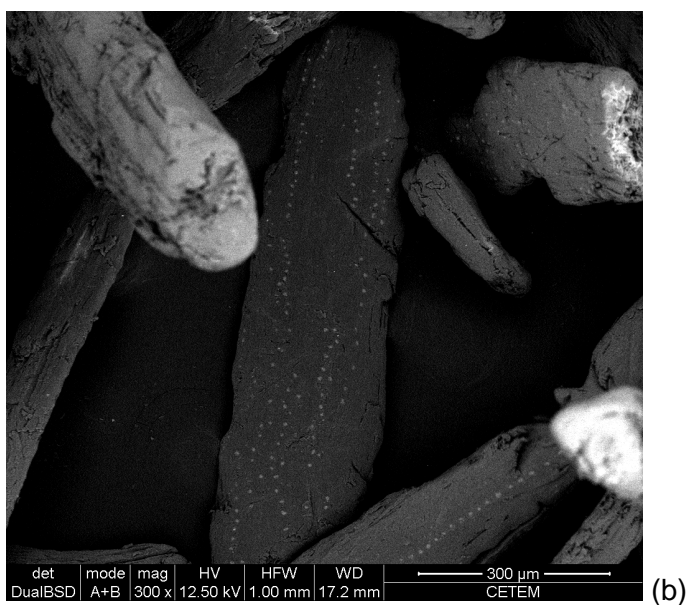
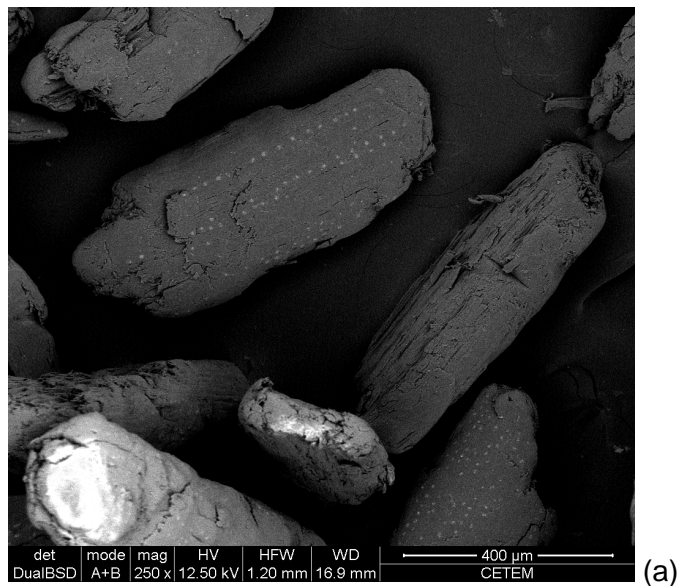
#### **4.3.1. Morfologia das nanofibras**

A diferença na morfologia entre os dois processos mecânicos utilizados para reduzir o tamanho das fibras até a escala nanométrica pôde ser observado de forma considerável. Amostras de fibra de coco moídas em moinho de facas não apresentaram estruturas em escala nanométrica, apenas fibras fraturadas provenientes do processo de moagem, ocorrendo somente à separação entre as fibrilas do coco, extração da sílica na superfície das fibras e formação de particulado sem forma geométrica definida. Já o processo por criogenia mostrou-se eficiente quanto à obtenção de nanofibras.

##### **4.3.1.1. A partir do moinho de facas**

As fibras processadas no moinho de facas e posteriormente classificadas em tamanhos de  $> 250\mu\text{m}$ ,  $> 125\mu\text{m}$  e  $< 75\mu\text{m}$  e  $< 75\mu\text{m}$  foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura podendo ser observadas na Figura 4.18, onde foi notada uma progressiva perda em sua forma geométrica. Os cristais de sílica permaneceram quase que intactos para tamanhos de entre 250 e 125  $\mu\text{m}$ , como observado na figura 4.19. Com a redução do tamanho da fibra, esta fase quase não é

observada sobre a superfície, encontrando-se dispersa sobre a fita de carbono usada no preparo da amostra para o MEV (Figura 4.19).



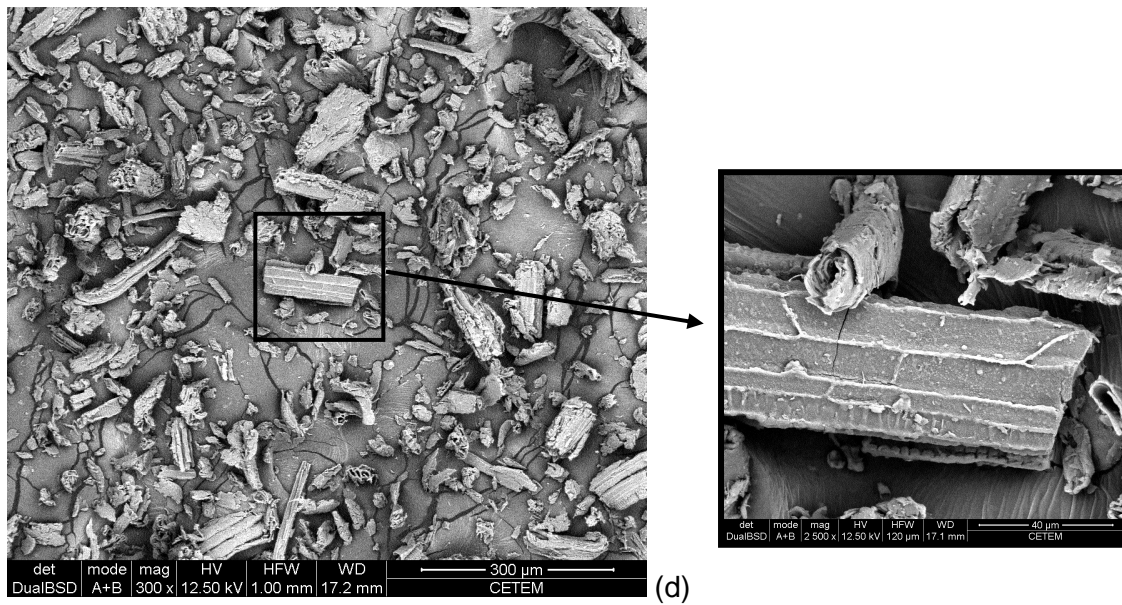
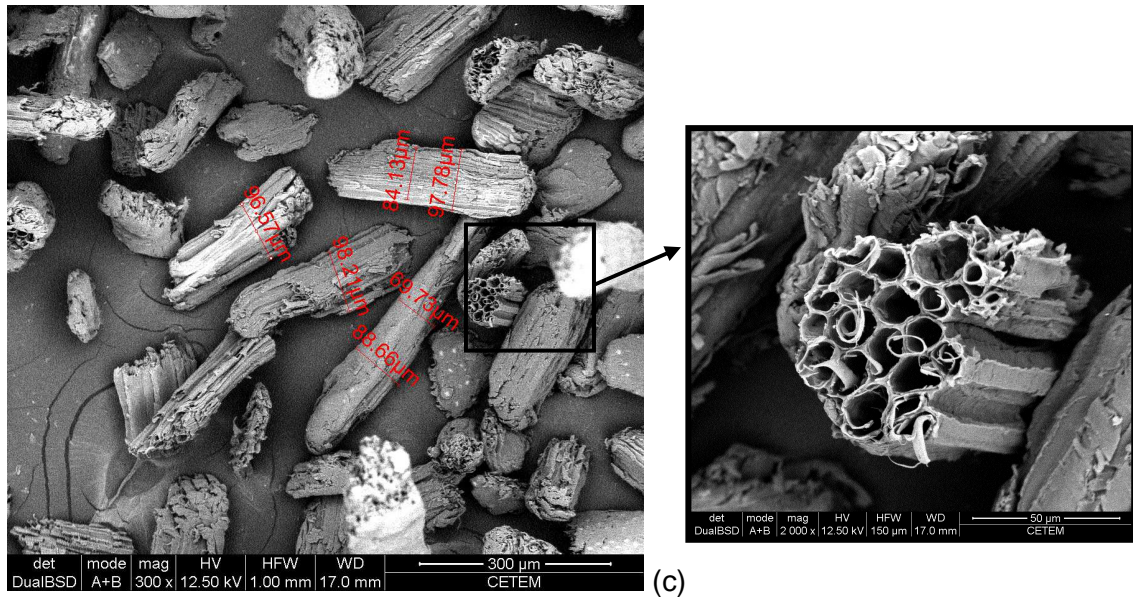


Figura 4.18 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras de coco processadas em moinho de facas e peneiradas em mesh de: (a)  $> 250 \mu\text{m}$ , (b)  $< 250 \mu\text{m}$  e  $> 125 \mu\text{m}$ , (c)  $> 75 \mu\text{m}$  e  $< 125 \mu\text{m}$  (d)  $< 75 \mu\text{m}$ .



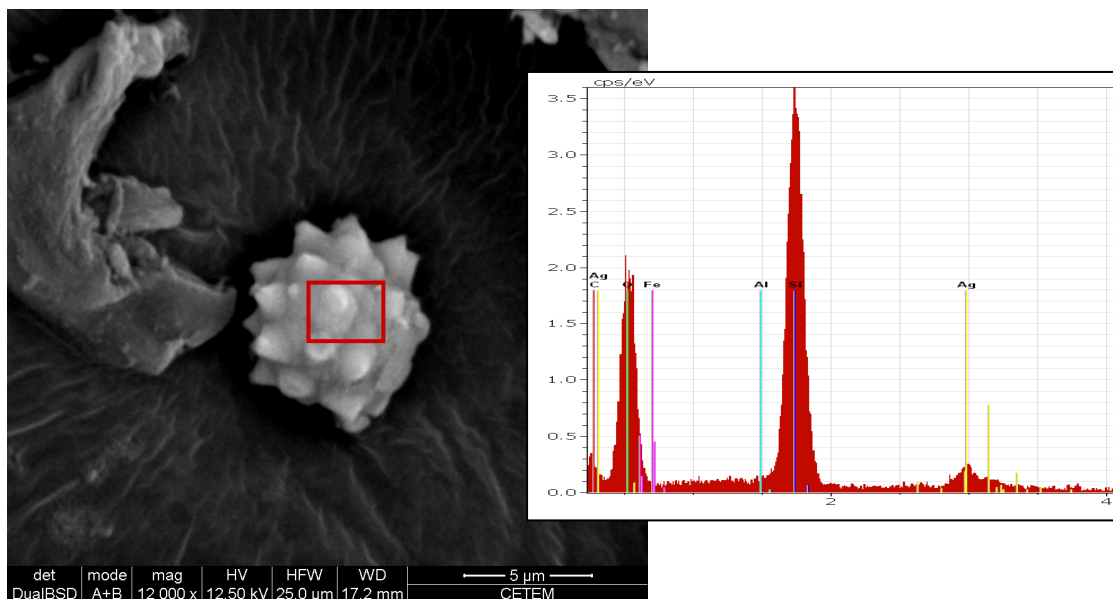
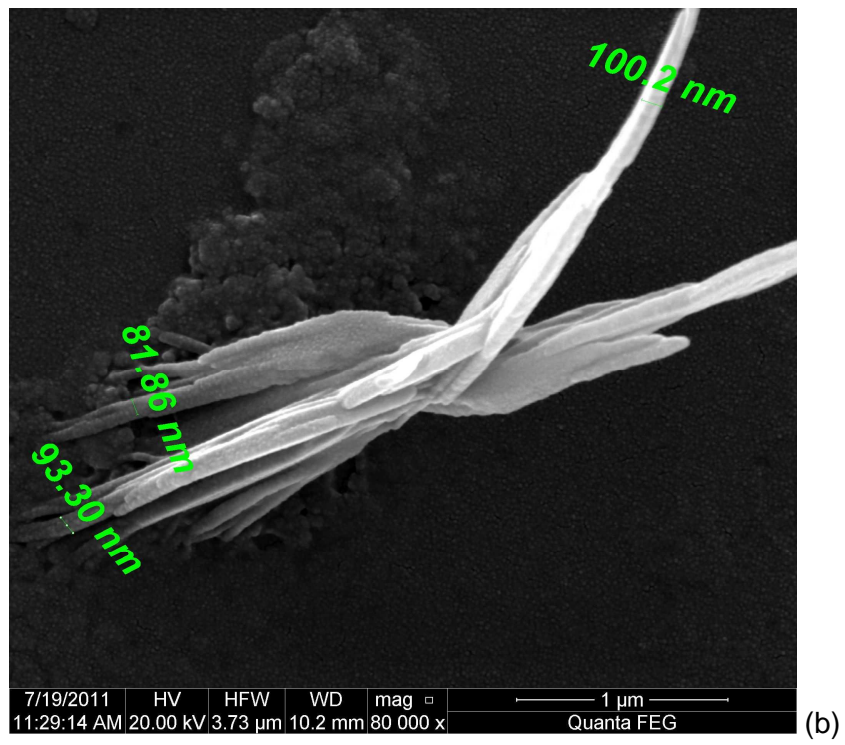
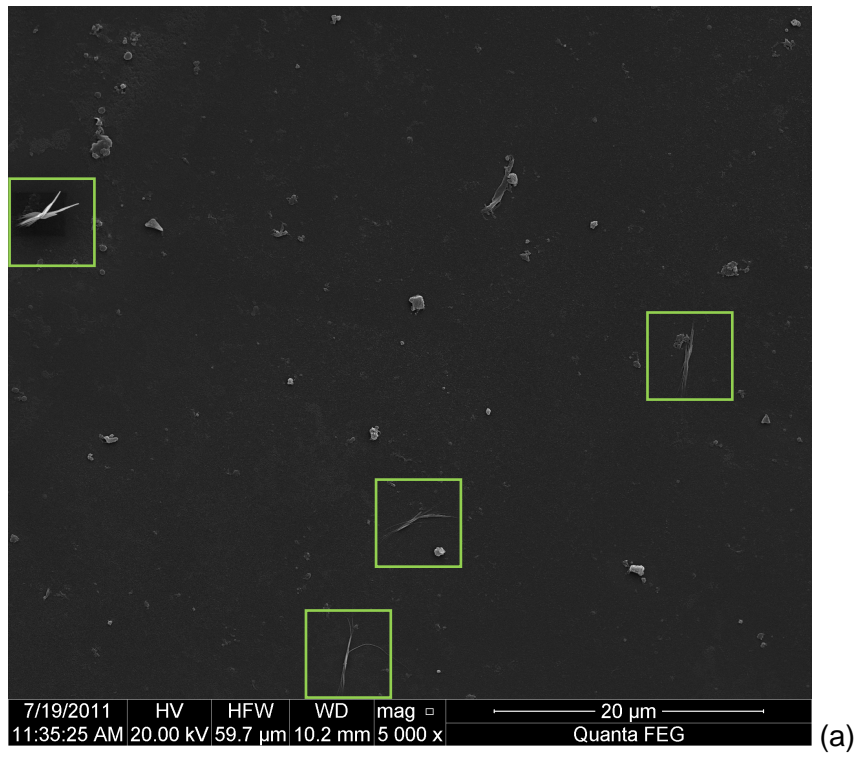


Figura 4.19 - Microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado de um cristal de sílica sobre fita de carbono.

#### 4.3.1.2. A partir do processamento com $N_2$ líquido

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de elétrons (FEG) mostra as nanofibras de celulose com diâmetro de 25 a 100nm. ALEMDAR e SAIN (2008) mostraram que isso é devido ao congelamento da celulose, onde partes das células vegetais formam cristais e ao sofrer a maceração consegue-se expor as cadeias de celulose.

A Figura 4.20 mostrou a obtenção de fibras em tamanho nanométrico a partir do processamento com nitrogênio líquido. Provavelmente o pré-tratamento por plasma de ar induziu a este resultado devido à retirada prévia da lignina e da hemicelulose fragilizando a fibra.



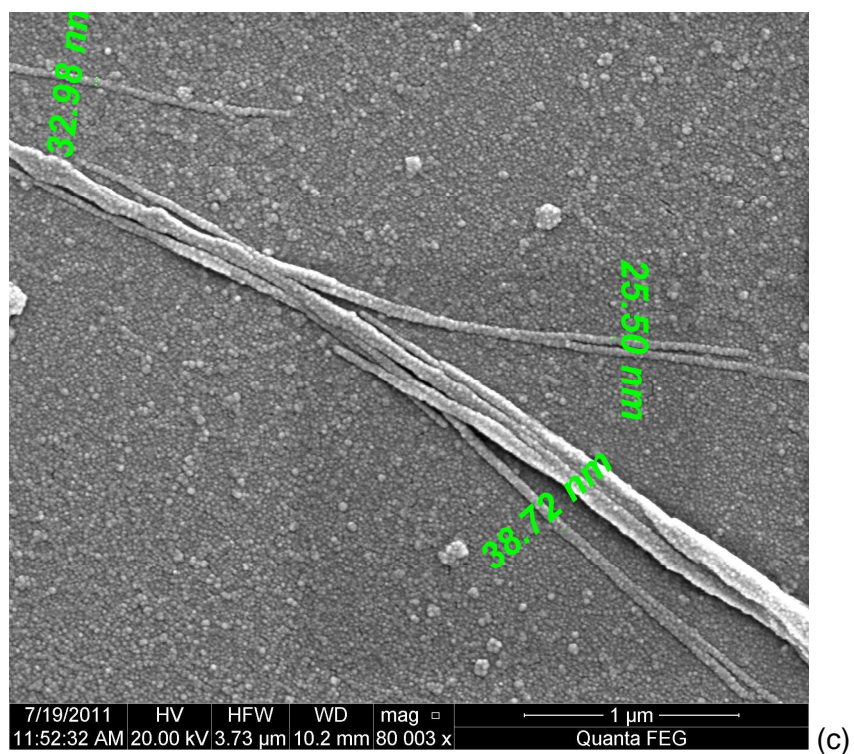


Figura 4.20 – Microscopia FEG de nanofibras de celulose com aumento de (a) x5.000 e (b) (c) x80.000.

## 5. CONCLUSÃO

A partir das análises de MEV foi possível comparar as modificações morfológicas que ocorreram após os tratamentos por plasma na superfície das fibras. A superfície das fibras tratadas com 1-buteno (FCT\_buteno) foi recoberta por uma camada de carbono amorfo depositada por plasma, onde se observa pouca alteração morfológica na estrutura das fibras. No entanto, após o envelhecimento de 6 meses do recobrimento de carbono amorfo, ocorre uma reorganização dos átomos de carbono sobre a superfície, provavelmente relacionado com um rearranjo da própria celulose presente nas fibras. Já as fibras tratadas por plasma de SF<sub>6</sub> não apresentaram mudança significativa na sua morfologia.

As fibras tratadas por plasma de ar e Argônio apresentaram uma rugosidade sobre a superfície causada pelo processo de desbaste iônico, porém as fibras tratadas por plasma de ar apresentaram uma rugosidade maior ainda sobre a superfície em relação a todos os tratamentos realizados. Este aumento da rugosidade nas fibras tratadas por plasma de ar também foram comprovados por microscopia a laser confocal.

Também foi possível observar a efetividade do tratamento por plasma de ar através da análise de FTIR, onde se observou a retirada de hemicelulose e lignina após o tratamento. Já para os tratamentos com plasma de SF<sub>6</sub> e 1-Buteno não foi observado uma efetiva remoção de extraíveis amorfos.

Através das análises termogravimétricas pode-se observar que a temperatura de onset é maior para as fibras tratadas por plasma de ar, indicando aumento da estabilidade térmica destas fibras.

A diferença na morfologia entre os dois processos mecânicos utilizados para reduzir o tamanho das fibras até a escala nanométrica pôde ser observado de forma considerável. Amostras de fibra de coco moídas em moinho de facas não apresentaram estruturas em escala nanométrica, no entanto o processo por criogenia seguido de maceração manual mostrou-se eficiente quanto à obtenção de nanofibras.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, B. D., BROUTMAN, L. J., 1980, *Analysis and Performance of Fiber Composites*. John Wiley & Sons, 1 ed. New York, USA.
- ALLEN, S. M., THOMAS, E. L., 1999, *The structure of materials*. New York: John Wiley & Sons.
- ASSIS, O.B.G., MARTIN, A. R., 2001, "Biocompatibility improvement of inorganic and organic polymeric surface by cold-plasma functional groups incorporation". *Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials*, Technical Digest (269), Recife, Pernambuco, 4-9 March.
- BEHNISCH, J., TYCZKOWSKI, J., GAZICKI, M., et al., 1998, "Formation of Hydrophobic layers on Biologically Degradable Polymeric Foils by Plasma Polymerization", *Surface and Coatings Technology*, v. 98, pp. 872-874.
- BLEDZKI, A. K., GASSAN, J., 1999, "Composites reinforced with cellulose based fibers", *Prog. Polymer. Sci.*, 24(2): 221-274.
- BLEDZKI, A.K., REIHMANE S., GASSAN, J., 1996, "Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites", *Journal of applied Polymer Science*, V.53, p.1329-1336.
- BODIG, J., JAYNE, B. A., 1993, *Mechanics of Wood and Wood Composites*. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, USA.
- CALADO, V., BARRETO, D.W., D'ALMEIDA, J.R., 2000, "The Effect of a Chemical Treatment on the structure and Morphology of Coir Fibers", *Journal of Material Science Letters*, V.19, p.3627-3635.
- CARVALHO, L.H., 1997, "Chemical Modification of Fibers for Plastics Reinforced in Composites", In: LEÃO, A. L., CARVALHO, F. X., FROLLINI, E. *Lignocellulosic-Plastics Composites*, São Paulo: USP and UNESP, p.197-222.

- CARVALHO, T. A., *et al.*, 2002, "Tratamento de grãos por técnica de plasma frio". *Biocologia Ciência e Desenvolvimento*, nº 28.
- CHAN, C.M., KO, T.M., HIRAOKA, H., 1996, "Polymer Surface Modification by Plasma and Photons", *Surface Science Reports*, v. 24, pp. 1-54.
- CORRADINI, E., ROSA, M. F., MACEDO, B. P., PALADINI, P. D., MATTOSO, L. H. C., 2009, "Composição Química, Propriedades Mecânicas e Térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde", *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, v. 31, n. 3, p.837-846.
- COSTA, R., 1997, *Compósitos Poliéster-Juta: Efeitos de Modificações Químicas no Reforço e na Matriz poliéster*, Dissertação de M.Sc., UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.
- COUTINHO, P.R., ARAÚJO, P.J.G., THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., & ACHETE, C.A. 2003. "High base pressure glow discharge carbon coatings deposited from butadiene", *Acta Microscopica*, 12, Suppl. A, 86-89.
- D'ALMEIDA, J. R. M., 1987, "Propriedades mecânicas da fibra de juta, Ciência e Cultura", *IMEIRJ*, Rio de Janeiro.
- DE PAULA, C.M.S.S., 1996, *Estudo da Influência do Tratamento Químico de Fibras de Sisal na Resistência Mecânica de Compósitos Sisal / Epóxi*. Dissertação de M.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- DUNDEE, British Jute Trade Research Association, Kinnoul Road, Kingsway West, Dundee, A Short Guide to Jute, August, 1962.
- FOLKES, M. J., 1985, "Short Fiber Reinforced Thermoplastics", *Research Studies Press*, 1 ed., England.

- FRANCK, R. R., 2005, *Bast and other plants fibres*. Woodhead Publishing Limited, CRC Press, Cambridge, England.
- FUNOAKA, M.A., 1998, "New Type of Fenolic Lignin-based Network Polymer with the Structure-variable Function Composed of 1,1-Diarypropane Unts", *Polymer International*, v.47, p.277-290.
- GASSAN J., BLEDZKI A K., "The Influence of Fiber-surface Treatment on the Mechanical Properties of Jute-polypropylene Composites", *Composites Part A*, v.28, p. 1001-1005, 1997a.
- HULL, D., 1996, *An Introduction to Composite Materials*, 2 ed. UK, Cambridge University Press. Cambridge.
- HULLEMAN, S.H.D., KALISVAART, M.G., JANSSEN, F.H.P. *et al.*, 1999, "Origins of B-type Crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches", *Carbohydrate Polymers*, v. 39, pp. 351-360.
- HYNEK, B., 2004, *Plasma Polymer Films*. Imperial College Press
- JABASINGH, S. A., 2011, "Utilization of pretreated coir pith for the optimized bioproduction of cellulose by *Aspergillus nidulans*", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 65, pp. 1150-1160.
- JACOB, W., 1998, *Thin Solid Films*. 326: 1-42
- JENKINS, P.J., DONALD, A.M., 1998, "Gelatinisation of Starch: a Combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study", *Carbohydrate Research*, v. 308, pp. 133-147.
- JOHANSSON, K., 1997, *Improved Barrier Properties of Biodegradable Polymers by means of Plasma Deposition of Glass-like SiO<sub>x</sub> Coatings*. YKI – Institute of Surface Chemistry, Final Report Project n° P2029.



- JOSEPH, K., MEDEIROS, E. S., CARVALHO, L. H., 1999, "Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, (Out./Dez), pp. 136-141.
- JOSEPH, K., MATTOSO, L.H.C., 2002, *Recent Developments in Natural Fibre Based Polymer Composites*, IV ISNaPOL, p.443-454, São Pedro, Brasil.
- JOSEPH, K., MATTOSO, L.H.C., TOLEDO, R.D., THOMAS, S., CARVALHO, L.H., POTHEN, L., KALA, S., JAMES, B., 2000, "Natural Fibers Reinforced Thermoplastic Composites", *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*, Ed. por Follini, Leão, A.L., Mattoso, L.H.C, São Carlos, p.159-200
- KAMINSKA, A., KACZMAREK H., KOAWLONEK, J., 2002, "The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action". *European Polymer Journal*, 38, 1915–1919
- KOZŁOWSKI, R., WLADYKA-PRZYBYLAK, M., 2003, *Recent developments in composites from natural fibers and polymers*.
- LEÃO, A.L., ROWELL, R., TAVARES, N., 1998, "Applications of Natural Fibers in Automotive Industry in Brazil-Thermoforming Process", *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials-Emerging Technologies and Business Opportunities*, New York.
- LII, Cheng-yi, Liao, Cheng-ding, STOBINSKI, L., TOMASIK, P., 2001, *Carbohydrate Polymer*, 49, 499-507.
- LIU, W., MOHANTY, A.K., DRZAL, L. T., ASKEL, P., MISRA, M., 2004, "Effects of Alkali Treatment on the Structure, Morphology and Thermal Properties of native Grass Fibbers as Reinforcements for Polymer Matrix Composites", *Journal of Material Science*, v.39, pp. 1051-1054.

- LOPES, M. A., MONTEIRO, F. J., SANTOS, J. D., SERRO, A. P. and SARAMAGO, B., 1999, *Biomedicine Materials Research*, 45, pp. 370.
- LOURDIN, D., DELLA VALLE, G., COLONNA, P., 1995, "Influence of Amylose Content on Starch Films and Foams", *Carbohydrate Polymers*, v. 27, pp. 261-270.
- MAGALHÃES, W.L.E., SOUZA, M.F., 2002, "Solid softwood coated with plasmapolymer for water repellence", *Surface and Coatings Technology*, v. 155, pp. 11-15.
- MANO, E.B., 1991, *Polímeros como materiais de engenharia*. Editora Edgar Blücher Ltda, pp. 124-128.
- MATTOSO, L.H.C., FERREIRA, F.C., CURVELO, A.S., 1997, "Sisal Fiber: Morphology and Applications in Polymer Composites", *Lignocellulosic-Plastics Composites*, pp.241-266.
- MATTOSO, L.H.C., PEREIRA, N., SOUZA, M.L., AGNELLI, J.A.M., 1999, "Aplicação da Fibra de Sisal na Indústria Automobilística para Reforço", *O Agronegócio de Sisal no Brasil*, Embrapa, pp.161-176.
- MORRISON, R. E BOYD, R., 1995, *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbernkian, 13 ed., Lisboa, pp.988.
- MUKHERJEE, P. S., SATYANARAYANA, K. G., 1984, "Structure and Properties of Some Vegetal Fibers\_Part 1-Sisal Fiber", *Journal of Materials Science*, Chapman & Hall, v.19, pp. 3925-3934.
- PASSOS, P. R. A., 2005, *Destinação Sustentável de Cascas de Coco Verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- PIETAK, A. et al., 2007, "Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres", *Applied Surface Science*, v. 253, pp. 3627–3635.
- PINO, G. A. H., 2005, *Biossorção de Metais Pesados utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)*. Dissertação de M.Sc., Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgia, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RAY, P.K., "The Effect of Methods of Drying on the Fine Structure, Density, and some Mechanical Properties of Jute and Alienated Fibers", *Journal Applied Polymer Science* v.17, p.951-957, 1973.
- REDDY, S.S., BHADURI AND PANDEY, N., 1993, "Decrystallization of Jute by Cyanoethylation", *Journal of applied Polymer Science*, v.47, pp.73-83.
- REN, J.-L., SUN, R.-C., PENG, F., 2008, "Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse", *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, pp. 786-793.
- RINDLAV-WESTLING, A. et al., 1998, "Structure, Mechanical and Barrier Properties of Amylose and Amylopectin Films", *Carbohydrate Polymers*, v. 36, pp. 217-224.
- ROHELLA, R.S., SAHOO, N., PAUL, S.C., CHOUDHURY, S., CHAKRAVORTTY, V., 1996, "Thermal Studies on Isolated and Purified Lignin", *Thermochimica Acta*, v.287, pp. 131-138.
- ROSA, M. de F., ABREU, F. A. P. DE, FURTADO, A. A. L., BRÍGIDO, A. K. L., NORÕES, E. R., 2001, *Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde*. Embrapa Agroindustria Tropical, 3p. (Comunicado Técnico, 61).
- ROSA, M. de F., MEDEIROS, E. S., MALMONGE, J. A., GREGORSKI, K. S., WOOD, D. F., Mattoso, L. H. C., GLENN, G., ORTS, W. J., IMAM, S. H., 2010, *Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior*. *Carbohydrate Polymers*, v.81, pp. 83–92

- ROWELL, R., SANADI, A.R., CAULFIELD, D.F., JACOBSON, R.E., 1997 a, "Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities", *Lignocellulosic-Plastics Composites*, Ed. por Leão, A.L., Carvalho, F.X., Frollini, p.23-52.
- ROWELL, R.M., HAN, J.S., ROWEEL, J.S., 2000, "Characterization and Factors Effeting Fiber Properties", *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*, Ed. Por Follini, E, .Leão, A.L., Mattoso, L.H.C, São Carlos, pp.115-134.
- SAHBAN, F.K., KIFANI, A., BELKBIR, L., ZOULALIAN, A., ARAUZO, J., CARDERO, T.A., 1997, "A Physical in Understanding of Phenomena Accompanying the Thermal Treatment of Lignin", *Thermochimica Acta*, v.298, pp.199-204.
- SAHEB, D. N., JOB, J. P., 1999, "Natural Fiber Polymer Composites: A Review", *Advances in Polymer Technology*. John Wiley & Sons, v.18, n.4, pp. 351-363.
- SANADI, A. R., 2004, *In Low Environmental Impact Polymer Book*, Tucker N. and Johnson M. (Edt.), RAPRA Tecnology Ltd., pp. 105-140.
- SARMADI, A.M., YING, T.H., DENES, F., 1995, "HMDSO-plasma Modification of Polypropylene Fabrics ", *European Polymer Journal*, v. 31, n. 9, pp. 847-857.
- SATYANARAYANA, K.G., GUIMARÃES, J.L., WYPYCH, F., 2007, "Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications", *Composites Part A: Appl. Sci. and Manufact.*, v.38(7), pp.1694-1709.
- SCHNIEWIND, A.P., 1989, *Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials*. 1 ed. Berkeley, CA, USA, Pergamon Press, pp.271-273.
- SENHORAS, E. M., 2003, *Estratégias de uma Agenda para a Cadeia Agroindustrial do Coco: Transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes*. Monografia, Instituto de Economia, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

- SHELDON, R.P., 1982, *Composite Polymeric Materials*, 1 ed. Applied Sci. Pub., England.
- SHI, F.F., 1996, *Surface Coating Technology*, v.82, pp.1-15.
- SOEST, J.J.G VAN, & VLIEGENTHART, J.F.G. 1997. "Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties", *Trends in Biotechnology*, v.15, pp.208-213.
- TAPPI TEST METHODS. T 222 om-88: Acid insoluble lignin wood and pulp. Atlanta, 1999.
- TENG, M., LEE, K., LIAW, D., LIN, Y., LAI, J., 2000, *Eur. Pol. Journal*, v.36, pp.663-672.
- THIRÉ, R.M.S.M, 2003, "Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido de Milho com Reduzida Sensibilidade à Água" - Tese de D.Sc., PEMM, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TRIRÉ, R. M. S. M., SIMÃO, R. A, ARAÚJO, P. J. G., ACHETE, C. A., ANDRADE, C. T., 2004, "Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido de milho por meio de polimerização por plasma". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, no 001, pp. 57-62.
- ULMAN, A., 1991, "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", *Corporate Research Laboratories*, Rochester, New York, pp. 48-58.
- van DAM, J. E. G. *et al.*, 2004, "Process for production of high density/high performance binderless boards from hole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin", *Industrial Crops and Products*, v.19, n.3, pp. 207-216.

VASQUEZ-BORUCKI, S., JACOB, W., ACHETE, C.A., 2000, "Amorphous Hydrogenated Carbon Films as Barrier for Gas Permeation through Polymer Films", *Diamond and Related Materials*, v. 9, pp. 1971-1978.

VIDAURRE, E.F.C., 2001, Membranas Poliméricas Compostas para Pervaporação Preparadas por Tecnologia de Plasma. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WARD, T.L., JUNG, H.Z., HINOJOSA, O. *et al.*, 1978, "Effect of rf cold plasma on polysaccharides", *Surface Science*, v. 76, pp. 257-273.

YASUDA, H., 1981, "Glow discharge polymerisation", *Journal of Polymer Science: Macromolecular Review*, v. 16, pp.199-293.