

**TRATAMENTO SUPERFICIAL DE FIBRA DE COCO E
APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS COMO REFORÇO
DO POLIPROPILENO**

ROSINEIDE MIRANDA LEÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**TRATAMENTO SUPERFICIAL DE FIBRA DE COCO E
APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS COMO REFORÇO
DO POLIPROPILENO**

ROSINEIDE MIRANDA LEÃO

ORIENTADOR: PROF^a DR^a SANDRA MARIA DA LUZ

CO-ORIENTADOR: PROF^o DR^o JOSÉ ALEXANDER ARAÚJO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM. DM - 168A

BRASÍLIA/DF: MARÇO – 2012

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

TRATAMENTO SUPERFICIAL DE FIBRA DE COCO E
APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS COMO REFORÇO
DO POLIPROPILENO

ROSINEIDE MIRANDA LEÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

APROVADO POR:

Profª Drª Sandra Maria da Luz (Faculdade do Gama/UnB)
(Orientadora)

Profº Drº José Alexander Araújo (Departamento de Engenharia Mecânica/UnB)
(Co-Orientador)

Profº Drº Eder Lima de Albuquerque (Departamento de Engenharia Mecânica/UnB)
(Examinador interno)

Profº Drº Cláudio H. S. Del Menezzi (Departamento de Engenharia Florestal/UnB)
(Examinador externo)

BRASÍLIA/DF, 21 DE MARÇO DE 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

LEÃO, ROSINEIDE MIRANDA

Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno. [DISTRITO FEDERAL] 2012. xv, 89 p., 210 x 297 mm (ENMC/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2012).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Fibra de coco

2. Compósitos

3. Modificação superficial

4. Propriedades térmicas

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LEÃO, ROSINEIDE MIRANDA (2012). Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM. DM - 168A/2012. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 89 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Rosineide Miranda Leão

TÍTULO: Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno.

GRAU: Mestre

ANO: 2012.

É concedido à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Rosineide Miranda Leão

rosemirandaleao@gmail.com/rosequimica@pop.com.br

"Na natureza nada se perde, nada se cria, tudo se transforma".
Lavoisier

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo;

A minha mãe Altair, pelo amor e dedicação;

Aos meus irmãos Roneide, Marli e Idalino José pelo carinho e paciência;

Aos meus sobrinhos Cássio, Maurício, Lucas e Bruna pelo apoio e compreensão;

A minha orientadora Sandra Maria da Luz, pela paciência, confiança, apoio e cuja dedicação fez com que a realização deste trabalho fosse possível;

Ao meu co-orientador José Alexander pela disponibilidade e confiança;

Aos Professores Grace Ghesti, Antonio Del'Arco, Armando Caldeira-Pires, Mirabel Cerqueira e Kátia Novack pelas valiosas contribuições;

Ao departamento de Química - Laboratório de Catálise – UNB; Divisão de Materiais do CTA; Departamento de Biologia – Laboratório de Microscopia de Varredura Eletrônica – UNB e ao departamento de Química - Laboratório de Análise Térmica - Universidade Federal de Ouro Preto.

Aos técnicos Hélio, Andreza, Michelle, Dario e Vicente - CTA; Felipe - Departamento de Biologia; Paula e Yuri - Faculdade do Gama, pelo apoio na realização dos experimentos;

Aos meus amigos: Gabriela, Micheline, Ângela, Luciana, Sumaya, Janaine, Vitor, Jefferson, Bruna e Fátima, pelo companheirismo, amizade e motivação;

A empresa Coopercocos que forneceu as fibras de coco;

Ao decanato de Pós Graduação (DPP), pelo apoio financeiro.

À Capes, pelo apoio financeiro que tornou viável a realização deste trabalho.

RESUMO

As fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas, considerável biodegradabilidade e baixo custo em relação às fibras sintéticas, e ainda provêm de recursos renováveis. Por outro lado, a compatibilidade entre fibras naturais hidrofílicas e materiais poliméricos sintéticos hidrofóbicos é um desafio na aplicação desses materiais compósitos. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi testar alguns tratamentos superficiais sobre a fibra de coco antes de aplicar como reforço do polipropileno. Inicialmente, as fibras de coco foram submetidas à caracterização química por meio da hidrólise ácida, determinação de teor de extrativos e umidade. Três procedimentos diferentes foram aplicados no tratamento da superfície das fibras de coco: 1) tratamento com água quente a 80°C; 2) solução de NaOH 2% (m/v); e 3) sequência com água quente a 80°C, solução de extrato 20% (v/v), solução de acetona/água (1:1, v/v) e solução de NaOH 10% (m/v). A eficiência da modificação química foi avaliada pelas análises de FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) e MEV (microscopia eletrônica de varredura). Depois da modificação química, os compósitos de polipropileno reforçados com 10 e 20% de fibras de coco foram obtidos por meio de um misturador termocinético. O tempo de mistura para a preparação do compósito (fibra e matriz) foi medido. Além disso, a influência do teor de fibras modificadas nos compósitos foi estudada por análises térmicas (TGA – análise termogravimétrica e DSC – calorimetria exploratória diferencial). A composição química da fibra de coco em massa foi de 28,0% de celulose, 19,8% de hemicelulose, 41,1% de lignina, 1,33% de cinzas e 8,6% de extrativos. O tempo de mistura para a preparação dos compósitos com 10% em massa de fibra foi em média de 171 s e para 20% em massa de fibra foi de 1065 s. O tempo de mistura elevado pode causar quebra excessiva e degradação térmica das fibras, afetando as propriedades dos compósitos. A análise de FTIR identificou claramente nos espectros, uma redução do pico em 1730 cm^{-1} com as sequências de tratamento. Esta banda é correspondente à macromolécula de hemicelulose. Entretanto, a caracterização por MEV mostrou que o tratamento químico mudou a morfologia das fibras. As curvas termogravimétricas (TG) mostraram que a inserção das fibras provocou uma diminuição da estabilidade térmica dos compósitos de 20% m/m. Já, as curvas DSC revelaram que o processo de cristalização do PP foi favorecido pela inserção das fibras.

Palavras-chave: Fibra de coco, compósitos, modificação superficial, análises térmicas.

ABSTRACT

The natural fibers have good mechanical properties, considerably biodegradability, and low cost in respect to synthetic fibers and still provide from renewable resources. Moreover, the compatibility between hydrophilic natural fibers and synthetic hydrophobic polymeric materials is a challenge at the application of these composite materials. Thus, the main objective of this study was to test some superficial treatments on coconut fiber before applying as reinforcement of polypropylene. Initially, the coconut fibers were submitted to chemical characterization by acid hydrolysis, determination of extractives and moisture content. Three different procedures of surface modification were applied to coconut fibers: 1) treatment with hot water at 80 °C; 2) NaOH 2% (w/v) solution; and 3) sequence with hot water 80°C, extran 20% (v/v) solution; acetone/water (1:1, v/v) solution and NaOH 10% (w/v) solution. The chemical modification efficiency was verified by FTIR analysis (Fourier transformer infrared spectroscopy) and MEV (scanning electron microscopy). After the chemical modification, polypropylene composites reinforced with 10 and 20% of coconut fibers were obtained by a thermokinetic mixer. The mixing time for the preparation of the composite (fiber and matrix) was measured. Furthermore, the influence of modified fibers content in the composites was studied by thermal analysis (TGA – thermogravimetric analysis and DSC – differential scanning calorimetry). The chemical composition of coconut fiber mass was 28,0% of cellulose, 19,8% of hemicellulose, 41,1% of lignin, 1,33% of ash and 8,6% of extractives. The mixing time for preparation of composites with 10% by weight of fibers reaches to 171 s and for 20% by weight, 1065 s. The elevated time expended to mixing could cause excessive breakdown and thermal degradation of the fibers, affecting the composites properties. The FTIR spectra analysis clearly identified a reduction of the band in 1730 cm^{-1} with the chemical treatment sequences. This band corresponds to hemicellulose macromolecule. However, the SEM characterization showed that the chemical treatment changed the morphology of the fibers. The thermogravimetric curves showed that the insertion of the fibers caused a decrease in thermal stability of the composite with 20% (w/w). Already the DSC curves showed that the crystallization process of the PP was favored by the insertion of the fibers.

Keywords: Coconut fibers, composites, surface modification, thermal analysis.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivo Geral	3
1.1.1 – Objetivos Específicos	3
2 - REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 – FIBRAS NATURAIS	4
2.1.1 – Uso da fibra de coco como reforço em materiais compósitos	7
2.1.2 – Composição das fibras lignocelulósicas	9
2.1.2.1 – Celulose	10
2.1.2.2 – Hemicelulose	10
2.1.2.3 – Lignina	11
2.1.2.4 – Extrativos	12
2.2 – MATRIZES POLIMÉRICAS	13
2.2.1 – Utilização do polipropileno (PP) como matriz	14
2.3 – MODIFICAÇÕES QUÍMICAS E CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA FIBRA	17
2.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS MODIFICADAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.	19
2.5 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS MODIFICADAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	20
2.6 – PROCESSAMENTO ENTRE FIBRA E MATRIZ	21
2.7 – CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS E COMPÓSITOS POR ANÁLISE TÉRMICA....	21
2.7.1 – Análise termogravimétrica (TGA)	22
2.7.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	23
3 – PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1 – DETERMINAÇÃO DA UMIDADE	25

3.2 – EXTRAÇÃO DA FIBRA DE COCO COM ÁGUA E ETANOL	26
3.3 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE COCO.....	26
3.4 – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS	27
3.5 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE COCO.....	27
3.5.1 – Fibras tratadas com água quente a 80°C.....	27
3.5.2 – Fibras tratadas com NaOH 2%	27
3.5.3 – Fibras tratadas com água quente a 80°C/extran 20%/acetona/água (1/1)/NaOH 10%.	27
3.6 - CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	28
3.7– CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	28
3.8 – OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	28
3.9 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS	29
3.9.1 – Análise termogravimétrica (TGA)	29
3.9.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	29
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO <i>IN NATURA</i>	33
4.2 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE COCO.....	34
4.2.1 – Rendimento e aspecto das fibras após os tratamentos.....	34
4.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	36
4.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	39
4.5 – OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	43

4.6 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	47
4.6.1 – Análise termogravimétrica (TGA)	47
4.6.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	52
5 – CONCLUSÕES.....	59
6 – PERSPECTIVAS FUTURAS E RECOMENDAÇÕES	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físicas e mecânicas das fibras naturais e sintéticas	5
Tabela 2.2 – Composição química da fibra de coco	6
Tabela 2.3 - Vantagens e desvantagens das fibras naturais quando aplicadas em compósitos .	7
Tabela 2.4 - Solubilidade dos componentes dos materiais lignocelulósicos	13
Tabela 2.5 – Algumas propriedades de polímeros termoplásticos e termorrígidos	13
Tabela 2.6 – Propriedades físicas da matriz do PP a ser utilizada	16
Tabela 4.1 - Composição química da fibras de coco <i>in natura</i>	32
Tabela 4.2 - Composição global da fibras de coco <i>in natura</i>	33
Tabela 4.3 – Rendimento dos diferentes tratamentos aplicados a fibra de coco	34
Tabela 4.4 – Tempo de mistura para obtenção dos compósitos de fibra de coco/PP	46
Tabela 4.5 – Perda de massa a diferentes temperaturas e picos de temperatura de degradação das fibras <i>in natura</i> e das fibras modificadas	49
Tabela 4.6 – Perda de massa das fibras, compósitos de fibras/PP e PP puro em atmosfera N ₂	52
Tabela 4.7 – Dados das curvas DSC das fibras tratadas e não tratadas.....	53
Tabela 4.8 – Propriedades térmicas do PP e compósitos de PP reforçados com proporções variáveis (% m/m) de fibras de coco	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Classificação das fibras naturais	4
Figura 2.2 – Esquema da composição química das fibras de coco	6
Figura 2.3 – A) Estrutura do <i>Cocos nucifera L.</i> B) e a estrutura fibrilar	8
Figura 2.4 – Representação da cadeia linear da celulose	10
Figura 2.5 – Representação de algumas estruturas das unidades químicas que constituem a hemicelulose	11
Figura 2.6 – Unidades químicas presentes na lignina	12
Figura 2.7 – Reação geral da polimerização do propileno	15
Figura 2.8 – Orientação e tipos de fibras em compósitos.....	15
Figura 2.9 – Esquema de reações das fibras naturais com NaOH	18
Figura 3.1 – Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.....	25
Figura 3.2 – Programa térmico a ser utilizado para medidas de DSC	30
Figura 4.1 – Substâncias obtidas após a hidrólise ácida da fibra de coco	33
Figura 4.2 – Fotos das fibras de coco não tratadas e tratadas.....	36
Figura 4.3 – Espectros de FTIR das fibras não tratadas e tratadas.....	37
Figura 4.4 – Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco <i>in natura</i>	39
Figura 4.5 – Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco tratadas com água 80°C.....	40
Figura 4.6 – Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco tratadas com NaOH 2%	42
Figura 4.7 – Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco tratadas com sequências	43
Figura 4.8 – (A) Fibra de coco e o PP antes da mistura; (B) compósito (fibra de coco + PP) no misturador termocinético.....	44
Figura 4.9 – Compósito de fibra de coco 10% (m/m) / PP antes da moagem.....	45
Figura 4.10 – (A) Moinho granulador marca Rone; (B) compósitos de fibra de coco/PP moído	47
Figura 4.11 – Comportamento das curvas de degradação térmica das fibras não tratadas e tratadas (A) TGA e (B) DTG.....	48
Figura 4.12 – Comportamento das curvas de degradação térmica dos materiais compósitos reforçados com (A) fibra <i>in natura</i> e (B) fibra tratada com água.....	50
Figura 4.13 – Comportamento das curvas de degradação térmica das fibras, do compósito e do PP puro	51
Figura 4.14 – Comportamento típico da curva de fluxo de calor versus temperatura das fibras não tratadas e tratadas.....	53

Figura 4.15 – Curva DSC para (I) fusão e (II) cristalização dos compósitos com fibra <i>in natura</i>	54
Figura 4.16 – Curva DSC para (A) fusão dos compósitos de polipropileno com fibra tratada com água e (B) cristalização dos compósitos com fibra tratada com água	56

LISTA DE ABREVIACÕES

AT: Análise térmica

DRIFT: Espectrometria de infravermelho com refletância difusa

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

DTG: Derivada termogravimétrica

DTGS: Sulfeto de triglicerina deuterada

E: Módulo de elasticidade

F/N: Fibras *in natura*

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MPa: Mega Pascal

PP: Polipropileno

T₁: Temperatura final

T_c: Temperatura de cristalização

T_f: Temperatura de fusão

T_g: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise termogravimétrica

T_o: Temperatura inicial

T_{onset}: Temperatura onset

T_{pico}: Temperatura do pico

ΔH : Entalpia

ΔH_c : Entalpia de cristalização

ΔH_f : Entalpia de fusão

ϵ : Elongação até a ruptura

ρ : Massa específica

σ_T : Resistência  tração

1 – INTRODUÇÃO

Em busca de uma nova alternativa, visando materiais que ofereçam vantagens ao meio ambiente, é crescente a pesquisa na utilização de fibras naturais como reforço de polímeros, devido principalmente à sua alta rigidez e baixa densidade. Além dessas características, as fibras naturais possuem outras vantagens como biodegradabilidade, baixo custo, baixa abrasividade, facilidade no processamento, reciclabilidade e baixo consumo de energia na preparação. E, por serem provenientes de recursos renováveis, está disponível em grandes quantidades, contribuindo ainda mais para o interesse no estudo desses materiais. Contudo, algumas desvantagens são apresentadas na utilização de fibras naturais em compósitos, tais como elevada absorção de umidade, baixa temperatura de decomposição e fraca adesão entre fibra e matriz. Apesar dessas desvantagens, o uso dessas fibras em compósitos vem crescendo devido a possibilidade de se contornar esses problemas.

Os materiais compósitos têm sido muito aplicados em diversos segmentos da indústria nos últimos anos. Os compósitos são materiais compostos pela junção de dois ou mais tipos de materiais que apresentam propriedades sinérgicas de cada um dos materiais envolvidos. Os materiais compósitos são geralmente compostos por um reforço envolvido por uma matriz.

O principal problema encontrado para o emprego efetivo em materiais compósitos é a falta de adesão superficial fibra/matriz. As características das fibras naturais como materiais hidrofílicos vão de encontro às propriedades hidrofóbicas dos materiais poliméricos. A literatura propõe inúmeros tratamentos físicos e químicos para melhorar as características dos materiais compósitos reforçados com fibras naturais. Nesta fase de tratamento das fibras é onde ocorre a modificação química, os grupos apolares podem propiciar uma maior compatibilidade entre fibra e matriz. Esses tratamentos têm por objetivo remover os resíduos, óleos, extrativos ou outros elementos presentes nas fibras, como lignina e hemicelulose, podendo contribuir para o melhoramento da adesão entre fibra e matriz. A eficiência das modificações químicas será avaliada por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análises térmicas. A microscopia eletrônica de varredura permitiu verificar a morfologia das fibras *in natura* e das fibras modificadas. Já a espectroscopia de infravermelho permitiu avaliar as ligações específicas das fibras tratadas e não tratadas. Como também, as propriedades térmicas como análise

termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. A relação entre as análises puderam proporcionar uma seleção de materiais, isto é, tipo de fibra e também o melhor processo para se obter compósitos com propriedades interessantes para aplicação em diversos campos da indústria, principalmente o automobilístico.

Neste contexto, o compósito de fibra de coco/PP foi escolhido para ser estudado por ser extremamente versátil e por possuir diversas aplicações.

1.1 – OBJETIVOS

1.1.1 - Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo o estudo do tratamento superficial da fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno.

1.1.2 - Objetivos específicos

Avaliar o efeito do tratamento das fibras e da proporção sobre as propriedades de compósitos.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - AS FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais podem ser classificadas conforme a sua origem na estrutura da planta. Estas fibras se dividem em fibras dos frutos, como coco e açai; fibras de caule, como linho, juta e kenaf; fibras das folhas, como sisal e curauá; e fibras de sementes, como o algodão. Uma classificação geral das fibras naturais é mostrada na Figura 2.1 (SANTOS^a, 2010).

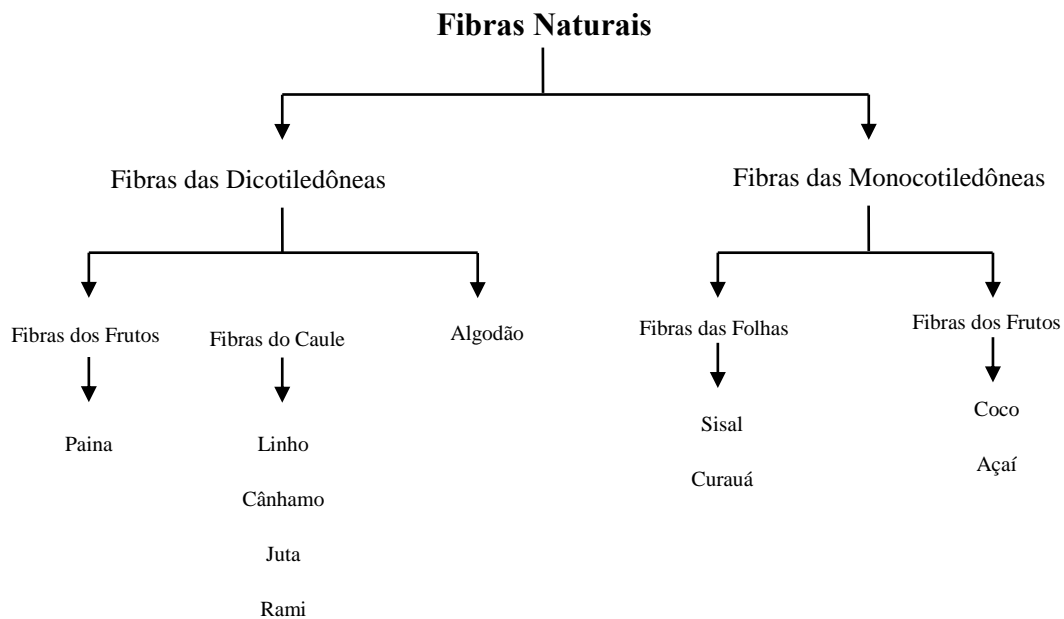


Figura 2.1. Classificação das fibras naturais.

As fibras naturais são em geral adequadas para serem utilizadas como reforço de plásticos (termoplásticos), devido à sua boa resistência, rigidez e baixa densidade (BLEDSKI; GASSAN, 1999).

As propriedades físicas e mecânicas das fibras naturais e sintéticas podem ser: σ_T - resistência à tração, E - módulo de elasticidade, ϵ - alongação até a ruptura e ρ - massa específica conforme descrito a Tabela 2.1

Tabela 2.1. Propriedades físicas e mecânicas das fibras naturais e sintéticas.

Tipo de fibra	σ_r (MPa)	E (GPa)	ϵ (%)	ρ (g/cm ³)	Referências
Algodão	400	5,5 – 12,6	7,0 – 8,0	1,5 – 1,6	HOLBERY; HOUSHYAR, 2006.
Linho	1339 - 486	58 – 15	3,27	1,53	SUMMERSCALES et al., 2010.
Cânhamo	920	70	1,7	1,52	SUMMERSCALES et al., 2010.
Juta	393 - 773	26,5	1,5 – 1,8	1,3	SANTOS, 2006.
Rami	400 - 938	61,4 – 128	3,6 – 3,8	-	HOLBERY; HOUSHYAR, 2006.
Sisal	580 - 610	26 – 32	3 - 7	1,45	SILVA, 2010.
Coco	140 - 150	4 – 6	15 - 40	1,33	SILVA, 2010.
Fibra de vidro E	1800 – 2700	73	2,5	2,6	SILVA, 2010.

A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas das fibras naturais e das fibras sintéticas utilizadas como reforço em compósitos (SANTOS, 2010). Por meio dessas propriedades, pode-se entender o comportamento das fibras e determinar as suas diversas aplicações (SILVEIRA, 2008).

Um dado importante para o uso das fibras naturais é a resistência mecânica por unidade de peso, por exemplo, a fibra de vidro possui massa específica de 2,6 g/cm³ e a fibra de coco, 1,33 g/cm³. O uso dessas fibras naturais resultaria em um produto de baixo peso, que poderia ser útil na indústria automotiva (SANTOS, 2010). Observando os valores da resistência à tração e o módulo de elasticidade, as fibras sintéticas têm valores maiores que as fibras naturais, e as fibras de coco apresentaram o menor valor. Com relação ao alongamento até a ruptura, essas propriedades são semelhantes tanto para fibras naturais quanto para fibras sintéticas, exceto para as fibras de algodão e principalmente para as fibras de coco que apresentou um valor bem mais elevado (SILVEIRA, 2008). Portanto, com relação às propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento, se faz necessário uma análise mais detalhada sobre as propriedades das fibras naturais como idade, relação entre celulose, hemicelulose e lignina, entre outras, para definir a sua utilização em compósitos (PASSOS, 2005).

Por meio dessas informações, pode-se concluir que a fibra natural é uma excelente candidata para substituir as fibras sintéticas, como reforço de compósitos poliméricos (MEGIATTO et al., 2009). A utilização das fibras naturais na indústria automotiva, além de substituir recursos não renováveis, permite a fabricação de peças mais leves, além de apresentar boas propriedades físico-mecânicas (SILVA et al., 2009).

As fibras naturais são constituídas por vários compostos químicos formados a base de hidrogênio (H), carbono (C) e oxigênio (O), sendo os principais a celulose, a hemicelulose e a lignina (SILVEIRA, 2008). Além disso, as fibras também possuem

pequenas porcentagens de pectina, sais inorgânicos, elementos nitrogenados e corantes naturais, no que se denomina de frações solúveis (FAGURY, 2005). Estas informações podem ser sintetizadas conforme o esquema representativo da Figura 2.2.

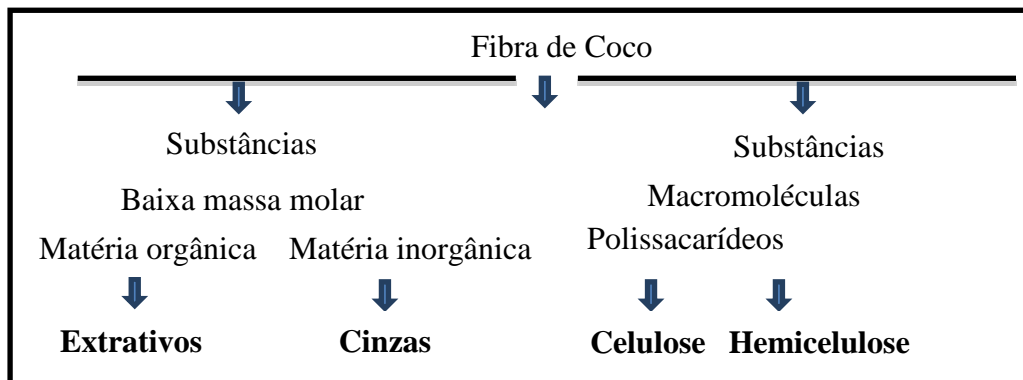


Figura 2.2. Esquema da composição química das fibras de coco.

As fibras naturais são bastante heterogêneas. Sua constituição depende do tipo de solo, das condições climáticas, dos fertilizantes utilizados, do tipo de colheita das folhas, dos frutos e do caule dos vegetais (SANTOS, 2006). Na Tabela 2.2 pode ser observada uma compilação de dados de vários autores da composição química básica da fibra de coco verde. Entre as várias fibras naturais, a fibra de coco tem mostrado um grande potencial para utilização em compósitos estruturais (WEI; GU, 2009).

Tabela 2.2. Composição química da fibra de coco.

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

O Brasil é um grande consumidor de coco. Verificou-se ainda que o Distrito Federal consumiu em 2006 cerca de um milhão de frutos de coco verde por mês, o que resulta no descarte de mais de mil toneladas mensais de cascas, segundo os cálculos dos distribuidores da região (SANTOS, 2006). A maioria das cascas é abandonada na natureza, onde há um grande desperdício de recursos naturais, além da poluição ambiental (WEI; GU, 2009).

Portanto, a utilização das fibras naturais apresenta benefícios ecológicos, sociais e econômicos (ALPIRE-CHAVEZ et al., 2010). A Tabela 2.3 mostra que as fibras naturais possuem algumas vantagens e desvantagens em relação a fibras sintéticas.

Tabela 2.3. Vantagens e desvantagens das fibras naturais quando aplicadas em compósitos.

Vantagens das fibras naturais	Desvantagens das fibras naturais
Baixa massa específica.	A temperatura de processamento não pode exceder a 200°C durante a fusão.
Maciez e abrasividade diminuída.	Baixa estabilidade dimensional, e considerável variabilidade nos atributos mecânicos.
Recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis.	Elevada sensibilidade a efeitos ambientais e mudanças de temperatura de umidade.
Baixo custo.	As fibras de origem vegetal sofrem mudanças significativas em sua composição, isto se dá sob a influência do solo, no período da colheita, processamento após a colheita e a localização no corpo da planta.

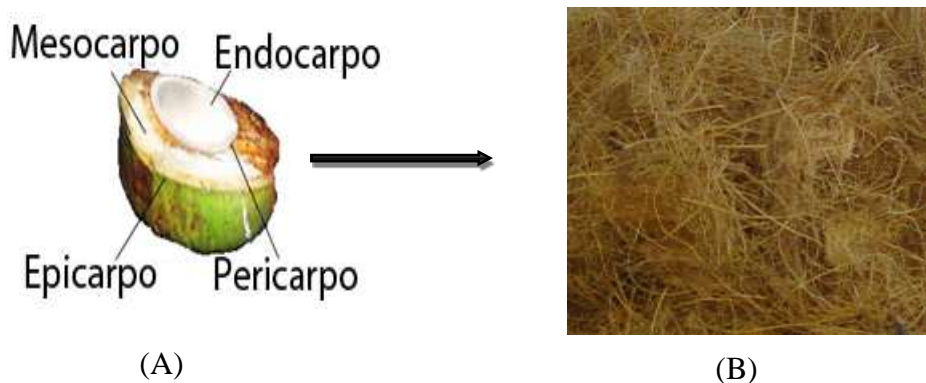
Tendo em vista as vantagens e as desvantagens das fibras naturais, percebe-se a importância da escolha da fibra, pois é um dos requisitos que irá determinar um produto final de boa qualidade. Portanto, conclui-se que as propriedades mecânicas dos materiais compósitos são influenciadas não só pela qualidade da fibra, mas também devido sua propriedade química ou até mesmo por sua topografia superficial (NETO; PARDINI, 2006).

2.1.1 - Uso da fibra de coco como reforço em materiais compósitos

O coqueiro é cultivado no Brasil, principalmente na região nordeste, devido sua maior proximidade com o lençol freático, temperaturas ideais, efeito favorável da brisa marinha e ventos constantes. Seu cultivo está em expansão na região norte, centro-oeste e sudeste, podendo até mesmo ser cultivado na região semiárida do nordeste, desde que sejam supridas suas necessidades de água.

O coco é um fruto proveniente do coqueiro, *Cocos nucifera* L., pertencente à família das palmáceas, da classe das monocotiledôneas, sendo constituída por raiz, caule, folha e fruto. O fruto do coqueiro é constituído por camadas denominadas pericarpo, epicarpo, mesocarpo, endocarpo, tegumentos e albúmen (FAGURY, 2005). A Figura 2.3

mostra uma representação das camadas do *Cocos nucifera* L. e a estrutura fibrilar da fibra da casca.



(A) (B)
Figura 2.3. (A) Estrutura *Cocos nucifera* L. (B) e a estrutura fibrilar.

A seguir estão descritas as principais partes constituintes do fruto do coco:

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

A fibra de coco é extraída do mesocarpo e se caracteriza pelo elevado teor de lignina (FAGURY, 2005; FERRAZ, 2011). A quantidade de fibra obtida de cada fruto é bastante significativa, pois o mesocarpo chega a constituir até 25% do total do fruto. Portanto, é necessário de 13-15 cocos para obter mais ou menos um quilo de fibras (SANTOS, 2007).

Existem dois processos de extração das fibras do coco. No primeiro, a fibra clara é removida do coco verde por maceração, as cascas ficam mergulhadas em água durante meses para decompor o tecido e facilitar o desfibramento. Após esse tempo, elas são

batidas para ocorrer o desfibramento, obtendo como produto final fibras claras. No segundo processo, o desfibramento mecânico é feito através de um moinho de martelos, onde são usadas as cascas dos frutos, secas ou quase secas, e devido à coloração castanha são chamadas de fibras escuras (FAGURY, 2005). Neste trabalho serão aplicadas as fibras de coco oriundas do segundo processo.

As fibras de coco apresentam comprimento entre 150 e 300 mm. Existem três tipos principais de fibras: a mais longa e fina conhecida como fibra branca, usada na fabricação de cordas e esteiras; uma fibra mais grossa, usada na fabricação de capachos; e uma fibra mais curta que é empregada no enchimento de colchões (FAGURY, 2005).

Muitos estudos vêm sendo feitos com fibras de coco com reforço em compósitos e para outros fins (WEI; GU, 2009; CALADO et al., 2000; TOMCZAK et al., 2007).

2.1.2 - Composição das fibras lignocelulósicas

As fibras naturais podem ser chamadas também de fibras lignocelulósicas e são ricas em lignina, hemicelulose e celulose e são usadas para diversas aplicações, dependendo da sua composição e propriedades físicas (BRÍGIDA et al., 2010). Estes componentes têm sido alvo de vários estudos, e apontam como a grande aposta para a solução do problema energético mundial como também em seu aproveitamento para obtenção de novos materiais (MONTE, 2009).

Os materiais lignocelulósicos também são constituídos por pequenas porcentagens de extrativos, proteínas, amido, materiais inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros que podem ser extraídas com solventes orgânicos ou até mesmo com água, dependendo de sua polaridade e solubilidade (MONTE, 2009; KUMAR et al., 2011; COELHO, 2007).

Os materiais lignocelulósicos *in natura*, devido às suas propriedades, não admitem fácil acessibilidade aos seus componentes. Vários fatores comprometem a hidrólise dos resíduos lignocelulósicos, por exemplo, a porosidade do material, a cristalinidade da celulose e os elevados conteúdos de lignina e hemicelulose (COELHO, 2007).

2.1.2.1– Celulose

Um dos principais componentes das fibras naturais é a celulose, presente na parede celular do tecido vegetal. A celulose é um polímero natural, constituído por unidades de D-glicose (KUMAR et al., 2011; MONTE, 2009). É formada por longas cadeias lineares, com elevado grau de polimerização, e está presente em todas as fibras naturais (SILVEIRA, 2008). A fórmula molecular empírica da celulose é $(C_6H_{11}O_5)_n$ (SUMMERSCALES et al., 2010). A representação da cadeia linear da celulose, formada por unidades consecutivas de celobiose pode ser vista na Figura 2.4.

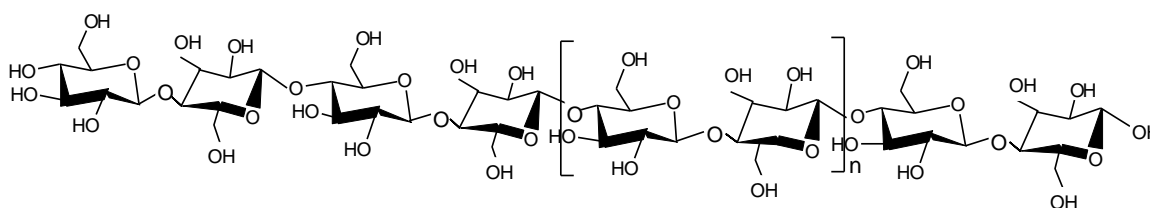


Figura 2.4. Representação da cadeia linear da celulose.

A macromolécula de celulose é a substância orgânica mais abundante da terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. A unidade repetitiva da celulose é formada por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (SILVA et al., 2009). Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (BENINI, 2011). As ligações intramoleculares auxiliam na manutenção da rigidez da cadeia de celulose, enquanto que as intermoleculares conservam as cadeias rígidas e compactas (COELHO, 2007). Devido as ligações de hidrogênio, a celulose adquire uma forte tendência em formar cristais que a torna completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade da celulose altera de acordo com sua origem e processamento (BENINI, 2011).

2.1.2.2 - Hemicelulose

O termo hemicelulose é usado para os polissacarídeos que ocorrem normalmente integrados à celulose, dentro das paredes celulares. A hemicelulose é constituída por diversos monossacarídeos polimerizados, como pentoses (xilose e arabinose), hexoses (galactose, glucose e manose) e ácidos urônicos (ácidos 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico) (FENGEL; WEGENER, 2003). A fórmula mínima das pentoses e

hexoses são respectivamente, $C_5H_8O_4$ e $C_6H_{10}O_5$ (BENINI, 2011). Algumas destas estruturas estão representadas na Figura 2.5.

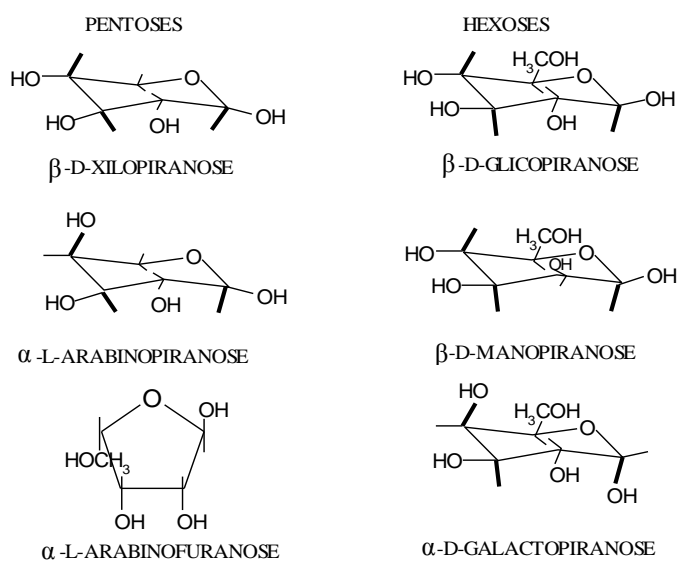


Figura 2.5. Representação de algumas estruturas de unidades químicas que constituem a hemicelulose.

Suas estruturas proporcionam cadeias laterais que interagem espontaneamente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade à fibra (MONTE, 2009). A hemicelulose é hidrofílica, portanto, é solúvel em solução álcali e é facilmente hidrolisada em ácidos (KUMAR et al., 2011).

2.1.2.3- Lignina

A lignina é um polímero complexo de estrutura amorfa, com elementos aromáticos e alifáticos, que se integram a celulose e hemicelulose durante a constituição da parede celular dos vegetais e tem como objetivo atribuir rigidez à estrutura da planta, que influencia diretamente nas propriedades mecânicas, morfologia, flexibilidade e na taxa de hidrólise da fibra natural (SILVEIRA, 2008).

A lignina está presente nos materiais lignocelulósicos, atuando como material adesivo, como agente de enriquecimento e ainda como barreira dificultando a degradação enzimática e/ou microbiana da parede celular (MONTE, 2009). A lignina possui uma alta porção de não carboidrato encontrada na parede celular das plantas. Quimicamente, ela se difere da celulose e da hemicelulose, é mais complexa, pois possui ligações cruzadas, tem estrutura macromolecular tridimensional e é composta a partir de unidades fenólicas (LUZ, 2008; MADSEN, 2004).

A lignina e a hemicelulose juntas formam uma matriz em volta da celulose, e assim penetram nos sítios desocupados entre as moléculas de celulose na região amorfa, colaborando com o aumento na rigidez do vegetal (COELHO, 2007).

A eficácia de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é aumentada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e as propriedades da celulose e da hemicelulose (SILVA et al., 2009).

Segundo BENINI, (2011), este biopolímero é constituído por três unidades distintas da família do éter fenil. O isolamento e a sua plastificação são dificultados devido à sua complexidade química. Unidades monoméricas usualmente encontradas em ligninas estão representadas na Figura 2.6.

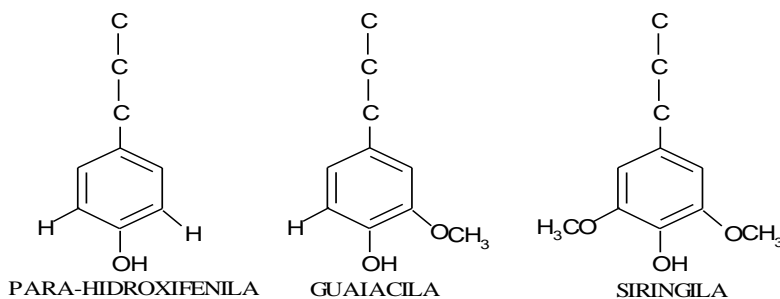


Figura 2.6. Unidades químicas presentes na lignina.

2.1.2.4 – Extrativos

Os extrativos são compostos químicos de baixa massa molar encontrados na parede celular dos vegetais, geralmente constituídos a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, esteróides, resinas, ceras, óleos, fitoesteróis, resinas ácidas, taninos, terpenos e flavonóides, e outros tipos de compostos orgânicos. Estes elementos se dividem na forma de monômeros, dímeros e polímeros. A maioria dos extrativos, tanto nas coníferas como nas folhosas, estão presentes no cerne (centro do tronco), e alguns são responsáveis pela cor, odor e durabilidade da madeira. Embora possua baixo teor de extrativos quando comparados com os demais componentes, sua presença pode implicar na seleção da madeira para determinados fins. Os extrativos de cor ou voláteis dão valor estético ao material e os compostos aromáticos impedem o ataque da madeira por fungos e insetos (SANTOS, 2008).

Algumas reações químicas e solubilidade da hemicelulose, lignina e extrativos podem ser observadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Solubilidade dos componentes dos materiais lignocelulósicos.

Componentes	Características
Celulose	Insolúvel em água, mas é solúvel em ácido forte. A celulose cristalina não é solúvel em ácido fraco, somente a celulose amorfa.
Hemicelulose	Solúvel em ácido fraco e insolúvel em água.
Lignina	É parcialmente solúvel em ácido fraco e solúvel em base forte.
Extrativos	Parte é solúvel em água e outra solúvel em solventes orgânicos.

2.2 - MATRIZES POLIMÉRICAS

O material compósito de matriz polimérica é composto, basicamente, por uma resina e um reforço. Há dois tipos de compósitos poliméricos que são nomeados como termorrígidos (poliésteres, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas) ou termoplásticos (polietileno, polipropileno e poliestireno). A principal diferença entre eles está no comportamento quando são aquecidos, ou seja, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados diversas vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há uma diminuição de temperatura (SOBRINHO, 2005; SANTOS, 2006). Quando se trata dos termorrígidos, estes não são capazes de se tornarem fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares. A Tabela 2.5 apresenta as principais diferenças entre polímeros termoplásticos e termorrígidos (SANTOS, 2006).

Tabela 2.5. Algumas propriedades de polímeros termoplásticos e termorrígidos.

Termoplásticos	<p>Baixo tempo ilimitado de armazenamento;</p> <p>Alta viscosidade quando fundido;</p> <p>Temperatura de uso limitada à T_g e T_f;</p> <p>Baixa estabilidade.</p>
Termorrígidos	<p>Não reciclável mecanicamente;</p> <p>Tempo limitado de armazenamento;</p> <p>Baixa viscosidade durante o processamento;</p> <p>Alta resistência à fluência.</p>

Tradicionalmente, uma característica básica da resina termoplástica está em sua estrutura, isto é, na sua composição molecular. As moléculas são longas com comprimento da ordem de 20 a 30 nm e fluem sob tensão com temperaturas moderadas, permitindo assim que sejam fabricadas na forma solicitada e mantendo a forma quando resfriada à temperatura ambiente. Esses polímeros podem ser repetidamente aquecidos, fabricados, resfriados e, conseqüentemente, reciclados (OTA, 2004).

Quando se trata de matriz termoplástica em compósitos, devem ser observadas as características de porosidade do composto, processo de temperatura e compatibilidade entre fibra e matriz (MADSEN, 2004). Entretanto, as propriedades específicas dos compósitos poliméricos dependem de diversos fatores tais como interação entre as fases, geometria, tamanho, distribuição, orientação e quantidade de reforço (SANTOS, 2007).

2.2.1 - Utilização do polipropileno (PP) como matriz

É crescente a utilização das fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas termofixas e termoplásticas. O PP foi desenvolvido por Guilio Natta em 1954 e é amplamente utilizado nas indústrias automobilísticas, eletrodomésticos e em produtos de consumo, tais como embalagens, produtos médicos entre outros (ALFARO; SILVA, 2010). Isto se deve às suas propriedades, tais como, boa resistência mecânica e baixa densidade (MULLER et al., 2006).

Tradicionalmente, o polipropileno pode ser definido como um polímero semicristalino obtido por poliadição (LUZ et al., 2006). O PP é considerado um polímero semicristalino apresentando duas fases, cristalina e amorfa, cuja proporção depende de fatores estruturais e estereoquímicas, bem como o modo de preparação. É proveniente da polimerização do gás propeno ou propileno (C_3H_6), conforme ilustrado na Figura 2.7, sendo geralmente produzido com uma elevada massa molecular (200.000 a 700.000 g/mol) (OTA, 2004). São normalmente sintetizados usando catalisadores Ziegler-Natta, que resultam em cadeias poliméricas cristalizáveis com propriedades industrialmente interessantes (MORESCO, 2009).



Figura 2.7. Reação geral da polimerização do propileno.

A matriz é um material homogêneo que tem o intuito de aglutinar as fibras ou partículas do material de reforço, melhorando as propriedades dos polímeros, além de reduzir os custos (SANTOS, 2010). Sendo assim, quando o compósito é analisado macroscopicamente o mesmo é homogêneo, podendo possuir fibras longas ou curtas (BEVITORI et al., 2010). Porém, os materiais compósitos são classificados com base em suas matrizes e seus reforços, que podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos (SILVA, 2010). A Figura 2.8 mostra os vários tipos de compósitos segundo a orientação e/ou distribuição das fibras de reforço.

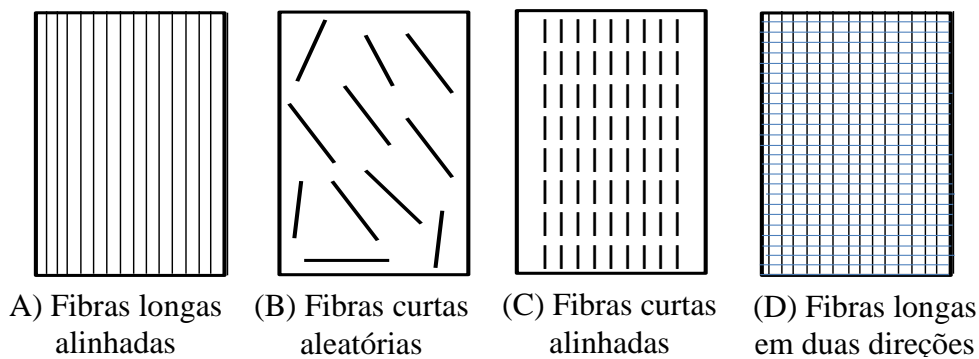


Figura 2.8. Orientação e tipos de fibras em compósitos.

Estes materiais podem ser homogêneos ou heterogêneos e usualmente são classificados como isotrópicos, ortotrópicos e anisotrópicos. Nos compósitos isotrópicos, suas propriedades mecânicas são iguais, independente da direção em qualquer ponto do material. Os ortotrópicos têm duas simetrias de comportamento mecânico, cada simetria está relacionada a um plano específico, que são ortogonais entre si. Já os compósitos anisotrópicos, ao contrário dos compósitos isotrópicos, suas propriedades mecânicas são diferentes, independente da direção em qualquer ponto do material (SILVA, 2010).

O polímero utilizado neste trabalho foi o polipropileno H 201. Sendo este largamente usado para infinitas aplicações (MORESCO, 2009). A Tabela 2.6 mostra algumas de suas propriedades físicas segundo a Braskem (2011).

Tabela 2.6. Propriedades físicas da matriz de PP a ser utilizada.

Propriedade	Valores
Índice de fluidez	20 g/10 min
Densidade	0,905 g/cm ³
Resistência à tração no escoamento	34 Mpa
Alongamento no escoamento	12 %
Dureza Rockwell	102 (escala R)
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	23 J/m
Temperatura de deflexão térmica a 0,455 MPa	97°C
Temperatura de deflexão térmica a 1,820 MPa	57°C
Temperatura de Fusão	154°C

O PP H 201 possui alto índice de fluidez e excelente distribuição de massa molecular. Este material é indicado para moldagem por injeção e extrusão de fibras (BRASKEM, 2011). O uso de fibras naturais como reforço de termoplástico se restringe a polímeros que possuem temperatura de processamento inferior à temperatura de degradação das fibras naturais que é de aproximadamente 220°C (LUZ, 2008).

O polipropileno tem sido muito utilizado como matriz para a obtenção de compósitos utilizando diversas fibras naturais, tais como sistemas de bagaço/polipropileno (LUZ et al., 2008), algodão/polipropileno, madeira/polipropileno (KIM et al., 2008) e sisal/polipropileno (PIMENTA et al., 2008). Em outros trabalhos na literatura, as fibras lignocelulósicas demonstram potencial aplicação como reforço tanto de polímeros termoplásticos como termorrígidos (GELFUSO et al., 2010; SILVA et al., 2009; SANTOS, 2007). Os polímeros termoplásticos apresentam a vantagem da possibilidade de reciclagem, já os termorrígidos podem apresentar uma melhoria mais significativa nas propriedades mecânicas quando comparado aos termoplásticos nos compósitos produzidos (RAMIRES, 2010).

Assim, a análise térmica foi considerada uma ferramenta interessante para caracterizar o compósito obtido em relação à sua estabilidade térmica, miscibilidade e eventos endo e/ou exotérmicos durante as mudanças de fase com o aumento ou diminuição da temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Muitos estudos vêm sendo realizados sobre as propriedades térmicas dos compósitos a respeito da cristalinidade e transcristalinidade dos polímeros (JOSEPH et al., 2003; POMPE; MADER, 2000 e ZHANG, 2006). Pesquisas recentes sobre a cristalinidade de compósitos reforçados com fibras curtas de sisal mostraram que as propriedades térmicas desses compósitos e a transcristalinidade entre fibra/matriz, evidenciando que a presença das fibras acelera a nucleação do polipropileno, formando esferulitos em torno das fibras (LUZ, 2008). Verificaram-se ainda, que a medida que há o aumento da cristalinidade do material, ocorreu também um aumento no módulo de elasticidade, ponto de amolecimento e dureza (SANTOS, 2007).

2.3 – MODIFICAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES DA SUPERFÍCIE DA FIBRA

Métodos físicos e químicos podem ser utilizados para modificar as fibras. Diversos estudos relatam as propriedades físico-químicas das fibras naturais bem como a modificação de sua superfície com o objetivo de melhorar a interação entre a fibra e a matriz e conseqüentemente, melhor desempenho do material compósito. Algumas fibras naturais se destacam pelas suas características físico-químicas e propriedades mecânicas.

A relação de fibra/matriz é um dos fatores determinantes para a formação dos compósitos (KAMIYA et al., 2010). O principal problema encontrado para a junção de fibra/matriz é a falta da interação interfacial entre a matriz (hidrofóbica) e a fibra (hidrofílica) (KIM et al., 2008). Ou seja, a natureza hidrofílica das fibras naturais pode afetar negativamente a adesão com a matriz hidrofóbica (HERRERA-FRANCO; VALADEZ-GONZÁLEZ, 2004). Portanto, a modificação química é importante para diminuir o caráter hidrofílico das fibras naturais, isto é, aumentar sua adesão interfacial (fibra/matriz) com a matriz apolar (IOZZI et al., 2010).

As principais técnicas empregadas para aumentar a compatibilidade fibra/matriz são: modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço ou utilização de agentes interfaciais de acoplamento. Estas técnicas tornam compatível a fibra e a matriz que proporcionam uma excelente transferência de tensão na interface, eficazes para qualidade e aplicabilidade do produto final (SILVEIRA, 2008).

Em trabalho recente, no tratamento de fibras naturais com água quente verificou-se a eliminação com maior eficiência da camada superficial da fibra aumentando a área de contato pela exposição das fibrilas (reentrâncias) e marcas globulares (saliências) (SANTIAGO; SELVAM, 2007).

Já o tratamento alcalino com hidróxido de sódio proporciona remoção parcial da hemicelulose e da lignina. O hidróxido de sódio tem um papel muito importante nas modificações químicas, como por exemplo, ativa as hidroxilas da celulose, transformando-as em alcóxidos e ainda aumentando a acessibilidade do reagente ao interior das fibras (LUZ, 2008). O esquema de reações das fibras naturais com hidróxido de sódio é mostrado na Figura 2.9.

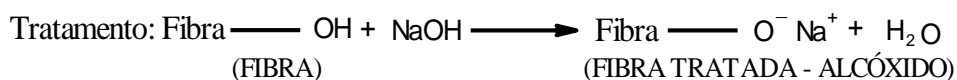


Figura 2.9. Esquema de reações das fibras naturais com NaOH.

Diversos tratamentos vêm sendo aplicados para melhorar à compatibilidade entre fibra/matriz. Os tratamentos incluem a adição de agentes de grupos de acoplamentos e modificação do material lignocelulósico por meio de solventes. Podem-se citar os tratamentos: fibra de sisal com solução de NaOH 3 e 10% (m/v) (PIMENTA et al., 2008), fibra de coco com solução de NaOH 5% (m/v) (BRAHMAKUMAR et al., 2005), fibra de sisal com N-isopropilacrilamida (MOCHNACZ et al., 2002), fibra de coco e sisal com HCl (ácido clorídrico), HNO₃ (ácido nítrico) e HAc (ácido acético) (KAPULSKIS et al., 2005), fibra de curauá com NaClO (hipoclorito de sódio) (SPINACÉ et al., 2009) e bagaço e palha de cana com reações de benzilação e benzoilação (LUZ, 2008). Segundo Santiago; Selvam, (2007), seus resultados comprovam que o tratamento simples da fibra de coco é eficaz para aplicações em compósitos de engenharia, e economicamente viável.

Recentemente vários métodos de caracterização têm sido aplicados na avaliação de superfícies de fibras modificadas. Esses métodos podem fornecer informações importantes sobre a eficácia e estrutura resultante do material modificado:

a) Variação de massa (diferença de massa entre o material modificado e o material *in natura*): a variação de massa pode ser observada devido a possibilidade de agrupamento de grupos com uma maior massa molar na estrutura; ou até mesmo avaliar a perda de alguns componentes, como por exemplo, extrativos e lignina.

b) Análise por espectrometria na região do infravermelho: Por meio desta análise é possível avaliar a estrutura química das fibras modificadas. Estas podem apresentar ligações específicas diferentes da fibra original.

c) Microscopia eletrônica de varredura: método pelo qual se pode avaliar o aspecto morfológico da fibra após o processo de modificação (LUZ, 2008).

d) Por meio da análise térmica, é possível avaliar a eficiência dos tratamentos, como exemplo, fibras de cânhamo tratadas com solução de NaOH 10% (m/v) à 160°C, durante 45 minutos, apresentaram maior resistência à tração que as fibras não tratadas, fenômeno atribuído à remoção da hemicelulose e lignina, o que aumenta o grau de cristalinidade destas fibras e facilita a separação das microfibrilas de celulose presentes e o módulo de flexão, que está relacionado à rigidez, é visto aumentar com aumento da cristalinidade (SANTOS, 2007).

Desta maneira, esse conjunto de técnicas pode proporcionar uma caracterização das fibras modificadas e depois explicar prováveis alterações na atuação dos materiais compósitos (LUZ, 2008).

2.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS MODIFICADAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica de análise muito utilizada para colher espectros de infravermelho com maior rapidez (PICOLLI et al., 2006). Esta técnica é empregada para determinar de forma qualitativa e quantitativa características de ligações em moléculas orgânicas ou inorgânicas em amostras sólidas, líquidas ou gasosas (KING et al., 2002).

A região espectral de infravermelho compreende a região do espectro eletromagnético com números de ondas no intervalo aproximadamente de 12800 a 10 cm^{-1} . Deste modo, os espectros geralmente são divididos em infravermelho próximo, médio e distante (ZENI, 2005). Segundo Fagury (2005), o infravermelho médio tem sido amplamente aplicado na caracterização de polímeros. É nesta região que as bandas de absorção são características de movimentos localizados em pequenos grupos de átomos. Portanto, para este trabalho utilizaram-se radiações contendo comprimentos de ondas entre 4000 – 400 cm^{-1} .

Por meio da análise de FTIR é possível identificar as bandas de absorção de energia específicas para cada ligação química, como também os grupos funcionais de cada material, pois cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho (JESUS, 2008; PICOLLI et al., 2006).

Existem algumas vantagens na utilização do método de caracterização por FTIR, tais como, trata-se de uma técnica rápida e de fácil execução (MONTEIRO, 2007); o

método é relativamente barato para a análise de sólidos cristalinos, microcristalinos, amorfos, ou em filmes (KING, 2002); a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo, permitindo resolução muito alta ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$) e os resultados são manipulados de maneira fácil. Portanto, o resultado possui diversas varreduras que são combinadas para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com pouca amostra (SILVERSTEIN et al., 2006). Dentre as desvantagens pode-se citar que a técnica não é aconselhável para caracterizar misturas complexas; soluções aquosas são difíceis de analisar, pois a água absorve grande parte da radiação (MONTEIRO, 2007);

Muitos trabalhos na literatura vêm aplicando essa técnica para a caracterização de materiais lignocelulósicos juntamente com outras técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de varredura e análises térmicas para avaliar a eficiência dos tratamentos (SPINACÉ et al., 2009; MORÁN et al., 2008, REDDY et al., 2010). Esta análise será utilizada neste trabalho com objetivo de conhecer as ligações específicas ou grupos funcionais das fibras tratadas ou não tratadas.

2.5 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS MODIFICADAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento utilizado para estudar a microestrutura e morfologia em materiais sólidos (MALISKA, 2009). Em compósitos, pode ser usado para avaliar os aspectos das fibras como comprimento, distribuição, adesão entre fibras e matriz e caracterização morfológica das fibras *in natura* ou modificadas (LUZ, 2004).

A microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar feixes de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas que se encarregam de transmitir o sinal, cuja varredura está sincronizada com o feixe incidente. Desta forma, o sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID et al., 2007). Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, os resultados geram uma imagem de simples interpretação (MALISKA, 2009). Existem aparelhos que permitem aumentos de até 300.000 vezes ou mais, para a maior parte dos sólidos (DEDAVID et al., 2007).

Esta técnica apresenta algumas vantagens e desvantagens. Dentre as vantagens pode-se destacar a seletividade e sensibilidade, boa precisão, exatidão e rapidez de

obtenção da imagem (SOARES; SARON, 2010), requer menos tempo de análise e praticidade (ALVAREZ et al., 2009), e facilidade na preparação da amostra (DUARTE et al., 2003). Uma das desvantagens é que a amostra é exposta a alto vácuo, onde pode contribuir para a desidratação total desta (PARK ; ANTONIO, 2011). Esta técnica será utilizada neste trabalho com objetivo de conhecer a morfologia das fibras *in natura* e modificadas.

2.6 - PROCESSAMENTO ENTRE FIBRA E MATRIZ

Alguns equipamentos têm sido utilizados para misturar as fibras e os termoplásticos. Pode-se citar a mistura em misturador termocinético (BENINI, 2011;), moldagem por compressão ou injeção (VIEIRA, 2008; LUZ, 2008) e extrusão com rosca simples ou dupla (CIULIK, 2010; LUZ, 2008). Neste trabalho será aplicado o método de mistura em misturador termocinético de alta intensidade. Este método de mistura pode resultar em compósitos homogêneos, com boa distribuição da fibra na matriz, como também proporcionar a obtenção de compósitos com fibras curtas, podendo contribuir para melhores propriedades. Neste processo a fonte de aquecimento é gerada pela energia cinética da alta rotação das palhetas (LUZ, 2008). Assim, obtém-se os compósitos por misturas de materiais imiscíveis como o objetivo de melhorar as propriedades do produto final (LUZ et al., 2010). A finalidade desta etapa de mistura no processamento dos compósitos é distribuir a fibra de maneira homogênea garantindo a completa dispersão das fibras naturais dentro da matriz (CASTRO, 2010).

2.7 – CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS E COMPÓSITOS POR ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica (AT) abrange um grupo de técnicas, onde as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação são medidas em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um controle de temperatura programado (ARAUJO et al., 2006). A análise térmica possui algumas vantagens e desvantagens. Dentre as vantagens pode-se destacar a necessidade de uma pequena quantidade de amostra para análise; variedade de resultados em um único gráfico; não há necessidade de preparo da amostra; e aplicação em diversas áreas (ARAÚJO; MOTHÉ, 2003). Dentre as desvantagens, o custo dos equipamentos varia de moderado a

relativamente alto; e a sensibilidade e a precisão das medidas de mudanças físico-químicas são relativamente baixas comparadas com técnicas espectroscópicas.

Neste trabalho, serão aplicadas as técnicas de caracterização térmica por análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. A investigação térmica por TGA e DSC tem sido realizada para identificar modificações químicas e físicas em materiais poliméricos, lignocelulósicos entre outros materiais. Algumas das alterações físicas têm sido determinadas por meio de DSC como cristalização, ponto de fusão, capacidade calorífica e calor de reação. As mudanças químicas são polimerização, oxidação, degradação térmica e oxidativas. A técnica de TGA tem sido utilizada na caracterização de degradação térmica ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação de temperatura (KUMAR et al., 2011).

2.7.1– Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a diferença de massa de uma amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma variação de temperatura programada (SILVA et al., 2007; HATAKEYAMA; LIU, 2000). A amostra é colocada em um cadinho que fica em uma balança posicionada na parte interna do forno, podendo trabalhar sob condições de alto vácuo ou diferentes atmosferas. Desta forma, a variação de massa é registrada (com precisão de 0,1 µg) devido a fenômenos físicos e químicos como, por exemplo, a decomposição térmica, retenção de gás, entre outros (SALIM, 2005).

A análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) fornecem informações sobre a natureza e a extensão da degradação do material. Em trabalhos recentes (LUZ, 2008; MOTHÉ; MIRANDA, 2009), essa técnica foi empregada no estudo da caracterização da fibra de coco e cana de açúcar, para conhecer a temperatura de degradação da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos.

A temperatura é um fator muito importante nessas análises, porque a exposição a temperatura elevada pode, algumas vezes, modificar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas do material (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Dada a natureza dinâmica da diferença de temperatura da amostra para originar curvas TGA, alguns fatores instrumentais podem influenciar nos resultados, tais como razão de aquecimento e atmosfera (N₂, ar ou outros), composição do cadinho, geometria da porta amostra, tamanho, forma do forno, quantidade e tamanho das partículas da amostra

(MATOS et al., 2000). Existem também, fatores que podem influenciar nas características da amostra como, quantidade, empacotamento, condutividade térmica, solubilidade dos gases liberados da amostra e calor de reação envolvido. Estes fatores podem afetar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais (SILVA et al., 2007).

Esta análise será realizada neste trabalho com objetivo de conhecer a temperatura em que fibras e matriz (PP) isoladas e os compósitos fibras/PP começam a degradar. As informações termogravimétricas estabelecem o número de estágios de colapsos térmicos, perda de massa do material em cada estágio, como também temperaturas nas quais esses processos térmicos ocorrem (LUZ, 2008).

2.7.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica através da qual se mede a variação de energia fornecida à substância e ao material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, durante o tempo em que a substância e o material de referência são submetidos a um controle de temperatura programado (SILVA et al., 2007).

No DSC tipo fluxo de calor, a amostra e a referência são aquecidos por uma única fonte de calor que são colocados em cadinhos idênticos. E o fluxo de calor entre os dois cadinhos é controlado por termopares acoplados abaixo dos cadinhos. Ou seja, o calor é transferido através do disco de suporte para a amostra e a referência (SALIM, 2005; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Desta forma, registra-se o fluxo de calor diferencial suficiente para manter a amostra e o material de referência na mesma temperatura. A variação da temperatura entre a amostra e o material de referência é devido a fenômenos químicos, como decomposição, combustão e fenômenos físicos, como mudanças de estado, sublimação, etc (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007). Dependendo do fabricante do equipamento, as curvas DSC obtidas mostram picos que caracterizam eventos exotérmicos (liberação de calor), que são indicados por picos abaixo da linha base e endotérmicos (absorção de calor), que são indicados por picos acima da linha base (SILVA, et al., 2007; LUZ, 2008; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A técnica de DSC pode proporcionar informações sobre o fluxo de calor que está associado à taxa de evento térmico podendo ser medido em função do tempo e da temperatura (LUZ et al., 2008). Ou seja, essas medidas fornecem informações qualitativas

e quantitativas sobre transformações físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (PICCOLI et al., 2006).

A técnica de DSC é bastante utilizada em análise de polímeros, particularmente aqueles que são semicristalinos, por exemplo, polipropileno, nylons, entre outros. É sensível o suficiente para diferenciar seus pontos de fusão bem como é capaz de detectar padrões adequados de materiais, quantificar mistura de plásticos, por exemplo, PP/PE e nylon (FORREST, 2002).

Esta análise será realizada neste trabalho com o objetivo de conhecer os picos de temperatura de fusão e cristalização, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão e cristalização para os compósitos de polipropileno reforçados com as fibras de coco *in natura* ou modificadas (LUZ, 2008). Deste modo, poder-se-á avaliar também a influência do tipo de tratamento das fibras sobre as propriedades térmicas do material compósito obtido.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 3.1 descreve de maneira geral todas as etapas de obtenção e caracterização do material desenvolvido. A seguir, será descrito detalhadamente cada procedimento experimental empregado. A fibra de coco utilizada no trabalho foi gentilmente fornecida pela empresa COOPERCOCOS – Planaltina - DF. O polipropileno utilizado como matriz neste trabalho foi gentilmente fornecido pela Braskem. O polipropileno em “pellets” utilizado foi o homopolímero H 201.

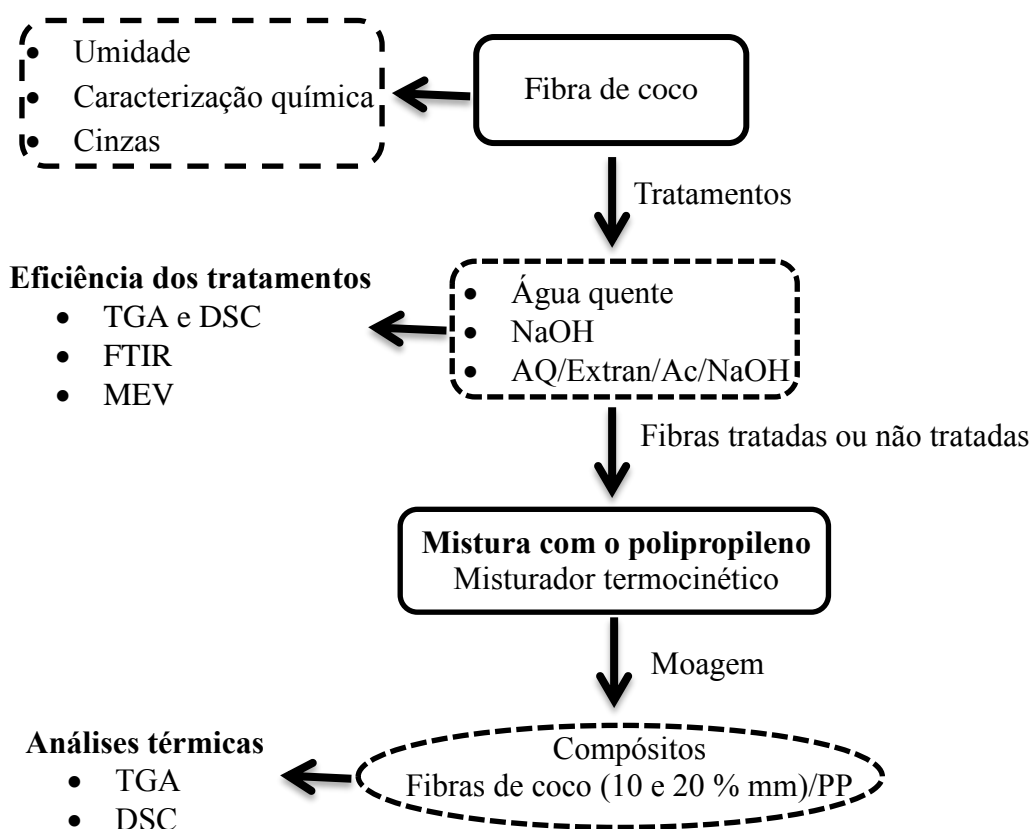


Figura 3.1 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.

3.1 – DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

Primeiramente as fibras de coco foram mantidas ao ar livre por 7 dias. Logo depois, colocaram-se em um pesa filtro cerca de 2 g de fibra – em duplicata. Posteriormente as fibras foram secas em estufa a uma temperatura de 105°C por 24 horas. Após resfriadas em

dessecador, as fibras foram pesadas até massa constante. O teor de umidade de equilíbrio foi calculado utilizando a equação 3.1.

$$\text{Determinação da umidade } H = \frac{P_{ar} - P_{est}}{P_{est}} \times 100, \quad (3.1)$$

Onde P_{ar} é o peso das fibras em temperatura ambiente e P_{est} é o peso das fibras após secagem em estufa.

3.2 – EXTRAÇÃO DA FIBRA DE COCO COM ÁGUA E ETANOL

Pesou-se 2 g de fibras - em duplicata. As fibras foram submetidas à extração em água e etanol, e ambos, por Soxhlet. As amostras foram extraídas por aproximadamente 6 h em cada um dos solventes e, após secagem à temperatura ambiente, foram levadas à estufa para secagem a 105°C até peso constante.

3.3- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE COCO

Aproximadamente 2 g de fibra de coco foram pesadas - em triplicata, e depois foram submetidas à hidrólise ácida em banho termostaticado a 45°C. Logo após a hidrólise, as fibras foram transferidas para um béquer de 150 mL juntamente com 10 mL de H₂SO₄ a 72% (m/m) e a mistura foi agitada vigorosamente com um bastão de vidro por 7 minutos. Logo depois, foram adicionados à mistura cerca de 275 mL de água destilada e a mistura foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL. A mistura foi colocada em autoclave a uma temperatura de 120°C a uma pressão de 1,05 atm por 30 minutos. A mistura foi filtrada e o material insolúvel foi quantificado por peso seco. O filtrado foi diluído com cerca de mais 225 mL de água destilada em um balão volumétrico, totalizando um volume total de 500 mL. Parte da amostra do filtrado foi neutralizada com solução de NaOH 6 M e analisada em um Espectrômetro Cintra 20 a 280 nm, para determinar a concentração de lignina solúvel.

Outra parte solúvel da amostra foi utilizada para determinação de carboidratos estruturais (celulose e hemicelulose) que foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3.4 – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

O teor de cinzas foi determinado a partir da lignina insolúvel. O material foi colocado em um cadinho de porcelana, previamente calcinado (em forno do tipo mufla, modelo Marconi MA385) e pesado a temperatura ambiente, após resfriamento em dessecador. Em seguida, elevou-se a temperatura da mufla a 800°C, permanecendo nesse patamar por 3 h. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada.

3.5 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE COCO

3.5.1 - Fibras tratadas com água quente a 80°C

Cerca de 100 g de fibras - em duplicata, foram tratadas com 1 L de água destilada, a mistura foi aquecida até 80°C e a partir dessa temperatura a reação se processou por mais 2 h. Após o resfriamento, retiraram-se as fibras da água destilada. Logo depois, as fibras foram secas em temperatura ambiente, seguidas de estufa a 80°C por 2 h.

3.5.2 - Fibras tratadas com solução de NaOH 2% (m/v)

Cerca de 100 g de fibras - em duplicata, foram tratadas com 1 L de solução de NaOH 2% (m/v). A mistura foi aquecida até 80°C e a partir dessa temperatura a reação se processou por mais 2 h. Logo depois, as fibras foram lavadas com água destilada para retirar o excesso de hidróxido de sódio (a verificação foi feita com papel de pH até pH neutro). As fibras foram secas em temperatura ambiente, seguidas de estufa a 80°C por 2 h.

3.5.3 - Fibras tratadas com a sequência de água quente a 80°C, solução de extran 20% (v/v), solução de acetona/água (1:1, v/v) e solução de NaOH 10% (m/v).

Cerca de 100 g de fibras - em duplicata, foram tratadas com 1 L de água. A mistura foi aquecida até 80°C e a partir dessa temperatura a reação se processou por mais 2 h; Logo depois, as fibras foram tratadas com solução de detergente neutro extran a 20% (v/v). A mistura foi aquecida até 80°C e a partir dessa temperatura a reação se processou por mais 2 h. Posteriormente, realizou-se um tratamento com solução acetona/água (1:1, v/v) por 2 horas a temperatura ambiente. Depois realizou-se um tratamento de mercerização com

solução de NaOH 10 % (m/v) por 2 horas, a temperatura ambiente. Após essas etapas de tratamentos, as fibras foram neutralizadas com sucessivas lavagens em água até pH neutro. As fibras foram secas em temperatura ambiente, seguidas de estufa a 80°C por 2 h.

Observação: Os materiais modificados foram caracterizados por FTIR, MEV e análises térmicas a fim de avaliar a eficiência dos tratamentos.

3.6 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Antes das análises, as fibras *in natura* e as quimicamente modificadas foram secas em um dessecador sob vácuo durante 4 dias. O equipamento empregado para esta análise foi um Espectrofotômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific equipado com Detector de DTGS com acessório de Refletância Difusa (DRIFT) disponível no Departamento de Química - Laboratório de Catálise – UNB. As amostras foram analisadas na região do infravermelho entre 4000 - 400 cm^{-1} com intervalos de 4 cm^{-1} e 128 scans.

3.7 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram analisadas amostras de fibras, todas presas em um suporte, com auxílio de fita de carbono e submetidas ao recobrimento metálico com ouro com espessura de 8 nm sob atmosfera de argônio, usando o equipamento de recobrimento metálico da marca Balzers modelo SCD 050 Sputter Coater. Logo depois, as fibras foram analisadas utilizando um microscópio da marca JEOL modelo JSM – 7001F disponível no Departamento de Biologia – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UNB. Foi utilizado um detector de elétrons secundários e o equipamento operou com uma potência de 15 a 20 kW.

3.8 - OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Para obter os compósitos, as fibras foram secas em estufa a 80°C por 3 h e o polipropileno foi seco a mesma temperatura de 80°C, por 1 h. Os materiais foram pesados a uma proporção de 10 e 20% (m/m) de fibras. Dependendo da massa de fibra disponível

foram feitas de 5 a 11 bateladas (repetições). Isso foi feito devido a capacidade máxima da cápsula bi-partida que é de 50 g. Assim, foram preparados aproximadamente 400 g de cada material compósito (diferentes composições e diversas fibras) em bateladas de 50 g (capacidade da cápsula bipartida do misturador termocinético - Dryser - modelo MH – 50H a 5250 rpm). O tempo de mistura de cada material compósito (fibra e matriz) foi cronometrado. Depois de secos, os compósitos foram triturados em moinho granulador, marca RONE, até passar por peneira de 13 mm.

3.9 - CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS FIBRAS E COMPÓSITOS

3.9.1. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram feitas em um cadinho de alumina com cerca de 10 a 20 mg de amostra em uma faixa de temperatura de 30 a 600°C sob atmosfera de N₂ (fluxo de 20 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. As amostras foram analisadas em um analisador termogravimétrico TA Instruments, modelo SDT 2960 TGA-DTA. A partir das curvas TGA obtidas, a estabilidade térmica e a degradação térmica dos materiais foram observadas.

3.9.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram colocadas 5 mg de amostras em cápsulas de alumínio e o ensaio foi realizado sob atmosfera de N₂. As análises foram feitas utilizando um analisador térmico da Perkin Elmer, modelo Pyris 1. A temperatura de aquecimento para as amostras foi de 30 a 200°C com uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e patamar de 3 min a 200°C. Após o patamar as amostras foram resfriadas de 200 a 30°C com razão de resfriamento de 10°C.min⁻¹. As amostras de compósitos, polipropileno puro e as fibras foram avaliadas pelo programa térmico da Figura 3.2. Com a obtenção das curvas DSC pode-se então definir os picos de temperaturas de evaporação, fusão, cristalização e entalpias envolvidas nos processos de aquecimento e resfriamento.

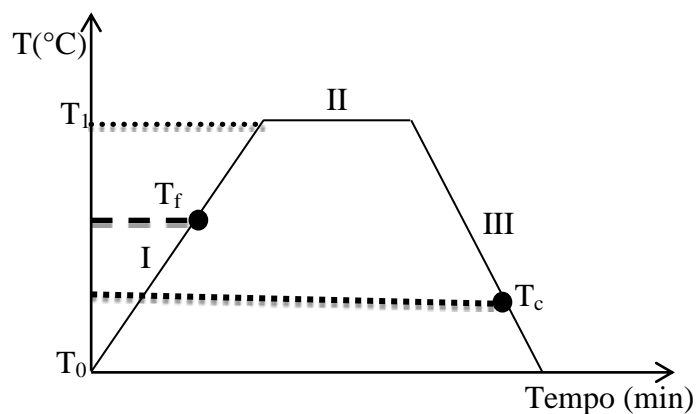


Figura 3.2. Programa térmico utilizado para as medidas de DSC: $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $T_1 = 200^\circ\text{C}$; T_f = temperatura de fusão; T_c = Temperatura de cristalização. Estágio I: aquecimento de 30 a 200°C com razão de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Estágio II: isoterma a 200°C por 3 min; Estágio III: resfriamento de 200 a 30°C com razão de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Observação:

A porcentagem de cristalinidade (X_c) foi calculada por comparação dos valores medidos, para o material 100% cristalino. A cristalinidade de cada material analisado, PP e compósitos (fibras/PP) foi determinada pela equação 3.2, onde $\Delta H_f^\circ = 138 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para 100% do material cristalino, ΔH_f se refere a entalpia de fusão para cada amostra e w é a fração em massa de polipropileno no compósito.

$$X_c = \frac{\Delta H_f \cdot 100}{\Delta H_f^\circ \cdot w}, \tag{3.2}$$

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO *IN NATURA*

Como mencionado anteriormente, a fibra de coco foi caracterizada a fim de conhecer as características iniciais das fibras antes da modificação e inserção como reforço do compósito. Isto é importante, pois vários resultados podem estar relacionados a composição inicial da fibra lignocelulósica.

O teor de umidade de uma fibra lignocelulósica está relacionado com o seu teor de água presente na fibra, no caso da fibra de coco o valor encontrado experimentalmente foi de 11,1% (m/m). Segundo Joseph et al. (1999), as fibras naturais são de natureza hidrofílica e o teor de umidade normalmente atinge de 8 a 13% (m/m).

De acordo com MESKA (2010), o teor de umidade de uma madeira é a relação entre o peso da água contida no seu interior (a madeira se expande) e o seu peso no estado completamente seco (madeira se contrai), expresso em porcentagem. Esta técnica baseia-se na perda por dessecação em estufa e visa definir a quantidade de substâncias voláteis de qualquer natureza (ARAUJO, 2006). Sendo assim, o controle do teor de umidade da madeira (ou da fibra) é indispensável para que possamos utilizá-la de forma adequada.

Para a determinação dos teores de extrativos, as amostras foram submetidas à extração com etanol. Nesta extração pode haver a remoção de pigmentos, corantes, taninos, flobafenos e estilbenos, entre outros (FENGEL; WEGENER, 2003). O teor de extrativos solúveis em etanol foi de 8,6% (m/m). O etanol possui alta polaridade, sendo assim, foram removidos os compostos polares da fibra de coco. De acordo com Silvério et al. (2008), os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem às classes dos ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos. A extração também foi feita com água. Com esse solvente é provável a remoção de carboidratos, proteínas, sais inorgânicos, entre outros compostos. O valor encontrado experimentalmente foi de 16% (m/m) de extrativos solúveis em água.

As fibras lignocelulósicas são constituídas basicamente por lignina, celulose e hemicelulose, além de ceras, extrativos e compostos inorgânicos (cinzas). Portanto, a celulose, hemicelulose e lignina são responsáveis pelo comportamento térmico e mecânico desses materiais. Contudo, é de fundamental importância determinar a quantidade de cada um desses componentes presentes na fibra. A composição química da fibra de coco *in natura* usada neste trabalho está mostrada na Tabela 4.1. Nesta Tabela é mostrada a

quantidade de cada componente presente nas fibras de coco. Para a caracterização química da fibra de coco foi utilizado o método de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, o que provoca a despolimerização do polissacarídeo (BENINI, 2011).

Tabela 4.1. Composição química das fibras de coco *in natura*.

Componentes	% (m/m)
Glicose	26,30 ± 1,55
Celobiose	1,63 ± 0,13
Hidroximetilfurfural	0,021 ± 0,01
Xilose	14,30 ± 1,01
Arabinose	2,32 ± 0,13
Ácido Acético	2,71 ± 0,16
Furfural	0,45 ± 0,03
Lignina Insolúvel	40,72 ± 0,24
Lignina Solúvel	0,33 ± 0,02
Extrativos	8,6 ± 0,18
Cinzas	1,33 ± 0,25
Total	98,71 ± 0,48

Segundo Santos (2010), a hidrólise com ácido sulfúrico é utilizada para o tratamento das fibras, sendo que os principais efeitos causados nos materiais lignocelulósicos são as quebras das ligações entre lignina, hemicelulose e celulose. Nessa fase, ocorre a dissolução da hemicelulose, a modificação estrutural da lignina e conseqüentemente a diminuição no tamanho das partículas do material. Portanto, a hemicelulose é solubilizada durante o tratamento podendo continuar a sofrer reações hidrolíticas, produzindo alguns monômeros, os quais correspondem a produtos de degradação das pentoses e hexoses, respectivamente. Somente parte da lignina é solubilizada durante o tratamento, a maior parte é insolúvel, mas se desprende dos outros componentes das fibras. Ela é rapidamente condensada durante a diminuição da temperatura e precipita no ambiente ácido.

Após a hidrólise, a fase aquosa apresentou uma coloração amarelada, evidenciando a presença de uma maior quantidade de extrativos ou de lignina que é parcialmente solúvel, isto é, produtos de degradação da lignina. A Figura 4.1 mostra também a fase insolúvel que apresentou coloração marrom, evidenciando a presença da lignina insolúvel, como pode ser observado no fundo do Erlenmeyer (LUZ, 2004).



Figura 4.1. Substâncias obtidas após a hidrólise ácida da fibra de coco.

Obtendo as frações dos componentes que constituem a fibra de coco, pode-se então juntar as frações e obter a quantidade total de celulose, hemicelulose e lignina presente na fibra, como pode ser observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição global da fibra de coco *in natura*.

Celulose (%)	Polioses (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)	Total (%)
27,96 ± 1,61	19,79 ± 1,34	41,06 ± 0,22	8,6 ± 0,87	1,33 ± 1,67	98,74 ± 14,06

Onde: Celulose: glicose + celobiose + HMF (hidroximetilfurfural); Hemicelulose (polioses): xilose + arabinose + ácido acético + furfural; Lignina: lignina insolúvel + lignina solúvel.

Analisando-se os resultados, foi possível observar que, de maneira geral, as fibras de coco possuem maior porcentagem de lignina e menor porcentagem de celulose em sua composição, quando comparadas às fibras de bagaço (celulose 55,2%, hemicelulose 16,8% e lignina 25,3%) (SANTOS, 2007). Este resultado já era esperado, na literatura muitos trabalhos destacam a maior quantidade de lignina da fibra de coco frente às outras fibras naturais (CORRADINI et al., 2009; SANTOS, 2006).

A mufla é um equipamento utilizado para incinerar a matéria orgânica. Deste modo, quando a amostra estiver pronta, isto é, não restar resíduo preto de matéria orgânica, pode-se então quantificar o teor de cinzas (ARAUJO, 2006).

Segundo Luz (2004), o balanço de massa não chegou a 100% devido à presença de outros compostos de baixa massa molar e extrativos solúveis em diferentes solventes, que não puderam ser determinados nestas análises.

4.2 – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE COCO

4.2.1. Rendimento e aspecto das fibras após os tratamentos

Conforme mencionado anteriormente, foram aplicados 3 processos distintos de modificações químicas para a fibra de coco: 1) tratamento com água quente a 80°C, 2) tratamento com solução de NaOH 2% (m/v) e 3) sequência de água quente 80°C/ solução de extran 20% (v/v) /solução de acetona/água (1/1, v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v), conforme descrito na Tabela 4.3. A Tabela 4.3 também mostra os resultados de rendimento das diferentes metodologias de tratamentos aplicadas.

Tabela 4.3. Rendimento dos diferentes tratamentos aplicados a fibra de coco.

Amostras	Massa antes da modificação (g)	Massa após a modificação (g)	Perda de massa (%)
Fibra de coco tratada com água quente a 80°C	195,63	177,48	9,27
Fibra de coco tratada com solução NaOH 2% (m/v)	200,15	164,27	17,93
Fibra de coco tratada com sequência*	200,18	117,12	41,49

*Água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/ solução de acetona/água (1/1, v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v).

Segundo Mohanty e Nayak (2007), a modificação química das fibras de coco tem como objetivo aumentar a compatibilidade (adesão) entre a fibra de coco e o polipropileno, o que pode levar a otimização da interface entre a fibra e a matriz, resultando em compósitos com melhores propriedades.

No tratamento com água houve uma perda de 9,27% em relação à massa inicial de fibras, evidenciando pouca quantidade de extrativos solúveis em água. Os extrativos podem ser solúveis tanto em água como em solventes orgânicos, sendo a parcela solúvel em água constituída por carboidratos, gomas, proteínas e sais inorgânicos e outra parcela solúvel em solventes orgânicos como pectinas, terpenos, alcalóides, polifenólicos e resinas. Segundo Santiago; Selvam (2007), o tratamento com água quente removeu parte dos resíduos, portanto, este tratamento não extraiu componentes internos da fibra o que provocaria alterações nas suas propriedades.

Após o tratamento das fibras de coco com solução de NaOH 2%, as fibras foram lavadas com água destilada até pH neutro a fim de remover todas as impurezas e as substâncias solúveis provenientes do tratamento químico. Nota-se na Tabela 4.3 que o tratamento com solução NaOH 2% (m/v) levou a uma perda de 17,93% em relação a massa

inicial de fibras. De acordo com Benini (2011), este tratamento pode remover parte das substâncias amorfas tais como ceras, extrativos, lignina e hemicelulose presentes nas fibras, promovendo um melhor empacotamento das cadeias de celulose, que são responsáveis pela cristalinidade da fibra.

Já com uma combinação de solventes (água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/ solução de acetona/água (1/1,v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v)) foi observado perdas de 41,49% em relação a massa inicial de fibras. Para cada etapa de tratamento foi removido grupos de extrativos, de acordo com sua solubilidade. Segundo Iozzi, et al., (2010), a lavagem com extran remove gorduras, graxas, saponinas, entre outros e a combinação de acetona/água remove grande parte das impurezas presentes na superfície da fibra.

Segundo Marinelli et al. (2008), a modificação química das fibras de coco tem por finalidade melhorar as características adesivas da superfície removendo as impurezas e componentes das fibras. O tratamento com solução de NaOH 10% (m/v) (mercerização) é muito utilizado para tratar fibras celulósicas. A mercerização também proporciona o desfibrilamento das fibras, ou seja, a desagregação das fibras em microfibras, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz líquida.

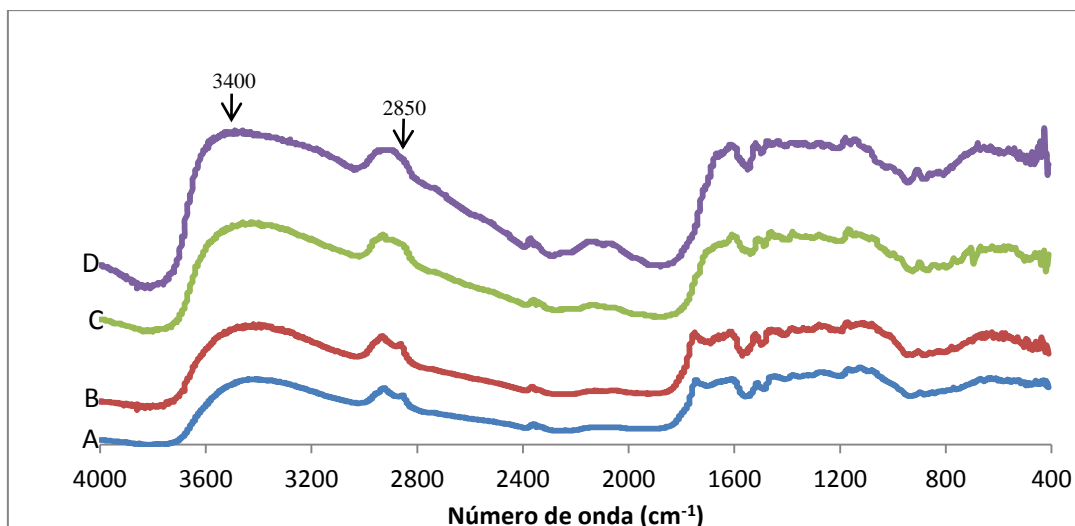
Na Figura 4.2 são apresentadas as imagens das amostras de fibras de coco tratadas ou não tratadas, sendo: A) fibra *in natura* sem tratamento apresentou coloração marrom claro; B) água quente – neste tratamento observou-se alteração na coloração da fibra, de marrom claro para marrom médio; C) solução de NaOH 2% (m/v) – observou-se também alteração na coloração da fibra de marrom claro para marrom escuro e D) sequência de água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/solução de acetona/água (1/1,v/v)/solução de NaOH 10% (m/v) - foi verificado ainda alteração na coloração da fibra, de marrom claro para amarelo escuro. Segundo Mileó (2011), a mudança de cor das fibras provavelmente está associada com a quebra da ligação química da lignina e extrativos durante o tratamento. Esta coloração pode estar relacionada com os produtos de degradação de açúcares que são gerados em temperatura elevadas de tratamento (caramelização dos açúcares). Portanto, este tipo de tratamento causa degradação da hemicelulose e a transformação da lignina pela alta temperatura. A hemicelulose tem uma estrutura morfológica amorfa, portanto, os reagentes químicos podem ter maior acesso do que na celulose.



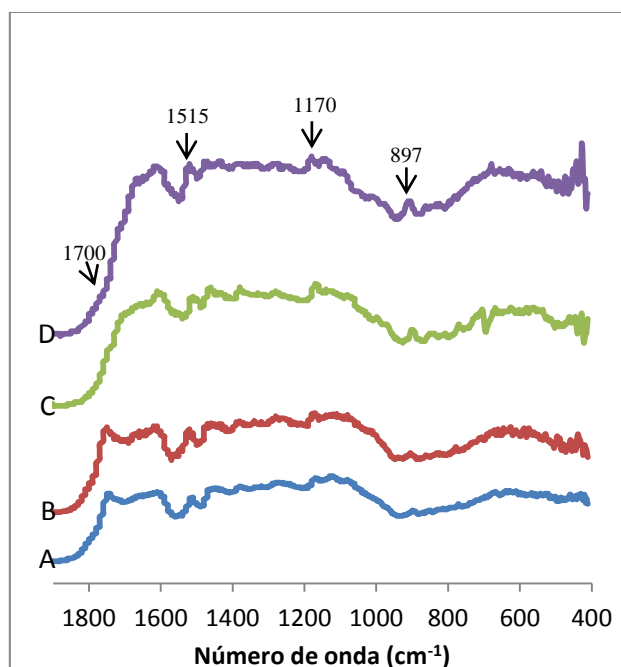
Figura 4.2. Fotos das fibras de coco não tratadas e tratadas: fibras *in natura* (A), fibra tratada com água quente a 80°C (B), fibra tratada com solução de NaOH 2% (m/v) (C) e fibra tratada com sequência (D).

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os produtos de reação das modificações químicas foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. As Figuras 4.3 A a D apresentam os espectros das fibras *in natura* e modificadas onde a ampliação da região entre 400 a 1900 cm^{-1} é mostrada na Figura 4.3 B.



(A)



(B)

Figura 4.3. Espectros de FTIR das fibras tratadas e não tratadas: fibras *in natura* (A), fibra tratada com água quente a 80°C (B), fibra tratada com solução de NaOH 2% (m/v) e (C) fibra tratada com sequência (D). A Figura B mostra uma ampliação dos espectros da Figura 4.3 A

O material lignocelulósico é composto por alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio e hidroxilas (ADEL et al., 2010). Deste modo, todos os espectros das amostras analisadas (Figuras A a D) mostraram um pico largo na região entre 3400-3520 cm^{-1} , confirmando a presença do grupo da hidroxila. Além disso, os espectros apresentam características típicas da presença da lignina e celulose na estrutura molecular da fibra (JONOBI et al., 2009). O pico na região

2921 cm^{-1} nos espectros A a D é devido à presença de estiramento de C-H e ainda é observado na região em 1420 cm^{-1} vibrações de aromáticos com deformação no plano de C-H, evidenciando a presença de carboidratos e lignina respectivamente (ROSA et al., 2011; ADEL et al., 2010; ZURANDA et al., 2011). Já a região em 2850 cm^{-1} é referente à deformação axial C-H de alifático. Nesta região foi observada uma redução do pico, evidenciando perda C-H, conforme os espectros C e D (BERNABÉ, 2008; BENIN, 2011). Essa redução foi ocasionada pela remoção de compostos presentes (extrativos, gorduras, hemicelulose e lignina) nas fibras devido ao tratamento conferindo assim sua eficiência.

A banda presente na região do infravermelho entre 1700-1730 cm^{-1} é devido a presença do grupo carbonila na estrutura da fibra do coco conforme os espectros A e B. Os grupos carbonila, estiramento da ligação C=O, podem estar presentes no grupo acetil da hemicelulose ou ligação éster do grupo ácido carboxílico da lignina e/ou hemicelulose. Nesta região foi observada uma redução do pico conforme os espectros C e D, com as sequências de tratamento (HERRERA-FRANCO; VALADEZ-GONZÁLEZ, 2005; JONOBI et al., 2009). Confirmando assim, a remoção parcial da hemicelulose e da lignina. Foi evidenciado em todos os espectros A a D um pico na região 1515-1590 cm^{-1} que é devido a vibração C=C do anel aromático e presença associada de lignina e hemicelulose. O pico observado na região entre 1380-1320 cm^{-1} em todos os espectros A a D, foram atribuídas aos grupos C-O e C-H do anel aromático da lignina. O pico em 1242 cm^{-1} foi também associado ao estiramento da ligação C-O do grupo aril da lignina (JONOBI et al., 2009). A banda em 1170 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C da celulose, hemicelulose e lignina (ROSA et al., 2010).

O pico na região 897 cm^{-1} é devido às ligações glicosídicas simétricas C-H de hemicelulose e celulose. Foi evidenciado um aumento da intensidade do pico nos espectros C e D, indicando uma maior exposição da celulose devido à remoção do material amorfo pelos tratamentos químicos (BENINI, 2011).

Além disso, não foi observada mudança significativa nos espectros de infravermelho para as fibras tratadas com água quente, sendo confirmada por MEV, como pode ser observado nas Figuras 4.3 B e 4.6. A modificação química da fibra com hidróxido de sódio e com a sequência foi observada nos espectros de infravermelho conforme os espectros 4.3 C e D e também confirmada por MEV, como pode ser observado nas micrografias das Figuras 4.6 e 4.7. A modificação química mudou a morfologia inicial das fibras.

4.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O efeito do tratamento na superfície da fibra de coco foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura. As Figuras 4.4 a 4.7 comparam as micrografias das fibras de coco *in natura*, tratadas com água quente a 80°C, tratadas com solução de NaOH 2% (m/v) e com sequência de água quente a 80°C, solução de extran 20% (v/v), solução de acetona/água (1/1,v/v) e solução de NaOH 10% (m/v). As micrografias das fibras *in natura* nas Figuras 4.4 A a D mostram as superfícies rugosas das fibras cobertas por camadas de ceras e extrativos, além dos constituintes amorfos como lignina e hemicelulose (BENINI, 2011).

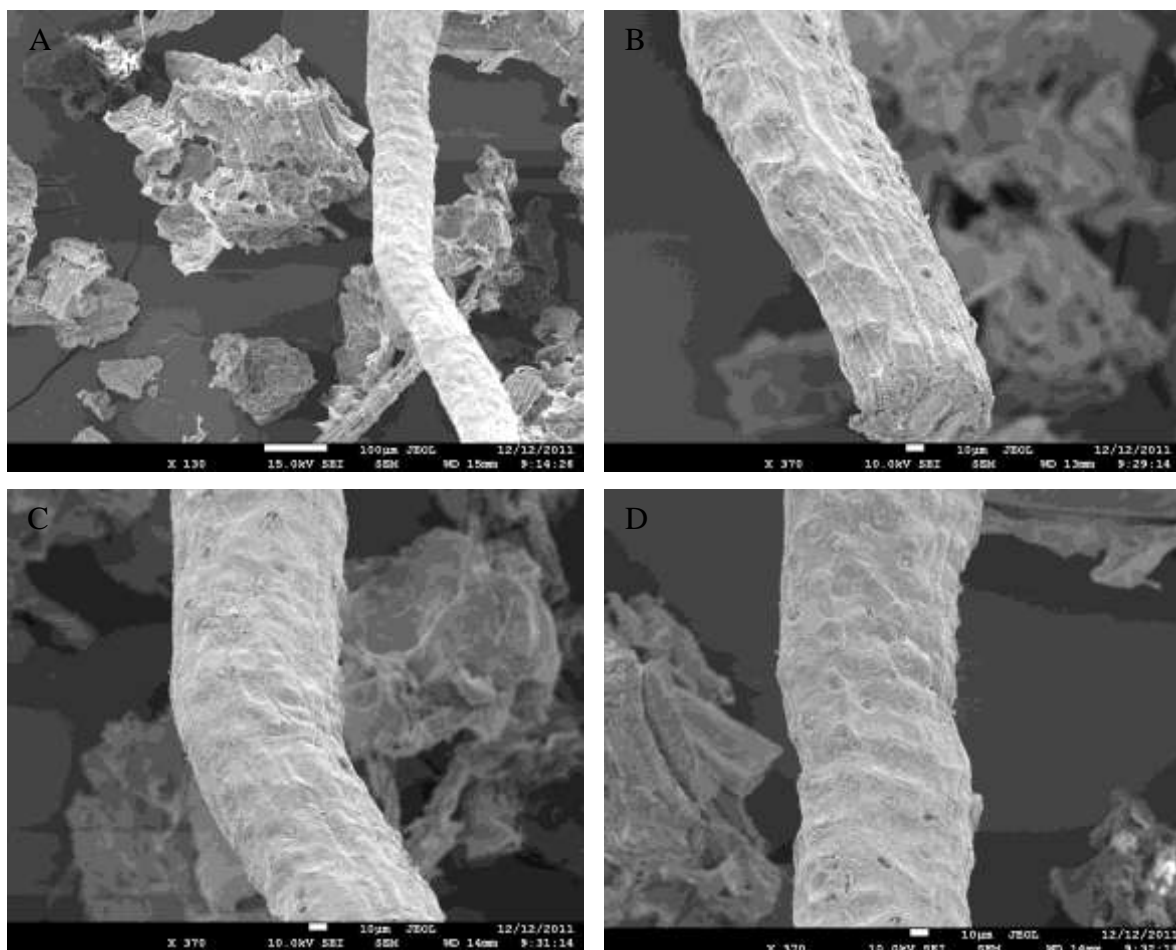


Figura 4.4. Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco *in natura*.

As micrografias das fibras tratadas com água quente a 80°C nas Figuras 4.5 A a D, mostram que foi removido parte das impurezas da camada superficial das fibras,

aumentando assim, a área de contato pela exposição das fibrilas (reentrâncias) e marcas globulares (saliências) (SANTIAGO; SELVAM, 2007). Segundo Ferraz (2011), houve uma diminuição dos extrativos e conseqüentemente poderá contribuir para uma melhora na compatibilidade entre fibra tratada com água quente a 80°C e a matriz.

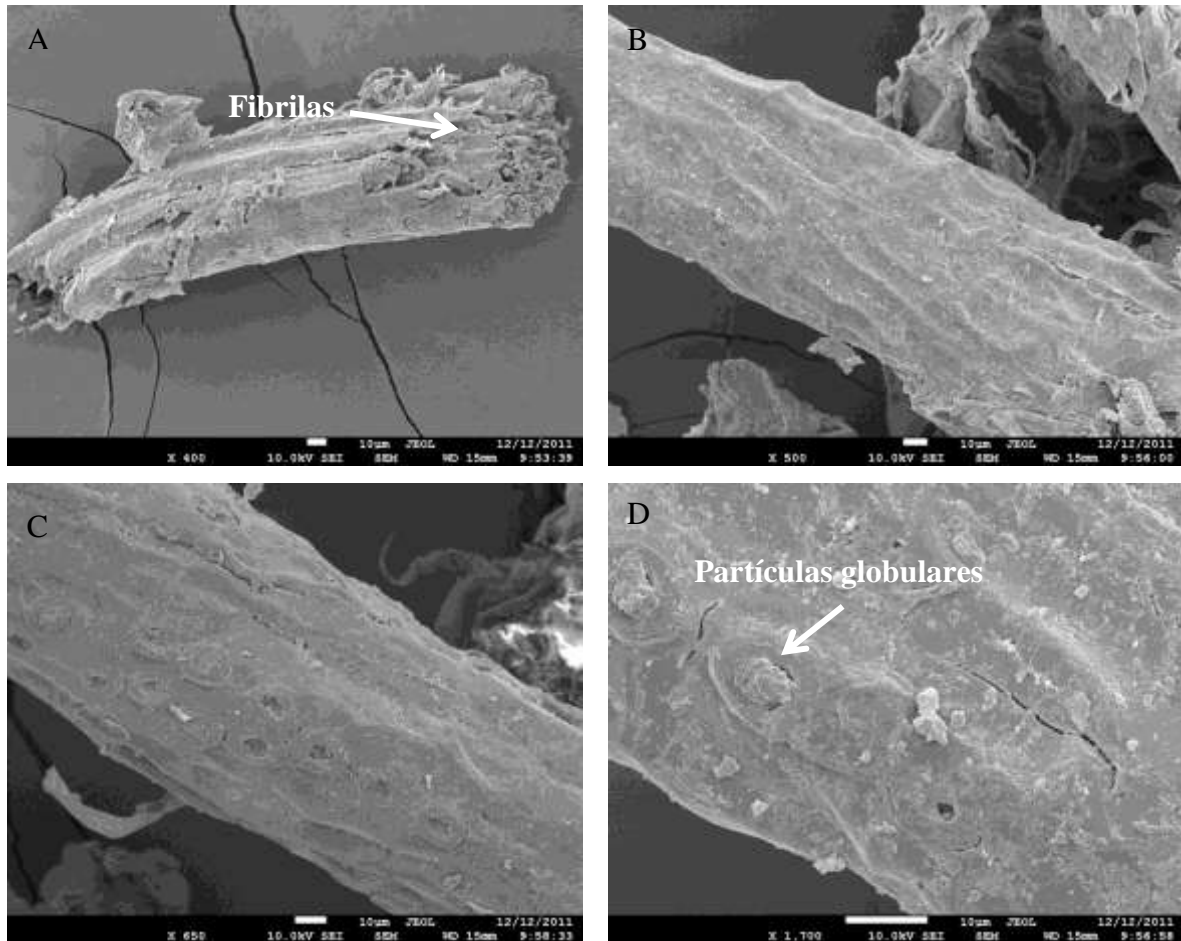


Figura 4.5: Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco tratadas com água quente 80°C.

As micrografias das fibras tratadas com solução de NaOH 2% (m/v), foram apresentadas nas Figuras 4.6 A a D, onde foi observado a rugosidade das fibras, e ainda originou uma desagregação das fibras em microfibrilas, que visualmente torna as fibrilas mais expostas, isto é, neste tratamento ocorre a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa que auxilia no ancoramento mecânico. Observou-se também a presença de poros ou orifícios presentes em toda a superfície rugosa da fibra indicando que poderá ocorrer um aumento da área superficial efetiva para o contato com a matriz polimérica (REZENDE et al., 2011). Portanto, quando as polioses e lignina são removidas, a textura do elemento celulósico é

chamada de fibrila, conforme mostrado nas Figuras 4.7 C e D. (FENGEL; WEGNER, 2003; SANTOS, 2007).

Segundo Fengel; Wegener (2003), na parede primária (P) as fibrilas de celulose são arranjadas em camadas delgadas que se cruzam constituindo um aspecto de redes conforme a Figura 4.6 D. Dessa forma, a parede primária é a primeira camada depositada durante o desenvolvimento da célula, este sistema permite uma expansão (crescimento) da célula jovem. A quantidade de celulose na (P) é muito limitada e contém também polioses, pectina e proteínas imersos numa matriz de lignina (FENGEL; WEGNER, 2003; KLOCK, 2005). Segundo Foelkel (2009), as xilanas, as glucanas e galactanas também estão presentes na parede primária. Os extrativos, como já mencionados, localizam-se preferencialmente nas células de parênquima, canais de goma e nas tiloses que obstruem os vasos.

Conforme as observações de Fengel; Wegener (2003), na parede secundária S1, as fibrilas de celulose se apresentam em orientação helicoidal suave. A S1 possui várias subcamadas extremamente finas que se sobrepõem. Entre as células individuais há uma fina camada chamada de lamela média, a qual junta às células entre si, constituindo o tecido. Segundo Benini (2011), a lamela é constituída por pectina que atua como um ligante entre as fibras.

De acordo com Fengel; Wegener (2003), a parede secundária S2 é a mais espessa da parede celular, constitui a porção principal da célula. Nesta camada as fibrilas estão arranjadas em ângulos que variam entre 10 e 30° em relação ao eixo axial da célula, diminuindo com o aumento do comprimento da célula. Conforme Foelkel (2009), a maior parte da celulose está presente na camada S2. Segundo Benini (2011), esta camada S2 determina as propriedades mecânicas das fibras e consiste em uma série de microfibrilas, de forma helicoidal de longas cadeias de celulose.

Conforme as observações de Fengel; Wegener (2003), a parede secundária S3, é a terceira camada onde as células de parênquima estão presentes. As células de parênquima e os elementos de vaso possuem maior quantidade de lignina em suas paredes. Assim, as camadas S1 e S3 são muito mais ricas em xilanas, especialmente a camada S3 que é a mais rica em concentração de hemiceluloses. As hemiceluloses estão presentes em todas as camadas da parede celular (FOELKEL, 2009). De acordo com Benini (2011), cada fibra é formada por um lúmen central cercado por camadas de fibrilas e microfibrilas. O lúmen é responsável por transportar água e nutrientes na planta, é cercado por uma parede primária e três paredes secundárias (S1, S2 e S3).

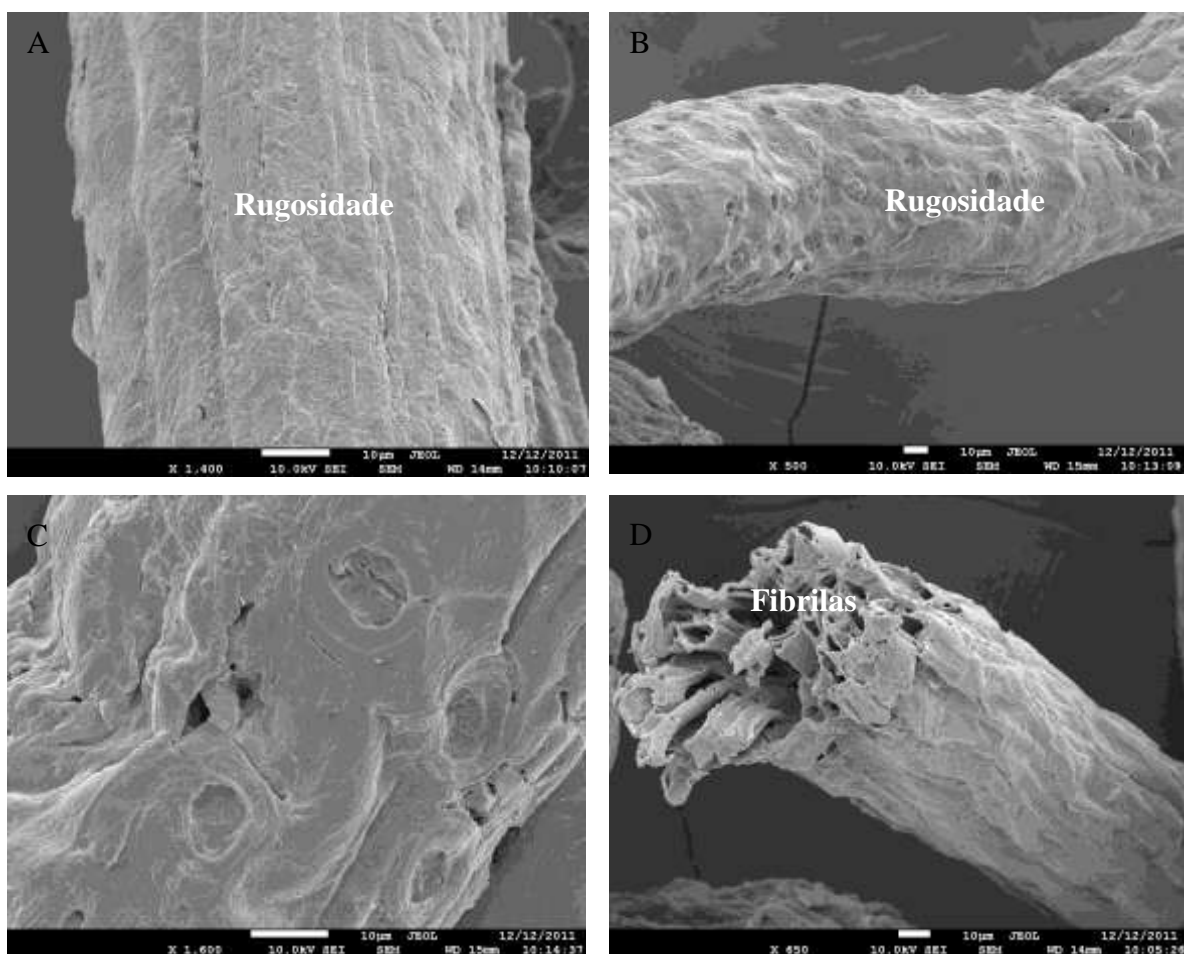


Figura 4.6: Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco tratadas com solução de NaOH 2% (m/v).

As micrografias das fibras que foram tratadas com água quente a 80°C, solução de extrato 20% (v/v), solução de acetona/água (1/1, v/v) e solução de NaOH 10% (m/v). Nessa etapa do tratamento observou-se a presença de poros ou orifícios presentes em toda a superfície rugosa das fibras como pode ser observado nas Figuras 4.7 A e B, indicando que poderá ocorrer um aumento da área superficial efetiva para o contato com a matriz polimérica (RESENDE et al., 2011). Segundo Ferraz (2011), tanto nessa etapa quanto na etapa anterior, verificou-se a remoção da camada superficial, confirmando a perda parcial da lignina, hemicelulose e extrativos, onde foi observada uma pequena quantidade de resíduo conforme mostrado nas Figuras 4.6 B e C; 4.7 A e B. Esses orifícios presentes na superfície das fibras são causados pela degradação destas fibras como pode ser observado nas Figuras 4.7 A a D. Segundo a observação Iozzi; Martins (2010), as fibrilas que compõem as fibras ficaram mais expostas, o que pode levar a um aumento da área efetiva de contato entre fibra/matriz. Observaram também que tanto o tratamento com solução de

extran 20% (v/v) quanto a solução acetona/água (1/1, v/v) removeu parte das impurezas na superfície das fibras.

Segundo a observação de Kapulskis et al., (2005), a área da superficial aumenta após o tratamento químico, devido maior rugosidade das fibras. De acordo com Santiago; Selvam, (2007), uma vez tratadas as fibras, conseqüentemente, os compósitos proporcionarão menor higroscopicidade, maior estabilidade e maior resistência química.

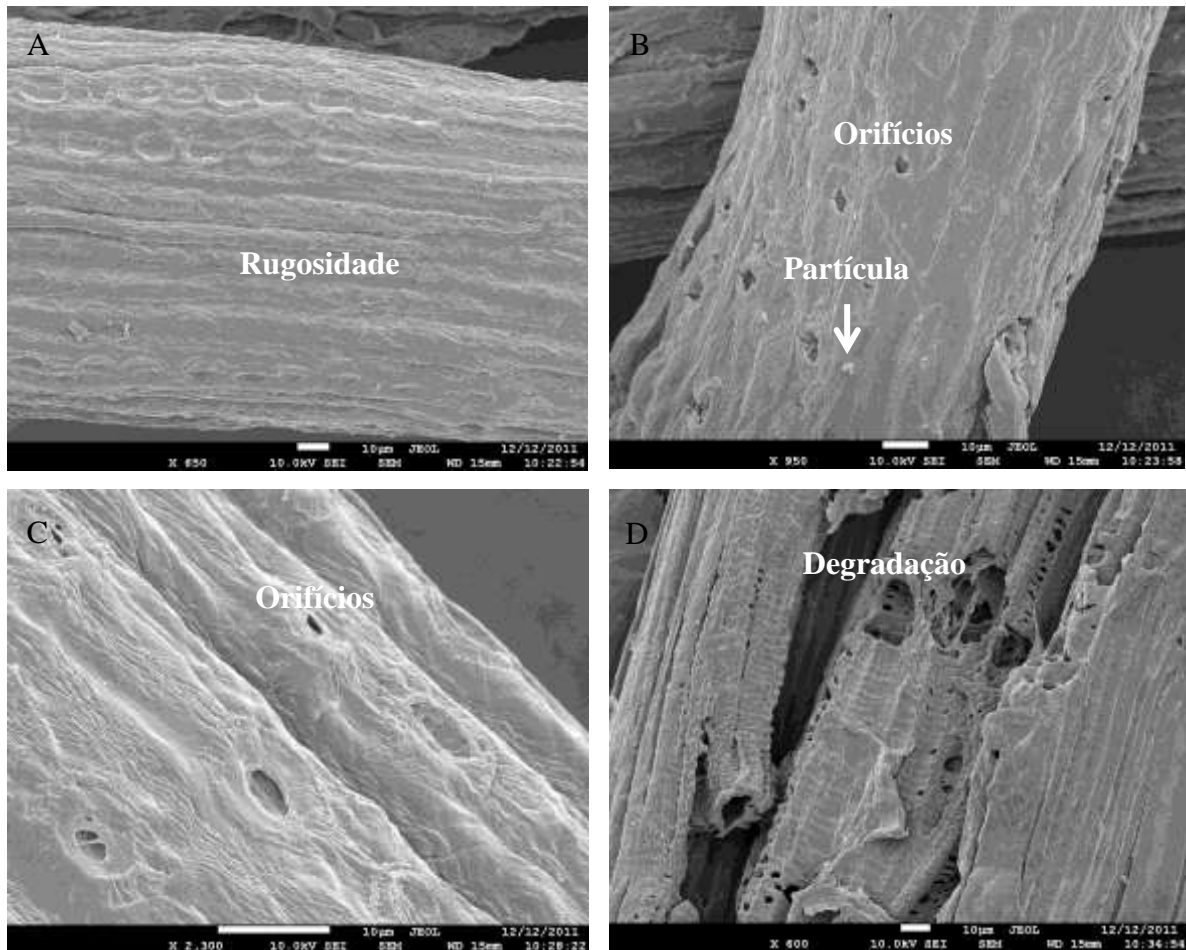


Figura 4.7: Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco tratadas com sequênci.

4.5 – OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.5.1 – Processamento em misturador termocinético

Depois de tratadas, as fibras foram colocadas na estufa por 3 horas a uma temperatura de 80°C. Segundo Bledski e Gassan (1999), a secagem das fibras deve ser feita antes do processamento. Esta etapa é muito importante, porque a água na superfície das fibras pode agir como agente de separação na interface entre a fibra e a matriz.

Logo depois da secagem, ocorreu a mistura entre as fibras de coco *in natura* ou modificadas e a matriz de polipropileno, ou seja, a obtenção dos compósitos. A Figura 4.8 mostra uma sequência ilustrativa da preparação do compósito de fibra de coco + PP dentro da cápsula bipartida do misturador.



Figura 4.8. A) Fibra de coco e o polipropileno antes da mistura; B) compósito (fibra de coco + PP) no misturador termocinético.

Após o processamento, os compósitos apresentaram cores diferentes para cada tipo de tratamento. Os compósitos reforçados com fibras tratadas com água quente a 80°C, solução de NaOH 2% (m/v) e sequência de água quente a 80°C, solução de extrato 20% (v/v), solução de acetona/água (1/1,v/v) e solução de NaOH 10% (m/v) podem ser observados na Figura 4.9.



Figura 4.9. Compósitos de fibra de coco 10% (m/m)/ PP antes da moagem: fibras *in natura* (A), fibra tratada com água quente a 80°C (B), fibra tratada com solução de NaOH 2% (m/v) (C) e fibra tratada com sequência (D).

Como pode ser observado na Figura 4.9, os compósitos apresentam desde marrom esverdeado escuro (Figuras 4.9 A), marrom esverdeado claro (Figuras 4 B), marrom escuro (Figura 4.9 C) e coloração marrom clara (Figura 4.9 D). A coloração final do compósito variou conforme a coloração inicial da fibra e tempo de mistura.

Segundo Tio (2007), o misturador termocinético funciona por meio de um sistema de palheta que gira em alta velocidade, promovendo a mistura do polímero e das fibras associado à fusão devido ao aquecimento do sistema. Segundo Benini (2011), o próprio equipamento determina o tempo de processamento, ao atingir a rotação máxima. Assim que o polímero fundiu, o valor numérico da amperagem aumenta por que as paletas ficam “presas” ao polímero fundido. Neste exato momento o material já está fundido. O tempo de mistura dos compósitos (fibra e matriz) foi cronometrado e variou de acordo com a composição e/ou tipo de fibra. A Tabela 4.4 mostra o tempo de preparação dos compósitos (em segundos) em relação à composição de fibras em % (m/m).

Tabela 4.4. Tempo de mistura para a obtenção dos compósitos de fibra de coco/ PP.

Compósitos	Tempo de Mistura (s)	
	10% (m/m de fibras)	20% (m/m de fibras)
Compósito de fibra de coco <i>in natura</i>	170,75 ± 35,23	547,87 ± 249,15
Compósito de fibra de coco tratado com água	93,54 ± 7,72	421,70 ± 89,17
Compósito de fibra de coco tratado com NaOH	100,77 ± 10,21	1064,00 ± 253,86
Compósito de fibra de coco tratado com sequência*	82,60 ± 10,60	922,00 ± 208,00

*Água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/ solução de acetona/água (1/1, v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v).

Em geral, para os compósitos com 10% (m/m) de fibras, o tempo de mistura não ultrapassou 171 s e para os compósitos com 20% (m/m) de fibras, o tempo de mistura não ultrapassou 1065 s.

Existem fatores que podem interferir no processamento de mistura, como a umidade (fibra/matriz) e o comprimento das fibras. Foi observado que quanto menor o comprimento das fibras, mais rápido foi o processamento, devido a maior superfície de contato entre fibra/matriz. Portanto, o tempo de mistura está diretamente relacionado com o comprimento das fibras. Segundo Luz (2008), o aumento do tempo de mistura para os compósitos com 20% (m/m) de fibras/PP se deve ao maior contato entre fibra/fibra, fazendo com que a matriz não entrasse facilmente em contato com as palhetas da cápsula bipartida, propiciando assim a fusão da matriz e conseqüente incorporação da fibra. Desta forma, o tempo de mistura elevado pode causar quebra excessiva e degradação térmica das fibras, afetando negativamente as propriedades dos compósitos.

A temperatura de processamento é uma etapa muito importante. Se a temperatura ultrapassar a 160°C na presença de oxigênio, as fibras podem sofrer termo oxidação levando ao escurecimento e se a temperatura ultrapassar 230°C pode promover a decomposição do material (IANNACE; ALI; NICOLAIS, 2001).

Após a mistura, o material fundido foi resfriado até temperatura ambiente. Depois de secos, os materiais foram triturados em um moinho granulador munido com facas rotativas, conforme mostrado na Figura 4.10.

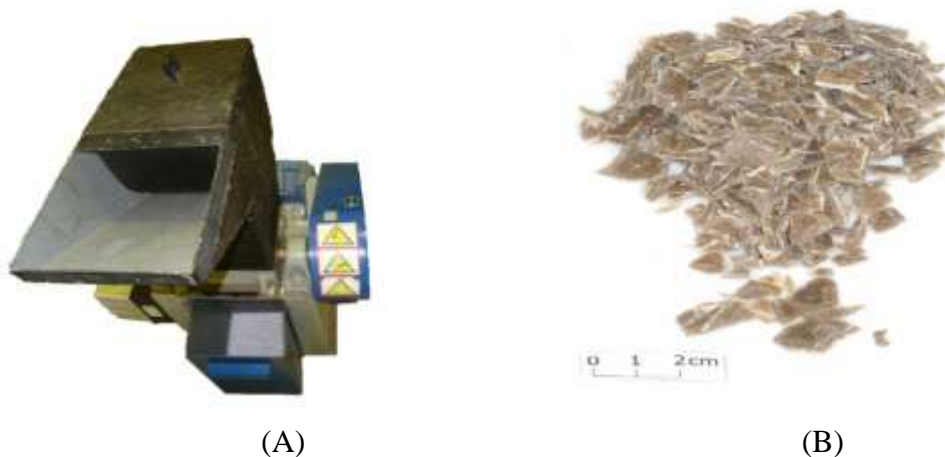


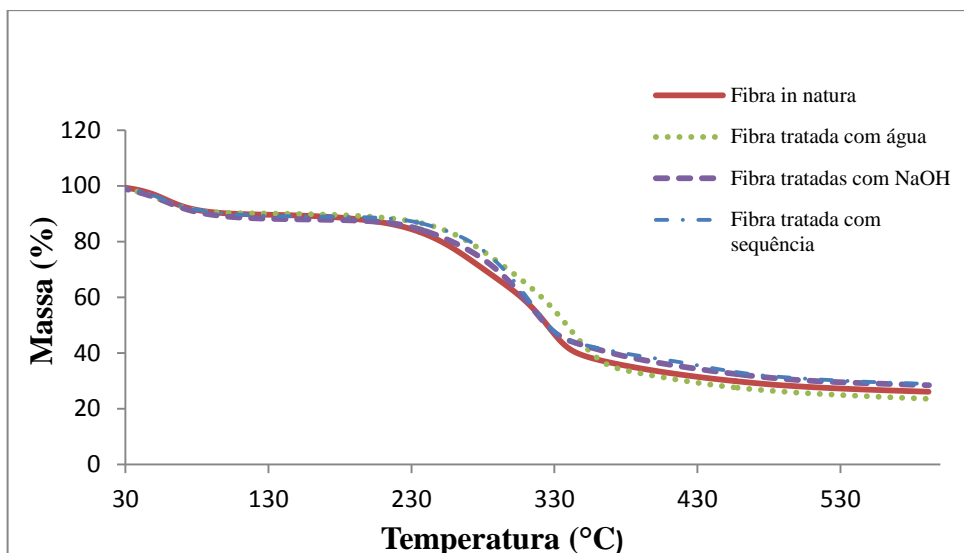
Figura 4.10. A) Moinho granulador marca RONE; B) Compósito fibra de coco/ PP moído.

4.6 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

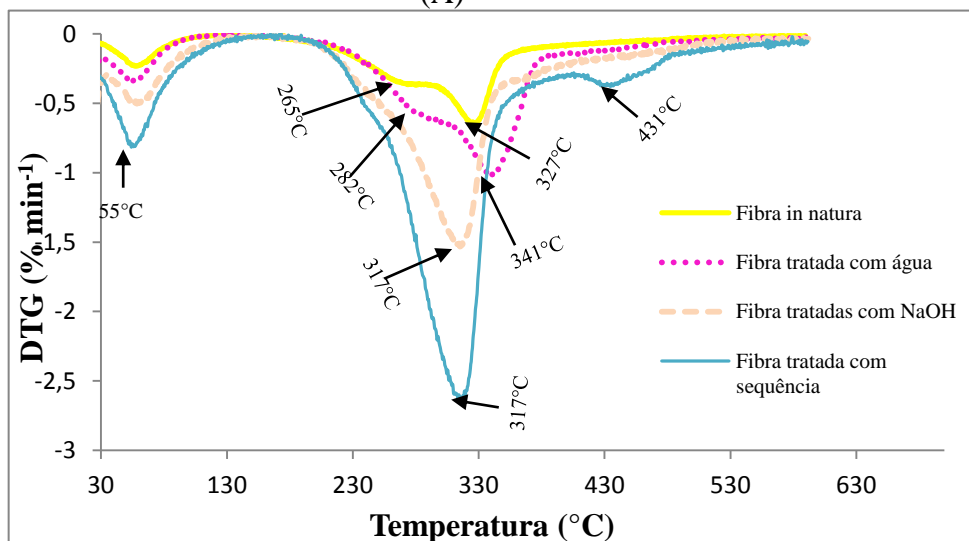
4.6.1- Análises termogravimétrica (TGA)

Os materiais lignocelulósicos *in natura* e provenientes das modificações químicas com água quente, hidróxido de sódio e a sequência de tratamentos foram analisados por análise termogravimétrica. Esta análise é utilizada para avaliar o nível de estabilidade térmica da amostra. A Figura 4.11 mostra o comportamento típico da curva TGA de degradação térmica das fibras modificadas em relação às fibras *in natura* e a Figura 4.11 B mostra o comportamento típico da curva DTG das fibras modificadas em relação às fibras *in natura*.

A partir das curvas TGA pode-se verificar que entre 100 e 200°C as fibras modificadas quimicamente apresentam perda de massa semelhante às fibras *in natura* conforme a Figura 4.11 A. Esta perda de massa em torno de 200°C pode ser devida a perda de água absorvida ou o início da degradação da lignina (LUZ, 2004).



(A)



(B)

Figura 4.11. Comportamento das curvas de degradação térmica das fibras não tratadas e tratadas (A) TGA e (B) DTG.

As diferenças de comportamento térmicas entre as fibras tratadas e não tratadas podem ser mais facilmente visualizadas a partir das curvas DTG. A decomposição das fibras de coco foi caracterizada por três picos distintos, que podem ser observados nas curvas DTG da Figura 4.11 B. O primeiro pico é referente à perda de umidade que ocorreu abaixo de 100°C, ou seja, perda de água absorvida. A água existente nas fibras é liberada quando os compósitos fibras/PP são produzidos, confirmando a necessidade da pré-secagem das fibras.

O segundo pico representa a degradação dos componentes de polissacarídeos, na faixa entre 200°C e 300°C, apresentando picos em 265 e 282°C. Este pico é mais evidente para as fibras *in natura* e tornando-se menos intenso nas fibras tratadas com água como

pode ser observado na Figura 4.11 B (BENINI, 2011; SANTOS, 2007; LUZ, 2008; MOTHE; AZEVEDO, 2009). Segundo Luz (2008), esta perda é atribuída à degradação da lignina, que está relacionada com a quebra das ligações éter e carbono-carbono. Deste modo, o desaparecimento deste pico com os tratamentos das fibras indicou que grande parte dos constituintes amorfos foi removida pelos tratamentos de mercerização e pela sequência de tratamentos, como já constatado nas análises de FTIR e MEV (BENINI, 2011).

O terceiro pico na faixa de 300 a 400°C, onde atinge a velocidade de decomposição máxima, é atribuído à despolimerização da hemicelulose e a clivagem das ligações glicosídicas da celulose, apresentando pico em 327°C, com T_{onset} de 298°C para as fibras *in natura*; fibras tratadas com água apresentando pico em 341°C, com T_{onset} de 310°C, e para as fibras mercerizadas e sequências apresentando picos em 317°C com T_{onset} em 431 e 251°C, respectivamente. Os resíduos resultantes após as análises das fibras de coco *in natura* e provenientes da modificação química a 600°C ficaram em torno de 27% e a estabilidade térmica ficou na faixa de temperatura entre 142 e 199°C (BENINI, 2011; SANTOS, 2007; MOTHE; AZEVEDO, 2009). A Tabela 4.5 mostra as porcentagens de perda em massa nas temperaturas de 100 a 500°C para as fibras *in natura* e modificadas.

Tabela 4.5. Perda de massa a diferentes temperaturas e picos de temperatura de degradação das fibras *in natura* e das fibras modificadas.

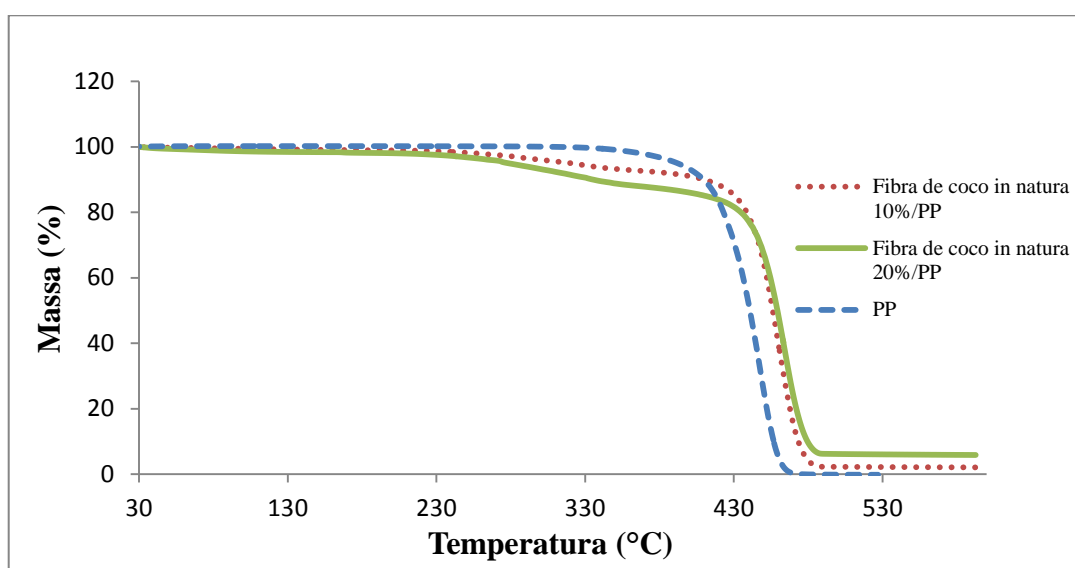
Amostra	Perda de Massa (%)				
	Temperaturas				
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Fibra de coco <i>in natura</i>	9,8	12,5	37,1	66,3	71,9
Fibra de coco tratada com água	9,6	11,0	31,1	68,2	74,2
Fibra de coco tratada com NaOH	10,9	12,5	35,2	63,2	69,6
Fibra de coco tratada com sequência*	9,9	11,3	33,1	61,9	69,0

*Água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/ solução de acetona/água (1/1, v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v).

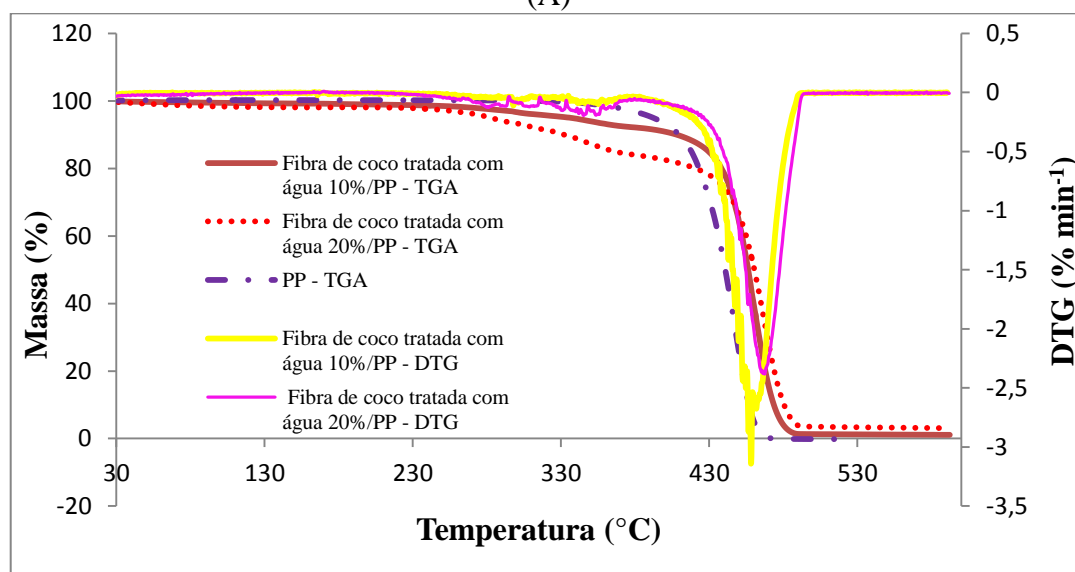
A perda de massa das fibras tratadas com água após 400°C é mais elevada do que os outros materiais analisados. Podendo concluir, que a modificação química contribui para a formação de uma estrutura mais facilmente degradada a altas temperaturas. Sendo assim, a partir de 300°C os materiais lignocelulósicos analisados começam a degradação das estruturas químicas dos componentes das fibras seguidas da carbonização (LUZ,

2008). Observa-se ainda que nas temperaturas de 400 e 500°C a perda de massa para as fibras *in natura* chegam a 71,9%. No entanto, as fibras tratadas com água apresentam uma temperatura de degradação mais elevada do que os outros materiais analisados chegando a 341°C, como pode ser observado na Figura 4.11 B.

Os compósitos obtidos logo após a mistura em “Dryser” foram moídos e uma parcela foi destinada às análises térmicas. A Figura 4.12 A mostra as curvas TGA para os compósitos de reforçados com 10 e 20% (m/m) de fibra de coco *in natura* em relação ao PP puro. Já a Figura 4.12 B mostra simultaneamente as curvas TGA e DTG dos compósitos de fibra de coco tratada com água quente 10 e 20% (m/m)/PP.



(A)



(B)

Figura 4.12. Comportamento das curvas de degradação térmica dos materiais compósitos reforçados com (A) fibra *in natura* e (B) fibra tratada com água.

As curvas DTG dos compósitos apresentaram dois picos distintos, que podem ser observados na Figura 4.12 B. No primeiro pico a curva DTG não mostrou claramente a decomposição da lignina. O segundo pico, na faixa entre 400 e 500°C mostra a velocidade de decomposição máxima, apresentando pico em 455°C com T_{onset} em 433°C.

Para o PP puro a faixa de decomposição ocorreu em uma única etapa, apresentando maior estabilidade térmica que os compósitos. A estabilidade térmica do PP puro foi de 337°C. Para os compósitos de PP com 10% de fibra de coco, a estabilidade térmica foi em média de 263°C e para os compósitos de PP com 20% de fibra de coco foi de 239°C. Os resíduos para os compósitos a 600°C ficaram em torno de 4,6%. As fibras de coco apresentam um nível de resíduo maior no final da análise do que os compósitos. Isto é devido ao fato destas fibras possuírem constituintes que não sofrem decomposição térmica até a temperatura de 600°C, atribuído à presença de componentes inorgânicos na fibra de coco (BENINI, 2011; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A Figura 4.13 mostra que o compósito de fibra de coco tratada com água quente (20% m/m)/PP é menos estáveis do que o PP puro. Embora a estabilidade térmica dos compósitos seja maior que a fibra, decompõe-se mais facilmente que o PP puro. O compósito une as características térmicas tanto do material de reforço quanto da matriz.

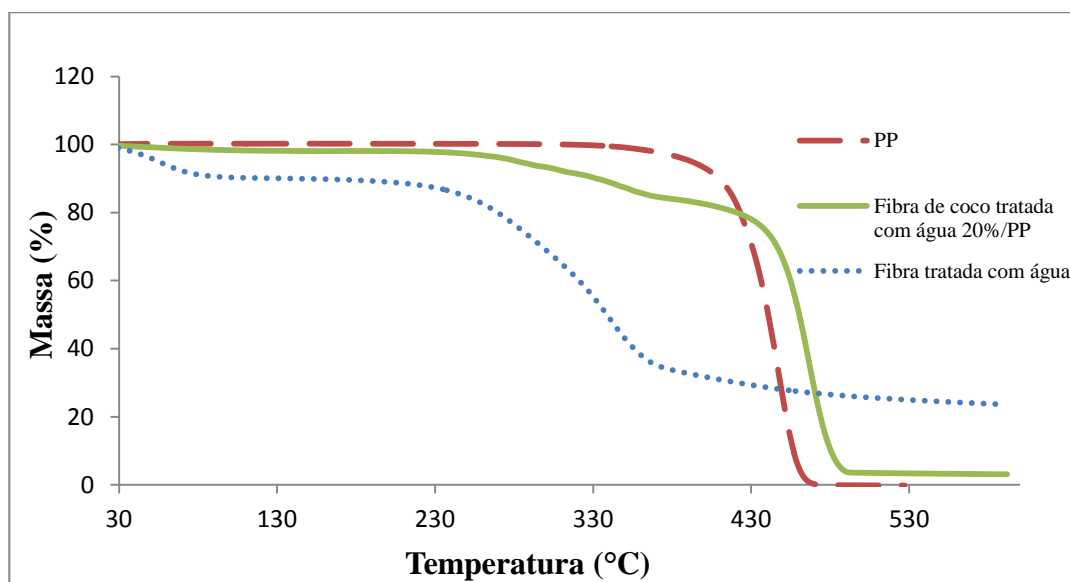


Figura 4.13. Comportamento das curvas de degradação térmica das fibras, do compósito e do polipropileno puro.

A partir das curvas de TGA e das derivadas dos dados digitais (DTG), pôde-se relacionar os resultados de perda de massa entre 100 e 500°C, como também os picos de temperatura de degradação térmica dos compósitos e do PP, conforme a Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Perda de massa das fibras, compósitos de fibras/PP e PP puro em atmosfera de N₂.

Amostra	Perda de Massa (%)					Picos de Degradação Térmica (°C)
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	
Polipropileno	0,0	0,0	0,4	6,5	99,7	450,5
Fibra de coco <i>in natura</i> 10%/PP	0,5	1,0	3,9	8,9	97,7	459,4
Fibra de coco <i>in natura</i> 20%/PP	1,3	1,9	6,7	6,7	93,8	463,1
Fibra de coco tratada com água 10%/PP	0,5	1,0	3,3	9,1	98,6	459,3
Fibra de coco tratada com água 20%/PP	1,6	1,9	6,6	17,4	96,4	466,8
Fibra de coco tratada com NaOH 10%/PP	0,6	0,7	3,2	7,6	95,8	458,2
Fibra de coco tratada com NaOH 20%/PP	1,3	2,0	6,3	12,8	95,0	460,6
Fibra de coco tratada com sequência* 10%/PP	0,8	1,0	3,6	7,8	96,4	459,3
Fibra de coco tratada com sequência* 20%/PP	2,2	2,4	8,9	17,4	91,9	461,7

*Água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/ solução de acetona/água (1/1, v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v).

A partir de 100°C já se observa a perda de massa para os materiais compósitos e somente a partir de 300°C, a perda de massa do polipropileno é observada. A perda de massa após 400°C diminui com o aumento do teor de fibras adicionadas à matriz.

Os picos de temperatura de degradação térmica dos compósitos surgem em cerca de 458°C. Na temperatura de 450°C a degradação térmica da matriz (PP). Na Tabela 4.6 verifica-se que a adição das fibras permite um sensível aumento no pico de temperatura de degradação dos compósitos, atingindo 466°C para o compósito reforçado com 20% em massa de fibras tratadas com água quente.

4.6.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os materiais lignocelulósicos *in natura* e provenientes das modificações químicas com água quente, hidróxido de sódio e a sequência de tratamentos foram analisados por calorimetria exploratória diferencial. A Figura 4.14 mostra o comportamento das curvas do fluxo de calor em relação a temperatura. Essas curvas em geral apresentam comportamento que podem estar relacionados com a evaporação de água absorvida pelas amostras

analisadas, como também outros processos de transformações físico-químicas (FENGEL; WEGENER, 2003).

Segundo Fengel; Wegener (2003), o pico endotérmico que é atribuído à evaporação da água ocorre entre 120 a 150°C e para lignina e celulose (proveniente da madeira) indicam picos endotérmicos entre 126 a 325°C. Nesta temperatura pode estar ocorrendo a fusão da lignina, que por ser amorfa pode sofrer esse tipo de transformação física.

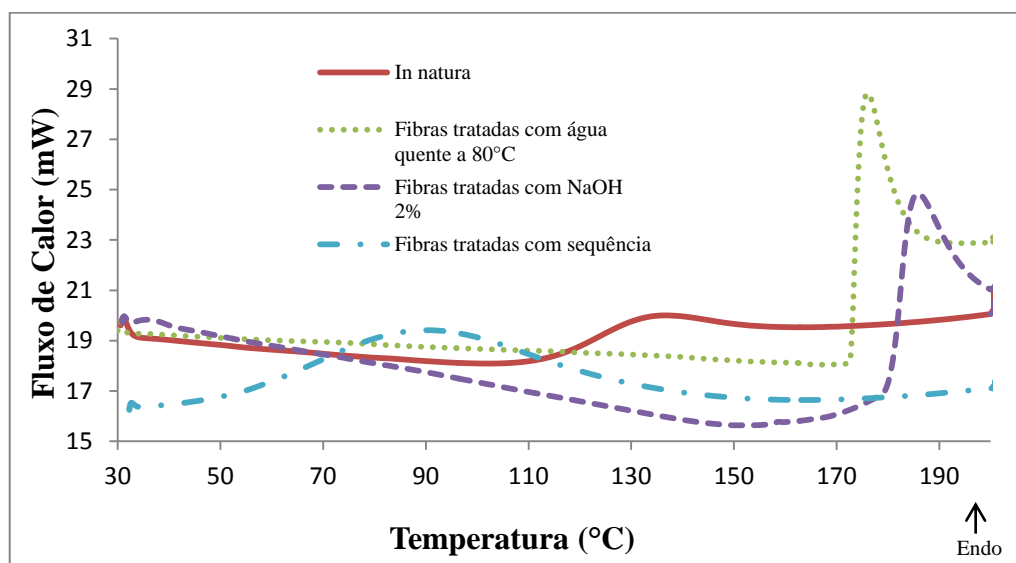


Figura 4.14: Comportamento típico da curva de fluxo de calor versus temperatura das fibras não tratadas e tratadas.

Comparando as curvas DSC das fibras *in natura* e as modificadas, as fibras tratadas com água e com hidróxido de sódio mostram picos endotérmicos entre 175 e 185°C evidenciando a presença da lignina e celulose. O comportamento térmico é diferente das fibras *in natura* que mostram um pico de evaporação em 134°C com entalpia (ΔH_{evap}) 67 J.g⁻¹. O tratamento das fibras neste caso pode ter contribuído para uma menor absorção de água e mudanças no perfil do fluxo de calor em função da temperatura, como pode ser observado na Tabela 4.7 (LUZ, 2008).

Tabela 4.7. Dados das curvas DSC das fibras não tratadas e tratadas.

Amostras	Pico de Temperatura (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
Fibra <i>in natura</i>	134,5	67,4
Fibra tratada com água	175,8	118,4
Fibra tratada com NaOH	185,5	87,1
Fibra tratada com sequência*	89,5	116,8

*Água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/ solução de acetona/água (1/1, v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v).

As fibras tratadas com a sequência de tratamento conforme a Figura 4.14 apresentou pico endotérmico em 89°C com ΔH_{evap} 116 J.g⁻¹. Deste modo, a modificação química não mudou totalmente o perfil da curva, no entanto, contribuiu para a diminuição da temperatura de evaporação. Essa análise pode ser um dado a mais para se confirmar que houve realmente a modificação química da fibra de coco, como já constatado nas análises de FTIR e MEV.

Foi estudado o comportamento térmico do polipropileno puro como também dos compósitos de fibra de coco (10 e 20% m/m)/PP, como pode ser observado nas Figuras 4.15 e 4.16. A técnica de DSC foi observada em um aparelho simultâneo da Perkin Elmer, modelo Pyris 1, em atmosfera de N₂ a uma razão de aquecimento de 10°C/min, na temperatura de 30 a 200°C. O programa térmico foi realizado de acordo com a Figura 3.2. As curvas de fluxo de calor versus a temperatura foram obtidas para todos os compósitos, obtendo-se curvas DSC de fusão e cristalização desses materiais. O comportamento da curva de fusão (aquecimento de 30 a 200°C) apresenta pico de fusão em torno de 168°C e durante o resfriamento (200 a 30°C) há o surgimento de um pico de cristalização em 118°C.

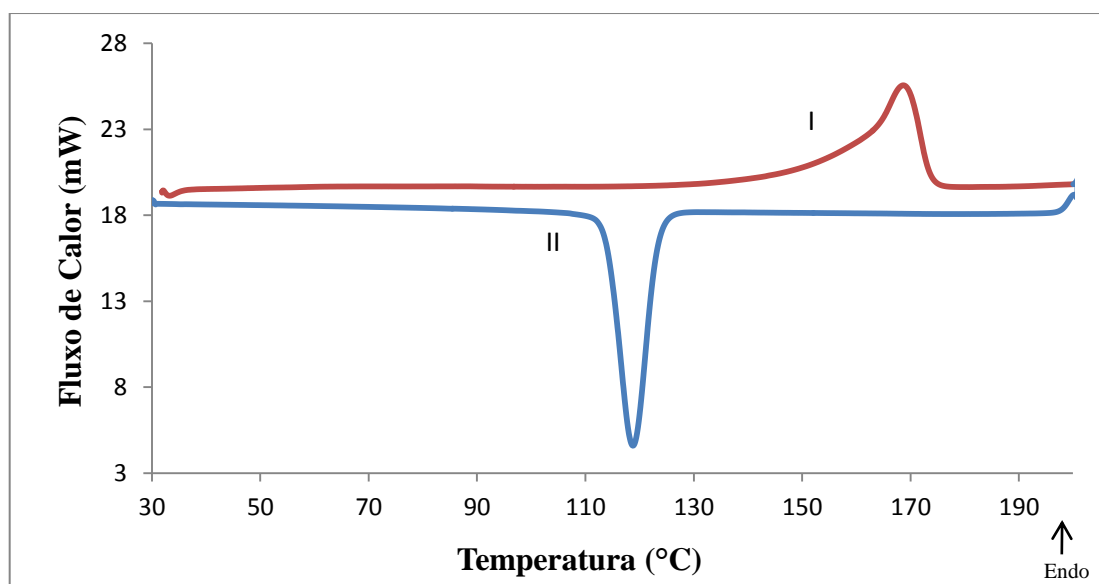


Figura 4.15: Curva DSC para (I) fusão e (II) cristalização do PP puro.

Segundo Canevarolo Jr. (2006), os polímeros podem apresentar três temperaturas de transição: transição vítrea, fusão cristalina e cristalização. Neste estudo, foram determinados os pontos de fusão (T_f) e cristalização (T_c). A temperatura de fusão é o valor

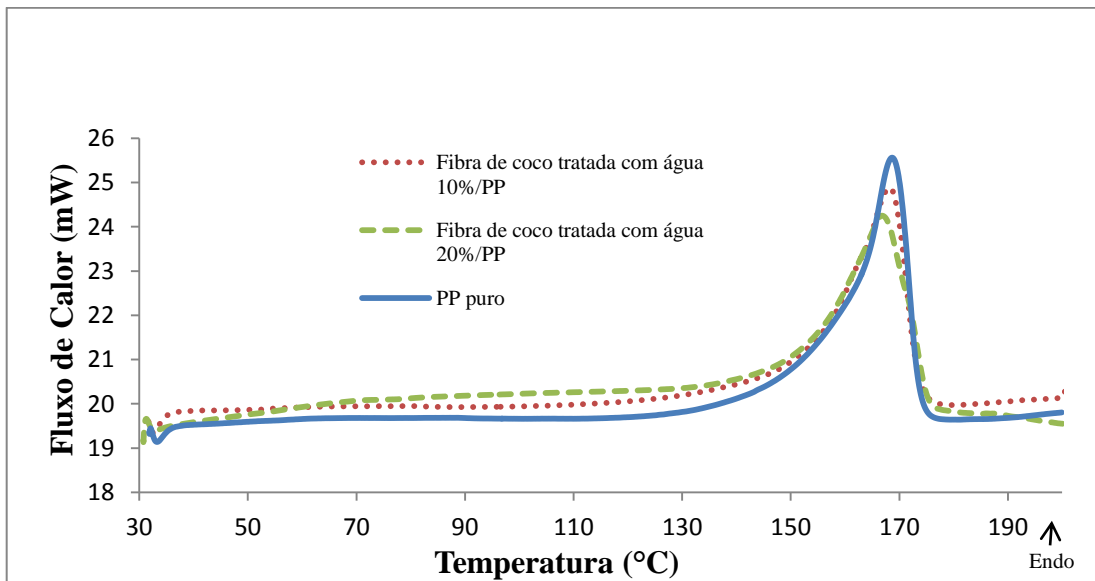
médio da faixa em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. É neste ponto que a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, alterando o estado borrachoso para o estado viscoso (fundido).

De acordo com Canevarolo Jr. (2006), durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir do seu estado fundido, ou seja, uma temperatura acima de T_f , ele atingirá uma temperatura mais baixa, o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, as cadeias poliméricas se organizem espacialmente de forma regular. Assim, a cristalização isotérmica, ocorre quando a temperatura é rapidamente abaixada até o valor da T_c , estabilizada e mantida constante até que toda cristalização ocorra.

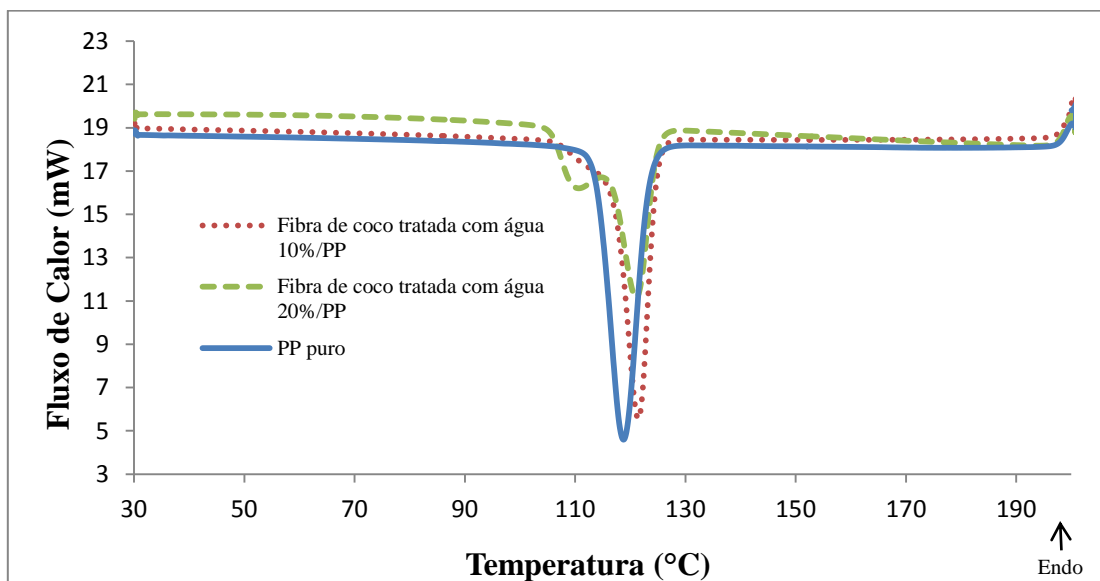
O comportamento das curvas dos compósitos apresenta perfil e picos de temperatura e entalpias de fusão e cristalização diferentes do PP puro. As Figuras 4.16 A e B mostram as curvas de fusão e cristalização do compósito de PP reforçados com 20% m/m de fibras tratadas com água quente a 80°C. Não há mudanças significativas na temperatura de fusão do PP após a adição das fibras, conforme a Figura 4.16 (A), para todos os compósitos analisados. No entanto, com a adição de 20% m/m de fibras tratadas com água quente a 80°C, há uma modificação significativa no perfil da temperatura de cristalização, como pode ser observado na Figura 4.16 B. Neste novo perfil de curva há o surgimento de dois picos de cristalização acoplados, primeiro pico de cristalização, em torno de 109°C e o segundo em torno de 124°C. Na Figura 4.16 B, observa-se que os picos de temperatura de cristalização são deslocados a temperaturas mais elevadas do que o polipropileno puro. Ou seja, a presença das fibras de coco deslocou as temperaturas de cristalização para valores um pouco superiores e mostrou um aumento no grau de cristalinidade do PP. Esses resultados sugerem um efeito nucleador das fibras sobre a matriz polimérica (SANTOS, 2007).

Segundo Luz (2008), uma explicação para o ocorrido, é que na interface entre fibra e matriz pode ter sido formada uma camada com cristalinidade diferente, que é conhecida como camada transcristalina, e ocorre ao longo da fibra que está em contato com a matriz. Assim, a diferente camada transcristalina formada, proporcionou diferentes pontos de cristalização, o que foi favorecido pela adição de fibras. Outra explicação para o ocorrido, é que a modificação química dos materiais lignocelulósicos *in natura* e a interferência da

lignina e da hemicelulose ainda presentes nessas fibras pode ter contribuído para a formação da camada transcristalina diferenciada do restante do material (LUZ, 2004).



(A)



(B)

Figura 4.16: Curva DSC para (A) fusão dos compósitos de polipropileno com fibra tratada com água quente e (B) cristalização dos compósitos com fibra tratada com água quente.

As propriedades térmicas como temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_f), calor de cristalização (ΔH_c), calor de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (X_c) podem ser obtidas através da análise por DSC e os resultados estão descritos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Propriedades térmicas do PP e dos compósitos de polipropileno reforçados com proporções variáveis (% m/m) de fibras de coco.

Amostra	T _c (°C)	ΔH _c (J/g ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	X _c (%)
Polipropileno	110,5	- 98,3	168,6	89,9	65,1
Fibra de coco <i>in natura</i> 10%/PP	120,8	- 86,4	166,6	68,9	55,4
Fibra de coco <i>in natura</i> 20%/PP	123,14	- 73,6	166,5	60,4	54,7
Fibra de coco tratada com água 10%/PP	121,4	- 87,0	168,1	77,7	62,5
Fibra de coco tratada com água 20%/PP	124,8/109,2	- 76,7/-10,5	166,8	78,1	70,7
Fibra de coco tratada com NaOH 10%/PP	121,7	- 94,5	166,4	77,9	62,7
Fibra de coco tratada com NaOH 10%/PP	122,6	- 81,2	166,8	74,3	67,3
Fibra de coco tratada com sequência* 10%/PP	121,4	- 83,5	166,3	70,7	56,9
Fibra de coco tratada com sequência* 20%/PP	125,1	- 82,5	167,2	74,1	67,1

*Água quente a 80°C/solução de extran 20% (v/v)/ solução de acetona/água (1/1, v/v)/ solução de NaOH 10% (m/v).

A Tabela 4.8 mostra que os compósitos reforçados com fibras apresentaram maiores temperatura de cristalização (T_c) do que o PP puro e a entalpia de cristalização (ΔH_c) aumenta com a adição de fibras, como pode ser observado para todos os compósitos analisados, indicando que a adição de fibra acelera o processo de cristalização (JOSEPH, 2003). Este resultado pode ser explicado, considerando a habilidade de nucleação das fibras para a cristalização do polipropileno. Dentre os compósitos reforçados com 10% (m/m) de fibras, os que apresentaram maior ΔH_c foram os compósitos reforçados com fibras tratadas com sequência e fibras *in natura*, seguidos dos compósitos reforçados com fibras tratadas com água e fibras tratadas com solução de NaOH 2% (m/v). Para os compósitos reforçados com 20% (m/m) de fibras, os que apresentaram maior ΔH_c foram os compósitos reforçados com as fibras *in natura* e fibras tratadas com água seguidos dos compósitos reforçados com fibras tratadas com solução de NaOH 2% (m/v) e fibras tratadas com sequência (LUZ, 2008).

O grau de cristalinidade está diretamente relacionado com a cristalinidade do compósito. Segundo Callister (2002), o grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação, como também da configuração da cadeia macromolecular. Durante a cristalização no resfriamento, o material fundido passa de uma condição, onde as cadeias macromoleculares são altamente randômicas e emaranhadas no líquido viscoso, para uma configuração altamente ordenada.

Uma comparação entre os compósitos reforçados com 10 e 20% em massa das diferentes fibras permite avaliar que em geral X_c aumenta com o aumento do teor de fibras, como pode ser observado para todos os compósitos analisados, exceto para as fibras *in natura*. Pode-se observar uma menor temperatura de fusão (T_f) em geral para os materiais compósitos, ou seja, diminui com o aumento do teor de fibras. Observa-se ainda uma diminuição nas entalpias de fusão (ΔH_f) para os compósitos, em relação ao PP puro.

5 - CONCLUSÕES

Dentro dos aspectos relacionados às fibras, pode-se concluir que a extração com etanol mostrou que as fibras de coco possuem uma pequena porcentagem de moléculas de baixa massa molar polares. Já os tratamentos químicos provocaram alteração na coloração das fibras, removendo impurezas e constituintes geralmente presentes nas fibras como lignina, hemicelulose e extrativos. A modificação química foi necessária para diminuir o caráter hidrofílico das fibras naturais e aumentar a adesão interfacial destas com a matriz apolar. Pode-se afirmar que por meio dos espectros de FTIR, a modificação química da fibra de coco foi realizada com sucesso, promovendo a redução da intensidade das bandas típicas de lignina e hemicelulose.

Adicionalmente, as técnicas microscópicas empregadas permitiram avaliar a morfologia e dimensões das fibras *in natura* e modificadas, mostrando que houve considerável mudança da morfologia com os tratamentos. Dentre as observações, pode-se destacar a presença de resíduos sobre as fibras e alterações nas células das paredes celulares, como por exemplo, o aparecimento de orifícios.

As análises termogravimétricas mostraram que os compósitos iniciam sua degradação em temperaturas maiores que as fibras, isto é, degradação térmica intermediária entre fibra e matriz puras. A técnica de DSC mostrou que a incorporação de 20% em massa de fibras de coco tratadas à matriz PP levaram a um aumento da T_c , ΔH_c e X_c , evidenciando a interação entre fibra e matriz. Portanto, diante dos resultados apresentados, o X_c dos compósitos reforçados com as fibras modificadas se manteve independente do tipo de tratamento. Portanto os compósitos reforçados com fibras de coco tratadas com água quente 20%/PP apresentaram melhores resultados, este tratamento foi o mais rápido, simples e de menor custo em relação aos outros tratamentos.

Pode-se concluir que a mudança sensível na superfície da fibra proporcionada pelos tratamentos ocasionou uma maior interação entre fibra e matriz, confirmado pelo aumento de cristalinidade dos compósitos. E assim, podendo ser eficazes para aplicações em compósitos de engenharia.

6 - PERSPECTIVAS FUTURAS E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho gerou uma grande quantidade de dados que podem ser utilizados para correlacionar estudos econômicos e aspectos técnicos que envolvam a produção de componentes baseados em compósitos reforçados com fibras de coco.

Recomenda-se para trabalhos futuros, o estudo da hidrólise ácida das fibras modificadas; modificação química das fibras com diferentes concentrações; branqueamento das fibras de coco; análises de FTIR e MEV dos corpos de prova fraturados pelos ensaios mecânicos; estudo das propriedades mecânicas (tração e flexão): resistência à tração, módulo de elasticidade e alongação até máxima tensão, resistência à flexão e módulo de flexão.

Com isso acredita-se que com todos esses estudos adicionais somando-se ao que foi estudado neste trabalho, os materiais compósitos de fibra de coco reforçando o polipropileno podem ser amplamente aplicados na Engenharia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; SITI ALWANI, M.; MOHD OMAR, A. K. 2006. Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers. **BioResources**, v.1, n.2, p.220-232.
- ADEL, et al. 2010. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology** v.101 p.4446–4455.
- AGOPYAN, V. A.; SAVASTANO, H. JR. B.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. 2005. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p.527-536.
- ALFARO, E.F.; SILVA, L. G. A. 2010. Caracterização do compósito de polipropileno com cinza de casca de arroz. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.
- ALPIRE-CHAVEZ, M.; SANTOS, Z. I. G.; SANTOS, F. G. 2010. Bucha de sisal em compósitos de polipropileno. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.
- ALVAREZ, A. S.; SILVA, R. J. F.; POTIGUARA, R. C. V. 2009. Método de análise quantitativa em microscopia eletrônica de varredura (MEV). **Revista Hispeci & Lema** – ISSN nº 1980-2536.
- ANTONINO, N. A. 2007. Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões coriundos da indústria pesqueira paraibana. 89 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Química Inorgânica) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba.
- ARAUJO, A. A. S. 2006. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Revista**

Brasileira de Ciências Farmacêuticas. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 42, n. 2.

ARAÚJO, A. A. S. et al. 2006. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Química Nova**, v.42 n°2.

ARAÚJO, C. R.; MOTHÉ, C. G. 2003. Uso de programa computacional aliado às técnicas de análise térmica para determinação de parâmetros cinéticos de compósitos de pu/fibra de curauá. **Revista Analytica** n° 04.

ARAÚJO, J. R. 2009. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. 133 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Estadual de Campinas.

BATISTA, K. C.; SILVA, D. A. K.; PEZZIN, A. P. T. 2010. Biodegradação em solo de biocompósitos de phbv/resíduo de madeira. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.**

BENINI, K. C. C. C. 2011. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: hips/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 125 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

BERNABÉ, G. A. 2008. Extração e identificação de material lignocelulósico presente durante o processo de compostagem. 114 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista.

BEVITORI, A. B. I.; SILVA, L. A.; LOPES, F. P. D.; MONTEIRO, S. N. 2010. Comportamento mecânico em tração de compósitos de matriz poliéster reforçada com fibras de juta. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.**

- BLEDSKI, A. K.; GASSAN, J. 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymers Science Sci.** v.24 p.221–274.
- BOUZA, et al. 2007. Comportamiento de cristalización y fusión en compuestos de polipropileno y derivados de madera. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.8 p.19.
- BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. M. 2005. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p.563–569.
- BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. 2010. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v.79 p.832–838.
- CALADO, V; BARRETO, D. W; D'ALMEIDA J. R. M. 2000. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. **Journal of Materials Science Letters**, v.19, p.2151 – 2153.
- CALLISTER, Jr., 2002, **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, ed. 5, Rio de Janeiro, LTC.
- CANEVAROLO JUNIOR, S.V. 2006. **Ciência dos Polímeros: Um texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber, 183 p.
- CASTRO, D. O. 2010. Biocompósitos a partir de Biopolietileno de alta densidade reforçados por fibras de curauá. 108 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Físico Química) - Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo.
- CIULIK, C B. 2010. Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade. 69 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná.

- COELHO, T. C. 2007. Avaliação das condições de imobilização de células de *Candida guilliermondii* FTI 20037 em bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) visando à produção de xilitol. 90 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
- CORRADINI, E. 2009. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Rev. Bras. Frutic.** n. 3 v. 31 p. 837-846.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. 2007. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras – Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. 60 p. Porto Alegre: **ediPUCRS**.
- Disponível em: Braskem. **Folha de dados** - Polipropileno H 201. Revisado em julho de 2011, <http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/H%20201_por.pdf>. Acessado: 23 de setembro de 2011.
- DUARTE, L. C. et al. 2003. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências** n. 30 v.2 p. 3-15.
- FAGURY, R. V. G. 2005. Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açaí, coco e juta. 80 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. 2003. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Germany: Walter de Gruyter, 612 p.
- FERRAZ, J. M. 2011. Produção e propriedades de painéis de fibra de coco verde (*Cocos nucifera* L) em mistura com cimento Portland. 89 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade de Brasília. Brasília.
- FOELKEL, C. 2009. Individualização das fibras da madeira do eucalipto para a produção de celulose kraft. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 107 p.

FORREST, M. J. 2002. **Analysis of plastics**. v.13, n.5, 133p.

GELFUSO, M. V.; SILVA, P. V. G.; THOMAZINI, D. 2010. Properties of coconut fibers reinforced polypropylene matrix. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.

HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. 2000. **Handbook of thermal analysis**. 452 p.

HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. 2004. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. **Composites: Part A** - v.35 p.339–345.

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

HOLBERY, J.; HOUSTON D. 2006. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. **Low-Cost Composites in Vehicle Manufacture**, p. 80-86.

IANNACE, S.; ALI, R.; NICOLAIS, L. 2001. Effect of processing conditions on dimensions of sisal fibers in thermoplastic biodegradable composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.79, p. 1084-1091.

IOZZI, M. A. et al. 2010. Estudo da Influência de Tratamentos Químicos da Fibra de Sisal nas Propriedades de Compósitos com Borracha Nitrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, nº 1, p. 25-32.

JESUS, R. C. 2008. Processamento e caracterização de biocompósitos de PHB com fibras naturais de coco e sisal acetiladas e não acetiladas. 57 p. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

- JOLY, C.; GAUTHIER, R.; CHABERT, B. 1996. Physical chemistry of the interface in polypropylene/cellulosic – fibre composites. **Composites Science and Technology**, v.56 p.761-765.
- JONOOBI, M. et al. 2009. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached end unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v.4(2) p.26-639.
- JOSEPH K. et al. 1999. A review on sisal fiber reinforced polymer composites. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, n°3, p.379.
- JOSEPH, P.V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C.K.S.; PRASAD, V.S., GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.34, p. 253-266, 2003.
- KAMIYA, I. K.; FORNARI JUNIOR, C. C. M. 2010. Avaliação das propriedades mecânicas de materiais compósitos de resina poliéster e fibras de coco. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.
- KAPULSKIS, T. A.; JESUS, R. C.; MEI, L. H. I. 2005. Modificação química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**.
- KIM, S. J.; MOON, J. B.; KIM, G. H.; HA, C. S. 2008. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. **Polymer Testing**, v.27 p.801–806.
- KING, P. L. et al. 2002. Laboratory fourier transform infrared spectroscopy methods. **Department of Earth Sciences**.
- KLOCK, U. et al. 2005. Química da madeira. 86 f. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. **Setor de Ciências Agrárias**. Universidade Federal do Paraná.

- KUMAR, R.; OBRAI, S.; SHARMA, A. 2011. Chemical modifications of natural fiber for composite material. **Pelagia Research Library: Der Chemica Sinica**, v.2 n°4 p.219-228.
- LUZ, S. M. 2004. Celulose de bagaço e palha de cana – de – açúcar: modificação química e aplicação em compósitos como reforço do polipropileno. 91 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em biotecnologia industrial.), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
- LUZ, S. M. 2008. Estudo das propriedades mecânicas, interface morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana. 153 f. **Tese de Doutorado** (Doutorado em biotecnologia industrial.), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
- LUZ, S. M. et al. 2008. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites: Part A**, v.39 p.1362–1369.
- LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JUNIOR, A. P. 2006. Microstructure and mechanical properties of polypropylene composites reinforced with cellulose from sugarcane bagasse and straw. **Revista Matéria**, v.11, n°2, p. 101-110.
- LUZ, S. M.; OLIVEIRA, M. F.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES A. R. 2010. Biocompósitos de poliuretano reforçados com celulose e lignina de bagaço de cana. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.
- MADSEN, B. 2004. Properties of plant fiber yarn polymer composites: An experimental study. 151 p. **Technical University of Denmark**.
- MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em 14 janeiro 2011.

- MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D. 2008. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n° 2, p. 92-99.
- MATOS, J. R. et al. 2000. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria. **Química Nova**, v.23 n°1.
- MEGIATTO JUNIOR, J. D.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. 2010. Phenolic matrices and sisal fibers modified with hydroxy terminated polybutadiene rubber: Impact strength, water absorption, and morphological aspects of thermosets and composites. **Industrial Crops and Products**, v.31, p.178–184.
- MESKA, R. 2010. Determinação das propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Morus nigra* e potenciais aptidões de uso. Universidade Federal do Paraná.
- MILÉO, P. C. 2011. Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: Obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretano obtido a partir de óleo de mamona (*Ricinus Communis* L.). 114 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em biotecnologia industrial), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
- MOCHNACZ, S.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H.D.2002. Caracterização e modificação superficial de fibras de sisal para utilização em compósitos poliméricos. **Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul**.
- MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. 2007. Dynamic and steady state viscoelastic behavior and morphology of MAPP treated PP/sisal composites. **Materials Science & Engineering**, v.443, p.202-208.
- MONTE, J. R. 2009. Sacarificação da polpa celulósica do bagaço de cana-de-açúcar com celulasas e xilanases de *Thermoascus aurantiacus*. 138 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

- MONTEIRO, G. M. M. 2007. Análise de revestimentos orgânicos por espectroscopia de infravermelho. 85 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose** v.15, p.149–159.
- MORESCO, M. 2009. Efeito de agente de acoplamento em compósitos de polipropileno com cargas vegetais. 50 f. **Monografia** (Engenharia de Materiais). Universidade Federal Universidade Federal Rio Grande do Sul.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. 2009. Análise térmica de materiais. São Paulo: **ed. Artliber**. 324p.
- MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. 2009. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **J Therm Anal Calorim** v.97 p.661–665.
- MULLER, R. L. et al. 2006. Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo com fibras de cana-de-açúcar com e sem tratamento químico. **17º Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. 2006. Compósitos estruturais. São Paulo: **Edgard Blucher**, 311 p.
- OTA, W. N. 2004. Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional. 90 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná.
- PARK, K. J.; ANTONIO G. C. **Análises de materiais biológicos**. Disponível em <http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/analise_matbiologico.pdf>. Acesso em 13 janeiro 2011.

- PASSOS, P. R. A. 2005. Destinação sustentável de cascas de coco verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas. 186 f. **Tese de Doutorado** (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PICCOLI, R. et al. 2006. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.
- PIMENTA, et al. 2008. Soda-treated sisal/polypropylene composites. **J Polym Environ** v.16 p.35–39.
- POMPE, B.; MADER, E. 2000. Experimental detection of a transcrystalline interphase in glass fibre/polypropylene composites. **Composites Science and Technology** n.60 p.2159-2167.
- RAMIRES, E. C. 2010. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais. 64 f. **Tese de Doutorado** (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- REDDY, O. K. et al. 2010. Structural characterization of coconut tree leaf sheath fiber reinforcement. **Journal of Forestry Research**, v. 21, n.1, p.53-58.
- REZENDE, J. M.; OLIVEIRA, F. L.; MULINARI, D. R. 2011. Hybrid composites evaluation to be applied in Engineering. **Cadernos UniFOA**, n. 15.
- ROSA, M. F. 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, n.81 p.83–92.
- SALIM, V. A. 2005. Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO₂ em substrato sólido. 111 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Química Analítica.), Universidade Federal Fluminense.

- SANTIAGO, B. H.; SELVAM, P. V. P. 2007. Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos. **Revista Analytica** nº26.
- SANTOS, A. M. 2006. Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia. 76 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná.
- SANTOS, E. F. 2007. Efeitos de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco. 81 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Química), Universidade Federal Rio Grande do Sul.
- SANTOS, I. D. 2008. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. 57 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Ciências Florestais), Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília.
- SANTOS, L. P. 2011. Otimização da preparação de polipropileno maleatado via extrusão reativa para reforço mecânico em compósitos. 93 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná.
- SANTOS ^a, N. S. S. 2010. Análise experimental e teórica do comportamento mecânico sob carregamento quase-estático de compósitos reforçados com fibra vegetais. 107 f. **Tese de Doutorado** (Doutorado em Mecânica dos Sólidos e Projeto Mecânico), Universidade Estadual de Campinas.
- SANTOS ^b, V. T. O. 2010. Composição e digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido sulfúrico diluído em reator estático. 103 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em biotecnologia industrial.), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
- SEN, A. K. 2011. **Design and development of coir fiber based low cost air cooler.** Department of Chemical and Polymer Engineering, Birla Institute of Technology.

- SILVA, C. A. 2010. Sustainable Design of automotive components through jute fiber composites: an integrated approach. 226 f. **Dissertação de Doutorado** (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. 2007. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.43, n.3.
- SILVA, R. et al. 2009. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32, n°3, p.661-671.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. 2009. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. XY, n. 00.
- SILVEIRA, M. S. 2008. Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em salvador. 163 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia.
- SILVÉRIO, F. O. et al. 2006. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Sociedade de Investigações Florestais**, v.30, n.6, p.1009-1016.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. 2006. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 371 p.
- SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. 2010. Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX. **Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v.22 n°1.
- SOBRINHO, L. L. 2005. Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço. 137 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. 2009. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v.77 p.47–53.
- SUMMERSCALES, J. et al. 2010. A review of bast fibres and their composites. Part 1–Fibres as reinforcements. **Composites: Part A**, In Press.
- TIO, J. D. 2007. Celulose e celulignina de bagaço de cana: obtenção e estudo da biodegradabilidade de compósitos com polipropileno. 81 p. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em biotecnologia industrial.), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
- TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut Fibers. **Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing**, v.38, p.1710-1721.
- VIEIRA, C. A. B. 2008. Avaliação de métodos de fabricação de mantas híbridas de fibras curtas de vidro e sisal em compósitos poliméricos. 110 f. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de Caxias do Sul.
- WEI, WANG; GU, HUANG. 2009. Characterisation and utilization of natural coconut fibres composites. **Materials and Design**, v.30 p.2741–2744.
- ZENI, D. 2005. Determinação de propanol em medicamentos por espectroscopia no infravermelho com calibração multivariada (PLS). 54 P. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Maria.
- ZHANG, X. et al. 2006. Thermal and crystallization studies of nano-hydroxyapatite reinforced polyamide 66 biocomposites. **Polymer Degradation and Stability** n.91 p.1202-1207.

ZURAIDA, A. et al. 2011. Effect of fiber length variations on mechanical and physical properties of coir fiber reinforced cement-albumen composite (CFRCC). **Engineering Journal**, v.12 n.1.

0