

DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA

**Influência do tratamento físico da fibra de coco nas propriedades mecânicas do
biocompósito com matriz de poliéster insaturada**

Daniel Magalhães de Oliveira

**Influência do tratamento físico da fibra de coco nas propriedades mecânicas do
biocompósito com matriz de poliéster insaturada**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Coorientadora: Dr.^a Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini

Guaratinguetá - SP
2018

O48i

Oliveira, Daniel Magalhães de

Influência do tratamento físico da fibra de coco nas propriedades mecânicas do biocompósito com matriz de poliéster insaturada / Daniel Magalhães de Oliveira – Guaratinguetá, 2018.

103 f : il.

Bibliografia: f. 93-103

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Coorientadora: Dr.^a Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini

1. Jato de plasma 2. Poliésteres 3. Materiais Compostos I. Título.

CDU 533.9(043)

Ana Cristina F. Loureiro
Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB-8/7094

DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA

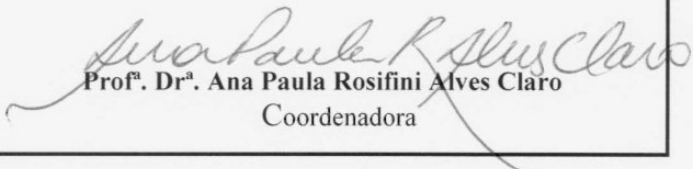
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO

DE

“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

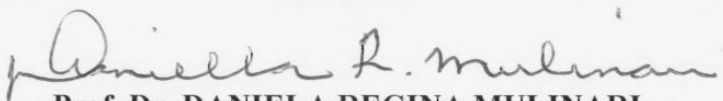
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr.ª Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. MARCOS YUTAKA SHIINO
UNESP/ICT


Prof. Dr. DANIELA REGINA MULINARI
FAT/UERJ

Julho de 2018

DADOS CURRICULARES

DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA

NASCIMENTO 14.10.1991 – Ponta Grossa / PR

FILIAÇÃO Paulo Geraldo Magalhães de Oliveira
 Claudia Lucia Alves de Oliveira

2010/2015 Graduação em Engenharia de Produção Mecânica – Engenheiro
 Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Faculdade de Tecnologia

dedico este trabalho em especial à Deus, aos
meus pais e à minha esposa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por seu amor incondicional, a minha família e amigos.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald* pelos ensinamentos, apoio, orientação, dedicação, referência e auxílio durante essa jornada.

À minha coorientadora, *Dr.^a Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini* pela amizade, incentivo, dedicação, ensinamentos compartilhados e inesgotável paciência.

À *Prof.^a Dr.^a Maria Odila Hilário Cioffi*, pelos ensinamentos, colaborações, apoio, dedicação e direcionamentos.

Ao meu pai *Paulo Geraldo Magalhães de Oliveira*, grande incentivador e exemplo.

À minha mãe *Claudia Lucia Alves de Oliveira* que jamais deixou de me incentivar, apoiar e orar.

À minha esposa *Anne Shayene Campos de Bomfim*, pelo amor, incentivo, oração e dedicação.

Aos amigos do Grupo Fadiga e Materiais Aeronáuticos, *Paulo Henrique Fernandes Pereira, Verônica Mara de Oliveira Velloso, Francisco Maciel Monticeli, Maisa Milanez Maciel*, pela amizade, suporte e conhecimento científico compartilhado.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá pela dedicação e prontidão no atendimento.

Este trabalho contou com o apoio da seguinte entidade:

CNPq – Processo: 136348/2016-5

“A vida não é sobre o que podemos ter.
É sobre como podemos contribuir”

Carlito Paes

RESUMO

Maior conscientização em relação as questões ambientais, atrelada a escassez de recursos, problemas ambientais globais e a políticas ambientais cada vez mais fortes influenciaram indústrias e pesquisadores a apreciar, estudar e desenvolver novos materiais a partir de fontes renováveis e novas tecnologias de fabricação. Entretanto, na literatura é reportado que a adesão interfacial entre fibras naturais e matriz polimérica é um fator que afeta as propriedades mecânicas do biocompósito, podendo ser melhorada por diversos tipos de tratamentos superficiais. Assim sendo, mantas de fibra de coco foram tratadas superficialmente por jato de plasma atmosférico, considerado menos agressivo ao meio ambiente quando comparado a tratamentos químicos, com o intuito de melhorar a adesão interfacial do biocompósitos. As fibras de coco foram caracterizadas com o objetivo de verificar a influência do tratamento nas propriedades físicas, químicas e térmicas. Verificou-se que o tratamento modificou a superfície das fibras e, conseqüentemente, sua hidrofilicidade e energia superficial, diminuindo o valor da permeabilidade. Parâmetros de processamento e o ciclo de cura mais adequado foram determinados como 80 °C por 210 min, 135 °C por 180 min e 160 °C por 120 min, sem a aplicação de vácuo durante o processo e com fração volumétrica de fibras de aproximadamente 40 %. Inspeção acústica por ultrassom permitiu avaliar o processamento das placas dos biocompósitos verificando possíveis imperfeições causadas pela impregnação da fibra pela resina e sua homogeneidade. As análises termogravimétricas indicaram que a temperatura inicial de degradação dos biocompósitos é de 175 °C. A temperatura de transição vítrea, determinada por DMA, é de aproximadamente 80 °C. Os ensaios mecânicos apresentaram maiores valores de resistência à tração e de resistência à flexão para os biocompósitos reforçados com fibras tratadas quando comparados aos biocompósitos reforçados com fibras *in natura*. Maiores valores do módulo em tração e módulo em flexão, bem como os módulos de perda e armazenamento calculados por DMA para os biocompósitos reforçados com fibras tratadas sustentaram melhores propriedades mecânicas como resultado do tratamento a plasma. A morfologia da fratura dos biocompósitos indicou uma melhor adesão reforço-matriz para os biocompósitos com fibras tratadas.

PALAVRAS-CHAVE: Plasma. Fibra de coco. Poliéster. Biocompósito. RTM. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Greater awareness regarding environmental issues, coupled with scarcity of resources, global environmental problems, and increasingly strong environmental policies have influenced industries and researchers to appreciate, study and develop new materials from renewable resources and new manufacturing technologies. However, literature reports that interfacial adhesion between natural fibers and polymeric matrix is a factor that affects the biocomposite mechanical properties, able to be improved by several types of surface treatments. Thus, coconut fiber mats were surface treated by atmospheric plasma jet, considered less aggressive to the environment when compared to chemical treatments, in order to improve interfacial adhesion with the polymer matrix to obtain biocomposites. Data from coconut fiber characterization shown that the treatment modified the fibers surface and consequently their hydrophilicity and surface energy, decreasing their permeability value. Processing parameters and most appropriate curing cycle were determined and defined as 80 °C for 210 min, 135 °C for 180 min and 160 °C for 120 min, without application of vacuum during the process and approximately 40 % fiber volume fraction. Ultrasonic acoustic inspection allowed evaluating the biocomposite plates processing by verifying possible imperfections caused by impregnation of the coconut fiber by the resin and its homogeneity. Thermogravimetric analysis indicated that the initial biocomposite degradation temperature is 175 °C. Glass transition temperature, determined by DMA, is approximately 80 °C. Mechanical tests presented higher values of tensile strength and flexural strength for the biocomposites reinforced with treated fibers when compared to the biocomposites reinforced with untreated fibers. Higher values of tensile and flexural modulus, as well as DMA loss and storage modulus for biocomposites reinforced with treated fibers sustained better mechanical properties because of the plasma treatment. Fracture morphology indicated better reinforcement-matrix adhesion for biocomposite reinforced with treated fibers.

KEYWORDS: Plasma. Coconut fiber. Polyester. Biocomposite. RTM. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos de adesão interfacial entre reforço e matriz.	21
Figura 2 – Estrutura química da resina poliéster insaturada.....	23
Figura 3 – Organograma das etapas do projeto de pesquisa.....	31
Figura 4 – Etapas da confecção das mantas de fibra de coco.....	32
Figura 5 – Esquema do tratamento por jato de plasma atmosférico.....	33
Figura 6 – Representação do molde para o ensaio de permeabilidade.....	35
Figura 7 - Representação esquemática do sistema de processamento por RTM.....	38
Figura 8 – Esquema de corte dos corpos de prova.	42
Figura 9 – Imersão em água das amostras MFCN (a, b, c) e MFCT (d, e, f).....	44
Figura 10 – Gráfico do teste de absorção de umidade.....	45
Figura 11 – Medida do ângulo de contato da fibra retirada da MFCT.....	47
Figura 12 – Micrografias das amostras MFCN 100X (a), 500X (b), 2000X (c) e MFCT 100X (d), 500X (e), 2000X (f).	49
Figura 13 – Aspecto superficial das MFCT.....	50
Figura 14 – Curvas TGA das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.	51
Figura 15 – Curvas DTG das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.	52
Figura 16 – Detalhe do comportamento da frente de fluxo da solução de glicerina através dor reforços MFCN em 1 s (a), 4 s (b) e 10 s (c) e MFCT em 2 s (d), 14 s (e) e 29 s (f).....	54
Figura 17 – Gráfico dos valores de distância ao quadrado em função do tempo obtidos para as MFCN e MFCT no ensaio de permeabilidade.	55
Figura 18 – Viscosimetria da resina BP com três porcentagens de iniciador.....	57
Figura 19 – Curva DSC dinâmica da resina BP com 0.25 % AAP.	58
Figura 20 – Curva DSC obtida a partir do segundo aquecimento dinâmico da resina BP com 0.25% de iniciador, evidenciando a temperatura de transição vítrea.	59
Figura 21 – Curvas isotérmicas a diferentes temperaturas, obtidas por DSC dinâmico.	60
Figura 22 – Curva DSC dinâmica da resina BP endurecida com 0.25 % AAP acrescida da fibra de coco.....	61
Figura 23 – Curvas DSC dinâmicas comparativas, evidenciando a presença de um pico intermediário para a resina acrescida de fibra.	62
Figura 24 – Análise termogravimétrica da resina BP com 0.25 % de iniciador.....	63
Figura 25 – Imagem de ambos os lados da placa C1, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.	64

Figura 26 – Imagem de ambos os lados da placa C2, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.	65
Figura 27 – Curvas de TGA e DTG do biocompósito C2.	66
Figura 28 – Imagem de ambos os lados da placa C3, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.	67
Figura 29 – DSC comparativo das amostras de resina da região esbranquiçada e da região não esbranquiçada.	68
Figura 30 – Imagem de ambos os lados da placa C4, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.	69
Figura 31 – Curva DSC dinâmica da resina BP com 0.25 % AAP e sua derivada.	70
Figura 32 – Processo de cura dos biocompósitos N1, N2, T1 e T2.	71
Figura 33 – Aspecto visual das placas T1 (a), T2 (b), N1 (c) e N2 (d).	72
Figura 34 – Mapa de cores C-Scan das placas dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c), T2 (d) com seus respectivos parâmetros e escala de cores do sinal de atenuação (e).	74
Figura 35 – Curvas TGA dos biocompósitos T1 e N1 em relação à fibra de coco tratada e à resina BP.	76
Figura 36 – Curvas DTG dos biocompósitos T1 e N1 em relação à fibra de coco tratada e à resina BP.	77
Figura 37 – Curvas DMA dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 do módulo de armazenamento.	79
Figura 38 – Curvas DMA dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 do módulo de perda.	80
Figura 39 – Curvas DMA dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 da $\tan \delta$	81
Figura 40 – Gráfico Tensão x Deformação do ensaio de tração dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.	83
Figura 41 – Gráfico Tensão x Deformação do ensaio de flexão dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.	85
Figura 42 – Superfície fraturada em tração com ampliação de 50x dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c) e T2 (d).	88
Figura 43 – Superfície fraturada em tração com ampliação de 200x dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c) e T2 (d).	89
Figura 44 – Superfície fraturada em tração com ampliação de 1500x dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c) e T2 (d).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da resina poliéster insaturada BioPoli.....	36
Tabela 2 – Parâmetros de processamento por RTM para cada biocompósito.....	39
Tabela 3 – Parâmetros de processamento por RTM para cada biocompósito.....	40
Tabela 4 – Dimensões de corte para as análises dinâmico-mecânicas e ensaios mecânicos de tração e flexão segundo cada norma.....	41
Tabela 5 – Valores das medidas do ângulo de contato das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.	46
Tabela 6 – Perda de massa, resíduo e temperaturas iniciais de degradação (Ti) das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.	51
Tabela 7 – Síntese dos parâmetros obtidos e calculados no ensaio de permeabilidade.	55
Tabela 8 – Perda de massa, resíduo e temperaturas iniciais de degradação (Ti) dos biocompósitos T1 e N1 em relação à fibra de coco tratada e à resina BP.....	78
Tabela 9 – Temperatura de transição vítrea dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 a partir das curvas de DMA.....	82
Tabela 10 – Propriedades de resistência à tração dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.....	83
Tabela 11 – Propriedades de resistência à flexão dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.....	85
Tabela 12 – Propriedades dos biocompósitos reforçados com MFCN em relação aos biocompósitos reforçados com MFCT.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Tests and Materials</i>
AAP	Peróxido de Acetil Acetona
BP	Resina poliéster insaturada – BioPoli
C1	Biocompósito C1
C2	Biocompósito C2
C3	Biocompósito C3
C4	Biocompósito C4
CM	Moldagem por compressão
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada da curva de TGA
EXO	Sentido exotérmico
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
GFMA	Grupo de fadiga e materiais aeronáuticos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFCN	Manta de fibra de coco <i>in natura</i>
MFCT	Manta de fibra de coco tratada
N1	Biocompósito N1
N2	Biocompósito N2
ONU	Organização das Nações Unidas
RTM	Moldagem por transferência de resina
T1	Biocompósito T1
T2	Biocompósito T2
TGA	Análise termogravimétrica
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Permeabilidade
μ	Viscosidade
P_{inj}	Pressão de injeção
ϕ	Porosidade
t	Tempo
Fv_f	Fração volumétrica de fibras
x	Distância entre o centro da frente de fluxo e a entrada da resina
ΔT	Variação da temperatura (TGA)
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{pico}	Temperatura de pico (TGA)
T_i	Temperatura inicial de degradação (TGA)
E'	Módulo de armazenamento (DMA)
E''	Módulo de perda (DMA)
$\tan \delta$	Tangente de delta (DMA)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	MOTIVAÇÃO	19
1.2	OBJETIVO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	21
2.2	MATRIZ POLIMÉRICA	22
2.3	FIBRAS NATURAIS	24
2.4	FIBRAS DE COCO COMO REFORÇO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS ..	26
2.5	TRATAMENTO SUPERFICIAL	26
2.6	PROCESSAMENTO POR RTM	28
2.6.1	Permeabilidade	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	OBTENÇÃO DAS MANTAS DE FIBRA DE COCO	31
3.2	TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS MANTAS DE FIBRAS DE COCO	32
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS DE FIBRAS DE COCO	33
3.3.1	Absorção de umidade	33
3.3.2	Ângulo de Contato	34
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
3.3.4	Termogravimetria (TGA)	34
3.3.5	Permeabilidade	34
3.4	RESINA POLIÉSTER INSATURADA	36
3.5	CARACTERIAÇÃO DA RESINA	36
3.5.1	Viscosimetria	36
3.5.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	37
3.5.3	Termogravimetria (TGA)	37
3.6	OBTENÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS	37
3.6.1	Processamento dos biocompósitos poliéster/MFCN	38
3.6.2	Processamento dos biocompósitos poliéster/MFCN e poliéster/MFCT	40
3.7	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS	40
3.7.1	Inspeção por ultrassom	40
3.7.2	Termogravimetria (TGA)	41
3.7.3	Preparação dos corpos de prova	41

3.7.4	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	42
3.7.5	Ensaio de tração	42
3.7.6	Ensaio de flexão	43
3.7.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO	44
4.1.1	Absorção de umidade	44
4.1.2	Ângulo de contato	46
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
4.1.4	Termogravimetria (TGA)	50
4.1.5	Permeabilidade	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ	56
4.2.1	Viscosimetria	56
4.2.2	Determinação dos parâmetros de cura da resina pura e com fibra	57
4.2.3	Termogravimetria (TGA)	62
4.3	OBTENÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS POLIÉSTER/MFCN	63
4.4	OBTENÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS POLIÉSTER/MFCN E POLIÉSTER/MFCT	70
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS	73
4.5.1	Inspeção acústica por ultrassom	73
4.5.2	Termogravimetria (TGA)	76
4.5.3	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	78
4.5.4	Ensaio de tração	82
4.5.5	Ensaio de flexão	85
4.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	87
5	CONCLUSÕES	91
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
5.2	TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	92
5.3	TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	92
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

No mundo moderno, o meio ambiente encontra-se em uma situação onde a disponibilidade de recursos é finita e o descarte dos resíduos gerados é urgente e desregrado, além de possuir capacidade limitada do uso mais eficiente dos recursos e da energia para um desenvolvimento mais sustentável (BARRA et al., 2015). Tal situação gera preocupações ambientais que por sua vez explica o crescente interesse acadêmico e industrial por materiais que sejam naturais e sustentáveis, como as fibras naturais por exemplo, a fim de ter uma relação mais sustentável e menos agressiva com o meio ambiente ao substituir os materiais sintéticos ou não renováveis (VÄISÄNEN et al., 2016). Políticas ambientais também influenciaram na busca por materiais com características naturais e provenientes de fontes renováveis com intuito de substituir materiais tradicionais derivados de recursos fósseis (AL-OQLA et al., 2015).

Dentro desse contexto, foi criada a Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, adotada pelos Estados membros da ONU em setembro de 2015 visando ser implementada por todos os países e partes interessadas, atuando em parceria colaborativa. Consiste em um plano elaborado para governos, sociedades, empresas e academia guiado por um total de 17 objetivos de desenvolvimento sustentável contendo 169 metas, visando engajar todos os países de acordo com suas prioridades atuando em parceria global para melhorar a vida das pessoas, agora e no futuro. Dentro desse plano, o objetivo de desenvolvimento sustentável (ODS) de número 12 intitulado “Consumo e Produção Responsáveis (Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis)” visa atingir o crescimento econômico e o desenvolvimento sustentável através de mudanças nos padrões de consumo e produção com uma gestão eficiente dos recursos naturais e mudanças na forma de descarte de resíduos tóxicos e poluentes (UNITED NATIONS, 2018), bem como o tema proposto.

Como resposta a necessidade de criar novas tecnologias para a produção de materiais menos agressivos ao meio ambiente, surge o conceito de ecomateriais, os quais são assim definidos por possuírem características que são benignas ao meio ambiente, trazendo vantagens como conforto e qualidade de vida para seus usuários (ALKBIR et al., 2016). Dentro do conceito de ecomaterial é possível destacar os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, conhecidos também como compósitos verdes ou biocompósitos, que podem ser classificados como parcialmente biodegradáveis no qual uma fase (reforço ou matriz) é sintética e a outra fase é de fonte natural, ou totalmente biodegradáveis, ou seja, ambas as fases são provenientes de fontes naturais (JOHN; THOMAS, 2008; PREET SINGH et al., 2017).

Pesquisas envolvendo tais materiais tem crescido em larga escala em virtude das vantagens que as fibras naturais apresentam quando comparadas as fibras sintéticas, tais como abundância, baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade de processamento, baixa densidade, módulo de elasticidade relativamente alto e resistência à flexão (BENINI et al., 2015; PEREIRA et al., 2015). O conjunto destas características torna as fibras naturais um potencial reforço alternativo ecologicamente correto para as fibras sintéticas na fabricação de compósitos (SCALICI; FIORE; VALENZA, 2016). Em geral, as fibras naturais são consideradas produtos residuais provenientes dos processos industriais e agrícolas. Parte desse material orgânico residual é subutilizado como fontes de energia de baixo valor, são descartados ou submetidos a diversos tipos de gerenciamento de lixo como enchimento de terra, compostagem ou digestão anaeróbica (VÄISÄNEN et al., 2016). Portanto, é preciso desenvolver novas aplicações para tais resíduos, levando em consideração os fatores ambientais e econômicos que envolvem sua aplicação ou destinação pós uso (VÄISÄNEN et al., 2016).

Fibras naturais como coco, linho, cânhamo, juta, abacaxi e sisal são cada vez mais utilizadas nas indústrias de construção civil e automobilística em diversas aplicações (DICKER et al., 2014). Na área da construção civil, tais fibras naturais são utilizadas como produtos para fabricação de habitações de baixo custo, construções resistentes a fenômenos sísmicos, entre outras aplicações (ADHIKARI; S, 2017). Indústrias automotivas como Mercedes Benz, Toyota e DaimlerChrysler, incorporaram em seus produtos peças fabricadas com compósitos reforçados com fibras naturais (WESTMAN et al., 2010).

Nesse contexto, o coco é um produto agrícola de grande importância no Brasil que ocupa por volta de 285 mil hectares para a sua plantação, produzindo cerca de 2 bilhões de frutos por ano, o que tornou o Brasil o quarto maior produtor mundial de coco (FARIAS et al., 2017). Após o consumo da água do coco, a casca, que equivale a 85% da massa total do fruto, é descartada criando uma grande quantidade de resíduos que demora para se degradar na natureza. As fibras de coco podem ser extraídas das cascas descartadas representando tanto uma oportunidade econômica quanto uma solução ambiental para tal problema de resíduos (FARIAS et al., 2017). No Brasil, tais resíduos são empregados, na indústria por exemplo, na fabricação de assentos e no revestimento interno de veículos pela montadora DaimlerChrysler (FONTENELE, 2005), ou ainda são empregados no setor de jardinagem e em setores de objetos de design para casa, móveis, entre outros (COSTA et al., 2013).

Entretanto, estudos apontam que a adesão interfacial entre a fibra natural e a matriz polimérica é um fator que afeta as propriedades mecânicas do compósito natural, podendo ser melhorada através de vários tipos de tratamentos superficiais (ASASUTJARIT et al., 2009),

dentre os quais os tratamentos físicos tem crescido nos últimos anos. A finalidade dos tratamentos físicos, como por exemplo, o tratamento com jato de plasma é obter uma melhora na adesão interfacial entre matriz/reforço, garantindo as propriedades mecânicas, sem a necessidade do uso de produtos químicos como hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, que são comumente utilizados para melhorar a adesão interfacial entre fibras naturais e matriz polimérica em compósitos dessa natureza (SCALICI; FIORE; VALENZA, 2016).

Dentre os diversos tipos de processamentos de compósitos, o processo por RTM (*Resin Transfer Molding* – Moldagem por transferência de resina), muito utilizado na obtenção de compósitos estruturais reforçados com fibras sintéticas, vem sendo utilizado também na obtenção de compósitos reforçados com fibras naturais (ROUISSON; SAIN; COUTURIER, 2004). Esse processo é considerado menos agressivo ao meio ambiente e mais eficiente para a obtenção desses materiais pois fornece melhores resultados em relação a possíveis contaminações. O processo ocorre através de um sistema fechado com parâmetros controlados capaz de produzir materiais com pequena quantidade de vazios e com bom acabamento superficial, além da não liberação de voláteis (HOES et al., 2002).

1.1 MOTIVAÇÃO

Considerando a necessidade de preservação do meio ambiente através da produção de materiais menos agressivos e mais ecologicamente corretos, esta pesquisa se desenvolveu no sentido de obter um biocompósito processado por RTM, utilizando como matriz uma resina poliéster insaturada parcialmente composta por matérias-primas de fontes renováveis e resinas termoplásticas reutilizadas, economizando até 20 % dos recursos fósseis não renováveis normalmente utilizados nas resinas poliéster tradicionais e como reforço mantas de fibras de coco, que são de obtenção natural e renovável. As superfícies das fibras de coco utilizadas neste trabalho foram tratadas por jato de plasma atmosférico, tratamento escolhido por ser considerado uma modalidade mais vantajosa quando comparada a tratamentos químicos ao se tratar de uma técnica menos agressiva ao meio ambiente, já que não utiliza agentes químicos e não gera resíduos tóxicos. Portanto, impulsionado pelo desenvolvimento sustentável, o projeto visa atingir promover uma conscientização com relação ao impacto ambiental e desenvolvimento sustentável à medida que foram utilizados materiais provenientes de fontes naturais e renováveis além de técnicas de tratamento e processamento que agredem menos ao meio ambiente.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do tratamento com jato de plasma atmosférico nas propriedades mecânicas, térmicas e na adesão interfacial de biocompósitos poliméricos obtidos a partir de uma matriz de poliéster insaturada reforçada com mantas de fibra de coco, processados por RTM. Para tanto, serão realizadas as seguintes etapas de desenvolvimento e caracterização:

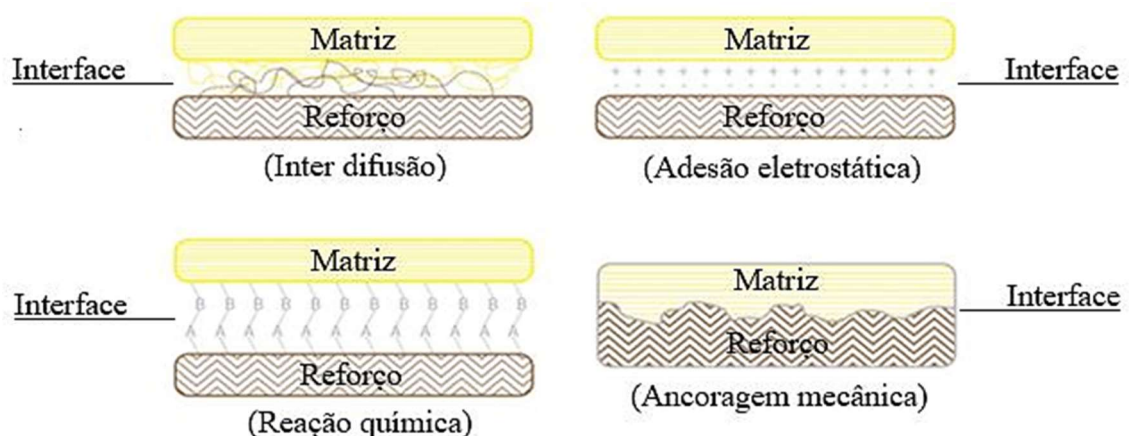
- Avaliação do efeito do tratamento na superfície das fibras a partir do teste de absorção de umidade, análises de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria, além do ensaio de permeabilidade nas mantas de fibra de coco *in natura* e tratadas com intuito de definir os melhores parâmetros de processamento.
- Estudo da viscosidade da resina e caracterização térmica pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria.
- Estudo da adesão e das propriedades mecânicas dos biocompósitos por meio dos ensaios mecânicos de tração e flexão em três pontos, além de caracterizações por meio das técnicas de inspeção por ultrassom, análise termogravimétrica, análise dinâmico-mecânica e microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

A necessidade por materiais com propriedades incomuns não suportadas pelos materiais convencionais como ligas metálicas, cerâmicas e polímeros desencadeou na combinação de dois ou mais desses materiais convencionais com intuito de produzir materiais multifásicos com características extraordinárias, conhecidos como compósitos (CALLISTER JR., 2002). O significado de compósito, segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), é uma substância constituída por dois ou mais materiais insolúveis entre si, combinados para fabricação de um material de engenharia que possua propriedades não existentes nos materiais que o formam, atuando em sinergia (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016). As fases distintas de um compósito são a matriz que distribui e transmite as cargas aplicadas no material, e o reforço que fornece grande parte da resistência mecânica ao compósito, principalmente com relação à resistência a tração. (CALLISTER JR., 2002). Suas propriedades e seu desempenho dependem da matriz, do reforço e da interface; região reconhecida por influenciar no comportamento do material (ZHOU; FAN; CHEN, 2016). Tal região controla a transferência de tensão entre reforço e matriz e depende do nível de adesão interfacial, se tornando um fator crítico para compósitos poliméricos (PRAVEEN et al., 2016). O desempenho mecânico dos compósitos reforçados com fibras dependem dos mecanismos de adesão interfacial entre reforço e matriz que são apresentados a seguir na Figura 1.

Figura 1 – Mecanismos de adesão interfacial entre reforço e matriz.



Fonte: Adaptado de Zhou; Fan; Chen (2016).

Os compósitos estão sendo cada vez mais utilizados em diversos setores tais como indústrias aeroespaciais, automotivas e de energia, para a fabricação de materiais que sejam mais resistentes e mais leves com propriedades específicas e aplicáveis em termos de eficiência, de custos, desempenho, e ainda nos setores de sustentabilidade ambiental e biodegradabilidade ao utilizar as fibras naturais como reforço (HANSEN et al., 2017). Desta forma, características como baixa densidade, baixo custo, biodegradabilidade, reciclabilidade, abundância e atoxicidade levam a uma maior utilização de fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas como reforço de matrizes poliméricas para a fabricação de compósitos (MITTAL; SAINI; SINHA, 2016). Com isso, é possível observar que estudos e publicações na área de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, suas propriedades e aplicações têm se tornado cada vez mais recorrentes na literatura (PEREIRA et al., 2015). Esses compósitos, conhecidos como compósitos verdes ou biocompósitos podem ser classificados como parcialmente biodegradáveis no qual uma fase (reforço ou matriz) é sintética e a outra fase é de fonte natural, ou totalmente biodegradáveis onde matriz e reforço, ou seja, ambas as fases são provenientes de fontes naturais (JOHN; THOMAS, 2008; PREET SINGH et al., 2017).

Desta forma, regulamentações ambientais, conceitos de sustentabilidade, consciência ecológica, social e econômica e menor utilização de recursos fósseis remetem a uma maior utilização de recursos provenientes de fontes naturais, e portanto a fabricação de biocompósitos reforçados com fibras naturais se torna ambientalmente atraente como alternativa para as fibras sintéticas como de vidro e de carbono (AL-OQLA; SAPUAN, 2014).

2.2 MATRIZ POLIMÉRICA

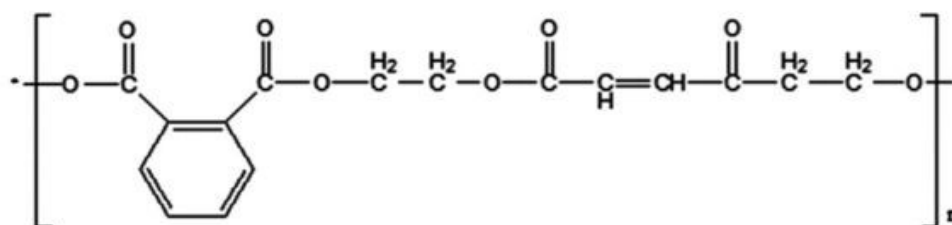
Biopolímeros são polímeros derivados de recursos renováveis podendo ser biodegradáveis ou reciclados, utilizados para substituir os polímeros sintéticos obtidos a partir do petróleo (CHUVET; SAUCEAU; FAGES, 2016). Estudos recentes mostram que os biopolímeros têm sido amplamente utilizados com intuito de diminuir os problemas ambientais associados aos polímeros à base de recursos fósseis, não renováveis. Portanto, eles devem possuir propriedades físicas, mecânicas e custos semelhantes às dos polímeros tradicionais (NIAOUNAKIS, 2015).

Esse tipo de material pode ser dividido em dois grandes grupos: biodegradáveis e não biodegradáveis, sendo que os biodegradáveis são polímeros capazes de sofrer decomposição para os produtos finais de dióxidos de carbono e água, que são reciclados na natureza, através da ação enzimática de microrganismos (NIAOUNAKIS, 2015). Também podem ser

classificados quanto a sua origem como sendo com base em matérias-primas derivadas de recursos renováveis, como plantas, animais ou microrganismos (*biobased*) ou com base em combustíveis fósseis. As matérias-primas são definidas como renováveis se forem reconstituídas por processos naturais e a preços compatíveis (NIAOUNAKIS, 2015). Alguns dos principais biopolímeros utilizados atualmente como matriz de compósitos naturais são as resinas poliésteres insaturadas produzidas a partir de matérias-primas de fontes renováveis e resinas termoplásticas reutilizadas (GEORGIOPOULOS; KONTOU; CHRISTOPOULOS, 2015), além de polycarbonatos alifáticos, poliamidas, poliuretanos, entre outros (NIAOUNAKIS, 2015).

As resinas poliésteres insaturadas (Figura 2) têm atraído a atenção de pesquisadores, uma vez que são produzidas a partir de monômeros de baixo custo, são fáceis de sintetizar, de processar e sua aplicação é vasta (FONSECA et al., 2015). São consideradas uma das mais importantes matrizes para aplicação em compósitos. Sua cura ocorre pela polimerização do radical livre em que a resina passa do estado líquido para o estado vítreo se tornando insolúvel e infusível (ZHAO et al., 2013).

Figura 2 – Estrutura química da resina poliéster insaturada.



Fonte: Kargarzadeh, et al. (2015).

O processo de cura ocorre por meio da adição de um iniciador/acelerador que ataca as insaturações, ou seja, as duplas ligações dos monômeros dando início a uma reação em cadeia que produz a reticulação da resina. A seleção de um sistema de cura depende de uma série de fatores tais como: tempo de gel, processamento, tipo de atividade da resina, espessura da peça, temperatura da área de processo, tipo e quantidade de carga e aditivo (HUANG; LEU, 1993).

Suas propriedades físico-químicas e termomecânicas são determinadas por suas proporções relativas da combinação dos monômeros utilizados, do tipo de solvente reativo utilizado e das condições de reticulação (FONSECA et al., 2015). Dentre as suas vantagens, comparada a resinas saturadas, se destacam fácil processamento e baixo custo; além de propriedades como capacidade de curar a temperatura ambiente, resistência a intempéries, alta

dureza, estabilidade dimensional e transparência (PEREIRA et al., 2015). Por consequência dessas vantagens, tem sido comum a utilização da resina poliéster insaturada como matriz de compósitos reforçados com algumas fibras naturais tais como sisal, juta, linho, coco, banana, cânhamo e cana de açúcar (ABHISHEK et al., 2017; ADHIKARI; S, 2017; CANDIDO et al., 2017; FERREIRA et al., 2017; PRASAD; GOWDA; VELMURUGAN, 2017a, 2017b).

2.3 FIBRAS NATURAIS

A conscientização humana em relação as questões ambientais e a falta de recursos, além de políticas ambientais rigorosas impulsionaram a indústria e a ciência a buscar e desenvolver novos materiais provenientes de fontes naturais e renováveis em substituição aos materiais tradicionais derivados de recursos fósseis (VÄISÄNEN et al., 2016).

Fibras naturais são normalmente classificadas como sendo de origem vegetal, animal ou mineral. Em particular, as fibras vegetais ou lignocelulósicas, extraídas de frutas, sementes, folhas e plantas, são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose, lignina, pectina e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos). A proporção de cada um desses componentes varia de acordo com o tipo da fibra e influenciam diretamente nas suas propriedades químicas e físicas (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). O uso de fibras naturais como reforço de matrizes poliméricas tem como principal motivação o fato destas fibras apresentarem vantagens quando comparadas às fibras sintéticas tais como baixa densidade, baixo custo, menor desgaste das máquinas de processamento, menor impacto ambiental, menor consumo de energia e biodegradabilidade, além de estarem disponíveis em grandes quantidades, serem renováveis e, em alguns casos, apresentarem excelentes propriedades mecânicas quando comparadas às fibras de vidro (ZHOU; FAN; CHEN, 2016). Compósitos reforçados com fibras naturais oferecem diversas aplicações em setores como bens de consumo, estruturas de baixo custo, construção civil (ARPITHA; YOGESHA, 2017), indústria automobilística, compósitos condutores, adesivos (PANDEY et al., 2010), geotêxteis, embalagens, produtos moldados, filtros (SANJAY et al., 2016), equipamentos esportivos, biomedicina (DICKER et al., 2014), entre outros. Na literatura, é crescente o número de trabalhos que usam diferentes fibras naturais tais como coco (ROUT et al., 2001), banana (ALAVUDEEN et al., 2015), sisal (SREEKUMAR et al., 2012), entre outras, como reforço de matrizes poliméricas. No Quadro 1, é possível destacar alguns destes trabalhos, onde diferentes matrizes poliméricas são reforçadas com fibras naturais de diferentes fontes lignocelulósicas, inclusive a casca do coco.

Quadro 1– Revisão sobre compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.

MATRIZ	REFORÇO	REVISTA	REFERÊNCIA
Resina fenólica	Sisal	Procedia Engineering	(MILANESE; CIOFFI; VOORWALD, 2011)
Resina poliéster	Sisal	Composites Part A	(SREEKUMAR et al., 2012)
Resina epóxi	Coco	Journal of Materials and Environmental Science	(VERMA et al., 2013)
PLA, PLLA, PP, PHB, PHBV	Juta, Sisal, Cânhamo, Linho	Composites Part B: Engineering	(KORONIS; SILVA; FONTUL, 2013)
Resina epóxi	Coco e Kenaf	Procedia Materials Science	(VIJAYAKUMAR et al., 2014)
Resina poliéster	Sisal e Banana	Materials & Design	(SENTHIL KUMAR et al., 2014)
Resina epóxi	Kenaf	Materials and Design	(YAHAYA et al., 2015)
Resina poliéster	Banana e Kenaf	Materials and Design	(ALAVUDEEN et al., 2015)
Resina vinil éster	Ramie, Juta	Materials & Design	(LI; XIE; MA, 2015)
Resina epóxi	Coco	Polymer Composites	(BENINI et al., 2015)
Resina poliéster	Coco	Composite Science and Technology	(ROUT et al., 2001)
Resina epóxi	Arundo Donax	Composites Part B	(SCALICI; FIORE; VALENZA, 2016)
PE, PP, PS, PVC, PU, epóxi, poliéster	Resíduos agrícolas e da indústria florestal	Waste Management	(VÄISÄNEN et al., 2016)
Polietileno	Coco	Procedia Manufacturing	(KUBURI et al., 2017)
Resina epóxi	Coco	Carbohydrate Polymers	(KOCAMAN et al., 2017)

Fonte: Produção do próprio autor.

A crescente demanda por produtos fabricados com reforços de fibras naturais exige, além de incentivos políticos, econômicos e sociais para sua manufatura, obtenção viável da matéria-prima (PARTANEN; CARUS, 2016). Portanto, uma combinação entre conscientização ambiental, políticas globais e incentivos financeiros podem ajudar no aproveitamento de resíduos orgânicos para futuras aplicações desses materiais (VÄISÄNEN et al., 2016).

2.4 FIBRAS DE COCO COMO REFORÇO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

No Brasil, o mercado de coco verde tem crescido muito nos últimos anos. No período entre 1990 e 2010 a produção brasileira de coco deixou de ser realizada de forma mais tradicional com um caráter de subsistência praticado por comunidades litorâneas do Nordeste brasileiro e passou a ser praticada em todas as grandes regiões do país e em maior escala, passando a receber maior atenção e investimento de capital, além de ciência e tecnologia, o que implicou no aumento da quantidade de frutos produzidos. Essa produção de coco no Brasil que era de 734 milhões de frutos em 1990 alcançou um aumento de 158 % produzindo aproximadamente 2 bilhões de frutos no ano de 2010 (CAVALCANTE, 2015).

Contudo, a produção do coco se baseia no uso e na industrialização da água de coco, e com isso a sua casca, rejeito do fruto equivalente a 85 % do peso bruto do fruto é, em sua maioria, depositada em lixões e aterros sanitários gerando custos e impactos para a sociedade por se tratar de um material de difícil decomposição (CARDOSO; GONÇALEZ, 2016). Esse problema ambiental é uma das motivações para a utilização da fibra de coco como reforço de compósitos poliméricos, pois proporciona a redução na quantidade de rejeitos da casca, e pelo fato de ser um resíduo agroindustrial de fácil obtenção, de fonte natural e renovável (MULINARI et al., 2011).

A fibra de coco tem sido muito estudada para a utilização como reforço em polímeros com a intenção de melhorar as propriedades mecânicas destes compósitos, além de diminuir a quantidade de matriz polimérica que usualmente provém de fonte não renovável.

Mintorogo et al. (2015) utilizaram fibras de coco para construir um isolamento térmico em coberturas de laje de concreto, considerando-as como um isolante natural sustentável limitando assim os impactos sobre o ambiente urbano e reduzindo o consumo de energia.

Kuburi et al. (2017) utilizaram fibras de coco como reforço para fabricação de um compósito com matriz de polietileno e observaram que os valores de resistência a tração e a flexão e a dureza aumentaram a partir do aumento do volume de fibra.

2.5 TRATAMENTO SUPERFICIAL

Em se tratando de fibras naturais como reforço de compósitos poliméricos, existe uma deficiência em relação a interação interfacial entre reforço e matriz que compromete as propriedades mecânicas do compósito (VÄISÄNEN et al., 2016). Desta forma, é observado na literatura que vários tratamentos químicos e físicos podem ser aplicados à superfície das fibras

removendo parte dos componentes amorfos como a hemicelulose e a lignina, além de ceras e impurezas com o intuito de melhorar a adesão interfacial entre reforço e matriz (FARIAS et al., 2017; MUENSRI et al., 2011). A modificação superficial desses materiais naturais através de diversos tipos de tratamentos implica em novas propriedades físicas e químicas, que influenciam diretamente na melhora das propriedades mecânicas do compósito (KOCAMAN et al., 2017). Os tratamentos superficiais mais comumente aplicados às fibras naturais são os tratamentos químicos tais como mercerização, silanização e acetilação que têm como objetivo reagir com as mesmas, permitindo maior interação entre os constituintes do compósito, proporcionando remoção parcial da lignina e da hemicelulose (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). No trabalho de Narendar e Priya (2014), fibras de coco foram mercerizadas com solução de hidróxido de sódio e os autores observaram uma mudança na composição química com redução de 24 % de lignina, além da diminuição de 2 % na retenção de água por um período de 168 horas (equivalente ao período de 1 semana). Benini (2011) tratou fibras de coco com hidróxido de sódio e as mesmas foram branqueadas com ácido acético e clorito de sódio. Tais tratamentos químicos proporcionaram redução parcial dos componentes amorfos das fibras, causando alterações na superfície das mesmas.

Tratamentos físicos tais como alongamento, calandragem, térmicos e por plasma também têm sido amplamente utilizados, dentre os quais se destaca o tratamento por jato de plasma atmosférico que, em particular, é um processo menos agressivo ao meio ambiente, de alta eficiência e baixo consumo de energia que oferece vantagens em relação aos outros ao trabalhar com pequenos intervalos de tempo e com reagentes não tóxicos em quantidades controladas, minimizando a geração de resíduos poluentes (CARNEIRO; THIRÉ; SIMÃO, 2012).

O jato de plasma atmosférico surge como uma alternativa para o tratamento de superfícies em substituição a outros tipos de tratamentos mais custosos e poluentes. Sua utilização e aplicação ainda é considerada recente, porém com bons resultados e variedade de aplicação (ZHOU; FAN; CHEN, 2016). É equipado com tubos estreitos e é gerado a partir de uma grande variedade de gases, além de operar em baixa frequência (Hz até kHz) ou em radiofrequência (MHz até GHz). É possível gerar esse tipo de plasma em ambiente aberto e em temperatura ambiente, o que não é possível para plasmas à baixa pressão (MUI, 2016). Ainda, é possível alcançar características específicas, tais como: alteração da hidrofiliabilidade, melhoria da adesão entre reforços e matrizes e alterações na resistência química e mecânica (BJÖRKMAN, 2012).

O plasma é um gás extremamente reativo, parcialmente ionizado, constituído por elétrons livres, íons positivos, radicais livres e outras espécies. A descarga de plasma é produzida por meio da aplicação de um campo magnético ou elétrico forte. Este campo aplicado gera elétrons

com alta energia que tem capacidade de produzir novas espécies quimicamente ativas, íons e radicais livres. A temperatura dos elétrons é mais alta do que a dos íons; essa diferença de energia permite que as reações aconteçam sem causar o aquecimento excessivo do substrato tratado (MORENT et al., 2008). A mudança de hidrofilicidade ou permeabilidade do material é causada principalmente devido à incorporação de alguns grupos funcionais que possuem afinidade com a água: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ (PRANSILP et al., 2016).

Praveen et al. (2016) exploraram as possibilidades de tratamento a plasma como uma técnica viável para modificar a superfície de fibras naturais. Após o tratamento a plasma de oxigênio ionizado verificou-se que as fibras de coco, inicialmente hidrofóbicas, se tornaram imediatamente hidrofílicas, apresentaram um aumento de aproximadamente 65 % na absorção de água e ocorreu uma mudança na morfologia das mesmas.

Farias et al. (2017) trataram fibras de coco utilizando plasma de ar atmosférico e oxigênio a fim de remover a camada superficial de lignina observada claramente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Observaram que a partir da análise de FTIR, os sinais relacionados aos componentes presentes nas fibras de coco tais como lignina (1508 cm^{-1}) e celulose (1317 cm^{-1}) diminuíram numa proporção de dez vezes quando tratadas com plasma de ar atmosférico e de vinte vezes para o plasma de oxigênio. Os compósitos com matriz de amido reforçados com fibras de coco tratadas com plasma apresentaram um aumento nas propriedades mecânicas em comparação aos compósitos reforçados com fibras sem tratamento. Tanto a resistência a tração quanto o módulo elástico aumentaram após o tratamento, melhorias associadas a uma melhor adesão fibra-matriz.

2.6 PROCESSAMENTO POR RTM

Fabricar compósitos reforçados com fibras naturais exige profundo entendimento a respeito de tópicos de processamento tais como cinética de cura da resina, adesão entre fibra e matriz, propriedades dos materiais e tipo de processamento (COSTA; REZENDE; PARDINI, 1999). As características dos compósitos dependem não só dos materiais envolvidos, mas também de como são processados. Pesquisas revelam que o tipo de processamento tem grande influência nas propriedades dos compósitos (BENINI et al., 2015). Então, a escolha do tipo de processamento se torna extremamente relevante uma vez que o objetivo é obter um material com baixo custo de produção e com alta qualidade.

Assim, a moldagem por transferência de resina (RTM) foi escolhida por se tratar de uma técnica de baixo custo, com tempo de processamento relativamente baixo, com a qual ocorre

pouco desperdício de material, e que permite a automação de processos com alta reprodutibilidade e fabricação de peças com geometrias complexas. Desta forma, parâmetros como pressão e temperatura devem ser controlados para garantir impregnação adequada do reforço pela matriz dentro do molde (BROCKS et al., 2013).

No trabalho de Sreekumar et al. (SREEKUMAR et al., 2007) por exemplo, uma comparação foi feita entre os processos de RTM e moldagem por compressão para a fabricação de um compósito de matriz poliéster reforçado com fibra do sisal. Como conclusão, os compósitos fabricados por RTM apresentaram melhores propriedades de resistência à tração, módulo de Young, resistência e módulo de flexão quando comparadas as amostras processadas por moldagem por compressão. Além disso, características como absorção de água e presença de vazios dos compósitos processados por RTM em diferentes temperaturas foram menores quando comparadas aos compósitos processados por moldagem por compressão devido à melhor interação fibra/matriz do processo por RTM, observada também pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostrou a ocorrência de um menor arrancamento de fibras e menor formação de vazios para os compósitos fabricados por RTM.

Vengalrao et al. (2017) realizaram experimentos por RTM para obtenção de compósitos de fibra de vidro/poliéster. Como resultado, as superfícies fraturadas foram analisadas por MEV e ficou evidente que a energia de impacto é distribuída através da quebra e do arrancamento das fibras e por trinca na matriz. Também foi observada a presença de vazios na matriz provenientes da interação interfacial entre matriz e reforço. Quanto maior a concentração de vazios, menor foi a energia de fratura.

2.6.1 Permeabilidade

Compreender o funcionamento do processo através dos parâmetros de processamento, bem como conhecer os fatores externos que influenciam diretamente o processo é um conjunto de informações que contribui para a obtenção de um material com as melhores propriedades possíveis, possibilitando ainda uma melhoria no processamento para o compósito natural e, conseqüentemente, melhores resultados de impregnação e melhores propriedades do material final. Dentre esses parâmetros de processo, o fluxo da resina é considerado relevante, já que a partir dele é possível estimar o que ocorrerá no processamento (NGUYEN; DELÉGLISE-LAGARDÈRE; PARK, 2015). Portanto, o conhecimento a respeito da permeabilidade do reforço garante o comportamento do fluxo de resina durante o processo (RODRIGUES; SOUZA; FUJIYAMA, 2015), já que o significado de permeabilidade é a resistência ao fluxo

de fluido (resina) através do reforço (fibra) dependente da viscosidade do fluido (FRANCUCCI; RODRÍGUEZ; VÁZQUEZ, 2010; RODRÍGUEZ et al., 2004). Desta forma, o processo de fabricação da manta de fibra natural utilizada como reforço do compósito processado por RTM tem uma enorme influência no valor da permeabilidade, ao considerar que quanto mais compacta estiver a manta, ou seja, maior o volume de fibra no compósito, maior será a resistência ao fluido de impregnação (UMER; BICKERTON; FERNYHOUGH, 2011).

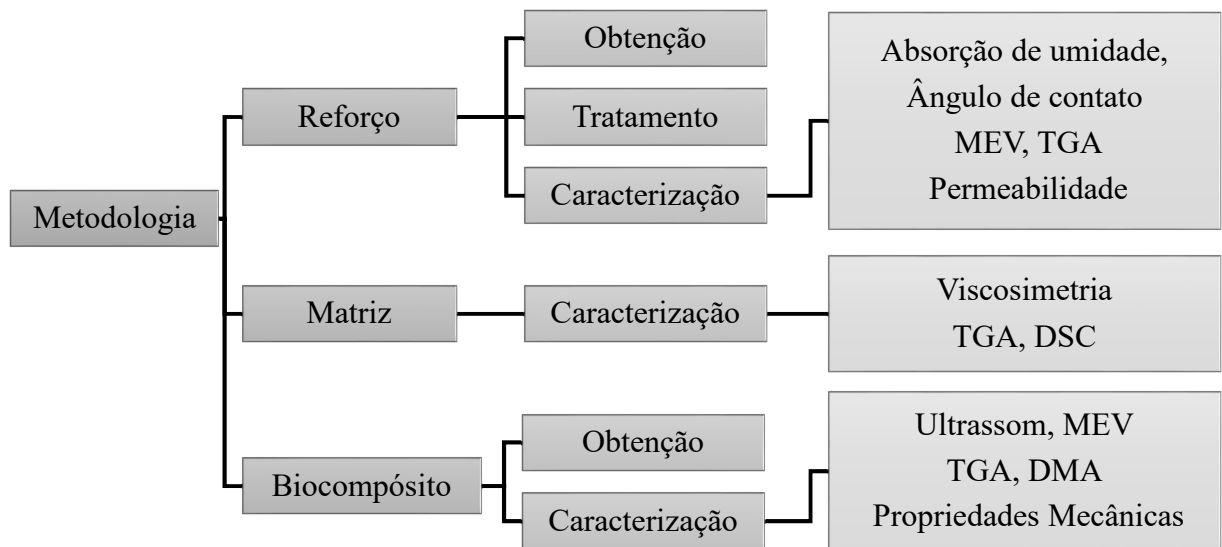
Lekakou et al. (2006) estudaram um modelo para avaliação da permeabilidade no plano de tecidos não tramados com base no fluxo combinado através do conjunto de multicamadas do tecido utilizando a lei de Darcy para os cálculos. Foi observado que existe uma boa relação entre as previsões e os dados obtidos experimentalmente.

Nguyen et al. (2014) investigaram a influência do tipo de líquido utilizado na permeabilidade de fibras de linho durante o processamento por moldagem líquida. A partir dos dados experimentais, concluíram que os valores de permeabilidade eram diferentes para cada tipo de líquido. Já as previsões do modelo clássico Kozeny-Carman e do modelo Kozeny-Carman modificado foram comparadas aos dados experimentais concluindo que a equação de Kozeny-Carman modificada poderia prever muito bem a permeabilidade das mantas naturais, independentemente do tipo de líquido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O organograma da Figura 3 apresenta as etapas da metodologia proposta para o projeto de pesquisa.

Figura 3 – Organograma das etapas do projeto de pesquisa.



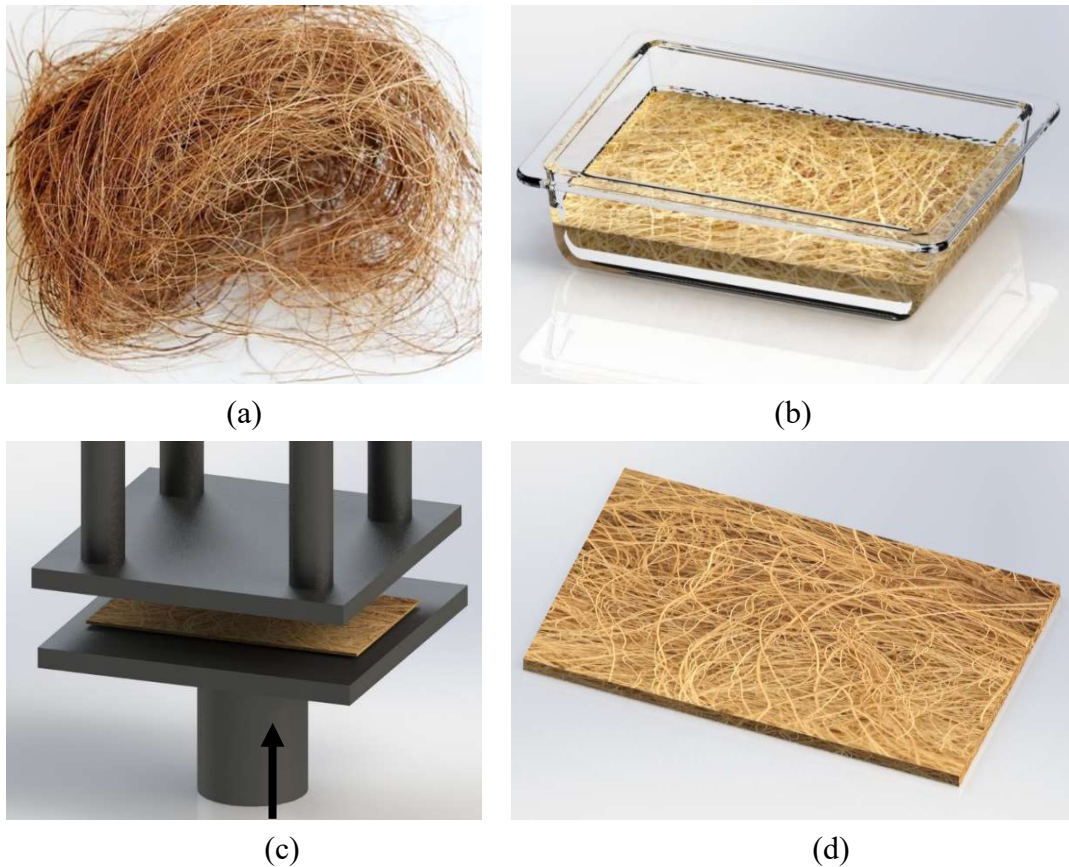
Fonte: Produção do próprio autor.

3.1 OBTENÇÃO DAS MANTAS DE FIBRA DE COCO

Fibras de coco verde, após extração, foram gentilmente doadas pelo Projeto Coco Verde (Rio de Janeiro, RJ); a partir das quais foram confeccionadas, manualmente, mantas de fibra de coco não tramadas.

A Figura 4 apresenta as etapas de confecção das mantas. As fibras de coco (Figura 4a) foram previamente lavadas com água fervente em um recipiente de vidro a fim de promover um manuseio mais fácil e remover algumas impurezas residuais (Figura 4b). Posteriormente, foram conformadas por compressão a quente (Figura 4c) em uma prensa hidráulica Carver CMV100H-15X localizada no Departamento de Materiais e Tecnologias na FEG/UNESP, a uma temperatura de 100 °C durante 1 h. Finalmente, a manta de fibra de coco não tramada foi cortada com as seguintes dimensões 210 mm x 165 mm x 3 mm (comprimento x largura x espessura), de acordo com o molde utilizado no processo RTM (Figura 4d).

Figura 4 – Etapas da confecção das mantas de fibra de coco.

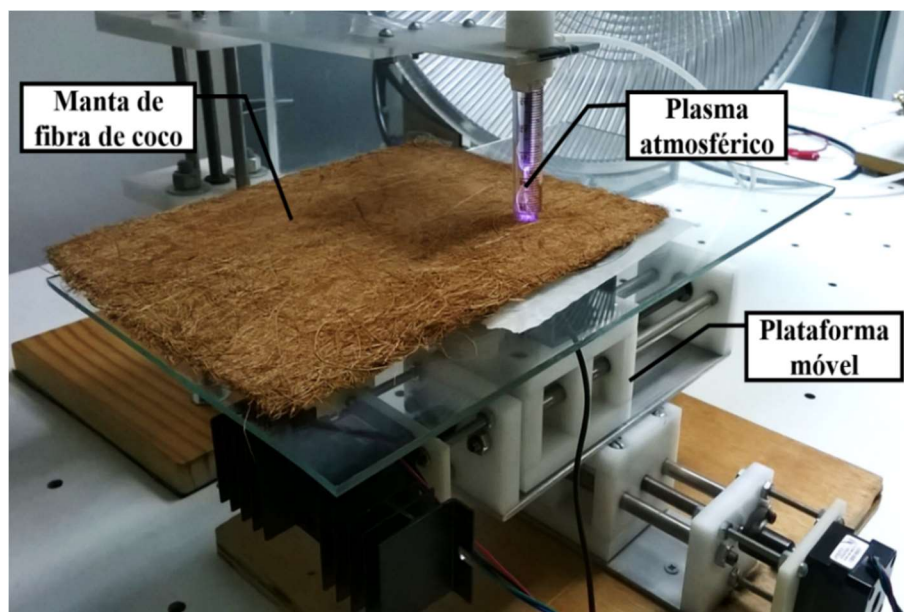


Fonte: Produção do próprio autor.

3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS MANTAS DE FIBRAS DE COCO

Visando melhores propriedades de adesão entre reforço e matriz e consequente melhoria nas propriedades mecânicas do biocompósito, as mantas de fibra de coco *in natura* foram tratadas por jato de plasma atmosférico cujo dispositivo está mostrado na Figura 5. Foi utilizado argônio com fluxo de 1.2 L/min e calculado o tempo de tratamento de 7 segundos a partir de uma relação direta entre área superficial total da manta, área local do tratamento e tempo total de tratamento. O jato de plasma foi gerado a partir do campo elétrico alternado criado entre o eletrodo superior e a superfície do eletrodo aterrado atravessando toda a superfície da amostra colocada a uma distância de 9 mm a partir da ponta do jato. O sistema foi alimentado por uma fonte de 19 kHz de frequência e uma fonte de tensão de 16 kV (pico-a-pico). Uma plataforma móvel foi utilizada para mover a manta de fibra de coco durante o tratamento. Os valores dos parâmetros de tratamento foram determinados com base em trabalhos anteriores efetuados com o mesmo dispositivo localizado no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG/UNESP (CASTRO, 2013; KOSTOV et al., 2014).

Figura 5 – Esquema do tratamento por jato de plasma atmosférico.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS DE FIBRAS DE COCO

As mantas de fibra de coco *in natura* (MFCN) e tratadas (MFCT) foram caracterizadas quanto as suas propriedades térmicas e físico-químicas com intuito de verificar as possíveis modificações superficiais resultantes do tratamento.

3.3.1 Absorção de umidade

O teste de absorção de umidade foi realizado no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG/UNESP com o objetivo de investigar a influência do tempo de tratamento nas fibras de coco. As amostras com dimensões de 30 mm x 30 mm x 3 mm (comprimento x largura x espessura) foram secas a 90 °C por 24 h, antes da realização do teste, tratadas com jato de plasma durante 5 s, 10 s, 30 s, 60 s, e 90 s e pesadas (m_{inicial}) usando uma balança analítica. Trinta amostras, sendo cinco para cada condição, (*in natura* e tratadas durante os cinco tempos citados), imediatamente após o tratamento, foram imersas em água, retiradas em seguida e pesadas em estado úmido ($m_{\text{úmida}}$). Após a pesagem úmida, foram reservadas em um recipiente fechado, mantidas a temperatura ambiente e pesadas a cada 24 h até a estabilização da massa. Com base em dados climáticos da Estação Meteorológica do IAG-USP de maio de 2016 (IAG-USP, 2016), período no qual o teste foi efetuado, a temperatura mensal média foi de 17 °C variando entre 13 °C e 23 °C, e a umidade relativa mensal média foi de 82 %.

3.3.2 Ângulo de Contato

Foram realizadas medidas de ângulo de contato através do goniômetro Ramé-Hart 300F1 pertencente ao Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP – Campus de Guaratinguetá. O equipamento foi utilizado para medir o ângulo de contato com gotas de 5 μL de água deionizada sobre uma única fibra retirada das amostras MFCN e MFCT. Para permitir um bom controle estatístico da medida, em cada amostra foram colocadas 8 gotas e cada gota processada 20 vezes.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por MEV foi utilizada para caracterizar morfologicamente as MFCN e MFCT. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 disponível no LAIMat (Laboratório de Análise de Imagens de Materiais da FEG/UNESP), operando com 10 kV e utilizando detector de elétrons secundários. Com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, as amostras foram fixadas em um suporte e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

3.3.4 Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura de degradação térmica das amostras e seus principais estágios de degradação. Desta forma, amostras com aproximadamente 10 mg foram analisadas em um equipamento SII Nanotechnology INC, modelo Exstar 6000, série TG/DTA 6200, operando sob fluxo de nitrogênio de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura entre 25 °C e 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.5 Permeabilidade

Para o ensaio de permeabilidade foram utilizadas MFCN e MFCT possuindo as seguintes dimensões 210 mm x 165 mm x 3 mm (comprimento x largura x espessura). O objetivo deste ensaio é verificar o fluxo de impregnação do fluido (matriz) na fibra. Para a realização do ensaio foi utilizado o mesmo sistema do processamento de compósitos por RTM, porém com a substituição da placa superior em metal por uma placa de acrílico, que permite a captação de

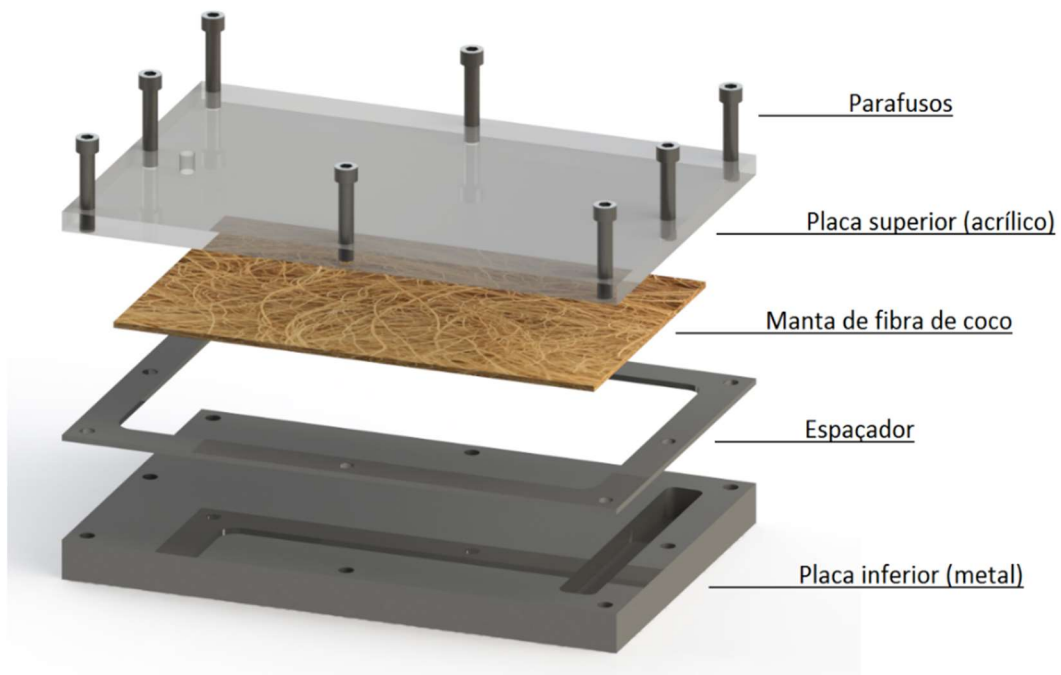
dados do avanço do fluxo através da imagem capturada por meio de uma câmera filmadora. O fluido utilizado foi uma solução de glicerina cuja viscosidade foi determinada por análise no viscosímetro Brookfield com valor equivalente ao da resina poliéster utilizada como matriz na confecção dos biocompósitos.

O ensaio ocorre por meio da injeção da solução de glicerina a uma temperatura de 25 °C com pressão constante, sem vácuo, por uma extremidade do molde até sair pela outra, percorrendo toda a extensão da manta, conforme esquema da Figura 6. Durante o ensaio, uma câmera filmadora realizou a gravação da linha de fluxo do fluido injetado. A permeabilidade da manta foi determinada com base na integração da lei de Darcy, descrita pela Equação (1).

$$K = \frac{\phi \cdot \mu}{2 \cdot P_{inj}} \cdot \frac{x^2}{t} \quad (1)$$

Onde K é o valor da permeabilidade (m^2), ϕ porosidade ($\phi = 1 - Fvf$), Fvf fração volumétrica da fibra, μ a viscosidade (Pa.s), P_{inj} pressão de injeção (Pa), x distância entre a frente de fluxo e a entrada da resina (m), e t o tempo (s).

Figura 6 – Representação do molde para o ensaio de permeabilidade.



Fonte: Adaptado de Monticeli (2017).

Após a aquisição das imagens foi utilizado o software *Image J* para calcular a distância percorrida pela frente de fluxo a partir da entrada da glicerina e determinar o tempo de processamento. A partir dos dados, foi plotado um gráfico da distância ao quadrado pelo tempo, efetuado um ajuste linear e calculado o coeficiente angular para cada curva. Então foi possível determinar o valor da permeabilidade (K) para MFCN e para MFCT.

3.4 RESINA POLIÉSTER INSATURADA

Foram utilizados a resina poliéster insaturada BP (BioPoli UC 5788) e o iniciador Peróxido de Acetil Acetona (AAP), também conhecido como Peróxido de 2,3-pentanodiona, produzidos e gentilmente fornecidos pela Elekeiroz, para o processamento por RTM, com propriedades de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades da resina poliéster insaturada BioPoli.

Propriedades*					
Código	Viscosidade (mPa.s)	Densidade (g/cm ³)	Tempo de gel (min)	Iniciador	Processo
BP 5788	70 – 90	1.1	15 – 20	AAP	RTM

*Valores obtidos a uma temperatura de 25 °C

Fonte: Produção do próprio autor.

3.5 CARACTERIAÇÃO DA RESINA

3.5.1 Viscosimetria

A viscosimetria é uma técnica utilizada para analisar a viscosidade dinâmica de materiais fluidos. A análise da resina poliéster insaturada foi realizada em um viscosímetro Brookfield DV-II + PRO modelo RV, com fuso tipo SC4-27. O recipiente de amostra foi preenchido com 10 mL da resina poliéster já catalisada. A temperatura utilizada foi de 25 °C. Os dados foram coletados até atingirem um torque máximo de 90 % a 200 rpm.

3.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para a determinação dos parâmetros de cura, a resina BP foi analisada utilizando um equipamento DSC Q20 TA Instruments de fluxo de calor previamente calibrado, sob fluxo constante de nitrogênio (40 mL/min) e razão de aquecimento de 10 °C/min. As amostras de resina catalisada e resina catalisada acrescida de fibras de coco (na mesma proporção utilizada no biocompósito), com massa de aproximadamente 5 mg, foram encapsuladas em uma célula de alumínio posteriormente selada. O aquecimento dinâmico da resina ocorreu entre as faixas de temperatura de 0 °C a 300 °C. Depois de determinados os patamares de cura através da análise dinâmica, foram feitas análises isotérmicas a fim de determinar o tempo de cura para cada temperatura selecionada.

3.5.3 Termogravimetria (TGA)

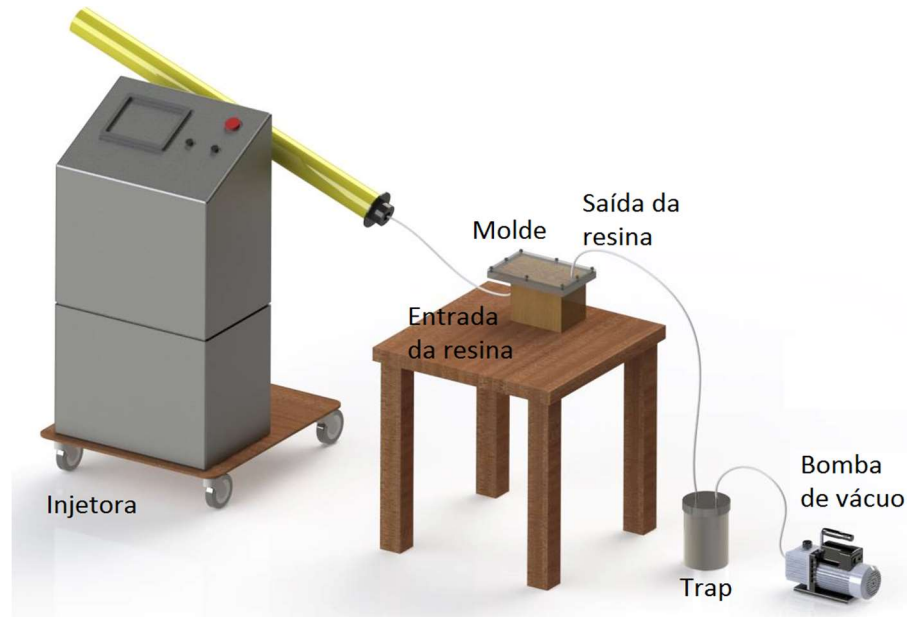
As análises termogravimétricas do polímero curado foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura de degradação térmica das amostras e seus principais estágios de degradação. Desta forma, amostras com aproximadamente 10 mg foram analisadas em um equipamento SII Nanotechnology INC, modelo Exstar 6000, série TG/DTA 6200, operando sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, em uma faixa de temperaturas de 25 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.6 OBTENÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS

Os biocompósitos de poliéster/MFCN e poliéster/MFCT foram processados por RTM utilizando o equipamento *Radius 2100cc RTM Injector* (adquirido no processo FAPESP Nº 2006/02121-6), instalado no Departamento de Materiais e Tecnologias na FEG/UNESP. O equipamento apresentado na Figura 7 possui um sistema pneumático de injeção por pressão controlada. A resina foi depositada no cilindro e através de um pistão cilíndrico e foi injetada no molde fechado. Todo o equipamento de injeção foi mantido a temperatura ambiente e os dados foram coletados por um *software* de aquisição de dados.

Os parâmetros de processamento foram determinados com base nos estudos de permeabilidade e análises de DSC, considerando os dados levantados anteriormente pelo Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos (GFMA) da FEG/UNESP, e ajustados de acordo com os resultados obtidos em cada processamento e com base em testes efetuados anteriormente.

Figura 7 - Representação esquemática do sistema de processamento por RTM.



Fonte: Adaptado de Monticeli (2017).

3.6.1 Processamento dos biocompósitos poliéster/MFCN

As condições de processo utilizadas, assim como as temperaturas e os tempos de cura para o processamento dos biocompósitos C1, C2, C3 e C4 reforçados com mantas de fibra de coco *in natura* (MFCN) estão descritos na Tabela 2. Tais processamentos foram os testes iniciais a partir dos quais foram determinados os melhores parâmetros de processo e serviram como base para os processamentos subsequentes.

Os biocompósitos foram preparados com uma fração volumétrica de fibras (F_{vf}) de aproximadamente 40 % de fibra, com base na literatura (ALAVUDEEN et al., 2015; MONTEIRO et al., 2008; POTHAN; OOMMEN; THOMAS, 2003; SIVA et al., 2013). Os primeiros biocompósitos fabricados apresentados na Tabela 2 (C1, C2, C3 e C4) apresentaram diferentes valores de fração volumétrica devido ao fato de que a preparação das mantas foi manual, acarretando em tentativas de padronização de tal valor. A partir dos biocompósitos mostrados na Tabela 3 (T1, T2, N1 e N2), o valor da fração volumétrica de fibras foi padronizado. A fração volumétrica de fibras para cada biocompósito foi calculada utilizando a Equação (2) com base na literatura (PREET SINGH et al., 2017).

$$Fvf = 1 - \frac{Mc - Mf}{dm \cdot Vc} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde Fvf é o valor da fração volumétrica (%), Mc é a massa do biocompósito (g), Mf é a massa da manta de fibras de coco (g), dm a densidade da matriz (g/cm³) e Vc é o volume do biocompósito (cm³).

Tabela 2 – Parâmetros de processamento por RTM para cada biocompósito.

Biocompósito	Reforço	Fração volumétrica de fibras	Vácuo durante o processo	Patamares de cura
C1	MFCN	28 %	Sim	25 °C por 24 h
				80 °C por 4 h
				145 °C por 3 h
				25 °C por 24 h
C2	MFCN	55 %	Não	80 °C por 4 h
				145 °C por 3 h
				25 °C por 24 h
				80 °C por 5 h
C3	MFCN	44 %	Não	180 °C por 4 h
				80 °C por 3 h 30 min
				135 °C por 3 h
				180 °C por 1 h 30 min
C4	MFCN	36 %	Não	

Fonte: Produção do próprio autor.

Para todos os processamentos, o molde de RTM foi inicialmente limpo com acetona e nele foi aplicado o desmoldante Frekote 700 NC - Loctite, além da aplicação de pasta de silicone nas laterais para evitar um caminho mais facilitado para o fluxo da resina quando injetada, fenômeno conhecido como *race-tracking*.

As MFCN foram previamente secas em estufa a 100 °C durante 1 h e colocadas no interior do molde. Então o molde foi fechado e aplicado vácuo de aproximadamente 4.0×10^2 mbar na saída do mesmo para garantir a vedação e retirar os voláteis do interior do molde. Durante o processamento, o vácuo foi mantido apenas para o biocompósito C1. A injetora foi preparada com a mistura de resina e 0.25 % de iniciador e o processo ocorreu com uma pressão de injeção de 30 psi, a temperatura ambiente. Após o processamento, o molde foi colocado em estufa para a cura da resina com base nos parâmetros obtidos pelo DSC (Tabela 2), além de uma pré-cura a temperatura ambiente de 25 °C sugerida pelo fabricante, com exceção do biocompósito C4.

3.6.2 Processamento dos biocompósitos poliéster/MFCN e poliéster/MFCT

As condições de processamento utilizadas, bem como as temperaturas e os tempos de cura para o processamento dos biocompósitos T1 e T2 reforçados com MFCT e dos biocompósitos N1 e N2 reforçados MFCN estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de processamento por RTM para cada biocompósito.

Biocompósito	Reforço	Fração volumétrica de fibras	Vácuo durante o processo	Patamares de cura
T1	MFCT	40 %	Não	80 °C por 210 min
T2	MFCT	39 %		135 °C por 180 min
N1	MFCN	40 %		160 °C por 120 min
N2	MFCN	48 %		

Fonte: Produção do próprio autor.

Para todos os processamentos, o molde de RTM foi inicialmente limpo com acetona e nele foi aplicado o desmoldante Frekote 700 NC - Loctite, além da aplicação de pasta de silicone nas laterais para evitar um caminho mais facilitado para o fluxo da resina quando injetada, fenômeno conhecido como *race-tracking*. As MFCT e MFCN foram previamente secas em estufa a 100 °C durante 1 h e colocadas no interior do molde. Os biocompósitos foram obtidos seguindo a metodologia descrita no item 4.6.1. Após o processamento, o molde foi colocado em estufa para que a cura da resina fosse feita, seguindo os parâmetros obtidos pelo DSC, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS

3.7.1 Inspeção por ultrassom

Para o ensaio não destrutivo de inspeção dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 foi utilizado um dispositivo ultrassom SONOTRON NDT ISONIC 2006 localizado no Laboratório de Estruturas Aeroespaciais, IEA - Divisão de Engenharia Aeronáutica e Aeroespacial do ITA. A inspeção foi realizada através da varredura manual (XY) sobre as superfícies planas dos biocompósitos por meio de transmissão pulso eco usando um transdutor de frequência de 5 MHz sendo os dados analisados, tratados e obtidos pelo software ISONIC 2006.

3.7.2 Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas dos biocompósitos foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura de degradação térmica das amostras e seus principais estágios de degradação. Desta forma, amostras com aproximadamente 10 mg foram analisadas em um equipamento SII Nanotechnology INC, modelo Exstar 6000, série TG/DTA 6200, operando sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, em uma faixa de temperaturas de 25 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.7.3 Preparação dos corpos de prova

A análise de DMA e os ensaios de tração e flexão exigem que os biocompósitos sejam cortados em corpos de prova com dimensões específicas de acordo com cada norma. A partir das placas dos biocompósitos obtidas com uma espessura de 2.5 mm foram cortados corpos de prova com dimensões de acordo com cada análise proposta. O corte foi feito em uma mesa de corte automática TechCut-5, ALLIED High Tech Products, com disco de corte tipo *metal bond* (*high concentration*) nas dimensões 7" x 0.025" x 1/2" com lâmina diamantada.

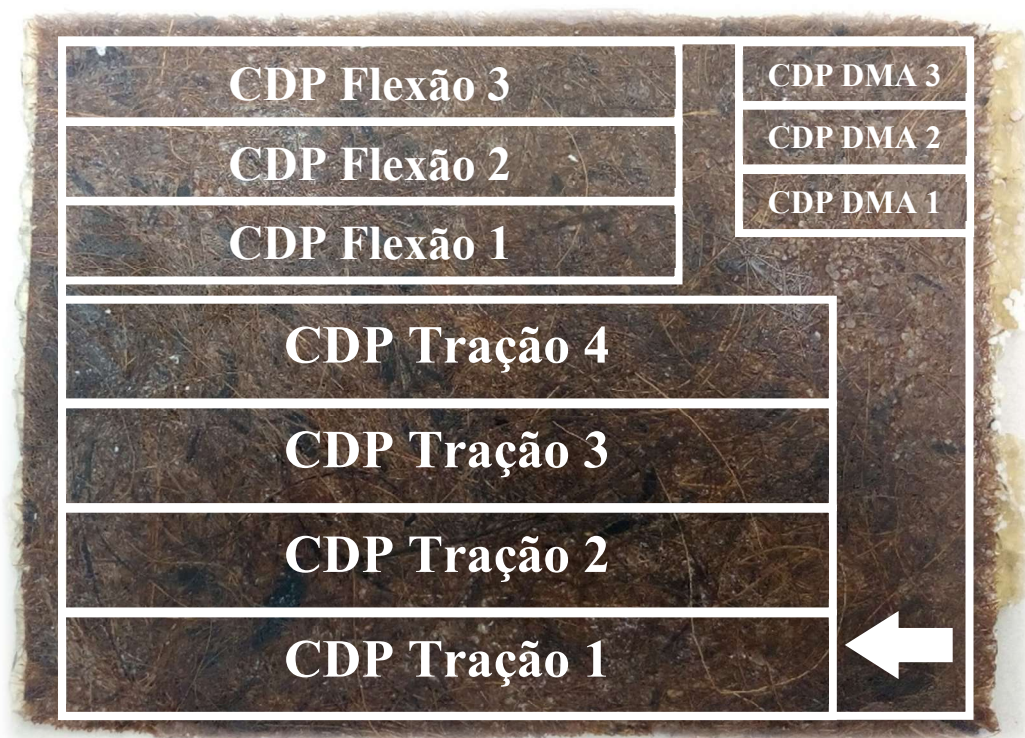
O esquema de corte dos biocompósitos foi feito segundo a Tabela 4 e apresentado na Figura 8, a partir do qual foram obtidos os corpos de prova para as análises de DMA e para os ensaios mecânicos de tração e flexão.

Tabela 4 – Dimensões de corte para as análises dinâmico-mecânicas e ensaios mecânicos de tração e flexão segundo cada norma.

Análise	Norma	Dimensões de corte (mm)
DMA	ASTM D5418 (2015)	50 x 10
Tração	ASTM D638 (2014)	165 x 20
Flexão	ASTM D790 (2017)	127 x 13

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 8 – Esquema de corte dos corpos de prova.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.7.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Um analisador térmico do modelo DMS 6100 da SII Nanotechnology Inc. operando em modo de flexão (*dual cantilever beam*) foi utilizado para avaliar as amostras. A análise ocorreu ao longo de uma taxa de aquecimento de 3 °C/min variando de 30 °C a 140 °C, na frequência de 1 Hz com 10 µm de amplitude, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min. O módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ foram coletados durante o teste e plotados versus temperatura. Cada biocompósito (N1, N2, T1 e T2) foi analisado em duplicata.

3.7.5 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram baseados na norma ASTM D638 – 14. Foram realizados à temperatura ambiente usando uma máquina de teste universal EMIC DL2000 equipada com uma célula de carga de 5 kN com uma velocidade de 5 mm/min e acoplada de um extensômetro de 50 mm. Para obter um resultado estatisticamente significativo, quatro amostras de cada biocompósito foram testadas para avaliar as propriedades mecânicas.

3.7.6 Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram baseados na norma ASTM D790 – 17. Foram realizados à temperatura ambiente usando uma máquina de teste universal EMIC DL2000 equipada com uma célula de carga de 5 kN. As propriedades de flexão foram determinadas no modo de flexão de três pontos. As amostras foram apoiadas em dois suportes com 42 mm de espaçamento (16:1 de razão comprimento e espessura) entre os suportes. A velocidade do ensaio foi ajustada para 1.1 mm/min. para obter um resultado estatisticamente significativo, três amostras de cada biocompósito foram testadas para avaliar as propriedades mecânicas.

3.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV foi utilizada para caracterizar morfologicamente as superfícies fraturadas após os ensaios de tração dos biocompósitos reforçados com MFCN e MFCT. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 disponível no LAIMat (Laboratório de Análise de Imagens de Materiais da FEG/UNESP), operando com 5 kV e utilizando detector de elétrons secundários. Com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, as amostras foram fixadas em um suporte e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

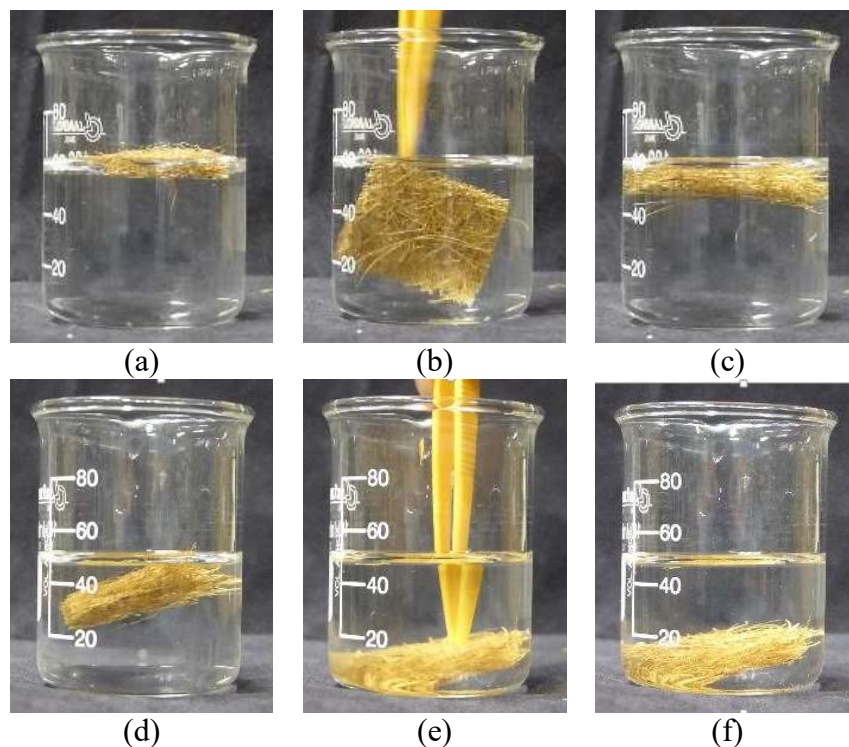
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO

4.1.1 Absorção de umidade

As amostras *in natura* e tratadas durante 5 s, 10 s, 30 s, 60 s, e 90 s foram avaliadas a partir do teste de absorção de umidade com o objetivo de verificar o efeito do tratamento a plasma na característica de absorção de água das mesmas, bem como verificar o efeito do tempo de tratamento. A massa úmida para cada amostra foi pesada a partir da imersão em água em um Becker conforme imagens da Figura 9. Observa-se que a amostra MFCN apresenta uma tendência de boiar, ou seja, permanecer na superfície da água (Figura 9a). Mesmo quando forçada a imergir (Figura 9b), a amostra mantém a tendência de boiar, retornando a superfície da água (Figura 9c), evidenciando a característica hidrofóbica das fibras de coco. Em contrapartida, a amostra MFCT, quando em contato com a água, apresenta uma tendência de afundar (Figura 9d), e quando forçada a imergir (Figura 9e), permanece afundada (Figura 9f) evidenciando a nova característica hidrofílica proporcionada pelo tratamento com plasma.

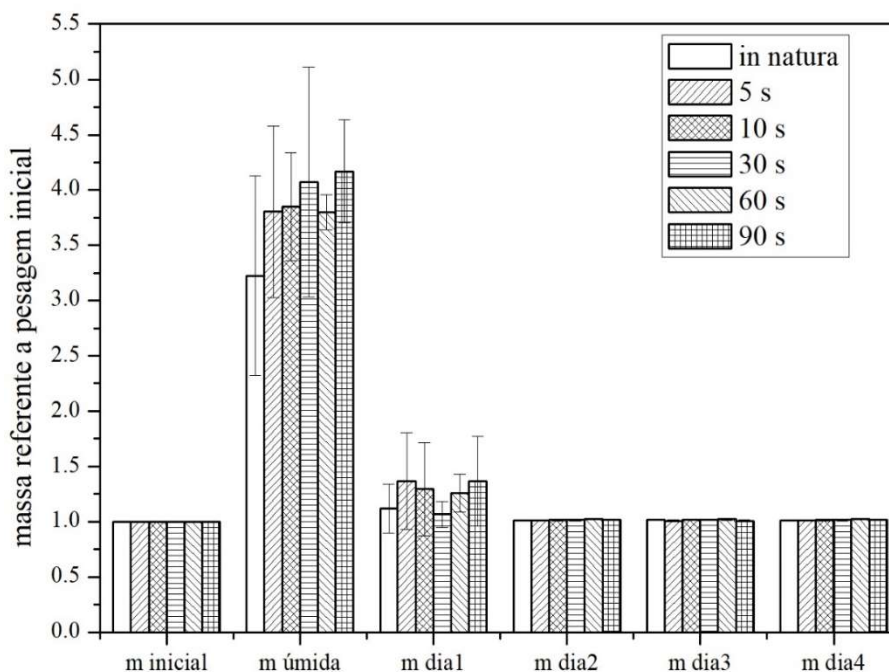
Figura 9 – Imersão em água das amostras MFCN (a, b, c) e MFCT (d, e, f).



Fonte: Produção do próprio autor.

Os valores da massa inicial (m_{inicial}) antes da imersão em água, massa úmida ($m_{\text{úmida}}$) logo após a imersão e retirada da água, e os valores de massa das amostras medidos a cada 24 h (m_{dia1} , m_{dia2} , m_{dia3} e m_{dia4}) durante a secagem em temperatura ambiente estão apresentados no gráfico da Figura 10.

Figura 10 – Gráfico do teste de absorção de umidade.



Fonte: Produção do próprio autor.

É possível observar que o valor da $m_{\text{úmida}}$, ou seja, massa da amostra pesada imediatamente após a imersão e retirada da água, é consideravelmente maior para as fibras tratadas quando comparadas à fibra *in natura*, uma vez que as amostras tratadas apresentaram um valor de $m_{\text{úmida}}$ aproximadamente 4 vezes maior em relação a m_{inicial} enquanto a amostra *in natura* apresentou um valor de $m_{\text{úmida}}$ aproximadamente 3 vezes maior em relação a m_{inicial} . Também vale destacar que o valor do desvio padrão apresenta uma tendência de diminuição em relação ao aumento do tempo de tratamento, desta forma, entre diferentes tempos de tratamentos, não foi possível observar diferenças significativas considerando os valores de desvio padrão.

Analisando as pesagens subsequentes (m_{dia1} , m_{dia2} , m_{dia3} e m_{dia4}) durante a evaporação da água, é possível verificar que após o 2º dia a massa é estabilizada para todas as amostras, ou seja, toda a água absorvida foi evaporada. Para garantir a estabilização da massa, a mesma foi avaliada até o 4º dia comprovando que não houve mais alteração a partir do 2º dia.

Considerando que o tempo de tratamento, conforme descrito no item 3.2 da Metodologia, foi de 7 s, é possível inferir com base nos resultados apresentados, que o tempo de tratamento utilizado foi suficiente para modificar a característica hidrofílica das fibras.

4.1.2 Ângulo de contato

Para existir uma interação adequada entre reforço e matriz, é necessária uma boa adesão interfacial na superfície de contato entre esses materiais. Essa força de interação também é conhecida como tensão ou energia superficial (PRAVEEN et al., 2016). Para que se obtenha uma boa adesão, os materiais em contato precisam possuir uma energia superficial significativa. A energia superficial de um sólido, no caso o reforço, depende tanto da interação superficial entre as moléculas quanto dos grupos funcionais presentes na sua superfície (KARGER-KOCSIS; MAHMOOD; PEGORETTI, 2015). A energia superficial de um sólido é medida com base no ângulo de contato entre líquidos e a superfície sólida. Na Tabela 5 são apresentados os resultados das medidas do ângulo de contato para as fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.

Tabela 5 – Valores das medidas do ângulo de contato das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.

Amostra	Ângulo de contato (°)								Média (°)	Desvio padrão
MFCN	94.8	94.7	94.9	95.1	97.4	97.1	95.9	94.4	95.7	1.1
MFCT	60.6	60.3	60.9	62.9	62.7	60.0	59.2	64.7	61.4	1.7

Fonte: Produção do próprio autor.

Analisando e comparando os valores de ângulo de contato, foi observado que a amostra da MFCT apresentou uma superfície com característica hidrofílica devido ao valor do ângulo de contato menor que 90° resultante de uma maior energia superficial proveniente do tratamento por jato de plasma atmosférico. Esse menor valor no ângulo de contato é consequência da redução da característica hidrofóbica das fibras de coco causada, possivelmente, pela remoção parcial da lignina (KOCAMAN et al., 2017). Para a MFCN, foi observado uma característica hidrofóbica confirmada pelo valor do ângulo de contato maior que 90°, resultante de uma menor energia superficial causada pela presença de lignina na superfície das fibras (KOCAMAN et al., 2017).

A diminuição do ângulo de contato após o tratamento mostra que a utilização do plasma atmosférico é uma boa alternativa para que a energia superficial de fibras naturais seja elevada e possibilite a melhor adesão interfacial entre reforço e matriz. Para a MFCN, a energia superficial é tal que não permite uma adequada interação interfacial, impedindo que a gota se sustente na superfície da fibra e, desta forma, impossibilitando a aquisição da imagem da gota que foi depositada na fibra. Já para o caso da MFCT, foi possível capturar a imagem da gota depositada na superfície da fibra, devido a sua característica hidrofílica, conforme observado na imagem da Figura 11.

Figura 11 – Medida do ângulo de contato da fibra retirada da MFCT.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na literatura, tem sido comum a utilização da medida do ângulo de contato para investigar as propriedades das fibras.

Brígida et al. (2010) no estudo da molhabilidade pelo ângulo de contato observaram que a interação entre fibra/solvente depende do tratamento químico utilizado, e concluíram que as fibras tratadas com NaOCl ou NaOCl/NaOH são mais hidrofílicas quando comparadas à fibra sem tratamento, devido à remoção da lignina, resultando em uma redução da hidrofobicidade.

Segundo Stepanova et al. (2015) o tratamento a plasma diminui as ligações C-H e C-C (propriedades hidrofóbicas) e forma novas ligações como O-C=O (propriedades hidrofílicas) aumentando assim a característica hidrofílica das fibras tratadas. Zhang et al. (2013) observou que o tratamento com plasma atmosférico contendo argônio adicional criou sítios reativos com radicais livres de carbono aumentando a possibilidade de reações e interações superficiais, consequentemente uma maior energia superficial.

Desta forma, o tratamento a plasma, quando comparado aos tratamentos químicos, além de diminuir o valor do ângulo de contato das fibras, possui vantagens no que diz respeito ao seu efeito em relação ao meio ambiente sendo menos poluente, não utilizando reagentes químicos e não gerando resíduos tóxicos.

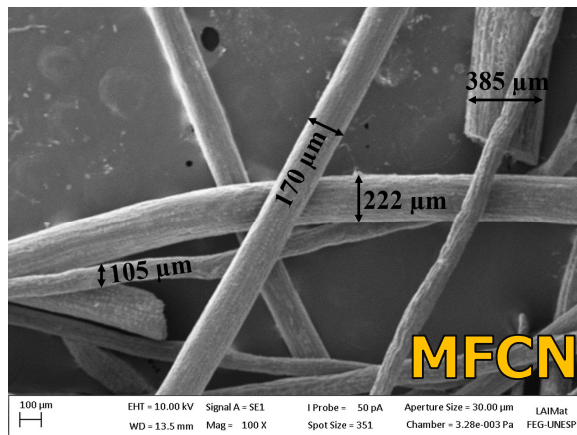
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O efeito do tratamento a plasma na superfície das fibras de coco foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura. As características morfológicas das amostras MFCN e MFCT são apresentadas na Figura 12.

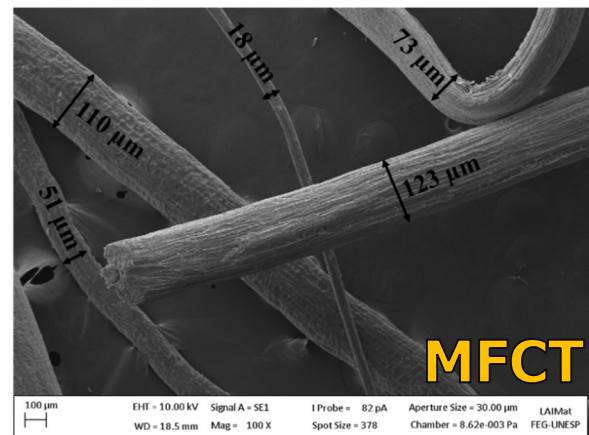
Uma variedade no diâmetro das fibras pode ser observada para ambas as amostras MFCN e MFCT, sendo que o mesmo variou entre 18 μm e 385 μm conforme observado nas Figuras 12a e 12d. Na micrografia da MFCN (Figura 12b) é possível observar que a superfície é lisa e recoberta por uma camada de substâncias residuais como ceras e extrativos além de impurezas, características das fibras lignocelulósicas, conforme observado nos trabalhos de Muensri et al. (2011), Brahmakumar, Pavithran, Pillai (2005) e Calado, Barreto, D'Almeida (2000). Observa-se também partículas globulares (Figura 12c) presentes na superfície das fibras, espaçadas em intervalos regulares, conhecidas como tiloses, que cobrem as cavidades circulares superficiais. Na literatura, tais resultados foram também observados por Benini (2011), Carvalho et al. (2010) e Gu (2009).

Nas micrografias da MFCT, Figuras 12e e 12f, observa-se uma remoção parcial da camada superficial, expondo a parte interna da fibra e aumentando a área de contato devido a exposição das fibrilas através das reentrâncias. Isso ocorre devido ao fenômeno conhecido como *etching*, ocorrido durante o tratamento a plasma, que possibilita um aumento da rugosidade superficial favorecendo a ancoragem mecânica e contribuindo para o aumento na adesão do compósito (FARIAS et al., 2017).

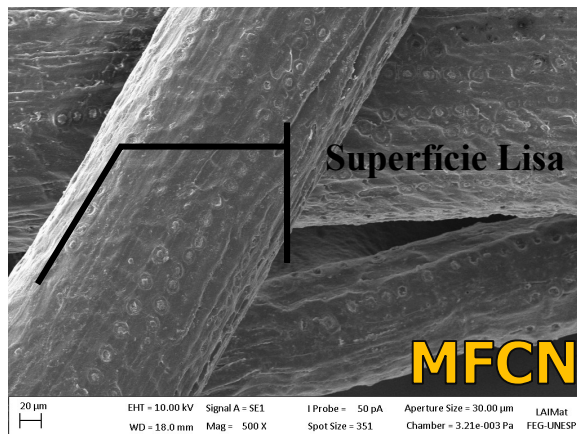
Figura 12 – Micrografias das amostras MFCN 100X (a), 500X (b), 2000X (c) e MFCT 100X (d), 500X (e), 2000X (f).



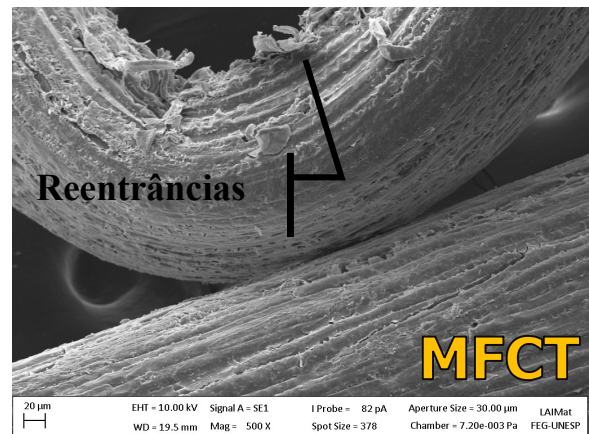
(a)



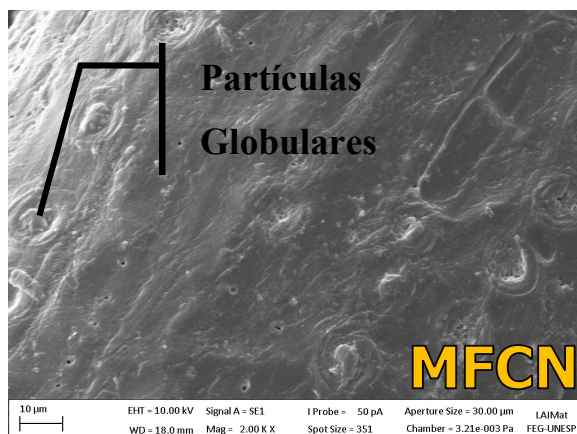
(d)



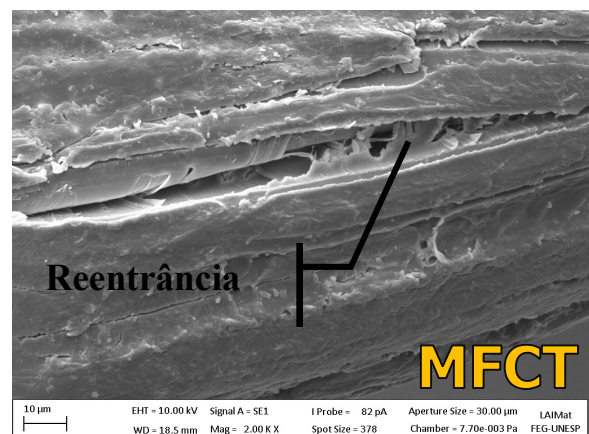
(b)



(e)



(c)

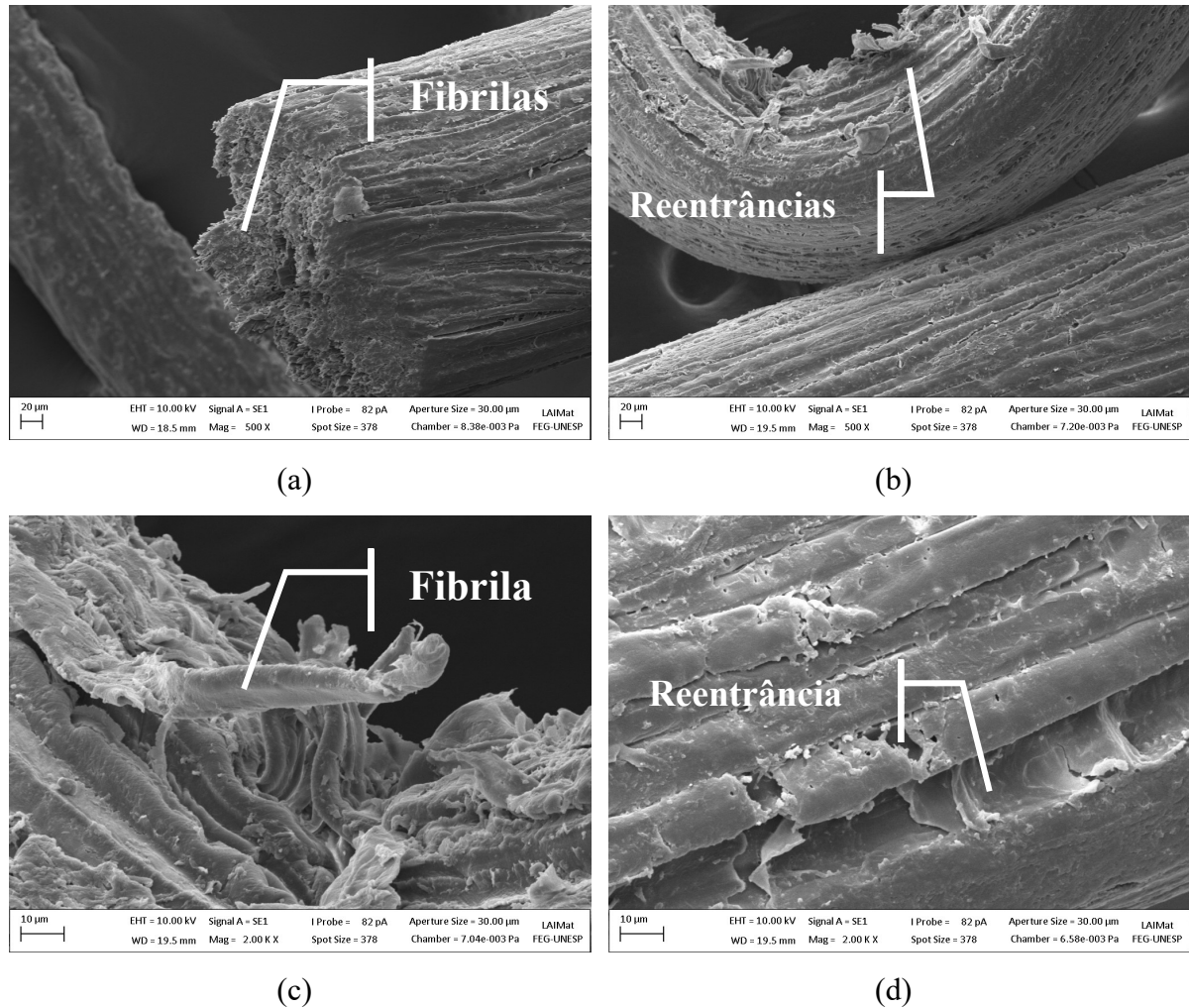


(f)

Fonte: Produção do próprio autor.

Nas imagens da Figura 13, é possível observar de forma mais detalhada a superfície das MFCT, evidenciando os efeitos proporcionados pelo tratamento a plasma através do fenômeno de *etching* tais como maior exposição das fibrilas e a aparição de reentrâncias.

Figura 13 – Aspecto superficial das MFCT.



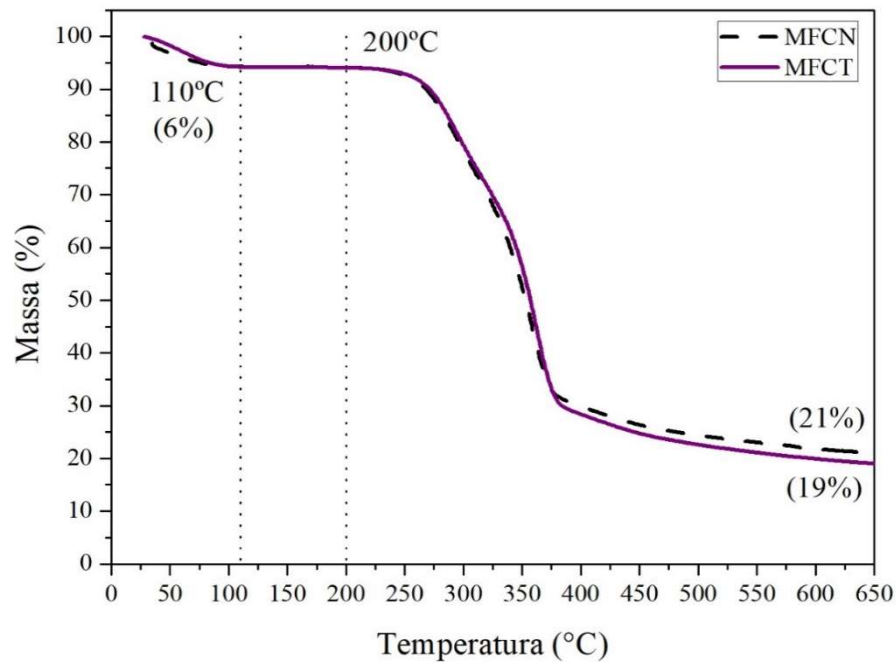
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.4 Termogravimetria (TGA)

As fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT foram caracterizadas por termogravimetria com o objetivo de avaliar a influência do tratamento superficial a plasma na estabilidade térmica das amostras e as curvas de TGA e DTG obtidas estão apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Analisando as curvas da Figura 14, foi observado que ambas as amostras apresentam um comportamento térmico estável até aproximadamente 200 °C. A partir desta temperatura começa o processo de degradação das fibras cujos intervalos de temperatura e perda de massa estão apresentados na Tabela 6.

Figura 14 – Curvas TGA das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 6 – Perda de massa, resíduo e temperaturas iniciais de degradação (T_i) das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.

Amostra	Região	ΔT (°C)	T_{pico} (°C)	T_i (°C)	Perda massa (%)	Resíduo (%)
MFCN	1	25 – 110	60		6	
	2	200 – 320	280	200	24	21
	3	320 – 410	350		41	
MFCT	1	25 – 110	60		6	
	2	200 – 310	280	200	19	19
	3	310 – 410	360		39	

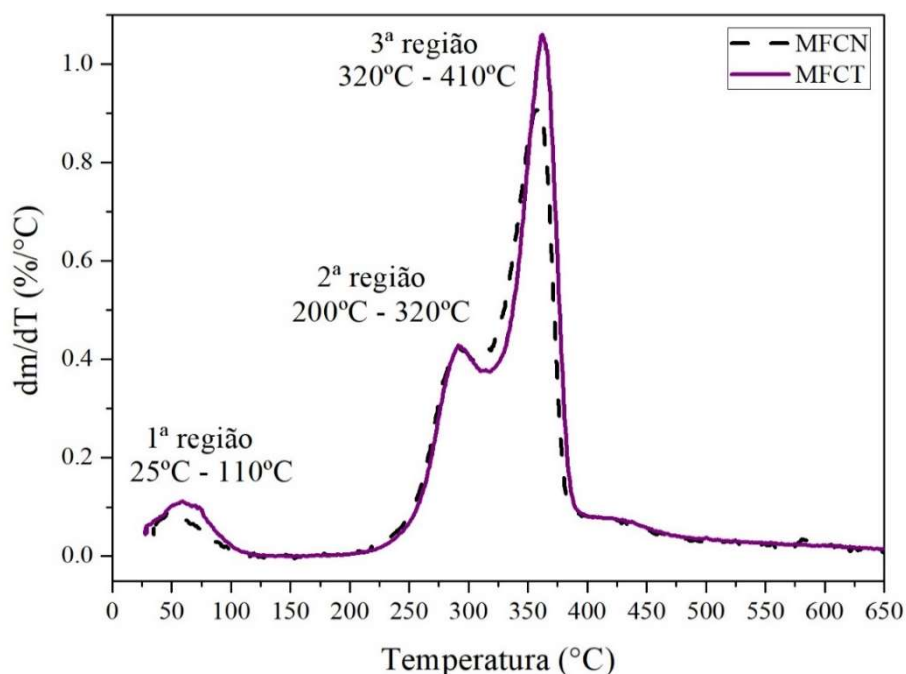
Fonte: Produção do próprio autor.

Nas curvas de DTG, apresentadas na Figura 15, é possível observar as 3 regiões de decomposição das fibras de coco. A primeira região ocorre entre a temperatura ambiente e aproximadamente 100 °C, com uma perda de massa de 6 % por volta de 110 °C, associada à perda de umidade devido a evaporação da água absorvida, e a presença de compostos de baixa massa molecular como extrativos (BENINI et al., 2015; ROSA et al., 2010). A segunda região representa principalmente a decomposição dos componente amorfos hemicelulose, pectina e parte da lignina entre 200 °C e 320 °C, com taxa máxima de degradação em 270 °C (BENINI

et al., 2015; ESMERALDO et al., 2010). A terceira região, entre 320 °C e 410 °C, apresenta a decomposição da celulose com pico máximo em 350 °C para MFCN e 360 °C para a MFCT, onde a perda de massa ocorre na máxima velocidade (BRÍGIDA et al., 2010).

A lignina, por ter uma estrutura complexa, se degrada em uma ampla faixa de temperatura desde aproximadamente 200°C até temperaturas superiores a 700 °C, contribuindo, dessa forma, para as perdas de massa que ocorrem nas segunda e terceira regiões, assim como sendo parte dos resíduos de 21 % e 19 %, respectivamente, obtidos no final da análise (SCALICI; FIORE; VALENZA, 2016).

Figura 15 – Curvas DTG das fibras de coco retiradas das MFCN e MFCT.



Fonte: Produção do próprio autor.

Após aproximadamente 410 °C ocorre apenas uma decomposição residual lenta até atingir a estabilidade por volta dos 650 °C. A quantidade de resíduo, ou seja, material que não foi degradado durante a análise, obtida no final da análise, próximo a 650 °C, foi de 21 % para a MFCN e 19 % para a MFCT. Essa pequena redução na quantidade de resíduo para a fibra tratada de 2 % está relacionada, possivelmente, com a remoção parcial da lignina durante o tratamento.

Um comportamento térmico similar foi observado no estudo de Benini et al. (2015) no qual fibras de coco foram tratadas quimicamente com solução de hidróxido de sódio 1 % (m/m) para a fabricação de compósitos poliméricos.

4.1.5 Permeabilidade

O efeito do tratamento a plasma nas fibras de coco também foi analisado a partir do ensaio de permeabilidade com a finalidade de compreender o comportamento de fluxo do fluido, nesse caso foi usada uma solução de glicerina simulando a resina e sua viscosidade, a qual passa através das MFCN e MFCT, durante o processamento por RTM. Além disso, a partir da Equação (1) foi possível determinar o valor da permeabilidade dos reforços.

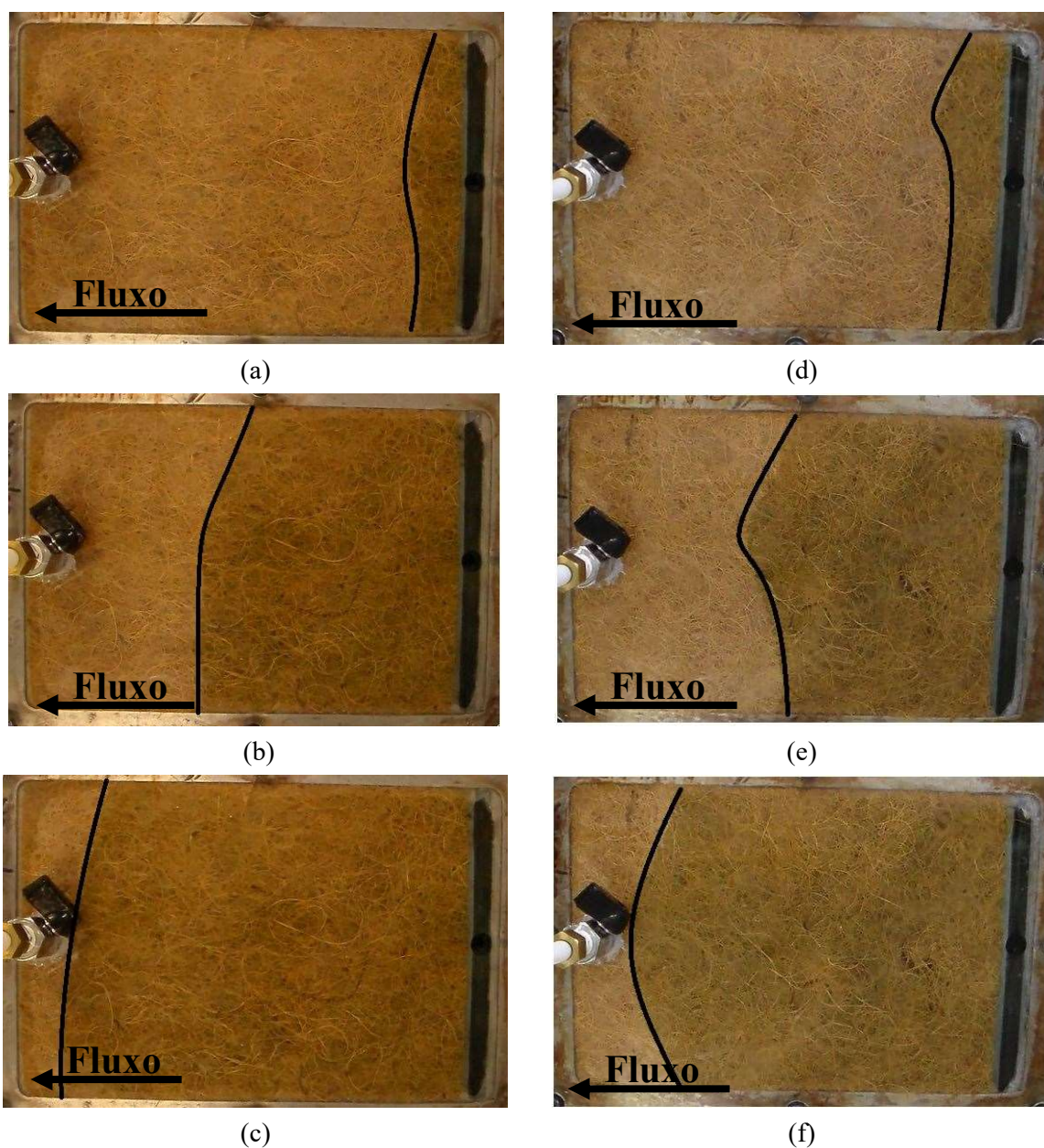
$$K = \frac{\phi \cdot \mu}{2 \cdot P_{inj}} \cdot \frac{x^2}{t} \quad (1)$$

As imagens da Figura 16 apresentam as frentes de fluxo da solução de glicerina através dos reforços em diferentes de tempos de injeção.

Pode ser observado nas imagens da Figura 16 que ambas as mantas possuem perfil de impregnação positivo, ou seja, na direção de injeção, contudo o comportamento da frente de fluxo para a MFCT se mostrou mais regular, ou seja, uma frente de fluxo com um formato côncavo e com comportamento laminar, possibilitando melhor controle do processamento e ajustando para uma forma mais adequada a impregnação do reforço pela matriz.

Foi observado durante a realização do ensaio que a solução de glicerina não impregna totalmente a MFCN, o que possibilita o aprisionamento de ar, e acarreta, consequentemente, na formação de vazios. Também foi observado que o ar residual presente na área de injeção (entrada) se move junto ao fluxo de fluido e se espalha na área próxima à saída onde foi aplicado o vácuo, o que também permite a formação de vazios.

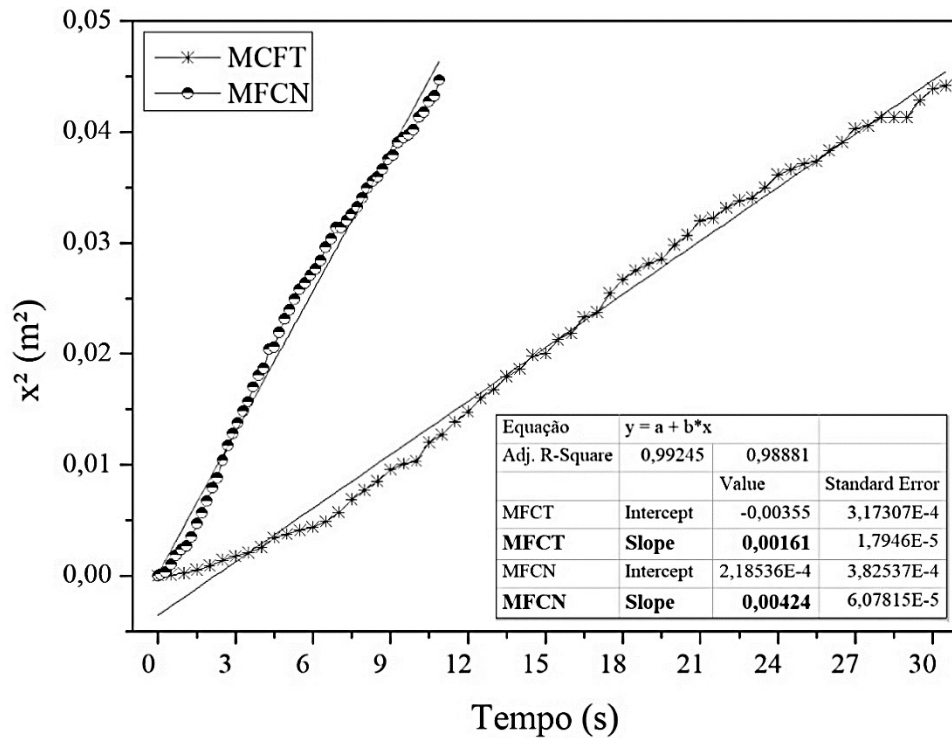
Figura 16 – Detalhe do comportamento da frente de fluxo da solução de glicerina através dos reforços MFCN em 1 s (a), 4 s (b) e 10 s (c) e MFCT em 2 s (d), 14 s (e) e 29 s (f).



Fonte: Produção do próprio autor.

Uma relação entre o quadrado da distância percorrida pelo centro da frente de fluxo em função do tempo está apresentada no gráfico da Figura 17. A partir do gráfico, foram feitos ajustes lineares e calculados os coeficientes angulares para cada curva. Os valores obtidos estão listados na Tabela 7, assim como os valores de permeabilidade, calculados a partir da Equação (1).

Figura 17 – Gráfico dos valores de distância ao quadrado em função do tempo obtidos para as MFCN e MFCT no ensaio de permeabilidade.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 7 – Síntese dos parâmetros obtidos e calculados no ensaio de permeabilidade.

Amostra	ϕ (%)	P_{inj} (Pa)	t (s)	Coef. Angular ($x^2.t^{-1}$)	Permeabilidade (m^2)
MFCN	82.6	1.45×10^5	10.9	0.00424	10.1×10^{-10}
MFCT	80.7	1.45×10^5	30.5	0.00161	3.7×10^{-10}

Fonte: Produção do próprio autor.

Analisando os valores da Tabela 7, é possível observar que a permeabilidade da MFCN é aproximadamente 3 vezes maior que a da MFCT. A redução do valor da permeabilidade após o tratamento pode ser atribuída ao aumento da hidrofiliicidade da fibra proporcionado pelo plasma. Os resultados do teste de absorção de umidade e de ângulo de contato, assim como a formação de reentrâncias observada nas imagens de MEV, indicam, também, que o tratamento com plasma de ar atmosférico sobre as fibras de coco possibilita uma melhor impregnação e uma maior interação interfacial entre fluido e reforço. Em relação a MFCN, o maior valor da permeabilidade acarreta em um comportamento menos regular da frente de fluxo conforme observado nas Figuras 16a, 16b, 16c.

Como conclusão dos estudos de permeabilidade, destaca-se que o tratamento com plasma de ar atmosférico é um método que possibilita um melhor controle de processamento e resulta em uma melhor impregnação do reforço pela matriz, além de uma frente de fluxo mais regular e laminar, evitando a formação de ar aprisionado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ

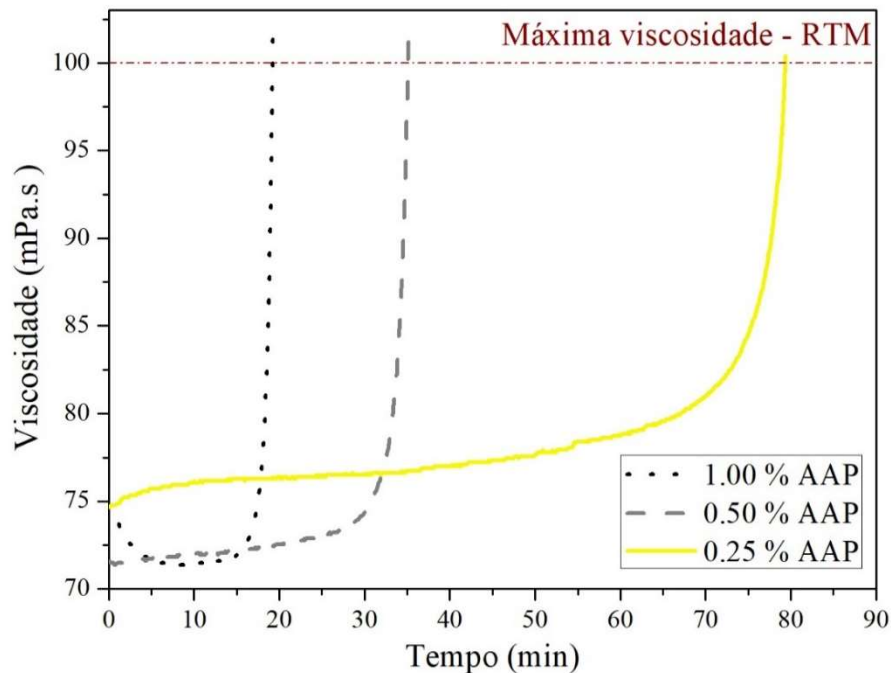
4.2.1 Viscosimetria

Processamento de polímeros termorrígidos requer conhecimentos a respeito da reocinética do material. A cura de uma resina termorrígida envolve a transformação do pré-polímero no estado de um líquido viscoso para o estado sólido vítreo como resultado da formação de uma rede de cadeias poliméricas através de reações químicas dos grupos reativos. Esta transição passa pelo ponto de gel no qual a viscosidade aumenta e a resina endurece durante a reação de polimerização exotérmica (LIONETTO et al., 2004; STAPFER; D'ANDREA, 1971). O tempo de gel é o parâmetro da reocinética que possibilita descrever a transição da primeira para a segunda etapa do processo, ou seja, do estado viscoso para o estado vítreo, irreversível, a partir do aumento exponencial do valor da viscosidade (VILAS et al., 2001a).

O estudo da viscosidade foi realizado utilizando diferentes porcentagens em volume do iniciador AAP (1.00 %, 0.50 % e 0.25 %) com intuito de estimar o tempo ideal de gelificação (tempo de gel) da resina poliéster insaturada, a temperatura de 25 °C, visando possibilitar seu processamento por RTM. O valor da viscosidade da resina deve ser baixo o suficiente para que a resina flua o mais facilmente possível e deve permanecer inalterado por tempo suficiente de modo a permitir o processamento por RTM e a limpeza do ferramental, antes que a resina entre em estado de gel e solidifique. A Figura 18 apresenta as curvas de viscosidade da resina BP com adição das três porcentagens em volume de iniciador.

Com 1.00 % de iniciador, valor sugerido pelo fabricante, a viscosidade da resina se eleva exponencialmente em um tempo curto, passando do estado viscoso para o estado vítreo em apenas 15 minutos, ou seja, apresenta um tempo de gel que inviabiliza seu processamento por RTM. Utilizando 0.50 % do iniciador, foi observado que o comportamento reológico da resina não foi muito diferente em relação ao primeiro, ou seja, a viscosidade aumentou exponencialmente em um período equivalente a 30 minutos, apresentando um tempo de gel considerado não viável para o processamento por RTM.

Figura 18 – Viscosimetria da resina BP com três porcentagens de iniciador.



Fonte: Produção do próprio autor.

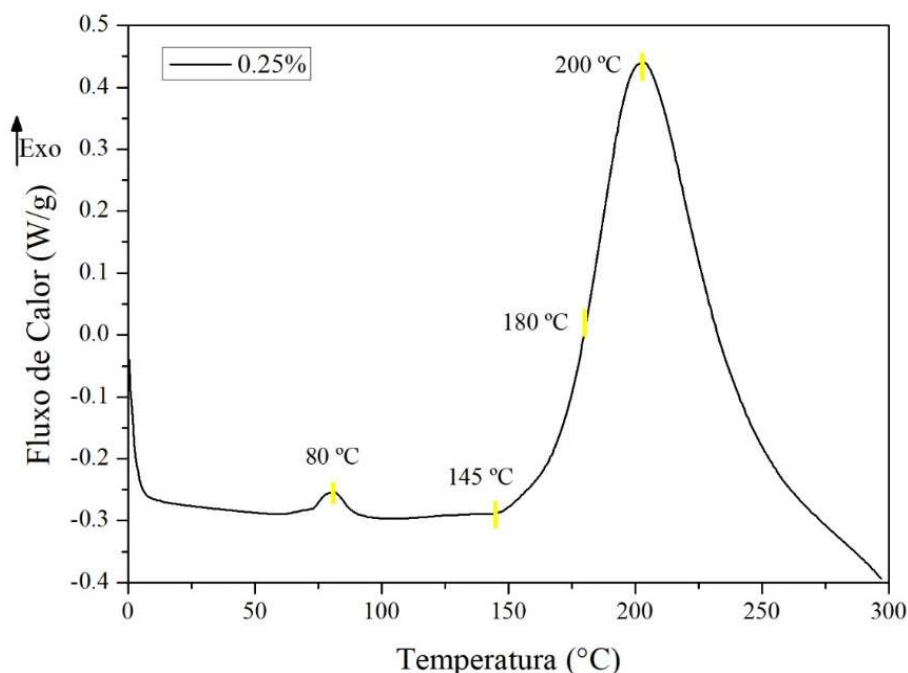
Com o intuito de aumentar o tempo em viscosidade reduzida, foi novamente reduzida a quantidade de iniciador para 0.25 % e, como resultado, a viscosidade da resina se manteve entre 75 mPa.s e 80 mPa.s (valor adequado para processamento por RTM) durante aproximadamente 70 minutos. A partir desse tempo a viscosidade começou a aumentar, apresentando um tempo de gel adequado para o processamento por RTM. Portanto, observa-se que uma menor porcentagem de iniciador adicionado à resina favoreceu o seu processo por RTM uma vez que essa configuração possibilitou um maior tempo de gel.

4.2.2 Determinação dos parâmetros de cura da resina pura e com fibra

As análises de DSC dinâmica e isotérmica foram realizadas inicialmente com a resina BP pura e em seguida com a resina BP acrescida de fibra a fim de verificar o efeito da adição de fibras nos parâmetros (temperatura e tempo) de cura.

A Figura 19 apresenta a curva de DSC obtida a partir da reação de cura da resina BP endurecida com 0.25% APP, sem adição de fibra, conforme determinado pelo ensaio de viscosidade, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 19 – Curva DSC dinâmica da resina BP com 0.25 % AAP.

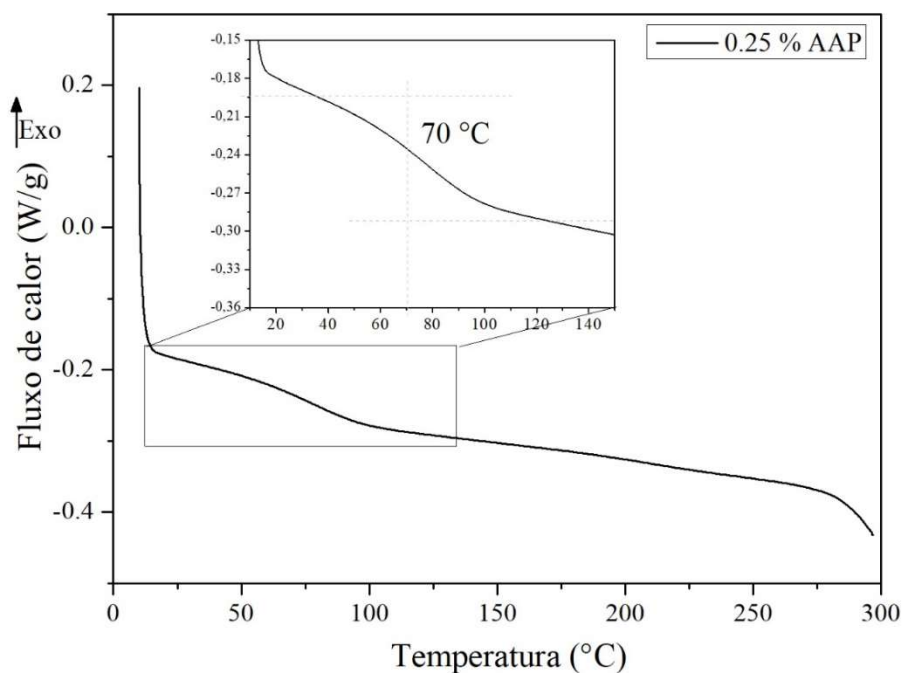


Fonte: Produção do próprio autor.

Observou-se que o perfil da curva dinâmica de DSC apresenta dois fenômenos exotérmicos característicos da reação de cura de resinas termorrígidas. O primeiro pico, menos evidente, tem início em 70 °C (início da cura) e término em 90 °C, com uma taxa máxima de cura em 80 °C, temperatura na qual a reação ocorre com maior velocidade. O segundo pico, mais evidente, tem início em 145 °C (início da cura) e término em 300 °C, ou seja, cura completa da resina, com uma taxa máxima de cura ocorrida em 200 °C.

A resina também foi submetida à dupla varredura dinâmica (*dual scan*) para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). A Figura 20 apresenta a curva DSC do segundo aquecimento dinâmico da resina BP, com um valor médio da T_g de 70 °C, valor próximo ao encontrado na literatura para outras resinas poliéster insaturadas (SAITER et al., 2002; SANCHEZ; ZAVAGLIA; FELISBERTI, 2000; TRINO et al., 2016).

Figura 20 – Curva DSC obtida a partir do segundo aquecimento dinâmico da resina BP com 0.25% de iniciador, evidenciando a temperatura de transição vítrea.

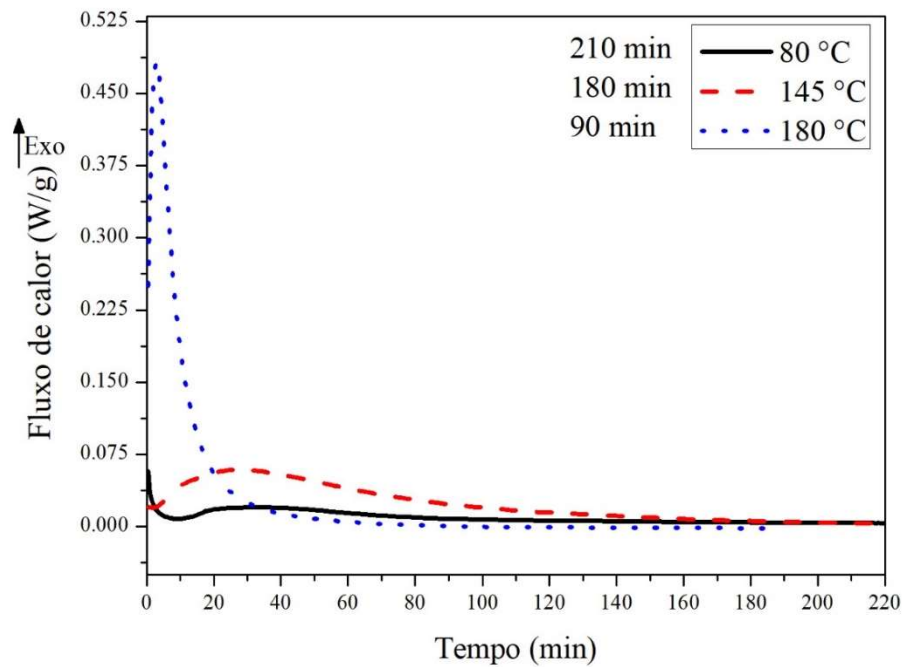


Fonte: Produção do próprio autor.

Com base na análise dos picos de reação de cura a partir das curvas dinâmicas do DSC, foram determinadas as temperaturas a serem utilizadas na análise de DSC isotérmico de forma que para o primeiro pico, foi apenas considerada a temperatura máxima de pico, ou seja, 80 °C. Para o segundo pico, mais evidente, foram escolhidas as temperaturas de início e de meio de pico, respectivamente 145 °C e 180 °C, uma vez que 200 °C é temperatura inicial de degradação da fibra conforme observado na análise de TGA das fibras de coco *in natura* e tratadas, apresentada anteriormente no item 5.1.4.

Com as curvas obtidas na análise do DSC isotérmico, apresentadas na Figura 21, foi possível estabelecer, para cada temperatura estipulada (80 °C, 145 °C, 180 °C), os tempos mínimos necessários para a polimerização da resina BP que foram, respectivamente, 210 min, 180 min e 90 min. Observou-se também que quanto maior a temperatura, menor o tempo necessário para a polimerização da resina.

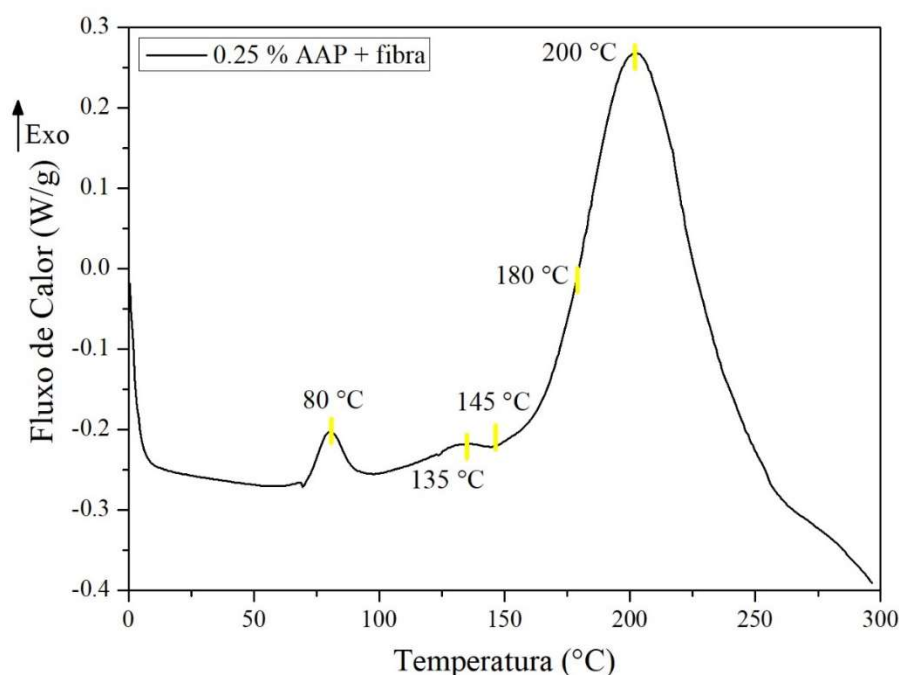
Figura 21 – Curvas isotérmicas a diferentes temperaturas, obtidas por DSC dinâmico.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 22 apresenta a curva de DSC dinâmico obtida a partir da reação de cura da resina BP endurecida com 0.25% APP com adição da fibra de coco, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Observou-se que o perfil da curva dinâmica de DSC, agora com um comportamento diferente ao observado nas curvas de DSC da resina BP pura, apresenta três fenômenos exotérmicos. O primeiro pico, similar ao da resina BP pura, ocorreu no mesmo intervalo de temperatura com taxa máxima de cura em 80 °C. Com a adição da fibra surge um segundo pico, também conhecido como ombro, com início em 120 °C e término em 145 °C, e com taxa máxima de cura em 135 °C. O terceiro pico, similar ao da resina BP pura, mais evidente, também ocorreu no mesmo intervalo de temperatura com uma taxa máxima de cura em 200 °C.

Figura 22 – Curva DSC dinâmica da resina BP endurecida com 0.25 % AAP acrescida da fibra de coco.



Fonte: Produção do próprio autor.

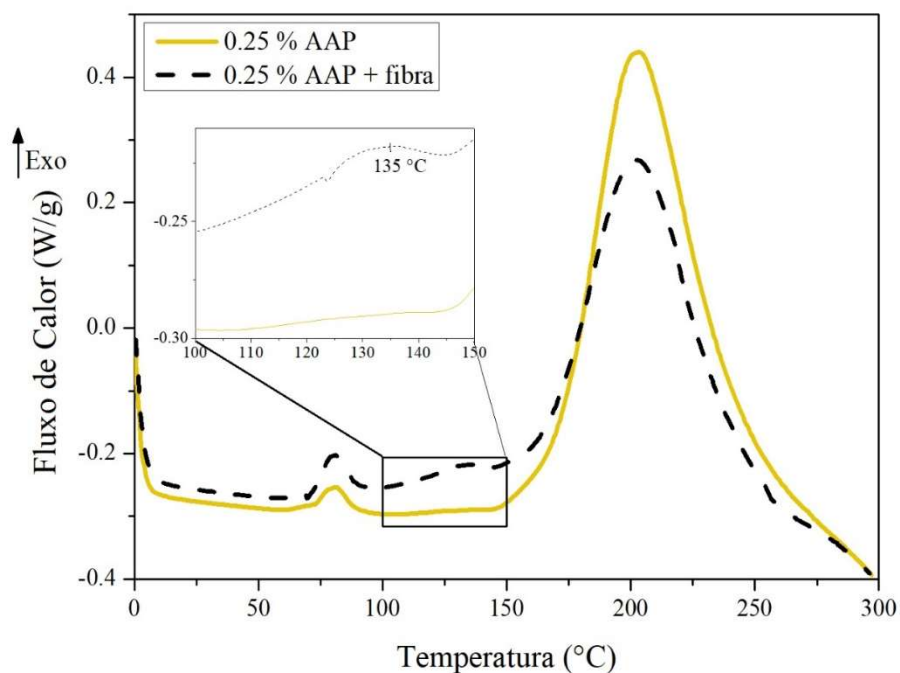
Com o objetivo de comparar as curvas de DSC dinâmico para a resina BP pura e com adição de fibra, foi feita uma sobreposição dos resultados obtidos que está apresentada na Figura 23.

Analizando os picos de cura para as duas amostras é possível observar, portanto, que a adição de fibra favorece a formação de um novo pico de reação no intervalo de temperatura entre 100 °C e 150 °C aproximadamente, e conseqüentemente diminui o fluxo de calor decorrente das reações de cura no terceiro pico.

Contudo, foi observado que apesar do surgimento de um novo pico de cura, as temperaturas de reação não sofreram uma alteração significativa, ou seja, a temperatura máxima do segundo pico (135 °C) foi bem próxima a temperatura inicial do terceiro pico (145 °C), possibilitando utilizar as mesmas análises isotérmicas obtidas para a resina pura.

Desta forma, com base nas duas curvas das análises de DSC dinâmico foi possível determinar o seguinte ciclo de cura: 80 °C por 210 min, 135 °C por 180 min e 180 °C por 90 min, chamado de Ciclo A.

Figura 23 – Curvas DSC dinâmicas comparativas, evidenciando a presença de um pico intermediário para a resina acrescida de fibra.



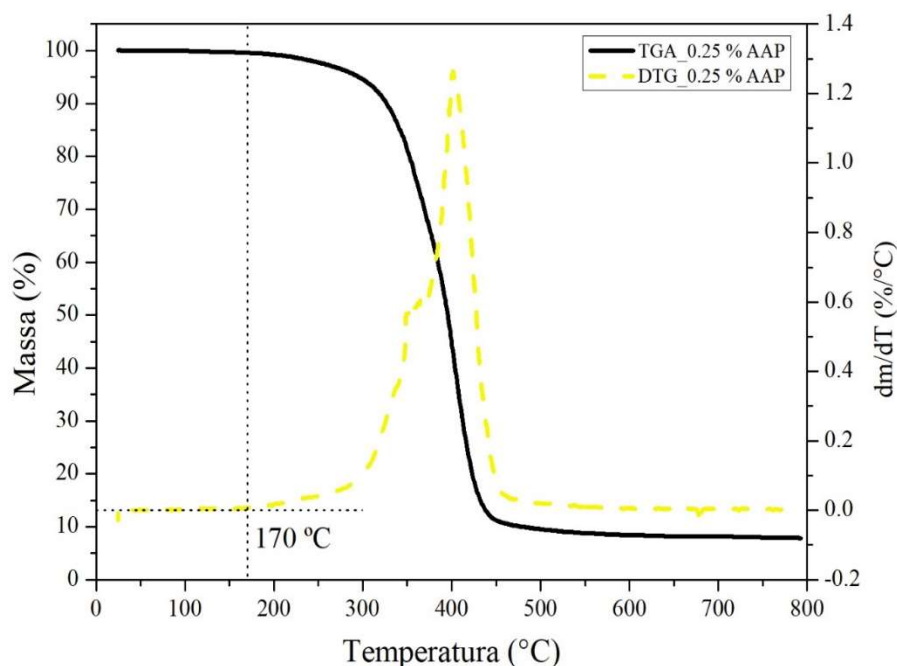
Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.3 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica da resina BP com 0.25 % AAP, curada de acordo com os parâmetros do Ciclo A determinados pelas análises de DSC, foi realizada com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica, assim como a temperatura inicial de degradação e os estágios de perda de massa. A Figura 24 apresenta as curvas características das análises termogravimétricas (TGA) realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio. As curvas apresentam a perda de massa da amostra em função da temperatura e sua derivada em função do tempo.

A partir da análise da curva de TGA é possível observar que a resina BP apresenta estabilidade térmica até 170 °C com aproximadamente 1 % de perda de massa. A partir desta temperatura inicia-se um estágio principal de degradação até a estabilização da massa em 500 °C, com a presença de um pequeno ombro entre 170 °C e 300 °C. A presença desse ombro pode estar relacionada com a presença óleos vegetais e termoplásticos reciclados que fazem parte da composição da resina BP de acordo com informações do fabricante Elekeiroz (ELEKEIROZ, 2018).

Figura 24 – Análise termogravimétrica da resina BP com 0.25 % de iniciador.



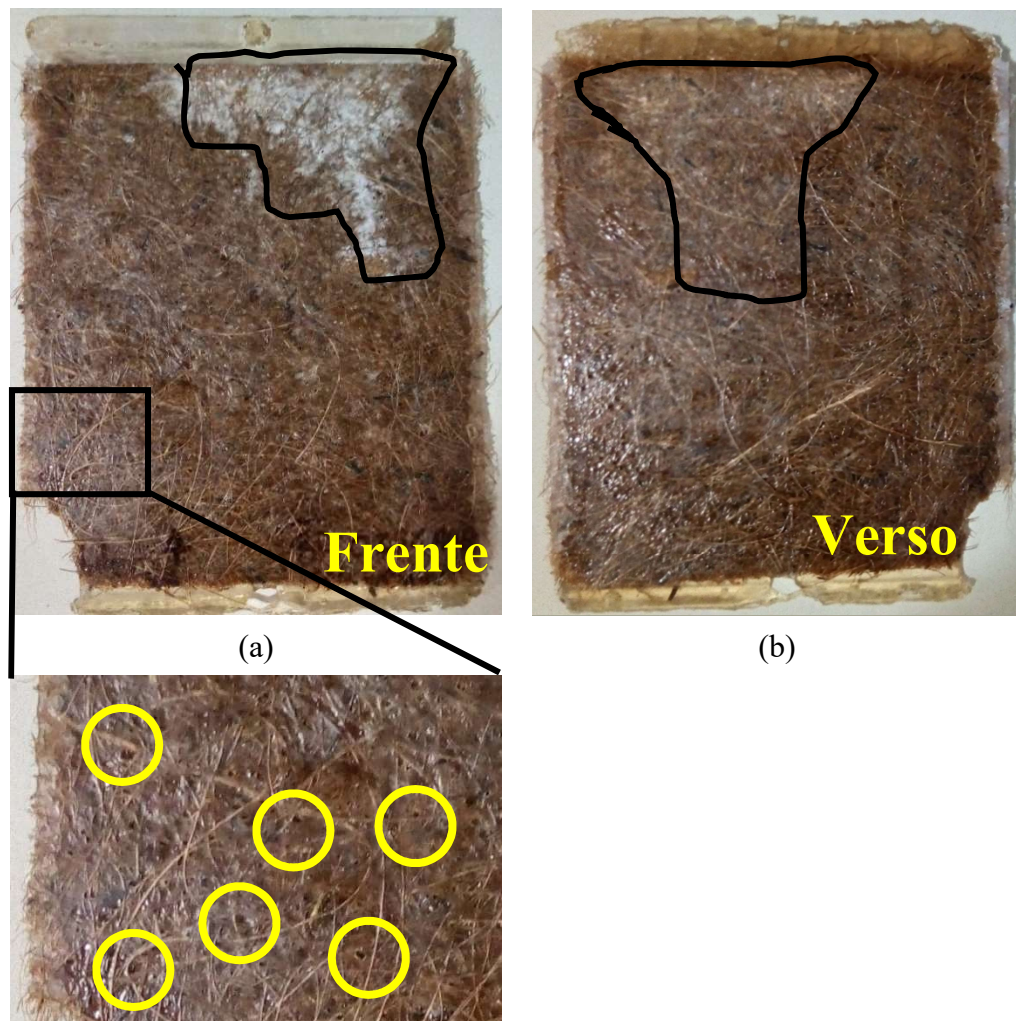
Fonte: Produção do próprio autor.

A perda de massa para o estágio principal de degradação (170 °C – 500 °C) foi de 91 %. Esse fato indica que o material não deve ser exposto a temperaturas próximas ou superiores a 170 °C, pois a integridade da resina pode ser comprometida. Analisando a curva de DTG é possível observar que este estágio principal de degradação apresenta uma taxa máxima de perda de massa em 410 °C, além de um pequeno ombro (170 °C – 250 °C) associado a presença de grupos laterais a cadeia principal que possuem menor estabilidade térmica (COSTA et al., 2016). No final da análise, a partir de 700 °C, foi obtido um resíduo de 8 %, valor próximo ao observado por Ferreira et al. (2017) na caracterização térmica da resina poliéster pura.

4.3 OBTENÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS POLIÉSTER/MFCN

Para a obtenção das primeiras placas de biocompósitos foram realizados quatro processamentos por RTM seguindo os parâmetros descritos na Tabela 2. As placas C1, C2, C3 e C4 estão apresentadas nas imagens das Figuras 25, 26, 28 e 30, respectivamente.

Figura 25 – Imagem de ambos os lados da placa C1, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.



Fonte: Produção do próprio autor.

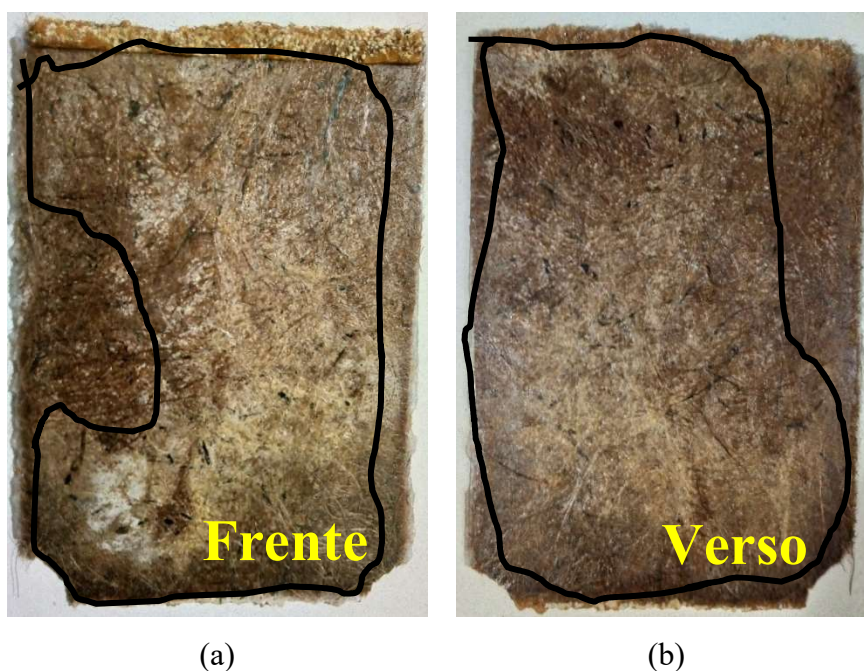
Analisando a imagem da Figura 25 foi possível verificar visualmente que o biocompósito C1 apresentou uma superfície com poucas regiões que não foram recobertas pela resina. Por outro lado, o material apresentou uma grande quantidade de vazios superficiais conforme observado na ampliação da Figura 25a. Além disso, uma região esbranquiçada destacada nas Figuras 25a e 25b, pode ter ocorrido pela aplicação do vácuo durante o processamento ou pela presença de componentes que não reagiram durante o processo de cura do material.

É importante ressaltar que a resina BP utilizada na confecção dos biocompósitos possui em sua composição a adição de óleos vegetais e/ou termoplásticos reciclados que não são especificados pelo fabricante quanto à sua natureza e teor. Esses componentes, contudo, podem interferir no comportamento do material.

O biocompósito C2 (Figura 26) foi obtido nas mesmas condições de processamento e cura do biocompósito C1, exceto com relação à aplicação de vácuo que foi utilizado apenas na preparação do molde e desligado durante o processamento, com o objetivo de eliminar a presença de vazios superficiais ocorridos no processamento do biocompósito C1.

Com as condições utilizadas no processamento do biocompósito C2 não foi possível obter uma placa completamente curada, uma vez que a mesma apresentou um aspecto gelatinoso ao final do processo. Desta forma, foi realizada uma etapa de pós-cura a 180 °C durante 2 horas para que a cura fosse finalizada e o material fosse retirado de dentro do molde. A temperatura e o tempo da pós-cura foram determinados com base nas análises de DSC apresentadas anteriormente.

Figura 26 – Imagem de ambos os lados da placa C2, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.

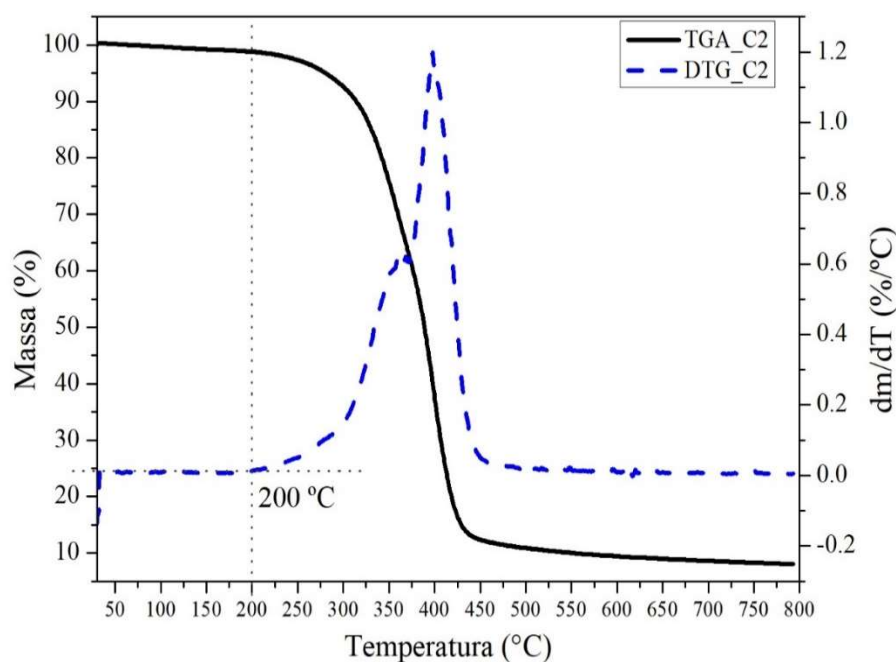


Fonte: Produção do próprio autor.

Analisando o biocompósito C2 (Figura 26), após a etapa de pós-cura, observa-se que a retirada do vácuo durante o processo proporcionou a completa eliminação dos vazios superficiais. Contudo, comparando o aspecto visual de C1 e C2, é possível observar que o C2 apresentou uma coloração mais amarelada e uma região mais extensa de pontos esbranquiçados, destacada nas Figuras 25a e 25b. Uma possível causa para essa mudança de coloração é o fato de que a etapa de pós-cura foi realizada em uma temperatura próxima à temperatura de início de degradação da resina BP determinada por TGA (Figura 24).

Contudo esta hipótese foi descartada visto que a estabilidade térmica da resina aumentou para 200 °C com a adição de fibra, conforme observado nas curvas de TGA e DTG do biocompósito C2 apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Curvas de TGA e DTG do biocompósito C2.

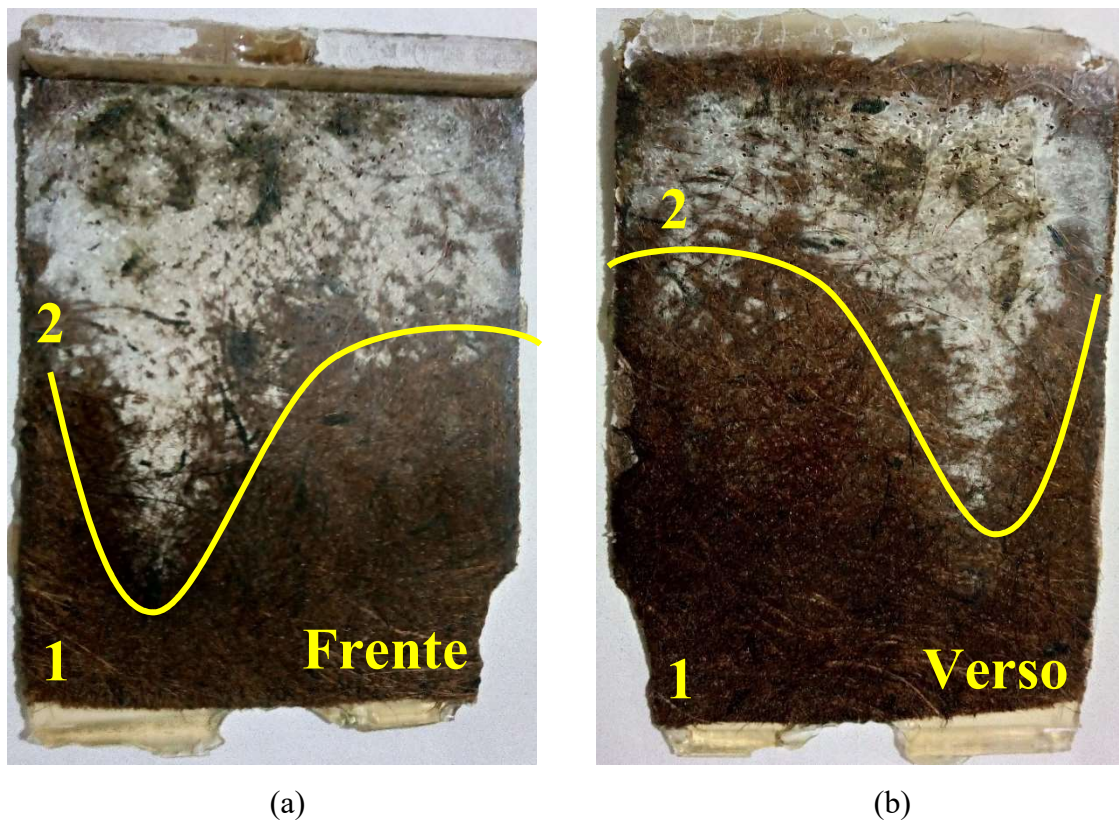


Fonte: Produção do próprio autor.

Com base nos resultados apresentados para o biocompósito C2, foi possível observar que as condições de cura não foram suficientes para proporcionar a cura completa do material.

Desta forma, o biocompósito C3 foi processado seguindo as mesmas condições utilizadas para C2, já que a retirada do vácuo foi eficiente para eliminação dos vazios superficiais, porém o último patamar de cura foi alterado para 180 °C durante 4 h com base nos gráficos de DSC dinâmico e isotérmico da resina BP pura e no gráfico de TGA do biocompósito C2, de forma a proporcionar uma cura mais eficiente do material.

Figura 28 – Imagem de ambos os lados da placa C3, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.

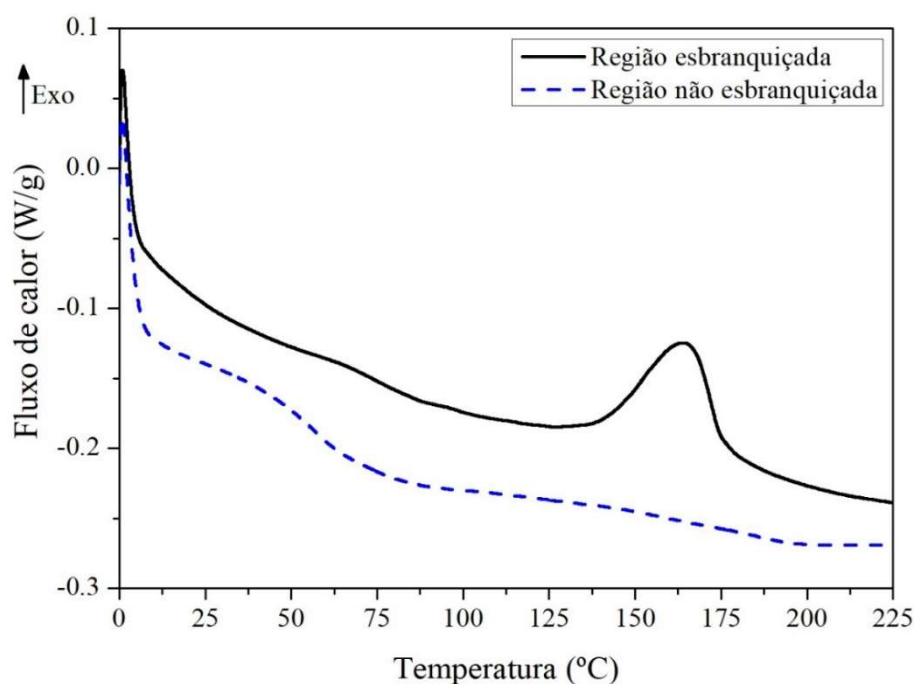


Fonte: Produção do próprio autor.

Na imagem do biocompósito C3 (Figura 28) foram observadas duas regiões distintas em ambos os lados da placa, separadas pela linha amarela nas imagens das Figuras 28a e 28b. A primeira região (1), próxima a entrada da resina, apresentou um bom aspecto visual, sem a presença de vazios superficiais e de pontos esbranquiçados, na qual a fibra está toda recoberta pela resina. Em contrapartida, na segunda região (2), do centro da placa até o ponto de saída da resina, a superfície da placa apresentou vazios superficiais e uma região esbranquiçada.

Com o objetivo de compreender a formação destas regiões esbranquiçadas, foi realizado um DSC dinâmico de uma amostra dessa região. A fim de comparação, também foi realizada uma análise de DSC dinâmico de uma amostra da resina curada sem a região esbranquiçada e o resultado está apresentado no gráfico da Figura 29.

Figura 29 – DSC comparativo das amostras de resina da região esbranquiçada e da região não esbranquiçada.



Fonte: Produção do próprio autor.

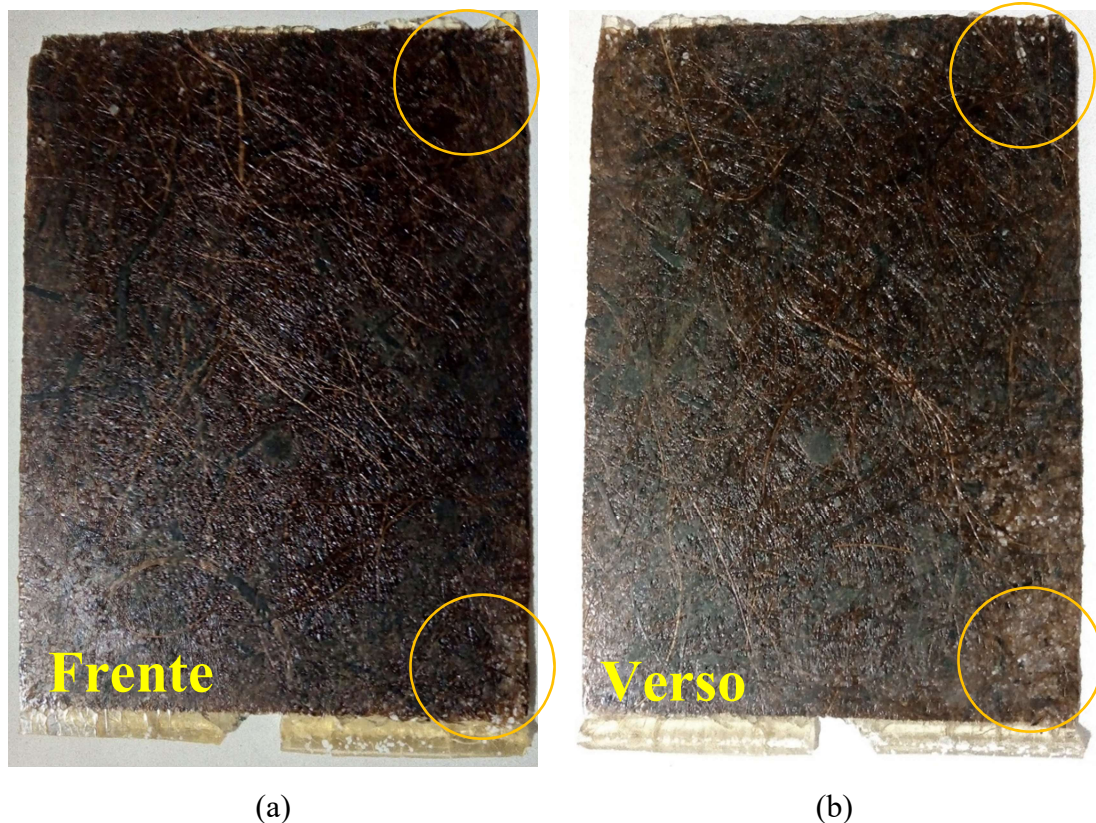
Comparando as curvas das duas regiões no gráfico da Figura 29, foi possível observar um pico exotérmico no intervalo entre 125 °C e 200 °C para a curva da região esbranquiçada. Este pico indica, portanto, que tais regiões observadas para C1, C2 e C3 são referentes aos componentes da resina que não reagiram durante o processo de cura, visto que a região não esbranquiçada não apresenta pico exotérmico indicando uma região completamente curada.

Como os parâmetros de cura de C1, C2 e C3 foram obtidos a partir da análise de DSC da resina BP pura e esses biocompósitos apresentaram regiões esbranquiçadas, ou seja, regiões nas quais a resina não foi completamente curada, para a obtenção do biocompósito C4 os parâmetros de processamento e de cura foram alterados considerando os resultados de DSC da resina BP com fibra.

Portanto, manteve-se a temperatura do primeiro e do terceiro patamares de cura, 80 °C e 180 °C respectivamente, e foi acrescentado um patamar intermediário na temperatura de 135 °C referente a temperatura máxima do segundo pico de cura, que só foi identificado na curva de DSC da resina BP com fibra. Ademais, com o objetivo de melhorar a qualidade do material e diminuir o tempo de processo, o patamar de cura a 25 °C durante 24 h, indicado pelo fabricante, foi retirado visto que essa recomendação foi feita para a resina com 1.00 % de iniciador.

Desta forma, o biocompósito C4 obtido nessas novas condições apresentou um bom aspecto superficial, considerando a análise visual, sem a presença de vazios superficiais e com apenas alguns pontos esbranquiçados nas bordas da placa conforme indicado nas imagens da Figura 30.

Figura 30 – Imagem de ambos os lados da placa C4, com destaque para as regiões que apresentaram defeitos.



Fonte: Produção do próprio autor

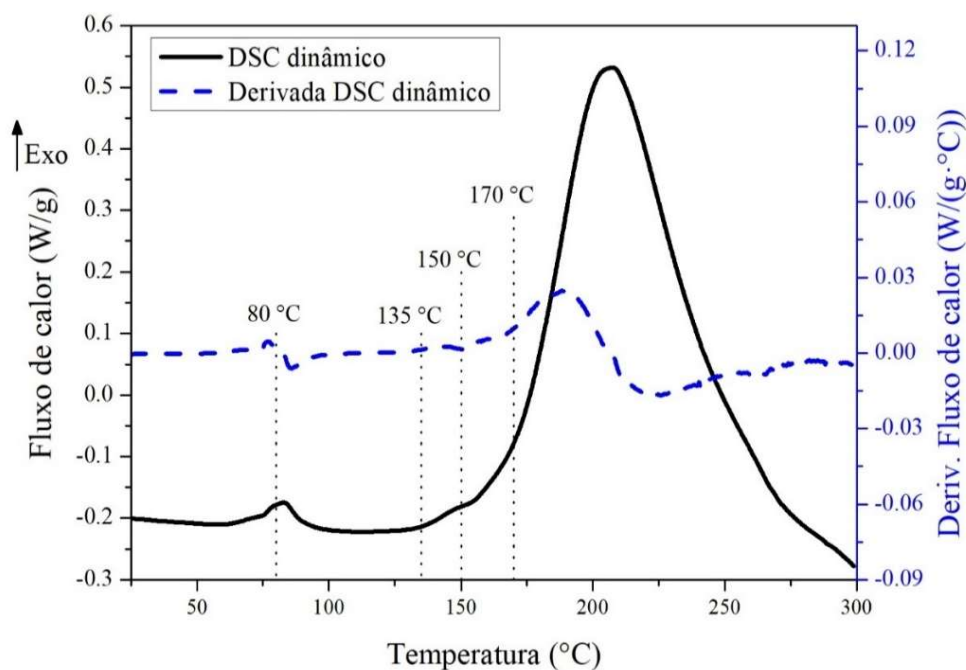
Contudo, é possível concluir que dentre as condições analisadas, considerando as caracterizações apresentadas e os parâmetros de processo e de cura utilizados no processamento dos biocompósitos C1, C2, C3 e C4, as condições de processamento e cura do C4 foram os parâmetros que proporcionaram melhores resultados quanto ao aspecto visual, formação de vazios e cura da resina. Entretanto, tais parâmetros ainda não se mostravam satisfatórios demandando na busca por novas análises e novos resultados a fim de se alcançar os melhores parâmetros de processamento para o material em questão.

4.4 OBTENÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS POLIÉSTER/MFCN E POLIÉSTER/MFCT

A partir da análise dos resultados obtidos com os processamentos e análises dos biocompósitos C1, C2, C3 e C4, foi observado, a partir do gráfico de DSC apresentado na Figura 19, que o perfil da curva dinâmica de DSC do último pico exotérmico com início em 145 °C (início da cura) e término em 300 °C, com uma taxa máxima de cura ocorrida em 200 °C, trata-se de um pico exotérmico com sobreposição de eventos térmicos, ou seja, esse pico apresenta tanto a cura quanto o início da decomposição do material.

Desta forma, a partir dos dados obtidos na mesma análise dinâmica do DSC, foi plotada uma curva derivada do gráfico dinâmico do DSC apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Curva DSC dinâmica da resina BP com 0.25 % AAP e sua derivada.



Fonte: Produção do próprio autor.

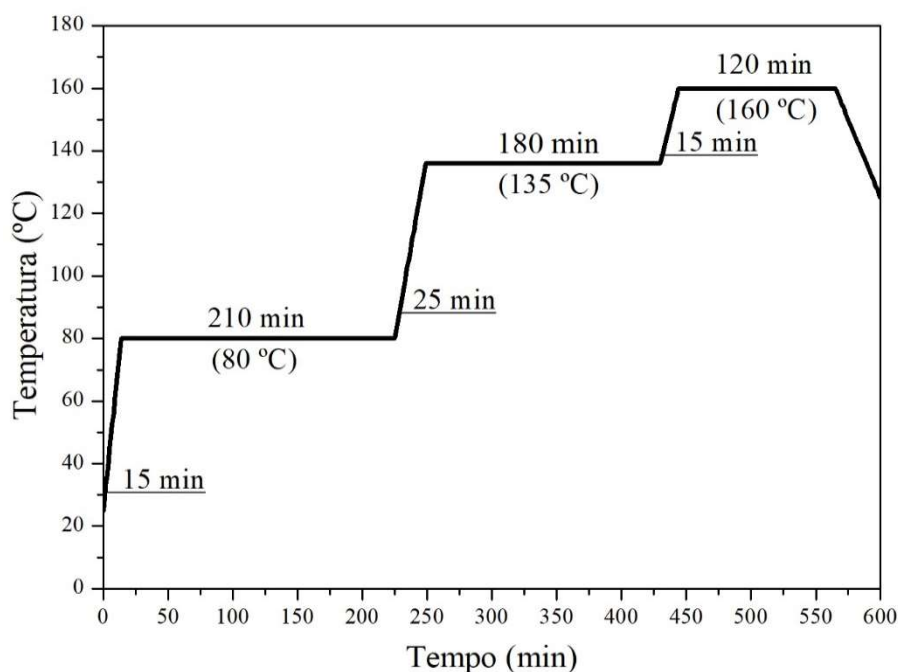
A partir do gráfico da Figura 31 observa-se, na curva padrão (linha contínua), um primeiro pico de cura com taxa máxima de cura em 80 °C. Nessa mesma temperatura, na curva derivada (linha tracejada), é possível destacar a ocorrência de eventos sobrepostos que indicam que a cura da resina não obedece a uma cinética simples, e sim a uma ordem de reação complexa característica das resinas poliésteres (JANKOVIĆ, 2010; VILAS et al., 2001a, 2001b).

Entre as faixas de temperaturas de 135 – 150 °C e de 150 – 170 °C são observados dois pequenos picos na curva derivada referentes a cura da resina, evento também observado na curva dinâmica na forma de um ombro.

Em seguida, na curva da derivada a partir da temperatura de 170 °C, aparecem dois picos referentes a decomposição da resina, confirmando assim a informação obtida pela análise de TGA que também indica 170 °C como temperatura inicial de degradação da resina. Ao final da curva derivada são observados ruídos, mostrando a presença de eventos sobrepostos, característicos da decomposição do material.

A partir dessa análise, novos parâmetros de cura foram propostos e novas placas foram processadas com o novo ciclo de cura chamado de Ciclo B, obtendo-se assim quatro novos biocompósitos identificados como N1 e N2 para os biocompósitos de resina poliéster insaturada reforçados com MFCN, T1 e T2 para os biocompósitos de resina poliéster insaturada reforçados com MFCT. Tais parâmetros estão descritos na Tabela 3 e o processo de cura dos biocompósitos N1, N2, T1 e T2 apresentado na Figura 32.

Figura 32 – Processo de cura dos biocompósitos N1, N2, T1 e T2.

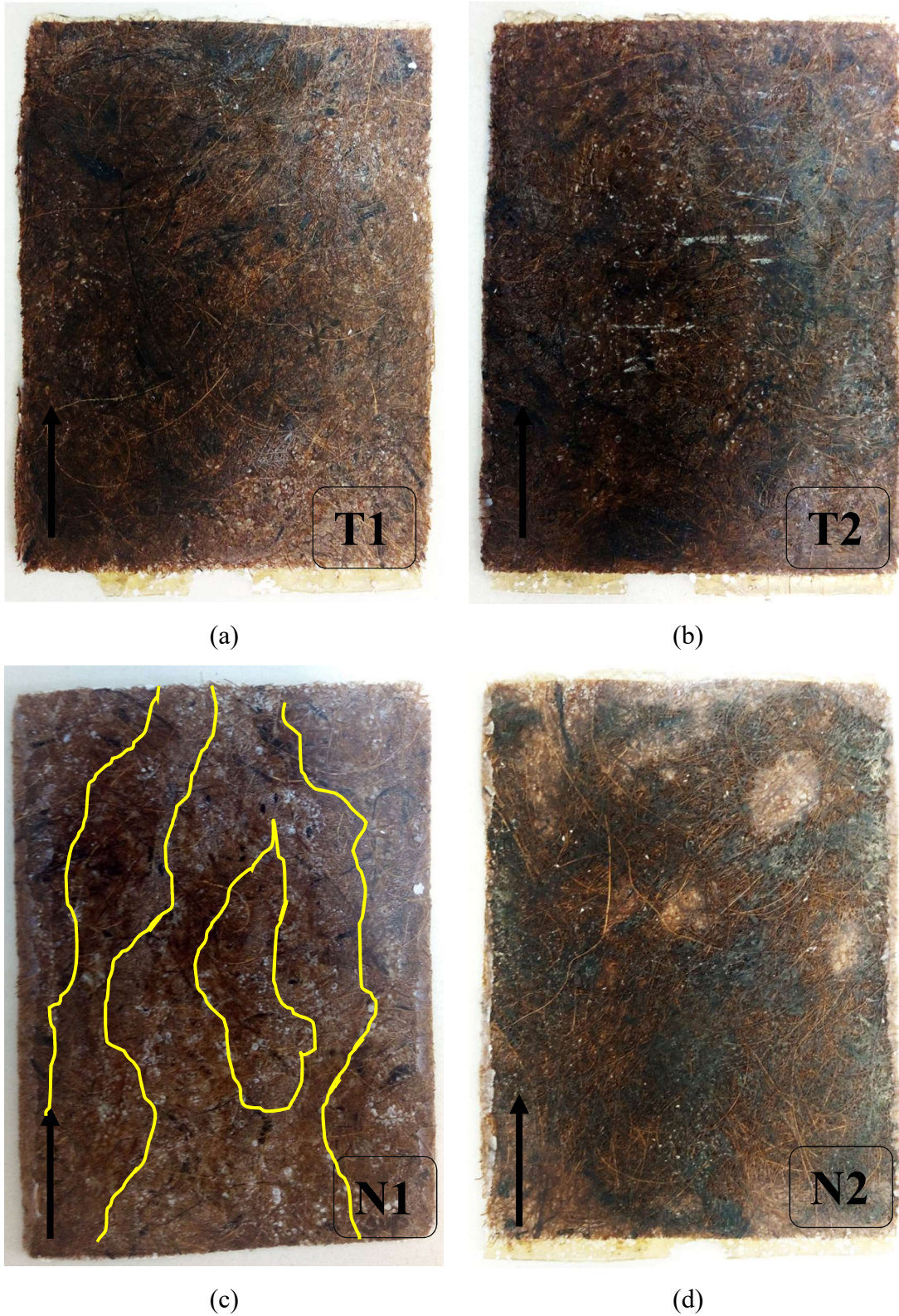


Fonte: Produção do próprio autor.

As placas dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 estão apresentados nas imagens das Figuras 33a, 33b, 34c e 34d respectivamente.

Como uma primeira análise visual e qualitativa das placas obtidas a partir dos novos parâmetros de processamento, observa-se para T1 e T2 um bom aspecto superficial, não apresentando vazios superficiais e com poucos pontos esbranquiçados presentes apenas nas bordas da placa conforme apresentado nas imagens das Figuras 33a e 33b.

Figura 33 – Aspecto visual das placas T1 (a), T2 (b), N1 (c) e N2 (d).



Fonte: Produção do próprio autor.

A imagem da Figura 33c mostra o aspecto visual de N1 que apresentou uma superfície com regiões por onde o fluxo de resina foi, provavelmente, facilitado devido à presença de

corredores no sentido do fluxo, destacados na imagem. Também foi observada a presença de pontos esbranquiçados presentes por toda a superfície da placa e com maior incidência nos canais de fluxo comentados anteriormente. O biocompósito N2 apresentou falta de impregnação da resina conforme observado na imagem da Figura 33d. Na análise qualitativa e visual do material, observou-se falta de impregnação de resina sendo possível sentir a textura das fibras de coco devido à ausência de resina.

Desta forma é possível inferir que, devido ao tratamento diminuir a permeabilidade e consequentemente facilitar o processamento, foi possível obter placas melhores, pelo menos com relação à impregnação, considerando a análise visual. Tal afirmação pode ser justificada pelas análises já apresentadas anteriormente tais como ângulo de contato, absorção de umidade, microscopia eletrônica de varredura, entre outras.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS

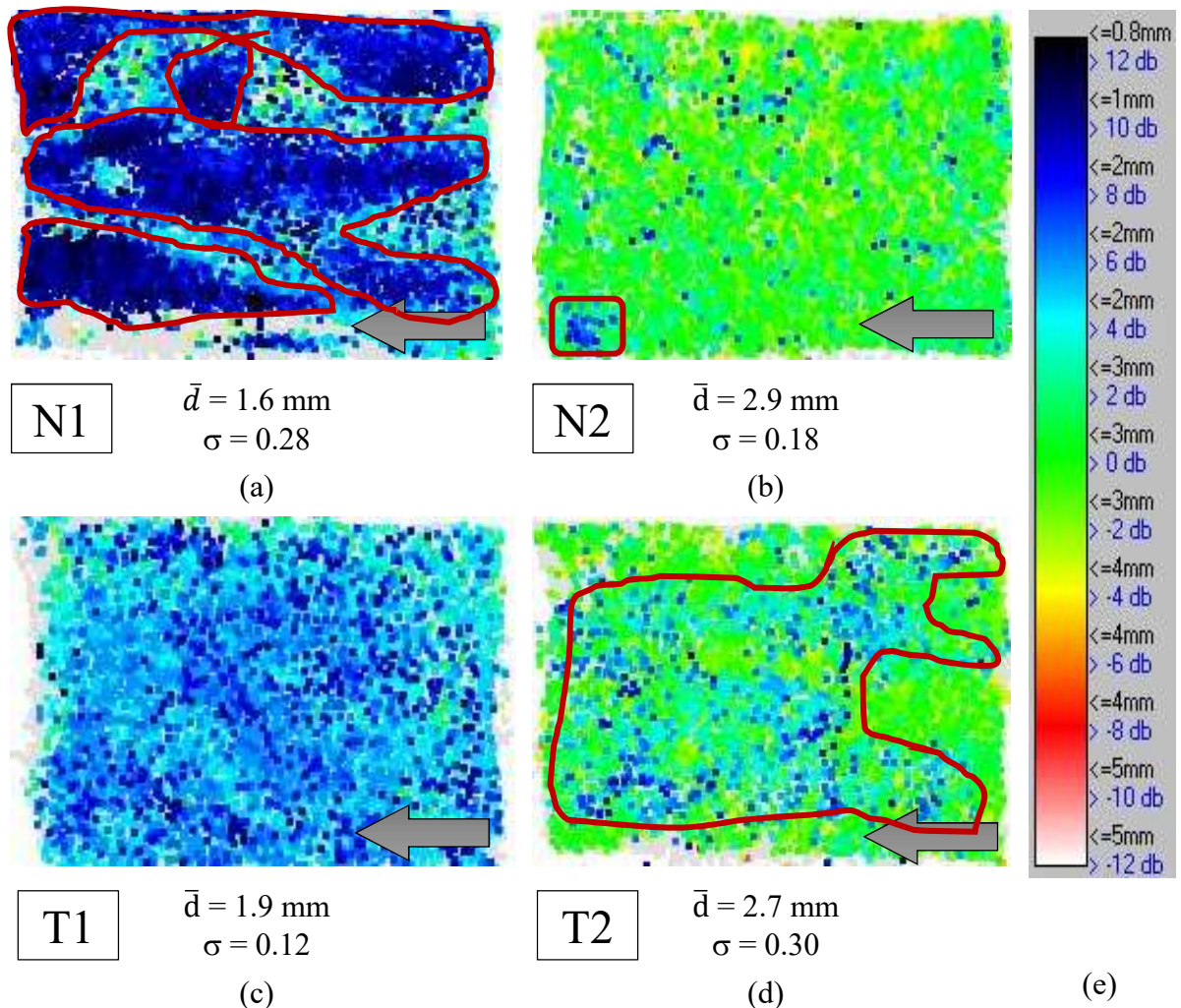
4.5.1 Inspeção acústica por ultrassom

A microscopia por inspeção acústica que utiliza ultrassom foi a primeira caracterização realizada nos biocompósitos logo após o seu processamento, uma vez que se trata de um ensaio não destrutivo que visa avaliar a impregnação da fibra pela resina, além de verificar possíveis imperfeições causadas.

A análise das imagens obtidas pelo método C-Scan foi baseada na escala de cores do sinal de atenuação (Figura 34e). A cor preta, que indica 0 % de retorno de sinal, representa alta atenuação ou região com baixa densidade e a cor branca, que indica 100 % de retorno de sinal, representa que todo o sinal emitido é devolvido, ou seja, essa região não possui vazios ou possui alta densidade.

As setas indicam a direção do fluxo de impregnação do reforço pela matriz. Os resultados obtidos pelo mapa de cores dos biocompósitos N1, N2, T1 e T2 estão apresentados na Figura 34. O software ISONIC 2006, além de criar o mapa de cores através do método C-Scan, permitiu processar tais imagens fazendo medições do valor médio da distância percorrida pelo retorno do sinal ($\bar{d}$) até encontrar alguma imperfeição e do desvio padrão (σ) medidos na área superficial total de cada placa.

Figura 34 – Mapa de cores C-Scan das placas dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c), T2 (d) com seus respectivos parâmetros e escala de cores do sinal de atenuação (e).



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 34a apresenta o mapa de cores de N1. Foi observada menor atenuação, ou seja, maior concentração de resina (cor azul escuro) indicada pelas marcações em vermelho por toda a placa e confirmada pelo valor médio da distância de retorno de 1.6 mm. Durante o processamento, à medida que o fluxo avançou, formaram-se corredores de fluxo de resina. Essa heterogeneidade, revelada na forma de corredores de fluxo e confirmada pelo valor do desvio padrão de 0.28 se deve ao fato de que além da manta de fibra de coco não ser homogênea, a mesma se encontra na sua forma *in natura*, ou seja, sem o tratamento superficial que melhora a adesão e interação interfacial com a matriz polimérica conforme já discutido no item 5.1. As outras regiões não destacadas com coloração mais clara (azul claro e pontos verdes) indicam maior concentração de fibras e consequentemente menor concentração de resina, ou seja, não ocorreu uma boa impregnação da resina através do reforço nessas regiões.

O mapa de cores de N2 (Figura 34b) apresentou coloração quase que totalmente verde da placa indica uma boa distribuição das fibras no compósito uma vez que foi observada uma distribuição de cores mais homogênea, confirmada pelo menor valor de desvio padrão de 0.18 quando comparado ao biocompósito N1. A coloração verde indica uma região de maior densidade, ou seja, com uma maior concentração de fibras uma vez que a densidade das fibras (1.46 g/cm^3) é maior que a densidade da resina (1.10 g/cm^3). Essa observação pode ser confirmada pelo valor médio da distância de retorno que foi de 2.9 mm representado pela faixa de transição das cores verde e azul na escala de cores e pela fração volumétrica de fibras calculada para a amostra N2 que foi maior quando comparada aos outros biocompósitos. Uma pequena região azul no canto inferior esquerdo da imagem também pode ser observada, o que significa a presença de uma região de menor densidade ou, neste caso, uma região com maior concentração de resina, indicando que apenas nesse ponto a resina foi bem impregnada.

O biocompósito T1 apresentou um comportamento mais homogêneo em relação à impregnação da fibra pela matriz observado no mapa de cores apresentado na Figura 34c e confirmado pelo menor valor do desvio padrão de 0.12 quando comparados aos outros biocompósitos. Por se tratar de uma análise visual qualitativa, indica também uma boa distribuição das fibras no compósito uma vez que foi observada uma distribuição de cores homogênea. A coloração azul mais próxima da cor preta, observada em quase toda a placa, indica uma região de menor densidade, ou seja, com uma impregnação adequada de resina no entorno das fibras, uma vez que a densidade da resina (1.10 g/cm^3) é menor que a das fibras (1.46 g/cm^3). Essa observação pode ser confirmada pelo valor médio da distância de retorno que foi de 1.9 mm representado pela cor azul escuro na escala de cores.

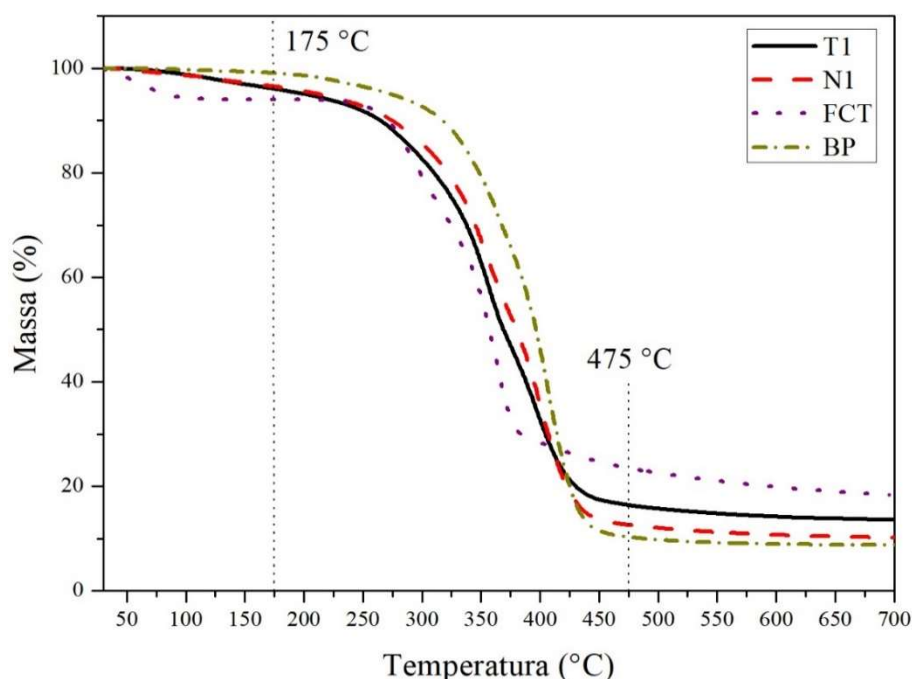
Para o compósito T2, apresentado na Figura 34d, verificou-se uma região inicial homogênea na cor verde próxima ao ponto de injeção da resina, local de maior concentração de fibras, seguida por corredores de fluxo (com atenuação nas cores azul claro e escuro) saindo das laterais em direção ao meio do compósito e posteriormente tomando uma forma mais heterogênea até o final da placa, indicados na imagem pela marcação em vermelho. Tal heterogeneidade se confirma com o valor do desvio padrão de 0.30. As regiões verdes indicam regiões de menor permeabilidade, provavelmente pela maior concentração de fibras, confirmada pelo o valor médio da distância de retorno que foi de 2.7, uma vez que a manta de fibra de coco não é homogênea. Pontos azuis podem ser observados, o que significa a presença de regiões de menor densidade ou, neste caso, regiões com maior concentração de resina. Tais regiões azuis indicam um caminho facilitado percorrido pela resina, formando, na imagem, corredores de fluxo de resina.

4.5.2 Termogravimetria (TGA)

As curvas TGA e DTG dos biocompósitos T1 e N1 em relação à fibra de coco tratada e à resina BP são apresentadas nas Figuras 35 e 36 respectivamente. Os dados extraídos das curvas são apresentados na Tabela 8.

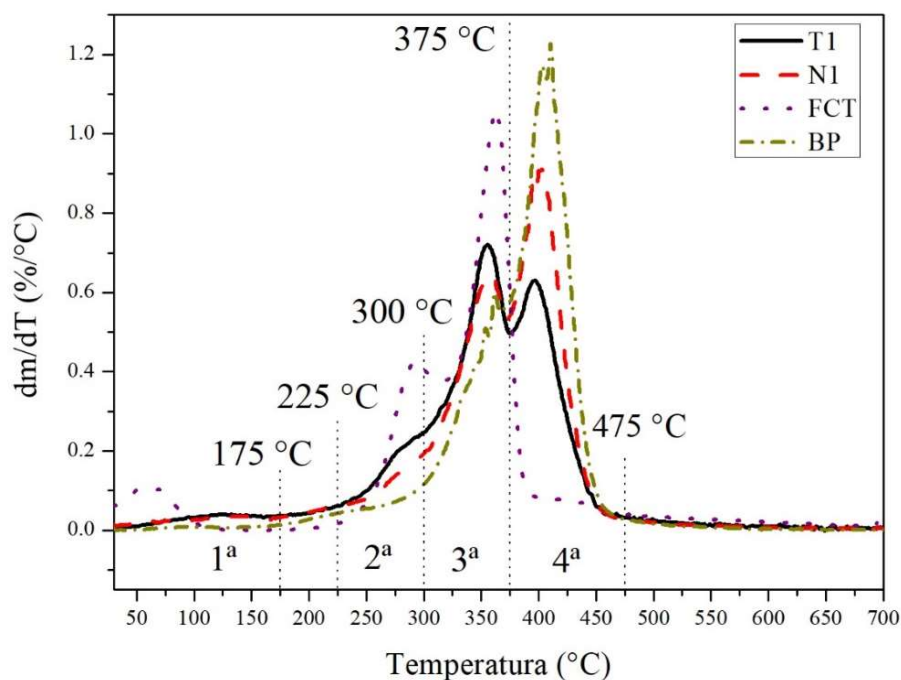
A curva de TGA apresentada na Figura 35 evidencia que as amostras dos biocompósitos T1 e N1 apresentam um comportamento térmico estável até aproximadamente 175 °C, com uma perda de massa de até aproximadamente 5 % referente a umidade presente no reforço de cada biocompósito. A partir desta temperatura se inicia o processo de degradação dos biocompósitos até aproximadamente 475 °C quando a porcentagem de massa volta a estabilizar. Em relação à fibra de coco tratada, sua estabilidade térmica se mantém até 200 °C, temperatura a partir da qual se inicia o processo de degradação até aproximadamente 410 °C. A amostra da resina BP apresenta uma temperatura de estabilidade térmica de 170 °C a partir da qual se inicia o processo de degradação até aproximadamente 600 °C.

Figura 35 – Curvas TGA dos biocompósitos T1 e N1 em relação à fibra de coco tratada e à resina BP.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 36 – Curvas DTG dos biocompósitos T1 e N1 em relação à fibra de coco tratada e à resina BP.



Fonte: Produção do próprio autor.

Quatro regiões de decomposição podem ser observadas na Figura 36 a partir das curvas de DTG. A primeira região corresponde à umidade presente na fibra de coco e aparece para as amostras FCT, T1 e N1. A segunda região, observada na forma de um ombro, pode ser atribuída à junção da segunda região observada para a amostra FCT referente a decomposição do componente amorfo hemicelulose com o ombro de degradação observado para a amostra BP. Desta forma, os biocompósitos T1 e N1 apresentam um comportamento intermediário entre as amostras FCT e BP. Observa-se também que até aproximadamente 300 °C os biocompósitos apresentam um comportamento térmico similar.

A partir de 300 °C o biocompósito T1 apresenta um comportamento térmico com a mesma tendência da amostra FCT uma vez que a curva da terceira região é referente a terceira região observada para a amostra FCT correspondente a degradação da celulose. Na quarta região, seu comportamento é similar ao da amostra BP, se referindo principalmente ao estágio principal de degradação da resina BP com uma taxa máxima de perda de massa em aproximadamente 410 °C associada ao principal mecanismo de decomposição térmica de macromoléculas (FONSECA et al., 2015). O comportamento térmico do biocompósito N1 é similar ao da resina BP onde a terceira região corresponde à degradação da celulose (menos evidente), conforme

observado para a amostra FCT e com a quarta região bem mais evidente, referente principalmente ao estágio principal de degradação da resina BP.

Tabela 8 – Perda de massa, resíduo e temperaturas iniciais de degradação (Ti) dos biocompósitos T1 e N1 em relação à fibra de coco tratada e à resina BP.

Amostra	Região	ΔT (°C)	T _{pico} (°C)	Ti (°C)	Perda massa (%)	Resíduo (%)
T1	1	30 – 175	-	175	4	13
	2	225 – 300	-		11	
	3	300 – 375	355		36	
	4	375 – 475	396		30	
N1	1	30 – 175	-	175	3	10
	2	225 – 300	-		9	
	3	300 – 375	355		33	
	4	375 – 475	403		40	
FCT	1	25 – 110	60	200	6	19
	2	200 – 310	280		19	
	3	310 – 410	360		39	
BP	1	30 – 170	-	170	0.5	8
	2	170 – 300	-		5	
	3	300 – 600	400		86	

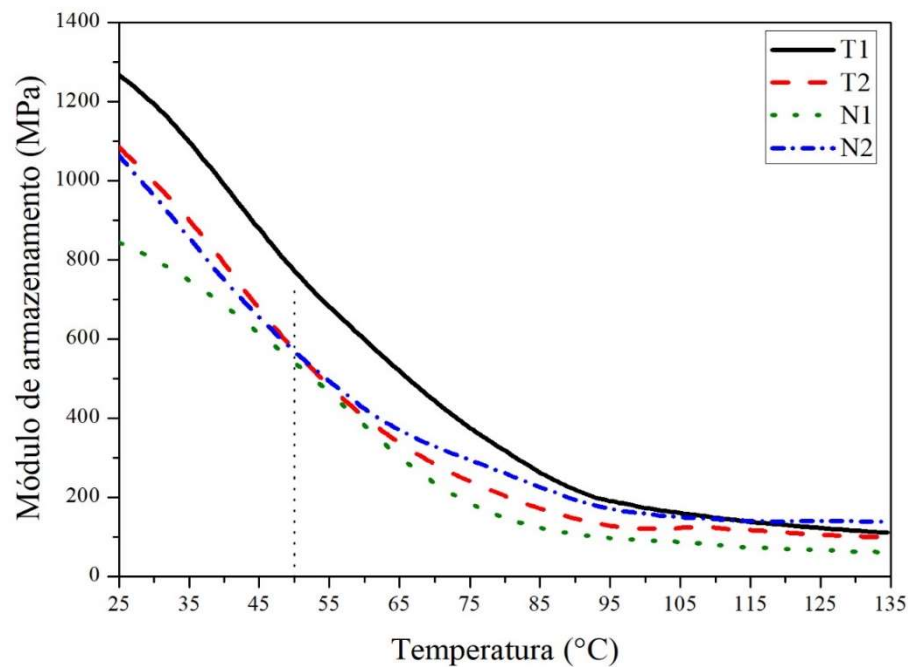
Fonte: Produção do próprio autor.

4.5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O comportamento viscoelástico dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 foi avaliado utilizando a técnica de DMA a fim de investigar propriedades tais como densidade de ligações cruzadas, módulo de armazenamento, módulo de perda e temperatura de transição vítrea. Esta técnica também pode ser utilizada para avaliar a interação interfacial reforço-matriz dos biocompósitos. As Figuras 37, 48 e 39 apresentam, respectivamente, as curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ dos biocompósitos estudados.

O módulo de armazenamento (E') é a medida do comportamento elástico da amostra, ou seja, sua capacidade de armazenar energia, associada à rigidez do material e correlacionada ao seu módulo de Young (MONTEIRO et al., 2008; SABA et al., 2016). A Figura 37 apresenta a variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.

Figura 37 – Curvas DMA dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 do módulo de armazenamento.



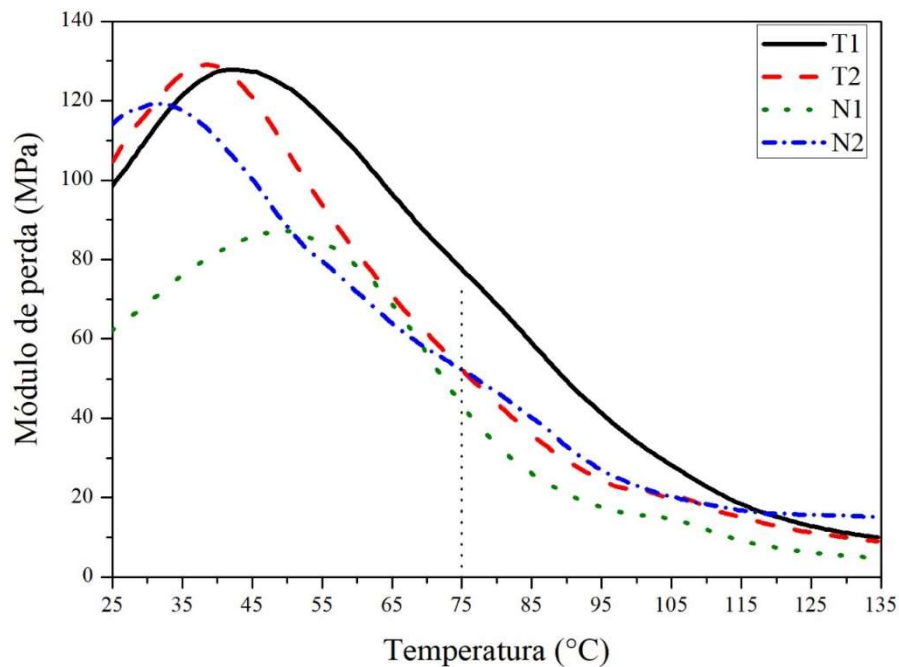
Fonte: Produção do próprio autor.

A análise dinâmico-mecânica revelou que a partir de 25°C o módulo de armazenamento apresenta um perfil descendente, o que pode ser associado a um comportamento na faixa de transição vítrea para o regime borrachoso considerando que não ocorre o patamar vítreo.

Os maiores valores do módulo de armazenamento foram obtidos para os biocompósitos reforçados com MFCT T1 (1268 MPa) e T2 (1085 MPa), quando comparados aos biocompósitos reforçados com MFCN N1 (1060 MPa) e N2 (843 MPa). Este fato pode ser justificado pelo aumento da energia superficial em decorrência do fenômeno de *etching* proporcionado pelo plasma atmosférico, conforme observado no item 5.1. Este fenômeno confere uma interface reforço-matriz adequada à medida que aumenta a rugosidade superficial da fibra, com consequente aumento da adesão. Então, o movimento das cadeias poliméricas da matriz nos biocompósitos T1 e T2 é restringido e isto induz melhor transferência de tensão, portanto, o módulo de armazenamento dos mesmos em relação aos biocompósitos N1 e N2 é maior (SURESH KUMAR; DURAIBABU; SUBRAMANIAN, 2014).

Na análise dinâmico-mecânica, o módulo de perda (E'') representa a resposta viscosa de compósitos poliméricos durante um ciclo de carga senoidal (GUPTA; BHARTI, 2017). A Figura 38 apresenta a variação do módulo de perda (E'') em função da temperatura dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.

Figura 38 – Curvas DMA dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 do módulo de perda.

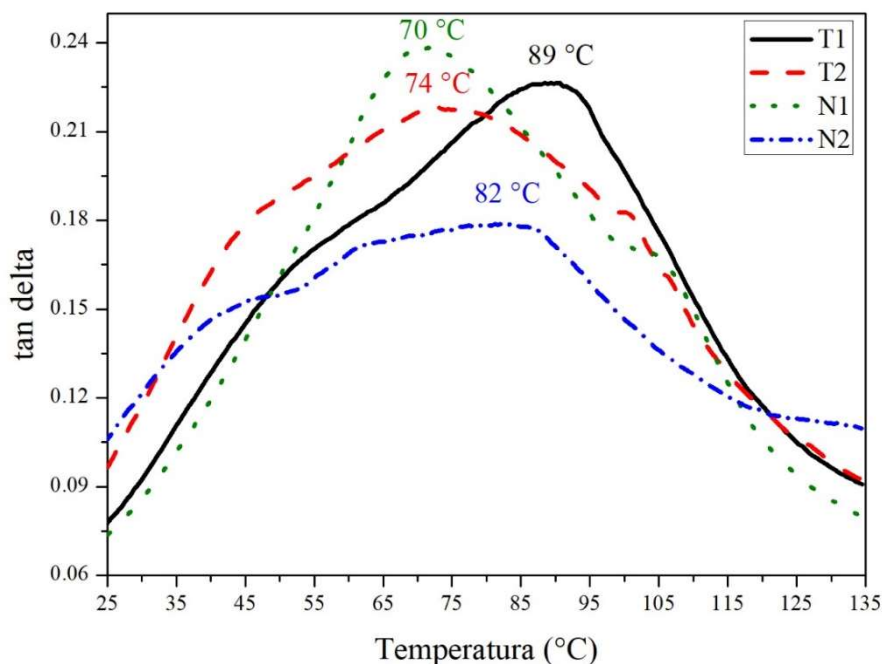


Fonte: Produção do próprio autor.

Pode ser observado que os valores do módulo de perda são maiores para os biocompósitos T1 e T2 no intervalo de temperatura de 30 °C até 70 °C, indicando que o tratamento superficial aumenta, além do módulo elástico, também o módulo de perda (E''). Os picos das curvas do módulo de perda atingem um valor máximo entre 30 °C e 50 °C e podem ser identificados como o pico de relaxação dos materiais associados à máxima dissipação de energia mecânica (MONTEIRO et al., 2008; ROMANZINI et al., 2013). Com o aumento da temperatura, observa-se uma queda acentuada nos picos característicos do módulo de perda entre o intervalo de temperatura de 50 °C e 120 °C devido à livre movimentação das cadeias poliméricas (RAJINI et al., 2013; ROMANZINI et al., 2013).

Outro parâmetro estudado a partir da análise dinâmico-mecânica é a $\tan \delta$ que representa o fator de perda traduzido na capacidade de amortecimento do material e associado ao equilíbrio entre a fase elástica e a fase viscosa da matriz polimérica dos biocompósitos (MONTEIRO et al., 2008). A Figura 39 apresenta a variação dos valores de $\tan \delta$ em função da temperatura para os biocompósitos T1, T2, N1 e N2.

Figura 39 – Curvas DMA dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 da $\tan \delta$.



Fonte: Produção do próprio autor.

O valor máximo do pico da $\tan \delta$ está relacionado ao movimento molecular interno da matriz e à dissipação de energia da interface reforço-matriz (RAJINI et al., 2013). Desta forma, a partir da Figura 39, observa-se que o biocompósito N1 apresenta maior valor de pico da $\tan \delta$ (0.237 a 70 °C) quando comparado aos compósitos T1 (0.226 a 89 °C) e T2 (0.217 a 74 °C).

O menor valor de $\tan \delta$ para T1 e T2 em relação a N1, indica que, devido às mudanças superficiais das fibras de coco já discutidas anteriormente no item 5.1 através das análises de absorção de umidade, ângulo de contato, MEV e permeabilidade, o tratamento proporcionou ao reforço boa capacidade de carga, alta adesão interfacial com a matriz e uma melhor transferência de tensão (SURESH KUMAR; DURAIBABU; SUBRAMANIAN, 2014). No caso do biocompósito N2 (0.178 a 82 °C), seu valor máximo de pico de $\tan \delta$ é reduzido quando comparado aos outros biocompósitos devido à uma maior restrição no movimento das moléculas do polímero, causada pela maior quantidade de fibras (POTHAN; OOMMEN; THOMAS, 2003; ROMANZINI et al., 2013) por possuir uma fração volumétrica de fibras bem maior (Tabela 3).

A técnica de DMA também permite, de forma mais sensível que outras técnicas estudadas, determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) a partir da posição do pico da $\tan \delta$, onde ocorre a transformação do estado vítreo para o estado borrachoso do material.

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) de cada biocompósito obtidos a partir do pico da curva de $\tan \delta$ são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Temperatura de transição vítrea dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 a partir das curvas de DMA.

Amostra	T1	T2	N1	N2
Temperatura de transição vítrea (T_g)	89 °C	74 °C	70 °C	82 °C

Fonte: Produção do próprio autor.

Valores mais elevados de T_g são encontrados para T1 e T2 quando comparados a N1, evidenciando melhor estabilidade térmica. Quanto mais alta a T_g , maior a densidade de ligações cruzadas, o que leva a uma maior estabilidade térmica (SABA et al., 2016). Desta forma, biocompósitos com matriz polimérica termorrígida com alta densidade de ligações cruzadas possuem módulos de armazenamento e de perda muito maiores. A menor mobilidade das cadeias poliméricas, que indica uma adesão interfacial mais adequada entre reforço-matriz obtida pelo efeito do tratamento superficial das fibras, explica a modificação da T_g para temperaturas mais elevadas (RAJINI et al., 2013).

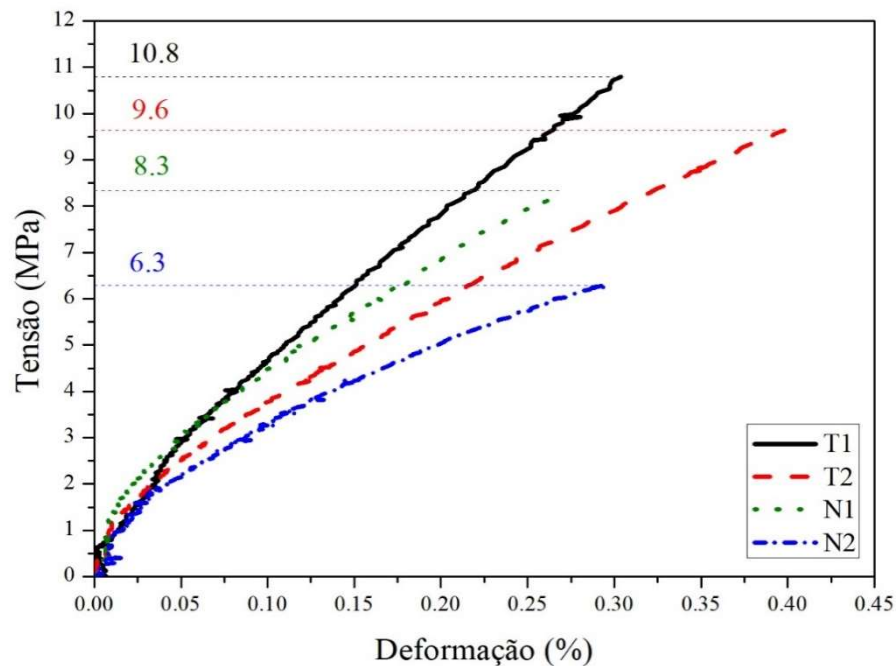
O biocompósito N2, com uma T_g de 82 °C, apresenta um comportamento diferente em relação ao compósito N1 uma vez que, por possuir maior fração volumétrica de fibras, ou seja, possui maior quantidade de fibras em sua composição, apresenta uma temperatura de transição vítrea mais alta devido ao fato de que em seu comportamento se destacam as propriedades das fibras de coco *in natura*.

4.5.4 Ensaio de tração

As curvas tensão-deformação obtidas a partir do ensaio de tração dos biocompósitos poliéster/MFCN e poliéster/MFCN são apresentadas na Figura 40.

A partir das curvas tensão-deformação (Figura 40) foi possível observar que os biocompósitos T1, T2, N1 e N2 apresentaram comportamento mecânico frágil com tensão máxima igual à tensão de ruptura. Os valores de Tensão máxima (ou resistência à tração) apresentados nas curvas da Figura 40 são referentes a apenas um corpo de prova e foram medidos a partir das curvas.

Figura 40 – Gráfico Tensão x Deformação do ensaio de tração dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 10 – Propriedades de resistência à tração dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na Tensão máxima (%)	Módulo Elástico (GPa)
T1	9.6 ± 1.0	0.2 ± 0.1	4.7 ± 1.0
T2	9.8 ± 0.4	0.4 ± 0.1	3.7 ± 0.5
N1	7.0 ± 1.3	0.3 ± 0.01	3.6 ± 1.4
N2	5.5 ± 0.6	0.3 ± 0.01	5.0 ± 0.6

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados da Tabela 10 indicam os valores de resistência à tração para os biocompósitos ensaiados mecanicamente. Um efeito positivo do tratamento superficial é observado a partir do aumento nas tensões máximas de T1 e T2. Desta forma, T1 e T2 reforçados com MFCT apresentam maiores valores de resistência à tração, 9.6 MPa e 9.8 MPa respectivamente, quando comparados à N1 e N2 reforçados com MFCN, 7.0 MPa e 5.5 MPa respectivamente. Baixos valores de desvio padrão permitiram inferir que os corpos de prova pertencentes as mesmas placas apresentaram a mesma tendência de comportamento quanto à tensão máxima em tração. Uma pequena diferença entre tensões máximas de T1 e T2 é observada e pode ser associada ao processamento das placas devido a maior heterogeneidade

das fibras e da impregnação da resina do biocompósito T2 discutida a partir do ensaio de ultrassom no item 5.5.1. Entretanto, seus valores de resistência à tração ainda assim são maiores que os valores de N1 e N2, o que não compromete a avaliação do efeito do tratamento a plasma.

Na literatura é reportado que o módulo elástico em tração de compósitos reforçados com fibras é dependente do valor do módulo das fibras e da matriz, além da fração volumétrica e da orientação das fibras (DOS SANTOS et al., 2018). Os módulos de elasticidade em tração são apresentados na Tabela 10. Observa-se que tais valores para os biocompósitos T1, T2 e N1 seguem a mesma tendência decrescente dos valores de tensão máxima, exceto pelos valores desvio padrão. Desta forma, a partir dos valores de desvio padrão, somados a informação de que tais placas possuem frações volumétricas similares por volta de 40 % indicadas na Tabela 3, conclui-se que o comportamento em relação ao módulo de elasticidade para tais biocompósitos foi similar, indicando que o tratamento a plasma não influencia diretamente no valor do módulo de elasticidade. Destaca-se o biocompósito N2 com valor de módulo de elasticidade em tração mais alto em relação aos outros materiais devido a sua maior fração volumétrica de 48 % indicada na Tabela 3. Porém, o valor de desvio padrão permite inferir que o comportamento em relação ao módulo de elasticidade para N2 também foi similar aos demais, ratificando que o tratamento a plasma não influencia diretamente no valor do módulo de elasticidade.

Resultados semelhantes foram relatados na literatura para compósitos de poliéster reforçados com fibras de coco *in natura* e com tratamento alcalino com uma fração volumétrica de 30 %, apresentando valores de resistência a tração de 12.8 MPa e 14.4 MPa e módulo em tração de 2.41 GPa e 3.12 GPa, respectivamente (DOS SANTOS et al., 2018). Além disso, resultados semelhantes foram obtidos por Suresh Kumar, Duraibabu, Subramanian (2014) que analisaram o comportamento mecânico em tração dos compósitos epóxi reforçado com fibra de coco *in natura* e reforçado com fibra de coco tratadas com solução de hidróxido de sódio 5 %. Rout et al. (2001) modificaram superficialmente as fibras de coco com tratamentos alcalino, branqueamento e *grafting* vinílico e as utilizaram como reforço na matriz de resina de poliéster e estudaram o comportamento mecânico desses compósitos.

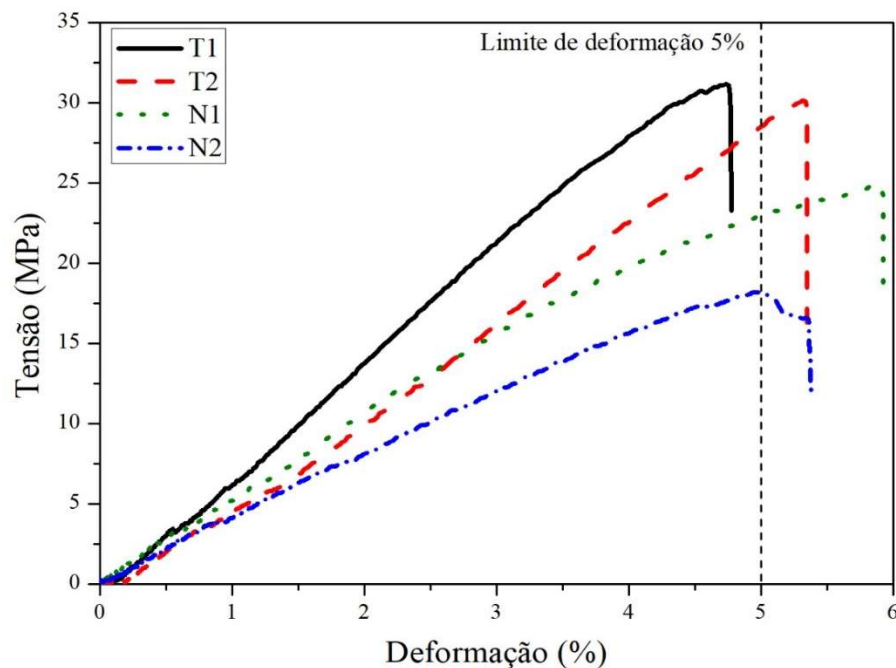
Maiores valores de resistência à tração para os biocompósitos reforçados com MFCT são devido à adesão interfacial entre reforço-matriz mais adequada obtida a partir do tratamento a plasma. Tal adequação da interação interfacial já foi apresentada e discutida nas caracterizações das fibras de coco no item 5.1 e corroborada pelos resultados da análise dinâmico-mecânica no item 5.5.3.

4.5.5 Ensaio de flexão

As curvas tensão-deformação obtidas a partir do ensaio de flexão dos biocompósitos poliéster/MFCN e poliéster/MFCN estão apresentadas na Figura 41.

As curvas apresentadas (Figura 41) são referentes ao comportamento de um corpo de prova retirado de cada placa processada T1, T2, N1 e N2 durante o ensaio de flexão. A amostra T1 sofreu ruptura antes do limite de deformação de 5 % indicado pela Norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017), enquanto que as outras amostras sofreram ruptura após 5 % de deformação.

Figura 41 – Gráfico Tensão x Deformação do ensaio de flexão dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 11 – Propriedades de resistência à flexão dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na Tensão máxima (%)	Módulo Elástico (GPa)
T1	31.4 ± 6.2	5.2 ± 0.8	1.96 ± 0.59
T2	26.0 ± 3.1	4.7 ± 0.6	1.77 ± 0.14
N1	24.2 ± 4.9	5.8 ± 0.8	1.61 ± 0.04
N2	18.1 ± 2.8	4.9 ± 0.2	1.31 ± 0.07

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados da Tabela 11 indicam os valores de resistência à flexão para os biocompósitos ensaiados. Os valores de Tensão máxima em flexão apresentaram a mesma tendência de comportamento das curvas apresentadas na Figura 41. Os valores de desvio padrão permitiram observar que os corpos de prova pertencentes as mesmas placas apresentaram a mesma tendência de comportamento. Os módulos de elasticidade em flexão também são apresentados na Tabela 11. T1 apresentou maior valor de módulo em flexão indicando maior rigidez quando comparado aos outros materiais. T2 apresentou maior módulo de elasticidade quando comparado a N1 e N2, porém bem próximo a N1. Considerando os valores de desvio padrão, T1, T2 e N1 apresentaram valores semelhantes de módulo em flexão. Conforme esperado, N1 e N2 reforçado MFCN apresentaram menores valores de módulo em flexão e consequentemente menor rigidez. Destaca-se N2 com um valor de módulo em flexão mais baixo quando comparado a N1.

Resultados semelhantes foram relatados na literatura para biocompósitos de poliéster reforçados com fibras de coco *in natura* e com tratamento alcalino com fração volumétrica de 30 %, apresentando valores de resistência a flexão de 23.6 MPa e 30.4 MPa e módulo em flexão de 2.4 GPa e 2.9 GPa, respectivamente (DOS SANTOS et al., 2018). Outro resultado mostrou que, com o aumento da fração volumétrica de fibras, moldadas sob pressão e utilizadas como reforço de uma resina poliéster, a resistência a flexão para compósitos com 10 %, 20 %, 30 % e 40 % em fração volumétrica de fibras foi de 25.7 MPa, 18.9 MPa, 14.5 MPa e 9.6 MPa, respectivamente (MONTEIRO; TERRONES; D'ALMEIDA, 2008).

Vale ressaltar que a comparação com a literatura é em relação a compósitos reforçados com fibras naturais modificadas a partir de tratamentos químicos, considerados poluentes. Desta forma, o tratamento a plasma se coloca em vantagem em relação a tais tratamentos já que as propriedades mecânicas dos biocompósitos reforçados com fibras de coco são semelhantes, porém o tratamento a plasma apresenta um apelo sustentável ao se tratar de uma técnica limpa que não utiliza agentes químicos e não gera resíduos conforme apresentado no item 4.2.

Tabela 12 – Propriedades dos biocompósitos reforçados com MFCN em relação aos biocompósitos reforçados com MFCT.

	T1/N1	T1/N2	T2/N1	T2/N2
Resistência à flexão (%)	26.75	42.35	19.29	36.49
Módulo de elasticidade em flexão (%)	17.67	33.23	8.72	25.97

Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 12 apresenta a porcentagem da diferença das propriedades mecânicas em flexão a partir dos de T1 e T2 comparados a N1 e N2 comprovando o efeito do tratamento a plasma, principalmente em relação a N2.

O resultado deste ensaio demonstra que os valores de resistência à flexão aumentam devido ao efeito do tratamento a plasma a partir das modificações superficiais das fibras de coco observadas e discutidas no item 5.1 através das análises de absorção de umidade, ângulo de contato, MEV e permeabilidade, resultando em melhor ancoragem mecânica e uma interação interfacial mais adequada. Esta observação salienta que a interação interfacial entre os componentes do biocompósito desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas do novo material, principalmente para o material tratado.

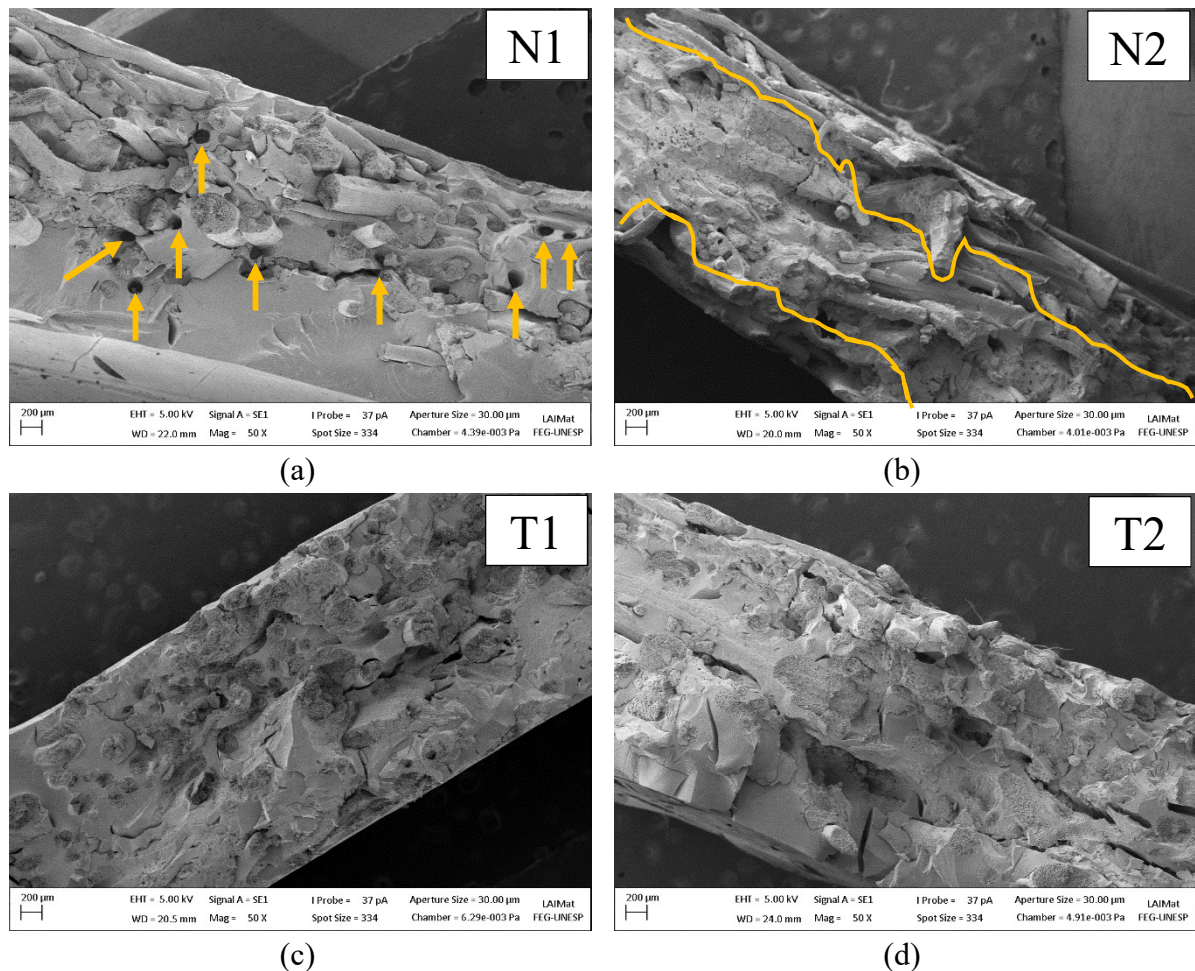
Uma comparação entre T1 e T2, permite destacar uma pequena diferença entre os seus resultados de resistência a flexão que pode ser associada ao processamento devido a maior heterogeneidade das fibras e da impregnação da resina do biocompósito T2 discutida a partir do ensaio de ultrassom no item 5.5.1. Entretanto, seus valores de resistência a flexão e de módulo de elasticidade em flexão ainda assim são maiores que os valores de N1 e N2, o que não compromete o efeito do tratamento a plasma.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Estudos morfológicos da interface dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 foram realizados a fim de investigar, após ensaio de tração, a ocorrência de fenômenos tais como arrancamento de fibras (*pull-out*), trinca da matriz e adesão reforço-matriz através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 42, 43 e 44 apresentam uma comparação das superfícies fraturadas dos biocompósitos com ampliações de 50x, 200x e 1500x respectivamente.

A Figura 42a da fratura de N1 apresenta uma superfície com ocorrência de arrancamento de fibras representados pelos orifícios que se formam após as fibras serem arrancadas da matriz devido a tensão aplicada e indicados na figura pelas setas amarelas. Esse comportamento se deve ao fato de que a fibra não possui adesão interfacial adequada com a matriz uma vez que se encontra no seu estado *in natura*, ou seja, sem tratamento superficial e é arrancada facilmente da matriz quando se aplica uma carga no material. Comportamento também observado por dos Santos et al. (2018) para compósitos de poliéster e epóxi reforçados com fibras de coco *in natura* e com tratamento alcalino e por Rout et al. (2001) para compósitos de poliéster reforçados com fibras de coco *in natura* e com tratamento alcalino.

Figura 42 – Superfície fraturada em tração com ampliação de 50x dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c) e T2 (d).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na imagem da Figura 42b referente a fratura de N2 é possível observar que a superfície da fratura é dividida em 3 camadas indicadas pelas curvas em amarelo na imagem. Essas camadas seriam duas externas contendo pouca quantidade de resina devido a maior fração volumétrica de fibras encontrada para N2, ou seja, menor quantidade de resina presente na composição do mesmo e uma intermediária com maior porcentagem de resina.

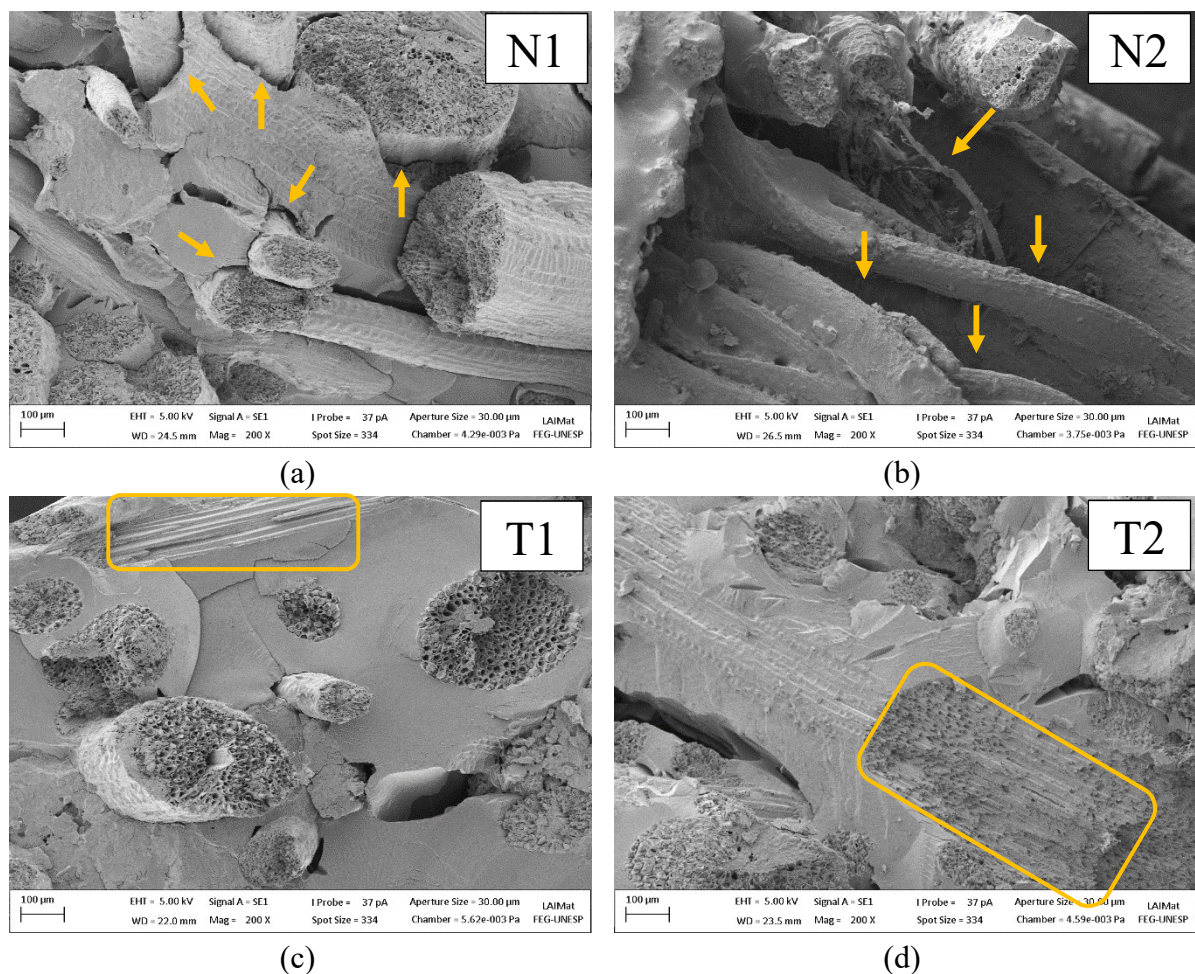
As Figuras 42c e 42d apresentam as superfícies fraturadas de T1 e T2 respectivamente sem a ocorrência de arrancamento de fibras e com boa dispersão das fibras na matriz juntamente com a existência de trincas na matriz com origem nas extremidades das fibras quebradas, devido à adesão reforço-matriz mais adequada decorrente do tratamento superficial (BENINI et al., 2015; DOS SANTOS et al., 2018).

A partir da Figura 43a é possível observar a ocorrência de diversas falhas na interface reforço-matriz indicadas pelas setas amarelas na imagem devido à adesão interfacial não

adequada (BENINI et al., 2015; ROUT et al., 2001). Conforme observado anteriormente, confirma-se na imagem da Figura 43b que a amostra apresenta menor quantidade de resina na sua composição uma vez que a ampliação de 50x para 200x evidencia a presença de fibras de coco sem revestimento da resina, indicadas por setas amarelas na imagem, devido a maior fração volumétrica de fibras encontrada para N2.

Já para T1 e T2 apresentados nas Figuras 43c e 43d, respectivamente, são observadas formações de estrias na matriz que estão destacadas nas imagens, decorrentes da fratura das fibras com pouco ou nenhum arrancamento das fibras (BENINI et al., 2015; DOS SANTOS et al., 2018; HARISH et al., 2009; ROUT et al., 2001), comportamento que consequentemente aumentou as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras tratadas, situação discutida nos itens 5.5.4 e 5.5.5.

Figura 43 – Superfície fraturada em tração com ampliação de 200x dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c) e T2 (d).

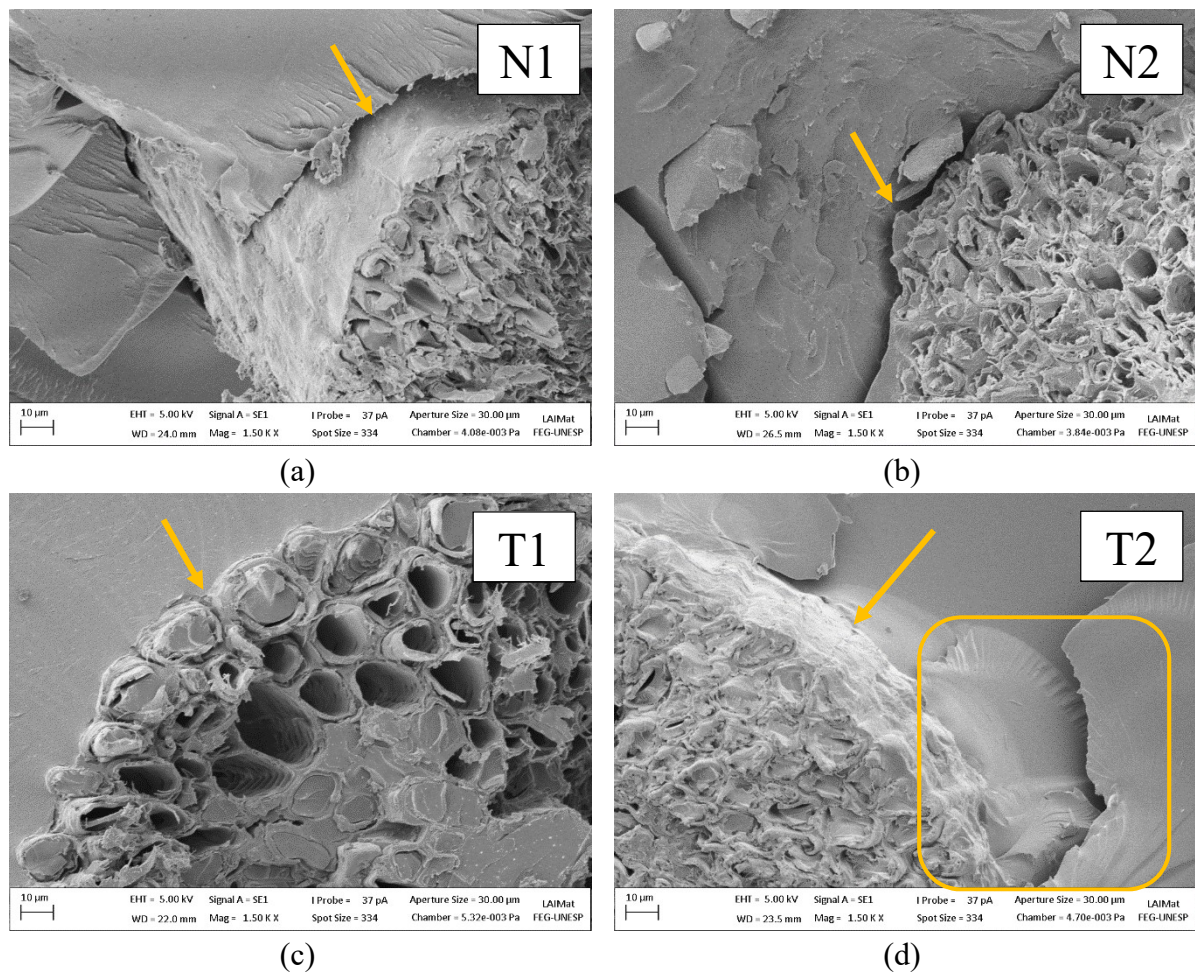


Fonte: Produção do próprio autor.

As Figuras 44a e 44b, com uma ampliação de 1500x mostram de forma detalhada a interface reforço-matriz de N1 e N2, respectivamente. É possível observar a ocorrência da falha interfacial comentada anteriormente entre reforço-matriz indicadas pelas setas amarelas nas imagens.

Em contrapartida, as imagens das Figuras 44c e 44d mostram, em detalhe, uma adequada adesão interfacial reforço-matriz, indicada pelas setas amarelas, uma vez que nenhum espaço é observado entre a fibra de coco tratada e a matriz de poliéster insaturado (BENINI et al., 2015). Na Figura 44d ainda é possível observar a presença de uma fissura originada na extremidade da fibra arrancada, indicada pelo quadro amarelo na imagem, evidenciando uma adequada adesão interfacial entre reforço-matriz (BENINI et al., 2015).

Figura 44 – Superfície fraturada em tração com ampliação de 1500x dos biocompósitos N1 (a), N2 (b), T1 (c) e T2 (d).



Fonte: Produção do próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Efeitos do tratamento por jato de plasma atmosférico nas mantas de fibras de coco, o comportamento da resina, bem como as propriedades mecânicas, térmicas e de adesão dos biocompósitos foram investigados.

Modificações superficiais nas fibras de coco a partir do fenômeno de *etching*, que removeu parcialmente a camada amorfa que cobre a maior parte das fibras, resultou na exposição da camada interna através do aparecimento de reentrâncias e em menores valores do ângulo de contato e permeabilidade, indicando um caráter hidrofílico.

Caracterizações da resina poliéster permitiram determinar a porcentagem ideal de iniciador (0.25 % v/v) que garantiu o tempo de processamento por RTM, assim como as temperaturas e tempo de cura (80 °C por 210 min, 135 °C por 180 min e 160 °C por 120 min) mais adequados para a obtenção dos biocompósitos T1, T2, N1 e N2 com fração volumétrica de fibras de aproximadamente 40 %.

A análise por ultrassom apresentou biocompósitos com maior e menor homogeneidade na distribuição de resina, indicando que a impregnação da fibra pela resina é dependente dos parâmetros de processamento, bem como das características de cada material. O tratamento superficial não influenciou na estabilidade térmica dos biocompósitos. O comportamento viscoelástico dos biocompósitos revelou um decaimento no módulo de armazenamento com o aumento da temperatura com maiores valores para os biocompósitos reforçados com MFCT. Um efeito positivo do tratamento superficial também foi observado a partir dos ensaios mecânicos de tração e flexão que apresentaram o comportamento frágil do material. Maiores valores de resistência a tração e a flexão, bem como maiores módulos em tração e em flexão e maior rigidez foram observados para os biocompósitos reforçados com MFCT. Evidências observadas nas análises morfológicas confirmaram que melhores propriedades mecânicas foram consequência da modificação superficial das fibras de coco.

Os resultados deste trabalho sugerem que o jato de plasma atmosférico é uma ferramenta útil na modificação superficial de fibras de coco uma vez que melhorou a adesão interfacial entre reforço e matriz, proporcionando melhores propriedades mecânicas e não interferindo nas propriedades térmicas dos biocompósitos, além de se tratar de uma técnica menos agressiva ao meio ambiente que não utiliza agentes químicos e não gera resíduos tóxicos. Desta forma, fibras de coco combinadas com resina poliéster insaturada fabricada com componentes de fontes renováveis se mostraram adequadas para a fabricação de biocompósitos com aspectos sustentáveis para aplicações não estruturais.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visto que o tratamento superficial por plasma atmosférico aplicado as fibras de coco se mostrou satisfatório, uma vez que modificou a superfície das mesmas acarretando em melhores propriedades mecânicas do biocompósito, ainda que o material apresentou propriedades mecânicas não estruturais e a resina se mostrou não adequada para o processamento por RTM, alguns tópicos deste trabalho podem ser estendidos:

- Utilizar outro tipo de resina viabilizando o processamento por RTM do biocompósito reforçado com fibras de coco *in natura* e tratadas.
- Com base na literatura mais atual, fabricar biocompósitos com matriz termorrígida reforçados com fibras naturais visando propriedades estruturais através do tratamento com plasma atmosférico.

5.2 TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

DE OLIVEIRA, D. M. et al. Effects of plasma treatment on the sorption properties of coconut fibers. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 357–364, 2017.

5.3 TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

ROCHA, V. M. K.; ORNAGHI Jr., H. L.; AMICO, S. C.; OLIVEIRA, D. M.; BENINI, K. C. C. C. Different approaches to kinetics degradation of polyester resin from renewable resources. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 4., 2018, Rio de Janeiro. **Proceedings ...** Rio de Janeiro, 2018. p. 354-360.

OLIVEIRA, D. M.; BENINI, K. C. C. C.; CIOFFI, M. O. H. Effects of plasma treatment on the sorption properties of coconut fibers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NATURAL FIBERS, 3. 2017, Braga. **Proceedings ...** Braga: TecMinho - Associação Universidade-Empresa para o Desenvolvimento, 2017. p. 301-302.

REFERÊNCIAS

- ABHISHEK, A. P. et al. Probabilistic study of tensile and flexure properties of untreated jute fiber reinforced polyester composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 10, p. 11050–11055, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.08.066>>. Acesso em: 07 nov. 2017.
- ADHIKARI, R. K.; S, K. G. B. Exploration of mechanical properties of banana/jute hybrid polyester composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 8, p. 7171–7176, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.043%0A>>. Acesso em: 07 nov. 2017.
- AL-OQLA, F. M. et al. Predicting the potential of agro waste fibers for sustainable automotive industry using a decision making model. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 113, p. 116–127, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2015.01.011>>. Acesso em: 04 out. 2017
- AL-OQLA, F. M.; SAPUAN, S. M. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, p. 347–354, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 28 ago. 2017.
- ALAVUDEEN, A. et al. Mechanical properties of banana/kenaf fiber-reinforced hybrid polyester composites: Effect of woven fabric and random orientation. **Materials and Design**, v. 66, p. 246–257, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 05 jul. 2017.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 13 mai. 2017.
- ALKBIR, M. F. M. et al. Fibre properties and crashworthiness parameters of natural fibre-reinforced composite structure: a literature review. **Composite Structures**, v. 148, p. 59–73, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 05 jul. 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638 – 14**: standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken: ASTM, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5418 – 15**: standard test method for plastics: dynamic mechanical properties: in flexure (dual cantilever beam). West Conshohocken: ASTM, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3878 – 16**: standard terminology for composite materials. West Conshohocken: ASTM, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D790 – 17**: standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken: ASTM, 2017.

ARPITHA, G. R.; YOGESHA, B. An overview on mechanical property evaluation of natural fiber reinforced polymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 2755–2760, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 30 jan. 2018.

ASASUTJARIT, C. et al. Materials and mechanical properties of pretreated coir-based green composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 633–637, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

BALTAZAR-Y-JIMENEZ, A. et al. Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres: impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 215–227, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 29 jun. 2017.

BARRA, B. N. et al. Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 691–702, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

BENINI, K. C. C. DE C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/99334>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

BENINI, K. C. C. DE C. et al. Effect of fiber chemical treatment of nonwoven coconut fiber/epoxy composites adhesion obtained by RTM process. **Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pc.23842>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

BJÖRKMAN, M. **Improved Adhesion of Polyolefin Laminates to Textiles Using New Plasma Technology**. 2012. 53 f. Thesis (Master of Science) - Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2012. Disponível em: <<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/161579.pdf>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. M. 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, n. 3, p. 563–569, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.020>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 832–838, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.005>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

BROCKS, T. et al. Experimental RTM manufacturing analysis of carbon/epoxy composites for aerospace application. **Materials Research**, v. 16, n. 5, p. 1175–1182, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000107>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. **Journal of materials Science Letters**, v. 19, p. 2151–2153, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1026743314291>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 589 p.

CANDIDO, V. S. et al. Toughness of polyester matrix composites reinforced with sugarcane bagasse fibers evaluated by Charpy impact tests. **Journal of Materials Research and Technology**, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.06.001>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

CARDOSO, M. S.; GONÇALEZ, J. C. Aproveitamento da casca do coco-verde (*Cocos nucifera* L.) para produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 1, p. 321–330, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5902/1980509821126>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

CARVALHO, K. C. C. et al. Chemical modification effect on the mechanical properties of HIPS/coconut fiber composites. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1143–1155, 2010. Disponível em: <<https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/chemical-modification-effect-on-the-mechanical-properties-of-hipscoconut-fiber-composites/>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

CASTRO, A. H. R. **Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/91876>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

CAVALCANTE, L. V. A nova geografia da produção de coco no Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DA ANPEGE, 11, 2015, Presidente Prudente. **Anais eletrônicos...** Presidente Prudente: ANPEGE, 2015. Disponível em: <<http://www.enanpege.ggf.br/2015/anais/arquivos/9/262.pdf>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CHUVET, M.; SAUCEAU, M.; FAGES, J. Extrusion assisted by supercritical CO₂: a review on its application to biopolymers. **Journal of Supercritical Fluids**, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.043>>. Acesso em: 23 06. 2017.

COSTA, C. S. M. F. et al. Soybean and coconut oil based unsaturated polyester resins: Thermomechanical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 403–411, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.030>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

COSTA, C. R. DA et al. Mechanical characterization of the green coconut fiber for application in the footwear industry. **International Journal of Arts and Commerce**, v. 2, n. 9, p. 99–106, 2013. Disponível em: <<http://www.producao.usp.br/handle/BDPI/45716>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DICKER, M. P. M. et al. Green composites: a review of material attributes and complementary applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 56, p. 280–289, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.014>>. Acesso em: 06 dez. 2017.

DOS SANTOS, J. C. et al. Effects of sodium carbonate on the performance of epoxy and polyester coir-reinforced composites. **Polymer Testing**, v. 67, n. March, p. 533–544, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.043>>. Acesso em: 07 mai. 2017.

ELEKEIROZ. **Resinas Poliéster Insaturadas**. Disponível em: <<https://www.elekeiroz.com.br/work/resinas/>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

ESMERALDO, M. A. et al. Dwarf-green coconut fibers: a versatile natural renewable raw bioresource. Treatment, morphology, and physicochemical properties. **BioResources**, v. 5, n. 4, p. 2478–2501, 2010. Disponível em: <<https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/dwarf-green-coconut-fibers-a-versatile-natural-renewable-raw-bioresource-treatment-morphology-and-physicochemical-properties/>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

FARIAS, J. G. G. DE et al. Surface lignin removal on coir fibers by plasma treatment for improved adhesion in thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 429–436, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.042>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

FERREIRA, M. V. F. et al. Thermogravimetric characterization of polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.09.002>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

FONSECA, A. C. et al. Synthesis of unsaturated polyesters based on renewable monomers: Structure/properties relationship and crosslinking with 2-hydroxyethyl methacrylate. **Reactive and Functional Polymers**, v. 97, p. 1–11, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.10.002>>. Acesso em: 09 jun. 2017.

FRANCUCCI, G.; RODRÍGUEZ, E. S.; VÁZQUEZ, A. Study of saturated and unsaturated permeability in natural fiber fabrics. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 1, p. 16–21, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.07.012>>. Acesso em: 07 jun. 2017.

GEORGIOPOULOS, P.; KONTOU, E.; CHRISTOPOULOS, A. Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 80, p. 134–144, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.046>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3931–3934, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.01.035>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

GUPTA, M.; BHARTI, A. Natural fibre reinforced polymer composites: a review on dynamic mechanical properties. **Curr Trends Fashion Technol Textile Eng**, v. 1, n. 3, 2017. Disponível em: <<https://juniperpublishers.com/ctfte/pdf/CTFTE.MS.ID.555563.pdf>>. Acesso em: 25 mai. 2018.

HANSEN, D. et al. Contact angle goniometry on single micron-scale fibers for composites. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 181–188, 2017. Disponível em: <endereço eletrônico>. Acesso em: 15 fev. 2017.

HARISH, S. et al. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. **Materials Characterization**, v. 60, n. 1, p. 44–49, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.018>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

HOES, K. et al. New set-up for measurement of permeability properties of fibrous reinforcements for RTM. **Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, n. 7, p. 959–969, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00035-0)>. Acesso em: 02 fev. 2017.

HUANG, Y. J.; LEU, J. S. Curing of unsaturated polyester resins. Effects of temperature and initiator: 1. Low temperature reactions. **Polymer**, v. 34, n. 2, p. 295–304, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90080-T](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90080-T)>. Acesso em: 02 fev. 2017.

IAG-USP. **Estação meteorológica**: resumo mensal - maio/2016. Disponível em: <<http://www.estacao.iag.usp.br/Mensais/Maio2016.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2018.

JANKOVIĆ, B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 331–340, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.010>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343–364, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>>. Acesso em: 30 ago. 2017.

KALE, K. H.; DESAIA, A. N. Atmospheric pressure plasma treatment of textiles using non-polymerising gases. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 36, n. 3, p. 289–299, 2011. Disponível em: <<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/12654>>. Acesso em: 09 dez. 2017.

KARGARZADEH, H. et al. Cellulose nanocrystal: a promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. **Polymer (United Kingdom)**, v. 56, n. December, p. 346–357, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.054>>. Acesso em: 31 mai. 2018.

KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 1–43, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.003>>. Acesso em: 25 mai. 2018.

KOCAMAN, S. et al. Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 159, p. 48–57, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.016>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

KORONIS, G.; SILVA, A.; FONTUL, M. Green composites: a review of adequate materials for automotive applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 44, n. 1, p. 120–127, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.004>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

KOSTOV, K. G. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 367–375, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.009>>. Acesso em: 05 abr. 2018.

KUBURI, L. S. et al. Effects of coir fiber loading on the physio-mechanical and morphological properties of coconut shell powder filled Low density polyethylene composites. **Procedia Manufacturing**, v. 7, p. 138–144, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.12.036>>. Acesso em: 08 nov. 2017.

LEKAKOU, C. et al. Computer modelling for the prediction of the in-plane permeability of non-crimp stitch bonded fabrics. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 820–825, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.04.002>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LI, Y.; XIE, L.; MA, H. Permeability and mechanical properties of plant fiber reinforced hybrid composites. **Materials & Design**, v. 86, p. 313–320, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.164>>. Acesso em: 06 set. 2016.

LIONETTO, F. et al. Phase transformations during the cure of unsaturated polyester resins. **Materials Science and Engineering: A**, v. 370, n. 1–2, p. 284–287, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.07.025>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MILANESE, A. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Mechanical behavior of natural fiber composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2022–2027, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.335>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

MINTOROGO, D. S.; WIDIGDO, W. K.; JUNIWATI, A. Application of coconut fibres as outer eco-insulation to control solar heat radiation on horizontal concrete slab rooftop. **Procedia Engineering**, v. 125, p. 765–772, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.129>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

MITTAL, V.; SAINI, R.; SINHA, S. Natural fiber-mediated epoxy composites - a review. **Composites Part B: Engineering**, v. 99, p. 425–435, ago. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.051>>. Acesso em: 03 ago. 2017.

MONTEIRO, S. N. et al. Efeito da incorporação de fibras de coco no comportamento dinâmico-mecânico de compósitos com matriz poliéster. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 5, n. 2, p. 111–115, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/tmm.00502009>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MONTEIRO, S. N.; TERRONES, L. A. H.; D'ALMEIDA, J. R. M. Mechanical performance of coir fiber/polyester composites. **Polymer Testing**, v. 27, n. 5, p. 591–595, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.03.003>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MONTICELI, F. M. **Otimização da determinação de vazios em compósitos híbridos processados por RTM**. 2017. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/151336>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

MORENT, R. et al. Non-thermal plasma treatment of textiles. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 14, p. 3427–3449, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.027>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

MUENSRI, P. et al. Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 2, p. 173–179, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.11.002>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MUI, T. S. M. **Influência de tratamentos a plasma na resistência à corrosão e na propriedade de adesão de uma camada protetiva sobre a superfície de ligas de alumínio**. 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/136178>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MULINARI, D. R. et al. Mechanical properties of coconut fibers reinforced polyester composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2074–2079, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.343>>. Acesso em: 12 mai. 2016.

NARENDAR, R.; PRIYA DASAN, K. Chemical treatments of coir pith: morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 770–779, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.028>>. Acesso em: 23 jun. 2016.

NGUYEN, V. H. et al. Permeability of natural fiber reinforcement for liquid composite molding processes. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 18, p. 6449–6458, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8374-1>>. Acesso em: 31 mai. 2018.

NGUYEN, V. H.; DELÉGLISE-LAGARDÈRE, M.; PARK, C. H. Modeling of resin flow in natural fiber reinforcement for liquid composite molding processes. **Composites Science and Technology**, v. 113, p. 38–45, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.03.016>>. Acesso em: 06 set. 2016.

NIAOUNAKIS, M. Definitions of terms and types of biopolymers. **Biopolymers: Applications and Trends**, p. 1–90, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35399-1.00001-6>>. Acesso em: 23 jun. 2016.

PANDEY, J. K. et al. Recent advances in the application of natural fiber based composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 11, p. 975–989, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/mame.201000095>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

PARTANEN, A.; CARUS, M. Wood and natural fiber composites current trend in consumer goods and automotive parts. **Reinforced Plastics**, v. 60, n. 3, p. 170–173, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.repl.2016.01.004>>. Acesso em: 09 ago. 2017.

PEREIRA, P. H. F. et al. Vegetal fibers in polymeric composites : a review. **Polimeros**, v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1722>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

POTHAN, L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composite Science and Technology**, v. 63, p. 283–293, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00254-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00254-3)>. Acesso em: 30 ago. 2017.

PRANSILP, P. et al. Surface modification of cotton fabrics by gas plasmas for color strength and adhesion by inkjet ink printing. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 208–220, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.102>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

PRASAD, G. L. E.; GOWDA, B. S. K.; VELMURUGAN, R. A study on impact strength characteristics of coir polyester composites. **Procedia Engineering**, v. 173, p. 771–777, 2017a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.091>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

PRASAD, G. L. E.; GOWDA, B. S. K.; VELMURUGAN, R. Comparative study of impact strength characteristics of treated and untreated sisal polyester composites. **Procedia Engineering**, v. 173, p. 778–785, 2017b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.096>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

PRAVEEN, K. M. et al. Investigations of plasma induced effects on the surface properties of lignocellulosic natural coir fibres. **Applied Surface Science**, v. 368, p. 146–156, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.159>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

PREET SINGH, J. I. et al. Study of effect of surface treatment on mechanical properties of natural fiber reinforced composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 2793–2799, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.158>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

RAJINI, N. et al. Effect of montmorillonite nanoclay on temperature dependence mechanical properties of naturally woven coconut sheath/polyester composite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 11, p. 811–822, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0731684413475721>>. Acesso em: 25 mai. 2018.

RODRIGUES, J.; SOUZA, J. A.; FUJIYAMA, R. Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais da Amazônia fabricados por infusão. **Revista Materia**, v. 20, n. 4, p. 946–960, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-707620150004.0099>>. Acesso em: 06 set. 2017.

RODRÍGUEZ, E. et al. Permeability-porosity relationship in RTM for different fiberglass and natural reinforcements. **Journal of Composite Materials**, v. 38, n. 3, p. 259–268, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0021998304039269>>. Acesso em: 31 mai. 2018.

ROMANZINI, D. et al. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials and Design**, v. 47, p. 9–15, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.029>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

ROUISSON, D.; SAIN, M.; COUTURIER, M. Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: Cure simulation. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 5, p. 629–644, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.06.001>>. Acesso em: 31 mai. 2018.

ROUT, J. et al. The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 9, p. 1303–1310, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00021-5)>. Acesso em: 21 jun. 2017.

SABA, N. et al. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 149–159, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

SAITER, A. et al. Application of random walk model to the glass transition of unsaturated polyester resins cured with different styrene contents. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 307–310, p. 738–743, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01555-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01555-7)>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SANCHEZ, E. M. S.; ZAVAGLIA, C. A. C.; FELISBERTI, M. I. Unsaturated polyester resins: Influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties. **Polymer**, v. 41, n. 2, p. 765–769, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00184-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00184-6)>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SANJAY, M. R. et al. Applications of natural fibers and its composites : an overview. **Journal Natural Resources**, v. 7, p. 108–114, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/nr.2016.73011>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SCALICI, T.; FIORE, V.; VALENZA, A. Effect of plasma treatment on the properties of Arundo Donax L. leaf fibres and its bio-based epoxy composites: a preliminary study. **Composites Part B: Engineering**, v. 94, p. 167–175, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.053>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

SENTHIL KUMAR, K. et al. Synergy of fiber length and content on free vibration and damping behavior of natural fiber reinforced polyester composite beams. **Materials & Design**, v. 56, p. 379–386, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.039>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SIVA, I. et al. Effect of fiber volume fraction on the mechanical properties of coconut sheath/USP composite. **Journal of Manufacturing Engineering**, v. 8, n. 1, p. 60–63, 2013. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/lapol/effect_of_fiber.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2017.

SREEKUMAR, P. A. et al. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 3–4, p. 453–461, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.025>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

SREEKUMAR, P. A. et al. Electrical properties of short sisal fiber reinforced polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 3, p. 507–511, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.018>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

STAPFER, C. H.; D'ANDREA, R. W. Room temperature curing of unsaturated polyesters with cobalt (II) complexes. **Polymer Engineering & Science**, v. 11, n. 3, p. 233–239, 1971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pen.760110311>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

STEPANOVA, V. et al. Surface chemical changes of atmospheric pressure plasma treated rabbit fibres important for felting process. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 1037–1043, 015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.121>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

SURESH KUMAR, S. M.; DURAIBABU, D.; SUBRAMANIAN, K. Studies on mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of untreated (raw) and treated coconut sheath fiber reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, v. 59, p. 63–69, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.013>>. Acesso em: 25 mai. 2018.

TRINO, A. S. M. et al. Novel composites from green unsaturated polyesters and fly ashes: Preparation and characterization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 106, p. 24–31, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.004>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

UMER, R.; BICKERTON, S.; FERNYHOUGH, A. The effect of yarn length and diameter on permeability and compaction response of flax fibre mats. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 7, p. 723–732, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.02.010>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

UNITED NATIONS. **Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development**. Disponível em: <[https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/7891Transforming Our World. pdf](https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/7891Transforming%20Our%20World.pdf)>. Acesso em: 8 maio. 2018.

VÄISÄNEN, T. et al. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: a review. **Waste Management**, v. 54, p. 62–73, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.037>>. Acesso em: 04 out. 2016.

VENGALRAO, K. et al. An investigation on RTM process parameters and their influence on impact failure behavior of FRP laminates. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 2167–2173, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.063>>. Acesso em: 08 nov. 2017.

VERMA, D. et al. Coir fibre reinforcement and application in polymer composites: a review. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 4, n. 2, p. 263–276, 2013. Disponível em: <<http://www.jmaterenvironsci.com/Journal/vol4-2.html>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

VIJAYAKUMAR, S. et al. Mechanical and microstructure characterization of coconut spathe fibers and kenaf bast fibers reinforced epoxy polymer matrix composites. **Procedia Materials Science**, v. 5, p. 2330–2337, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.476>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

VILAS, J. L. et al. Unsaturated polyester resins cure: kinetic, rheologic, and mechanical-dynamical analysis. I. Cure kinetics by DSC and TSR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 3, p. 447–457, 2001a. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010118\)79:3<447::AID-APP70>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010118)79:3<447::AID-APP70>3.0.CO;2-M)>. Acesso em: 02 fev. 2017.

VILAS, J. L. et al. Unsaturated polyester resins cure: kinetic, rheologic, and mechanical dynamical analysis. II. The glass transition in the mechanical dynamical spectrum of polyester networks. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 1, p. 146–152, 2001b. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010101\)39:1<146::AID-POLB130>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010101)39:1<146::AID-POLB130>3.0.CO;2-A)>. Acesso em: 31 mai. 2018.

WESTMAN, M. P. et al. **Natural fiber composites: a review**. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2010. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/989448-QU2mJY/>>. Acesso em: 29 ago. 2017.

YAHAYA, R. et al. Effect of layering sequence and chemical treatment on the mechanical properties of woven kenaf-aramid hybrid laminated composites. **Materials and Design**, v. 67, p. 173–179, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.11.024>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

ZHANG, X. et al. Effects of plasma-induced epoxy coatings on surface properties of Twaron fibers and improved adhesion with PPESK resins. **Vacuum**, v. 97, p. 1–8, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.03.005>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

ZHAO, X. et al. Liquid fragility of the unsaturated polyester resin. **Science China Chemistry**, v. 56, n. 6, p. 724–728, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11426-013-4853-5>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: an overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 31–45, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.055>>. Acesso em: 02 fev. 2017.