

Monografia de Graduação

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS FIBRAS DE COCO MODIFICADAS COM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Pedro Victor Teixeira Santiago

Natal, junho de 2018

PEDRO VICTOR TEIXEIRA SANTIAGO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS FIBRAS DE COCO MODIFICADAS COM
SISTEMAS MICROEMULSIONADOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Químico, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Natal/RN

Junho/2018

PEDRO VICTOR TEIXEIRA SANTIAGO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS FIBRAS DE COCO MODIFICADAS COM
SISTEMAS MICROEMULSIONADOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Químico, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Natal, 14 de junho de 2018

BANCA EXAMINADORA

Profa. Tereza Neuma de Castro Dantas, Dra. Orientadora – UFRN

Laís Sibaldo Ribeiro, Ma. Coorientadora – UFRN

Katherine Carrilho de Oliveira, Ma. Membro 3 – UFRN

Henrique Borges de Moraes Juvinião. Membro 4 – UFRN

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me guiar e iluminar meu caminho.

Aos meus pais, Luiz Augusto Santiago Neto e Onaide Maria de Araújo Teixeira Santiago, por todo o apoio e compreensão sempre.

A orientadora Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas por todo esforço em orientar e cuidar de todos seus alunos com tanta competência.

A coorientadora Ma. Laís Sibaldo Ribeiro, por toda orientação também, pela paciência e apoio.

A Ila Guimarães de Carvalho por todo apoio.

Aos amigos de graduação e aos amigos do LTT.

Ao professor Osvaldo Chiavone Filho pelo apoio na coordenação do PRH-ANP 14 e a ANP por todo suporte financeiro dado nesses anos de pesquisa.

RESUMO

O coqueiro (*Cocos nucifera L*) é uma planta comum na região litorânea do Nordeste brasileiro e o seu consumo tem gerado grandes quantidades de resíduos e outros problemas ambientais, como alta demanda de área para descarte e impacto visual negativo gerado nas cidades. O cenário para aproveitamento desses resíduos, como a fibra de coco, vem mudando tanto pela preocupação ambiental quanto pelo aumento do custo de outras matérias primas, como fibras sintéticas. Em muitas das novas aplicações encontradas para a fibra de coco, elas passam por um tratamento químico, justificado por diversos motivos, como melhorar a interação da fibra com outro componente ou alterar alguma propriedade física. Neste trabalho, foi estudado um novo tipo de tratamento químico utilizando sistemas microemulsionados. Realizou-se o tratamento das fibras com três tipos de estruturas micelares, observando as modificações nas estruturas das fibras por meio de testes de caracterização como microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e molhabilidade. Foi realizado um planejamento experimental fatorial 3^2 variando o tempo de tratamento e a concentração da fase óleo da microemulsão visando verificar a influência desses fatores na molhabilidade da fibra. Os resultados mostraram que o tratamento químico aumentou a molhabilidade da fibra à água com o aumento da fase oleosa. O estudo estatístico mostrou que com o tratamento de 4 a 6 h e fase oleosa de 30% (micela bicontínua) as fibras aumentaram sua molhabilidade, sendo este o ponto ótimo de tratamento. Para os resultados da microscopia eletrônica de varredura, foi observado que o tratamento preencheu os poros das fibras de coco. Por fim, a análise termogravimétrica se mostrou muito coerente com a literatura estudada, conseguindo-se observar a queima da hemicelulose, lignina e celulose em diferentes temperaturas. Uma das aplicações da fibra de coco é de servir como aditivo na formulação de fluidos de perfuração de combate à perda de circulação, já que ela é um material particulado que ajudaria a tamponar possíveis fraturas, e o tratamento químico dado a fibra influenciaria na interação do fluido formulado com a formação rochosa.

Palavras-chave: Fibra de coco, Microemulsão, Tratamento químico, Caracterização, Aditivo, Fluido de perfuração.

ABSTRACT

The coconut palm (*Cocos nucifera L*) is a common plant in Brazilian northeastern coast and its consumption has generated huge amounts of residues and other environmental problems, such as high demand for disposal area and negative visual impact caused in cities. The utilization outlook of these rubbish, as the coconut fiber, has been changing due to environmental concern and the price rise of other raw materials, as synthetic fibers. In many of the new applications found for coconut fiber, the fiber undergoes a chemical treatment, justified by multiple reasons, such as improve fiber interaction with another component or change any physical property. In this work, a new type of chemical treatment using microemulsion systems was studied. The fibers treatment was held with three micellar structure types, observing the changes in the fibers structures through characterization tests as scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and contact angle analysis (wettability check). Therefore, a 3^2 full factorial design was carried out varying the treatment time and the microemulsion oil phase concentration aiming to verify these factors influence on the fiber wetting properties. The results showed that the chemical treatment changed the fiber wettability to water-wet as the oil phase increased. The statistical study showed a wettability increase for the fibers in 4 to 6-hour treatment and 30% of oil phase (bicontinuous micelle), being that the treatment optimal point. The results of the scanning electron microscopy showed that the treatment filled the coconut fibers pores. Finally, the thermogravimetric analysis proved that the treatment was very consistent with the studied literature, since it was possible to observe the burning of hemicellulose, lignin and cellulose at different temperatures. One of the applications of coconut fiber is to suit as an additive in drilling fluids formulation to avoid lost circulation, since it is a particulate material that would help to heal or diminish possible fractures, and the given chemical treatment would influence on the formulated fluid-rock formation interaction.

Key words: Coconut fiber, Microemulsion, Chemical treatment, Characterization, Additive, Drilling fluids.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO	14
3. ASPECTOS TEÓRICOS	16
3.1. Fibras.....	16
3.2. Fibra de Coco	17
3.3. Tratamento de fibras	19
3.4. Técnicas de caracterização de fibras.....	19
3.5. Tensoativos	20
3.6. Microemulsão	22
3.7. Planejamento Experimental	23
3.8. Uso da fibra de coco como aditivo na formulação de fluidos de perfuração.....	26
4. ESTADO DA ARTE.....	30
4.1. Trabalhos sobre fibra de coco: aplicações, tratamentos e caracterizações	30
4.2. Outros trabalhos sobre tratamentos químicos em fibras vegetais.....	33
5. METODOLOGIA	36
5.1. Obtenção, lavagem e peneiramento das fibras.....	36
5.2. Tratamento químico com microemulsão	37
5.3. Caracterização das microemulsões	39
5.4. Planejamento experimental.....	40
5.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	44
5.6. Termogravimetria	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
6.1. Peneiramento.....	49
6.2. Caracterização das microemulsões	50
6.3. Planejamento experimental.....	52
6.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	58
6.5. Termogravimetria	59
7. CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fases Winsor no diagrama pseudoternário.....	23
Figura 2. Agitador eletromagnético para peneiras Bertel	36
Figura 3. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: água de torneira, 1-butanol/C16TAB, querosene.	37
Figura 4. Tipos de agregado micelar: a) micela direta, b) micela inversa e c) micela bicontínua.....	38
Figura 5. Estrutura do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), o tensoativo catiônico escolhido	38
Figura 6. Tensiômetro Sensadyne QC 6000	39
Figura 7. Analisador de diâmetro de partícula ZetaPlus 90Plus.....	40
Figura 8. Molde para preparação da pastilha de fibra de coco	42
Figura 9. Prensa hidráulica Schulz.....	43
Figura 10. Analisador de forma de gota Krüss modelo DSA100S.....	44
Figura 11. Microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM 3000	45
Figura 12. Amostras no microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM 3000	46
Figura 13. Analisador Térmico Shimadzu DTG-60 com controlador de fluxo modelo FC-60A	47
Figura 14. Distribuição granulométrica das fibras de coco lavadas	49
Figura 15. Análise acumulativa das fibras nas peneiras	50
Figura 16. Polidispersão dos pontos de microemulsão MD+U, MB+U e MI+U.	51
Figura 17. Efeito das variáveis estudadas no ângulo de contato a partir do gráfico de Pareto, com 95% de confiança.	55
Figura 18. Gráfico de contorno para o ângulo de contato obtido com a variação da fase óleo e o tempo.....	57
Figura 19. Resultados do MEV para: a) fibra tratada com MD + U, b) fibra tratada com MB + U, c) fibra tratada com MI + U, e d) fibra não tratada.....	58
Figura 20. Análise termogravimétrica dos pontos estudados (TG)	59
Figura 21. DTA das fibras tratadas e não tratada.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise de variância (ANOVA) genérica.	25
Tabela 2. Matriz de Planejamento	41
Tabela 3. Os nove tipos de amostra utilizadas	42
Tabela 4. Resultados de diâmetro efetivo (nm) e Tensão superficial (mn/m), para uma mesma concentração de 40% C/T nas microemulsões.....	50
Tabela 5. Resultados de ângulo de contato para 2 h, 4 h e 6 h de tratamento	53
Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) obtida.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TG – Termogravimetria

DTA – Análise térmica diferencial

c.m.c. – Concentração micelar crítica

(O/A) – Óleo em água (fase aquosa)

(A/O) – Água em óleo (fase oleosa)

ME – Microemulsão

FA – Fase aquosa

FO – Fase oleosa

C/T – Razão cotensoativo/tensoativo

MD – Micela direta

MB – Micela bicontínua

MI – Micela indireta

MDU – Ponto de micela direta com uréia

MBU – Ponto de micela bicontínua com uréia

MIU – Ponto de micela inversa com uréia

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O coqueiro (*Cocos nucifera L*) é uma planta comum não só na região litorânea do Nordeste, mas em várias partes do mundo. Originário do sudeste asiático, seu cultivo é motivado pelo clima tropical e subtropical e sua exploração comercial compreende cerca de 90 países, que possuem as melhores condições de cultivo para essa frutífera como solos arenosos, intensa radiação solar, umidade etc. Cerca de 80% da área plantada com coqueiro situa-se na Ásia, sendo assim a Indonésia, Filipinas e Índia os três maiores produtores mundiais, seguido do Brasil em 4º, ressaltando que em 1990 o país ocupava a 10ª posição, portanto vale o destaque do avanço dessa cultura (MARTINS; JESUS JUNIOR, 2011).

O consumo do coco tem gerado grandes quantidades de resíduos como as cascas, que na maioria das vezes são descartadas de forma incorreta em aterros sanitários e lixões, gerando diversos problemas ambientais, como a grande demanda de área para descarte; a proliferação de vetores como moscas, mosquitos; a emissão de gás metano devido a decomposição do resíduo e o grande impacto visual nas cidades. Tanto o coco maduro como o coco verde trazem problemas de utilização de seus resíduos, sendo a fibra do coco um fator em comum. O cenário de aproveitamento das fibras que no passado era puramente caseiro, vem mudando nos últimos anos possuindo agora também um apelo econômico e social, além do ambiental (OLIVEIRA, 2015a; SILVEIRA, 2008).

A crescente preocupação com a quantidade de resíduos sólidos produzidos, o aumento do custo de outras matérias-primas, aliados ao desenvolvimento de novas tecnologias, viabilizam o aproveitamento e reciclagem cada vez maior dos resíduos, promovendo geração de empregos diretos e indiretos e economia de recursos naturais (SILVEIRA, 2008).

A possibilidade de diminuir custos de produção, ligados às descobertas de que as fibras vegetais possuem características por muitas vezes suficientes para substituir materiais sintéticos ou até mesmo melhorar produtos já existentes, motivam os pesquisadores à procurarem destinos sustentáveis para esse material. Segundo Senhoras (2004), são formas de aproveitar a fibra de coco: produção de mantas para proteger solos; produção de papel; produção de enzimas para a alimentação humana; matrizes poliméricas (compósitos reforçados com fibras vegetais ao invés de fibras sintéticas, como as de vidro); construção civil com pranchas pré-moldadas ou cimentos especiais de baixa alcalinidade; dentre outras.

Em muitas dessas aplicações, a fibra de coco passa apenas por uma lavagem/secagem ou outro tratamento alterando apenas fisicamente a sua estrutura. Muitas vezes é necessário

um tratamento químico antes de aplicar a fibra, e dentre os tratamentos mais difundidos, tem-se a alcalinização, que limpa superfícies e remove parcialmente a lignina e hemicelulose; o uso de ácido acético (reação de acetilação); isotiocianatos; e de silanos (agentes de acoplamento) (BLEDZKI, 1999). Cada tratamento tem sua peculiaridade e aparece como forma de justificar algum comportamento que o pesquisador quer que a fibra assuma, ou que sirva de reforço para alguma propriedade que antes era deficiente, dentre outras motivações.

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis de dois líquidos imiscíveis, um aquoso e outro de natureza orgânica, com um tensoativo e/ou co-tensoativo adsorvido na interface entre as duas fases (PEREIRA et al., 2016). Na literatura consultada, não foi observado tratamento de fibras de coco com sistemas microemulsionados, mas a influência da microemulsão em estudos sobre molhabilidade já é um tema recorrente. É propriedade também da microemulsão um alto poder de solubilização, o que pode influenciar na interação da fibra com a sua devida aplicação, como por exemplo servir de fase dispersa em um compósito polimérico.

Diante do crescente interesse da indústria no aproveitamento das fibras de coco para diversas aplicações, foi estudado um novo tipo de tratamento químico utilizando sistemas microemulsionados. Realizou-se o tratamento das fibras com três tipos de estruturas micelares, variando o tempo de tratamento e observando as modificações nas estruturas das fibras através dos testes de microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e molhabilidade.

Uma das aplicações da fibra de coco é de servir como um aditivo na formulação de fluidos de perfuração, principalmente os fluidos de combate à perda de circulação, já que a fibra é um material particulado que ajudaria a tamponar possíveis fraturas na formação rochosa em que um poço está sendo perfurado. Além disso, o tratamento químico da fibra foi motivado para verificar a influência dele no fluido formulado com a formação perfurada, porém isto não é retratado neste trabalho, já que tem como objetivo apenas o tratamento da fibra e como esse tratamento influencia nas propriedades dela.

CAPÍTULO 2: OBJETIVO

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo realizar o tratamento químico da fibra de coco seca com sistemas microemulsionados em três tipos de estruturas micelares (micelas direta, bicontínua e inversa), e observar a modificação nas estruturas das fibras e suas propriedades. De forma detalhada, tem-se:

- Realizar a análise granulométrica das fibras utilizadas;
- Analisar o diagrama pseudoternário e escolher os pontos de microemulsão nas três estruturas micelares;
- Formular os sistemas e caracterizá-los através das análises de tensão superficial, diâmetro de partícula e polidispersão;
- Realizar o tratamento químico da fibra e analisar a influência na molhabilidade à água e ao óleo;
- Avaliar a influência do tempo de tratamento e da estrutura micelar na molhabilidade através de um planejamento fatorial 3^2 e realizar seu estudo estatístico;
- Estudar a morfologia da fibra de coco utilizada e compreender a ação do tratamento químico através da análise de microscopia eletrônica de varredura;
- Observar como ocorre a degradação dessa fibra com o aumento da temperatura através da análise termogravimétrica;
- Mostrar a aplicação da fibra de coco como um aditivo para fluido de perfuração.

O presente trabalho não tem como objetivo entrar em detalhes sobre a aplicação das fibras de coco e do tratamento dado a elas na área de fluidos de perfuração, já que o estudo em questão retrata apenas o tratamento da fibra utilizada na pesquisa como um todo, e não inclui os fluidos formulados com a fibra que eram estudados nos relatórios anteriores enviados à ANP antes dessa monografia, já que ela faz parte de um estudo maior por trás.

CAPÍTULO 3: ASPECTOS

TEÓRICOS

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1. Fibras

As fibras são materiais que possuem geometria aproximadamente uniforme, diâmetro bem menor em relação ao seu comprimento, e de natureza bastante diferenciada, podendo ser natural ou produzida artificialmente. O aproveitamento de uma fibra como matéria prima baseia-se em suas propriedades, podendo dentre elas destacar: capacidade de alongamento, resistência à temperatura, resistência mecânica, baixo custo e disponibilidade. Nenhuma fibra conhecida satisfaz todas essas exigências, portanto cada fibra se adequa à uma utilização específica (FRANCO, 2010).

Elas podem ser classificadas em sintéticas ou naturais, essas últimas serão abordadas de forma mais detalhada.

3.1.1. Fibra Sintética

As fibras sintéticas se destinam principalmente ao setor têxtil; sendo também empregadas como componente de reforço em compósitos, como o caso da fibra de carbono, e são utilizadas em protótipos de peças para as indústrias de aeronaves e de material esportivo. Dentre as fibras sintéticas, podemos destacar a poliamida, o nylon, poliacrilato e outras (MANO; MENDES, 2004).

3.1.2. Fibra Natural

As fibras naturais se dividem em três tipos: de origem animal, como a lã e a seda; de origem mineral, como o amianto; e de origem vegetal, que pode proceder de frutos como o coco e algodão, de caules, e de folhas como sisal. Diferentemente das proteínas das fibras animais, as fibras vegetais, constituídas principalmente de celulose, são resistentes a bases, e também a maioria dos ácidos orgânicos (TAVERA, 2010).

Tavera (2010) classificou as fibras com algumas propriedades que as diferenciam umas das outras:

a) Geométricas, como:

1. Comprimento: a fibra natural se encontra de forma descontínua, com exceção da seda. Expressamos o comprimento em milímetros ou em polegadas, sendo comumente referido também como valor médio e de coeficiente de variabilidade, já que diversos fatores influenciam o tamanho das fibras.
 2. Diâmetro: fibras grossas tendem a serem mais rígidas e ásperas, as finas mais suaves e flexíveis.
- b) Físicas, como:
1. Propriedades óticas, como brilho e cor.
 2. Propriedades térmicas, como a reação aos tratamentos térmicos.
 3. Propriedades mecânicas, como comportamento à tração, torção e flexão.
- c) Sorção: capacidade de reter ou não água ou outros fluidos.
- d) Químicas: propriedade de resistir a ácidos, bases, etc.

As fibras vegetais são formadas por diversos componentes químicos constituídos a base de Hidrogênio (H) e Carbono (C), sendo os principais a celulose, a hemicelulose e a lignina. A celulose se constitui no principal componente de todas as fibras vegetais, conferindo a resistência mecânica; a hemicelulose encontra-se mais associada à lignina, esta última se associa as outras duas para conferir a rigidez dos vegetais. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, morfologia, flexibilidade etc. (SILVEIRA, 2008).

É importante considerar que as fibras vegetais tem composição química diferente e depende do tipo de planta, da dimensão da célula cristalina, do ângulo helicoidal que a celulose faz em relação ao eixo central, defeitos superficiais, estrutura da macrofibra vegetal, propriedades físicas e mecânicas das fibras, etc (SILVA; MARQUES; FORNARI JUNIOR, 2012). Acredita-se que a fibra de coco possua propriedades que justifiquem seu estudo no presente trabalho, além do apelo ambiental em aproveitá-las na fabricação de novos produtos, uma vez que o coco é um rejeito abundante no litoral nordestino.

3.2. Fibra de Coco

A estrutura do coco é formada de epicarpo, mesocarpo, endocarpo e semente; sendo fibra o nome dado ao material fibroso que constitui o mesocarpo, a qual será objeto de estudo deste tópico.

A composição química da casca de coco varia conforme a região de cultivo, tipo de solo, a época do ano e a quantidade de chuva; mas é possível estimar que a percentagem de lignina entre 35 a 45%, de celulose de 23 a 43% e hemicelulose de 3 a 12%. As fibras convencionais como algodão e sisal possuem um percentual de celulose maior, conferindo as mesmas o uso como material de reforço; porém as fibras de coco possuem uma boa quantidade de lignina, cerca de duas a quatro vezes maiores que as de juta e sisal, por exemplo, que lhe oferecem um comportamento diferenciado em relação às outras fibras. A hemicelulose, que é a fração facilmente atacada por microrganismos, aparece em um baixo percentual na fibra de coco, o que favorece seu uso (SILVEIRA, 2008).

Dentre as características técnicas da fibra da casca do coco que lhe garante vantagens para utilização industriais, podem-se citar: é inodora; resistente à umidade; não apodrece; não é atacada por roedores; não produz fungos; possui condutividade térmica entre 0,043 a 0,045 W/m.k; e comportamento ao fogo classe B2 (SENHORAS, 2003).

Já conhecendo sua composição, propriedades mecânicas e demais características, Senhoras (2004) resumiu as diversas aplicações da fibra de coco como um material a não ser desperdiçado da cadeia agroindustrial do coco, proporcionando a fibra um destino reciclável, como:

- Na produção de mantas e telas para proteção do solo, no controle da erosão e na recuperação de áreas degradadas: as mantas têm lenta decomposição, aumentam a retenção de umidade e a atividade microbiana do solo, criando consequentemente condições favoráveis ao desenvolvimento vegetal.
- Como substrato de cultivo: as fibras têm elevada estabilidade e capacidade de retenção de água, boa aeração, e baixo teor de hemicelulose, o que evita o crescimento de microrganismos.
- Na produção de papel, considerando seu teor suficiente de celulose.
- Na alimentação humana, utilizando a casca de coco verde para a produção de enzimas; e na alimentação animal, sendo utilizados como complemento alimentar de ruminantes, com ajuda de tratamento químico para aumentar a digestibilidade, quantidades de minerais, energia e de proteínas.
- Em matrizes poliméricas: compósitos reforçados com fibras naturais como uma alternativa para as fibras sintéticas, como a de vidro. As fibras podem conferir propriedades como resistência ao impacto e características de isolamento térmico e acústico.

- Na construção civil, através de pranchas pré-moldadas, ou em cimentos especiais de baixa alcalinidade.

Outros exemplos são encontrados na literatura, como o uso da fibra de coco como sorvente em derramamento de petróleo (CALDAS, 2011), sorvente de metais e compostos orgânicos (SILVA et al., 2013), painéis para controle acústico (VIEIRA, 2008) dentre outros.

3.3. Tratamento de fibras

As fibras, sejam elas naturais ou sintéticas, são aplicadas de diversas maneiras. Entretanto, nem sempre elas estão prontas para o seu devido uso. Em diversas ocasiões, as fibras passam por um tratamento antes de serem aplicadas, dividido em dois tipos: o tratamento físico e o químico.

O tratamento físico não altera as propriedades da fibra, e se baseia em operações básicas como lavagem com água, secagem, dentre outros. O tratamento químico, por sua vez, surge como uma alternativa para modificar a fibra quimicamente. Ele é utilizado na intenção de mudar alguma propriedade que a fibra não tinha, como melhorar sua resistência ou módulo de flexão, ou adquirir uma maior rugosidade na sua superfície, dentre outros diversos motivos.

Dentre os tratamentos químicos encontrados na literatura, pode-se citar a alcalinização, que geralmente tem como objetivo limpar a superfície das fibras, removendo poeira e demais sujeiras, além de remover parcialmente a hemicelulose e lignina de sua composição; como também casos de incorporação de agente silano (PIRES, 2009) para reduzir o caráter hidrofílico da fibra de juta que estudou. Para cada trabalho, o tratamento escolhido varia de autor para autor, de acordo com a necessidade de cada um.

3.4. Técnicas de caracterização de fibras

Para observar os efeitos dos tratamentos químicos aplicados nas fibras, são realizadas técnicas de caracterização. As técnicas utilizadas neste trabalho permitem observar a morfologia, a molhabilidade da fibra de coco e a sua degradação térmica.

3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio ótico convencional. Em 1925, De Broglie descobriu essa propriedade dos elétrons que com uma alta voltagem se tornam uma fonte de iluminação em potencial e devido as suas cargas são capazes de formar imagens, possuindo, portanto, características essenciais a um microscópio de alta resolução. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia, tendo também como característica importante a aparência tridimensional das imagens, resultado direto da grande profundidade de campo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

3.4.2. Molhabilidade

Molhabilidade é a capacidade que um líquido tem de molhar uma superfície sólida em contato. É avaliada pelo ângulo de contato formado entre o líquido e a superfície sólida. Esse ângulo está relacionado com as interações entre as moléculas na gota de líquido (forças coesivas) e entre estas e a superfície sólida (forças adesivas). Quanto menor o ângulo, maior a molhabilidade do líquido no sólido. Dessa forma, quando muito molhável, a gota se espalha completamente numa fina camada, e quando não molhável, tem a tendência de formar porções esféricas (NÚÑEZ, 2007).

3.4.3. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica é uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura, utilizando uma termobalança. Os dados coletados são apresentados em curvas TG de massa (%) em função da temperatura (°C). Essas curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade de possíveis intermediários formados e a composição do resíduo. Quando temos um material de referência, podemos achar a curva DTA (análise térmica diferencial), que mede a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (FRANCO, 2010).

3.5. Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfipáticas que consistem de uma porção não polar hidrofóbica, geralmente uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarboneto de 8 a 18 átomos de carbono, anexada a uma porção polar ou iônica (hidrofílica). A porção hidrofílica pode, então, ser iônica, não iônica ou anfótera. A cabeça polar do tensoativo tem afinidade pela molécula de água, tornando eles solúveis em água e óleo (TADROS, 2005).

A classificação geral dos tensoativos de acordo com sua polaridade é subdividida em iônicos, não-iônicos e anfóteros. Os tensoativos iônicos são classificados em aniônicos e catiônicos. Os aniônicos possuem carga negativa na sua parte polar e constituem a maior classe de tensoativos, sendo os mais utilizados industrialmente pois nessa classe se encontram os tensoativos principais dos sabões, sabonetes, xampus e detergentes. Normalmente são sensíveis à água dura e geralmente incompatíveis com tensoativos catiônicos, que por sua vez possuem carga positiva na sua porção polar e constituem uma classe bem menor. Estes apresentam alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas, sendo utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos. Os tensoativos não iônicos constituem a segunda classe mais utilizada no mercado e são normalmente compatíveis com todas as outras classes e na sua maioria a solubilidade decresce com o aumento da temperatura, de forma diferente dos aniônicos ou catiônicos. Por fim, temos os anfóteros, que possuem duas cargas, negativa e positiva, na sua porção polar e são os menos utilizados no mercado pelo seu alto custo (DALTIM, 2011).

Dentre os tensoativos iônicos, o foco maior deste trabalho é voltado para os catiônicos. Eles possuem carga positiva, são não-biodegradáveis e bastante utilizados como bactericidas. Devido a tendência de serem adsorvidos em superfícies de carga negativa, eles são agentes anticorrosivos e antiestáticos. Exemplos: $\text{RNH}_2 + \text{Cl}^-$ (sal de amina de cadeia longa), $\text{RN}(\text{CH}_3)^3 + \text{Cl}^-$ (cloreto de amônio quartenário), e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (PAROOR, 2012).

Os tensoativos apresentam estruturas e características que permitem a solubilização de líquidos imiscíveis, formando assim micelas em um solvente apropriado quando atingida uma concentração mínima, chamada de concentração micelar crítica (c.m.c.). Abaixo da c.m.c. os tensoativos estão presentes como monômeros dispersos, que por serem anfifílicos migram para interfaces, até que se atinja a c.m.c. e formem-se as micelas. As micelas são definidas como agregados de monômeros e podem apresentar diversas morfologias, como as esféricas (micelas diretas e inversas), lamela de cama dupla (micela bicontínua) entre outras (ROSEN, 2012).

3.6. Microemulsão

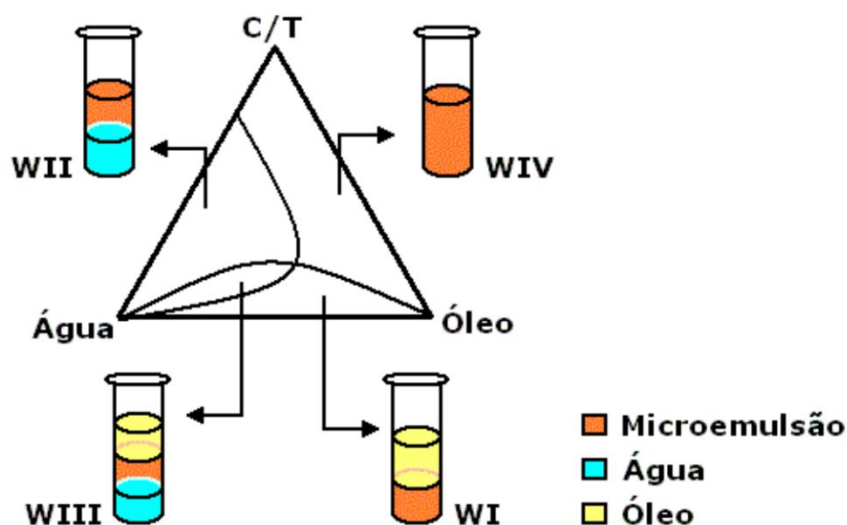
As microemulsões são compostas de duas fases líquidas mutualmente imiscíveis, uma espontaneamente dispersa na outra com a ajuda de um ou mais tensoativos e cotensoativos, podendo variar a fase contínua em fase aquosa (O/A) ou fase oleosa (A/O). O uso de diagramas de fase de três a quatro componentes torna possível determinar as relações entre os vários componentes com um grau razoável de precisão e, assim, prever o caráter da microemulsão esperada, para uma determinada composição (MYERS, 2006).

O termo microemulsão foi primeiro introduzido por Hoar e Schulman em 1943, que descobriu que através da titulação de uma emulsão leitosa (estabilizada por sabão) com um álcool de cadeia média, como o pentanol ou hexanol, era produzido um sistema transparente ou translúcido. Tais sistemas representam fases termodinamicamente estáveis e foram denominados de microemulsões.

Damasceno (2011) abordou as três teorias mais divulgadas entre os pesquisadores para a formação de uma microemulsão (ME). A primeira e mais simples é a teoria da solubilização, que diz que a formação de uma ME ocorre simplesmente por meio de um inchaço de micelas, no qual a água é solubilizada nas micelas inversas (O/A) ou o óleo é solubilizado em micelas diretas (A/O). A segunda é a teoria da tensão interfacial, que diz que uma tensão muito baixa é pré-requisito na formação de MEs e que tensoativos de muita hidrofiliicidade ou lipofiliicidade são inapropriados para formulação de microemulsões. Por último, a teoria termodinâmica fala da energia livre de Gibbs, que deve ser negativa para a formação espontânea da microemulsão. A força motriz para a formação de microemulsão é a baixa energia interfacial, que é compensada pela entropia negativa do termo de dispersão. A baixa tensão interfacial é produzida na maioria dos casos por uma combinação de duas moléculas, referidas como o tensoativo e cotensoativo (DAMASCENO et al., 2011; TADROS, 2005).

Em 1948, Winsor classificou os diferentes equilíbrios encontrados na mistura dos constituintes de um diagrama pseudoternário. Na Figura 1 são apresentados os sistemas de Winsor. O sistema de Winsor I consiste de micelas inchadas de óleo em uma fase aquosa em equilíbrio com o excesso de óleo. O de Winsor II consiste de micelas inversas inchadas de água numa fase óleo em equilíbrio com o excesso de água. Já o sistema Winsor III é uma fase média, com excesso tanto em água quanto em óleo. Um sistema de fase única é chamado de Winsor IV, e pode ser obtido variando as concentrações dos outros sistemas, como a concentração de tensoativo num sistema de Winsor III (QUINTERO et al., 2007).

Figura 1. Fases Winsor no diagrama pseudoternário.



Fonte: SOARES, 2012

3.7. Planejamento Experimental

O planejamento experimental é usado para planejar e otimizar a execução dos experimentos. É baseado em princípios estatísticos, e permite aos pesquisadores extrair de um sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo o menor número de experimentos necessário. No planejamento de qualquer experimento, o primeiro passo é decidir quais são os fatores, geralmente os possíveis de controlar; e as respostas de interesse, que são variáveis de saída do sistema, afetadas ou não pelas modificações nos fatores (função chamada superfície de resposta) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Um tipo de planejamento experimental bastante utilizado é o fatorial, que consiste na realização de ensaios experimentais para todas as possíveis combinações dos níveis de fatores. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, por exemplo, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Fica a critério do pesquisador como nomear seus níveis, mas para os níveis dos fatores quantitativos normalmente são intitulados pelos sinais menos (-) e mais (+) para o nível mais baixo e o mais alto, respectivamente, sendo a listagem desses ensaios chamada de matriz de planejamento (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O modelo obtido nem sempre é exatamente aquele que descreve a região estudada no sistema, e neste caso, não fica adequado fazer conclusões sobre a região ótima encontrada. Dessa forma, a maneira mais confiável de se avaliar a qualidade do ajuste do modelo é

empregando a análise de variância (ANOVA). Ela é definida como a soma quadrática de dois componentes: a soma quadrática de regressão (SQ_{regr}) e a soma quadrática dos resíduos (SQ_{res}), pelo método dos mínimos quadrados.

Essa soma da variação total, corrigida para a média (SQ_{total}) pode ser escrita como a Equação 1 (TEÓFILO; FERREIRA, 2006):

$$SQ_{\text{total}} = SQ_{\text{regr}} + SQ_{\text{res}} \quad (1)$$

Quanto maior a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Esse ajuste pode ser quantificado pela razão apresentada na Equação 2:

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{regr}}}{SQ_{\text{total}}} \quad (2)$$

Onde R^2 é o coeficiente de determinação do modelo, seu valor máximo é 1 e só ocorrerá se não existir resíduo algum. Quanto mais próximo de 1, ou seja, menor SQ_{res} possível, melhor o ajuste do modelo às respostas observadas (RIBEIRO, 2015).

Para cada fonte de variação (regressão, resíduos, falta de ajuste, erro puro e total) é necessário a obtenção do número dos graus de liberdade. A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de graus de liberdade fornece a média quadrática (MQ). A razão entre a média quadrática da regressão (MQ_{reg}) pela média quadrática dos resíduos (MQ_{res}), pode ser usada para comparar tais fontes de variação através do teste F (distribuição de Fisher). O mesmo pode ser feito pela razão entre a média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) e a média quadrática do erro puro (MQ_{ep}), nos dando F calculado (F_{calc}), usado para dizer se o modelo é estatisticamente significativo (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Por meio da hipótese nula (H_0), considerando que não há diferença entre as fontes de variação comparadas, e que o valor $\mathbf{p}$ representa a probabilidade de validade do erro envolvido no resultado observado, ela pode:

1. Ser rejeitada com 5% de significância, se o valor de F_{calc} ficar fora do intervalo definido por F_α ($|F_{\text{calc}}| \geq F_\alpha$), ou seja, $\mathbf{p} \leq \alpha$. Assim, no nível definido o valor estatístico observado é significativo e as fontes de variação comparadas são diferentes.

2. Aceitar, caso contrário.

Se H_0 foi rejeitada para MQ_{faj}/MQ_{ep} , isto é, $p \leq \alpha$, há uma falta de ajuste significativa ao nível de probabilidade e número de graus de liberdade definidos e o modelo não será adequado.

Portanto, um bom modelo necessita de uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa, ou seja, a maior parte da variação total das observações em torno da média que deve ser descrita pela equação de regressão. A Tabela 1 resume a análise de variância (ANOVA):

Tabela 1. Análise de variância (ANOVA) genérica.

Fonte de variação	SQ	Nº de graus de liberdade	MQ	F
Regressão	SQ_{regr}	$p - 1$	MQ_{regr}	MQ_{regr}/MQ_{res}
Resíduos	SQ_{res}	$n - p$	MQ_{res}	
Falta de ajuste	SQ_{faj}	$m - p$	MQ_{faj}	MQ_{faj}/MQ_{ep}
Erro Puro	SQ_{ep}	$n - m$	MQ_{ep}	
Total	SQ_{total}	$n - 1$		

Fonte: Teófilo; Ferreira, 2006

Na Tabela 1, para os graus de liberdade temos que o p é o número de parâmetros do modelo, n é o número total de ensaios, e m é o número de níveis do planejamento. No resto da tabela, temos as somas quadráticas e as médias quadráticas de regressão (SQ_{regr} e MQ_{regr}), resíduos (SQ_{res} e MQ_{res}), falta de ajuste (SQ_{faj} e MQ_{faj}), erro puro (SQ_{ep} e MQ_{ep}) e total (SQ_{total}); além do teste F.

Quando o planejamento experimental não tem ponto central, o erro é calculado pelas fontes de variação da regressão e resíduos, que é o caso desse trabalho. Caso contrário, com a repetição dos pontos centrais pode-se fazer a análise pelo erro puro adicionando o cálculo de F pela falta de ajuste e erro puro que indica se o modelo obtido é preditivo.

3.8. Uso da fibra de coco como aditivo na formulação de fluidos de perfuração

3.8.1. Aditivos para fluidos de perfuração

Juntamente com a fibra de coco, encontramos diversos outros exemplos de aditivos que podem ser utilizados em uma formulação de fluido de perfuração. Relacionado aos últimos relatórios que precedem essa monografia, podemos focar nos seguintes:

- a) Polímeros: macromoléculas caracterizadas pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares (MANO; MENDES, 2004), são comumente utilizados na formulação de fluidos por apresentar finalidades diversas, já que possui um amplo leque de opções e aplicações. Dentre as principais estudadas em nossas aplicações em fluidos, podemos citar a carboximetilcelulose (CMC) utilizada como viscosificante e redutor de filtrado quando utilizada em alta concentração (BARBOSA et al., 2007), a goma xantana também utilizada como viscosificante, mas frisando seu papel de estabilizante (BORGES; VENDRUSCOLO, 2009), celulose polianiónica (PAC), entre outros.
- b) Argila ativada: ou bentonítica, apresentam a propriedade de aumentar seu volume inicial na presença de umidade, devido a sua grande hidrofília. Esse tipo de argila tem largo campo de aplicação e interesse industrial, determinadas pela sua elevada área específica e elevada capacidade de troca de cátions. Nos fluidos de perfuração, são utilizadas como agente viscosificante e tixotrópico (AMORIM et al., 2005).
- c) Fibras: podem ser naturais ou sintéticas, e serão abordadas em detalhes nos próximos tópicos.
- d) Outros: floculantes, alcalizantes, inibidores de corrosão, etc.

3.8.2. Fluidos de perfuração

GROWCOCK; HARVEY, 2005 definem um fluido de perfuração como qualquer fluido utilizado em uma operação de perfuração em que o fluido é bombeado da superfície, passa pela coluna de perfuração, sai pela broca e volta à superfície pelo anular do poço.

Dentre diversas funções, podemos citar:

- Carrear os cascalhos até a superfície
- Resfriar e lubrificar a broca de perfuração
- Controlar a pressão de formação e manter a estabilidade do poço
- Formar um reboco fino e de baixa permeabilidade que sele poros e outros buracos na formação penetrada pela broca
- Selar formações permeáveis, minimizar danos ao reservatório, controlar corrosão, facilitar a completação e cimentação, dentre outros.

Dessa forma, a fim de executar as devidas funções, o fluido deve possuir uma série de características desejáveis, que aumentam a eficiência da operação de perfuração. Estão inclusas: propriedades reológicas (viscosidade plástica, limite de escoamento, forças géis etc); estabilidade sob várias condições de operação de temperatura e pressão; prevenção de perda de fluido; estabilidade contra fluidos contaminantes como a água salgada, sulfato de cálcio, cimento, etc (FINK, 2012).

THOMAS, 2001 cita algumas especificações de forma a garantir uma perfuração rápida e segura. Dentre elas, é desejável que o fluido: seja estável quimicamente; facilite a separação dos cascalhos na superfície; seja bombeável; que apresente baixo grau de corrosão e de abrasão em relação aos equipamentos utilizados na perfuração; entre outras.

3.8.3. Fluido de combate à perda de circulação

Um dos problemas mais frequentes encontrados durante perfuração é a perda de circulação, que ocorre devido a um diferencial de pressão positivo, causado pela existência de formações inconsolidadas ou por fraturas induzidas. Esse tipo de problema aumenta o tempo improdutivo da sonda, o que causa uma perda financeira substancial (JAVERI; HAINDADE; JERE, 2011).

É semelhante aos fluidos de perfuração já mencionados, entretanto possui composição apropriada para prevenir ou minimizar a perda de circulação na perfuração de um poço. Geralmente se adicionam materiais particulados em geral, polímeros que controlam o filtrado como o amido, bentonita para fins reológicos, entre outros.

3.8.4. Aplicação da fibra de coco nos fluidos de combate à perda de circulação

Como a fibra de coco se caracteriza como um material particulado, ela pode ser aplicada como um aditivo na formulação de um fluido de combate à perda de circulação, e isso vem sendo estudado, porém em relatórios anteriores. Novamente, não cabe a esse estudo falar das formulações dos fluidos com fibras de coco e os resultados de volume de filtrado que se obteve nos últimos anos; já que essa monografia se trata somente do tratamento químico da fibra de coco e suas consequências.

CAPÍTULO 4: ESTADO DA ARTE

4. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo são apresentados os estudos mais recentes relacionados à utilização da fibra de coco, aos tratamentos químicos e aos testes de caracterização.

Por último, para dar enfoque nos tratamentos químicos em fibras, são apresentados trabalhos que envolvam tratamentos em outras fibras vegetais também.

4.1. Trabalhos sobre fibra de coco: aplicações, tratamentos e caracterizações

Carrijo, Liz e Makishima (2002) estudaram a utilização da fibra de coco como substrato agrícola. A fibra de coco maduro já vem sendo utilizada na agricultura, mas os estudos para fibra de coco verde ainda são recentes. Neste trabalho a fibra de coco verde é triturada, lavada e secada; porém precisa passar por um processo de compostagem para ser utilizado como substrato na produção de mudas, por ela não possuir os nutrientes essenciais para as plantas. Ela se encaixa como uma boa alternativa por possuir boa porosidade, grandes quantidades de lignina e celulose e pouca hemicelulose (atacada facilmente por microrganismos), portanto possui uma grande durabilidade. A fibra de coco foi comparada com outros sete tipos de substratos, e ao final a fibra de coco mostrou uma leve superioridade em termos absolutos na produção comercial de tomate, produzindo cerca de 1 tonelada a mais que o pó de serra ou serragem durante os três anos de avaliação.

Monteiro et al. (2005) estudaram as características estruturais e força mecânica de compósitos de matrizes poliméricas incorporados com fibras de coco. Dois tipos de fibras foram utilizadas: prensada e emaranhada; sendo utilizadas em até 80% da composição do compósito, moldados com cargas de 5 e 10 toneladas e descansados por uma semana em temperatura ambiente para os testes. Foram obtidos dois tipos de produtos: compósitos rígidos com menos de 50% de fibra na composição total, e aglomerados quando a adição de fibra passava dos 50%. A fibra de coco pode, portanto, substituir tecnicamente placas de madeira ou painéis de gesso, dependendo da quantidade de fibras incorporadas.

Passos (2005) estudou as propriedades mecânicas das fibras de coco e de outras fibras vegetais, levantando também a possibilidade da substituição das fibras sintéticas utilizadas como reforço em compósitos hoje em dia pelas fibras naturais. Em seu estudo, a fibra de coco apresenta uma densidade semelhante das demais, com exceção da fibra de vidro. Menores densidades configuram compósitos de peso menor, o que é uma tendência denominada desmaterialização. Os valores de alongamento para a fibra de coco são bem maiores do que

as outras fibras comparadas, inclusive as sintéticas. No quesito resistência à tração, as fibras sintéticas têm valores bem maiores que as demais, e a fibra de coco realmente tem valores bem menores que a média. No módulo de elasticidade, a fibra de coco também se apresenta abaixo da média, porém outras fibras vegetais ofuscam as sintéticas em contrapartida. De forma resumida, a utilização da fibra de coco nessa aplicação de compósito tende a diminuir a densidade do material, com bom potencial de alongamento, capacidade de reforço mediana, porém com possibilidades de aumento de performance da interação aglutinante de lignina.

Monteiro et al. (2006) avaliaram as características da interface fibra/matriz em compósitos de poliéster reforçado com fibra de coco, medindo a tensão interfacial de cisalhamento e também por observação microestrutural da área de contato fibra de coco/resina poliéster. Ensaios de arrancamento de fibra de coco embutidas em cápsulas de resina poliéster analisados por MEV mostraram as regiões que se romperam ou sofreram escorregamento ao serem extraídas da resina.

Ishizaki et al. (2006) caracterizaram compósitos de polipropileno e fibras de coco verde, mecânica e morfologicamente, observando a influência do teor de fibra e as condições de mistura. Os compósitos de polipropileno com 10, 20 e 30% em volume de fibra de coco foram obtidos a diferentes temperaturas e velocidades de cisalhamento, e comparados com o polipropileno puro. Para a temperatura de 170 °C, velocidade de rotor de 60 rpm e teor de fibra de 30% encontraram-se os melhores resultados, porém em geral o estudo não foi tão eficiente por obter desempenhos muito semelhantes ao polipropileno puro.

Corradini et al. (2009) investigaram as características da fibra de coco verde de diversos cultivares em função do ponto de colheita dos frutos, na composição química, nas propriedades mecânicas e térmicas, como forma de avaliar o potencial da fibra na elaboração de novos materiais. As fibras foram moídas, peneiradas e submetidas à extração com solventes ciclohexano/etanol 1:1 para remover os extrativos solúveis em solventes orgânicos e em seguida extração com água. Encontraram teores de lignina na faixa de 37 a 43%, e 31 a 37% de celulose para a composição química das fibras, utilizando métodos já conhecidos pela literatura de determinação de ambos. Apresentaram também propriedades térmicas e mecânicas similares às fibras de coco maduro.

Leite et al. (2010) avaliaram a biodegradabilidade em solo simulado de compósitos de Poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e fibra de coco verde, antes e após modificação química da fibra por reação de acetilação, com avaliação da perda de massa e da modificação da morfologia.

A espectroscopia na região de infravermelho mostrou a eficiência da reação de acetilação nas fibras, os compósitos enterrados apresentaram perda de massa e a degradação morfológica confirmada pelas microscopias.

Silva, Marques e Fornari Junior (2012) estudaram a adição de fibra de coco em matrizes cimentícias, apresentando o que vem sendo desenvolvido por diversos autores em termos de reaproveitamento de fibra de coco na construção civil, mais especificamente em concretos e argamassas. Os autores chegaram a diversas conclusões em relação aos seus trabalhos, mas em geral o uso da fibra de coco resultou numa melhora em algumas propriedades das argamassas e enfatizam-na como uma alternativa de destino correto a este resíduo, tornando-a um subproduto.

Silva et al. (2013) estudaram a caracterização físico-química da fibra de coco verde para adsorção de metais pesados, em um efluente específico de uma indústria de tintas. Análises físico-químicas foram realizados na fibra e no efluente tanto bruto quanto tratado, além das determinações de metais pesados. Os resultados demonstraram quimicamente que a fibra de coco apresenta características apropriadas para o processo de biossorção de metais pesado em efluentes a base de água, podendo ser utilizadas como uma alternativa aos processos de tratamento de águas residuárias.

Silva et al. (2014) analisaram a influência da variação do comprimento da fibra de coco na resistência à compressão de argamassas. Foram confeccionadas argamassas com 0,3% de volume total de fibra em 6 comprimentos diferentes, comparando com uma sem adição de fibra. Ensaio de consistência no estado fresco e resistência à compressão axial no estado endurecido foram realizados em três idades (7, 28 e 56 dias). Como resultado, todos os comprimentos de fibra diminuem a resistência à compressão em relação à argamassa de referência.

Lertwattanakul e Suntijitto (2015) estudaram o desenvolvimento de produtos de cimento feitos com materiais naturais, incluindo fibra de coco e fibra de dendê, para ser usado como telhas de telhado/painéis de parede. A escolha do material foi influenciada na disponibilidade local e baixo custo, e acredita-se que tenham melhores propriedades térmicas capazes de reduzir a quantidade de calor que entra em uma residência. As fibras passaram por um pré-tratamento que consistia de lavagem, fervura e secagem; antes de serem caracterizadas por alguns parâmetros: mudanças na estrutura e morfologia; porosidade; densidade; resistência à flexão; condutividade térmica; dentre outras. Os resultados demonstram que a condutividade térmica diminui com o aumento da proporção de fibra no composto, além de terem aumentado a porosidade e diminuído a densidade aparente. O

aumento nas proporções de fibra diminuiu as propriedades de resistência à flexão e compressão, mas os valores ainda se encaixam nos padrões para esses tipos de telhados.

Danso (2017) estudou as propriedades das fibras de coco, dendê e bagaço de cana como potenciais materiais de construção, servindo de reforços em tijolos de casas de baixo custo. Foram testados diâmetro, peso específico, força de tensão, módulo de elasticidade, absorção de água dentre outros. Descobriu-se que as fibras apesar de apresentarem diferentes propriedades elas se comportam de forma similar em condições úmidas e molhadas, e dentre elas a de coco apresentou maior peso específico. Percebeu-se que as fibras possuem diversas saliências e reentrâncias que facilitam a impregnação da superfície da fibra de coco pela resina poliéster; porém essas saliências também servem como pontos preferenciais de trincas longitudinais no desacoplamento. Portanto, apesar da rugosidade da fibra ser um fator positivo para se firmar na matriz polimérica, ele acaba reduzindo a resistência mecânica do compósito por essa possibilidade de formar fibrilas e trincas dependendo da tensão recebida.

4.2. Outros trabalhos sobre tratamentos químicos em fibras vegetais

Pires (2009) estudou o tratamento de fibras vegetais, utilizando dois métodos: o tratamento alcalino, e a incorporação de agente silano. Para o tratamento alcalino, observou-se que o tratamento via hidróxido de sódio promove uma maior rugosidade da superfície da fibra, melhorando a aderência matriz/fibra; e que de um modo geral o tratamento alcalino causou o inchaço das fibras e remoção parcial da hemicelulose e da lignina, aumentando a cristalinidade e reduzindo o diâmetro e densidade das fibras. Nas propriedades mecânicas da fibra, verificou-se um aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração, porém tratamentos mais severos podem propiciar uma maior desfibrilação, o que compromete o uso da fibra como reforço de compósitos, por exemplo. O segundo tratamento estudado foi o uso de silanos, para reduzir o caráter hidrofílico que as fibras vegetais apresentam e melhorar a adesão da fibra com um polímero por exemplo. Esse agente reage com as hidroxilas na superfície da fibra, ao mesmo tempo que reage com o outro componente que se deseja melhorar a interação com a fibra.

Santos et al. (2009) analisaram o efeito de dois tratamentos em fibras de curauá, por plasma de N_2 ou lavados com NaOH, para utilizá-las em um compósito polimérico. O tratamento por plasma melhorou a resistência e módulo em tração do compósito, e o tratamento com NaOH melhorou a resistência e o módulo tanto em tração quanto em flexão,

mas gera resíduos. De uma forma geral, foi observado que o tratamento por plasma de N₂ aumenta a rugosidade e ativa a oxidação superficial das fibras, enquanto o tratamento com NaOH remove a poeira e o óleo e extrai a lignina e hemicelulose da fibra.

Campos et al. (2011) trataram fibras de sisal, que seriam incorporadas na mistura de um compósito, por meio de três tratamentos químicos e um físico: lavando com ciclohexano/etanol, tratando com peróxido alcalino (branqueamento), além de tratamento alcalino (NaOH) e por fim lavagem com água. O tratamento de branqueamento apresentou os melhores resultados de resistência à tração e estabilidade térmica, melhorando também a adesão fibra-matriz na mistura para formar o compósito estudado.

CAPÍTULO 5: METODOLOGIA

5. METODOLOGIA

Neste capítulo apresenta-se a metodologia e os materiais utilizados para a obtenção das fibras de coco seca, tratamento e caracterização. A aplicação da fibra como aditivo em fluidos de perfuração não faz parte da metodologia deste trabalho.

5.1. Obtenção, lavagem e peneiramento das fibras

As fibras de coco utilizadas neste trabalho foram obtidas de cocos maduros e secos que se encontravam em forma de lixo, abandonados em uma praia local. Foram trazidos até o Laboratório de Tecnologia de Tensoativos da UFRN (LTT), no Instituto de Química da UFRN, e desfiadas manualmente.

As fibras extraídas foram trituradas em um moinho de facas, adquirindo fibras menores de tamanhos variados. O próximo passo foi a lavagem: as fibras moídas foram colocadas em um béquer com água destilada e agitadas com ajuda de um agitador magnético Fisatom 752A por 4 horas à temperatura de 45 °C.

As fibras lavadas foram filtradas em uma bomba à vácuo Tecnal TE-0581 e secas em uma estufa Biomatic à 60 °C por 24 horas. A fibra triturada e lavada foi então peneirada em um agitador eletromagnético para peneiras Bertel (Figura 2) utilizando peneiras de mesma marca de #8, #12, #16, #28, #36, #48, #65, #100, #150 e #200 mesh. Armazenaram-se todas as fibras retidas em potes plásticos, e realizou-se uma análise granulométrica das fibras de acordo com o que ficou retido e o que passou por cada peneira.

Figura 2. Agitador eletromagnético para peneiras Bertel.



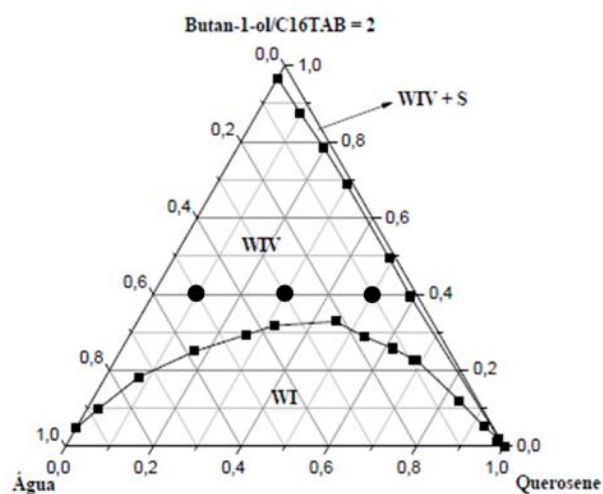
Fonte: <http://www.bertel.com.br/agitador.html>

5.2. Tratamento químico com microemulsão

5.2.1. Obtenção dos sistemas

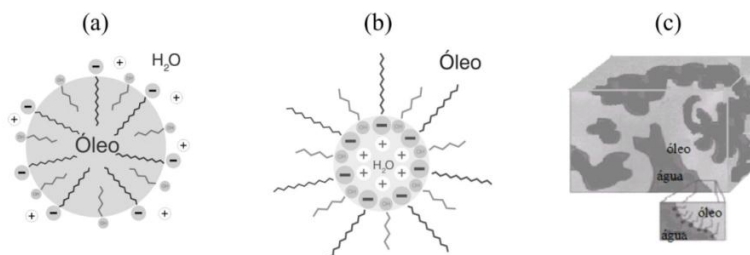
Para o tratamento químico das fibras de coco seca, foi escolhido um diagrama pseudoternário composto por água de torneira, 1-butanol/C16TAB, querosene, estudado por Soares (2016). Nele, foram escolhidos três pontos na região de Winsor IV do sistema apresentado na Figura 3, cada ponto com um tipo de agregado micelar diferente, sendo micela direta, micela bicontínua e micela inversa (Figura 4). Para a formulação dos pontos foi utilizada solução de 7% de uréia como fase aquosa, uma vez que a uréia é um sal catiônico bifuncional e pode agir em conjunto com o tensoativo catiônico na modificação da fibra. Além da solução de uréia como fase aquosa, tem-se o querosene como fase oleosa, 1-butanol como co-tensoativo e CTAB (Figura 5) como tensoativo, numa razão $C/T = 2$.

Figura 3. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: água de torneira, 1-butanol/C16TAB, querosene.



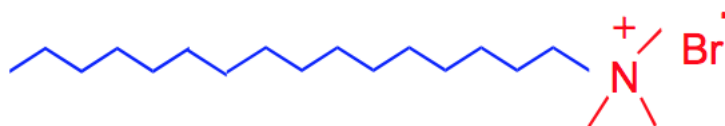
Fonte: SOARES, 2016. Adaptado.

Figura 4. Tipos de agregado micelar: a) micela direta, b) micela inversa e c) micela bicontínua.



Fonte: SILVA et al, 2015.

Figura 5. Estrutura do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), o tensoativo catiônico escolhido.



Fonte: PAROOR, 2012. Adaptado.

Após a escolha dos pontos de microemulsão, com a ajuda de um béquer e agitador magnético Fisatom 752A, foram formulados em bancada de laboratório 100 mL de solução para cada ponto, nas seguintes proporções:

Micela direta:

- FA: 50% (50 g de solução de ureia 7%)
- FO: 10% (10 g de querosene)
- C/T: 40% (26,67 g de butanol + 13,33 g de C16TAB)

Micela bicontínua:

- FA: 30% (30 g de solução de ureia 7%)
- FO: 30% (30 g de querosene)
- C/T: 40% (26,67 g de butanol + 13,33 g de C16TAB)

Micela Inversa:

- FA: 10% (10 g de solução de ureia 7%)
- FO: 50% (50 g de querosene)
- C/T: 40% (26,67 g de butanol + 13,33 g de C16TAB)

5.3. Caracterização das microemulsões

5.3.1. Tensão superficial

A análise de tensão superficial tem como objetivo avaliar a influência da concentração de matéria ativa (C/T) em microemulsão na ação superficial. Para a realização dessa análise se utilizou um tensiômetro Sensadyne (QC6000 – Sensadyne Instruments) (Figura 6).

As medidas são obtidas pelo método da pressão máxima de bolha, com dois capilares de diâmetros diferentes imersos no seio da solução e as bolhas são formadas por injeção de gás nitrogênio. O capilar maior mede o efeito da profundidade de imersão, e o menor, o valor de pressão máxima da bolha, o qual é convertido em tensão superficial (SOARES, 2016).

Cada análise necessita de cerca de 20 ml de amostra, e a calibração é feita com água destilada e álcool etílico (99,5%) com 72,0 mN/m e 22,0 mN/m de tensão superficial, respectivamente, a temperatura ambiente e frequência de bolha igual a 2 s⁻¹.

Figura 6. Tensiômetro Sensadyne QC 6000.



Fonte: https://www.gardco.com/pages/surface_tension/sensadyne_tensio.cfm

5.3.2. Diâmetro de gotícula e índice de polidispersão

Análises de diâmetro de gotícula e índice de polidispersão foram realizadas para as amostras de microemulsão preparadas, e tem como objetivo avaliar a alteração do tamanho do agregado micelar em função da variação das composições.

Utilizou-se o analisador de diâmetro de partícula ZetaPlus 90Plus da Brookhaven Instruments (Figura 7), que utiliza a técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS) para obtenção de resultados, determinando o diâmetro médio de gotícula e avaliando a estabilidade dos sistemas. O princípio do equipamento se baseia no movimento Browniano das partículas e agregados, uma vez que partículas de maior volume se deslocam mais devagar. Esta diferença na velocidade afeta o tempo no qual o raio incidente é lido no detector (AUM, 2016). O equipamento usa uma faixa de análise entre 2 nm a 3 µm para uma quantidade em torno de 5 mL de amostra.

Figura 7. Analisador de diâmetro de partícula ZetaPlus 90Plus.



Fonte: <http://instrutecnica.com/portal/product/nanobrook-90pluszeta/>

5.4. Planejamento experimental

O planejamento experimental escolhido foi baseado no método estatístico já citado, o planejamento experimental fatorial. Escolheu-se o planejamento 3^2 , ou seja, variou-se três níveis em dois fatores, a quantidade de fase oleosa e o tempo de tratamento, para observar a influência destes no ângulo de contato (resposta do planejamento). Segue a Tabela 2 mostrando as combinações de experimentos realizados, em duplicata, no total de 18.

Tabela 2. Matriz de Planejamento.

Duplicata	Fo(g/g)	T (h)
1	0,10	2,00
1	0,10	6,00
1	0,10	4,00
1	0,50	2,00
1	0,50	6,00
1	0,50	4,00
1	0,30	2,00
1	0,30	6,00
1	0,30	4,00
2	0,10	2,00
2	0,10	6,00
2	0,10	4,00
2	0,50	2,00
2	0,50	6,00
2	0,50	4,00
2	0,30	2,00
2	0,30	6,00
2	0,30	4,00

Fonte: Autor.

5.4.1. Tratamento das fibras

Foram separados 5 g de fibra em três béqueres diferentes para os três pontos formulados.

Com os pontos formulados e a fibra separada, colocava-se 68,75ml de microemulsão nos 5g de fibra e com a ajuda de um agitador magnético, o tratamento se iniciava. Foi determinado um período de tratamento, que variou entre 2, 4 e 6 horas. A cada duas horas, retirava-se 1/3 daquela mistura de microemulsão e fibra e foram armazenadas em placas de petri, movidas rapidamente para uma estufa a 60 °C onde secaram por 24h.

Portanto, para cada duas horas, três placas com fibra tratadas eram levadas para a estufa, totalizando 9 (nove) amostras: micela direta em 2h, 4h e 6h (MDU_2H, MDU_4H e MDU_6H respectivamente), micela bicontínua em 2h, 4h e 6h (MBU_2H, MBU_4H e MBU_6H respectivamente), e micela inversa em 2h, 4h e 6h (MIU_2H, MIU_4H e MIU_6H respectivamente). A Tabela 3 apresenta a nomenclatura de cada fibra tratada.

Tabela 3. Os nove tipos de amostras utilizadas.

Placa 1	MDU_2H
Placa 2	MDU_6H
Placa 3	MDU_4H
Placa 4	MIU_2H
Placa 5	MIU_6H
Placa 6	MIU_4H
Placa 7	MBU_2H
Placa 8	MBU_6H
Placa 9	MBU_4H

Fonte: Autor.

5.4.2. Preparo das amostras

Para o teste de molhabilidade, foram preparadas pastilhas com as fibras. O procedimento consistiu em pesar 0,4 g de fibra (tratada e não tratada) em eppendorfs.

Foram pesados dois eppendorfs para cada amostra. Uma pastilha foi testada com água, e outra com óleo. Sendo os testes realizados em duplicata.

As fibras pesadas nos eppendorfs foram transferidas para um molde, mostrado na Figura 8, e com o auxílio da uma prensa hidráulica Schulz (Figura 9), elas eram formadas.

Figura 8. Molde para preparação da pastilha de fibra de coco.



Fonte: Autor.

Figura 9. Prensa hidráulica Schulz.



Fonte: Autor.

Para as pastilhas de fibra tratada com micela direta, era aplicada uma força de 6 ton. Para as tratadas com micela bicontínua e micela inversa, foram aplicados valores em torno de 2 ton, que era suficiente para formar a pastilha. Caso esse valor fosse ultrapassado, o querosene que continha no tratamento escaparia e a pastilha perderia parte de sua composição, influenciando diretamente nos resultados seguintes.

5.4.3. Determinação do ângulo de contato

A determinação experimental do ângulo de contato estático é geralmente feita pelo método da gota séssil: determina-se o valor de θ pelo ajuste de um modelo matemático para o ângulo formado entre a linha de base da interface sólido-líquido e a tangente no ponto de contato da superfície da gota com o sólido. Dessa forma, observa-se visualmente o comportamento da gota de líquido na superfície do sólido, através da captura da imagem da gota na amostra (AUM, 2016).

Com as pastilhas prontas, iniciou-se o teste de molhabilidade de acordo com o planejamento elaborado. As pastilhas eram postas em lugar estratégico no equipamento, em que a água ou óleo eram gotejados com auxílio de um dosador automático, sendo acompanhado pelo computador o comportamento da gota na pastilha, observando e salvando os valores de ângulos de contato. O teste foi realizado pelo analisador de forma de gota Krüss modelo DSA100S (Figura 10), no laboratório NUPEG da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Figura 10. Analisador de forma de gota Krüss modelo DSA100S.



Fonte: <https://www.kruss-scientific.com/products/contact-angle/dsa100/drop-shape-analyzer-dsa100s/>

5.5. Microscopia eletrônica de varredura

Para analisar a morfologia da fibra antes e depois do tratamento, foram realizados testes de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura, modelo TM 3000 (Figura 11), e foram tiradas micrografias com aumento de 150x, 200x, 400x e 800x. As análises foram realizadas no

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

De forma detalhada, a superfície da amostra analisada é varrida por inteiro por um feixe de elétrons primários de alta energia. Tal feixe pode interagir de várias formas com a amostra, o que significa que partículas e radiações de naturezas diversas podem resultar dessa interação. Um detector é atingido pelos elétrons emitidos e o sinal resultante é amplificado e utilizado para modular o brilho de um tubo de raios catódicos, produzindo assim uma imagem (OLIVEIRA, 2015b).

Figura 11. Microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM 3000.



Fonte: Autor.

Em cada rodada de experimentos, colocava-se uma certa quantidade de amostras na plaquinha apresentada na Figura 12, presos à uma fita dupla-face. Dessa forma, não era necessário abrir e fechar várias vezes o equipamento para fazer a leitura de cada tipo de fibra; a operadora navegava facilmente entre as amostras dentro do equipamento e realizava as leituras necessárias para cada um.

Figura 12. Amostras no microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM 3000.



Fonte: Autor.

5.6. Termogravimetria

A análise termogravimétrica mostra a variação de peso de uma amostra em função da temperatura, gerando uma curva TG que fornece informações sobre a composição da amostra, estabilidade térmica e até possíveis intermediários formados no decorrer do experimento (FRANCO, 2010).

Os testes foram realizados em um analisador térmico Shimadzu DTG-60 (Figura 13) com controlador de fluxo modelo FC-60A. A temperatura inicial utilizada foi de 30 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C /min, atingindo uma temperatura final de 800 °C, utilizando o gás inerte N₂ a um fluxo de 50mL/min.

Figura 13. Analisador Térmico Shimadzu DTG-60 com controlador de fluxo modelo FC-60A.



Fonte: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/thermal/dtg-60.shtml>

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E **DISCUSSÃO**

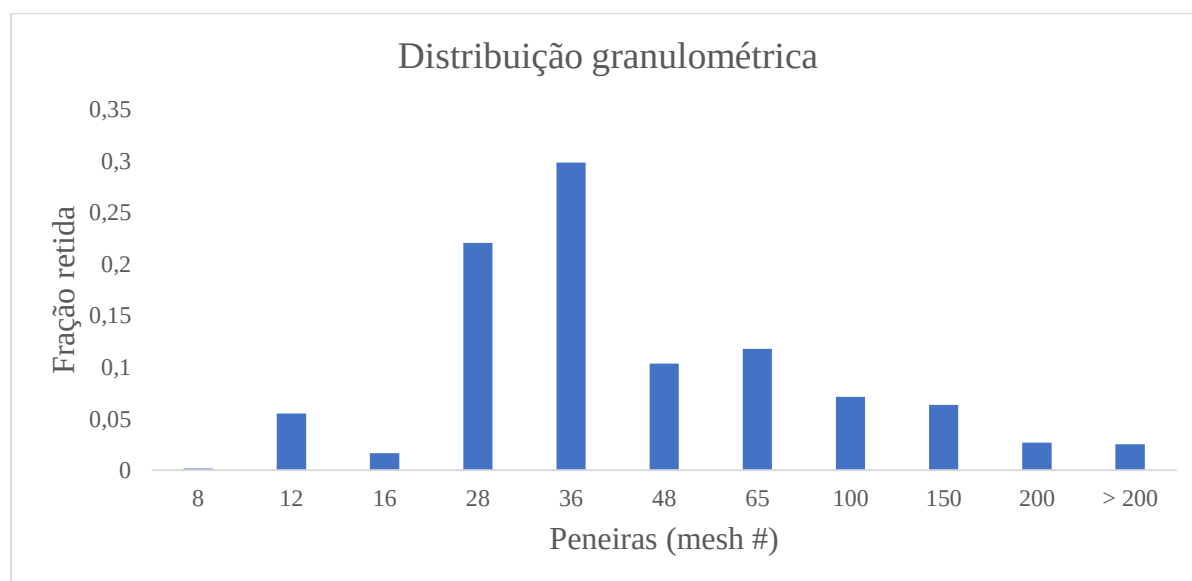
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das metodologias aplicadas, que vão desde o peneiramento das fibras, das caracterizações das microemulsões, até os testes de molhabilidade e seu planejamento estatístico, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria.

6.1. Peneiramento

Neste trabalho foi realizada a análise granulométrica da fibra de coco utilizada neste trabalho. A Figura 14 apresenta como se distribuíram as fibras nas peneiras utilizadas. Os valores de >200 foram os que passaram pela peneira de malha (#) 200 mesh e ficaram retidos na última bandeja.

Figura 14. Distribuição granulométrica das fibras de coco lavadas.

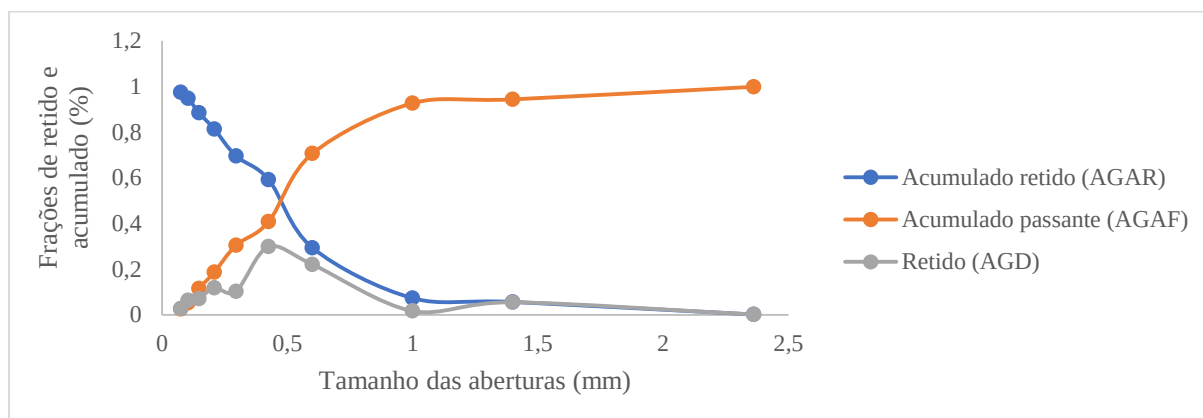


Fonte: Autor.

Analisando a Figura 14 é possível notar que as fibras possuem tamanhos bem variados, mas com uma predominância entre os mesh 28 e 36.

A Figura 15 apresenta a análise acumulativa do sistema de peneiras e fibras.

Figura 15. Análise acumulativa das fibras nas peneiras.



Fonte: Autor.

Pode-se observar na Figura 15 que o acumulado passante aumenta de acordo que a abertura das peneiras aumenta, ou seja, para diâmetros maiores, as fibras finas passavam com mais facilidade. O acumulado retido mostra o oposto, suas frações diminuíam com o aumento das aberturas das peneiras, o que representa que as fibras grossas ficaram retidas em diâmetros menores. A curva de retido representa a fração retida de acordo com os diâmetros das peneiras, e ela mostra certo equilíbrio, com um maior acúmulo nos diâmetros de 0,6 e 0,425 mm, que simbolizam as peneiras de mesh #28 e #36, já citadas como as maiores frações de fibra.

6.2. Caracterização das microemulsões

As microemulsões utilizadas para o tratamento das fibras foram caracterizadas de acordo com o diâmetro de gotícula, a polidispersão e a tensão superficial. A Tabela 4 apresenta os resultados de diâmetro efetivo e tensão superficial:

Tabela 4. Resultados de diâmetro efetivo (nm) e tensão superficial (mN/m), para uma mesma concentração de 40% C/T nas microemulsões.

Caracterização	MD (50%FA e 10%FO)	MB (30%FA e 30%FO)	MI (10%FA e 50%FO)
Diâmetro efetivo (nm)	205,8	288,4	265,4
Tensão (mN/m)	26,1	26,6	25,7

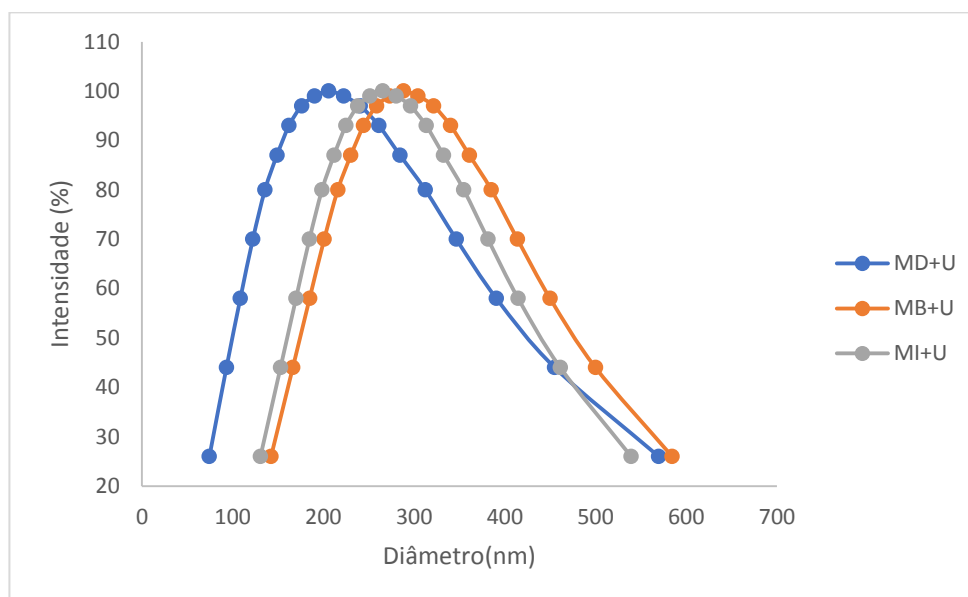
Fonte: Autor.

Sendo FA a fase aquosa do sistema e FO a fase oleosa do sistema.

Na Tabela 4 observou-se que os maiores valores de diâmetro efetivo foram encontrados nas micelas com quantidades iguais de água e óleo, micelas bicontínuas, seguida da micela inversa, rica em fase oleosa, e por último a micela direta, rica em fase aquosa. Isso se justifica pelo arranjo das micelas bicontínuas que ocupam um espaço maior comparado as outras micelas esféricas. A tensão também foi maior na micela bicontínua, mas está dentro do range esperado para sistemas microemulsionados. Mesmo com a tensão maior na micela bicontínua, todos os três valores são bastante semelhantes por conter a mesma quantidade de tensoativo e co-tensoativo. O menor valor foi achado para a micela indireta, que possui maior concentração de fase oleosa e valores baixos de tensão superficial (na faixa de 15 mN/m), fazendo com que a tensão do sistema seja reduzida.

A Figura 16 mostra a distribuição dos tamanhos de partícula para as microemulsões estudadas.

Figura 16. Polidispersão dos pontos de microemulsão MD+U, MB+U e MI+U.



Fonte: Autor.

Pela Figura 16 observa-se que as microemulsões possuem diâmetros que variam entre aproximadamente 100 e 600 nm. Essa variação de tamanhos representa a polidispersão que é caracterizada pela largura da base das curvas de distribuição. A micela direta (MD+U) apresentou a maior polidispersão dentre os três pontos, e os valores de micela bicontínua

(MB+U) e micela inversa (MI+U) se assemelham bastante, sendo a bicontínua a amostra com maiores diâmetros. Esse comportamento característico das micelas bicontínuas pode ser justificado pela sua forma de agregar as micelas.

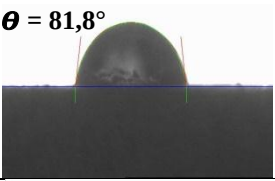
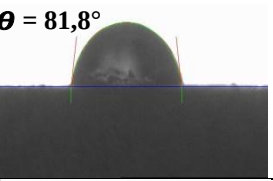
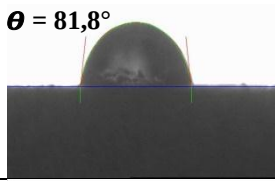
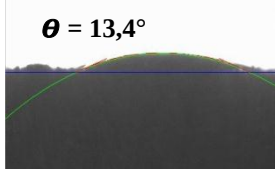
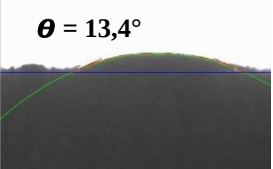
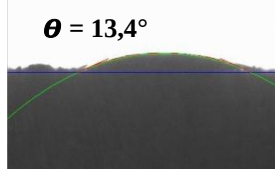
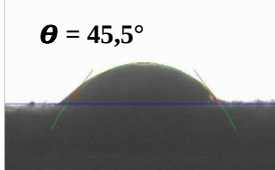
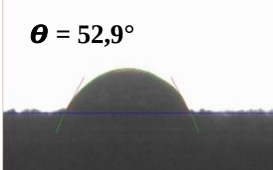
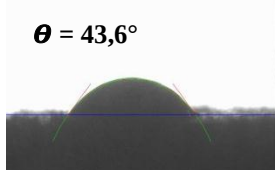
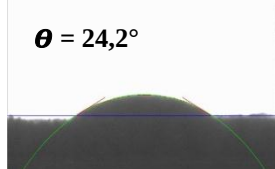
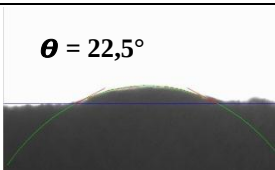
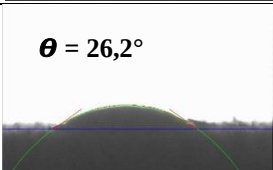
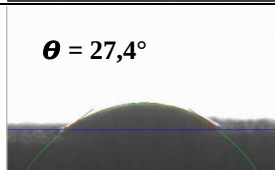
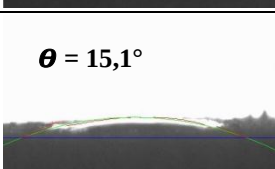
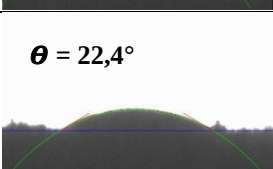
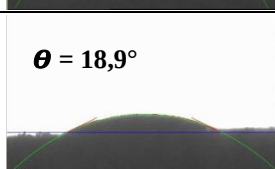
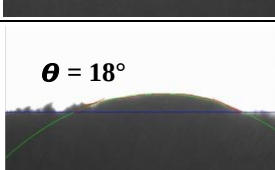
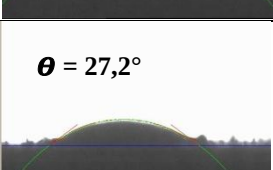
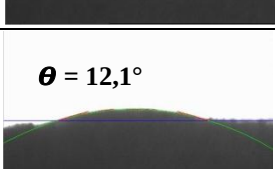
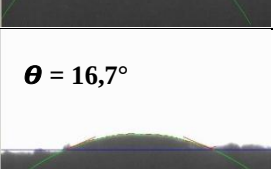
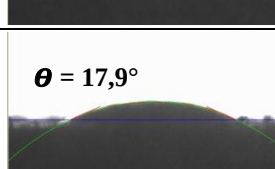
Como as micelas diretas possuem diâmetros menores, por estarem mais empacotadas, estas precisam de menos tensoativos para formar uma micela, resultando em um número maior de micelas, gerando uma polidispersão maior. Para as micelas inversas, como as micelas são maiores, elas utilizam mais tensoativos para formar uma micela, gerando um sistema menos polidisperso.

6.3. Planejamento experimental

O planejamento experimental realizado observou a influência do tratamento da fibra com os três pontos de microemulsão estudados no ângulo de contato com a água e com o óleo, variando o tempo de tratamento.

A Tabela 5 apresenta os resultados de molhabilidade das fibras tratadas por 2, 4 e 6 horas gotejando-se água e óleo (querosene), no momento instantâneo do gotejamento.

Tabela 5. Resultados de ângulo de contato para 2 h, 4 h e 6 h de tratamento.

Amostra	t = 2h	t = 4h	t = 6h
Fibra não tratada com água	$\theta = 81,8^\circ$ 	$\theta = 81,8^\circ$ 	$\theta = 81,8^\circ$ 
Fibra não tratada com óleo	$\theta = 13,4^\circ$ 	$\theta = 13,4^\circ$ 	$\theta = 13,4^\circ$ 
MD + U com água	$\theta = 45,5^\circ$ 	$\theta = 52,9^\circ$ 	$\theta = 43,6^\circ$ 
MD + U com óleo	$\theta = 19,9^\circ$ 	$\theta = 17,9^\circ$ 	$\theta = 24,2^\circ$ 
MB + U com água	$\theta = 22,5^\circ$ 	$\theta = 26,2^\circ$ 	$\theta = 27,4^\circ$ 
MB + U com óleo	$\theta = 15,1^\circ$ 	$\theta = 22,4^\circ$ 	$\theta = 18,9^\circ$ 
MI + U com água	$\theta = 18^\circ$ 	$\theta = 27,2^\circ$ 	$\theta = 30,8^\circ$ 
MI + U com óleo	$\theta = 12,1^\circ$ 	$\theta = 16,7^\circ$ 	$\theta = 17,9^\circ$ 

Fonte: Autor.

Observou-se que gotejando água na superfície da fibra não tratada formou um ângulo de $81,8^\circ$, ou seja, a fibra sem tratamento é pouco molhável à água comparada às fibras tratadas. O ângulo de $13,4^\circ$ ao gotejar óleo sob a superfície mostra que a fibra sem tratamento naturalmente prefere o óleo à água.

De uma forma geral, percebe-se que todas as fibras são mais molháveis à óleo do que à água. Em todos tempos de tratamento, os resultados de ângulo de contato para a MD+U em contato com a água são menores do que a fibra não tratada, já que vemos uma diminuição de $81,8^\circ$ para $45,5^\circ$, $52,9^\circ$ e $43,6^\circ$. Com o óleo, obtém-se valores menores de ângulo de contato comparados com a água, porém todos os três resultados ($19,9^\circ$, $17,9^\circ$ e $24,2^\circ$) para os três tempos de tratamento são maiores do que o ângulo formado com óleo na fibra não tratada ($13,4^\circ$).

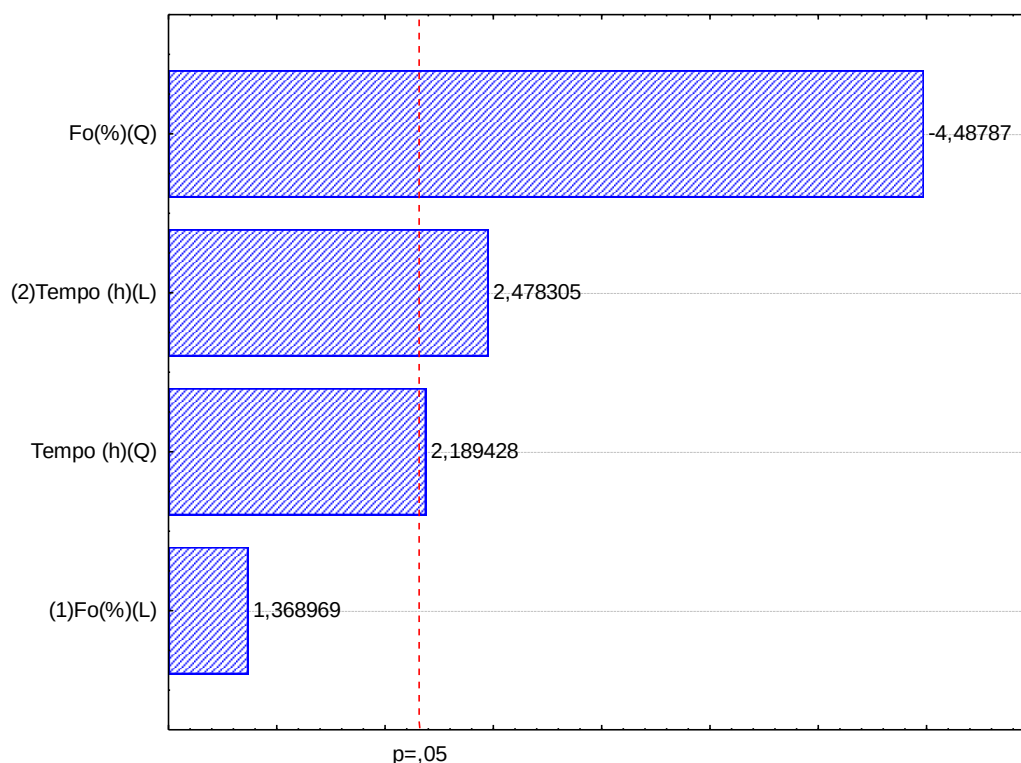
Para os resultados de MB+U, em todos os tempos de tratamento percebe-se uma diminuição do ângulo de contato formado entre a fibra e gotejamento com água, comparando-se com os valores obtidos para MD+U. Com o óleo, os resultados são semelhantes aos de MD+U, com os ângulos sempre menores do que com a água.

Para o tratamento de 2h, o ângulo de contato diminuiu com o aumento da fase oleosa nos sistemas, ou seja, o resultado de MI+U para o contato com a água foi menor do que o de MB+U e menor também do que qualquer outro gotejamento com água. Para as fibras tratadas em 4 e 6 horas, no primeiro caso a fibra voltou em 1° para o MI+U ($27,2^\circ$) comparado ao $26,2^\circ$ obtido para a MB+U, e para 6h de tratamento ela aumentou um pouco mais. Isso pode ser explicado por alguma forma de acomodação diferente das fibras na pastilha ou alguma saturação de fase oleosa no tempo de tratamento.

De uma forma geral, é fácil perceber então que quanto mais óleo na composição das microemulsões dos tratamentos, maior a molhabilidade da pastilha para a água. É correto também interpretar que com o aumento do tempo de tratamento, as fibras molhadas com óleo iam diminuindo os seus ângulos de contato com o aumento da fase oleosa também, apesar de que naturalmente a fibra não tratada é bastante molhável à óleo.

Foi realizada a análise estatística dos resultados apresentados, utilizando o software *Statistica 7.0*. Os fatores estudados mostraram influência significativa nos resultados do ângulo de contato com a água, mas não apresentaram resultados significativos do ângulo de contato com o óleo. Assim, será apenas apresentada a análise estatística para os testes realizados com a água. A Figura 17 apresenta o efeito das variáveis estudadas no ângulo de contato a partir do gráfico de Pareto, com 95% de confiança.

Figura 17. Efeito das variáveis estudadas no ângulo de contato a partir do gráfico de Pareto, com 95% de confiança.



Fonte: Autor.

Analisando o gráfico de Pareto (Figura 17), constata-se que a variável concentração de fase oleosa (%) foi estatisticamente significativa, na forma quadrática ($p < 0,05$), apresentando efeito negativo na resposta (ângulo de contato).

O tempo de tratamento (h) tanto na forma linear quanto na forma quadrática ($p < 0,05$) também foi significativo, apresentado efeito positivo na resposta (ângulo de contato).

Considerando os coeficientes de regressão linear e quadráticos apresentados para a fase oleosa (%) e tempo (h) num intervalo de confiança de 95%, foi encontrado o modelo estatístico representado pela Equação 8:

$$\text{Ângulo de contato } (^{\circ}) = 3,856 - 300,33 * \text{Fo}(\%) + 411,667 * \text{Fo}^2 + 18,692 * T - 2,008 * T^2 \quad (8)$$

O coeficiente de determinação (R^2) do modelo estatístico foi calculado e seu valor é apresentado na Tabela 6, que apresenta a análise de variância (ANOVA) para o ângulo de contato, variável resposta da variação dos tempos de tratamento e da concentração da fase oleosa.

Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) obtida.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	R^2
Regressão	3038,826	4	759,7065	14,1077	3,179	0,81276
Erro	700,05700	13	53,85053846			
	3738,8830					
Total	0	17				

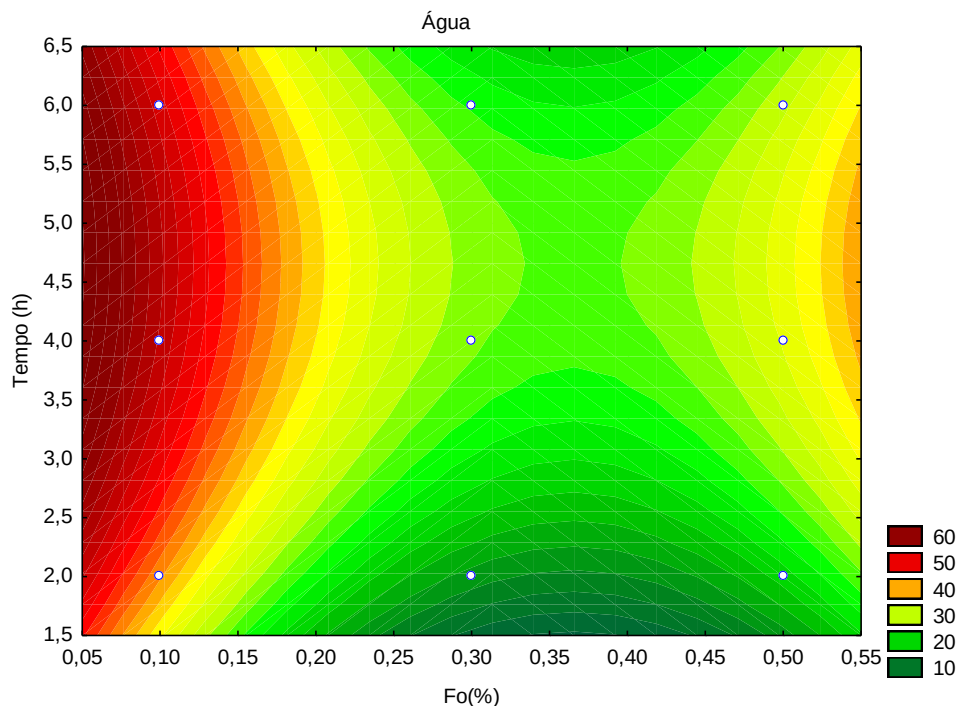
Fonte: Autor.

Observa-se pela Tabela 6 que o coeficiente de determinação para o modelo obtido foi de 0,81276, mostrando que o modelo representa de forma razoavelmente bem os resultados obtidos experimentalmente.

O teste da análise de variância, o teste F, foi realizado para admitir que o modelo estatístico prediz significativamente os dados obtidos. Ele mostra que para o modelo ser significativo, o valor de $F_{\text{calculado}}$ pela regressão deve ser maior que o F_{tabelado} . Pelos graus de liberdade apresentados, o $F_{\text{calculado}}$ foi de 14,1077 e o F_{tabelado} de 3,179, ou seja, bem menor, satisfazendo assim a condição exigida pela análise estatística.

A Figura 18 apresenta o gráfico de contorno para o ângulo de contato obtido com a variação da concentração da fase óleo e o tempo de tratamento.

Figura 18. Gráfico de contorno para o ângulo de contato obtido com a variação da fase óleo e o tempo.



Fonte: Autor.

A Figura 18 mostra a influência da fase oleosa com o tempo de tratamento. Para a parte avermelhada mais escura, ele representa que o tempo entre 4 e 6 horas apresentou melhores resultados no aumento da molhabilidade da fibra com a água. A parte verde escura representa que a micela bicontínua obteve o melhor resultado para o ângulo de contato da fibra com a água, já que ela se localiza perto de 30% de fase óleo.

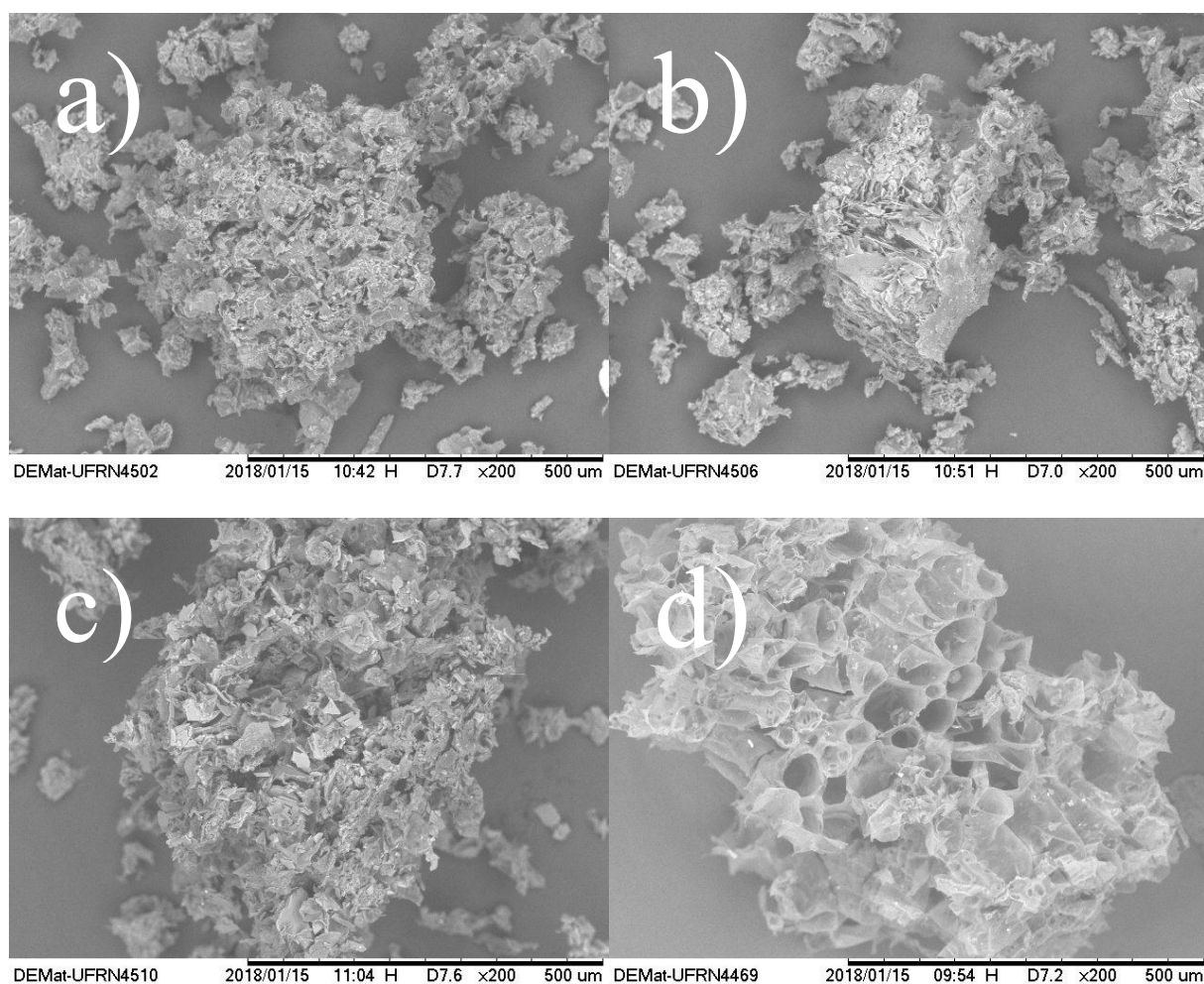
Pode-se afirmar que de um modo geral, para os resultados estatísticos que mediram a variação dos ângulos de contato formados entre a fibra de coco e a água, quanto maior o tempo de tratamento (4-6h), mais eficaz é a alteração da molhabilidade da fibra.

Observa-se também que o menor resultado de ângulo de contato em água foi para o tratamento MB+U, fazendo dele em geral o melhor tratamento para a fibra alterar sua molhabilidade para a água.

6.4. Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura das fibras tratadas e não tratadas. Como o tempo de tratamento não influenciou significativamente nesta caracterização, optou-se por apresentar as micrografias tiradas em uma aproximação de 200x, para o tempo de tratamento de 2h, como mostra a Figura 19.

Figura 19. Resultados do MEV para: a) fibra tratada com MD + U, b) fibra tratada com MB + U, c) fibra tratada com MI + U, e d) fibra não tratada.



Fonte: Autor.

A fibra não tratada (d) se mostra bastante porosa comparada às fibras tratadas. Portanto, a primeira conclusão que se chega é que todos os tratamentos ajudam a tamponar esses poros na fibra. Dentre as três fibras tratadas, é difícil observar alguma diferença notável entre elas. Aparentemente, a fibra tratada com micela direta está menos porosa do que a

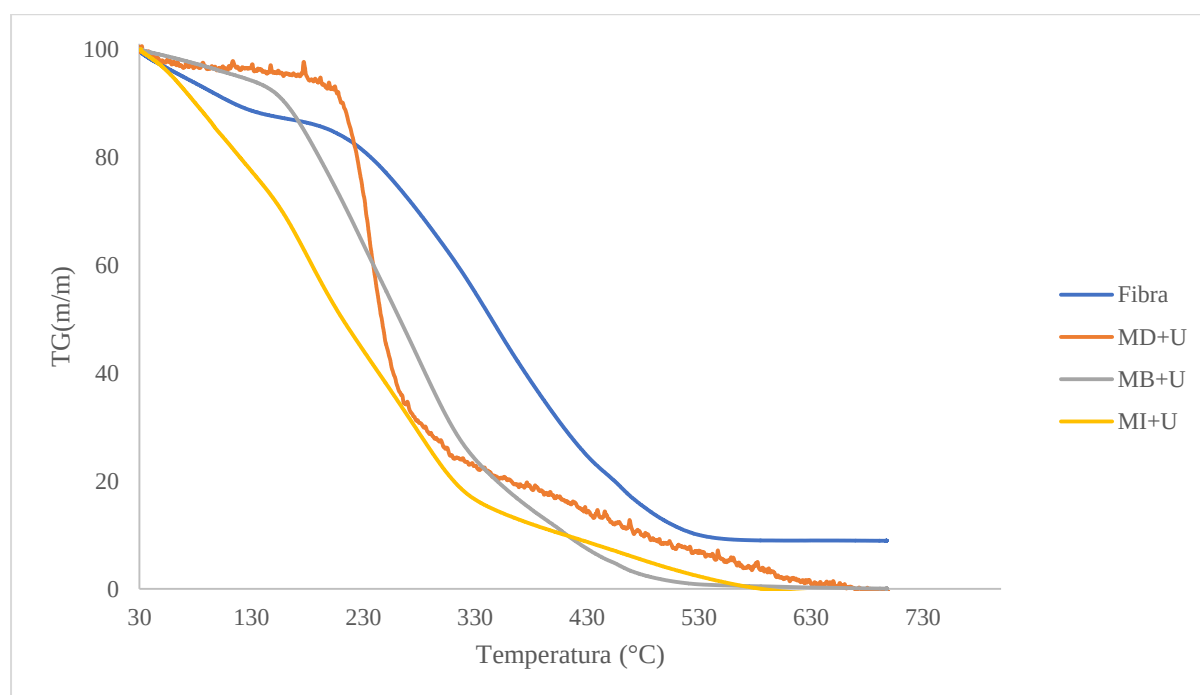
tratada com micela inversa. Pode-se relacionar isso com o gráfico de polidispersão, que mostra que apesar da microemulsão de micela direta apresentar uma maior polidispersão, ela possui uma maior intensidade de diâmetros menores, o que deve ter preenchido melhor os poros da fibra, em relação a micela inversa que apresentou diâmetros maiores.

Para a fibra tratada com micela bicontínua, a fibra aparenta também estar bem tamponada, mas com visual um pouco diferente das outras: algumas estruturas folheadas, lineares; pois, de acordo com a conformação da micela bicontínua, ela adsorve na superfície de forma mais reta (sua estrutura é livre, comparada as outras que são esféricas), preenchendo melhor a superfície da fibra.

6.5. Termogravimetria

Foi realizada a análise termogravimétrica das fibras tratadas e da fibra sem tratamento com o objetivo de observar o comportamento de queima de seus componentes. Esta análise mediu a variação em massa dos pontos estudados com a temperatura, variando de 30 a 800 °C. Como a variação de tempo de tratamento não mostrou diferença significativa entre eles, optou-se por apresentar os resultados para as fibras tratadas em 2 horas (MDU_2H, MBU_2H e MIU_2H) e a fibra não tratada. A Figura 20 apresenta as curvas de TG.

Figura 20. Análise termogravimétrica dos pontos estudados (TG).

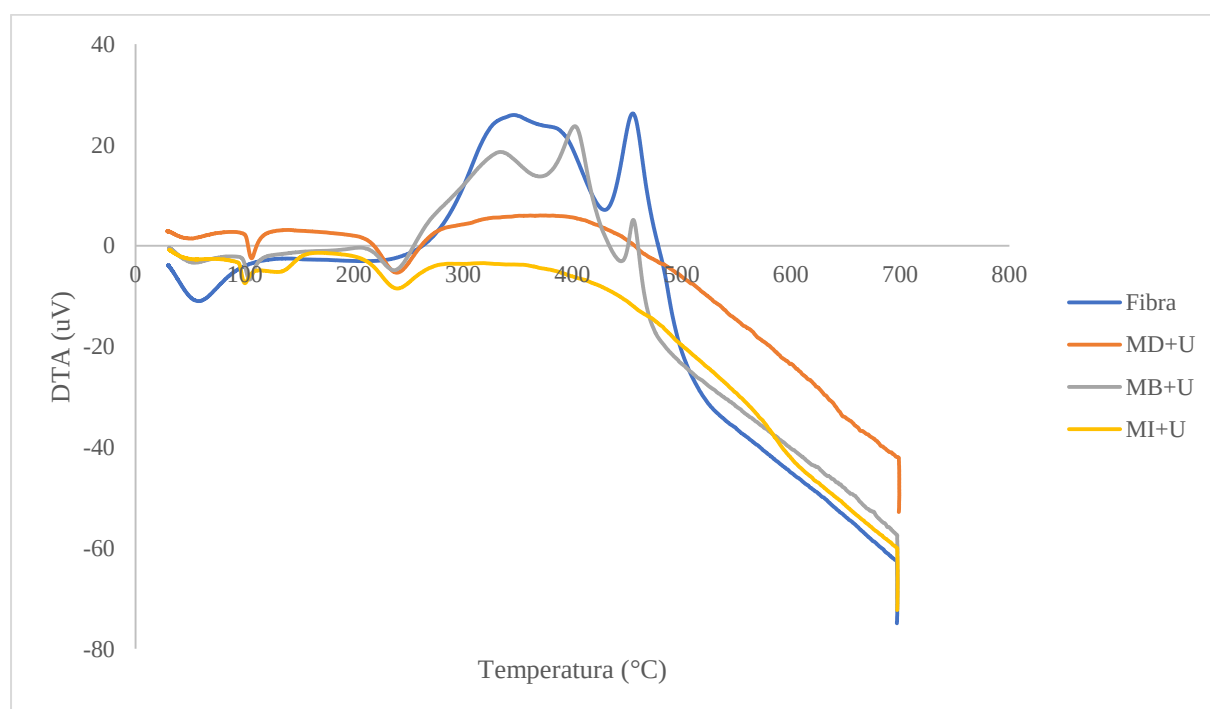


Fonte: Autor.

A curva da fibra não tratada (azul) mostra as perdas dos componentes da fibra (hemicelulose, lignina e celulose), estando de acordo com a literatura estudada. As fibras tratadas com MD+U apresentam um comportamento bem especial quando comparado aos demais, com pequenas variações positivas no meio dos decaimentos, mas também apresenta sua faixa de degradação bem definida, como nas outras fibras: em certa faixa a temperatura cai rapidamente. A fibra tratada com o sistema MB+U apresenta o decaimento de massa mais lento. A MI+U se comporta de forma diferente, degradando seus componentes rapidamente em uma temperatura menor que as outras, sendo a mais rápida na queima dos seus componentes.

A Figura 21 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (DTA) das fibras tratadas e não tratada.

Figura 21. DTA das fibras tratadas e não tratada.



Fonte: Autor.

Na Figura 21, as curvas para baixo representam perdas endotérmicas, onde a primeira curva (perto da temperatura de 100 °C) caracteriza a perda de umidade nas fibras. As curvas para cima apresentam perdas exotérmicas.

De acordo com Yang et al. (2007), a queima dos componentes da fibra (lignina, hemicelulose e celulose) são bem definidos pelo gráfico de DTA.

Assim, a primeira curva para baixo (endotérmica) pode apresentar a perda de umidade na faixa de 30 a 150 °C. A segunda curva (também endotérmica), que compreende a faixa de 200 °C até 270 °C, pode representar a queima de algum componente da microemulsão que utilizamos para tratar as fibras, já que a fibra não tratada não apresenta tal curva. Os próximos picos para cima (exotérmicos) podem representar a degradação da hemicelulose e lignina. A partir da faixa de 450 °C pode ser interpretado como a degradação da celulose.

Todos os componentes começam a ser consumidos desde o início do teste, mas as diferenças entre eles provocam esses altos e baixos na curva. Observou-se que os tratamentos modificaram a composição química das fibras pela adsorção do tensoativo, alterando sua degradação em relação à fibra sem tratamento.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÃO

7. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo realizar o tratamento químico da fibra de coco seca com sistemas de microemulsão em três estruturas micelares (micelas direta, bicontínua e inversa), e observar as suas propriedades com a modificação nas estruturas das fibras. Através dos resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

- O tratamento químico mostrou, pela análise do ângulo de contato, que quanto maior a fase oleosa da microemulsão utilizada nos tratamentos, maior a molhabilidade da fibra à água; o que pode ser interessante se em um trabalho futuro seja necessário alterar a molhabilidade da fibra de óleo para água, melhorando a interação da fibra com qualquer sistema a base de água;
- Os resultados estatísticos foram suficientes, apresentando um bom coeficiente de determinação, que justificam o tratamento da fibra e como a mesma foi capaz de alterar a molhabilidade da fibra com a água, principalmente para o tratamento com micela bicontínua (MB+U);
- Os testes de microscopia eletrônica de varredura mostraram como o tratamento químico nas fibras preencheu os poros das fibras de coco; e apesar das imagens dos tratamentos serem difíceis de diferenciar pelas figuras obtidas, elas se mostraram válidas para explicar suas conformações de acordo com cada tipo micelar;
- A análise termogravimétrica se mostrou muito clara e coerente com a literatura estudada, conseguindo-se distinguir os diferentes componentes da fibra e seus respectivos picos de queima.

De forma geral, o trabalho se mostrou satisfatório por atingir os objetivos traçados, justificando de forma positiva o tratamento da fibra por microemulsões para aumentar a molhabilidade da fibra à água.

Novamente, o trabalho não tinha como objetivo entrar em detalhes sobre a aplicação da fibra de coco em fluidos de combate à perda de circulação, e sim estudar a fibra de coco em si, suas propriedades e o tratamento químico aplicado.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R.; PEREIRA, E.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 128–138, 2005.

AUM, Y. K. P. G. **Sistemas microemulsionados visando à remoção de depósitos parafínicos**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

BARBOSA, M. I. R.; AMORIM, L. V.; RANNIET, K.; BARBOZA, D. A.; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de compósitos bentonita / polímeros para aplicação em fluidos de perfuração Bentonite / Polymers composites development to application in drilling fluids. **Revista Matéria**, p. 367–372, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BLEDZKI, A. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, maio 1999.

BORGES, C.; VENDRUSCOLO, C. Comportamento Reológico de Xantana Produzida por *Xanthomonas arboricola* pv *pruni* para Aplicação em Fluido de Perfuração de Poços de Petróleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 160–165, 2009.

CALDAS, A. S. **Aproveitamento do resíduo de coco verde (Cocos nucifera L.) como sorvente em derramamento de petróleo em ambiente marinho**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2011.

CAMPOS, A. DE; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217–222, 2011.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S. DE; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 4, p. 533–535, 2002.

CORRADINI, E.; DE, M.; ROSA, F.; PEREIRA DE MACEDO, B.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, H. C. Composição Química, Propriedades Mecânicas E Térmicas Da Fibra De Frutos De Cultivares De Coco Verde. **Rev. Bras. Frutic**, v. 31, n. 3, p. 837–846, 2009.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2011.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsão: Um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Revista de Ciencias Farmaceuticas Basica e Aplicada**, v. 32, n. 1, p. 9–18, 2011.

DANSO, H. Properties of Coconut, Oil Palm and Bagasse Fibres: As Potential Building Materials. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 1–9, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : Aplicações e preparação de amostras : Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

FINK, J. K. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. 1st. ed. Oxford, UK: Gulf Professional Publishing, 2012.

FRANCO, F. J. P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: Estudo do efeito do tratamento da fibra**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

GROWCOCK, F.; HARVEY, T. Chapter 2 - Drilling Fluids. In: ASME (Ed.). . **Drilling Fluids Processing Handbook**. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2005. p. 15–68.

HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. **Nature Publishing Group**, v. 152, n. 3847, p. 102–103, 1943.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A. M.; LEBLANC, J. L. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 182–186, 2006.

JAVERI, S. M.; HAINDADE, Z. W.; JERE, C. B. Mitigating Loss Circulation and Differential Sticking Problems Using Silicon Nanoparticles. **SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition**, 2011.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação de Biodegradabilidade de Copósitos de Poli (ϵ -Caprolactona)/ Fibra de Coco Verde. **Polímeros**, v. 20, n. 5, p. 339–344, 2010.

LERTWATTANARUK, P.; SUNTIJITTO, A. Properties of natural fiber cement materials containing coconut coir and oil palm fibers for residential building applications. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 664–669, 2015.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introducao a Polímeros**. 2^a ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2004.

MARTINS, C. R.; JESUS JUNIOR, L. A. DE. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional: panorama 2010**. 1ª ed. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2011. v. 164

MONTEIRO, S. N.; AUGUSTO, L.; TERRONES, H.; CARVALHO, E. A. DE; ROBERTO, J.; ALMEIDA, M. Efeito da Interface Fibra / Matriz Sobre a Resistência de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Coco. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 395–402, 2006.

MONTEIRO, S. N.; AUGUSTO, L.; TERRONES, H.; LOPES, F. P. D.; ROBERTO, J.; ALMEIDA, M. Mechanical Strength of Polyester Matrix Composites Reinforced with Coconut Fiber Wastes. **Revista Matéria**, v. 10, n. 4, p. 571–576, 2005.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. 3rd. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

NÚÑEZ, V. R. G. **Deslocamento de Óleo em um Meio Poroso Através de Injeção de Emulsões Óleo-em-Água: Análise de Fluxo Linear**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2007.

OLIVEIRA, M. B. DOS S. **Avaliação da capacidade antioxidante e perfil químico de extratos etanólicos da fibra da casca de coco (cocos nucifera L. (palmae))**. Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2015a.

OLIVEIRA, K. C. DE. **Novos Adsorventes Para Aplicação Na Remoção De Enxofre De Combustíveis**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015b.

PAROOR, H. M. **Microemulsion: Prediction of the Phase diagram with a modified Helfrich free energy**. Max Planck Institute for Polymer Research Mainz, Germany and Jannes Gutenberg University, Mainz, Germany, 2012.

PASSOS, P. R. DE A. **Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005.

PEREIRA, T. C.; CONCEIÇÃO, C. A. F.; KHAN, A.; FERNANDES, R. M. T.; FERREIRA, M. S.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Application of electrochemical impedance spectroscopy: A phase behavior study of babassu biodiesel-based microemulsions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 168, p. 60–64, 2016.

PIRES, E. N. **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matrix epóxi**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

QUINTERO, L.; JONES, T. A.; CLARK, D.; TWYNAM, A. J. NAF Filter Cake Removal Using Microemulsion Technology. **Society of Petroleum Engineers**, n. SPE

107499, p. 2–6, 2007.

RIBEIRO, L. S. **Uso de água produzida na formulação de fluidos de perfuração**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 4th. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

SANTOS, P. A. .; SPINACÉ, M. A. S. .; KAREN K. G. FERMOSELLI;; PAOLI, M. A. DE. Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida-6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 31–39, 2009.

SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: Transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SENHORAS, E. M. Oportunidades da Cadeia Agroindustrial do Coco Verde Do coco verde: nada se perde , tudo se desfruta. **Revista Urutágua, Maringá**, n. 5, p. 08–11, 2004.

SILVA, E. J. DA; SILVA, P. D. DA; MARQUES, M. L. .; FORNARI JUNIOR, C. C. M. .; GARCIA, F. C. .; LUZARDO, F. H. M. Resistência à compressão de argamassas em função da adição de fibra de coco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1268–1273, 2014.

SILVA, E.; MARQUES, M.; FORNARI JUNIOR, C. Aplicação De Fibra De Coco Em Matriz Cimentícia. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1555–1561, 2012.

SILVA, K. M. D. S.; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engvista**, v. 15, n. 1, p. 43–50, 2013.

SILVA, J. D. F. DA; SILVA, Y. P. DA; PIATNICKI, C. M. S.; BÖCKEL, W. J.; MENDONÇA, C. R. B. Microemulsões: Componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. **Quim. Nova**, v. 38, n. 9, p. 1196–1206, 2015.

SILVEIRA, M. S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquetes em Salvador - BA**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2008.

SOARES, A. P. J. **Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

SOARES, A. P. J. **Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

TAVERA, R. K. N. **Estudio tecnológico del componente fibra de dos variedades de coco enano (Cocos nucifera) de los distritos de Lamas, Tarapoto y Pucacaca en la region San Martín**. Tarapoto, Perú: Universidad Nacional de San Martín, 2010.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. . Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petroleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

VIEIRA, R. J. DE A. **Desenvolvimentos de painéis confeccionados a partir de fibras de coco para controle acústico de recintos**. Belém: Universidade Federal do Pará, 2008.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.