

Universidade Federal de Uberlândia
Programa de Pós Graduação em Química

MARIANA ALVES HENRIQUE

**Fibras de celulose modificadas superficialmente pela técnica de plasma frio assistida por
micro-ondas: desenvolvimento e aplicações**

Uberlândia

2019

Universidade Federal de Uberlândia
Programa de Pós-Graduação em Química

MARIANA ALVES HENRIQUE

**FIBRAS DE CELULOSE MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE PELA TÉCNICA
DE PLASMA FRIO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: DESENVOLVIMENTO E
APLICAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química, como requisito
parcial para obtenção do título de Doutora em
Química

Orientadora: Prof. Dra. Rosana Maria
Nascimento Assunção

Uberlândia

2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

H518 2019	<p>Henrique, Mariana Alves, 1990- Fibras de celulose modificadas superficialmente pela técnica de plasma frio assistido por micro-ondas: Desenvolvimento e Aplicações [recurso eletrônico] / Mariana Alves Henrique. - 2019.</p> <p>Orientadora: Rosana Maria Nascimento Assunção. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2016 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Maria Nascimento Assunção, Rosana, 1968- (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Química. III. Título.</p> <p>CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do
Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 91/PPQUI.

DATA: 31/01/2019

DISCENTE: Mariana Alves Henrique

MATRÍCULA: 11423QMI004

TÍTULO DO TRABALHO: Modificação superficial de celulose pela técnica de plasma frio assistido por microondas.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-química de Macromoléculas e Coloides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Agregação de valor a resíduos da biomassa vegetal.

Às oito horas e trinta minutos do dia trinta e um de janeiro do ano dois mil e dezenove, no(a) Sala de Reuniões do Instituto de Química, Bloco 1D no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Harumi Otaguro, da(o) do Instituto de Química da UFU, Anízio Marcio de Faria, da Universidade Federal de Uberlândia, Patrícia Santiago de Oliveira Patricio, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Carla da Silva Meireles, da Universidade Federal do Espírito Santo e Rosana Maria Nascimento de Assunção, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o

título do trabalho será
Fibras de celulose modificadas superficialmente pela técnica de plasma frio assistido por micro-ondas: Desenvolvimento e aplicações.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 13 horas e 17 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Harumi Otaguro

Profª Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria

Prof. Dr. Carla da Silva Meireles

Orientador(a): Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

“A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Então, para que serve a utopia? Serve pra isso: para que eu não deixe de caminhar.”

Eduardo Galeano citando Fernando Birri.

Dedico esse trabalho a todos os que acreditam que a ciência e a educação são ferramentas transformadoras e aos meus pais Cleusa e José Henrique que me ensinaram isso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por ser a minha força diária, à Santa Luzia por ser minha intercessora junto a Deus e dar luz aos meus olhos e mãezinha Aparecida por estar sempre olhando meus passos.

À Professora Doutora Rosana Assunção, pelo aceite na Orientação e pela oportunidade de trabalho. Ao Professor Doutor Daniel Pasquini, pela co-orientação no trabalho.

Aos Professores Doutores Luis Morais e Rogério Gelamo pelo envolvimento direto no desenvolvimento desse trabalho.

À amiga Camila Silva, pela contribuição e ajuda direta a esse trabalho, sem você ele não teria acontecido.

Aos meus Pais, Henrique e Cleusa, os meus maiores incentivadores na vida. Obrigada por tanto sempre.

Aos meus irmãos Rodrigo e Tiago, por entenderem minhas tantas ausências e estarem juntos em todos os momentos.

Às minhas cunhadas Renata e Débora, por todo carinho e companheirismo.

À minha sobrinha Ana Clara, que é meu maior motivo de alegria e só nos enche de amor desde a sua chegada.

Às minhas Tias que são os meus maiores modelos de mulheres fortes e guerreiras. Obrigada por cuidarem de mim com tanto amor.

A toda minha família, por serem sempre presentes, por sempre me apoiarem e estarem sempre na torcida na realização dos meus sonhos.

Às amigas Barbara, Livia e Mônica, por terem dividido tantos momentos juntos durante esse doutorado e por continuarmos uma família.

À todos os amigos que passaram pelo LABREPOL durante esses anos, pelos momentos juntos, parcerias, momentos de descontração. Com certeza seria mais chato sem vocês.

Ao Professor Doutor Mohamed Naceur Belgacem pela oportunidade de trabalhar na Universidade Grenoble Alpes, no Laboratoire Génie des Procédés Papetiers, em Grenoble na França.

Aos amigos Leonel, Otto e Thiago, por terem me recebido tão bem em terras francesas.

Às amigas Susi, Natália, Rayssa, Carla, Calink, Tatiane, Ingrid, obrigada por terem dividido a experiência grenobloise comigo, não teria a menor graça sem vocês.

Aos amigos Lucas Pires e Mônica Rodrigues pelas contribuições diretas a esse trabalho.

A todos os meus amigos, obrigada por entenderem minhas ausências e não terem desistido de mim.

A todo o povo brasileiro que contribuiu diretamente para minha formação. Ainda sonho que ciência e educação, um dia, sejam para todos.

A toda banca examinadora, obrigada por aceitarem contribuir com esse trabalho.

Aos demais docentes dos IQ-UFU, obrigada por agregarem tanto ao meu conhecimento e formação. A todos os técnicos do IQ-UFU, muito obrigada pela colaboração.

A toda equipe do laboratório de estruturas da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, obrigada pela disponibilidade de sempre.

A todas as pessoas que passaram pelo meu caminho durante esses anos de graduação e pós-graduação, tenho certeza que sou melhor porque conheci cada um de vocês, e, em especial, a todos que ajudaram a concluir esse trabalho de doutorado, ele não seria possível sem a contribuição de cada um de vocês. Minha sincera gratidão!

*“E se ainda não cheguei, é porque
gosto de parar em cada esquina,
devagar.” Paulinho Moska*

CONSIDERAÇÕES GERAIS

O presente projeto de doutorado tem como base a modificação de celulose a partir da técnica de plasma para o aumento das possibilidades de aplicação da mesma. O trabalho foi dividido em dois capítulos: Capítulo 1 que trata da modificação superficial de papéis de filtro utilizando plasma a frio assistido por micro-ondas e diferentes álcoois com o intuito de promover um aumento das características hidrofóbicas desses papéis. A partir desses tratamentos, observou-se um aumento do perfil hidrofóbico evidenciado, principalmente, pelo aumento do ângulo de contato dos papéis com água e pelas análises de XPS, que mostraram que ocorreram modificações químicas na superfície dos papéis. Pelos resultados observados optou-se por aplicar os papéis tratados com plasma para imobilização de enzima.

A partir dos resultados apresentados pelo capítulo 1, estendeu-se as modificações às fibras de sisal, uma vez que essas fibras são amplamente utilizadas tanto na forma *in natura* como sofrendo diversas modificações para uma elevada gama de utilizações. Os parâmetros utilizados aqui foram somente aqueles que apresentaram maiores valores de ângulo de contato com a água, logo maior perfil hidrofóbico. Para avaliar a efetividade da modificação, como por exemplo o aumento da rugosidade, utilizou-se as fibras para a produção de compósitos com o polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

Os álcoois utilizados no trabalho foram definidos por disponibilidade e por apresentarem diferentes tamanhos de cadeias carbônicas. O gás de geração de plasma foi definido por estudos prévios na literatura. Todos os demais parâmetros para a utilização do reator de plasma foi definido pela equipe de laboratório de filmes finos da Universidade Federal do Triângulo mineiro.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 - Representação esquemática de um reator utilizado em processos de plasma.....	24
Figura 2 - Classificação das enzimas imobilizadas segundo IUPAC (1995).....	28
Figura 3 – Esquema da exposição interfacial do sítio ativo de lipases e fosfolipases A1.....	29
Figura 4 - Imobilização de lipases em suportes hidrofóbicos.....	30
Figura 5 – Esquema representativo do sistema de Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma (PECVD).....	34
Figura 6 – Espectros de infra-vermelho (FTIR) para as amostras de papéis, tratado e não tratados.....	43
Figura 7 – Espectro Survey para as amostras PM01, PM02, PM04 e PM10.....	44
Figura 8 - Espectros de alta resolução O1 e suas componentes.....	45
Figura 9 - Espectros de alta resolução das amostra PM01, PM04, PM 05 e PM10 para região de carbono (C) e suas componentes.....	47
Figura 10 - Difratoograma de Raios-X para as amostras de papel, tratados e não tratados.....	48
Figura 11 – Imagens de AFM para papel puro e diferentes tratamentos.....	53
Figura 12 – Gráfico da absorção de umidade por tempo, para os papéis tratados e não tratado.....	54
Figura 13 – Imagens de ângulo de contato com água; a) PM04, Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de Metanol; b) PM08, Papel Seco + Atmosfera de Argônio +Vapor de Isopropanol; c)PM10 Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de n-butanol; d) Folha de lotus (Zhang et al.,2016).....	57
Figura 14 - Gráficos de superfície de resposta para a imobilização enzimática; a)imobilização \times Tensão superficial \times Rugosidade; b) imobilização \times ângulo de contato \times rugosidade; c)	

imobilização x componente dispersiva x Rugosidade; d) imobilização x componente polar x rugosidade.....	61
Apêndice 1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os papéis.....	62
Apêndice 2 – Imagens de ângulo de contato para todos os tratamentos com diferentes solventes; a) água; b) etilenoglicol; c) isopropanol.....	66

CAPÍTULO 2

Figura 1 - Esboço esquemático de uma célula de fibra de sisal.....	77
Figura 2 - Orientação e tipos de fibras em compósitos; (a) Fibras longas alinhadas; (b) Fibras curtas aleatórias; (c) Fibras curtas alinhadas; (d) Fibras longas em duas direções.....	81
Figura 3 - Estrutura química do PBAT.....	86
Figura 4 – Esquema representativo do sistema de Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma (PECVD), nas fibras de sisal.....	88
Figura 5 - Esquema da fibra colada na base de papel para ensaio de tração.....	91
Figura 6 – Espectros de FTIR-ATR para as fibras de sisal tratadas e não tratadas.....	95
Figura 7 - Gráfico de absorção de umidade para as fibras de sisal tratadas e não tratadas.....	96
Figura 8 – Difrátogramas de Raios-X para todos os tratamentos das fibras de Sisal.....	98
Figura 9 – Compósitos orientados.....	101
Figura 10 - Compósitos de sisal não-orientados; a) Compósito de sisal modificado com etanol e; b) compósito de sisal modificado com n-Butanol.....	89
Figura 11 – Corpos de provas a serem ensaiados para tensão deformação. a) compósitos com fibras orientadas e; b) compósitos com fibras não-orientadas.....	103
Figura 12 - Elongação de 600% do corpo de prova do compósito de fibra de sisal e Pbat.....	104
Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos compósitos com fibras orientadas.....	106
Apêndice 1 –Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as fibras de sisal tratadas e não tratadas por plasma.....	108
Apêndice 2 – Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) para as fibras de sisal tratadas e não tratada.....	109

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 - Tratamentos dos papeis de filtro com os diferentes alcoóis.....	35
Tabela 2 – Principais atribuições das bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho para celulose.....	42
Tabela 3 - porcentagem de concentração atômica dos elementos presentes na superfície dessas amostras.....	45
Tabela 4 – Valores de energia de ligação e porcentagem para as componentes de oxigênio.....	46
Tabela 5 – Valores de energia de ligação e porcentagem dos componentes de carbono.....	47
Tabela 6 – Valores de massa molar viscosimétrica (MMV) e índice de cristalinidade relativo (ICr).....	50
Tabela 7 - Valores da Rugosidade média (Ra) para as diferentes amostras de Papel.....	52
Tabela 8 - Valores para ângulo de contato com a água, energia superficiais e componentes polares e dispersivas.....	55
Tabela 9 - Porcentagem de imobilização enzimáticas dos papéis.....	58

CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Composição química das fibras de sisal	80
Tabela 2 - Tratamentos das fibras de sisal com os diferentes álcoois.....	89
Tabela 3 – Valores para a composição química das fibras de sisal.....	94
Tabela 4 – Valores de índice de cristalinidade relativo (ICr) para as amostras de sisal tratadas e não tratadas.....	97
Tabela 5 – Valores de Rugosidade média (Ra) para as fibras de sisal tratadas e não tratadas.....	98
Tabela 6 – Valores para Módulo de Young, Deformação e Tensão na ruptura para todas as amostras de sisal.....	99
Tabela 7 - Avaliação dos pressupostos da Análise de Variância, para as variáveis Módulo, Tensão e Deformação, segundo os testes de Shapiro-Wilk e Bartlett.....	99
Tabela 8 - Avaliação da significância dos tratamentos para as variáveis Módulo, Tensão e Deformação, segundo os testes de Kruskal-Wallis.....	100
Tabela 9 - Teste de Médias de Dunn, seguido pela correção de Bonferroni, para as variáveis Módulo e Deformação.....	100
Tabela 10 – Valores de Módulo de Young (MPa) para as fibras orientadas e nãoorientadas.....	104

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

γ_l^d - componente dispersiva do líquido

γ_l^p - componente polar do líquido

γ_s^d - componente dispersiva do sólido

γ_s^p - componente polar do sólido

AC – Corrente alternada

AFM – Microscopia de Força Atômica

ATR – Reflectância Total Atenuada

C - concentração da solução

DC – Corrente Direta

DIC - delineamento inteiramente ao acaso.

DR-X – Difração de Raios-X

FTIR - Espectros na região do infravermelho

GHz – Gigahertz

GP – Grau de Polimerização

ICr – Índice de Cristalinidade

K – Kelvin

kHz - Kilohertz

Lu - Lecitase® Ultra

MEV - Microscopia eletrônica de Varredura

MHZ - Megahertz

M_v – Massa molar viscosimétrica

P – Papel sem tratamento

PAGE - *PolyAcrylamide Gel Electrophoresis*

PAr – Papel + Atmosfera de Argônio

PArb – Papel seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de n-butanol

PArb1 – Papel umedecido com n-butanol + Vapor de Argônio

PArben – Papel seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de álcool benzílico

PArben1 – Papel umedecido com álcool benzílico + Vapor de Argônio

PArE – Papel Seco + Atmosfera de argônio + Vapor de Etanol
 PArE1 – Papel umedecido com etanol + Atmosfera de Argônio
 PArI - Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de Isopropanol
 PArI1 - Papel umedecido com isopropanol + Atmosfera de Argônio
 PArM – Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de Metanol
 PArM1 – Papel Umedecido com Metanol + Atmosfera de Argônio
 PArO – Papel + Atmosfera de Argônio + Oxigênio
 PBAT - poli(butileno adipato-co-tereftalato)
 PEBD - polietileno de baixa densidade.
 PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*
 pNF - p-nitrofenol
 pNFP - p-nitrofenil palmitato
 RF – Radiofrequência
 SDS - *Sodium Dodecyl Sulfate*
 SF₆ – Hexafluoreto de enxofre
 Si01 – Amostra Pura sem tratamento
 Si02 – Sisal + Atmosfera de Argônio
 Si03 – Sisal + Atmosfera de Argônio + Vapor de Metanol
 Si04 - Sisal + Atmosfera de Argônio + Vapor de Etanol
 Si05 - Sisal + Atmosfera de Argônio + Vapor de Isopropanol
 Si06 - Sisal + Atmosfera de argônio + Vapor de n-butanol
 XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
 γ_l - tensão superficial do líquido
 η -viscosidade intrínseca
 η_{rel} - viscosidade relativa
 η_{sp} - viscosidade específica

SUMÁRIO

Capítulo 1 modificação superficial de papéis de filtro pela técnica de plasma frio assistido por micro-ondas e utilização dos mesmos em imobilização enzimática.	15
1- Introdução.....	18
2-Revisão Bibliográfica.....	21
2.1 – Plasma.....	24
2.1.1 - Ablação por plasma.....	26
2.1.2 - Deposição de filmes finos por plasma.....	27
2.2 - Imobilização Enzimática.....	29
3 – Objetivos.....	33
4 - Materiais e métodos.....	34
4.1 - Modificação superficial dos Papéis.....	35
4.2 - Massa Molar Viscosimétrica.....	37
4.3 - Difração de Raios-X(DR-X).....	39
4.4 - Microscopia de Força Atômica (AFM).....	39
4.5 - Medida de ângulo de contato e Tensão superficial.....	39
4.6 - Espectros na região do infravermelho – FTIR.....	40
4.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitadas por Raios-X (XPS).....	40
4.8 - Microscopia eletrônica de Varredura.....	41
4.9 – Análise de Absorção de Umidade.....	41
4.10 - Metodologias para identificação de retenção de atividade enzimática e de proteínas.....	41
4.10.1 Determinação de Atividade Lipolítica.....	42
4.10.2 Identificação de proteína via eletroforese em gel.....	42
5 - Resultados e discussões.....	43
6 – Conclusões.....	62
7 - Referências Bibliográficas.....	69

Capítulo 2 - Modificação Superficial De Fibras De Sisal Utilizando Técnica De Plasma Frio e produção de compósitos de Pbat.....	74
1 - Introdução.....	77
2 - Fundamentação Teórica.....	78
2.1 - Compósitos e Biocompósitos.....	85
2.2 - Matriz biodegradável de PBAT.....	85
3 - Objetivos.....	88
4 - Materiais e métodos.....	89
4.1 - Modificação superficial das fibras de sisal.....	89
4.2 - Composição Química.....	90
4.3 - Espectros na região do infravermelho – FTIR-ATR.....	91
4.4 - Microscopia de Força Atômica (AFM).....	91
4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
4.6 - Difração de Raios-X(DR-X).....	91
4.7 - Ensaio de tração para as fibras.....	92
4.8 - Absorção de umidade das fibras de sisal.....	93
4.9 - Análise Estatística dos ensaios mecânicos.....	93
4.10 – Produção dos compósitos de Sisal/PBAT.....	93
5 - Resultados e Discussões.....	95
6 - Conclusões.....	108
7 - Referências Bibliográficas.....	111

Capítulo 1

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE PAPÉIS DE FILTRO PELA TÉCNICA DE
PLASMA FRIO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E UTILIZAÇÃO DOS MESMOS
EM IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMAS.**

Resumo

Neste capítulo o papéis de filtro foram submetidos a modificação superficial utilizando técnica de plasma assistida por micro-ondas. Os papéis foram submetidos a diferentes atmosferas de vapor, como argônio, oxigênio e diferentes álcoois (metílico, etílico, isopropílico, butílico e benzílico). Estes papéis foram caracterizados antes e após modificações em termos de: energia de superfície por medições de ângulo de contato, análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de Raios-X e estudo de rugosidade através de microscopia de força atômica (AFM). Observou-se uma grande hidrofobização dos papéis de filtro, evidenciada pelas mudanças nos valores das energias superficiais, pelo aumento do ângulo de contato com a água e pelo aumento dos valores de rugosidade. Através da análise de raios-X verificou-se que a estrutura básica das fibras de celulose do papel de filtro permaneceu inalterada. Através da análise FTIR não foi possível observar alterações químicas na estrutura da celulose, porém por XPS observou-se um aumento na quantidade de C1 na superfície dos papéis modificados em relação ao papel sem modificação, evidenciando modificação química. A partir da análise MEV e AFM, pode-se ver a formação de nanoestruturas na superfície das fibras dos papéis, as quais aliadas ao enxerto de moléculas de álcool, podem ser responsáveis pela alta hidrofobicidade observada passando de valores de ângulo de contato com a água de 43° para o papel sem tratamento até 126° para os papéis tratados. A partir dos resultados observados, utilizou-se os papéis modificados para imobilização enzimática que apresentaram uma média de 70% de imobilização..

Abstract

In this work the filter papers were subjected to surface modification using microwave assisted plasma technique. The papers were subjected to different atmospheres of steam, such as argon, oxygen and different alcohols (methyl, ethyl, isopropyl, butyl and benzylic). These papers were characterized before and after modifications in terms of: surface energy by contact angle measurements, Fourier pro-transform infrared (FTIR) analysis, X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), X-ray analysis and roughness study by atomic force microscopy (AFM). It was observed a great hydrophobization of the filter papers, evidenced by the changes in the values of the surface energies, the increase of the angle of contact with the water and the increase of the roughness values. By X-ray analysis it was found that the basic structure of the cellulose fibers of the filter paper remained unchanged. By FTIR analysis it was not possible to observe chemical changes in the structure of the cellulose, but by XPS an increase in the amount of C1 in the surface of the modified papers was observed in relation to the paper without modification, evidencing chemical modification. From SEM and AFM analysis, we can see the formation of nanostructures on the surface of the paper fibers, which allied to the grafting of alcohol molecules, can be responsible for the high hydrophobicity observed from values of contact angle with water from 43 ° for the untreated paper up to 126 ° for the treated papers. From the results observed, papers modified for enzymatic immobilization were used, which presented an average of 70% immobilization.

1- Introdução

A celulose é, sem dúvida, a matéria-prima mais abundante do planeta. São biossintetizadas mais de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas por ano em nível mundial [Yang e Deng, 2001]. Além de ser abundante, a celulose possui características únicas e muito interessantes para formação de novos materiais de valor agregado. Ela pode ser utilizada para produzir uma grande quantidade de novos materiais, pois pode ser utilizada na sua forma natural ou pode sofrer modificações químicas. As modificações químicas aplicadas à celulose visam o aumento de sua funcionalidade e aplicação. No entanto, sua natureza hidrofílica intrínseca restringe o uso direto em diversas aplicações industriais, como impressão, embalagem e construção [Yang e Deng, 2001]. Assim, as fibras hidrofílicas são frequentemente tratadas para torná-las hidrofóbicas por meio de diversos processos [Ishida et al., 1994, Wang e Tanaka 2000]. Nas últimas décadas, houve avanços significativos nesse campo por meio de avanços em agentes de acabamento sintéticos e baseados em polímeros [Yang e Deng, 2000; Ishida et al., 1994, Wang e Tanaka 2000; Lindstron e Savolainen 1996; Yano et al., 1992].

Desde a última década, a química verde e as fontes naturais renováveis tem recebido importante atenção devido as suas exigências ambientais e possíveis aplicações [Popescu et al., 2011]. Entre as tecnologias com baixo impacto ambiental, destaca-se o tratamento por plasma. O processamento por plasma é uma tecnologia bem estabelecida e vital na manufatura de materiais em diferentes setores industriais, tais como têxtil, automotivo, aeroespacial e biomédico [Sankaran, 2011]. Entre as vantagens que o tratamento por plasma oferece, ressaltam-se que é um processo livre de solventes, pode ser utilizado como processo contínuo e a variedade de atmosferas em que pode ser aplicado, induzindo a modificações químicas com propósitos específicos quanto as propriedades dos materiais [Gaiolas et al., 2008]. A difusão para aplicações industriais do processamento de materiais por plasma tem aumentado, visto que este tratamento produz efeitos únicos de valor comercial, os quais não podem ser obtidos de outra forma. Além disso, o processamento por plasma pode resultar em redução de insumos comparado a processos convencionais e redução da produção de subprodutos indesejáveis e/ou minimização de resíduos tóxicos em comparação aos métodos tradicionais [Roth, 2001]. O plasma é considerado como o quarto estado da matéria, visto que apresenta maior poder de ativação em relação aos estados gasoso, sólido e líquido [Iñagaki, 1996]. O plasma pode ser definido como um conjunto de partículas carregadas que se movem de maneira aleatória e que se caracterizam por serem eletricamente neutras [Lieberman e Lichtenberg, 1994; Magalhães e Souza, 2002]. Estas partículas carregadas interagem simultaneamente no plasma com outras

partículas devido a sua natureza de longo alcance da força elétrica [Sankaran, 2011]. Para a formação e a sustentação do plasma, é necessária alguma fonte de energia capaz de produzir a ionização necessária a partir de um campo elétrico. Este campo elétrico pode ser produzido por fontes de corrente direta (DC), corrente alternada (AC), radiofrequência (RF) e micro-ondas. Frequências tipicamente utilizadas são 100 kHz em fontes AC, 13,56 MHz para RF e 2,45 GHz em fontes de micro-ondas [Rosnagnel et al., 1991]. Esta sustentação da descarga por plasma é influenciada pelas colisões existentes entre elétrons, íons e espécies neutras. Estas colisões são responsáveis, eventualmente, por determinar o equilíbrio do plasma e os processos químicos. As colisões envolvendo elétrons são dominantes para determinar o comportamento macroscópico da descarga luminescente. As colisões podem ser divididas em colisões elásticas e inelásticas. As colisões elásticas conservam a energia cinética das partículas colididas, enquanto que as colisões inelásticas modificam a energia interna ou o estado das partículas colididas [Chapman, 1980; Shul e Pearton, 2000]. A atuação do plasma dá-se na superfície dos materiais, em que o objetivo principal é a modificação das propriedades químicas e físicas [Inagaki, 1996]. As partículas energizadas presentes na descarga de plasma são capazes de quebrar ligações químicas covalentes em materiais orgânicos, resultando na criação de radicais livres na superfície. Praticamente todas as ligações químicas que envolvem estruturas orgânicas podem ser dissociadas em uma descarga de plasma. No entanto, a dissociação de ligações insaturadas e a formação de múltiplos radicais livres exige altas energias durante a descarga de plasma [Denes et al., 1997]. Estas reações dos radicais formados durante a descarga de plasma incluem cisão de cadeias, transferência de radicais, oxidação e recombinação das superfícies dos polímeros [Wu, 1982]. A modificação das superfícies por meio do plasma pode ser subdividida em três tipos gerais: funcionalização ou ativação, revestimento ou deposição, e remoção de camadas superficiais do material (etching ou ablation) [Rossel, 2007]. No entanto, as modificações na superfície do material dependem de alguns fatores, tais como composição do substrato e o gás utilizado, estes que podem ser, por exemplo, nitrogênio, argônio, hélio, metano e amônia [Finson et al., 1995]. Por outro lado, a otimização do processo de tratamento com plasma dá-se por meio de parâmetros como pressão, potência, tempo de tratamento e vazão do gás [Rossel, 2007]. O plasma pode ser classificado quanto a temperatura e a pressão. Quanto a temperatura, pode ser classificado como em equilíbrio (plasma quente) ou em não-equilíbrio (plasma frio ou de baixa temperatura). Este equilíbrio está relacionado ao equilíbrio térmico entre as espécies presentes na descarga de plasma [Denes et al., 1997]. Plasma quente pode atingir temperaturas superiores a 15000 K (14.726,85°C).

Já o plasma frio apresenta temperaturas entre 300 e 2000 K (entre 26,85 e 1.726,85°C) [Chapman, 1980]. Em relação a pressão, pode ser utilizado de duas maneiras: gerado sobre pressão reduzida (descarga luminescente) ou gerado no ar sobre pressão atmosférica (barreira dielétrica ou descarga corona) [Boenig, 1982; Uehara, 1999; Kogelschatz, 2003]. Especificamente, o plasma frio é um procedimento definido como um gás ionizado parcialmente, no qual a energia média dos elétrons é consideravelmente mais elevada do que a dos íons e das moléculas de gás. A energia produzida para gerar o plasma frio é muito pequena sendo proporcional ao aumento da temperatura que fica próxima a 25°C [Cubas e Machado, 2012]. Porém, a temperatura média do gás pode chegar a 1000°C. Além disso, a quantidade de elétrons e íons presentes no plasma frio é menor do que a quantidade de átomos e moléculas neutras [Chapman, 1980]. O plasma frio apresenta uma série de vantagens, tais como: a maioria dos compostos fenólicos voláteis podem ser utilizados como material monomérico, o processo de recobrimento pode ser realizado em apenas uma etapa de reação, apenas uma pequena quantidade de material é necessária para a implementação da técnica e não apresenta grandes consumos de energia [Sarmadi et al., 1995]. O plasma frio apresenta capacidade de indução de polimerização de um gás precursor na superfície de determinado substrato, além da introdução de grupos funcionais [Santos e Simão, 2010]. A técnica de plasma frio permite a geração de camadas protetoras nas superfícies de polímeros, incrementando características como a resistência a abrasão, dureza e resistência ao calor, e simultaneamente, cria novas propriedades para o material, tais como inércia química e biocompatibilidade [Sarmadi et al., 1995; Thiré et al., 2004]. A síntese assistida por plasma, seja uma reação de deposição ou grafitização, envolve a fragmentação dos gases do plasma e a reorganização das espécies neutras e carregadas resultantes, seja dentro ou fora da área de descarga de plasma, em estruturas de alto peso molecular [Hua et al., 1997; Martin et al., 2002]. As reações de grafitização e polimerização na superfície de polímeros ativados por plasma envolvem dois processos consecutivos. O primeiro refere-se à criação de sítios ativos, tais como radicais livres, no substrato polimérico. Já o segundo processo trata-se da iniciação das reações de grafitização e polimerização, seja em condições *in situ* [Fouquet et al., 2014; Molina et al., 2017] ou *ex situ* [Perez-Roldan et al., 2014; Ren et al., 2017], estas dependentes da estabilidade dos sítios ativos [Popescu et al., 2011].

2-Revisão Bibliográfica

Nos últimos anos, o uso de polímeros naturais tem se tornado cada vez mais frequente em diversas áreas. Devido à sua biodegradabilidade, ampla disponibilidade na natureza, flexibilidade, boa resistência mecânica e ainda pelo baixíssimo custo, a celulose é um biopolímero que apresenta destaque nas indústrias têxteis, de papel e embalagens [Sirviõ et al.,2013; Weber et al., 2002], além de ser aplicada também na produção de sensores e biosensores [Lawrence, Tan e Floresca, 2014; Li, Tian e Shen, 2010] e como reforço em compósitos [Bledzki e Gassan, 1999; Feldmann e Bledzki, 2014; Spinacé et al.,2009].

Apesar das inúmeras vantagens, sua aplicação em alguns casos se torna restrita devido ao seu caráter fortemente hidrofílico, proveniente da presença do grande número de grupos hidroxilas livres (OH) em sua cadeia. Com o intuito de solucionar esta limitação, processos envolvendo a enxertia de siloxanos, isocianatos e compostos organometálicos [Belgacem e Gandini, 2005] por meio de reações com os grupos hidroxilas da celulose vêm sendo amplamente aplicados, de modo a torná-la fracamente receptiva a líquidos. Técnicas baseadas na deposição de filmes de múltiplas camadas pelo processo *Layer-by-layer* ou LbL [Lu e Hu, 2016; Yang e Deng, 2008], revestimento superficial por imersão pelo chamado processo *dip-coating* [Huang et al.,2012], deposição de filmes inorgânicos por sol-gel [Mahltig, Haufe e Böttcher, 2005; Nasirizadeh, Dehghani e Yazdanshenas, 2015] são também comuns na obtenção da hidrofobicidade deste material.

Apesar da comprovada eficácia, estes métodos são normalmente conduzidos em meio aquoso, o que pode acarretar na mudança nas propriedades volumétricas do material. Deste modo, os processos envolvendo plasma vêm ganhando destaque na modificação superficial da celulose. O plasma pode ser definido como um gás ionizado que contém espécies carregadas e neutras, como elétrons, íons, átomos, moléculas, radicais e fótons. Diferentemente de outros processos, o plasma é considerado ecologicamente correto, seco e limpo. No entanto, a principal vantagem da utilização deste processo está na modificação química e morfológica apenas das camadas mais superficiais do material [Navarro et al.,2003], de modo que as propriedades originais do substrato permanecem intactas.

Em muitos trabalhos, a hidrofobicidade da celulose é obtida por meio de tratamentos a plasma envolvendo gases contendo o elemento químico flúor. Navarro et al.(2003) produziram fibras de sisal hidrofóbico a partir de plasmas de fluorotrimetilsilano. Vaswani, Koskinen e Hess (2005) obtiveram amostras de celulose hidrofóbica e resistentes à penetração de líquidos

apolares pela superfície a partir de plasmas de pentafluoretano e octafluorociclobutano.

Por meio de tratamentos utilizando hexafluoreto de enxofre (SF_6), alguns pesquisadores promoveram o caráter hidrofóbico na superfície de amostras de seda e algodão. Hodak et al.,(2008) trataram amostras de seda exclusivamente com o intuito de alcançar a hidrofobicidade. Os resultados evidenciaram a eficácia do processo na obtenção desta propriedade, confirmada por valores de ângulo de contato de até 145° .

Já Kamlangkla et al.,(2010) obtiveram a hidrofobicidade em tecidos de algodão, no qual os valores de ângulo de contato atingiram os 149° .

Em outros trabalhos, o gás SF_6 foi aplicado com o intuito de produzir papel hidrofóbico. Jinkarn et al.,(2012) submeteram substratos de papel ao plasma e demonstraram que o tempo de tratamento foi um parâmetro relevante na obtenção da hidrofobicidade do material. Camargo (2014) obteve amostras de celulose com superfície de baixa receptividade tanto a líquidos polares quanto apolares por meio da variação dos parâmetros de pressão do gás SF_6 e tempo de tratamento do plasma empregado.

Nos últimos anos, porém, um interesse maior tem se voltado à criação das chamadas superfícies superhidrofóbicas, as quais apresentam ângulo de contato superior a 150° e que podem facilmente ser aplicadas nos mais diversos segmentos, como produção de dispositivos biomédicos, pára-brisas e janelas auto-limpantes, superfícies anti-corrosão, entre outros [Guo, Liu e Su, 2011].

A superhidrofobicidade é uma propriedade característica de muitos elementos da natureza, como as folhas de plantas [Neinhuis e Barthlott, 1997], as penas das aves e ainda asas de insetos [Wagner, Neinhuis e Barthlott,1996].Dentre estes, o exemplo mais conhecido é da folha da planta *Nelumba nucifera*, mais popularmente conhecida como flor de Lótus. As folhas desta planta apresentam extrema repelência à água, de modo que as gotas escoam facilmente pela superfície e carregam consigo qualquer impureza da mesma. Desta maneira, a planta se mantém protegida de micro-organismos e partículas de poeira que tendem a se acumular sobre sua superfície [Müller et al., 2007; Yan, Gao e Barthlott, 2011].

De acordo com diversos estudos, as propriedades auto-limpantes e anti-contaminantes inerentes a esta espécie estão associadas a dois fatores: rugosidade e baixa energia superficial [Barthlott e Neinhuis,1997]. No caso das plantas, estes fatores são representados, respectivamente, pela presença de estruturas em diferentes escalas de tamanho (distribuídas de forma hierárquica na superfície das folhas) e de partículas de cera, que atuam como uma camada de baixíssima receptividade à água.

O conhecimento acerca dos fatores responsáveis pela superhidrofobicidade da flor de Lótus tem inspirado intensamente o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas artificiais [Guo; Liu e Su, 2011].

Processos envolvendo plasma se mostram bastante viáveis para esta finalidade, uma vez que proporcionam as modificações necessárias para a aquisição da superhidrofobicidade em uma superfície, inclusive na superfície de substratos de celulose. Conforme apresentado pela literatura, o caráter superhidrofóbico é conseguido neste material através do processamento a plasma, se o mesmo for realizado com a combinação de duas etapas: *etching* e deposição de filme. A etapa de *etching* é responsável por remover espécies da superfície, contribuindo assim com o aumento da rugosidade. A etapa seguinte, de deposição de filme, realizada pela técnica conhecida como deposição de vapor químico estimulado por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* PECVD) proporciona a redução da energia superficial do material. Em um de seus trabalhos, Balu, Breedvelde e Hess (2008) demonstraram que o processo de *etching*, conduzido por plasma de oxigênio, proporcionou a criação de estruturas em micro e nano escala na superfície da celulose que, posteriormente recoberta por um filme à base de pentafluoretano por PECVD, tornou-se superhidrofóbica (ângulo de contato superior a 160°). Também a partir de *etching* com oxigênio e filme à base de pentafluoretano, Li, Breedveld e Hess (2013) confirmaram a possibilidade da geração de celulose com superfície superanfifóbica, isto é, de baixa receptividade tanto a líquidos polares quanto a apolares.

Como alternativa aos tão tradicionais filmes à base de flúor, outros compostos vêm sendo utilizados na etapa de deposição de filmes para geração da super hidrofobicidade da celulose, como é o caso dos filmes DLC (do inglês *diamond-like carbon*), por exemplo. Apesar da hidrofobicidade característica, os filmes DLC podem contribuir para obtenção da super hidrofobicidade desde que a superfície apresente uma rugosidade adequada. Li et al.,(2013) comprovaram que o pré-tratamento com oxigênio foi crucial para o aumento do ângulo de contato e da redução da tensão superficial da superfície de papéis recobertos por um filme à base de acetileno(C_2H_2), de modo que, após 60 minutos de *etching*, o ângulo de contato passou de 130° para aproximadamente 162°.

A super hidrofobicidade também foi obtida na superfície de amostras de madeira submetidas aos processos de *etching* e deposição de filme à base de acetileno, conforme demonstrado no trabalho de Xie et al.,(2015), no qual o ângulo de contato foi de cerca de 154°.

Além de todos os trabalhos já citados, que mostram a utilização e a necessidade de superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, nos últimos anos essas características também tem

sido buscada para aplicação em imobilização enzimática para diversas finalidades. Esses trabalhos, de modo geral, relatam que quanto maior o perfil hidrofóbico da superfície melhores são os resultados de imobilização [Carvalho, Lima e Soares, 2015; Garcia, 2010; Zoe et al., 2013; Mendes et al., 2013].

Até o momento, não há relatos na literatura de trabalhos sobre a modificação superficial da celulose a partir de processos de plasma envolvendo álcoois com a finalidade de aumento do caráter hidrofóbico da mesma e também não há relatos da aplicação desse procedimento com a intenção de uso dos papéis de filtro com a intenção de uso para imobilização de enzimas. Deste modo, baseando-se no conceito de que a hidrofobicidade depende principalmente da criação de uma topografia adequada da superfície por meio de tratamentos prévios, combinada a um agente que proporcione baixa energia superficial, o presente trabalho tem por objetivo promover a modificação superficial da celulose por meio de tratamento com diferentes alcoóis e por diferentes procedimentos de contato desses alcoóis com a superfície da celulose.

2.1 – Plasma

O plasma, também conhecido como o quarto estado da matéria, pode ser definido como um gás ionizado que conduz eletricidade e é ao mesmo tempo eletricamente neutro, uma vez que é formado por espécies positivas e negativas sem iguais proporções [Yasuda,1985]. O plasma pode ser gerado de diferentes maneiras, sendo uma delas pelo fornecimento de energia sob a forma de calor. Em temperaturas superiores a 10000K, todas as moléculas e átomos de um sistema encontram-se ionizados. Deste modo, o Sol e outras estrelas podem ser considerados como plasma, uma vez que apresentam temperaturas entre 5000 e 70000K [Yasuda,1985]. Na natureza, o plasma pode se apresentar também sob outras formas, como relâmpagos, auroras boreais, no espaço entre as galáxias, entre outros.

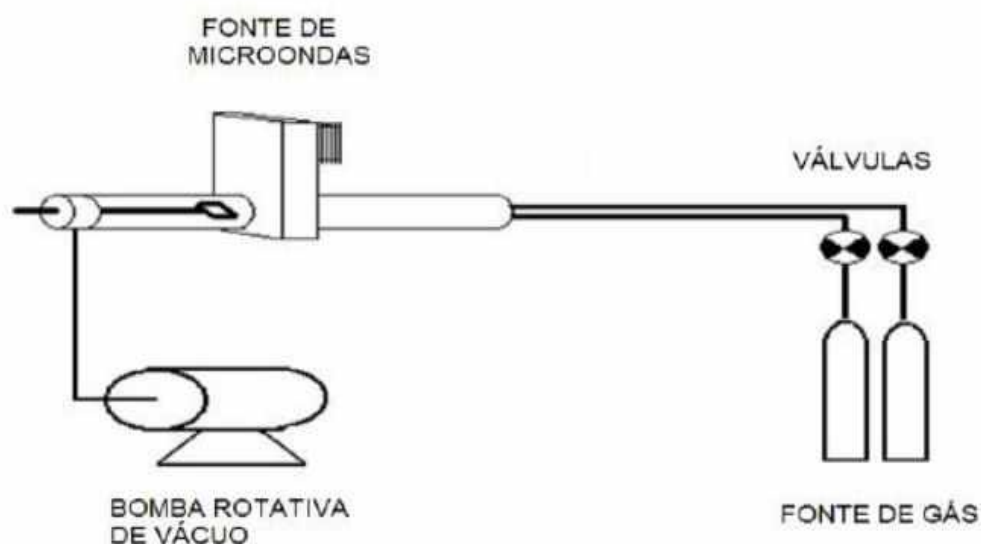
Em laboratórios, uma das maneiras mais simples e controladas de se gerar plasma é por meio da aplicação de campos elétricos (contínuos ou alternados) a gases ou vapores que se encontram a baixa pressão (10^1 — 10^3 Pa). O processo ocorre no interior de uma câmara ou reator a baixa pressão, no qual são injetados os gases. Ao se aplicar o campo elétrico ao gás, há a formação da descarga luminescente, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1.

O campo elétrico gerado entre os eletrodos (paralelos entre si e ordenados horizontalmente) presentes no interior da câmara acelera os elétrons livres presentes no gás (criados a partir da ionização de moléculas neutras do ar devido à ação dos raios cósmicos), conferindo-lhes maior energia. A partir de colisões inelásticas entre os elétrons energéticos e

átomos ou moléculas do gás, são formados mais elétrons, íons, fótons, radicais livres e espécies tanto em estado neutro quanto excitado, o que demonstra o alto grau de ativação do plasma.

A luminescência característica do plasma se deve à presença de espécies excitadas geradas por meio de colisões entre elétrons rápidos com átomos ou moléculas. Quando um átomo adquire energia, ele pode ser promovido de seu estado de energia fundamental para um nível energético maior, atingindo assim um estado excitado, que apresenta pouca estabilidade. Deste modo, o átomo tende a retornar rapidamente para seu estado original (menos energético), sendo então a energia excedente liberada na forma de fótons [Rangel, 1999].

Figura 1- Representação esquemática de um reator utilizado em processos de plasma.



Fonte: Própria autora

Nos estados excitados chamados de meta estáveis, nos quais as espécies excitadas apresentam maior estabilidade, a emissão de luz ocasionada pelo retorno de elétron a seu estado fundamental é pouco provável. Deste modo, a energia excedente pode ser transferida a outras espécies do sistema por meio de colisões, sem a ocorrência de emissão de luz [Rangel, 1999]. No entanto, durante estas colisões, o meta-estável pode, ao invés de perder, adquirir energia, fazendo com que o elétron passe para um nível maior de energia ou que seja completamente liberado, originando um íon.

Na colisão de elétrons energéticos com as moléculas presentes no gás, a quantidade de energia transferida pode ser suficiente para promover a fragmentação de ligações químicas, o que acarreta a formação de radicais livres.

Em plasmas de descargas luminescentes, as espécies químicas presentes não se encontram em equilíbrio termodinâmico, isto é, elétrons, íons e moléculas possuem diferentes temperaturas devido ao modo com que cada um adquire e transfere a energia no plasma. [Rangel,1999;Yasuda,1985]. Os elétrons e os íons, por exemplo, são facilmente acelerados por um campo elétrico e ganham energia, enquanto que o mesmo não ocorre com as moléculas. Deste modo, a diferença de temperatura entre eles se torna bastante significativa, sendo a temperatura dos elétrons em torno de 10^4 K, dos íons numa faixa entre 300 e 1000K e das moléculas em torno de 300K [Yasuda,1985]. Uma vez que apenas a temperatura dos elétrons é elevada e a das demais espécies permanece próxima à ambiente, inclusive a temperatura das amostras [Grill,1994], o plasma de não equilíbrio termodinâmico, também chamado de plasma frio, é um procedimento bastante viável na modificação de superfícies de materiais termosensíveis.

Ao interagir com a superfície de um material as espécies do plasma promovem: (i) a incorporação de átomos ou grupos funcionais (funcionalização), (ii) a geração de pontos reativos na superfície (ativação), (iii) a ablação/corrosão química ou física da superfície (*etching* e *sputtering*, respectivamente), (iv) a deposição de finas camadas (filmes) de compostos orgânicos e inorgânicos sobre a superfície e ainda (v) a implantação iônica por imersão em plasma [Siliprandi, 2007]. Estas modificações na superfície dos materiais dependem fortemente do controle de diversos parâmetros, como pressão total dos gases, frequência e potência do sinal de excitação, composição química do plasma, geometria do reator e dos eletrodos e fluxo dos gases [Morosoff,1990].

2.1.1 - Ablação por plasma

O processo de ablação é caracterizado pela remoção das espécies da superfície de um material quando esta é submetida ao plasma. Tal processo ocorre por meio do estabelecimento da descarga luminescente a partir de gases reativos ou nobres. A ablação conduzida por plasma pode ocorrer por dois mecanismos diferentes: o desgaste físico, chamado de *sputtering* e a corrosão química, denominada *etching*.

O *sputtering* é um método físico, no qual ocorre a colisão entre espécies energéticas do plasma, com os átomos da superfície do material. Nesta colisão, a energia transferida é suficiente para promover o rompimento de ligações químicas e, conseqüentemente, a retirada de material da amostra. O material removido da superfície não é necessariamente retirado pelo sistema de vácuo; ele pode permanecer no plasma e ser ativado, podendo posteriormente retornar à superfície do sólido [Rangel, 1999]. O processo de ablação por *sputtering* é favorecido pela utilização de gases inertes de alta massa molar, como o argônio [Yasuda, 1985].

O *etching* envolve a remoção de espécies de um material pela reação química entre espécies reativas do plasma e espécies da superfície, de modo a formar subprodutos voláteis. Estes grupos podem permanecer na descarga e serem reincorporados ao sólido ou ainda ser retirados do sistema pela bomba de vácuo. Diferentemente do método de ablação por *sputtering*, no *etching* são utilizados gases contendo elementos como oxigênio, flúor e cloro que, apesar de apresentarem alta reatividade e, portanto, afinidade com a superfície do material, não promovem a formação de filme sobre o mesmo [Yasuda, 1985]. Trata-se de um processo bastante empregado na fabricação de circuitos integrados, na limpeza de superfícies e também na modificação de características de filmes depositados a plasma [Siliprandi, 2007; Yasuda, 1985].

2.1.2 - Deposição de filmes finos por plasma.

O processo de deposição de filmes por plasma baseia-se na fragmentação de moléculas de um gás pela ação da descarga luminescente e ocorre pelo mecanismo denominado de deposição de vapor químico estimulado por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD*)

A quebra das ligações químicas destas moléculas ocasiona a formação de radicais livres, que, devido a sua alta reatividade, interagem com a superfície do material exposto ao plasma e forma filmes finos (camadas com espessuras menores que 1µm) sobre o mesmo. Diversos tipos de compostos orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados na formação de filmes finos por PECVD. Dentro dos orgânicos, destacam-se o acetileno, benzeno, pentafluoretano metano, entre outros. Pela combinação de mais de um destes compostos ou pelas misturas deles com gases inertes ou reativos, pode-se promover a deposição de filmes orgânicos pelo processo denominado polimerização a plasma. Com o estabelecimento do

plasma, o composto gasoso injetado inicialmente sofre transformações, sendo convertido em uma série de espécies reativas. Nesta etapa, diversas reações ocorrem no plasma, mas duas se destacam no processo de polimerização: a polimerização induzida a plasma e a polimerização em regime de plasma [Vasuda, 1985]. Ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente durante a formação do filme polimérico e por meio dos parâmetros de deposição, é possível estabelecer o controle na predominância de um sobre o outro e assim obter filmes poliméricos com propriedades específicas. Outro mecanismo que ocorre durante a polimerização é a ablação. Este processo influencia fortemente na composição química, na estrutura e até mesmo na espessura do filme formado, uma vez que é responsável por remover as espécies do filme previamente depositado [Mascagni, 2009].

Na polimerização induzida a plasma, a formação do filme sobre o substrato acontece de forma bastante semelhante à polimerização convencional. Pela ação da descarga, espécies moleculares são ativadas a partir do composto orgânico inicial. Por meio do agrupamento destas moléculas, ou seja, pela propagação das cadeias, o filme é gerado. Este tipo de polimerização ocorre diretamente da fase plasma para a fase sólida, o que garante que os grupos funcionais do monômero sejam mantidos a ponto de originar um filme verdadeiramente polimérico. Quando há predominância deste processo, o filme gerado apresenta características bastante semelhantes ao monômero empregado [Rangel, 1999].

Filmes finos produzidos pelo método de PECVD normalmente apresentam superfícies brilhantes, o que favorece aplicações ópticas [Martinus e Poitras, 2000] e são aderentes, podendo ser facilmente depositados sobre qualquer tipo de substrato, com espessuras de 50 a 1000 nm [Morosoff, 1990].

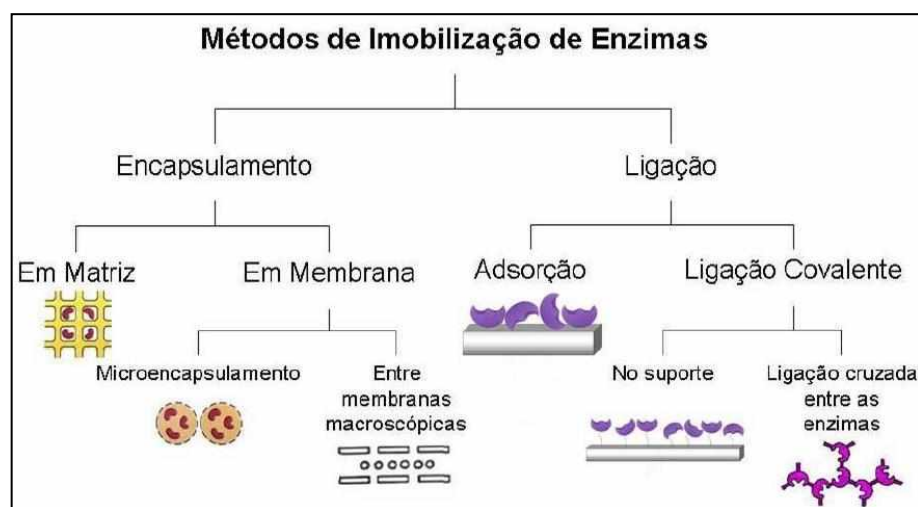
A partir do controle dos parâmetros de deposição, podem-se obter filmes com grande variedade de propriedades. Alguns exemplos são superfícies hidrofóbicas [Hegemann, Brunner e Oehr, 2001; Kim et al., 2003] e de baixa permeabilidade a gases para aplicações em embalagens alimentícias [Erlat et al., 1999; Plog et al., 2011], filmes biocompatíveis [Favia e D'Agostino, 1998; Yoshida et al., 2013], superfícies com propriedades isolantes ou condutoras utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos [Morita e Hattori, 1990], filmes protetivos contra corrosão [Fracassi et al., 2003], entre outros.

2.2 - Imobilização de Enzimas.

Pesquisas em otimização de processos de biotransformação tem se expandido após a década de 80. O objetivo é viabilizar a melhor utilização de enzimas, uma vez que estas possuem especificidade tanto de substrato, como na formação de produto, para que possam alcançar alta atividade catalítica [Dalla-Vecchia, Nascimento e Soldi, 2004].

Com o intuito de estabilização das enzimas, afim de normalizar a enantiosseletividade e regioseletividade bem como evitar sua inativação por fatores químicos ou físicos, estas podem ser imobilizadas [Dalla-Vecchia et al., 2004]. A imobilização enzimática consiste no confinamento destas proteínas, ou a concentração destas, em uma região definida do espaço com manutenção da sua capacidade catalítica, de modo que estas possam ser utilizadas repetida e continuamente, conforme definição da IUPAC (1995). Enzimas imobilizadas podem ser classificadas em quatro grupos, conforme Figura 2:

Figura 2 - Classificação das enzimas imobilizadas segundo IUPAC (1995).



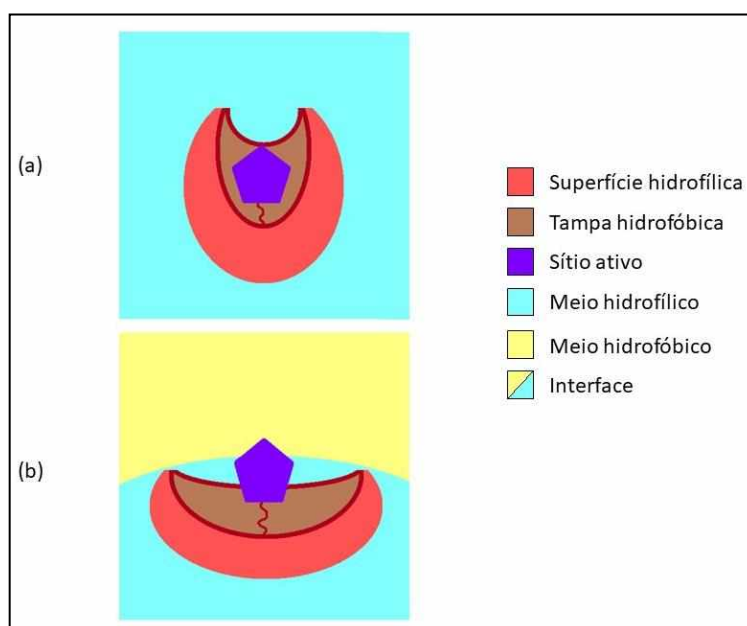
Fonte: Brígida (2010)

Quando na imobilização por encapsulamento a enzima é retida em alguma matriz polimérica, seja dispersa no polímero (encapsulamento em matriz), seja entre membranas ou envolvida por elas (encapsulamento em membrana). Estando a enzima ligada a um suporte (matriz polimérica) por interações intramoleculares, tem-se a imobilização por adsorção [Dalla-Vecchia et al., 2004]. Pode-se ainda promover ligações covalentes entre grupos funcionais da

enzima e do suporte ou entre enzimas, sendo esta imobilização classificada como imobilização por ligação covalente [Brígida, 2010].

A estrutura molecular de uma enzima pode configurar específicos mecanismos de imobilização, como é o caso das fosfolipases A_1 , assim classificadas pela região de clivagem de ligações em um fosfolípídeo, e das lipases [Cabrera et al, 2008]. Estas enzimas, predominantemente hidrofílicas, possuem o sítio ativo coberto por uma tampa (ou borda) hidrofóbica (Figura 3a). Em um processo catalítico, a tampa hidrofóbica interage com o meio que sofrerá ação da catálise, de modo que a enzima se apresente de forma aberta, expondo o sítio ativo (Figura 3b) [Castro, Mendes, Santos e Aguiar, 2004].

Figura 3 – Esquema da exposição interfacial do sítio ativo de lipases e fosfolipases A_1 .

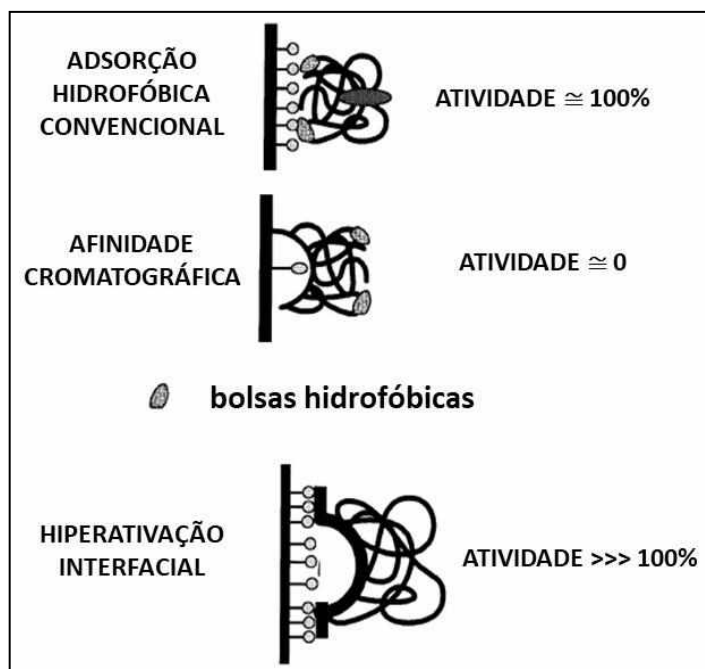


Fonte: [Rodrigues, 2018].

Á partir de interações entre a tampa hidrofóbica destas proteínas e uma superfície hidrofóbica, é possível promover a imobilização da enzima fazendo com que esta fique fortemente adsorvida. Neste caso de imobilização, chamada de “Imobilização Via Adsorção Interfacial”, há uma modificação da estrutura terciária da enzima e seu sítio ativo pode se expor, modificando a atividade catalítica [Bastida et al., 1998; Palomo et al., 2002; Rodrigues,

2018]. Em uma fraca interação entre suporte e enzima, pode-se conservar sua atividade ou até mesmo reduzi-la, uma vez que estas interações podem envolver a molécula como um todo (interações cromatográficas) e não somente a bolsa hidrofóbica da enzima, fazendo com que o seu sítio ativo não se exponha. Em uma forte interação entre a região hidrofóbica da proteína e o suporte, pode ocorrer uma exposição permanente do sítio ativo, de modo que se obtenha uma hiperativação da enzima, tal como elucidado na Figura 4. [Fernandez-Lafuente, Armisen, Sabuquillo, Fernández-Lorente e Guisán, 1998].

Figura 4 - Imobilização de lipases em suportes hidrofóbicos.



Fonte: [Fernandez-Lafuente et al., 1998]

A celulose e seus derivados apresentam-se como possibilidade de suportes para enzimas devido às suas características próprias, seja o balanço do caráter hidrofílico e hidrofóbico, ou por possuir grupos OH que favorecem a funcionalização de sua superfície ou a ligação covalente entre proteínas e suporte [Brígida, 2010].

A modificação superficial de papéis de celulose com plasma vem então como uma excelente e inovadora alternativa para serem usados como suportes para imobilização, uma vez

que o tratamento promove um aumento significativo nas componentes dispersivas do papel, ou seja, aumentando o caráter hidrofóbico de mesmo.

3 - Objetivos

O trabalho tem por objetivo:

- Promover a hidrofobização da superfície das fibras de celulose presentes no papel de filtro, aplicando a técnica de plasma de argônio e utilização de diferentes álcoois.

Objetivo específico:

- Testar a série homóloga de álcoois a fim de verificar o efeito do tamanho da cadeia carbônica no tratamento do papel.
- Aplicar os papéis tratados com plasma frio e diferente álcoois como suporte para imobilização de enzimas.

4 - Materiais e métodos

Os papéis utilizados nesse trabalho foram o ‘papel filtro quantitativo JP40’ adquiridos da empresa J Prolab, de São José dos Pinhais, Paraná.

Os álcoois utilizados no trabalho foram: álcool metílico, álcool etílico, álcool isopropílico, álcool butílico e álcool benzílico, álcoois da empresa VETEC, todos PA.

A Lecitase® Ultra (Lu) utilizada no estudo de modificação enzimática foi produzida pela *Novozymes* e disponibilizada pela LNF Latino Americana.

4.1 - Modificação superficial dos Papéis.

As amostras de papel de filtro foram submetidas a uma descarga de plasma forte, em um gerador de micro-ondas usando um suporte de amostra. O vácuo na câmara foi sustentado por uma bomba rotativa de vácuo com 10 m³/h de velocidade de bombeamento. Gás argônio e diferentes álcoois foram introduzidos e controlados durante os tratamentos utilizando uma válvula de agulha (Edwards LK10).

Os gases foram ionizados em uma câmara cilíndrica à pressões da ordem de 350 mTorr em sistema de Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma (PECVD) mantido por uma fonte de micro-ondas de 2,46 GHz e 1000 W de potência. Todo o sistema de PECVD utilizado foi projetado e montado no Laboratório de filmes finos da Universidade Federal do Triângulo Mineiro. (custom desing).

Foram usados doze tratamentos distintos como descritos na Tabela 1 e todas as amostras foram submetidas ao tratamento por 15 minutos.

Figura 5 – Fotografia do sistema de Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma (PECVD)



Fonte: própria autora

Tabela 1: Tratamentos dos papeis de filtro com os diferentes alcoóis.

Amostra	Tipo de Tratamento
Papel 01 (P)	Sem tratamento.
Papel 02 (PAr)	Papel + Atmosfera de Argônio
Papel 03 (PArO)	Papel +Atmosfera de argônio + Oxigênio
Papel 04 (PArM)	Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de Metanol
Papel 05 (PArM1)	Papel umedecido com Metanol + Atmosfera de Argônio
Papel 06 (PArE)	Papel seco + Atmosfera de argônio + Vapor de Etanol
Papel 07 (PArE1)	Papel umedecido com etanol + Atmosfera de argônio
Papel 08 (PArI)	Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de Isopropanol
Papel 09 (PArI1)	Papel umedecido com Isopropanol + Atmosfera de Argônio
Papel 10 (PArb)	Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de n-butanol
Papel 11 (PArb1)	Papel umedecido com n-butanol + Atmosfera de Argônio
Papel 12 (PArben)	Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de álcool benzílico.
Papel 13 (PArben1)	Papel umedecido com álcool benzílico + Atmosfera de argônio

4.2 - Massa Molar Viscosimétrica

As massas molares viscosimétricas dos papéis de filtro foram determinadas a partir da determinação das viscosidades intrínsecas $[\eta]$ de soluções de celulose em Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II). As viscosidades intrínsecas $[\eta]$ das soluções dos papéis foram obtidas através das medidas de fluxo do solvente e das soluções num viscosímetro de Ostwald. O sistema solvente usado foi uma mistura de 12,5 mL de Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II) e 12,5 mL de água destilada. O viscosímetro foi mergulhado e fixado em banho termostatzado na temperatura de 25 °C. Adicionou-se ao viscosímetro a mistura solvente previamente preparada. O nível do solvente foi elevado à marca superior do mesmo usando um pipetador de borracha, e então o tempo de fluxo do solvente foi medido. O mesmo procedimento foi utilizado usando as soluções de papéis. As soluções foram feitas adicionando-se 0,125 g de papel à 25 mL da mistura solvente água/hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II). Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$ de uma solução polimérica por extrapolação gráfica [Melo et al., 2006] considerando que a viscosidade intrínseca é definida como mostrado na equação (1).

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta_{sp} / C] \quad (1)$$

Dentre as equações usadas podemos citar as equações de Huggins, equação (2), Kraemer, equação (3), Martin equação (4) e Schulz – Blaschke, equação (5).

$$n_{sp}/C = [n] + K_h \cdot [n]^2 \cdot C \quad \text{Eq. Huggins} \quad (2)$$

$$\ln n_{rel}/C = [n] - K_k \cdot [n]^2 \cdot C \quad \text{Eq. Kraemer} \quad (3)$$

$$\ln n_{sp}/C = \ln[n] + K_m[n] \cdot C \quad \text{Eq. Martin} \quad (4)$$

$$n_{sp}/C = [n] + K_{sb}[n] \cdot n_{sp} \quad \text{Eq. Schuls – Blaschke} \quad (5)$$

Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, η_{sp} é a viscosidade específica, η_{rel} é a viscosidade relativa, C é a concentração da solução em g mL⁻¹ e k é uma constante de proporcionalidade. Neste trabalho a viscosidade intrínseca foi determinada a partir da equação de Solomon e Ciuta [Solomon e Ciuta, 1962], equação (6).

$$\eta_{int} = \sqrt{(2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})) / C}$$

Esta equação permite encontrar a viscosidade intrínseca a partir de um único ponto. A equação de Solomon e Ciuta é obtida através da combinação das equações de Huggins e Kraemer, equações (2) e (3) respectivamente. Considerando que as soluções avaliadas são diluídas e que a densidade do solvente e da solução são próximas $\eta_{rel} \sim t$ (tempo de escoamento da solução)/ t_0 (tempo de escoamento do solvente). A viscosidade específica $[\eta_{sp}]$ é dada por $[\eta_{rel} - 1]$.

Ao contrário das determinações por extrapolação gráfica, o método do ponto único independe do valor das constantes uma vantagem considerando também a rapidez em processos em empresas como a determinação da viscosidade intrínseca de polpa celulósica. Com a obtenção da viscosidade intrínseca $[\eta]$ é possível encontrar o grau de polimerização (GP) da amostra e de posse deste valor a massa molar viscosimétrica (M_v) do polímero pode ser encontrada. O grau de polimerização e a massa molar viscosimétrica média foram obtidos a partir das equações (7) e (8).

$$GP^{0,905} = 0,75.[\eta] \quad (7)$$

$$M_v = 162.GP \quad (8)$$

4.3 - Difração de Raios-X(DR-X)

Os difratogramas de raios-X dos papéis de filtro foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5° a 40°, velocidade de varredura de 4° min⁻¹ e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu K α (1,5406 Å). Para esta análise, todas as amostras foram secas a 50 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O índice

de cristalinidade relativo (ICr) dos materiais foram determinados pelo método de Segal [Segal, 1959] equação (9).

$$ICr = [(I_{200} - I_{am}) / I_{200}] \times 100 \quad (9)$$

Nesta equação, ICr expressa o grau relativo de cristalinidade, onde I_{200} é a intensidade de difração do plano 200 ($2\theta = 22,8^\circ$) e $I_{15,0^\circ}$ é a intensidades de difração em $2\theta = 18^\circ$. I_{200} representa as regiões cristalinas e amorfas, enquanto I_{am} representam apenas a parte amorfa.

4.4 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas em um equipamento Shimadzu SPM- 9600. As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico (ou não-contato), com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiras de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de 42 N m⁻¹.

4.5 - Medida de ângulo de contato e Tensão superficial

As medições dos ângulos de contato foram realizadas depositando gotas dos diferentes solventes sobre a superfície das pastilhas utilizando um medidor de ângulo de contato DataPhysics OCA, e software SCA- 20. Os solventes de diferentes polaridades utilizados foram: água, etilenoglicol e isopropanol.

Utilizando as imagens gravadas, o software determina o ângulo de contato ajustando uma expressão matemática ao formado da gota (Young-Laplace) e calculando a inclinação da tangente à gota na interface líquido-sólido-vapor. A energia superficial das fibras de celulose foram determinadas a partir da equação 10 e dos procedimentos descritos por Owens e Wendt (OWENS; WENDT, 1969).

$$(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (10)$$

Rearranjando a equação 10, tem-se uma equação de reta (11) do tipo $y = a + bx$.

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} \quad (11)$$

Plotando - se x versus y, para cada solvente ,obetem-se por regressão linear os valores do coeficiente angular b ($\sqrt{\gamma_s^p}$) e do intercepto a ($\sqrt{\gamma_s^d}$) quando x = 0 . Destes valores obtém-se γ_s^p e γ_s^d .

Onde, γ_l é tensão superficial do líquido, γ_l^d é a componente dispersiva do líquido, γ_s^d é a componente dispersiva do sólido, γ_l^p é a componente polar do líquido, γ_s^p é a componente polar do sólido e θ é o ângulo de contato medido.

A energia superficial total do sólido é dada pela equação 12.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (12)$$

4.6 - Espectros na região do infravermelho - FTIR

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR Cary 600 series da Agilent Technologies, na região compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante da marca pike technologies.

4.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitadas por Raios-X (XPS).

Uma vez que as modificações promovidas por plasma são superficiais, Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada nas amostras de papéis em um analisador esférico VSW HA-100, equipado com radiação AlK α não monocromatizada ($h\nu=1486,6$ eV), do *laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP)* em Grenoble, França. Os espectros de alta resolução foram medidos com passos de energias de 44 eV. Curvas Gaussianas foram utilizadas para fazer o ajuste dos picos, e a linha de base de Shirley foi subtraída dos dados. Efeitos de carga da superfície foram corrigidos através do deslocamento da linha C1s para a energia de ligação de 284,6 eV. O ensaio foi realizado sob condições de ultra-alto vácuo (10⁻⁸ mbar). A composição química da superfície foi determinada a partir das razões pico/área corrigidas pelos valores experimentais apropriados de sensibilidade.

4.8 - Microscopia eletrônica de Varredura.

A morfologia dos papéis antes e após os tratamentos foi examinada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (CARL ZEISS, EVO MA10). As amostras foram recobertas com ouro antes das análises.

4.9 – Análise de Absorção de Umidade.

Foi realizada uma avaliação comparativa quanto à absorção de umidade entre os papéis. Três amostras de cada tratamento com massa de aproximadamente 1,0 g foram colocadas em um dessecador com solução saturada de Sulfato de Zinco (ZnSO_4) para criar uma atmosfera com alta umidade (99%). O ensaio foi realizado em ambiente com temperatura controlada igual a 21°C. As medidas de massa foram realizadas em balança analítica com resolução de 0,00001 g. O ensaio foi feito seguindo as normas ASTM e104-02. Com um termo-higrômetro foram determinadas as medidas de temperatura e umidade do ambiente.

4.10 - Metodologias para identificação de retenção de atividade enzimática e de proteínas

4.10.1 Determinação de Atividade Lipolítica

A metodologia para determinação da atividade lipolítica baseia-se na hidrólise do p-nitrofenil palmitato (pNFP) em p-nitrofenol (pNF) e ácido palmítico. A quantificação da atividade se dá pela identificação do pNF por espectrofotometria. O método utilizado foi uma adaptação da proposta de Pencreac'h e Baratti (1996) para mensurar a atividade de uma lipase.

Duas soluções foram previamente preparadas:

- Solução A: 0,1 g de goma arábica em pó e 0,05 mL de Triton X-100 são adicionados em 18 mL de solução tampão de fosfato de sódio 25 mM a pH 7,0 e submetidos a agitação em temperatura ambiente por 24 minutos.
- Solução B: 0,006 g de pNFP foi adicionado em 2 mL de isopropanol e submetido a agitação por 7 minutos em temperatura ambiente.

Após agitações, a solução B foi adicionada à solução A e submetidas a agitação por 7 minutos, formando o meio reacional.

Para a reação, 0,1 mL da solução enzimática foram adicionadas a 0,9 mL do meio reacional. Estas misturas foram incubadas em banho maria por 10 minutos à 50°C. Após este tempo, as amostras foram retiradas e submetidas a uma segunda incubação em banho maria à 92°C por 2 minutos e depois colocadas em banho de gelo com adição de 1,0 mL de solução

saturada de tetraborato de sódio, com leitura imediata em espectrofotômetro. A absorbância foi medida em 410 nm.

O branco da reação foi feito com água em substituição a solução com enzima adicionada ao meio reacional. Dependendo da necessidade (casos com absorbância maior que 1,000), as soluções enzimáticas foram diluídas em solução tampão de fosfato de sódio 25 mM à pH 7 para que as leituras no espectrofotômetro fossem realizadas.

A unidade de atividade da enzima (U/mL) é equivalente à liberação de 1 μ mol de pNF por minuto por 1 mL de enzima.

4.10.2 Identificação de proteína via eletroforese em gel

A separação e identificação de proteínas é possível através da eletroforese em gel de poliacrilamida – *PolyAcrylamide Gel Electrophoresis* (PAGE) – onde o Dodecil Sulfato de Sódio – *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS) – é adicionado às amostras como agente desnaturante das moléculas. Assim, esta técnica é comumente conhecida como SDS-PAGE.

A SDS-PAGE foi realizada de acordo com a metodologia descrita anteriormente por Laemmli(1970), adaptada por Hirata et al.(2016) com outras modificações. A partir de uma solução de poliacrilamida (29:1) o gel desnaturante foi feito com empilhamento a 5% e separação a 15% a partir do sistema vertical de eletroforese (Loccus Biotecnologia) associado a uma fonte de eletroforese (LPS-300 – Loccus -Biotecnologia) em que uma tensão de 80V e 50mA foram aplicados por aproximadamente 2 horas. Para uma análise semi-quantitativa das proteínas foi preparado um tampão de ruptura que consiste numa solução aquosa com SDS a 2%, β -mercaptoetanol a 10% e glicerol a 10%, que tem por intuito dessorver a proteína adsorvida ao suporte, bem como desnaturá-la. Para análise dos derivados bioativos, 100 mg de cada amostra foi suspensa em 1 mL de tampão de ruptura e submetida a banho maria em água fervente por 8 minutos. Para análise da LU, 10 μ L da solução enzimática comercial foi suspensa em 1 mL de tampão de ruptura e submetida a banho Maria em água fervente também por 8 minutos. Uma alíquota de cada uma dessas suspensões foi utilizada para o experimento. Após cada corrida, os géis foram corados com corante azul de coomassie.

5 - Resultados e discussões

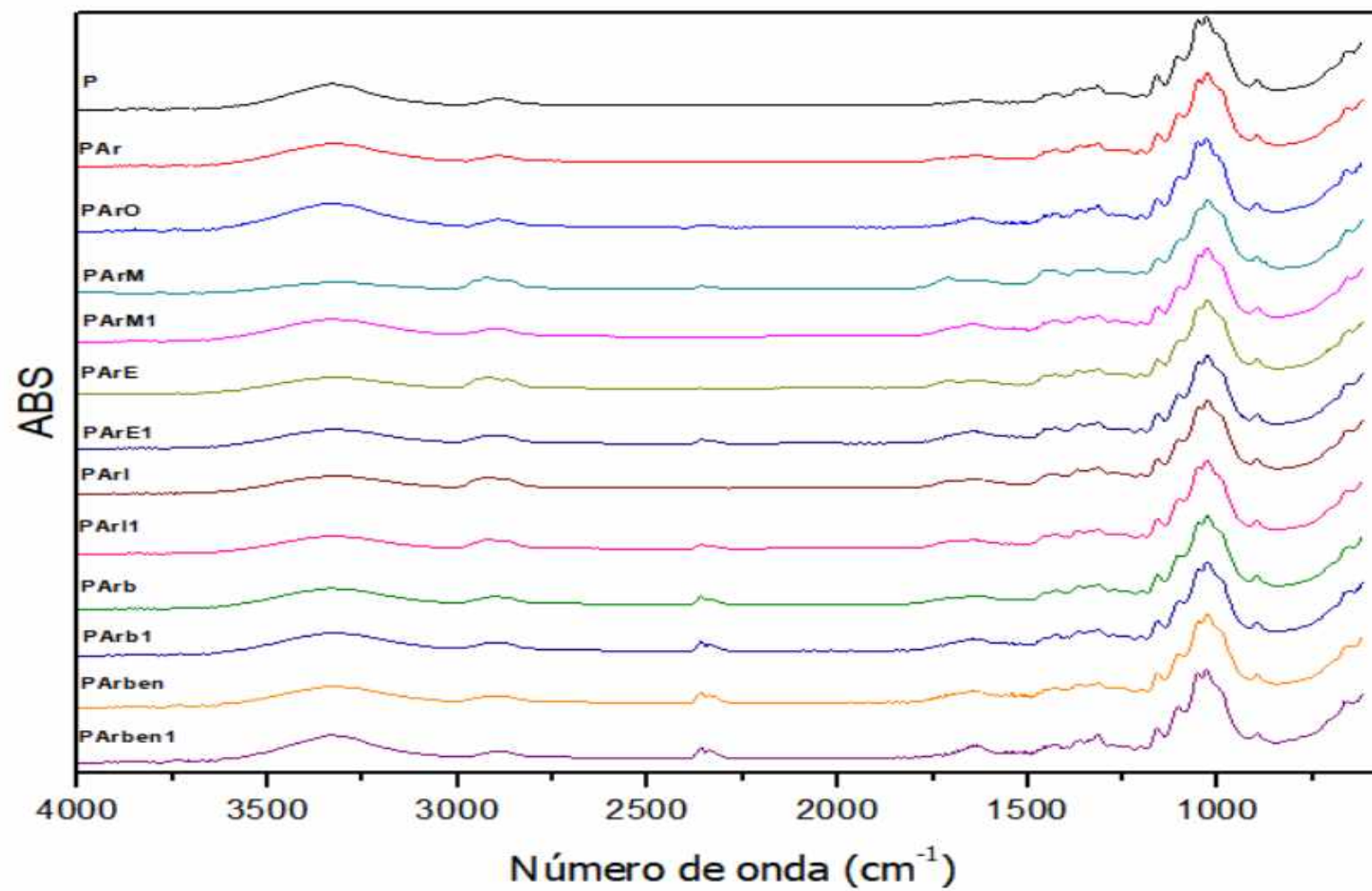
A Figura 6 mostra os espectros de infravermelho para o papel puro e para todos os tratamentos. Diversas bandas caracterizam o polímero celulose, mas as principais são as de 3500 cm^{-1} que caracteriza uma banda larga de estiramento O-H, 2900 cm^{-1} de estiramento C-H de alcanos e estiramento assimétrico CH_2 , 2700 cm^{-1} de estiramento simétrico CH_2 , 1350 cm^{-1} de deformação O-H que podem ser observadas, além da banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação ($\text{C}_1 - \text{O} - \text{C}_5$) e em aproximadamente 898 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação glicosídica ($\text{C}_1 - \text{O} - \text{C}_4$). [Adbajo et al., 2004, Onwunka et al., 2016]. A Tabela 2 apresenta de forma mais detalhada as atribuições das bandas de celulose mais importantes.

Tabela 2 - Principais atribuições das bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho para celulose.[Pastore et al., 2008]

A	Atribuições
cm^{-1}	
3377	Estiramento da ligação O - H
2898	Estiramento da ligação C - H
1641	Deformação angular da molécula de água
1428	Deformação angular CH_2 /deformação O - H
1370	Deformação C - H
1340	Deformação da ligação O - H
1313	“wagging” balanço grupo CH_2
1250	Deformação da ligação O - H / estiramento simétrico C-O-C
1165	Estiramento assimétrico ($\text{C}_5\text{-O-C}_1$)
1072	Estiramento O - H/C - O
897	Estiramento ($\text{C}_1\text{-O-C}_4$) da ligação glicosídica

Comparando os papéis tratados individualmente com o papel puro, observa-se que não existe nenhuma alteração significativa nas bandas de infravermelho para nenhum dos tratamentos, ou seja, todos os tratamentos apresentam espectro de FTIR-ATR igual ao de papel de filtro sem tratamento, mostrando que a modificação foi de modo superficial a ponto de estar abaixo do limite de detecção da técnica.

Figura 6 – Espectros de infra-vermelho (FTIR) para as amostras de papéis, tratado e não tratados.



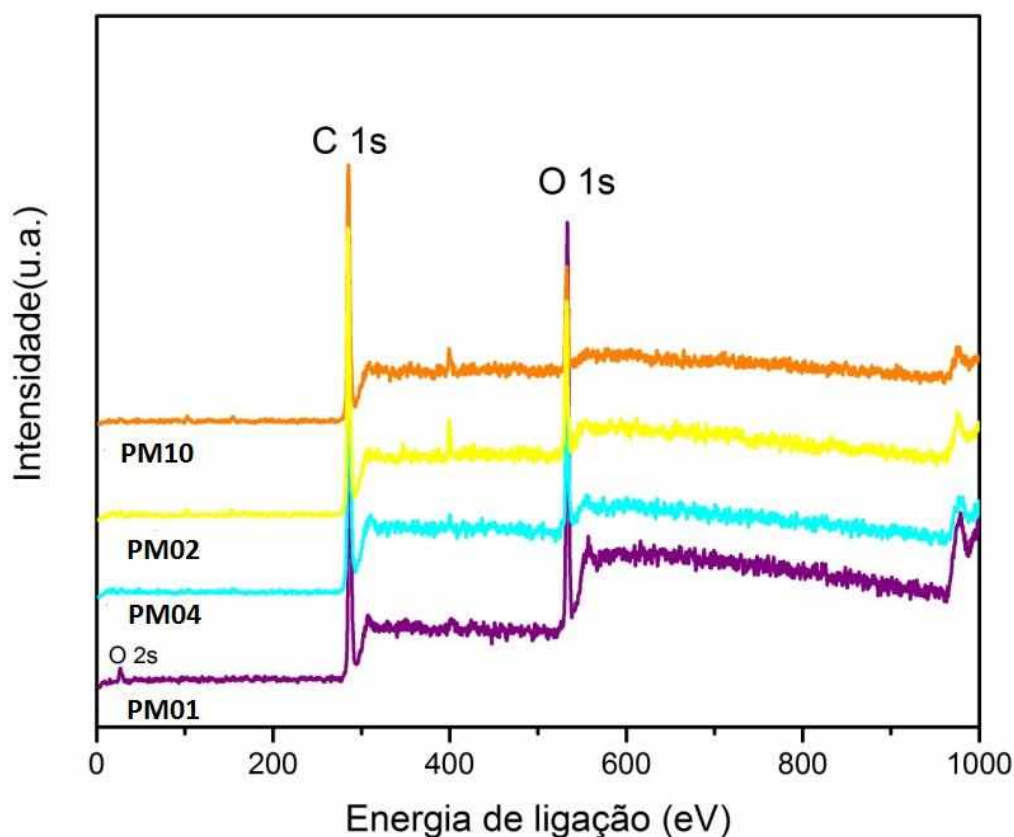
Fonte: Própria autora

Modificações utilizando as técnicas de plasma, geralmente não são detectadas por técnicas de infravermelho, mesmo aquelas que utilizam o ATR, uma vez que as modificações são superficiais a técnica não consegue detectar a mudança sutil a qual a celulose é submetida, quando tratada pela técnica de plasma. [Friedrich et al., 2008, Fernandes et al., 2018]

Uma vez que a técnica de infravermelho não consegue fornecer informações relevantes acerca das modificações químicas dos papéis de filtro de celulose tratados por plasma, outra técnica se faz necessária, então, a fim de comprovar que houveram modificações químicas na superfície de celulose técnica de XPS foi utilizada, por ter limite de detecção da extensão das modificações menores que a técnica de FTIR. [Fan et al., 2012]

A Figura 7 mostra o gráfico de espectro “survey” para as amostras P, PAr, PArM e PArb. É possível observar a presença dos elementos oxigênio e carbono, sem a presença de impurezas. Na Tabela 3, está apresentada a porcentagem de concentração atômica dos elementos presentes na superfície dessas amostras.

Figura 7 – Espectro Survey para as amostras P, PAr, PArM e PArb.



Fonte: Própria autora.

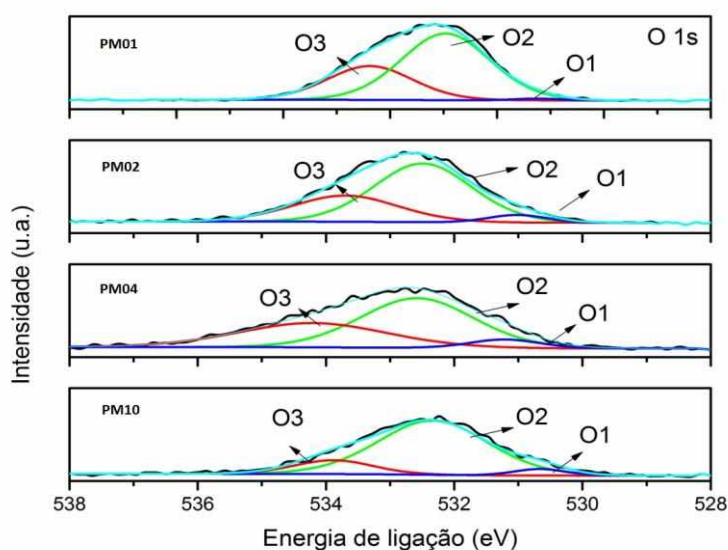
Tabela 3- Porcentagem de concentração atômica dos elementos presentes na superfície dessas amostras.

Amostra	Carbono (%at)	Oxigênio (%at)
P	67,81%	29,53%
Par	81,06%	14,70%
ParM	86,53%	11,83%
Parb	85,89%	10,73%
Parben	85,92%	12,55%
PARben1	86,89%	10,20%

Na Figura 8 estão apresentados os espectros de alta resolução na região O 1s. Como pode ser observada a região foi deconvoluída em três componentes, indicando a presença de diferentes espécies de oxigênio. A componente em menor energia de ligação (O1), em aproximadamente 531,0 eV, está relacionada a oxigênio em grupos amida (-CONH₂).[Pertile et al., 2010]. Enquanto as demais componentes O2 e O3, estão correlacionada a ligações OH de grupos de celulose e oxigênios em grupos como -COOH, respectivamente.[Dorris e Gray, 1978a; Dorris e Gray, 1978b; Gray, 1978; Hon, 1984; Mjoberg, 1981; Takeyama e Gray, 1982]

Os valores exatos da energia de ligação obtida para cada componente nas quatro amostras são apresentados na Tabela 4, juntamente com a porcentagem de cada uma das componentes

Figura 8 - Espectros de alta resolução O1 e suas componentes.



Fonte: Própria Autora.

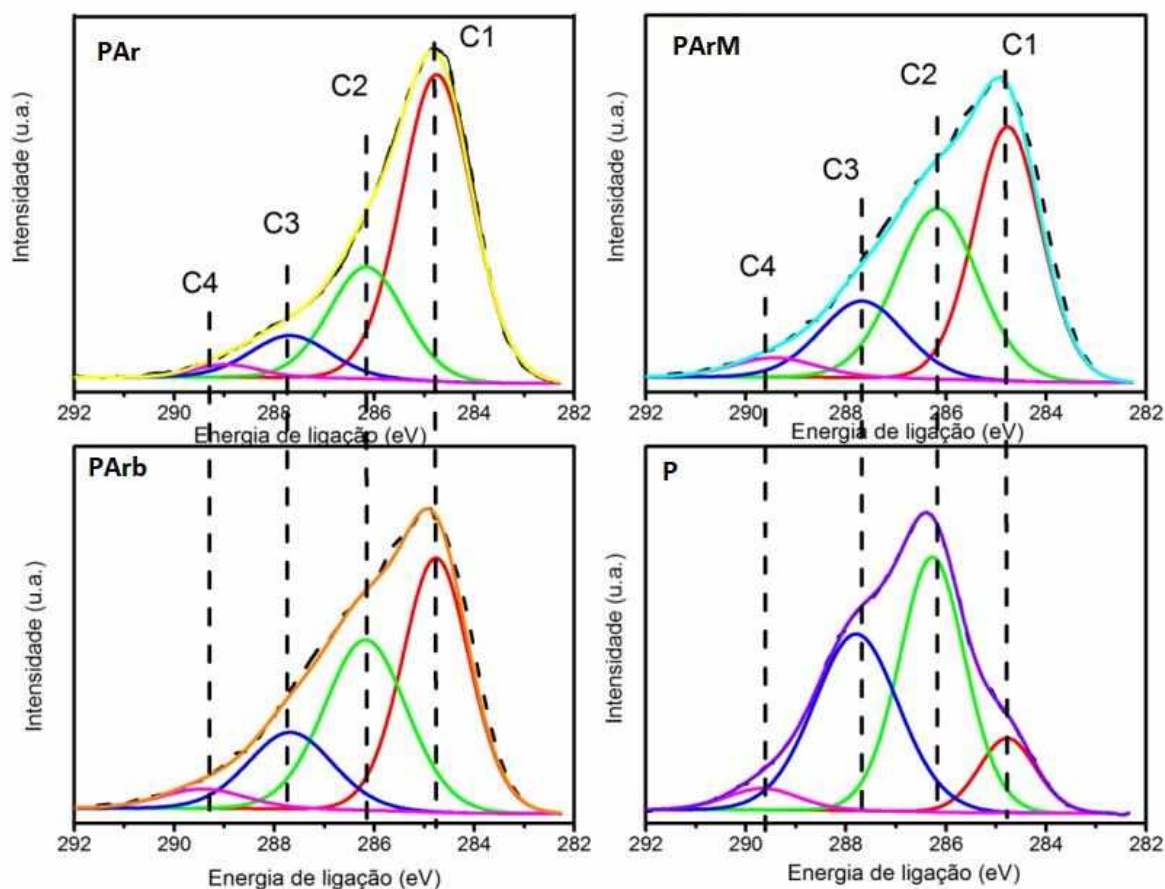
Tabela 4 – Valores de energia de ligação e porcentagem para as componentes de oxigênio.

Amostra	% Componente O1 /posição	%Componente O2 posição	%Componente O3 posição
P	0,9% 531,2 eV	62,5% 532,9 eV	32,5 % 534,3 eV
Par	4,9% 531,0 eV	64,2% 532,5 eV	30,9% 533,7 eV
PArM	6,3 % 531,2 eV	57,1% 532,6 eV	36,6% 534,2 eV
PArb	4,6% 531,0 eV	80,7% 532,3 Ev	14,7% 533,9 eV

Na Figura 9 são apresentados os espectros de alta resolução das amostras na região do C 1s. Como é possível observar a região pode ser deconvolvida em quatro diferentes componentes chamadas de C1, C2, C3 e C4. A região C1 localizada em aproximadamente 284,8 eV é relacionada as ligações de C-C e C-H, a C2 em ~286,2 eV está correlacionada a ligações simples de carbono a espécies de oxigênio ou ainda átomos de carbono ligados a espécies de nitrogênio. A terceira componente centrada em ~287,6 eV corresponde a um carbono ligado a dois átomos de oxigênio através de ligações simples (O-C-O), carbono ligado a um oxigênio através de uma dupla ligação (C=O), ou ainda carbono conectados a grupos amida (-NH₂) [Belgacem et al., 1996; Belgacem et al., 1995; Belgacem e Gandini, 2005; Felix et al., 1995]. E por último a componente em maiores energias de ligações que varia de 288,5 eV a 289,6 eV que correspondem a energias de ligações de carbono ligados com ácidos carboxílicos e ésteres.

A Tabela 5 apresenta o valor da energia de ligação exato encontrado para cada uma das componentes, além da porcentagem obtida para cada componente. É importante notar a considerável modificação dessas componentes para amostras onde houve tratamento em relação a amostra sem tratamento, o que permite afirmar a inserção dos carbonos presentes nas cadeias dos álcoois na superfície da celulose.

Figura 9 - Espectros de alta resolução das amostra P, PArM, PAr e PArb para região de carbono (C) e suas componentes.



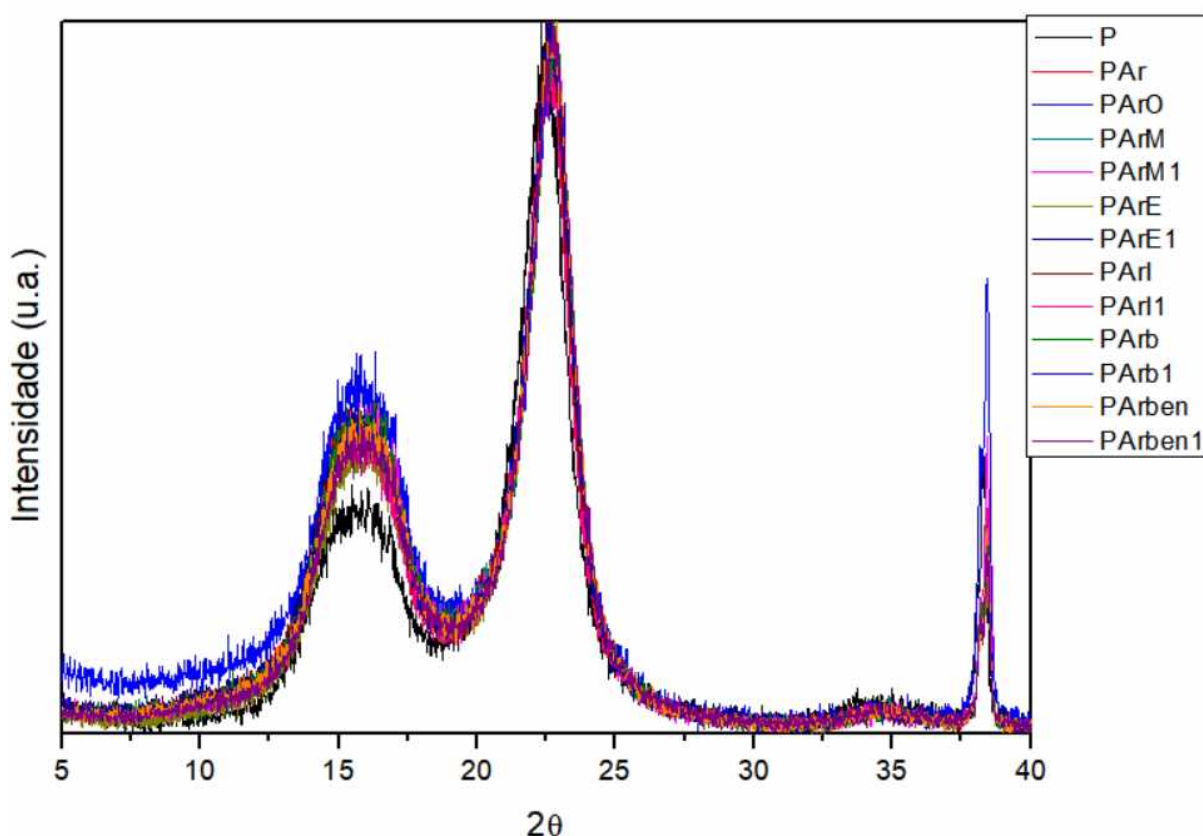
Fonte: Própria Autora.

Tabela 5 – Valores de energia de ligação e porcentagem dos componentes de carbono.

Amostra	Componente C1 /posição	Componente C2 posição	Componente C3 posição	Componente C4 posição
P	11,31% 284,77eV	44,6% 286,27 eV	39,95% 287,79 eV	4,14 % 289,67 eV
PAr	63,44% 284,75 eV	24,43% 286,15 eV	9,72% 287,68 eV	2,40 288,9eV
PArM	43,49 % 284,76 eV	35,79% 286,17 eV	16,54% 287,67 eV	4,19% 289,42
PArb	59,96% 284,74 eV	29,34% 286,02 eV	7,3% 287,41 eV	3,4% 288,59eV
PArben	20,4% 285,00 eV	46,9% 286,40 eV	24,2% 287,90 eV	8,6% 289,70 eV
PArben	23,5% 285,00 eV	57,5% 286,30 eV	16,9% 287,80 eV	2,1% 289,60 eV

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras de papéis tratados e não tratados. Como puderam ser observados, esses padrões de difração são típicos de materiais semicristalinos, apresentando um halo amorfo amplo e picos cristalinos. Observa-se também a predominância de domínios cristalinos típicos de celulose I, que pode ser verificada pela presença dos domínios cristalinos dos picos em $2\theta = 15^\circ$ (plano 101) e $22,5^\circ$ (plano 200). [Garvey, Parker e Simon, 2005; Ju et al., 2015]

Figura 10 - Difratograma de Raios-X para as amostras de papel, tratados e não tratados



Fonte: Própria Autora.

A tabela 6 apresenta os valores de índice de cristalinidade relativo, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica para as amostras. Através dos valores mostrados na tabela, observa-se pouca ou nenhuma variação tanto para a massa molar viscosimétrica quanto para os valores de índice de cristalinidade.

A presença de cristalinidade na celulose é uma característica muito importante que contribui para as suas características físicas, químicas e propriedades mecânicas. O índice de Cristalinidade (ICr) é um parâmetro comumente usado para quantificar a quantidade de celulose

cristalina presente em materiais celulósicos e também é utilizado para interpretar mudanças nas estruturas de celulose após tratamentos físico-químicos e biológicos [Andersson et al., 2003; Ryu, Lee et al., 1981; Moon et al., 2011; Tanahashi et al., 1989; Weimer et al., 1995].

Como o índice de cristalinidade se relaciona diretamente à estrutura interna das cadeias de celulose, o aumento desse valor indica uma maior organização das cadeias e uma diminuição desse valor remete a desordem estrutural, uma vez que não há mudanças significativas nesses valores pode-se concluir que as modificações com plasma e com os diferentes álcoois não tenham alterado a estrutura básica da celulose, mesmo promovendo mudanças muito significativas nas superfícies das amostras como mostrados pelos diversos resultados obtidos.

Valores de Massa Molar Viscosimétrica (MMV) e o Grau de Polimerização (GP), também são valores que evidenciam características estruturais dos polímeros e indicam degradação ou não da celulose em processos químicos ou físicos. O grau de polimerização (GP) para algumas amostras de celulose natural pode atingir valor superior a 15000. Os pré-tratamentos e outros tratamentos industriais são responsáveis pela mudança neste valor. A polpa Kraft, principal matéria prima para a produção dos papéis de filtro possui um GP de aproximadamente 975. [Hauro et al., 2014; Monshizadeh, 2015]. Modificações superficiais na celulose feitas por via química tendem a mudar drasticamente esses valores, pois como são modificações mais internas e agressivas as fibras celulósicas. Uma modificação que seja efetiva, melhorando as características de interesse sem promover conjuntamente a degradação das fibras são muito interessantes, uma vez que as propriedades básicas da celulose são mantidas. A partir da análise dos valores apresentados na Tabela 5, pode-se concluir que a modificação química promovida na superfície das fibras de celulose pela técnica de plasma juntamente com os diferentes álcoois conservou a estrutura das fibras celulósicas presentes nos papéis de filtro.

Tabela 6 – Valores de grau de polimerização (GP), massa molar viscosimétrica (MMV) e índice de cristalinidade relativo (ICr).

AMOSTRA	GP	MMV	ICr %
P	917	148.504	90
PAr	617	99.928	86
PArO	761	123.222	85
PArM	741	120.035	86
PArM1	622	100.806	86
PM 06	613	99.338	87
PM 07	698	113.145	86
PM 08	558	90.373	88
PM 09	667	108.093	87
PM 10	648	105.045	86
PM 11	572	92.638	87
PM 12	681	110.321	87
PM 13	631	102.215	88

O Apêndice 1 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura, através delas é possível observar mudanças nos aspectos morfológicos das superfícies tratadas com plasma e álcoois.

A amostra P, papel sem tratamento, apresenta uma superfície homogênea, enquanto as demais imagens mostram diferentes perfis. A partir da amostra PAr, pode-se observar o aparecimento de pequenas rugosidades, diferentes das apresentadas em P. A amostra PArO tratada com argônio e oxigênio apresentou pequenos furos, os quais sugerem uma degradação da superfície da amostra, promovida pelo oxigênio, uma vez que a amostra tratada apenas com argônio não apresentou essa característica. Essa pequena degradação superficial apresentada

pelos MEV da amostra PArO também pode ser evidenciada pelo índice de cristalinidade apresentado na tabela 2, em que o mesmo apresenta um valor um pouco mais baixo que o valor para o papel puro. Por essa razão apenas o argônio foi utilizado para os demais tratamentos.

As imagens de MEV mostraram que todos os diferentes tratamentos mostraram grandes mudanças na superfície das amostras, o fato de essas modificações não estarem sendo evidenciadas por FTIR-ATR nem mostrando diferenças nos difratogramas de Raios-X, mostram que apesar das modificações estarem ocorrendo, a estrutura básica da celulose está sendo mantida.

Para todos os tratamentos observou-se uma mudança na rugosidade da superfície, o que já era esperado, pois para tratamentos com plasma de argônio observam-se mudanças significativas na rugosidade dos elementos. [Balu et al., 2008].

Essa mudança na rugosidade dos elementos quando tratados com o plasma é observado em diversos trabalhos, com diferentes gases como fonte de geração de plasma. A razão do aumento da rugosidade é atribuído a natureza das diversas partículas que compõem o plasma. Os plasmas são compostos por partículas muito energéticas, tais como, íons, elétrons e radicais livres. O choque dessas partículas com a superfície da celulose são capazes de fazer pequenas quebras de cadeias, devido a alta energia envolvida nesse processo, ocasionando o aumento da rugosidade da amostra. [Yasuda, 1985; D'Agostinho, 1990, Sant'ana, 2013; Sant'Ana et al, 2017; Sant'Ana et al., 2018]

Para melhor estudar a rugosidade das amostras e comprovar a formação de frações nanométricas, foram feitas análises de microscopia de força atômica (AFM), mostradas na Figura 11 e através delas foram calculados os valores de rugosidade, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores da Rugosidade média (Ra) para as diferentes amostras de Papel.

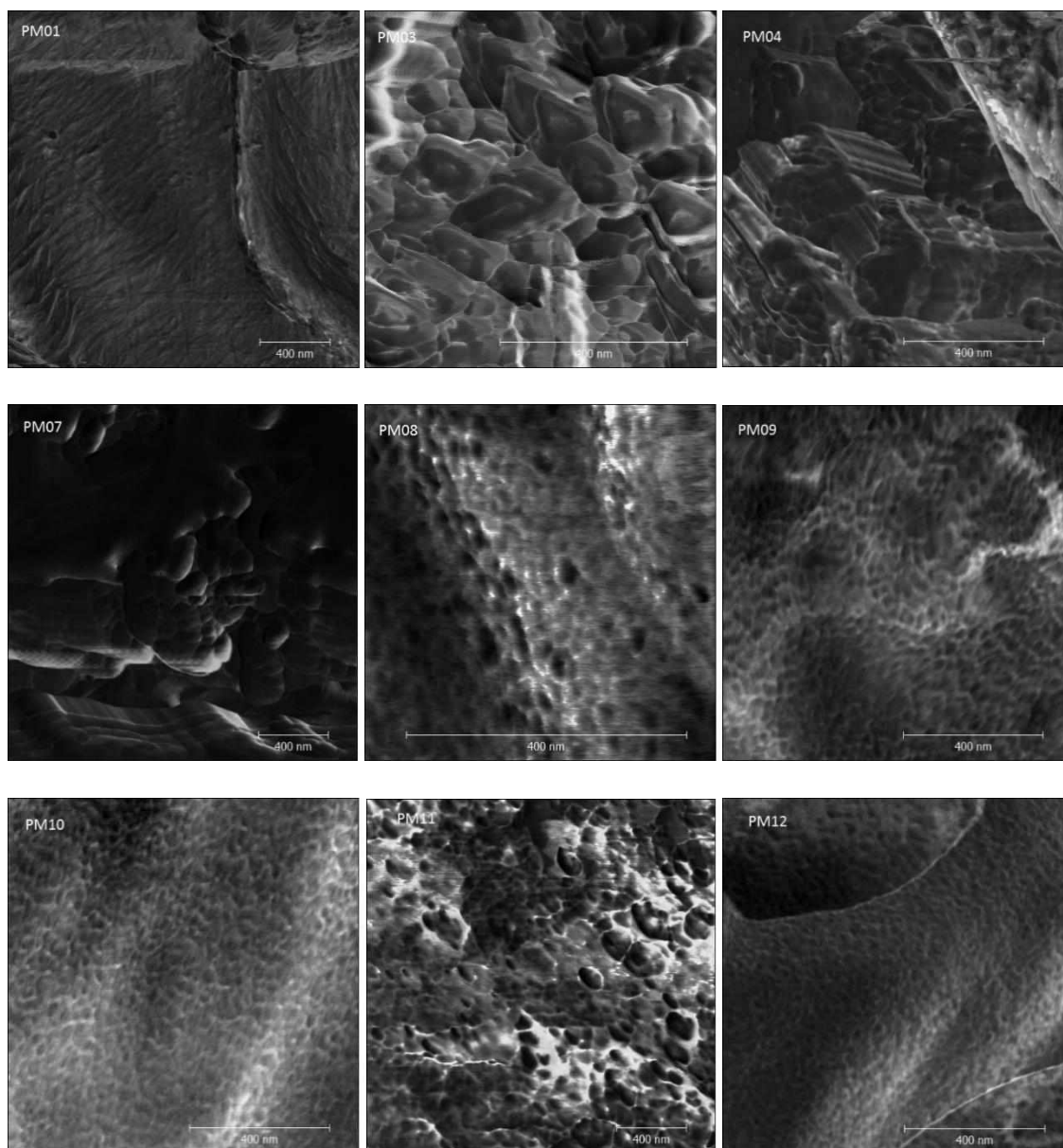
Amostra	Ra (nm)	Amostra	Ra (nm)
P	267,80 ± 3,45	PArI	363,48 ± 6,98
PAr	149,00 ± 2,01	PArI1	230,44 ± 1,09
PArO	222,71 ± 5,52	PArb	203,11 ± 4,71
PArM	471,14 ± 2,87	PArb1	158,75 ± 5,15
PArM1	645,88 ± 2,13	PArben	191,05 ± 2,34
PArE	261,79 ± 3,25	PArben1	423,67 ± 5,22
PAr1	148,98 ± 5,09		

A rugosidade média (Ra) de um material é dada pela média aritmética das imperfeições na superfície do papel. Maiores valores para esse parâmetro são indicativos de um caráter mais hidrofóbico da superfície [Bushan e Jung, 2011]. Através dos valores de rugosidade apresentados na tabela 6, pode-se observar que o tratamentos que mostraram maiores valores foram o PArM e o PArM1, os demais valores não mostraram nenhuma tendência de aumento. Esse comportamento é justificável pela dificuldade da técnica, que não é a mais adequada para medida de rugosidade.

A Figura 11 mostra as imagens de AFM dos papéis, nelas é possível observar a formação de nanorugosidades em todos os tratamentos uma vez que essas nanorugosidades não são observadas no papel sem tratamento.

O principal responsável pela formação dessas nanorugosidades é o bombardeamento do plasma de argônio na superfície do papel. Durante o tratamento com plasma, a colisão de íons na superfície dá origem a picos de energia locais e processos de transferência de momento que podem resultar em deslocamentos, ou mesmo cisões, na cadeia polimérica, bem como subsequente aquecimento térmico [Zaitsevet al., 2017].

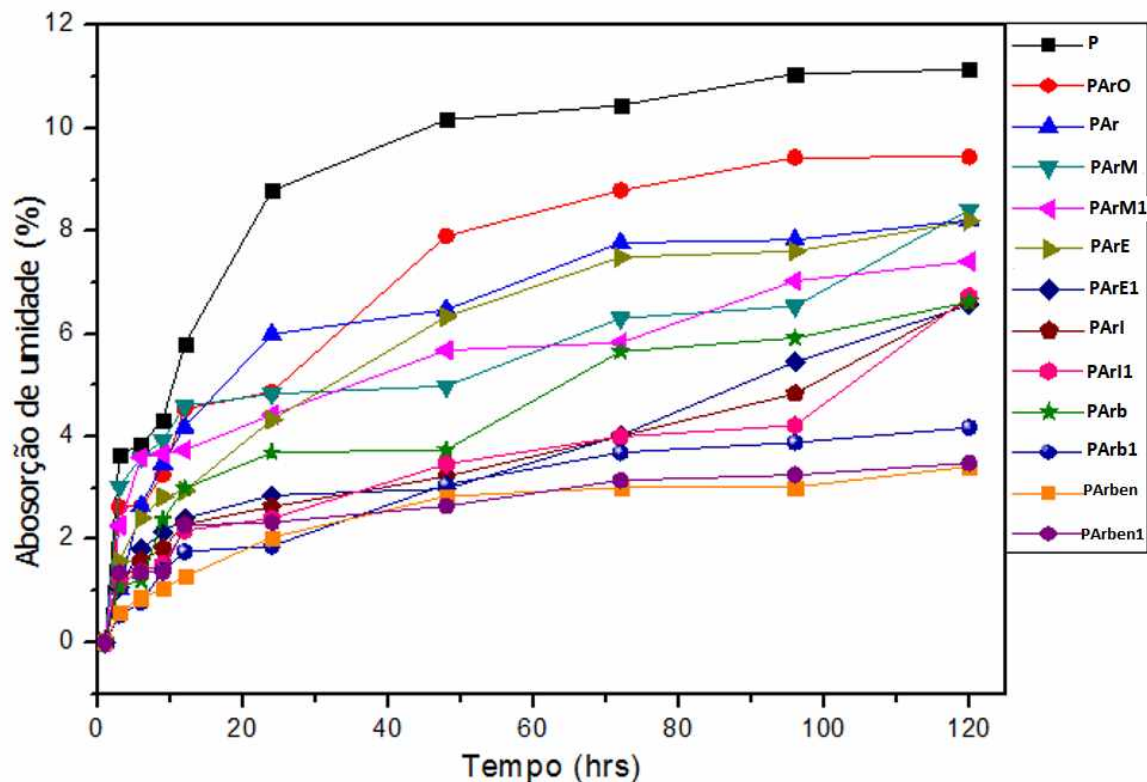
Figura 11 – Imagens de AFM para papel puro e diferentes tratamentos.



Para corroborar com as análises de aumento da rugosidade, que geraria também um aumento do caráter hidrofóbico, a análise de absorção de umidade dos papéis foi feita com a intenção de avaliar o comportamento dos diferentes tratamentos frente a uma atmosfera úmida. A figura 12 mostra o comportamento dos diferentes tratamentos. Apesar de apenas a superfície dos papéis sofrerem a modificação e na análise todo o material, e não apenas a superfície, estarem submetidos a atmosfera, os papéis mostraram comportamento esperado, ou seja, o aumento da cadeia carbônica do álcool empregado na modificação proporcionou, uma diminuição da absorção de umidade, sendo o papel não modificado (P) o que apresentou maior absorção (11,14%), seguidos pelo PAr (9,44%) e assim por diante, sendo os tratamentos PArben

e PARben1 os que apresentaram menor valor de absorção de umidade 3,42 e 3,48%, respectivamente, comprovando então o aumento da característica hidrofóbica dos papéis.

Figura 12 – Gráfico da absorção de umidade por tempo, para os papéis tratados e não tratado.



Fonte: Própria Autora.

Através de medidas de ângulo de contato foi possível, então, de se determinar os valores de energia de superfície para os diferentes tratamentos. Esses valores estão reportados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores para ângulo de contato com a água, energia superficiais e componentes polares e dispersivas.

AMOSTRA	θ com a água	γ_d	γ_p	γ_{TOTAL}
P	43	3,87	51,44	55,31
PAr	113	59,8	4,13	63,13
PArO	47	6,7	43	49,7
PArM	126	74,4	12,8	87,2
PArM1	103	51,11	0,65	51,76
PArE	123	70,58	10,34	80,92
PArE1	110	58,76	3,06	61,82
PArI	121	67,31	8,55	75,86
PArI1	113	62,21	2,07	64,28
PArb	121	71,25	9,38	80,63
PArb1	105	34,39	1,79	36,18
PArben	104	50,75	0,76	51,51
PArben1	100	47,24	0,13	47,37

Quando um determinado líquido se espalha ou recua por uma superfície sólida perfeitamente lisa, o deslocamento da linha de intersecção trifásica (LIT) (ar, líquido, sólido) representa este movimento. Tanto no recuo como no avanço, três tipos de interfaces estão presentes: sólido/ar (SA), líquido/sólido (LS) e líquido/ar (LA). Cada interface possui uma determinada área de contato entre as fases correspondentes, possuindo um valor único de energia superficial (γ). Determinam-se assim os valores γ_{LA} , γ_{LS} , γ_{SA} , onde os sub-índices determinam as fases envolvidas em cada interface. É importante notar que os valores de energia superficial dependem, em primeira aproximação, apenas da composição química dos interagentes em cada interface. [Shirtcliffe et al.,2010]

Para valores de ângulo (θ) com a água serem menores que 90° , assume-se que superfície é hidrofílica, quando esses valores de θ são maiores de 100° considera-se que as

superfícies são hidrofóbicas e para θ acima de 150° considera-se a superfície como super-hidrofóbica. [Hubbe et al., 2015]

Apenas os tratamento PArO não apresentaram superfícies consideradas hidrofóbicas. O tratamento PArO, consistia em tratar o papel com plasma de argônio e oxigênio, bombardeamento de plasma com oxigênio, induzem uma diminuição da rugosidade, como mostrado na tabela 6, não sendo capaz de conferir caráter hidrofóbico a superfície [Karahan e Özdoğan, 2008].

A Tabela 9 mostra os valores de ângulo de contato com a água agrupados entre os tratamentos que os álcoois foram depositados em forma de vapor e em que foram depositados por umedecimento direto.

Tabela 9: Valores de ângulo de contato com a água (θ) agrupados em deposição alcoólica por vapor e umedecimento.

Tratamento	θ com a água	Tratamento	θ com a água
PArM	126	PArM1	103
PArE	123	PArE1	110
PArI	121	PArI1	113
PArb	121	PArb1	105
PArben	104	PArben1	100

Através dos valores apresentados na Tabela 9 pode-se notar que os tratamentos em que foram utilizados os vapores alcoólicos mostraram maiores valores de ângulo de contato com a água, devido ao fato de os vapores possuírem um poder de penetração maior para interagirem com as moléculas de celulose do papel de filtro, muito embora os valores mostrados pela técnica de umedecimento também tenha sido bastante interessante e satisfatório. [Barja et al., 2010]

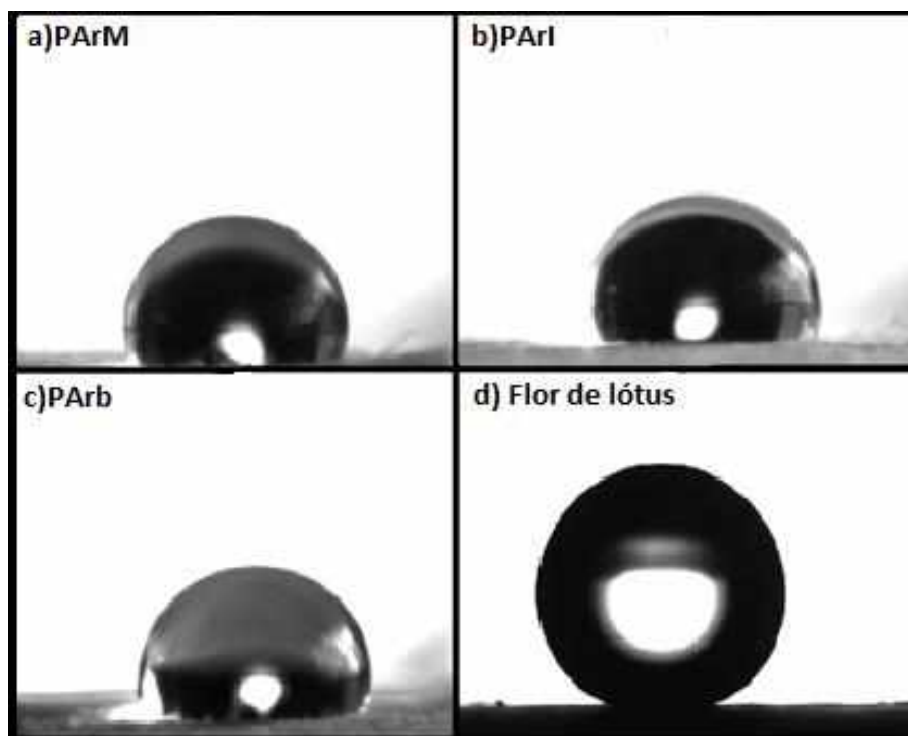
Apesar da aplicação do plasma de argônio ser o responsável por parte da hidrofobização, pela formação das nanorugosidades, sozinho ele não é capaz de conferir valores de ângulos de contato tão altos e conseqüentes componentes dispersivas. Essas características, de superfícies próximas a superhidrofobicidade são resultantes, também, da aplicação de plasma de argônio juntamente com os álcoois.

As cadeias alifáticas dos álcoois são responsáveis por, juntamente com as nanorugosidades, conferir esse alto caráter hidrofóbico. O que vai de encontro ao chamado ‘efeito-lotus.’

O efeito lotus, é o fenômeno de ‘auto-limpeza’ observado inicialmente, na superfície da planta de Lotus (*Nelumbo nucifera*), que consiste na repulsão da água pela folha da planta. Nessa repulsão a água escorre pela superfície da folha, arrastando impurezas que possam estar presentes. Esse fenômeno é observado pela junção dos dois fatores, nanorugosidades e superfície com componentes apolares (ceras).[Zhang et al.,2016]

A Figura 13 apresenta as imagens de ângulo de contato da flor de lótus e alguns dos tratamentos feitos.

Figura 13 – Imagens de ângulo de contato com água; a) PArM, Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de Metanol; b) PArI, Papel Seco + Atmosfera de Argônio +Vapor de Isopropanol; c)PArb Papel Seco + Atmosfera de Argônio + Vapor de n-butanol; d) Folha de lotus [Zhang et al., 2016]



Como os resultados obtidos para a hidrofobização da superfície dos papéis foram bastante satisfatórios, partiu-se então para a fase de aplicação dessas superfícies efetivamente. Existem diversas aplicações para superfícies hidrofóbicas, como na indústria têxtil e automobilística, porém para esse trabalho, escolheu-se fazer o uso desses papéis para imobilização de enzimas, pois o Laboratório de Reciclagem de polímeros (labrepol) já vem

desenvolvendo trabalhos nesse seguimento, além de não se ter reportado na literatura trabalhos dessa natureza.

A tabela 9 mostra a porcentagem de imobilização enzimática encontradas para cada um dos suportes P a PArben1.

Tabela 9 - Porcentagem de imobilização enzimáticas dos papéis.

AMOSTRA	ABS1	ABS2	ABS3	ABSM	% de imobilização
Inicial	0,055	0,054	0,051	0,053	0
P	0,043	0,042	0,039	0,041	22,5
Par	0,02	0,022	0,019	0,020	61,9
ParO	0,016	0,013	0,015	0,014	72,5
ParM	0,021	0,023	0,025	0,023	56,9
PArM1	0,018	0,017	0,014	0,016	69,4
ParE	0,016	0,018	0,012	0,015	71,2
PArE1	0,018	0,015	0,014	0,016	70,6
ParI	0,018	0,0123	0,015	0,015	71,7
PArI1	0,032	0,034	0,035	0,034	36,9
Parb	0,039	0,032	0,04	0,037	30,6
PArb1	0,042	0,0432	0,043	0,043	19,9
Parben	0,047	0,045	0,042	0,045	16,2
PArben1	0,045	0,044	0,043	0,044	17,5

Analisando os dados da tabela, pode-se observar que todos os papéis até o tratamento PArb, apresentaram valor de absorção enzimática superior ao papel puro sem tratamento (P), conforme esperado para LU, uma vez que ela possui mais afinidade à superfícies mais hidrofóbicas. Os maiores valores para imobilização seriam aqueles papéis que apresentaram maior ângulo de contato com água, logo PArE e PArI, porém o PArO também apresentou um valor de imobilização alto. Analisando as imagens do apêndice 2 é possível observar a formação de poros na estrutura do PArO, logo nesse caso, a maior imobilização está acontecendo não pela diferença de caráter hidrofóbico, mas pela presença dos poros na superfície do papel.

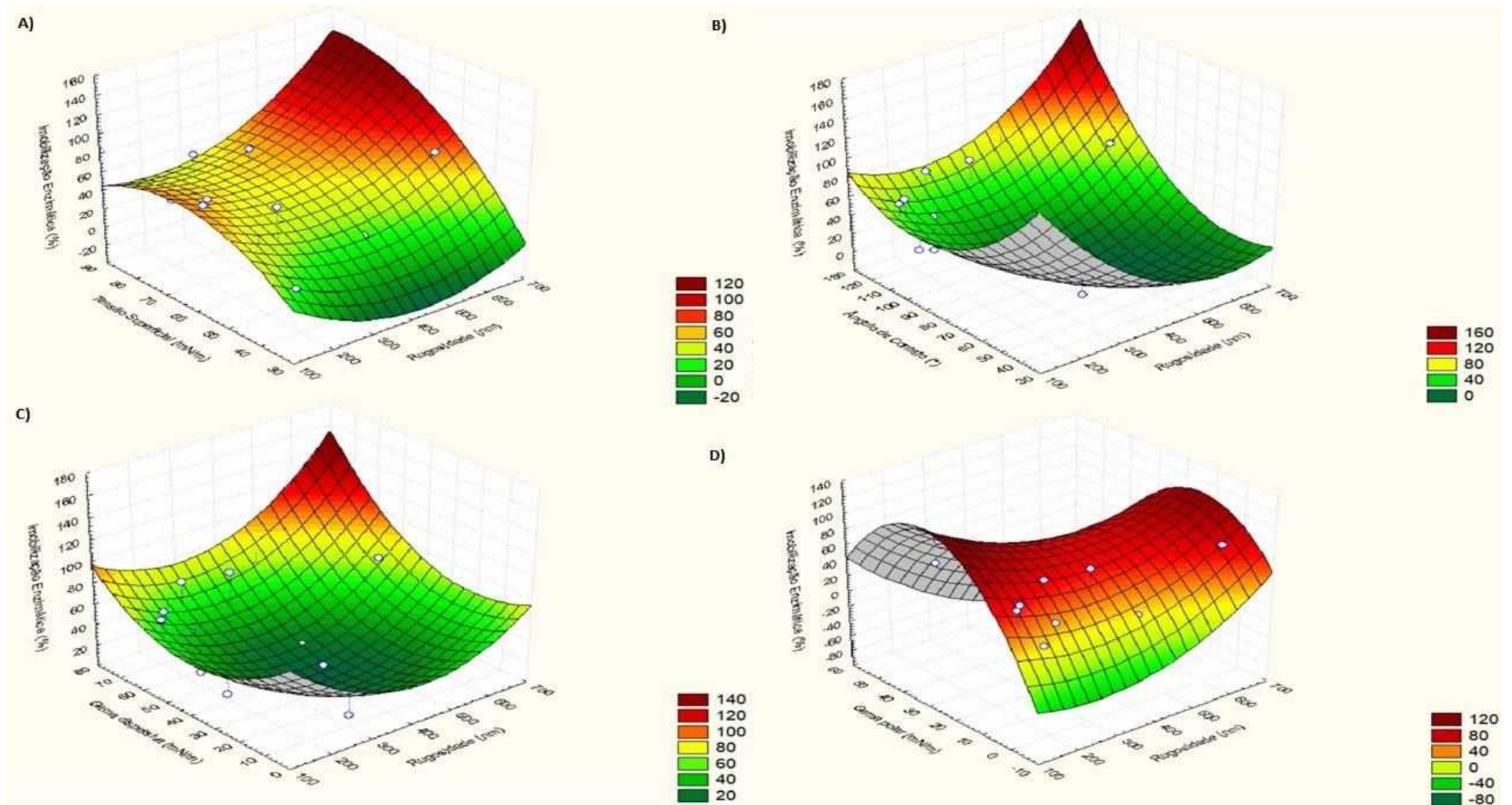
Os tratamentos PArb1 e PArben também apresentaram comportamento diferente do esperado, uma vez que mostraram baixa taxa de imobilização e apresentaram elevado caráter hidrofóbico, a estrutura do álcool utilizado no tratamento (álcool benzílico) pode ter sido responsável por promover um efeito estérico na superfície da celulose e apresentar o comportamento de repulsão à enzima. Apesar de muitos trabalhos apresentarem o caráter

hidrofóbico das superfícies imobilizadoras, pode-se observar que a estrutura e os agentes químicos que promovem essa hidrofobia são fatores que influenciam diretamente a porcentagem de imobilização. Além disso, os diferentes processos de imobilização, bem como os diferentes suportes utilizados, afetam grandemente a performance da Lecitase Ultra, alterando sua enantiosseletividade, especificidade e regiosseletividade, uma vez que no procedimento de imobilização todo o suporte celulósico está em contato com a enzima e não apenas a superfície que foi modificada. [Cabrera et al., 2008; Fernandez-Lorente et al., 2008].

Tendo em vista essa limitação experimental, para que fossem observadas as regiões em que os maiores valores de rendimento da imobilização pudessem ser alcançados, foram construídas superfícies de resposta cruzando os dados de imobilização enzimática, ângulo de contato, tensão superficial, além das componentes polar e dispersivas. Os gráficos dessas superfícies de resposta podem ser observados na Figura 14.

Analizando os gráficos da figura 14, tem-se clareza que, aumentando a rugosidade aliada a um maior caráter hidrofóbico, que pode ser observada pelos valores de ângulo de contato com a água e também pela componente dispersiva, tem-se um valor mais elevado para a imobilização enzimática. Logo, pode-se observar que existe um efeito sinérgico dessas duas componentes (rugosidade e hidrofobicidade) na melhora da imobilização, como previsto através de outros trabalhos reportados na literatura [Li et al., 2015; Kim et al., 2015; Elena et al., 2017; Mao et al., 2017].

Figura14– Gráficos de superfície de resposta para a imobilização enzimática; a) imobilização \times Tensão superficial \times Rugosidade; b) imobilização \times ângulo de contato \times rugosidade; c) imobilização \times componente dispersiva \times Rugosidade; d) imobilização \times componente polar \times rugosidade.



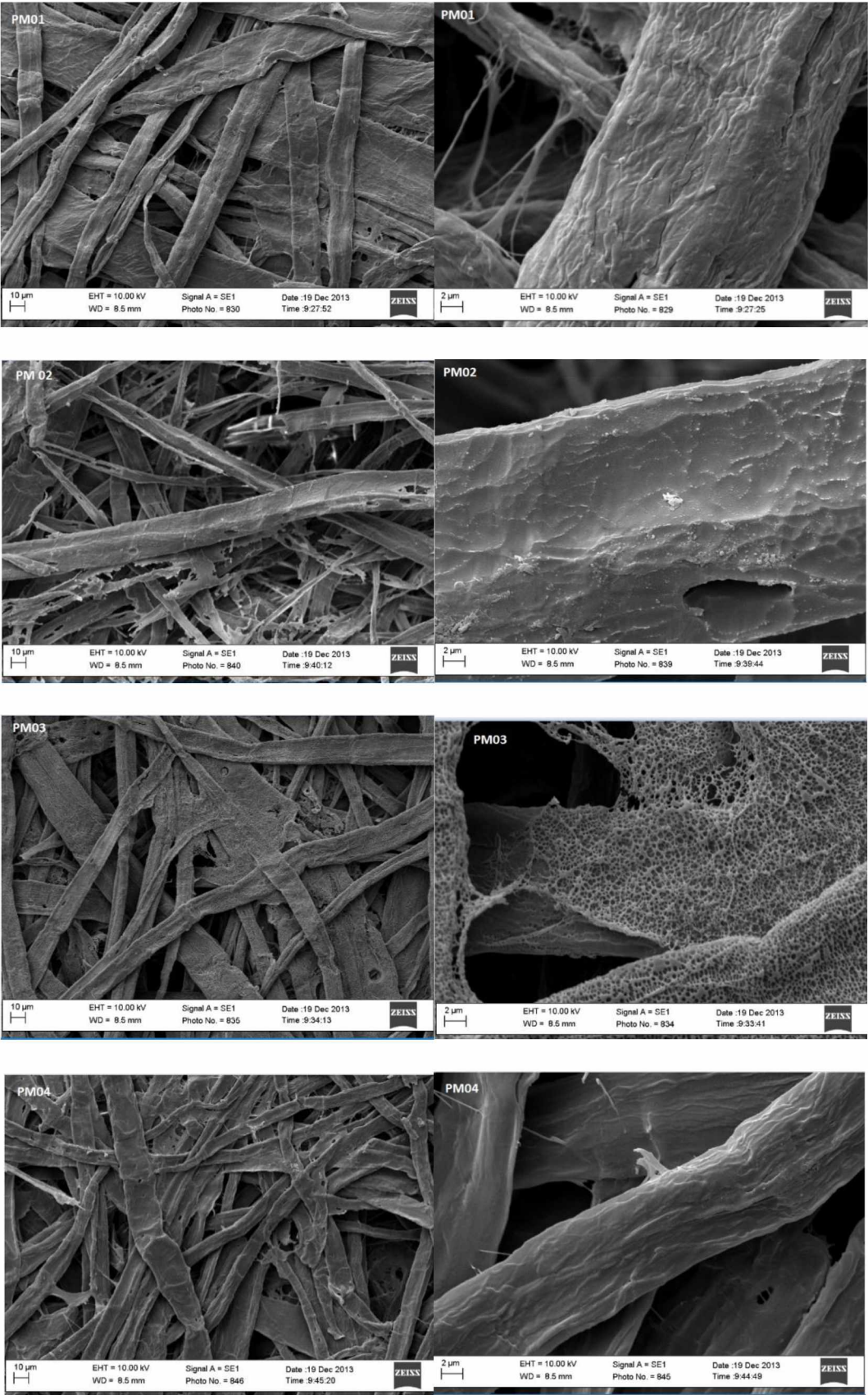
6 - Conclusões

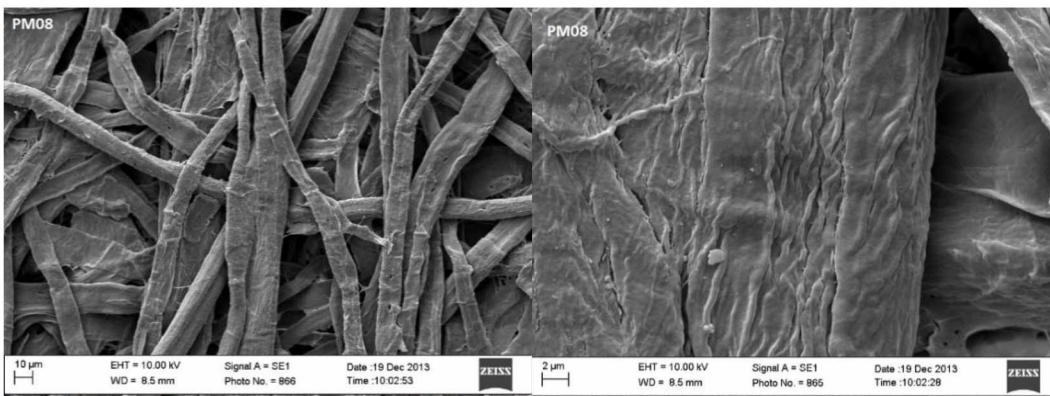
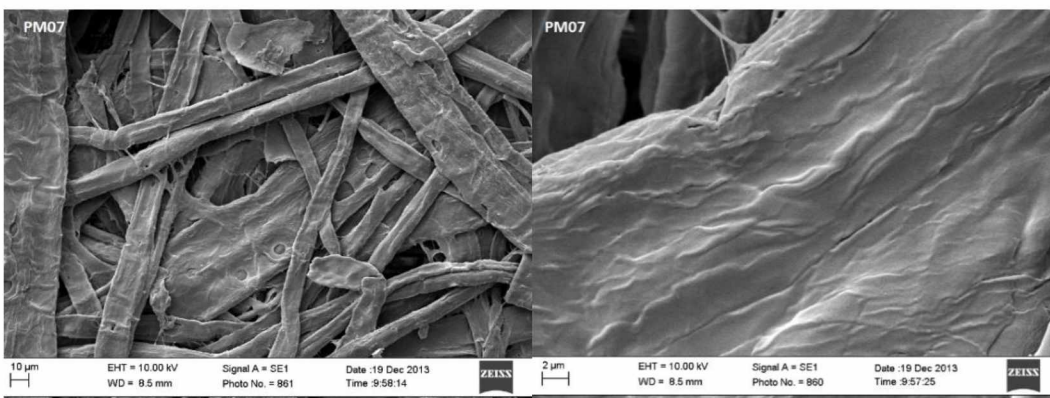
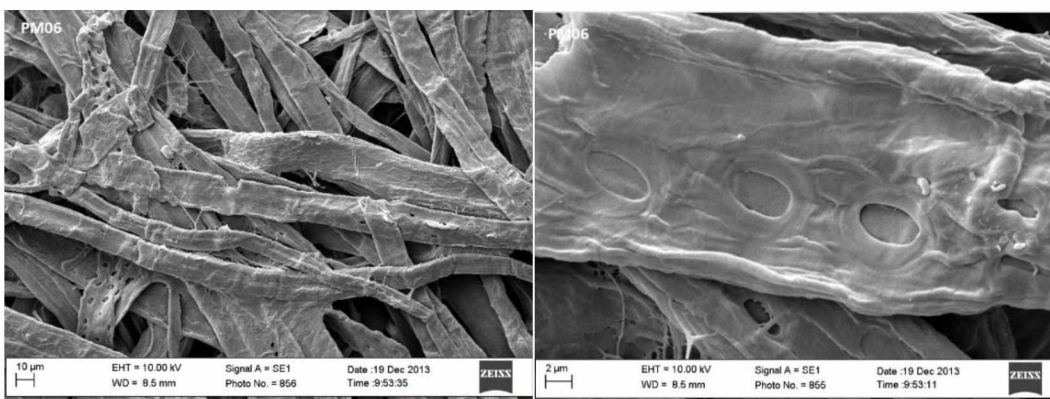
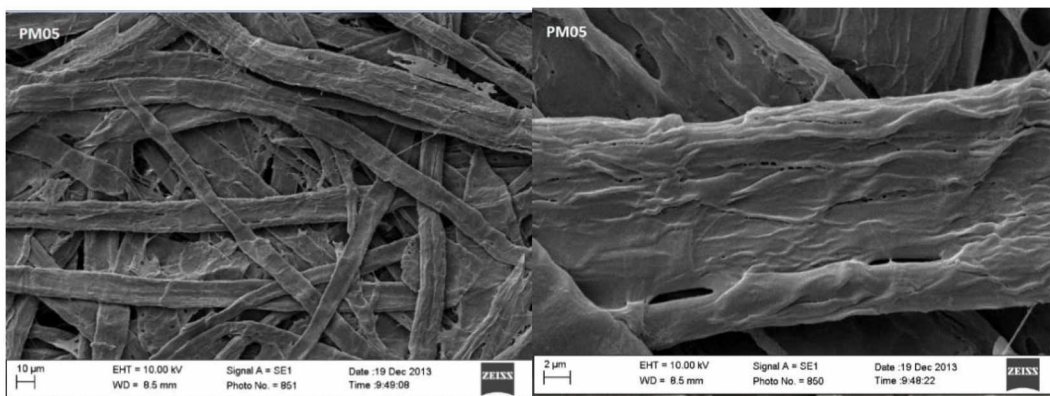
As modificações superficiais das fibras de celulose dos papéis de filtro mostraram-se extremamente promissoras, pois apresentaram alto nível de hidrofobização, o que faz com que as possibilidades de uso desses papéis sejam aumentadas.

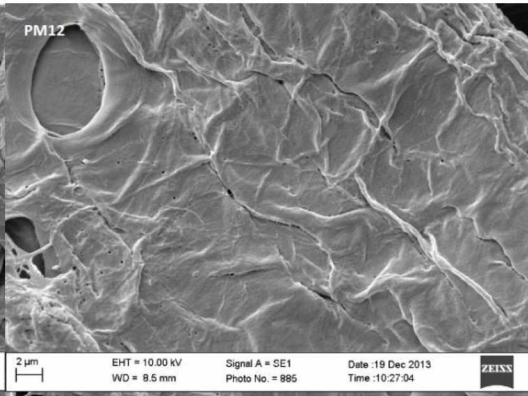
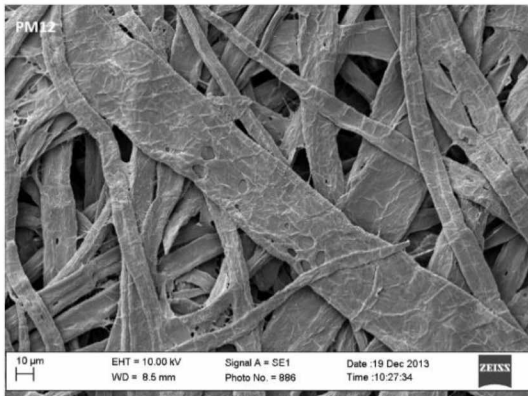
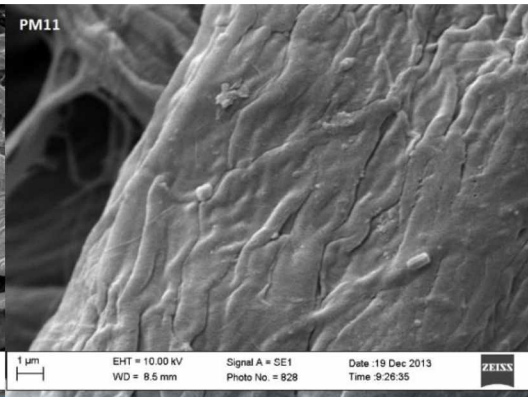
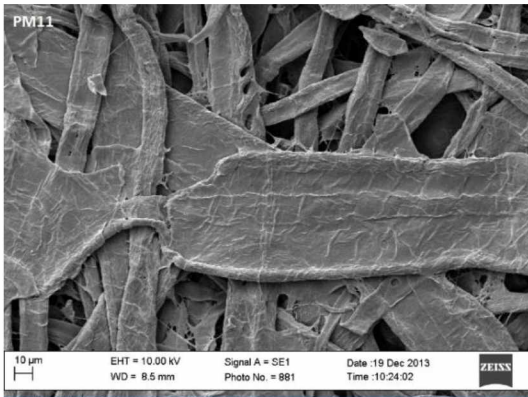
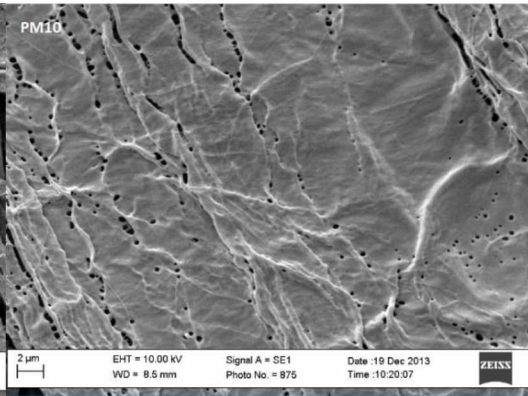
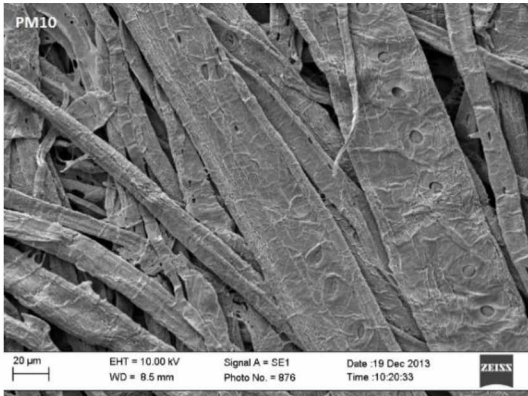
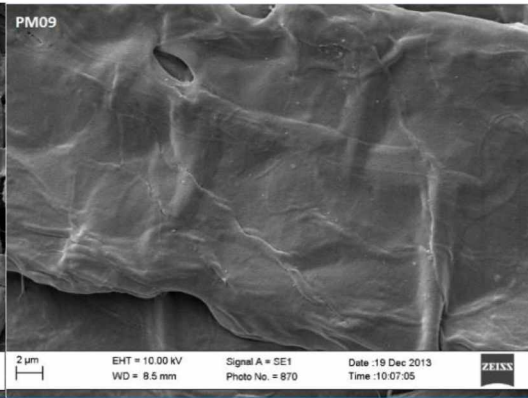
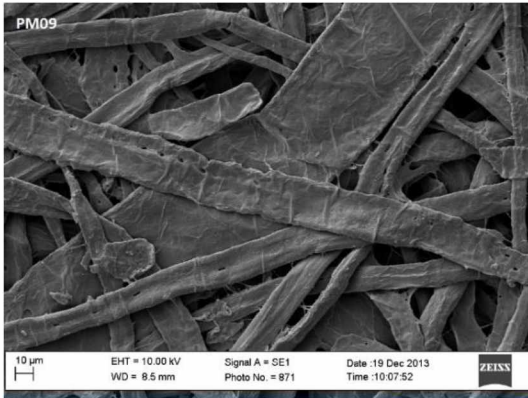
Além disso, o processo utilizando plasma mostrou-se mais eficaz que aqueles que promovem modificações químicas por técnicas convencionais, pois utiliza-se de uma quantidade mínima de solventes (álcool) e energia elétrica, não gerando resíduos e sendo uma técnica mais rápida do ponto de vista de tempo de tratamento. Apesar do tratamento com argônio também levar a uma hidrofobização, quando se faz a modificação associando argônio e álcoois a superfície da fibra não é degradada indicando que o vapor de álcool pode atuar como uma barreira de proteção na superfície das fibras, além de poder recobrir a superfície do papel, conferindo as superfícies o chamado ‘efeito lotus’ de hidrofobização.

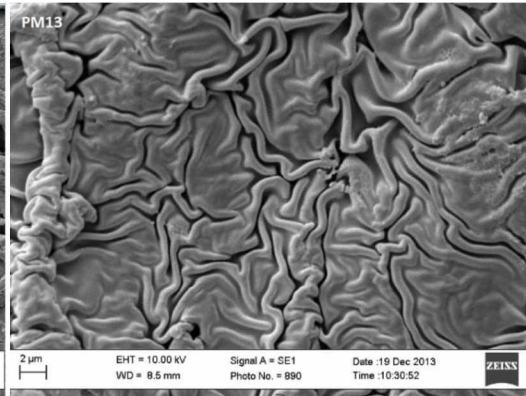
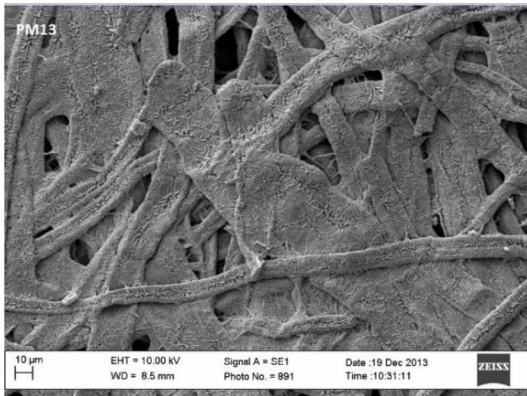
Os papéis tratados se mostraram eficientes na imobilização da lecitase ultra® (LU), podendo, devido ao efeito de maior quantidade de imobilização quando há maiores valores de rugosidades e de ângulo de contato, consequentemente quando os papéis apresentam maior caráter hidrofóbico, os melhores valores serem utilizados para esse fim.

Apêndice 1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os papéis.

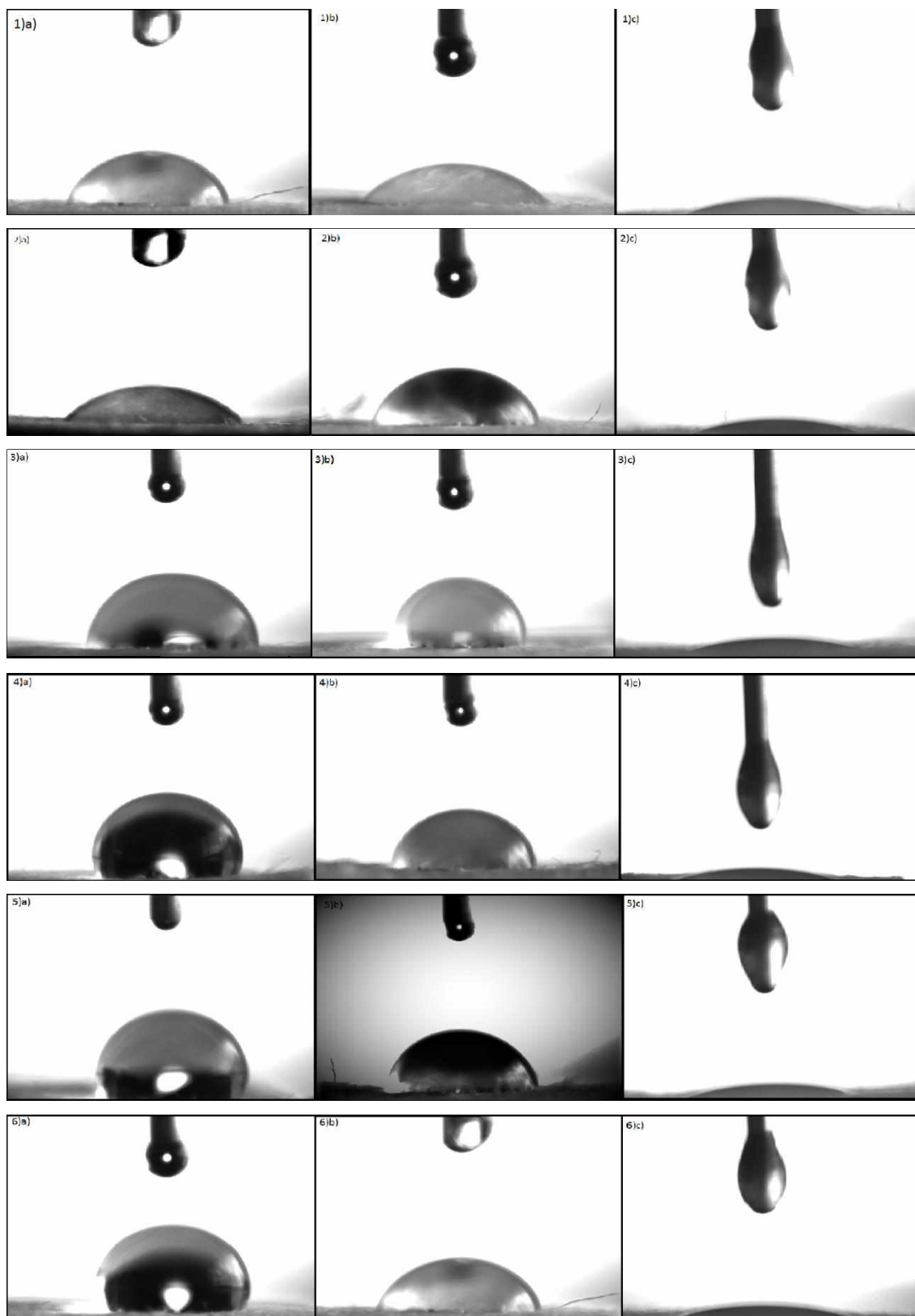


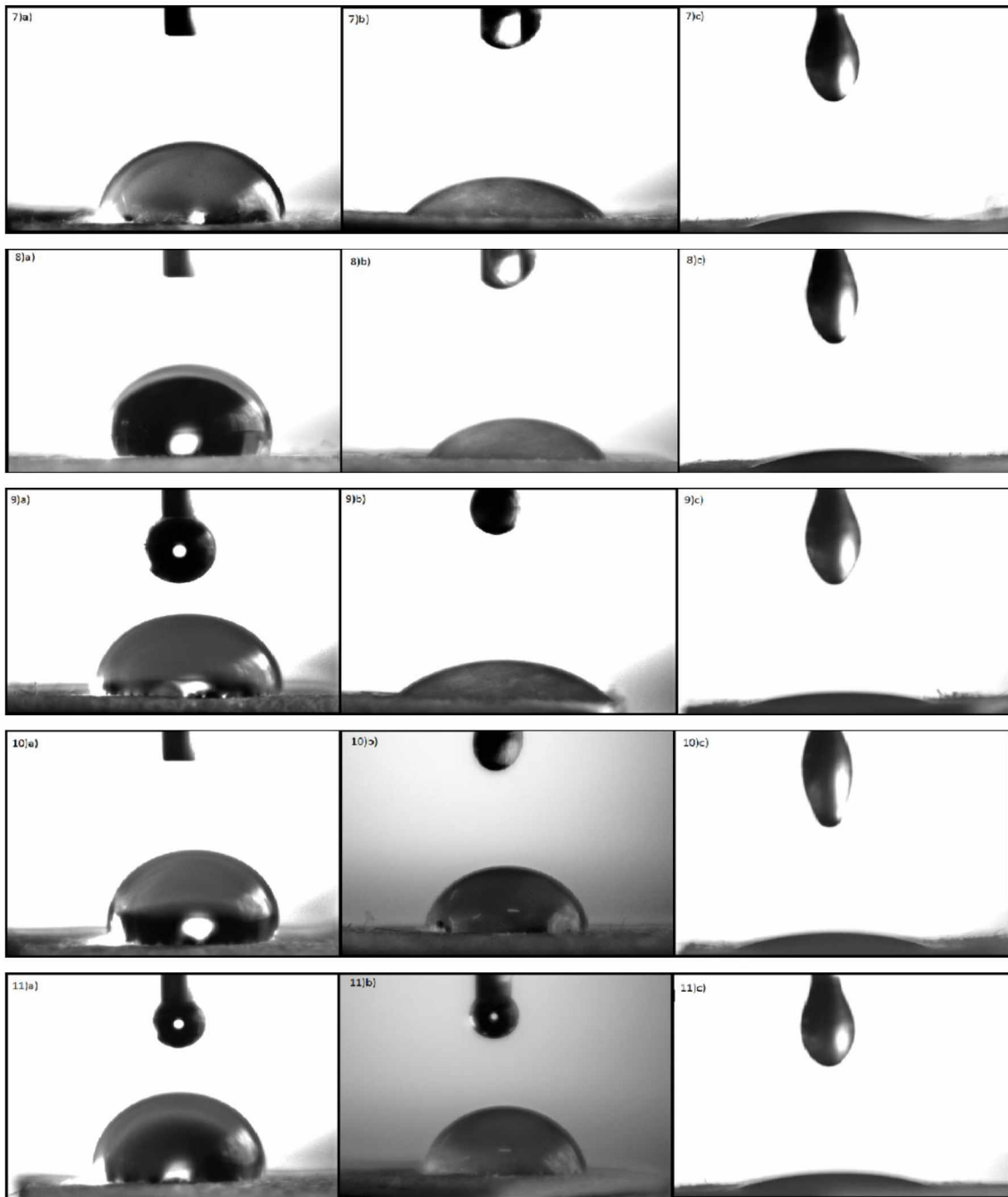


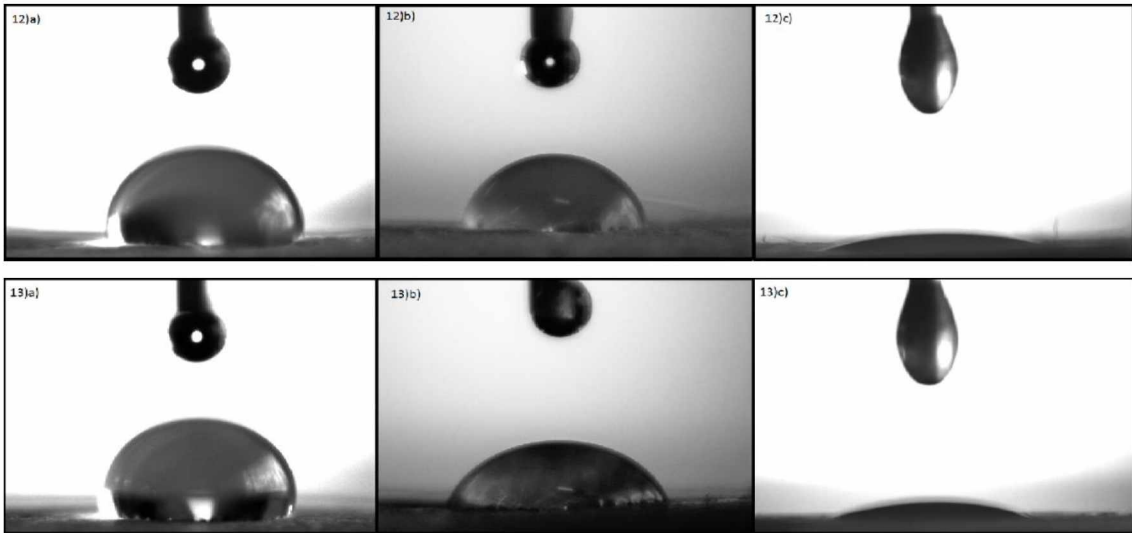




Apêndice 2 – Imagens de ângulo de contato para todos os tratamentos com diferentes solventes; a) água; b) etilenoglicol; c) isopropanol.







7 -ReferênciasBibliográficas.

Alireza M.,2015. Influence of the molecular weight of cellulose on the solubility in ionic liquid-water mixtures. Master Thesis, Department of Forest Product Technology, Faculty of Chemistry and Materials Sciences, Aalto University, Espoo, Finland.

Andersson S., Serimaa R., Paakkari T., Saranpaa P., Journal of Wood Science. 49, 531–537 (2003). <https://doi.org/10.1007/s10086-003-0518-x>

Asakura K., Iwamoto M., Isogai A., Journal of Wood Chemistry and Technology. 25, 13–26 (2005). <https://doi.org/10.1081/WCT-200058233>

Balu B., Breedveld V.,Hess D. W., Langmuir. 24, 4785-4790 (2008). <https://doi.org/10.1021/la703766c>

Belgacem M. N., & Gandini A., Composite Interface. 12, 41 - 75 (2005). <https://doi.org/10.1163/1568554053542188>

Belgacem M. N., Blayo A., Gandini A., Journal Colloid Interface Science. 182, 431 - 436 (1996). <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0484>

Belgacem M. N., Czeremuskin G., Sapieha S., Gandini A., Cellulose. 2, 145 - 157 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF00813015>

Boenig H., Plasma Science and Technology. New York: Cornell University Press, (1982).

Bushan B., Jung Y. C., Progress in Materials Science.56. 1–108 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>

Chapman B., Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching. New York: John Wiley & Sons (1980).

Cubas A. L. V., Machado M. D. M., Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental. 1, 6-18 (2012). <https://doi.org/10.19177/rgsa.v1e120126-18>

D'Agostino R., (Ed.). Plasma deposition, treatment and etching of polymers. New York: Academic Press, 1990.

Denes F., Neilsen L. D., Young R. A., Lignocellulic Plastics Composites. 1, 61-110, (1997).

Dorris G. M., & Gray, D. G., Cellulose Chemistry and Technology. 12, 9–23 (1978a).

Dorris G. M., & Gray, D. G., Cellulose Chemistry and Technology. 12, 721–734 (1978b).

Elena C., Cerminati S., Ravassi P., Rasia R., Peiru S., Menzella H.G., Castelli M.E., Process Biochemistry. 54, 67–72 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.01.011>

Fan M., Dai D., Huang B., Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, ISBN: 978-953-51-0594-7, InTech (2012). <https://doi.org/10.5772/35482>

Felix J., Gatenholm P., Schreiber H. P., Journal Applied Polymer Science. 51, 285 - 285 (1994). <https://doi.org/10.1002/app.1994.070510211>

Fernandes C., Calderon S.V., Ballesteros L.F., Cerqueira M.A., Pastrana L.M., Teixeira J.A., Ferreira P.J., Carvalho S., Applied Surface Science. 433, 689 – 695 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.088>

Finson E., Kaplan S., Wood L., Plasma treatment of webs and films. 38TH TECHNICAL PROCEEDING OF SOCIETY OF VACUUM COATERS, 1995, Chicago. Anais. Chicago. 52-58 (1995).

Fouquet T., Mertz, G., Becker C., Fetzter L., Ziarelli F., Ruch D., Plasma Processes and Polymers. 11, 931-942 (2014). <https://doi.org/10.1002/ppap.201400077>

Gaiolas C., Costa A. P., Nunes M., Silva M. J. S., Belgacem M. N., Plasma Processes and Polymers. 5, 444-452 (2008). <https://doi.org/10.1002/ppap.200700149>

Garvey C. J., Parker I. H., Simon G. P., Macromolecular Chemistry and Physics. 206, 1568-1575 (2005). <https://doi.org/10.1002/macp.200500008>

Gray D. G., Cellulose Chemistry and Technology, 12, 735–743 (1978).

Hauru L., Hummel M., Nieminen K., Michud A., Sixta H., Royal Society of Chemistry, Soft Matter. 12, 1487-1495 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5SM02618K>

- Hon D. N. S., Journal of Applied Polymer Science. 29, 2777–2784 (1984).
<https://doi.org/10.1002/app.1984.070290908>
- Hua Z. Q., Sitaru R., Denes F., Young R. A., Plasmas and Polymers. 2, 199-224 (1997).
<https://doi.org/10.1007/BF02766154>
- Iñagak IN.. Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization. USA: CRC Press (1996).
- Ishida Y., Ohtani H., Tsuge S., Yano T., Analytical Chemistry. 66, 1444–1447 (1994).
<https://doi.org/10.1021/ac00081a013>
- Ju X., Bowden M., Brown E.E., Zhang X., Carbohydrate Polymers. 123, 476–481(2015).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.071>
- Kim H. J., Park S., Kim S.H., Kim J.H., Yu H., Lee S.H., Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 122, 170 – 178 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.09.007>
- Kogelschatz U., Plasma Chemistry and Plasma Processing. 23, 1-46 (2003).
<https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>
- Li Y., Du W., Liu D., Biochemical Engineering Journal. 94, 45 – 49 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.11.001>
- Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. New Jersey: John Wiley and Sons Wiley (1994).
- Lindstrom M. J., Savolainen R.M, Journal Dispersion Science and Technology. 17, 281–306 (1996). <https://doi.org/10.1080/01932699608943502>
- Magalhães W. L. E., SOUZA M. F. D., Surface and Coatings Technology. 155, 11-15 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00029-4)
- Mao X., Liu Q., Qiu Y., Han Q.,. Journal of Biotechnology, v. 249, p. 51–58, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2017.03.029>
- Martin A. R., Manolache S., Denes F. S., Mattoso L. H. C., Journal of Applied Polymer Science. 85, 2145-2154 (2002). <https://doi.org/10.1002/app.10801>

Mello I.L., Coutinho F.M.B., Delpech M.C., Albino F.F.M., Santos S.M., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 16, 53-60 (2006). <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000100012>

Mjoberg, P. J., *Cellulose Chemistry and Technology*. 15, 481–486 (1981). <https://doi.org/10.1002/j.1545-7249.1981.tb00365.x>

Molina R., Teixido J. M., Kan C. W., Jovancic P., *ACS Applied Materials and Interfaces*. 9, 5513-5521 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15812>

Moon R., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., *Chemical Society Reviews*. 40, 3941–3994 (2011). <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>

Onwuka J.C., Agbaji E.B., Ajibola V.O., Okibe F.G., *Journal of Applied Research and Technology*. 14, 415 – 424 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.09.004>

Pastore T.C.M., Oliveira C.C.K., Rubim J.C., Santos K.O., *Química Nova*. 31, 2071 – 2075 (2008). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800030>

Perez-Roldan M. J., Debarnot D., Poncin-Epaillard F., *RSC Advances*. 4, 640-664 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4RA05691D>

Pertile R.A.N., Andrade F.K., Alves C., Gama M., *Carbohydrate Polymers*. 82, 692 – 698 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.037>

Popescu M.-C., Totolin M., Tibirna C. M., Sdrobis A., Stevanovic T., Vasile C., *International Journal of Biological Macromolecules*. 48, 326-335 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.12.011>

Ren Y., Ding Z., Wang C., Zang C., Zhang Y., Xu L., *Applied Surface Science*. 396, 1571-1579 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.215>

Rossel T. N., *Plasma modification of carbon black surface: From reactor design to final application*. (Doutorado) - Universitat Ramon Liull, Barcelona (2007).

Rossnagel S. M., Westwood W. D., Cuomo J. J., *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamental, Etching, Deposition and Surface Interactions*. New Jersey, USA: (1991).

Roth J. R., Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing. New York: CRC Press (2001).

Ryu D., Lee S. B., Tassinari T., Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 182, 58–60 (1981).

Sankaran R. M., Plasma Processing of Nanomaterials. Boca Raton, FL: (2011).

Sant'Ana P. L., Bortoleto J. R. R., Rangel E.C., Cruz N.C., Durrant S.F., Botti L. C. M., dos Anjos C. R., Teixeira V., Azevedo S., Silva C. I., Soares N. F. F., Medeiros E. A. A., International Journal of Nano Research. 1, 33-41 (2018).

Sant'Ana P. L.; Bortoleto J. R. R., Cruz N.C., Range E.C., Durrant S.F, Botti L. C. M., Anjos C. A. R., Medeiros E. A. A., Soares, N. F. F., Azevedo S., Teixeira V., Carneiro, J., Silva C.I., Nanomedicine & Nanotechnology. 3, 1-13 (2018).

Sarmadi A. M., Ying T. H., Denes F., European Polymer Journal. 31, 847-857, (1995).
[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(95\)00016-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(95)00016-X)

Segal L., Creely J. J., Martin A. E., Conrad, C.M., Textile Research Journal. 29, 786-794 (1959). <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

Shirtcliffe N.J., McHale G., Atherton S., Newton M.I., Advances in Colloid and Interface Science. 161, 124–138(2010) <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001>

Shul R. J., Pearton S. J., Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2000). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56989-0>

Solomon O.F., Ciuta I.Z., Journal of applied Polymer Science. 6, 683-686 (1962).
<https://doi.org/10.1002/app.1962.070062414>

Takeyama S., & Gray D. G., Cellulose Chemistry and Technology. 16, 133–142 (1982).
<https://doi.org/10.1021/es00097a901>

Tanahashi M., Goto T., Hori F., Hirai A., Higuchi, T., Mokuzai Gakkaishi. 35, 654–662 (1989).

- Thiré R. M. S. M., Simão R. A., Araújo P. J. G., Achete C. A., Andrade C. T., *Polímeros-Ciencia e Tecnologia*. 14, 57-62 (2004). <https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000100015>
- Uehara T., Corona discharge treatment of polymers. In: MITTAL, K. L., PIZZI, A. (Ed.). *Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications*. USA: CRC Press (1999).
- Wang F., Tanaka H., *Journal of Applied Polymer Science*. 78, 1805–1810 (2000). [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001205\)78:10<1805::AID-APP120>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001205)78:10<1805::AID-APP120>3.0.CO;2-X)
- Weimer P. J., Hackney J. M., French A. D., *Biotechnology and Bioengineering*. 48, 169–178 (1995). <https://doi.org/10.1002/bit.260480211>
- Wu S., *Polymer Interface and Adhesion*. 1. New York: CRC Press (1982).
- Yang N., Deng Y. L., *Journal of Applied Polymer Science*. 77, 2067–2073 (2000). [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000829\)77:9<2067::AID-APP24>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000829)77:9<2067::AID-APP24>3.0.CO;2-2)
- Yano T., Ohtani H., Tsuge S., Obokata T., *Analyst*. 117, 849–852 (1992). <https://doi.org/10.1039/AN9921700849>
- Yasuda H., *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985.
- Zaitsev A., Lacoste A., Poncin-Epaillard F., Bès A., Debarnot D., *Surface & Coatings Technology*. 330, 196–203 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.010>
- Zhang M., Feng S., Wang L., Zheng Y., *Biotribology*. 5, 31-43 (2016).

CAPÍTULO 2

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE SISAL UTILIZANDO
TÉCNICA DE PLASMA FRIO E APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE PBAT.**

Resumo: O uso de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos para aplicações técnicas tem sido um forte foco de pesquisas científicas durante a última década. Existe um grande interesse na aplicação da fibra de sisal como substituta a fibra sintética, como fibras de vidro. Dentre as principais vantagens para uso dessas fibras estão, baixo custo de matéria prima, caráter renovável, alta capacidade de reforço, entre outros. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo submeter fibras de sisal à modificação superficial com plasma de argônio e diferentes álcoois (metanol, etanol, isopropanol e butanol), com intuito de investigar melhorias em suas características térmica, mecânica, de superfície, de adesão entre outras. As fibras foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica, FTIR-ATR e quanto a tração. Os tratamentos mostraram-se efetivos na modificação superficial evidenciados pelo aumento da rugosidade sem afetar a estrutura interna das fibras. Após o tratamento, as fibras foram utilizadas para a produção de compósitos de PBAT, os quais foram preparados com 10% de fibras, de forma orientada e não-orientada e foram caracterizados quanto a sua rigidez por Módulo de Young, através de ensaio de tração. Os compósitos reforçados com as fibras de modo orientadas modificadas, mostraram valores de Módulo de Young bem superiores ao do polímero não reforçado e ao reforçado com a fibra não modificada, variando de 25,21 MPa até 168,38 MPa.

Abstract: The use of natural fibers as reinforcement in polymer composites for technical applications has been a strong focus of scientific research over the last decade. There is great interest in the application of sisal fiber as a substitute for synthetic fiber, such as glass fibers. Among the main advantages to use these fibers are, low cost of raw material, renewable character, high capacity of reinforcement, among others. In this context, the present work had the objective of subjecting sisal fibers to superficial modification with argon plasma and different alcohols (methanol, ethanol, isopropanol and butanol), in order to investigate improvements in their thermal, mechanical, surface, adhesion characteristics among others. The fibers were characterized by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy, FTIR-ATR and traction. The treatments showed to be effective in the superficial modification evidenced by the increase of the roughness without affecting the internal structure of the fibers. After treatment, the fibers were used for the production of PBAT composites, which were prepared with 10% fibers in a oriented and non-oriented manner and were characterized for their stiffness by Young's Modulus, by tensile test. Modified oriented fiber-reinforced composites showed Young's

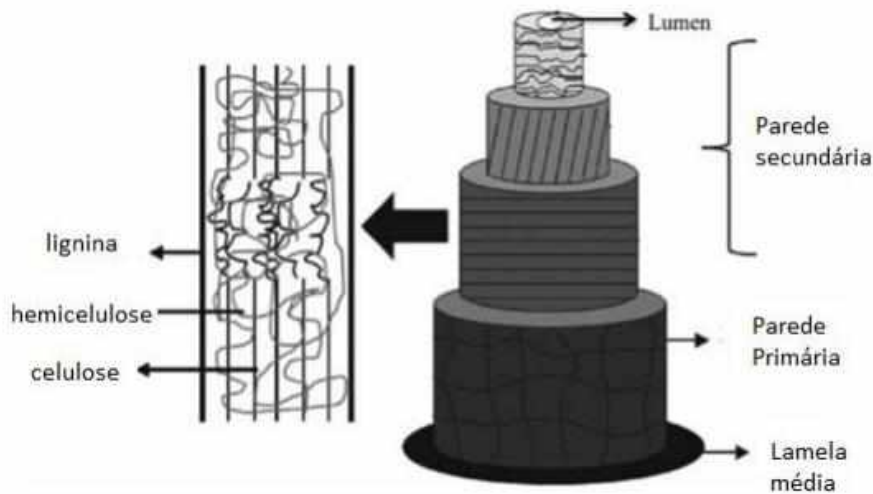
Modulus values much higher than that of unreinforced polymer and reinforced with unmodified fiber, ranging from 25.21 MPa to 168.38 MPa.

1 - Introdução.

Fibras naturais são um bom material de reforço. Entre as várias fibras naturais, a fibra de sisal é de particular interesse, uma vez que seus compósitos têm alta resistência ao impacto, além de possuírem propriedades moderadas de tração e flexão, em comparação com outras fibras lignocelulósicas. A fibra de sisal é um reforço promissor para uso em compósitos devido ao seu baixo custo, baixa densidade, alta resistência específica e módulo, sem riscos para a saúde, fácil disponibilidade em alguns países e renovabilidade. O interesse em usar fibras naturais como reforço em resinas e elastômeros aumentou dramaticamente nos últimos anos. Isso se deve aos aspectos ambientais, bem como à redução de custos dos compósitos, em comparação com outros materiais de reforço, como fibras de carbono e aramidas. Fibras naturais como fibras de sisal, fibras de bananeira, etc. foram encontradas como um bom reforço em diferentes sistemas de resina. As resinas de poliéster reforçadas com fibras de banana apresentam grande melhora em suas propriedades mecânicas [Alavudeen et al., 2014].

A fibra de sisal é um bom material de reforço devido à sua fácil disponibilidade, baixo custo, renovabilidade e alta resistência específica. As fibras de sisal são utilizadas em diversas aplicações industriais para fabricação de cordas, enfardadeiras e cordadeiras. Cordas e cordéis são amplamente utilizados para usos industriais marinhos, agrícolas e industriais. A estrutura e as propriedades da fibra de sisal foram investigadas por diversos pesquisadores [Mariano et al., 2016; Ramzy et al., 2014; Li et al., 2016; Luo et al., 2016]. Essa compreensão da estrutura - relação de propriedade não só ajudará a abrir novos caminhos para essas fibras, mas também enfatizar a importância deste material agrícola, que formam um dos recursos renováveis abundantemente disponíveis no mundo. As características das fibras de sisal dependem das propriedades dos constituintes individuais, da estrutura fibrilar e da matriz de lamelas. A fibra é composta de numerosas células de fibra alongadas que se afinam em direção a cada extremidade. As células das fibras estão ligadas por meio de lamelas médias, que consistem em hemicelulose, lignina e pectina. De acordo com Gram et al., 1983, uma fibra de sisal em seção transversal é constituída de cerca de 100 células de fibra. Kulkarni, 1983, afirmam que o número de células na seção transversal de uma fibra de coco varia de 260 a 584, dependendo do diâmetro da fibra. A Figura 1 mostra o esboço esquemático da célula de fibra de sisal. As fibras de sisal estão sendo usadas como enchimento de reforço em muitas resinas, elastômeros e outros sistemas poliméricos.

Figura 1 - Esboço esquemático de uma célula de fibra de sisal.



Fonte: Maya et al., 2016

2 - Fundamentação Teórica

Compósitos poliméricos reforçados com fibras têm sido amplamente utilizados em várias aplicações devido a sua baixa densidade e excelente resistência / rigidez. [Mallick, 2007; Martijn el al., 2017; Devaraju e Sivasamy,2018; Senthilkumar et al., 2018]. Esses compósitos são compostos por dois constituintes, nomeadamente fibra e matriz. Fibras podem ser sintéticas ou artificiais e baseadas em recursos naturais como plantas. Os compósitos reforçados com fibras sintéticas têm excelentes propriedades mecânicas em comparação com os compósitos reforçados com fibras naturais. No entanto, existem limitações no uso de fibras sintéticas, devido à sua não degradabilidade, dificuldade de descarte, reciclagem e alto impacto ambiental. Sendo assim, a comunidade científica tem trabalhado fortemente no sentido de substituir e reduzir o uso de fibras sintéticas.

Fibras naturais como kenaf, sisal, banana, juta, linho, cânhamo, curauá e coco são consideradas substitutos potenciais e atrativos para as fibras sintéticas[Kabir et al., 2012; Mohanty et al., 2003] e já tem sido usadas em estruturas automotivas e de construção[Karus et al., 2002]. Essas fibras naturais possuem diversas vantagens como baixa densidade, biodegradabilidade, disponibilidade abundante, não-abrasivo, não-tóxico entre outras que

as capacitam para uso em compósitos com a finalidade de melhorar as propriedades do mesmo [Sathishkumar et al., 2014; Yusriah et al., 2014; Chandrasekar et al., 2017; Sanjay et al., 2017]

Dentre as várias fibras naturais que são utilizadas para produção de compósitos, as fibras de sisal têm mostrado excelentes propriedades mecânicas, que tem feito que as fibras de sisal se destaquem frente a outras fibras vegetais.

O sisal é a principal fibra dura produzida no mundo, correspondendo a aproximadamente 70% da produção comercial de todas as fibras desse tipo. No Brasil, o cultivo do sisal se concentra na região Nordeste, sendo os estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte os principais produtores, com 93,5, 3,5 e 3,0%, respectivamente, da produção nacional[Mattoso et al., 1997; Li et al., 2000]. A agaveicultura se concentra em áreas de pequenos produtores, com predomínio do trabalho familiar. O sisal, além de constituir fonte de renda e emprego para um grande contingente de trabalhadores, é um importante agente de fixação do homem à região semiárida nordestina, sendo, em algumas dessas regiões, a única alternativa de cultivo com resultados econômicos satisfatórios. A fibra do sisal. beneficiada ou industrializada. representa cerca de 80 milhões de dólares em divisas para o Brasil, além de gerar mais de meio milhão de empregos diretos e indiretos por meio de sua cadeia de serviços, que começa com as atividades de manutenção das lavouras, colheita, desfibramento e beneficiamento da fibra e termina com a industrialização e confecção de artesanato [Silva e Beltrão, 1999]. A planta do sisal é originária da península de Yucatã. no México, tendo recebido este nome de uma erva nativa chamada zizal-xiu. Em 1834, as primeiras mudas foram levadas para o sul da Flórida (EUA) e a partir de 1892 começaram a ser cultivadas na África. No Brasil, as primeiras mudas de *Agave sisalana* Perrine foram introduzidas na Bahia em 1903, sendo esta a única espécie do gênero *Agave* cultivada comercialmente no país [Medina, 1954; Martin, 2001]. As fibras são extraídas das folhas, que possuem de 8 a 10 cm de largura e de 150 a 200 cm de comprimento. Da folha se obtém de 3 a 5% do seu peso em fibra. Os 95 a 97% restantes constituem os chamados resíduos do beneficiamento que são utilizados como adubo orgânico, ração animal e pela indústria farmacêutica. As fibras são constituídas de fibrilas ou fibras elementares que tem de 1,5 a 4 mm de comprimento, diâmetro de 10 a 30 μm , e a espessura da parede celular varia de 6 a 9 μm , A parede celular é constituída de várias camadas, que diferem umas das outras em relação à sua estrutura e composição química [Martins, 2001].

Atualmente, o maior produtor e exportador mundial de fibras de sisal e de sisal manufaturado é o Brasil, e aproximadamente 70% do sisal brasileiro beneficiado destina-se aos mercados europeu e asiático. Já o sisal manufaturado tem como principais importadores os Estados Unidos (86%) e o Canadá (5%). A produção nacional de fibras de sisal já alcançou 135 mil toneladas, destas, 113 mil foram exportadas, sendo 26% de fibras e 74% de manufaturados. As principais aplicações da fibra de sisal industrializada são na indústria automobilística e também na fabricação de cordas, barbante, cabos marítimos, tapetes, sacos, vassouras, estofamentos, e artesanato; além disso, tem utilização industrial na fabricação de pasta celulósica para produção do papel Kraft de alta resistência, e de outros tipos de papel tino, como para cigarro, filtro, absorvente higiênico, fralda, etc [Martin et al., 2009].

Além destas aplicações, a literatura relata diversos estudos sobre a modificação da superfície das fibras com objetivo de sua utilização em materiais compósitos poliméricos de grande interesse para a indústria [Costa, 1999; Ferreira et al., 2000; Martin et al., 2002.]. Os compósitos reforçados com fibras de sisal se destacam por apresentarem alta resistência ao impacto, e boas propriedades de resistência à tração e flexão [Martin et al., 2003]. Isto é atribuído ao fato da fibra de sisal apresentar um dos maiores valores de módulo de elasticidade e de resistência mecânica entre as fibras naturais

Como outras fibras naturais, a fibra de sisal também é constituída majoritariamente por celulose, lignina e hemicelulose. A composição química e o conteúdo de umidade da fibra de sisal estão listados na Tabela 1.

Na literatura, encontram-se vários compósitos a base de fibras naturais sendo usados efetivamente em automóveis, para cobertura interna de motores, painéis e portas, em bandejas de embalagem, placas de proteção solar, em revestimento de pisos em geral e nas indústrias aeroespaciais e aeronáuticas [Joseph et al., 1996; Bledzki e Gassan, 1999].

Tabela 1 – Composição química das fibras de sisal [Mariano et al., 2016]

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
65-68	10-22	9,9 – 14

Entre os vários compósitos reforçados com fibras naturais, os compósitos reforçados com fibra de sisal demonstram resistência ao impacto superior aos demais e com propriedades moderadas de tração e flexão [Meunier-Goddik et al., 1999]. Atualmente, a fibra de sisal tem sido usada como reforço potencial em uma variedade de compósitos poliméricos tanto termofixos, termoplásticos e biodegradáveis. [Maldas e Kokta, 1991; Tomaz et al., 1994; Wang et al., 2007].

Em geral, as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibras natural são influenciados pelo seguintes fatores: a natureza da fibra utilizada, o tipo de matriz utilizada, a adesão fibra-matriz, a dispersão das fibras na matriz polimérica e também a orientação das mesmas [Senthilkumar et al., 2018].

As fibras são baseadas na origem: planta, mineral ou tipo animal. As fibras do tipo vegetal contêm maiores quantidades de celulose, enquanto as fibras do tipo animal contêm proteína. Em geral, a fibra vegetal dá uma maior resistência e rigidez do que a outra [Joseph et al., 1996]. As propriedades das fibras dependem principalmente de sua composição química e sua estrutura, que estão relacionadas ao tipo de fibra utilizada, método de extração, período de colheita, condições de crescimento [Ass et al., 2006].

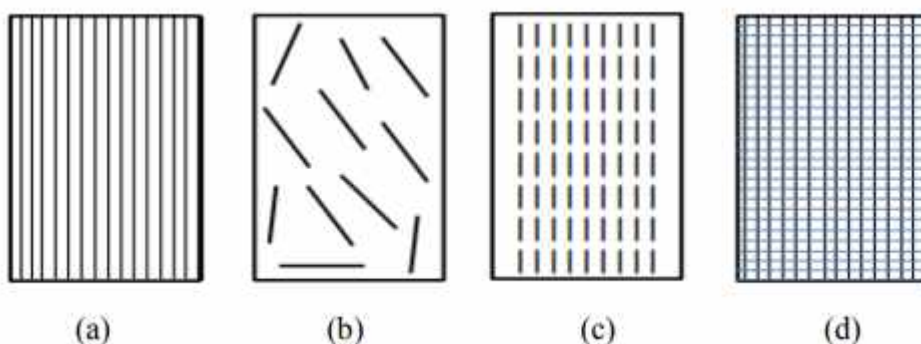
A matriz desempenha um papel menor no caso de carregamento de tensão dos compósitos. No entanto, as forças de cisalhamento são altamente influenciadas pelo tipo de matriz usada [Ferreira et al., 2017]. A fibra de sisal pode ter boa compatibilidade com vários tipos de matrizes termofixas e termoplásticas, como pode ser visto nos trabalhos de pesquisa ao longo dos anos [Fairbridges e Ross, 1978; Badhuri et al., 1994; Keckes et al., 2003; Reddy e Yang, 2005].

As propriedades mecânicas dos compósitos são altamente influenciadas pela ligação entre a fibra e a matriz. Compósitos poliméricos reforçados transferem a tensão aplicada para as fibras quando há boa ligação interfacial [Ferreira et al., 2017]. Normalmente, a fibra à base de plantas possui fraca ligação devido à natureza hidrofílica da fibra e à natureza hidrofóbica do polímero. Essa desvantagem poderia ser superada usando prensagem mecânica, pré-tratamento químico, entre outras modificações que podem ser aplicadas à fibra para a melhor adesão da mesma [Ferreira et al., 2017].

A boa adesão é alcançada devido à boa dispersão de fibras na matriz, para permitir melhoria no desempenho mecânico dos compósitos. Geralmente, a dispersão da fibra é variada pelo comprimento das fibras (curto, longo) e fatores de processamento, como pressão e temperatura [Sao et al., 1994; Joseph et al., 1999].

Observa-se também que a orientação das fibras, como mostrado na Figura 2 empregadas é um fator de extrema importância nas propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras naturais. Muitos trabalhos relatam que os compósitos com fibras orientadas apresentaram valores de módulo de Young relativamente maiores que aos compósitos com fibras não-orientadas [Sood et al., 2015 ; Rana et al., 2017; Liu et al., 2018; Moliner et al, 2018].

Figura 2 - Orientação e tipos de fibras em compósitos; (a) Fibras longas alinhadas; (b) Fibras curtas aleatórias; (c) Fibras curtas alinhadas; (d) Fibras longas em duas direções.



Fonte: [Leão,2012].

A interface entre a fase de reforço e a fase matriz é de vital importância para o desempenho do compósito. Quanto melhor for a adesão entre os materiais constituintes, maior será a transferência de carga da matriz para a fase de reforço. A tensão cisalhante desenvolvida na interface fibra-matriz nesse caso é maior, tornando o material compósito mais resistente às solicitações mecânicas. Em muitos casos, em função das características diferentes entre os materiais que constituem o compósito, é necessário modificar superficialmente o material de reforço para compatibilizá-lo com a fase matriz, isto é, para gerar a adesão interfacial necessária para o bom desempenho do material.

As técnicas de modificação mais empregadas para aumentar a compatibilidade fibra/matriz são a modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço ou utilização de agentes interfaciais de acoplamento. Essas técnicas tornam a fase

de reforço compatível com a matriz do compósito e proporcionam uma excelente transferência de tensão na interface, aumentando a eficácia do reforço e aplicabilidade do produto final [Silveira, 2008].

Na literatura, podem-se encontrar vários trabalhos envolvendo materiais compósitos reforçados com fibras de sisal, como por exemplo, termoplásticos (polietileno, polipropileno) [Joseph, 2002; Espert, 2004; Martin, 2000], termorrígidos (Paiva, 2006; Trindade, 2005; Razera, 2004; Oksman, 2000], biocompósitos [Alvarez, 2004] e borracha natural [Jacob, 2004].

Luyt e co-autores estudaram as propriedades térmicas de compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) reforçados com fibras curtas de sisal. Neste estudo, os autores verificaram que a introdução destas fibras diminuiu a estabilidade térmica da matriz de PEBD sendo esta diminuição proporcional ao volume de fibras empregado. [Luyt, 2005]

Alvarez e co-autores estudaram o efeito de diferentes tratamentos químicos realizados nas fibras de sisal sobre as propriedades de compósitos preparados a partir de matriz polimérica a base de amido conhecida comercialmente como MaterBi-Y[®]. Neste trabalho, as fibras de sisal foram acetiladas utilizando anidrido acético como reagente. Segundo os autores, o compósito contendo fibras acetiladas apresentou menor absorção de água e maior resistência ao impacto em relação aos compósitos contendo fibras não modificadas. No mesmo trabalho, as fibras de sisal foram submetidas também a tratamento alcalino (solução de NaOH 5%, durante 2 dias) . De acordo com os resultados obtidos, estes compósitos contendo fibras tratadas com solução alcalina apresentaram o melhor desempenho nos testes de resistência à flexão em comparação com os demais compósitos. Entretanto, o tratamento alcalino não alterou de forma significativa o desempenho do compósito no teste de absorção de água [Alvarez, 2005].

Apesar do potencial das fibras de sisal para utilização como reforço em materiais compósitos poliméricos, a sua aplicação ainda não é tão efetiva quanto à de fibras sintéticas e o seu uso ainda requer estudos que indiquem, por exemplo, as matrizes mais adequadas para serem usadas e ainda procedimentos mais efetivos que possam melhorar a propriedades de adesão fibra/matriz.

Entre os tratamentos mais empregados, destacam-se a modificação por silanização, o tratamento alcalino, a acetilação, o uso de compostos maleados, o tratamento por enzimas

e a mais recentemente a modificação superficial por plasma também tem sido utilizada com essa função [Faruk et al., 2012].

Modificações superficiais visando compatibilização entre fases de reforço e matrizes em compósitos têm sido obtidas essencialmente por via química úmida, mediante reações com compostos ácidos ou alcalinos que promovem quebra de cadeias superficiais ou a inclusão de novos grupos funcionais a essas cadeias [Carvalho, 2002]. Esses tratamentos, apesar de efetivos, muitas vezes utilizam de alto volume de reagentes, elevados tempos de reação entre outros fatores que vão à contramão da química verde, tão buscada pelas novas pesquisas. Esse fato estimulou a pesquisa por tratamentos mais ambientalmente corretos como a implantação de radicais ou modificação superficial por bombardeamento via plasma frio [Bastos, 2010]

Carneiro et al. (2012) avaliaram o efeito dos tratamentos por plasma em fibras de coco em reator de plasma indutivo. Os tratamentos utilizados foram ar atmosférico, argônio, e ar seguido de argônio. Eles conseguiram comprovar, através de MEV que houve ataque superficial das fibras com o tratamento a plasma, e as análises dos espectros de FTIR das fibras tratadas com ar atmosférico indicaram que houve redução das áreas dos picos referentes à lignina e hemicelulose, apontando este tratamento como o mais efetivo dentre os analisados.

De farias, 2012 utilizou plasma de ar atmosférico e o oxigênio para os tratamentos em fibras de coco, com a intenção de aumentar os efeitos de compatibilidade das fibras com a matriz de amido pela remoção de lignina e hemicelulose e pelo aumento da rugosidade das fibras.

Barra 2010 utilizou plasma frio de metano, para tratar fibras de coco verde e de sisal a fim de reduzir a hidrofiliabilidade natural das fibras, preservar suas propriedades mecânicas, aumentar sua durabilidade e aplicá-las em matriz cimentícia. Os resultados obtidos nesse estudo após 10 e 20 minutos de tratamento com plasma, mostrou-se extremamente interessante, uma vez que os tratamentos melhoraram de modo significativo a adesão da fibra de sisal à matriz cimentícia, justificado principalmente pela alta hidrofobicidade apresentada pela fibra após o tratamento com plasma de metano.

O presente trabalho vem então com o interesse de fazer modificação das fibras de sisal com plasma de argônio e com álcoois de diferentes tamanhos de cadeias de carbono (metanol, etanol, isopropanol e n-butanol), afim de melhorar a adesão em compósito

polimérico, utilizando o polímero PBAT como matriz, e posteriormente suas propriedades mecânicas.

2.1 Compósitos e Biocompósitos

Compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma descontínua [Andrade et al., 2001]. No caso de compósitos poliméricos, a fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e é denominada de matriz polimérica. A fase descontínua é chamada de reforço ou carga.

Segundo Siqueira, Bras e Dufresne(2010), a definição de biocompósitos pode envolver tanto reforços quanto matrizes poliméricas provenientes de fontes naturais.

Bionanocompósitos seriam, portanto, compostos que caberiam nas duas definições descritas acima. No entanto, para outros autores, o termo biopolímero pode designar polímeros biodegradáveis [Avérous, 2008] e, portanto, biocompósitos seriam compósitos biodegradáveis. Segundo a ASTM 6400-04, plásticos biodegradáveis podem ser definidos como plásticos que são degradados a partir da ação de microorganismos naturais, como bactérias, fungos e algas. Porém, para que a biodegradação ocorra devem existir condições adequadas para o crescimento de microorganismos, tais como presença de água e de nutrientes minerais, temperatura entre 20-60 °C e pH entre 5 e 8. A velocidade de crescimento da colônia de microorganismos determina a velocidade com a qual o material será biodegradado [De Paoli, 2009].

Estudos mostraram que até mesmo materiais altamente biodegradáveis, tais como legumes, carne e papel podem apresentar degradação pequena mesmo após 20 anos em aterros sanitários, devido à ausência de água e oxigênio [Chielhi et al., 1996]. No caso de polímeros biodegradáveis sintéticos, como os utilizados nesse trabalho, a biodegradação geralmente é precedida pela diminuição do peso molecular ocasionada por fatores abióticos (sol, calor, umidade, etc). Segundo Mei e Mariani (2005), essa degradação inicial deve gerar subprodutos com peso molecular da ordem de 1000 g.mol^{-1} , que podem ser então digeridos por microorganismos.

Existem muitas aplicações de polímeros nas quais a biodegradabilidade é uma característica desejada, tais quais: encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações (*mulch films*), contenção de encostas para evitar erosão, embalagens descartáveis, sacos de lixo, fraldas descartáveis,

absorventes íntimos femininos, etc [16]. Aplicações biomédicas também são previstas, uma vez que materiais biodegradáveis são susceptíveis à bioabsorção pelo corpo humano, em aplicações como implantes, por exemplo. Isso faz com que não seja necessária cirurgia posterior para remoção do implante após regeneração do organismo. Um exemplo disso é o uso de suturas ou de parafusos ortopédicos completamente reabsorvíveis pelo corpo. Outro exemplo é o uso desses polímeros como suporte para crescimento celular (*scaffolds*) ou para liberação controlada de medicamentos.

A matriz biodegradável estudada no presente projeto de doutorado foi o poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT. Além da biodegradabilidade, essa matriz foi escolhida devido a suas propriedades mecânicas e térmicas, disponibilidade comercial da mesma e por não possuir compósitos a base de PBAT reforçados com fibras de sisal.

2.2 Matriz biodegradável de PBAT

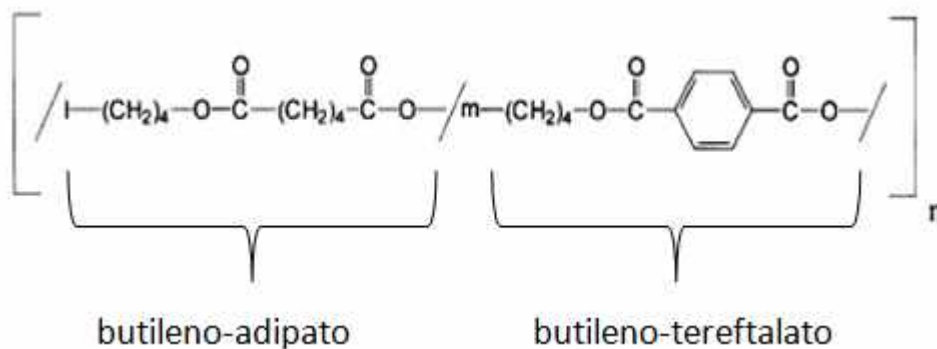
O poli(butileno adipato-co-tereftalato) é voltado a aplicação de filmes. Sabe-se que os *grades* de PBAT comerciais são modificados, possivelmente, com componentes adicionais a fim de melhorar sua processabilidade em extrusão. O PBAT (Figura 3.4) é um copoliéster estatístico obtido por meio de ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e ácido adípico. Desta forma, embora seja biodegradável, é um polímero sintético adquirido a partir de derivados do petróleo. De modo geral, poliésteres alifáticos possuem propriedades mecânicas e térmicas limitadas, enquanto que poliésteres com anéis aromáticos têm propriedades superiores, porém taxa de biodegradabilidade muito inferior [26]. Assim, a estrutura do PBAT permite balancear biodegradabilidade, propriedades mecânicas e processabilidade.

O PBAT é um polímero flexível e de alta tenacidade e, devido às suas características e biodegradabilidade, constitui uma forte alternativa para o mercado de embalagens plásticas descartáveis, podendo ser processado em equipamentos convencionais desenvolvidos para polietileno de baixa densidade. Tem sido também explorado em aplicações biomédicas, como, por exemplo, suporte para crescimento celular [27,28].

Além disso, possui alta resistência à umidade e boa estabilidade térmica, além de ponto de fusão na faixa de 120 °C, favorecendo a incorporação dos nanocristais de celulose sem degradação significativa. No entanto seu custo estimado é de US\$ 4,00/kg, ainda bastante

elevado. A capacidade de produção do PBAT é de cerca de 74.000 ton/ano [Bellani et al., 2014].

Figura 3 – Estrutura química do PBAT.



Fonte: [Morelli, 2014]

A produção de compósitos unindo as fibras de sisal e o polímero PBAT proposta por esse trabalho vem, então, como uma alternativa de novo material, de caráter biodegradável e ecologicamente correto, podendo ter diversas utilizações futuramente.

2 - Objetivos.

Objetivo Geral:

Promover a modificação das fibras de sisal através da técnica de plasma frio utilizando diferentes álcoois.

O trabalho tem por objetivo geral:

Investigar a eficiência da modificação superficial de fibras de sisal utilizando técnica de plasma frio;

Aplicação as fibras modificadas em produção de compósitos poliméricos.

Avaliar o efeito das modificações frente as propriedades dos compósitos obtidos.

4 - Materiais e métodos

4.1 - Modificação superficial das fibras de sisal.

As amostras de papel de filtro foram submetidas a uma descarga de plasma forte, em um gerador de micro-ondas usando um suporte de amostra. O vácuo na câmara foi sustentado por uma bomba rotativa de vácuo com 10 m³/h de velocidade de bombeamento. Gás argônio e diferentes álcoois foram introduzidos e controlados durante os tratamentos utilizando uma válvula de agulha (Edwards LK10). Os gases foram ionizados em uma câmara cilíndrica à pressões da ordem de 350 mTorr em sistema de Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma (PECVD) mantido por uma fonte de micro-ondas de 2,46 GHz e 1000 W de potência. Todo o sistema de PECVD utilizado foi projetado e montado no Laboratório (custom desing).

Foram usados cinco tratamentos distintos como descritos na tabela 2 e todos foram submetidos ao tratamento por 7 minutos.

Figura 4 – Fotografia do sistema de Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma (PECVD) (a); fibras (b)



Fonte: Própria autora

Tabela 2 - Tratamentos das fibras de sisal com os diferentes álcoois.

Amostra	Tipo de Tratamento
Sisal 01 (Si01)	Amostra Pura sem tratamento
Sisal 02 (S02)	Sisal + Atmosfera de Argônio
Sisal 03 (Si03)	Sisal +Atmosfera de argônio + Vapor de Metanol
Sisal 04 (Si04)	Sisal + Atmosfera de Argônio + Vapor de Etanol
Sisal 05 (Si05)	Sisal + Atmosfera de Argônio + Vapor de Isopropanol
Sisal 06 (Si06)	Sisal + Atmosfera de argônio + Vapor de n-butanol

4.2 - Composição Química

A composição química das fibras de sisal foram medidas como segue: o teor de lignina foi medido de acordo com método padrão determinado pela Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose TAPPI T222 om-88; a quantidade de holocelulose (a-celulose + hemicelulose) foi estimado pelo método do clorito ácido (Browning,1967); o conteúdo de a-celulose foi determinado pelo tratamento da holocelulose com soluções de hidróxido de potássio de 5 e 24% (m/m), de acordo com o método de Browning (1967); o conteúdo de hemiceluloses foram calculados subtraindo-se a quantidade de a-celulose do total de holocelulose. Uma média de três repetições foi calculado para cada amostra.

4.3 - Espectros na região do infravermelho – FTIR-ATR

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

4.4 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas em um equipamento Shimadzu SPM- 9700. As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico (ou não-contato), com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiros de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de 42 N m^{-1} , fabricadas por MT-NDT. As imagens foram tratadas pelo software Gwyddion (64bit).

4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A morfologia das fibras de Sisal antes e após os tratamentos foram examinadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (CARL ZEISS, EVO MA10). As amostras foram recobertas com ouro antes das análises.

4.6 - Difração de Raios-X(DR-X)

Os difratogramas de raios-X das fibras de sisal foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5° a 40°, velocidade de varredura de 4° min^{-1} e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de $\text{Cu K}\alpha$ (1,5406 Å). Para esta análise, todas as amostras foram secas a 50 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O índice de cristalinidade relativo (ICr) dos materiais foram determinados pelo método de Segal [Segal, 1959] equação (1).

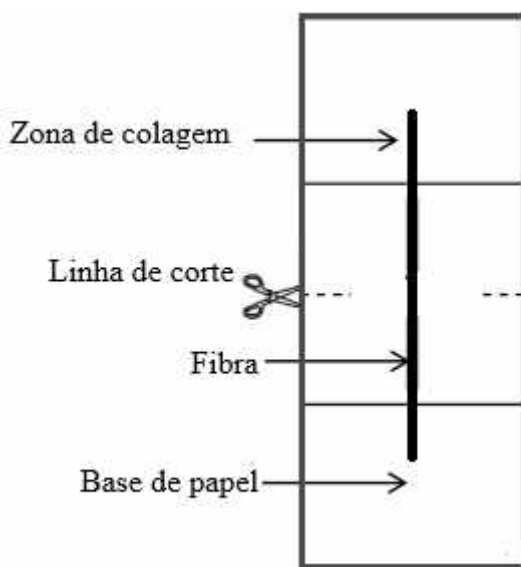
$$\text{ICr} = [(I_{200} - I_{\text{am}}) / I_{002}] \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Nestas equações, ICr expressa o grau relativo de cristalinidade, em que I_{200} é a intensidade de difração do plano 200 ($2\theta = 22,8^\circ$) e $I_{15,0^\circ}$ é a intensidades de difração em $2\theta = 18^\circ$. I_{200} representa as regiões cristalinas e amorfas, enquanto $I_{15,0^\circ}$ representam apenas a parte amorfa.

4.7 - Ensaio de tração para as fibras.

Para caracterização das fibras quanto à seção transversal e para realização do ensaio de tração direta, as fibras foram retiradas da bucha vegetal e coladas com cola de madeira em uma base de papel com abertura de 15mm, conforme a Figura 3. As imagens para determinar as dimensões dos corpos de prova (fibras) foram obtidas por microscópio ótico, marca Olympus, modelo CX40 e uma câmara de alta resolução, marca Zeiss, modelo ICc5. As análises das imagens foram realizadas utilizando o software Zen lite, versão 2012.

Figura 5 - Esquema da fibra colada na base de papel para ensaio de tração;



A caracterização das propriedades mecânicas das fibras de sisal foram obtidas pelo ensaio de tração direta, seguindo o método adotado por Motta et al. (2010), para determinar a resistência à tração, deformação e módulo de elasticidade. A máquina de ensaios utilizada foi a Instron modelo 5982 e célula de carga de 5 kN. As bases de papel foram fixadas nas garras com uso de dispositivos de madeira com lixas nas superfícies para garantir melhor aderência. A deformação foi determinada pela relação entre o alongamento e o comprimento inicial da fibra. A área considerada para cálculo de tensão foi obtida por

microscópio ótico e paquímetro. Após a fixação da base de papel na máquina, as laterais foram cortadas, para que o ensaio fosse realizado apenas na fibra. A velocidade de ensaio adotada foi de 2 mm/min (MOTTA et al., 2010). Para cada condição de tratamento das fibras foram ensaiadas 30 amostras.

4.8 - Absorção de umidade das fibras de sisal.

Foi realizada uma avaliação comparativa quanto à absorção de umidade entre as fibras. Três amostras de cada tratamento com massa de aproximadamente 1,0 g foram colocadas em um dessecador com solução saturada de Sulfato de Zinco (ZnSO_4) para criar uma atmosfera com alta umidade (99%). O ensaio foi realizado em ambiente com temperatura controlada igual a 21°C. As medidas de massa foram realizadas em balança analítica com resolução de 0,00001 g. O ensaio foi feito seguindo as normas ASTM e104-02. Com um termo-higrômetro foram determinadas as medidas de temperatura e umidade do ambiente.

4.9 - Análise Estatística dos ensaios mecânicos

O ensaio foi conduzido usando o delineamento inteiramente ao acaso (DIC), com a utilização de 6 tratamentos (Padrão (T1); Argônio (T2); Argônio e Metanol (T3); Argônio e Etanol (T4); Argônio e isopropanol (T5); Argônio e butanol (T6)), e 30 repetições por tratamento. As variáveis estudadas foram Módulo, Tensão e Deformação das fibras de sisal. Para a verificação dos pressupostos da Análise de Variância (ANOVA), foram realizados os testes de normalidade e homogeneidade das variâncias, segundo os testes de Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente.

Em seguida, devido a violação dos pressupostos acima descritos, foi realizado uma análise de variância não paramétrica, segundo o teste de Kruskal-Wallis, afim de verificar a significância dos tratamentos e, seguido pelo teste de Dunn para a comparação das médias dos tratamentos.

3.10 – Produção dos compósitos de Sisal/PBAT.

Os compósitos foram produzidos de duas maneiras distintas: a) com fibras orientadas longitudinalmente e; b) com fibras curtas aleatórias. Para os dois casos, a porcentagem de fibras foi de 10% em massa e ambos produzidos via *casting* com diluição de 2,70 g do polímero PBAT em 50,00 mL de clorofórmio, posteriormente, 0,30 g de fibras

foram adicionadas a solução, para a formação dos compósitos. Todo o procedimento foi baseado no protocolo PRT-OT-102-MG, desenvolvido pelo grupo MATBIO-Pagora da Universidade Grenoble Alpes em Grenoble, França. Os ensaios mecânicos foram feitos conforme item 3.8.

5 - Resultados e Discussões

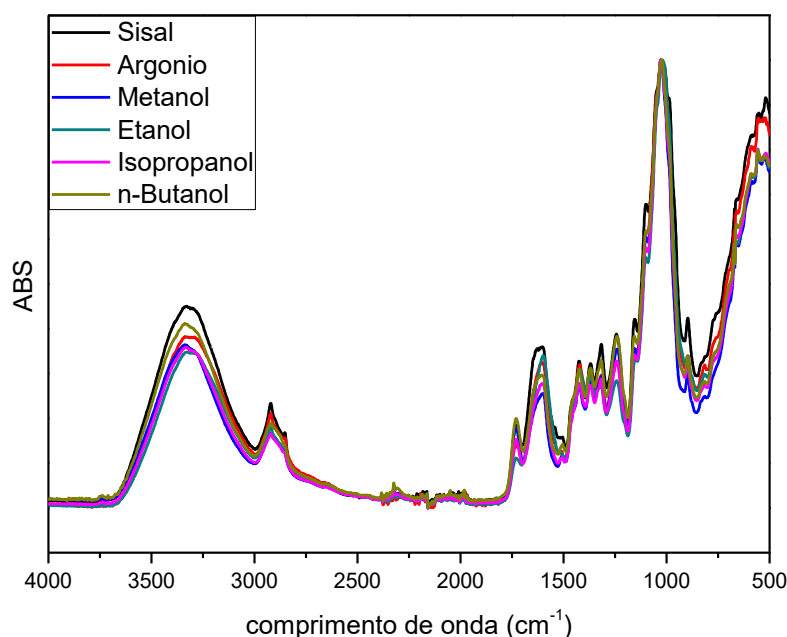
Na tabela 3 são mostrados os valores encontrados para a composição da celulose, hemicelulose e lignina para as fibras de sisal sem tratamento. Considerando que são muitos os fatores que podem influenciar a composição química de um material lignocelulósico, por exemplo: diferenças genéticas, diferenças na cultura (época de plantio, tipo de adubação) e ambientais (temperatura, água, clima, alimentação), os valores encontrados para os principais componentes estão de acordo com valores reportados na literatura [Ipharraguerre e Clark, 2003; Zambom et al., 2001].

Tabela 3 – Valores para a composição química das fibras de sisal.

Componentes	Conteúdo (%)
Celulose	69,00 ($\pm 0,44$)
Lignina	9,10 ($\pm 0,70$)
Hemicelulose	24,07 ($\pm 0,58$)

A Figura 6 apresenta as imagens de espectroscopia da região do infravermelho. Os espectros ilustram uma amplo e intenso pico entre 3200-3300 cm^{-1} correspondente à ligação de hidrogênio(O – H) que está presente tanto na estrutura da celulose quanto de outros elementos que compõe a fibra de sisal, como a lignina. Bandas da região de 1030–1150 cm^{-1} são principalmente devidas ao alongamento simétrico primários e secundários dos grupos hidroxilo. A banda em torno de 1724 cm^{-1} corresponde ao alongamento das ligações -C=O de ácido carboxílico alifáticos, presente nas hemiceluloses. A banda a 1238 cm^{-1} está relacionada com a vibração(C-O) dos grupos carboxílicos atribuídos principalmente à presença de ceras presente também na composição das fibras de sisal. [Rajkumar et al., 2015]. Os espectros para os diferentes tratamentos mostram perfis semelhantes, apesar das diferentes intensidades, não há evidências de modificações químicas, uma vez que as modificações acontecem superficialmente estando abaixo do limite de detecção para técnica de infravermelho.

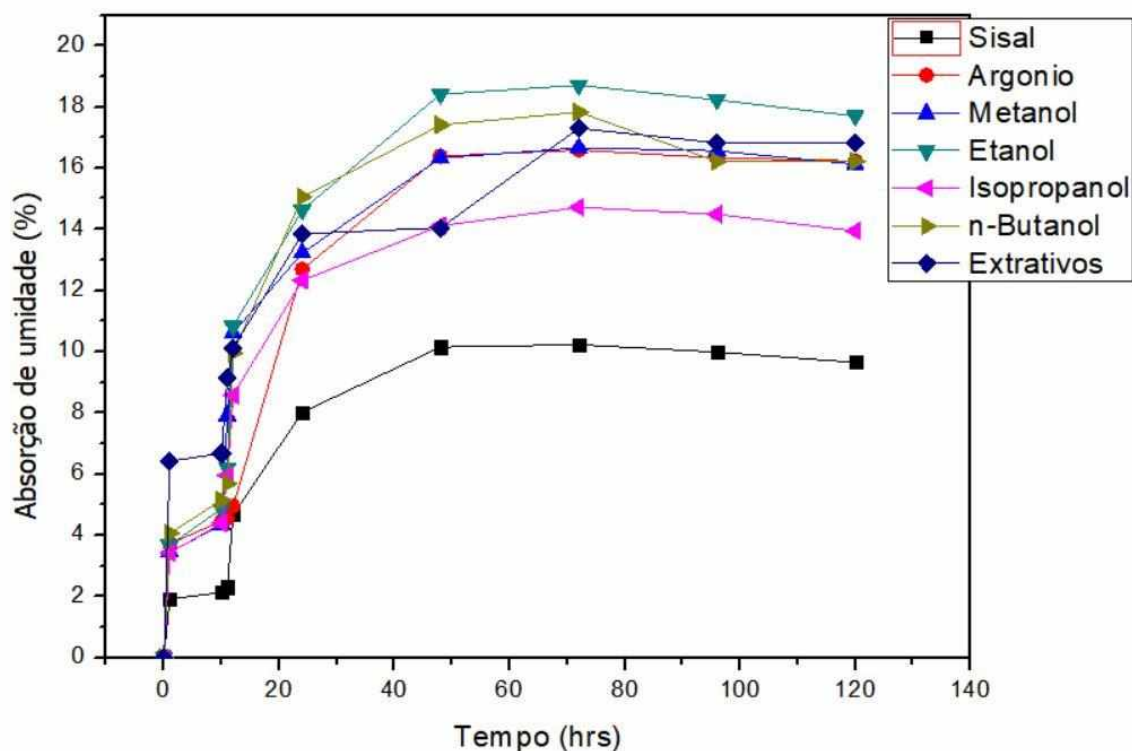
Figura 6 – Espectros de FTIR-ATR para as fibras de sisal tratadas e não tratadas.



Fonte: Própria Autora.

A Figura 7 apresenta as curvas de absorção de água para as fibras de sisal tratadas e não tratadas. A percentagem de absorção de água é representada em função do tempo. Todas as curvas de absorção são similares em natureza e indicam que as características de absorção de todos os compósitos são uniforme, ou seja, absorção de água aumenta linearmente com o tempo e, após cerca de 120 horas todas as curvas de absorção atingem o estado de saturação. A absorção máxima de água foi exibida pelo tratamento Si03 (argônio + etanol) tendo apresentado cerca de 17,5 % e a absorção mínima foi mostrada pela fibra de sisal sem nenhum tratamento, apresentando aproximadamente 9,6% de absorção. Todos os outros tratamentos apresentaram percentagem de absorção próxima ao mostrado pelo tratamento Si03 indicando que os tratamentos usando plasma e os diferentes álcoois estariam removendo as ceras que compõem a estrutura das fibras de sisal. Para tal investigação foi feita extração com hexano\ etanol das fibras de sisal sem tratamento e depois as fibras foram também submetidas às análises de absorção de água. A amostra sem os componentes apolares(ceras) mostrou absorção de água próxima aos apresentados pelas amostras Si02, Si03, Si04, Si05, Si06, comprovando que o tratamento com plasma de argônio foi responsável pela remoção das ceras presentes na estrutura das fibras de sisal.

Figura 7 - Gráfico de absorção de umidade para as fibras de sisal tratadas e não tratadas.



Fonte: Própria autora

A Figura 8 apresenta os difratogramas de Raios-X para as amostras de sisal tratadas e não tratadas.

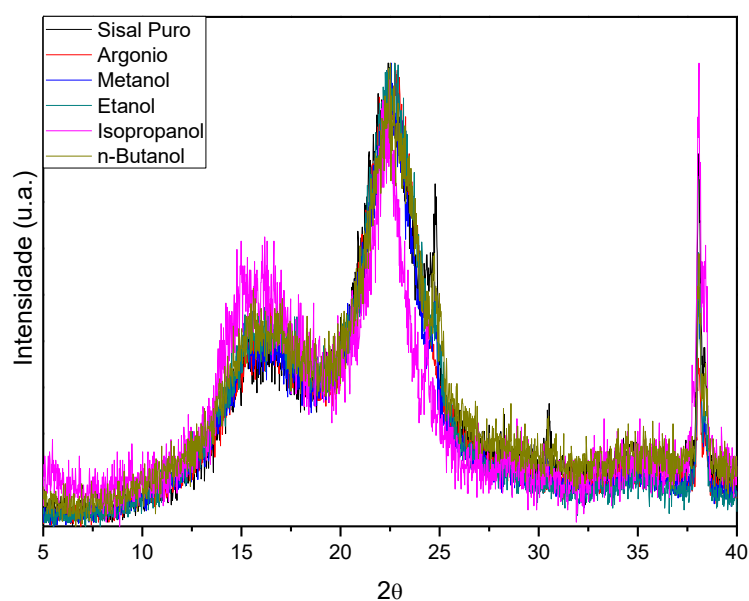
Pelos resultados mostrados nos gráficos, observa-se perfis cristalográficos característicos de celulose tipo I em todos os tratamentos, evidenciados pelo picos em $2\theta = 22^\circ$ e $2\theta = 15^\circ$. Não foram observados picos característicos de outros polimorfos da celulose, o que indica que a estrutura básica da celulose se manteve preservada mesmo com a aplicação dos plasmas de argônio e dos álcoois.

A Tabela 4 apresenta os valores para o índice de cristalinidade relativo calculado segundo a equação 01.

Tabela 4 – Valores de índice de cristalinidade relativo (ICr) para as amostras de sisal tratadas e não tratadas.

Amostra	Icr(%)
Si01	72,00
Si02	64,86
Si03	65,80
Si04	66,26
Si05	44,90
Si06	60,84

Figura 8 – Gráficos de Raios-X para todos os tratamentos das fibras de Sisal.



Fonte: Própria Autora.

Observando a Tabela 4, nota-se, que todos os tratamentos apresentaram valores de cristalinidade relativa muito próximos, o que evidencia que o tratamento do sisal com o plasma juntamente com os diferentes álcoois não estão modificando a estrutura interna das fibras. [Oudiani et al., 2011].

Para analisar parâmetros de rugosidade e superfície das amostras, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica

(AFM).

As imagens de MEV estão apresentadas no apêndice 1 e as imagens de AFM estão mostradas no apêndice 2.

Observando as imagens do apêndice 1, pode-se notar o aparecimento de pequenas linhas nas amostras Si02, Si03, Si04, Si05 e Si06 que não são observadas na amostra Si01. Essas pequenas linhas estão associadas a formação e ao aumento da rugosidade das superfícies das fibras de celulose.

O parâmetro rugosidade é um aspecto muito importante nos estudos para a produção de compósitos e diversos outros que envolvem a utilização de fibras vegetais, pois se relacionam diretamente com as características de adesão das amostras. [Jelil, 2015; Sreekumar et al., 2009; Marinelli et al., 2008].

As análises das imagens de AFM permitiu calcular a Rugosidade média (Ra), esses valores estão mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Valores de Rugosidade média (Ra) para as fibras de sisal tratadas e não tratadas.

Amostra	Ramédio(nm)
Si1	208,83
Si2	246,74
Si3	503,00
Si4	337,88
Si5	712,99
Si6	909,59

Através dos valores mostrados na tabela 5, podemos observar uma tendência no aumento da rugosidade média quando se aumenta a cadeia do álcool utilizado na modificação, mostrando que esses álcoois associados ao argônio estão sendo efetivos na promoção do aumento da rugosidade.

Esses dados levam a crer que as fibras tratadas apresentarão melhores características de adesão quando forem utilizadas na produção de compósitos.[Burakowski e Rezende, 2001; Pransilp et.al, 2016].

A tabela 6 apresenta os valores médios de Módulo de Young, Deformação e tensão na ruptura para as fibras de sisal e todos os tratamentos.

Tabela 6 – Valores para Módulo de Young, Deformação e Tensão na ruptura para todas as amostras de sisal.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Deformação(mm/mm)	Tensão na ruptura (MPa)
Si01	9221,48	0,09827	342,21
Si02	9.636,31	0,03978	319,58
Si03	12.231,68	0,03596	345,99
Si04	11.051,38	0,08072	258,78
Si05	7.274,12	0,03336	355,81
Si06	8.995,46	0,05173	305,99

Para melhor analisar as respostas dos resultados obtidos para análises mecânicas utilizou-se de ferramentas estatísticas

Segundo resultados apresentados na Tabela 7, todas as variáveis violaram os pressupostos de normalidade dos resíduos e homogeneidade das variâncias, com significância de 5%.

Tabela 7: Avaliação dos pressupostos da Análise de Variância, para as variáveis Módulo, Tensão e Deformação, segundo os testes de Shapiro-Wilk e Bartlett.

Variável	Shapiro-Wilk (p-valor)	Bartlett (p-valor)
Módulo	0,8511 (<0,05)	22,71 (<0,05)*
Tensão	0,9273 (<0,05)	8,649 (<0,05)*
Deformação	0,8291 (<0,05)	165,51 (<0,05)*

*Significativo a 5%

Com a violação dos pressupostos, foi realizado a análise de variância não paramétrica, utilizando o teste de Kruskal-Wallis, afim de verificar a significância dos tratamentos. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 8: Avaliação da significância dos tratamentos para as variáveis Módulo, Tensão e Deformação, segundo os testes de Kruskal-Wallis.

Variável	Kruskal-Wallis (p-valor)
Módulo	16,832 (<0,05)*
Tensão	5,126 (0,401)
Deformação	86,986 (<0,05)*

*Significativo a 5% pelo teste de Qui-quadrado.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 8, foi observado que nenhum dos tratamentos foi significativo para a variável Tensão. Já para as variáveis Módulo e Deformação os tratamentos foram significativos ao nível de 5% de probabilidade, mostrando que há diferença entre eles. Para estas variáveis foi realizado o teste de médias de Dunn, seguido da correção de Bonferroni, afim de se determinar qual dos tratamentos foi significativo. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Teste de Médias de Dunn, seguido pela correção de Bonferroni, para as variáveis Módulo e Deformação.

Variável	Tratamentos*					
	1	2	3	4	5	6
Módulo	9221,478 ^b	9636,309 ^{ab}	11051,385 ^{ab}	7274,117 ^b	12231,678 ^a	8995,455 ^b
Deformação	0,098 ^a	0,039 ^c	0,035 ^d	0,080 ^{ab}	0,033 ^c	0,051 ^d

* Médias seguidas de letras distintas, minúsculas, nas linhas, diferem estatisticamente, ao nível de 5% de significância, pelo teste Dunn.

Segundo os dados da Tabela 9, o tratamento 5 (Argônio e isopropanol) foi o que apresentou os resultados estatisticamente superiores aos demais para o módulo. Já para a variável Deformação, o tratamento 1(Padrão) foi o que se apresentou estatisticamente superior aos outros tratamentos. Ou seja, para esta variável, não há a necessidade da realização de tratamento químico para a modificação das fibras afim de conseguir resultados superiores.

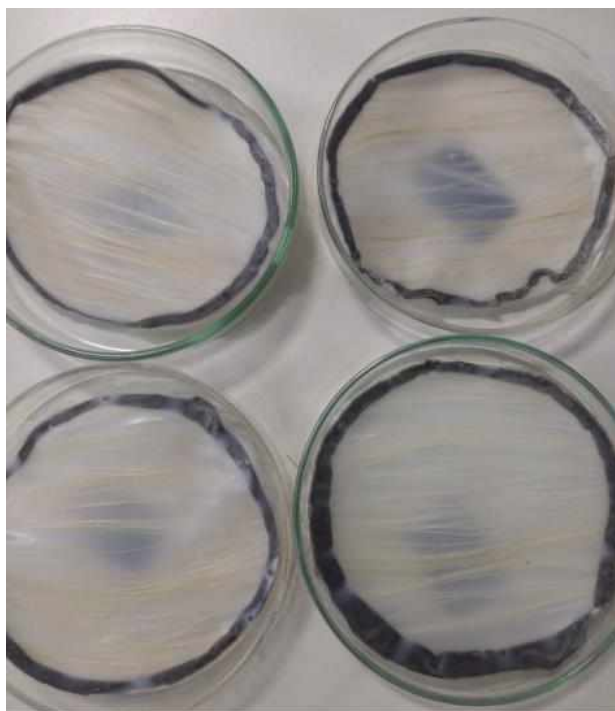
Através dos dados estatísticos pode-se perceber que os tratamentos influenciaram apenas na variável Módulo, sendo o tratamento Si05 o com melhor valor.

Esses dados apresenta-se muito interessantes do ponto de vista da modificação química de fibras vegetais, uma vez que muitas modificações químicas acabam por diminuir esses parâmetros. [Barra et al., 2015]

Tanto os compósitos orientados como os não-orientados foram feitos pela técnica de *casting*, em que o 2,70g do polímero PBAT foi dissolvido em 50,00mL de clorofórmio. Posteriormente 0,30g das fibras foram adicionadas à solução, para a formação dos compósitos não-orientados. Para os compósitos orientados, o processo de dissolução do polímero foi semelhante, porém as fibras foram fixadas as placas de petri co o auxílio de uma fita dupla face e então a solução polimérica foi vertida sobre a placa. Os compósitos foram então secos sob atmosfera saturada de clorofórmio por 10 dias, para que houvesse evaporação lenta do solvente.

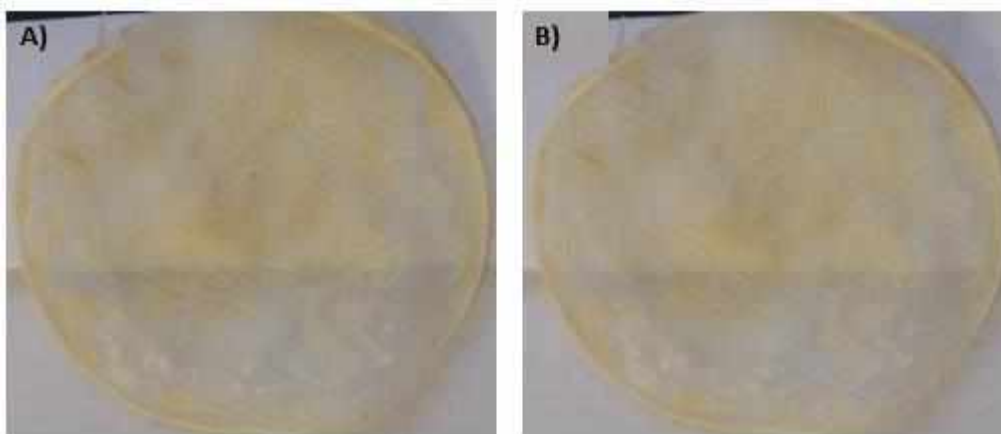
A figura 9 mostra os compósitos orientados e a figura 2 os compósitos não orientados.

Figura 9 – Fotografia dos compósitos orientados



Fonte: própria

Figura 10 - Compósitos de sisal não-orientados; a) Compósito de sisal modificado com etanol e; b) compósito de sisal modificado com n-Butanol.



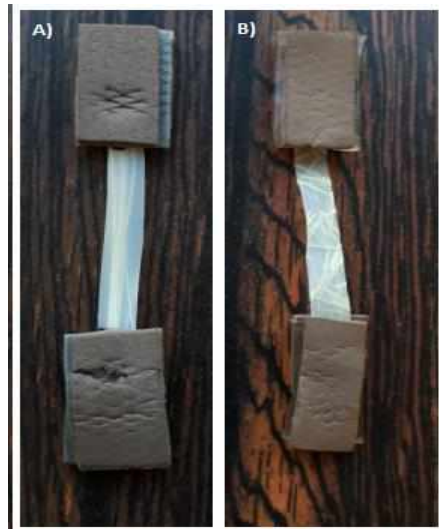
Fonte: Própria autora

Através da figura 10, pode-se perceber que as fibras não orientadas mostraram boa dispersão na matriz polimérica, este é um dos principais fatores a serem observados quando se trabalha com produção de compósitos poliméricos a base de fibras vegetais, uma vez a não homogeneidade da distribuição das fibras frente à matriz polimérica pode prejudicar a transferência de carga fibra/matriz [Senthilkumar et al., 2018]

Os compósitos foram então submetidos aos ensaios de tração para avaliação das propriedades mecânicas. Para tal, foram ensaiados dez corpos de prova para cada um dos diferentes tratamentos e diferentes orientações.

Os corpos de prova foram cortados com 0,5 cm de largura e 5,0 cm de comprimento aderidos a um suporte de EVA, deixando então 3,0 cm de comprimento entre garras para o ensaio de tração, como mostrado pela figura 11.

Figura 11 – Corpos de provas a serem ensaiados para tensão deformação. a) compósitos com fibras orientadas e; b) compósitos com fibras não-orientadas.



Fonte: Própria autora

Através do ensaio de tração é possível determinar o módulo de Young (MPa), a Tensão na ruptura (MPa) e deformação (%), porém para os compósitos de PBAT com sisal, apenas o módulo de Young foi determinado, uma vez que, o PBAT possui um elevado alongamento na ruptura, em alguns casos, superior a 600% [John e Thomas, 2008; Silva e D’Almeida, 2009], por esse seu alto alongamento, como mostrado na figura 4 muitas vezes não é possível medir a tensão na ruptura, bem como os valores de deformação real, pois não há rompimento do corpo de prova e sim o descolamento do corpo de prova da base de ensaio, não sendo então um valor verdadeiro.

Figura 12 - Elongação de 600% do corpo de prova do compósito de fibra de sisal e PBAT.



Fonte: Própria Autora.

Porém é possível avaliar a capacidade de reforço transferida pelas fibras através do cálculo do módulo de Young. Esses valores estão mostrados na tabelas 10.

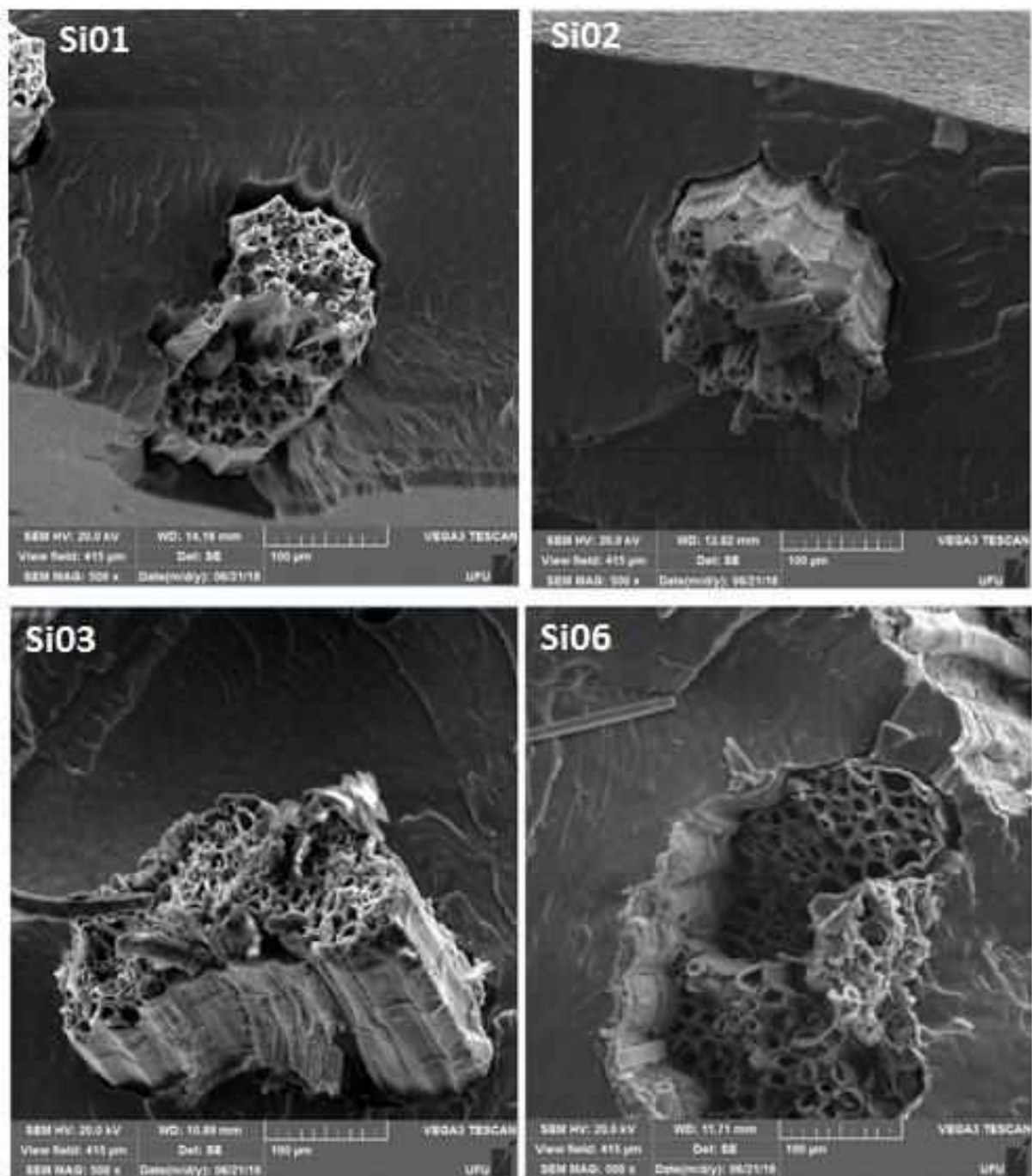
Tabela 10 – Valores de Módulo de Young (MPa) para as fibras orientadas e não-orientadas.

Orientadas	Módulo de Young (MPa)	Não - Orientadas	Módulo de Young (MPa)
Si01	25,21 ± 4,50	Si01	25,29 ± 8,33
Si02	32,84 ± 5,64	Si02	28,64 ± 8,04
Si03	126,78 ± 4,13	Si03	30,17 ± 7,20
Si04	54,04 ± 2,22	Si04	30,35 ± 7,43
Si05	168,38 ± 5,12	Si05	30,61 ± 9,00
Si06	94,21 ± 5,64	Si06	36,55 ± 7,80
PBAT	35,12 ± 2,13		

Através dos valores de módulo de Young, podem-se observar maiores valores para os compósitos com fibras orientadas enquanto que para as fibras não orientadas não houve mudança significativa em relação ao PBAT puro. A razão para valores maiores apresentados pelas fibras orientadas está relacionada à maior capacidade delas transferirem os esforços aplicados sobre a matriz diretamente para as fibras. [Monteiro et al., 2006, Orue

et al., 2016; Vieira et al., 2017]. A transferência de reforço fibra/matriz, resultando em um maior módulo de Young se relaciona diretamente à adesão da fibra à matriz polimérica. Essa adesão é aumentada quando se aumenta a rugosidade da fibra, ao analisar a tabela 10 e compará-la a Tabela 5, nota-se que os maiores valores para módulo de Young para as foram aqueles que apresentaram maiores valores de rugosidade média. A adesão também pôde ser observada através das imagens de MEV, apresentada na figura 13. Essas imagens foram feitas na região de fratura do compósito e observa-se nitidamente a diferença de adesão entra a fibra não tratada e as fibras tratadas, evidenciada pela distância entre o polímero e a fibra.

Figura 13- Imagens de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos compósitos com fibras orientadas.



Fonte: Própria Autora.

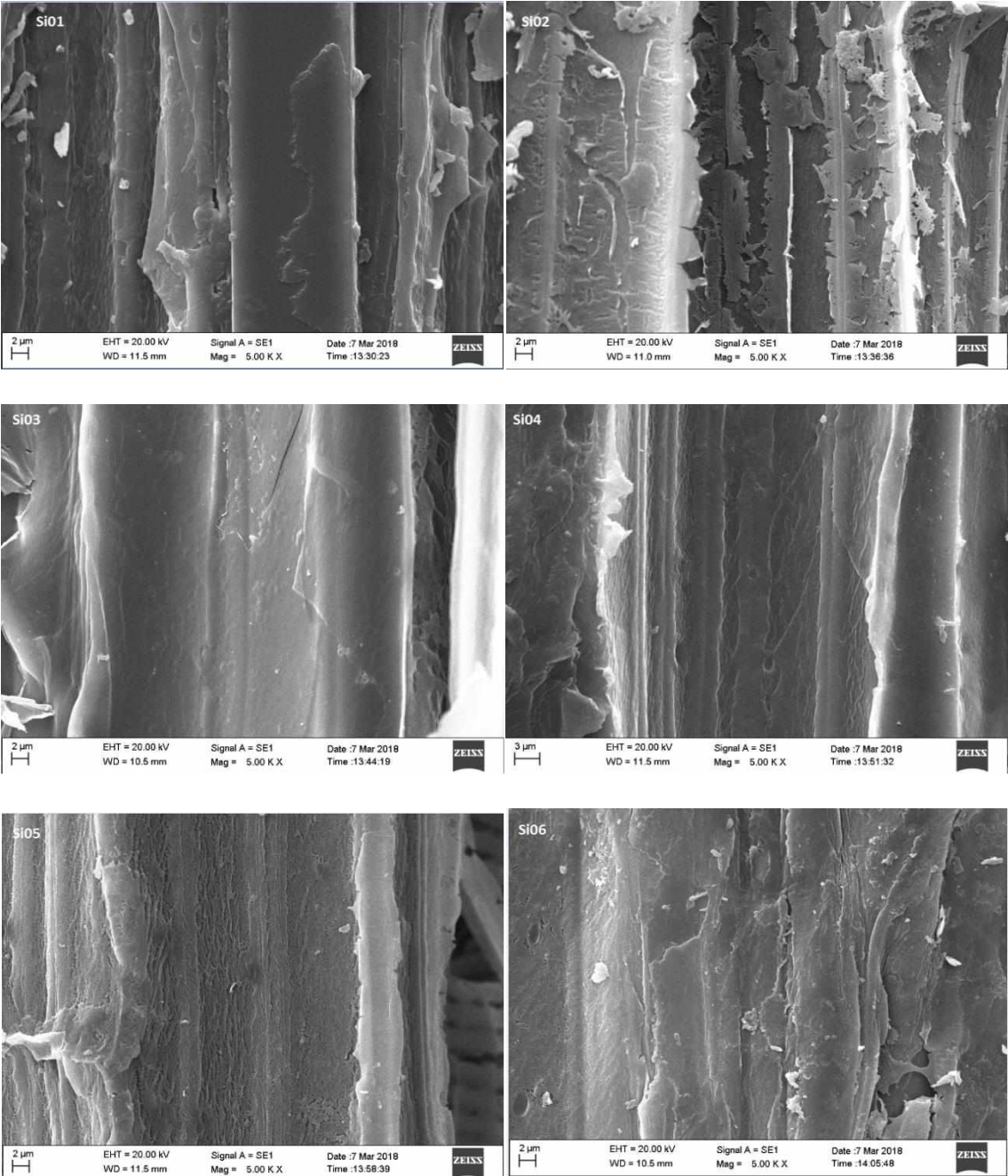
6 - Conclusões.

A utilização de plasma de argônio juntamente com os diferentes álcoois foram eficazes na modificação superficial das fibras de sisal, mostrados principalmente, pelo aumento da rugosidade das fibras tratadas em função das fibras não tratadas.

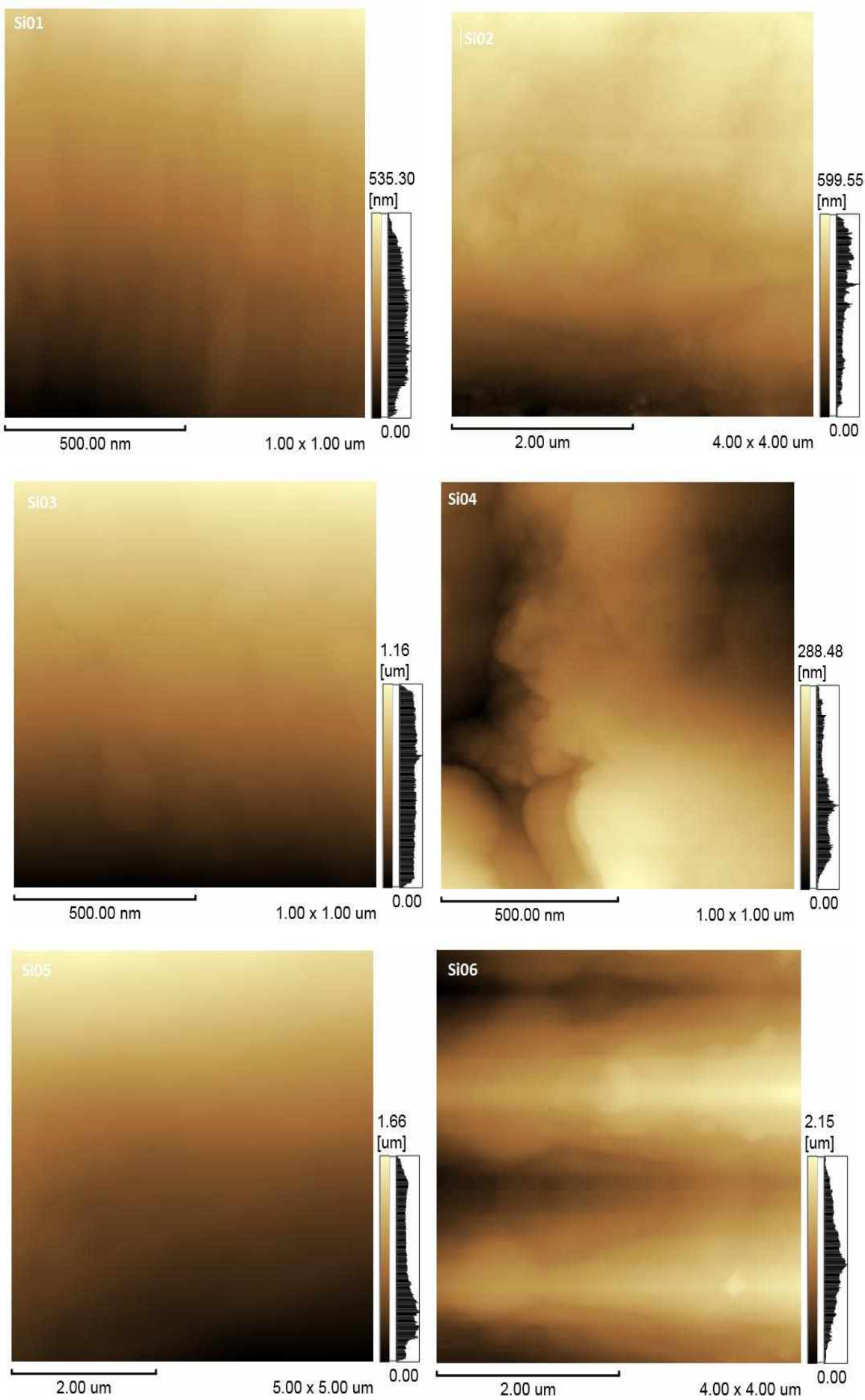
Os tratamentos também apresentaram-se interessante do aspecto de não interferirem na composição básicas das fibras de celulose presente no Sisal, mantendo-a como a original, justamente por estarem acontecendo de maneira superficial.

As modificações com plasma de argônio e álcoois se sobressaem às aquelas em que química úmida convencional são usadas pois não geram resíduos e utilizam pouco ou nenhum solvente.

Apêndice 1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as fibras de sisal tratadas e não tratadas por plasma.



Apêndice 2– Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) para as fibras de sisal tratadas e nao tratada.



7 - Referências Bibliográficas.

- Alavudeen A., Rajini N., Karthikeyan S., Thiruchitrambalam M., Venkateshwareen V., Material Design. 66, 246 - 257 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.067>
- Andrade C.T., Coutinho F.M.B., Dias M.L., Lucas E.F., Oliveira C.M.F., Tabak D., Dicionário de Polímeros. 2, 728-765 (2010).
- Ass B.A.P., Belgacem M.N., Frollini E., Carbohydrate. Polymers. 63, 19 - 29 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.06.010>
- Avérous L., Polylactic Acid: Synthesis. Properties and Applications. In: Belgacem. M.N.; Gandini. A. (Org.) Monomers. Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier, 433 – 448 (2008). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1>
- Bellani C.F., Morelli C.L., Ferrand A., Benkirane-Jessel N., Bretas R.E.S., Branciforti M.C., International Journal of Biological Macromolecules.(2014).
- Bhaduri S.K., Mathew M. D., Day A., Pandey S. N., Cellulose Chemistry and Technology. 28, 391 – 399 (1994).
- Bledzki A.K., & Gassan J., Progress in Polymer Science. **24**, 221 – 274 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5)
- Chandrasekar M., Ishak M.R., Sapuan S.M., Leman Z., Jawaid M., **Plastics, Rubber** and Composites. 46, 119 – 136 (2017). <https://doi.org/10.1080/14658011.2017.1298550>
- Chielhi E., Solaro R., Biodegradable Polymeric Materials. Advanced Materials. v. 8 (1996). <https://doi.org/10.1002/adma.19960080406>
- Costa F.H.M.M., Polymer-Plastics Technology and Engineering. 38, 1081 - 1094 (1999). <https://doi.org/10.1080/03602559909351632>
- De Paoli M.A., Degradação e Estabilização de Polímeros. Editora Artliber (2009).
- Devajaru A., Sivasamy P., Materialstoday: Proceedings. 5, 14262 – 14366 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.03.020>
- Elena C., Cerminati S., Ravassi P., Rasia R., Peiru S., Menzella H.G., Castelli M.E., Process Biochemistry. 54, 67–72 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.01.011>

- Fairbridge C., & Ross R. A., Journal of Applied Polymer Science. **22**, 497 - 510 (1978).
<https://doi.org/10.1002/app.1978.070220217>
- Ferreira F. C., Curvelo A. A. S., Mattoso L. H. C., Journal of Applied Polymer Science. **89**, 2957 - 2965 (2003). <https://doi.org/10.1002/app.12409>
- Ferreira S.R., Silva F.A., Lima P.R.L., Toledo Filho R.D., Construction and Building Materials. **139**, 551 -561 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.004>
- Gram H.E., Durability of Natural Fibres in Concrete. Swedish Cement and Concrete Research Institute. **83**, 225 p (1983).
- Jelil R.A, Journal of Material Sciences. **50**, 5913–5943 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9152-4>
- John M.J., Thomas S., Carbohydrate Polymers. **71**, 343 – 364 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>
- Joseph K., Thomas S., Pavithran C., Polymer. **37**, 5139 - 5149 (1996).
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00144-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00144-9)
- Kabir M., Wang H., Lau K., Cardona F., Composites Part B: Engineering. **43** 2883 – 2892 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>
- Karus M., Kaup M., Journal of Industrial Hemp. **7**, 119 – 131 (2002).
https://doi.org/10.1300/J237v07n01_10
- Keckes J., Burgert I., Frühmann K., Müller M., Kölln K., Hamilton M., Burghammer M. Roth S.V., Stanzl-Tschegg S., Fratzl P., Nature Materials. **2**, 810 – 814 (2003).
<https://doi.org/10.1038/nmat1019>
- Kim H. J., Park S., Kim S.H., Kim J.H., Yu H., Lee S.H., Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. **122**, 170 – 178 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.09.007>
- Kulkarni A.G., & Vijayan K., Journal of Material Science. **18**, 2290- 2296 (1983).
<https://doi.org/10.1007/BF00541832>
- Leão R. M., 2012, Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil (2012).

- Li C., Wan J., Pan Y.T., Zhao P.C.H., Wang D.Y., ACS Sustainable Chemical Engineering. 4, 3113 - 3121 (2016). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00134>
- Li Y., Du W., Liu D., Biochemical Engineering Journal. 94, 45 – 49 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.11.001>
- Li Y., Mai Y. W., Ye L., Composites Science and technology. 6, 2037 – 2055 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00101-9)
- Liu Y., Jing Z., Zhang T., Chen Q., Tang S., Food and Bioproducts Processing. 111, 93 – 103 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.07.004>
- Luo S., Chen S., Chen Y., Chen S., Ma N., Wu Q., RSC Advances. 6, 72022 – 72029 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA14627A>
- Maldas D., & Kokta B.V., Journal of Adhesion Science and Technology. 5, 727 - 740 (1991). <https://doi.org/10.1163/156856191X00666>
- Mallick P.K., Fiber-reinforced composites: materials, Manufacturing Design, CRC PRESS, (2007). <https://doi.org/10.1201/9781420005981>
- Mao X., Liu Q., Qiu Y., Han Q., Journal of Biotechnology, v. 249, p. 51–58, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2017.03.029>
- Mariano M., Cercena R., Soldi V., Industrial Crops and Products. 94, 454 – 462 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.011>
- Mariano M., Cercená R., Soldi V., Industrial Crops and Products. 94, 454 – 462 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.011>
- Marinelli A.L., Monteiro M.R., Ambrósio J.D., Branciforti M.C., Kobayashi M., Nobre A. D., Polímeros: Ciência e Tecnologia. 18, 92-99 (2008). <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000200005>
- Martijn L.M.B, Stijn N.C.D., Cok., Martin K.P., Shen L., Journal of Cleaner Production. 149, 818 – 827 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.073>
- Martin A. R., 2001, Caracterização e Modificação de Fibras de Sisal por Plasma a Frio Visando Aplicação em Compósitos Poliméricos. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2001).

- Martin A. R., Manolache S., Denes F. S., Mattoso L. H. C., Journal of Applied. Polymer Science. 85, 2145 - 2154 (2002). <https://doi.org/10.1002/app.10801>
- Martin A.R., Denes F.S., Rowell R.M., Mattoso L.H.C., Polymer Composites, **24**, 464 - 474 (2003). <https://doi.org/10.1002/pc.10045>
- Martins M. A., 2001, Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Borracha de Pneu Triturado. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2001).
- Mattoso L. H. C., Ferreira F. C., Curvelo A. A. S., Leão A. L., Carvalho F. X., Frollini E., Lignocellulose-Plastic Composites (ed.), USP & UNESP, São Paulo (1997).
- Maya M.G., Soney C. G., Thomas K, Sreekala M.S., Thomas S., Polymers from Renewable Resources. 8, 27-42 (2017). <https://doi.org/10.1177/204124791700800103>
- Medina, J. C. - "O sisal", Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, São Paulo (1954).
- Mei L.H.I., Mariani P.D.S.C., Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs (2005).
- Meunier-Goddik L., Bothwell M., Sangseethong K., Piyachomkwan K., Chung Y., Thammasouk K., Tanjo D., Penner M.H., Enzyme and Microbial Technology. 24, 667 - 672 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(99\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(99)00003-4)
- Mohanty A Misra., M., Hinrichsen G., Macromolecular Materials and Engineering. 276, 1 – 24 (2000). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1439-2054\(20000301\)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W)
- Moliner C., Badia J.D., Bosio B., Arato E., Ribes-Greus A., Thermochimica Acta. 670, 169 – 177 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.029>
- Morelli C.P., 2014. Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil (2014).
- Motta L.A.C., John V.M., Agopyan V., Materials Science Forum. 636, 253 - 259 (2010). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.253>

- Mukherjee P. S., & Satyanarayana K. G., Journal of Material Science. **19**, 3925 - 3934 (1984).
<https://doi.org/10.1007/BF00980755>
- Oudiani A. E., Chaabouni Y., Msahli S., Carbohydrated Polymers. **86**, 1221 – 1229 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.037>
- Oudiani A.E., Chaabouni Y., Msahki S., Carbohydrated Polymers. **86**, 1221 – 1229 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.037>
- Pransilp P., Pruettiphap M., Bhanthumnavin W., Paosawatyanyoung B., Kiatkamjornwong S., Applied Surface Science. **364**, 208-220 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.102>
- Rajkumar S., Tjong J., Nayak S.K., Sain M., Journal of Reinforced Plastics and Composites. **34**, 807–818 (2015). <https://doi.org/10.1177/0731684415580630>
- Ramzy A., Beermann D., Steuernagel L., Meiners D., Ziegmann G., Composites. Part B, Engineering. **66**, 287-298 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.016>
- Rana R.S., Kumre A., Rana S., Purohit R., Materialstoday: Proceedings. **4**, Part D, 5445 – 5451 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.05.056>
- Reddy N., & Yang Y., Polymer. **46**, 5494 - 5500 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.073>
- Sanjay M., Yogesha B., Materialstoday: Proceedings . **4**, 2739 – 2747 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.151>
- São K. P., Samantaray B. K., Bhattacharjee S., Journal of Applied Polymer Science. **52**, p.1687-1694 (1994). <https://doi.org/10.1002/app.1994.070521203>
- Sathishkumar T., Navaneethakrishnan P., Shankar S., Rajasekar R., Fibers Polymer. **15**, 1927 –1934 (2014). <https://doi.org/10.1007/s12221-014-1927-8>
- Senthilkumar K., Saba N., Rajini N., Chandrasekar M., Jawaaid M., Suchart S., Othman Y., Construction and Building Materials. **174**, 713–729 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.143>
- Silva D.J., D’Almeida M.L.O., O papel. **70**, 34 – 52 (2009).
- Silva O. R. R., & Beltrão N. R. R. F., "O Agronegócio do Sisal no Brasil", Embrapa, Brasília (1999).

Silveira M.S., 2008. Aproveitamento das cascas de coco verde para a produção de briquete em salvador. Dissertação de Mestrado. Gerenciamento e tecnologias ambientais no Processo Produtivo, escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (2008).

Siqueira G., Bras J., Dufresne A., Properties and Applications Polymers. 2, 728 - 765 (2010).
<https://doi.org/10.3390/polym2040728>

Sood M., Dharmpal D., Gupta V.K., Materialstoday: Proceedings. 2, 3149 – 3155 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.103>

Sreekumar P.A., Thomas S.P., Saiter J M., Kuruvilla J., Unnikrishnan G., Thomas S., Composites Part(A). 40, 1777-1784, (2009) <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.013>

Tomaz R.M.A.G., Bittencourt E., Sabino N.P., Kondo J.I., Bragantia - Online, 53, 121 - 126 (1994). <https://doi.org/10.1590/S0006-87051994000100013>

Wang B., Sain M., Oksman K., Applied Composite Materials. 14, 89 – 102 (2007).
<https://doi.org/10.1007/s10443-006-9032-9>

Yusriah L., Sapuan S., Zainudin E., Mariatti M., Journal of Cleaner Prodction. 72, 174 – 180 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.02.025>