



PLASMA EM MEIO LÍQUIDO PARA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRA DE CELULOSE

Anderson Thiago Vasconcelos Veiga

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

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro
Julho de 2020

PLASMA EM MEIO LÍQUIDO PARA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRA DE
CELULOSE

Anderson Thiago Vasconcelos Veiga

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

Orientadora: Renata Antoun Simão

Aprovada por: Prof^a. Renata Antoun Simão.

Prof^a. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré.

Prof^a. Rosane Aguiar da Silva San Gil.

Prof^a. Cristina Tristão de Andrade.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2020

Veiga, Anderson Thiago Vasconcelos Veiga

Plasma em meio líquido para modificação superficial
de fibra de celulose / Anderson Thiago Vasconcelos Veiga.
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

VIII, 99 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 75-78.

1. Funcionalização de celulose. 2. Plasma em meio
líquido. 3. Lignina. I. Simão, Renata Antoun. II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III.
Título.

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

PLASMA EM MEIO LÍQUIDO PARA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRA DE CELULOSE

Anderson Thiago Vasconcelos Veiga

Julho/2020

Orientadores: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este estudo apresenta uma nova metodologia para aplicação do jato de plasma atmosférico em meio líquido, como o objetivo de funcionalizar superficialmente as fibras de celulose microestruturada e papel de filtro de celulose. As fibras foram tratadas com os anidridos acético, maleico fundido e suspensão de lignina em acetona, que resultaram em alterações nas respectivas propriedades. A estabilidade térmica das fibras avaliada por termogravimetria foi reduzida para as fibras tratadas, mais pronunciada naquela tratada com a suspensão de lignina. Nesse, foi possível observar a deposição de um filme fino na superfície das fibras por MEV. Em todos os casos foi possível caracterizar por FTIR a ligação química entre as unidades graftizadas e as fibras, além da alteração da estrutura cristalina provocada pelo jato de plasma, caracterizada por RMN no estado sólido. A técnica de tratamento com plasma em meio líquido também se mostrou eficiente para hidrofobizar a superfície de papéis de filtro com a suspensão de lignina e o metacrilato de metila.

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

IN LIQUID PLASMA FOR CELLULOSE FIBER SURFACE MODIFICATION

Anderson Thiago Vasconcelos Veiga

July/2020

Advisors: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study provides a new methodology for the application of atmospheric in liquid plasma, aiming microstructured cellulose fibers and cellulose filter paper surface functionalization. Fibers were treated with acetic anhydride, melted maleic anhydride, and suspension of lignin in acetone, which resulted in changes in respected properties. The thermal stability of fibers, evaluated by thermogravimetry, was reduced for treated ones, more pronounced with lignin suspension. In the latter, it was possible to observe the deposition of a thin film on the surface of the fibers by SEM. In all cases, it was possible to characterize by FTIR a chemical bond between grafted units and fibers, however, an alteration of the crystalline structure caused by the plasma was characterized by solid-state NMR. The in liquid plasma treatment technique presented here also showed efficient to hydrophobize the surface of cellulose filter papers with lignin suspension and methyl methacrylate.

SUMÁRIO

I.	Introdução	1
II.	Objetivos	3
III.	Revisão Bibliográfica	4
	a. Materiais Poliméricos Biodegradáveis e de Origem Natural	4
	b. Celulose e Nanocelulose	6
	c. Explosão a Vapor	9
	d. Funcionalização de Fibras de Celulose	10
	e. Lignina	12
	f. Ligação entre Lignina e Celulose	14
	g. Técnicas de Caracterização	17
	I. Análise Termogravimétrica (TGA)	17
	II. Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	19
	III. Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C de sólidos (RMN-CPMAS)	20
	h. Plasma	24
	i. Interação do plasma em Meio Líquido	28
	i. Efeito da Radiação Ultravioleta (UV)	31
	ii. Efeitos de Fluxo	31
	iii. Espécies Reativas	33
	j. Aplicação para Modificações Superficiais	34
IV.	Parte Experimental	36
	a. Materiais	36

b. Análise do efeito do plasma na geração de novas espécies e no fluxo no meio reacional.	37
c. Tratamento das fibras de celulose com suspensão de lignina	37
d. Tratamento das fibras de celulose com anidrido maleico fundido	38
e. Tratamento das fibras de celulose com anidrido acético	38
f. Explosão a vapor	39
g. Tratamento do filtro de papel de celulose com reagentes líquidos sob jato de plasma	39
h. Investigação morfológica das fibras de celulose por Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	40
i. Avaliação da estabilidade térmica das fibras por Análise Termogravimétrica (TGA)	40
j. Caracterização química por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
k. Caracterização química e estrutural por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de sólidos (RMN-CPMAS)	41
l. Medida do Ângulo de Contato em Água	41
m. Fluxograma dos procedimentos realizados	44
n. Tabela das amostras processadas e amostras de controle	45
V. Resultados e Discussão	46
a. Análise do efeito de fluxo e geração de espécies pelo jato de plasma	46
b. Análise do visual e morfologia das fibras de celulose por MEV	47
c. Efeitos da exposição ao plasma na estabilidade térmica da celulose	54
d. Análise das modificações químicas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	61

e. Análise das modificações químicas por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos	65
f. Avaliação da hidrofobicidade de filmes de celulose pela medida do ângulo de contato em água	67
g. Proposta de funcionalização das fibras de celulose com o emprego de jato de plasma em reagente líquido	69
VI. Conclusões	74
VII. Bibliografia	75
Anexo	79

I. Introdução

Os materiais de origem natural e biodegradáveis são cada vez mais demandados em função da necessidade de reduzir o consumo de matéria prima de origem fóssil. A procura por polímeros renováveis e sustentáveis fez explodir o número de trabalhos científicos que utilizam diversos tipos de materiais desde o começo do século XXI. Porém é observado que esses materiais nem sempre apresentam as propriedades físicas e mecânicas adequadas para as diversas aplicações, onde tradicionalmente os polímeros oriundos de petróleo são empregados (SHAH et al., 2015).

Um material muito promissor é a celulose, o biopolímero mais abundante e que apresenta propriedades excepcionais. Ela pode ser produzida a partir de tratamentos químicos ou mecânicos de fibras naturais de biomassa e se apresenta sob diversas formas, como nanocristais ou fibras. Porém, devido a presença de grande quantidade de grupos hidroxila na superfície é um material hidrofílico (tem afinidade pela água), que torna sua aplicação limitada. Para contornar esses problemas pode-se proceder a modificação superficial com a incorporação de novos grupos funcionais ou cadeias poliméricas, o que aumenta a compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas. Diversas metodologias de funcionalização da celulose já são estudadas e até mesmo produzidas em escala comercial. Todavia, esses tratamentos resultam em grande produção de rejeitos químicos, que contribuem para o aumento do impacto ambiental do processo e os custos final do produto (ROL et al., 2019).

Um outro material de origem natural promissor e muito abundante é a lignina, que tem sido estudada para a produção de materiais de alto desempenho, inclusive como recobrimento de nanofibrilas de celulose (GUPTA et al., 2017). Esse biomaterial pode ser incorporado à superfície das fibras de diversas maneiras, seja por recobrimento adsorvido ou por graftização dos grupos funcionais externos. A polimerização e funcionalização com lignina pode ocorrer via formação de sítios de radicais livres, que eventualmente graftizam outras cadeias poliméricas, com formação de um material ramificado (NASEEM et al., 2016).

A utilização de plasma para gerar radicais livres é conhecida, inclusive para promover a polimerização a partir de monômeros gasosos (SAMANTA et al., 2012). O plasma pode ser gerado a partir da aplicação de energia a um gás, com a produção de espécies e íons excitados. Quando gerado sob pressão atmosférica produz espécies

com tempo de vida muito curta e que voltam ao estado fundamental com emissão de um fóton. Também são formadas espécies metaestáveis em estados excitados, que apresentam tempos de vida mais longos. A vantagem de utilizar a pressão atmosférica se dá em função da redução de custos de equipamentos a vácuo e complexidade desse sistema, além da difícil combinação do vácuo com reagentes em meio líquido (TENDERO et al., 2006).

A utilização de processos de plasma em baixa temperatura e pressão atmosférica pode fornecer um processamento limpo e amigável ao meio ambiente. É possível induzir mudanças químicas na superfície dos materiais, sem afetar as propriedades internas ou estruturais. Utilizando-se o ar do ambiente como fonte de gás é possível gerar espécies ativas como radicais de oxigênio, que interagem com as superfícies expostas (CHOUKOUROV, 2019).

Usualmente utilizado sobre substrato sólido, estudos recentes observaram fenômenos interessantes quando jatos de plasma foram aplicados em meio líquido, como a água. Foi possível notar que a região de interface entre o plasma e o líquido tornou-se quimicamente ativa, que pode promover reações químicas através da fotólise, causada pela radiação UV, e pelas espécies reativas geradas. Apesar da área de contato do líquido com a ponta do plasma ser muito pequena, os efeitos do plasma podem ser percebidos em todo o meio líquido através do fluxo que é gerado. Quando produtos químicos são adicionados em meio líquido diversas reações adicionais podem ser observadas, como a formação de nanopartículas ou filmes poliméricos (REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018).

Essas observações apontam para a possibilidade do emprego de jato de plasma com ar do ambiente de orgânicos para funcionalizar fibras de celulose com diversos reagentes, como anidridos ácidos, lignina ou monômeros. Com isso, é possível que ocorram reações químicas entre essas entidades e os grupos funcionais mais expostos da celulose e até a formação de filmes poliméricos graftizados ou adsorvidos sobre a superfície das fibras. Esse novo material poderá apresentar novas características que se distinguem do material precursor, além de uma nova rota de processamento mais limpa e eficiente.

II. Objetivos

Essa dissertação de Mestrado teve como objetivo principal a funcionalização de fibras de celulose utilizando-se o jato de plasma em meio líquido com diversos reagentes líquidos.

Os objetivos específicos foram:

- Produção de fibras de celulose nanoestruturadas com a técnica de explosão a vapor;
- Aplicação do método de jato de plasma diretamente sobre reagentes líquidos com as fibras de celulose;
- Recobrimento de filtro de papel de celulose com uma camada hidrofóbica, com a utilização de reagentes líquidos e com o emprego do jato de plasma;
- Avaliação da mudança na morfologia das fibras tratadas por plasma e explosão a vapor por Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV);
- Caracterização das mudanças químicas na superfície das fibras de celulose por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C de sólidos;
- Observação da variação na estabilidade térmica das fibras tratadas por jato de plasma por Análise Termogravimétrica (TGA);
- Verificação do impacto do jato de plasma nos papéis de filtro de celulose com diferentes reagentes líquidos na hidrofobicidade, através da medida do Ângulo de Contato em Água.

III. Revisão Bibliográfica

a) **Materiais Poliméricos Biodegradáveis e de Origem Natural**

Utilizados pelo homem há séculos, os materiais poliméricos permitiram a humanidade fazer avanços tecnológicos ao longo dos anos. Os polímeros de origem natural (como a madeira, algodão, lã, couro, borracha e outros) fazem parte do cotidiano do ser humano por milênios. Porém somente com o advento da produção de polímeros sintéticos, após a segunda guerra mundial, é que foi possível produzir esses materiais sintéticos em larga escala e em baixo custo (MORRIS, 1989). Atualmente esses materiais são encontrados em diversas aplicações, onde tradicionalmente se usavam cerâmicos ou metais, em função dos avanços científicos que possibilitaram identificar as estruturas químicas e estruturais, que permitiram a síntese de novos polímeros a partir de pequenas moléculas (monômeros ou unidades repetitivas).

Pode-se deduzir, portanto, que essa classe de materiais poliméricos possui diversas denominações. A indústria de plástico brasileira, representada pela Abiplast (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), classifica os polímeros conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos plásticos de acordo com a origem e biodegradabilidade. (Adaptado de TEIXEIRA, 2019)

Fonte	Categoria	Exemplo	Origem
Renovável	Bioplásticos	PE verde, PET verde e PTT verde	soja, milho e cana de açúcar
	Bioplásticos biodegradável	PLA, PHA, PBS, Misturas de Amido.	milho, cana de açúcar, mandioca e microorganismos
Não	Plástico Convencional	PE, PP, PET, PVC	petróleo e gás natural
Renovável	Plástico Biodegradável	PBAT, PCL	petróleo

Legenda: PE verde: polietileno verde; PET verde: politereftalato de etileno verde; PTT verde: politereftalato de trimetileno verde; PLA: poliácido láctico; PHA: polihidroxialcanoatos; PBS: polibutileno succinato; PE: polietileno; PP: polipropileno; PET: politereftalato de etileno; PVC: policloreto de vinila; PBAT: polibutileno adipato co-tereftalato; PCL: policaprolactona.

Como pode ser observado na Tabela 1, uma classe de grande destaque atualmente é a de materiais de origem renovável. Esses polímeros e compósitos bio-baseados tem gerado grande interesse devido a redução das reservas de combustíveis

fósseis e dos alertas globais sobre mudanças no clima. Os avanços nessa área podem oferecer grandes possibilidades para a criação de novos materiais “verdes”, ou seja, de origem natural e alguns com possibilidade de reciclagem, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Além disso, podem gerar produtos tecnicamente e economicamente viáveis com avanços no design, comercialização e utilização de processos que reduzem a geração de poluição. Os materiais de origem renovável e biodegradáveis podem agregar valor às plantas de processamento e refino de biocombustíveis (como o etanol e biodiesel), sendo totalmente integrado de forma a possibilitar a utilização dos seus subprodutos e coprodutos, como glicerol, lignina e fibras (WOOL; SUN, 2005).

Em classificação feita por Wool e Sun (2005) os polímeros oriundos de fontes vegetais e biodegradáveis podem ser divididos em três principais classes: proteínas, óleos e carboidratos. Nessa última categoria destacam-se o amido e a celulose, polissacarídeos de grande valor para a produção de alimentos e diversas aplicações industriais. Dentro dessa família destacam-se também as fibras naturais (fibras lignocelulósicas), como linho, cânhamo, trigo, juta e celulose, constituídas em grande parte por celulose, hemicelulose e lignina, que são comumente utilizados como reforço em materiais compósitos. A produção dessa fibras naturais alcançou 30 milhões de toneladas em 2016, com crescente aumento em métodos de produção inovativos que permitem soluções limpas e amigáveis ao meio ambiente (CHOUKOUROV, 2019).

O interesse pelos materiais de origem natural é crescente, tanto pela indústria quanto por pesquisadores. Uma busca realizada na base de dados *Web of Science* aponta um aumento de 948% no uso do termo “*biopolymer*” em artigos científicos em 2019 em comparação com 2001. Como pode ser observado na Figura 1, desde o começo do século XXI o assunto apresenta crescimento expressivo e é um indicativo da busca por polímeros renováveis e sustentáveis em todo mundo.

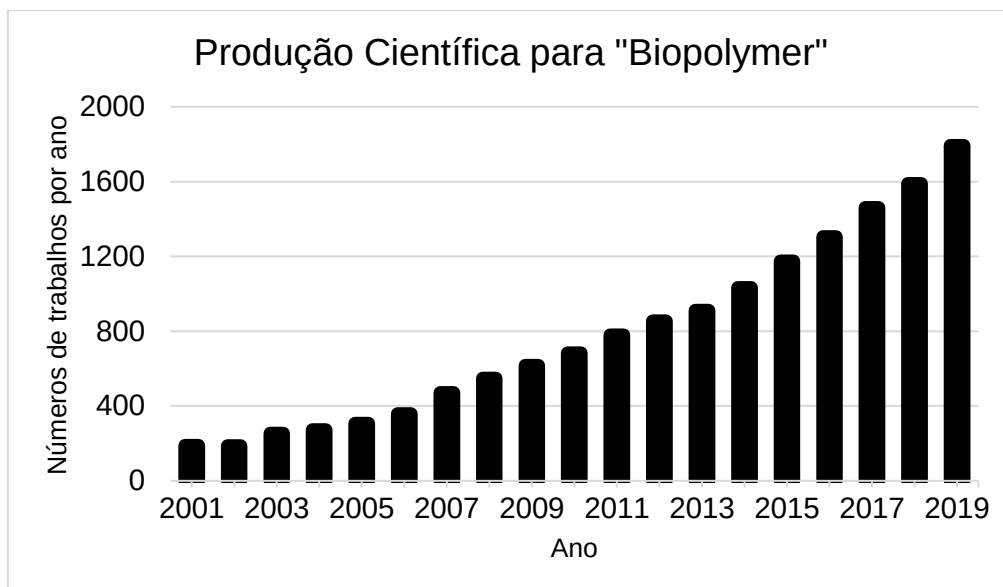


Figura 1: Número de trabalhos publicados nas revistas da base de dados Web of Science contendo o termo “biopolymer” desde 2001. Pesquisa realizada em junho de 2020. (Fonte: autor)

b) Celulose e Nanocelulose

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta e produzida através da fotossíntese a uma taxa entre 10^{11} a 10^{12} toneladas por ano. Possui estrutura linear, que consiste de unidades de D-glucose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, que compõe a unidade repetitiva celobiose (Figura 2). A disponibilidade de átomos de oxigênio e hidrogênio na estrutura resulta em múltiplas ligações de hidrogênio entre as cadeias vizinhas que as mantêm fortemente unidas, produzindo-se microfibrilas altamente cristalinas. Essas estruturas altamente ordenadas são responsáveis pela robustez mecânica, assim como pela insolubilidade em água e em diversos solventes orgânicos. Essas fibras microestruturadas são tipicamente intermediadas por regiões amorfas e por outras estruturas menos organizadas com ligações mais fracas, como a hemicelulose, que são mais susceptíveis a ataques químicos e mecânicos. A remoção dessas partes resulta em micro ou nano fibrilas de celulose cristalina com alta razão de aspecto (CHOUKOUROV, 2019).

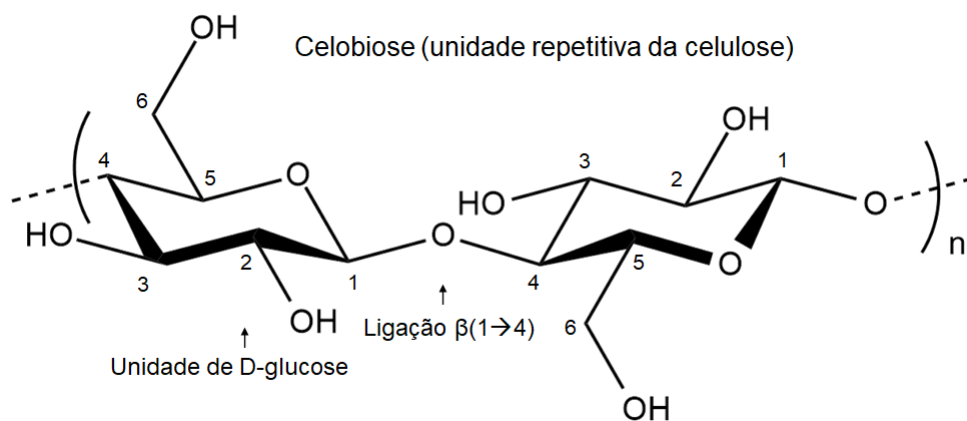


Figura 2: Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose, com destaque para a unidade de D-glucose e da ligação $\beta(1 \rightarrow 4)$ entre as unidades. (CHOUKOUROV, 2019)

Desde o descobrimento da nanocelulose nos anos 80 o interesse por esse nanomaterial tem sido crescente. Dois tipos podem ser encontrados: nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrilas de celulose (CNF). O primeiro pode ser obtido através da hidrólise química das regiões amorfas da celulose, enquanto o segundo pode ser obtido submetendo-se uma suspensão de celulose a processos mecânicos. Um outro tipo também merece ser destacado: celulose bacteriana, produzida por bactérias que formam nanofibrilas com características de fita, sem necessidade de tratamento mecânico (ROL et al., 2019).

As CNFs atualmente são muito estudadas e já encontram diversas aplicações industriais como em embalagens, pintura, eletrônica impressa, papel, compósitos e medicina. Devido a pelo menos uma dimensão em nanoescala, apresenta grande área superficial e alta razão de aspecto (razão da dimensão das fibras). Além disso são transparentes, biocompatíveis e exibem boas propriedades mecânicas e de barreira. Entretanto a sua industrialização ainda é complicada devido ao alto consumo energético na sua produção. Os principais tratamentos mecânicos utilizados são homogeneizador, microfluidificador ou moedor, sendo que o gasto de energia está associado ao grande número de hidroxilas na superfície, que geram fortes interações por ligações de hidrogênio (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013). Os processos químicos concentram a maioria dos trabalhos, incluindo-se abordagens enzimáticas, oxidação por TEMPO, cationização e oxidação de periodato (WANG et al., 2019). A vantagem desses processos é a produção de CNFs funcionalizadas com propriedades adicionais. Mesmo após o processamento mecânico é importante melhorar a compatibilidade desses nanomateriais através de graftização química ou por adsorção, como pode ser observado na Figura 3 (ROL et al., 2019).

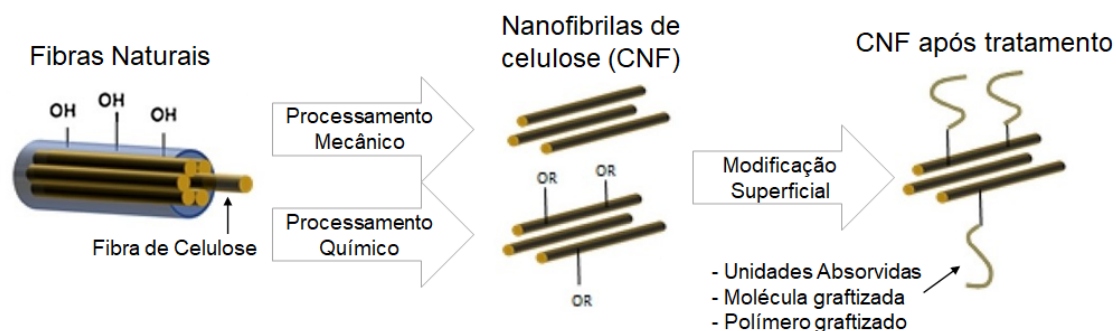


Figura 3: Esquema da produção de nanofibrilas de celulose (CNF) de alta qualidade a partir de fibras naturais, envolvendo processamento químico ou mecânico e posterior modificação superficial (Adaptado com permissão de ROL et al., 2019)

Diversos estudos apontam o uso da celulose para o reforço de matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar o processamento e as propriedades físicas. Porém tendem a formar aglomerados que atuam como pontos de concentração de tensão. Para contornar esse problema, modificações superficiais são realizadas nas CNFs, com melhoria não somente nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos, mas também para outras propriedades como melhoria no comportamento do escoamento para facilitar o processamento industrial. A adição de um surfactante, como a lignina, pode ajudar a minimizar essa aglomeração e auxiliar na dispersão inicial (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020). A combinação de nanocristais de celulose e lignina na superfície indicaram melhoria nas propriedades mecânicas e reológicas em PLA (poliácido láctico), resultado da melhor transferência de carga entre as partículas e a matriz (HUI et al., 2014).

Outra característica importante de materiais poliméricos é o grau de polimerização, que impacta diretamente em diversas propriedades. As cadeias de celulose são diferentes de acordo com a origem ou mesmo em diferentes partes de um mesmo vegetal. Por exemplo, em madeira nativa o grau de polimerização é aproximadamente de 10.000, enquanto que no algodão fica em torno de 15.000 (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020). Além disso, essa diferença no tamanho menor cadeia pode ter sua origem nos processos químicos ou mecânicos da produção das fibras. Como consequências diretas dessa redução observa-se menor razão de aspecto (razão entre o comprimento da fibra e diâmetro) e menor estabilidade térmica. Essa segunda propriedade é de grande importância pois impacta diretamente no processo industrial, dado que a extrusão do material fundido não pode ser aplicado (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020). Por exemplo, compósitos reforçados com CNFs costumam ser preparados com técnicas como a fundição com solvente ou polimerização

por emulsão (NIKFARJAM; TAHERI QAZVINI; DENG, 2015). Muitos obstáculos são encontrados para a produção e aplicação em escala industrial das CNFs. É possível destacar diretamente o custo de reagentes químicos ou enzimas, a dificuldade de remover a água (para facilitar o transporte) e posterior redispersibilidade, além da incompatibilidade com polímeros comerciais que limitam a performance mecânica dos compósitos reforçados por CNF ou outros produtos (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020).

c) Explosão a Vapor

Como falado anteriormente, diversos tratamentos mecânicos podem ser utilizados para obter estruturas de nanocelulose. Os processos tradicionais (homogeneizadores, microfluidificadores e moedores), consomem quantidades significativas de energia e produzem dispersão aquosa com baixo teor de CNFs (<5%), o que resulta em alto custos para o transporte, armazenamento e limitação para aplicação. Com isso novos processamentos são constantemente desenvolvidos para contornar essas desvantagens. É possível destacar a explosão a vapor, onde vapor d'água sob pressão, seguida de rápida despressurização são utilizados para realizar a quebra da parede das fibras de celulose. Usualmente esse processo pode ser utilizado para obter nanocelulose de material lignocelulósico, porém a qualidade do material gerado é menor quando comparado a outros tratamentos (ROL et al., 2019).

Nesse processo a fibra celulósica é submetida à pressão com vapor d'água dentro de um reator específico de forma que seja possível realizar uma rápida despressurização. A água que foi inserida no interior das fibras em função da pressão para do estado líquido para o gasoso rapidamente, o que causa a ruptura da estrutura. Como não é necessário realizar outros tratamentos intermediários, a técnica se mostra atraente por apresentar baixo impacto ambiental e com potencial de ter maior eficiência energética do que os processos mecânicos tradicionais (BRITO, 2018).

Após esse processo, o material obtido é muito disperso no tamanho e diâmetro das CNF. As suspensões para serem aplicadas na produção de produtos ser uniformes e de concentração definida. Para a produção de filmes e nanopapéis é necessário utilizar suspensão diluída a 0,2% em massa (HENRIKSSON et al., 2008). Portanto, após o processo de defibração é importante separar especialmente o material reduzido daquele microfibrilado. Essa classificação pode ser realizada através de centrifugação,

onde é possível obter o CNF na suspensão, e com boa razão de aspecto (FOSTER et al., 2018). A concentração final da suspensão pode ser medida através de análise gravimétrica e o processo de secagem deve ser cuidadosamente escolhido, visto que aglomeração desse material seco é irreversível.

d) Funcionalização de fibras de celulose

Uma maneira de contornar o problema da aglomeração irreversível das nanofibrilas de celulose é através da funcionalização superficial das fibras. Lembrando, esse tipo de material apresenta duas principais desvantagens que são associadas diretamente às suas propriedades físicas. A primeira é a grande quantidade de grupos hidroxila que resulta em forte interação entre duas fibras, que produz uma estrutura em gel quando em suspensão. A segunda é a alta hidrofilicidade (afinidade pela água), que dificulta o uso em diversas aplicações como o revestimento de papel ou produção de compósitos (tende a formar aglomerados em polímeros oriundos de petróleo). A funcionalização incorpora novos grupos funcionais que reduzem o número de hidroxilas na superfície que alteram a interação da celulose com o ambiente e aumentam a compatibilidade com diversas matrizes (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013).

Múltiplas estratégias são utilizadas para a modificação química na superfície das fibras de celulose. Alguns processos envolvem um pré-tratamento antes do processo de fabricação das nanofibrilas, como a oxidação TEMPO. Essa reação envolve a oxidação com NaClO em suspensão aquosa de celulose na presença de quantidades catalíticas de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) e NaBr em pH 10-11 em temperatura ambiente (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013). A mudança ocorre no carbono C6 da celulose, que é seletivamente convertida a grupos carboxilatos através de grupos de aldeído. Missoum, Belgacem e Bras (2013) reportam diversos trabalhos que aplicam esse método com diversas condições de reação e foi observado que quanto mais severa é a condição, menor é o grau de polimerização do produto final.

Após o processo mecânico de produção das nanofibrilas de celulose, a superfície pode ser modificada de diversas maneiras: através de interações físicas ou adsorção de moléculas ou macromoléculas (i); ou através de uma abordagem química com ligação covalente entre o material celulósico e o agente graftização (ii). A primeira estratégia é realizada com a adsorção de surfactantes ou polieletrólitos. Já a segunda

é mais complexa e pode envolver a reação com moléculas químicas curtas, graftização com cadeias poliméricas diretamente na superfície (*grafting to*) ou mesmo a polimerização a partir da superfície (*grafting from*) (KEDZIOR et al., 2019). Na figura 4 é possível ver um esquema com os diferentes tipos de funcionalização química.

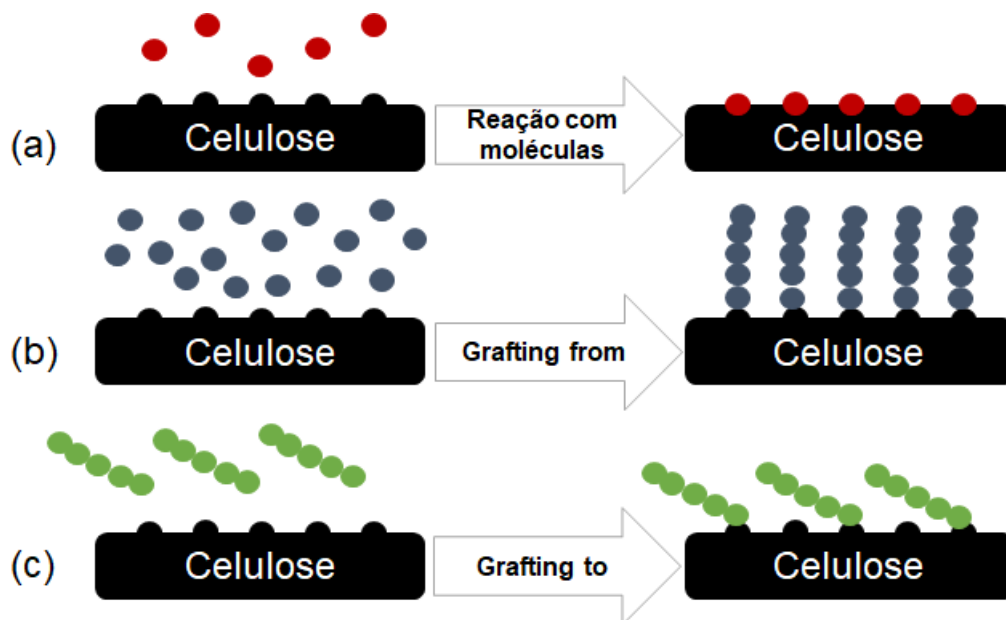


Figura 4: Esquema dos diferentes tipos de funcionalização química na superfície das fibras de celulose: (a) reação com moléculas curtas (em vermelho); (b) grafting from - graftização através da polimerização a partir da superfície (monômeros em azul); (c) grafting to – graftização da cadeia polimérica na superfície (cadeia polimérica em verde). (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013)

Um dos objetivos desses processos de modificação é tornar a superfície das fibras de celulose mais hidrofóbicas. Uma reação clássica é a de esterificação, onde ácidos carboxílicos, anidridos ou cloreto de ácido são empregados como agentes de funcionalização. Esse processo envolve a introdução de grupo funcional ester ($C=O$) diretamente na superfície da celulose por condensação dos reagentes com o grupo álcool ($-OH$) da celulose, sem alterar a estrutura nanofibrilada da celulose (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013).

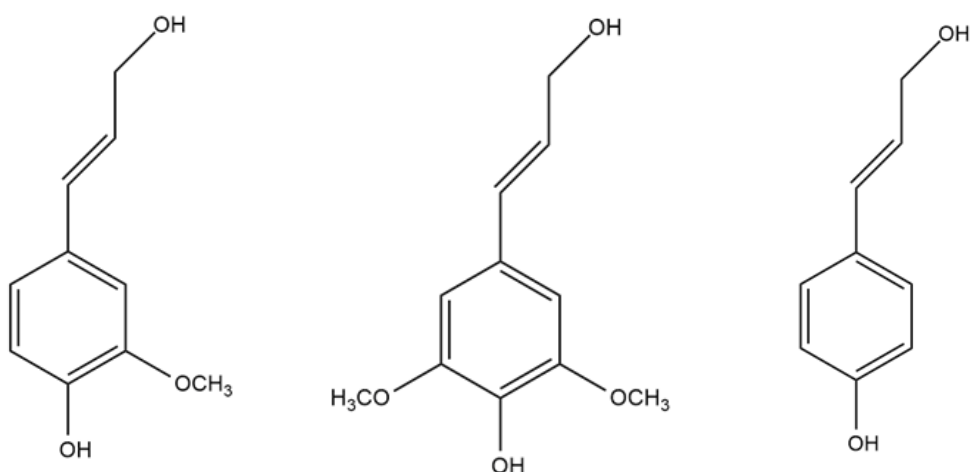
A graftização com polímeros conecta covalentemente as cadeias poliméricas diretamente na celulose com uma morfologia final parecida com uma escova ou um cogumelo (ver figura 4). Cada tipo de graftização possui suas vantagens e desvantagens. A graftização do tipo *grafting to* tem a vantagem de usar um polímero que foi sintetizado cuidadosamente e caracterizado antes de ser anexado a superfície da celulose e a reação pode ocorrer fora da água. Entretanto há o limite do efeito estérico da densidade dos polímeros que podem ser graftizados, que resulta muitas

vezes em baixa densidade de graftização. A outra abordagem, *grafting from*, pode levar a alta densidade de graftização (pode ser utilizado a polimerização radicalar por transferência de átomo – ATRP), contudo tende a ser um processo com diversas etapas e a caracterização da cadeia polimérica pode ser um desafio (KEDZIOR et al., 2019).

e) Lignina

Logo após a celulose, a lignina é uma das mais abundantes macromoléculas de origem natural. Esse material atualmente é considerado um co-produto da indústria de papel e celulose. Tradicionalmente a lignina era vista como algo que precisava ser removido para melhorar a qualidade do papel. Hoje em dia já pode ser utilizada para fornecer propriedades as CNFs e fornecer produtos de alta qualidade (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020).

A lignina possui uma estrutura ramificada em três dimensões, com diferentes grupos funcionais, como hidroxilas, metoxilas, carbonilas e carboxilas. Em um arranjo complexo com a celulose e hemicelulose, promove estrutura das plantas lenhosas, dando rigidez e resistência às paredes das células, e contribui com 15% a 25% em peso da matéria seca (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). A estrutura química, peso molecular, distribuição do peso molecular e grau de ramificação da lignina depende da idade da planta, assim como o tipo de vegetal (SINGH et al., 2005). Quimicamente é uma macromolécula constituída de três principais fenilpropano derivados: álcool coniferílico, o álcool sinapílico e pequenas quantidades de álcool p-cumarílico (Figura 5). Essas moléculas combinam-se através de reações de desidrogenação, e quando incorporadas no polímero de lignina são chamadas de unidades de guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), respectivamente. (NASEEM et al., 2016)



Álcool coniferílico (G)

Álcool sinapílico (S)

Álcool p-cumarílico (H)

Figura 5: Estruturas moleculares básicas formadoras da lignina (HAMBARDZUMYAN et al., 2012).

Essa macromolécula possui elevado peso molecular (1000 a 20.000 g/mol) e é naturalmente hidrofóbica, com numerosas subunidades que se repetem aleatoriamente. A lignina pode ser extraída das estruturas lignocelulósicas através de diversos métodos enzimáticos, químicos ou mecânicos. Como exemplos é possível citar o processo de sulfito, processo de soda, processo de Kraft e a hidrólise da lignina. Naturalmente apresenta coloração amarelo pálido ou incolor, porém após tratamentos químicos com ácido ou base, sua cor se torna marrom (AGRAWAL; KAUSHIK; BISWAS, 2014).

A lignina é um material interessante devido às suas propriedades: alta estabilidade térmica, antioxidante, degradável (através de hidrogenação e oxidação, por exemplo), biodegradável, antimicrobiana, com propriedades adesivas e boa abundância (NASEEM et al., 2016). Diversas empresas já tiram proveito dos benefícios desse biopolímero, e desenvolvem produtos químicos e novos materiais para a substituição do combustível fóssil, o que a torna um subproduto com alto valor industrial (AGRAWAL; KAUSHIK; BISWAS, 2014).

Algumas estratégias são desenvolvidas para que a lignina possa ser utilizada em diferentes aplicações. Uma delas é a derivatização (quebra da lignina em compostos aromáticos ou unidade repetidas), que utiliza o produto obtido na madeira, tratando como matéria prima para o desenvolvimento de outros materiais. Também pode-se utilizar os derivados de lignina para funcionalizar diferentes polímeros ou macromoléculas. A estrutura da lignina que é obtida pelos processos de polpação Kraft é alterada por fragmentação química e condensação, sendo denominada Lignina Kraft ou Lignina Técnica. Durante a polpação Kraft, pedaços da madeira são sujeitos a

condições alcalinas em temperatura elevadas, o que causa a quebra da lignina em moléculas menores e solúvel em água (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020). Esse material possui baixo peso molecular, conteúdo variável de grupos funcionais e alta polidispersividade (NASEEM et al., 2016). Além disso, pode-se utilizar a copolimerização grafitizada para modificar a lignina e alterar suas propriedades químicas e físicas, através da formação de sítios de radicais livres na estrutura da lignina (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2013).

Mais recentemente, tem sido produzidas nanofibrilas de celulose com lignina (LCNF) e são oriundas de métodos de processamento enzimático ou químico (AGARWAL et al., 2018; HERRERA et al., 2018). Poucos estudos desse tipo de material podem ser encontrados na literatura. A sinergia entre a lignina e a celulose resulta em material que possui propriedades antioxidantes, mecânica e térmica únicas. A pesquisa realizada por Hambardzumyan (2012) mostrou que o revestimento de lignina em nanocristais de celulose (CNC) sem a funcionalização química apresentou propriedades óticas de alta performance, com alta transmitância no espectro visível e alto bloqueio na região de ultra violeta (UV). A interação com a água e os LCNFs é complexa e depende de números fatores, incluindo o teor, densidade de carga elétrica e morfologia da amostra. A lignina também pode ser usada como agente hidrofobizante em CNFs, o que pode ser benéfico para reforço em compósitos e outros tipos de aplicação (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020).

f) Ligação química entre lignina e celulose

Na natureza as fibras de celulose e a lignina são encontradas em uma estrutura complexa e ajudam a reforçar as paredes celulares, formam vasos hidrofóbicos para o transporte de água e sustentam o corpo das plantas através de interação com polissacarídeos, celulose e hemicelulose (NISHIMURA et al., 2018). A figura 6 ilustra essa complexa estrutura.

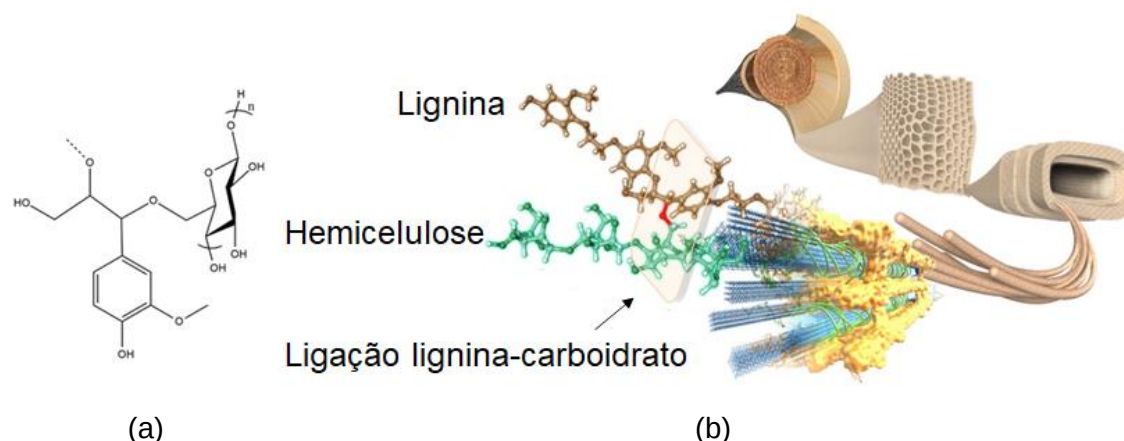


Figura 6: (a) Ligação do tipo éter entre a lignina e a celulose; (b) Estrutura complexa de carboidratos e lignina na parede celular da madeira (adaptado de NISHIMURA et al., 2018).

A interação entre os carboidratos e a lignina formam complexos altamente rígidos e de difícil separação. No século XIX foi levantada a hipótese que essa estrutura era uma combinação entre esses componentes, com a formação de uma ligação “glicolignose”. Porém só recentemente foi entendido e caracterizada essa ligação química. Quatro tipos de ligação foram propostas: ligação éter α , éster α , glicosídeo fenil e ligação acetal (NISHIMURA et al., 2018). Através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é possível observar de maneira indireta algumas dessas ligações. O pico com absorção em 1721 cm^{-1} , com origem no estiramento $\text{C}=\text{O}$, pode indicar a ligação éster entre a lignina e carboidratos (ZHANG et al., 2016).

A presença da ligação entre a celulose e a lignina pode ser aplicação em situações que necessitem de uma grande extensão de grupos funcionais, como em sistemas poliméricos com poliuretano e precursor de resina epoxy (SINGH et al., 2005). O rearranjo desses componentes e a interação entre eles é importante na funcionalização de biomassa e sua aplicação (ZHANG et al., 2016). A formação dessa estrutura bio-mimetizada traz uma via de maior valor para a lignina residual e cria novas funcionalidades para as fibras de celulose, podendo ser utilizada em compósitos poliméricos, onde o carboidrato irá atuar como reforço e a estrutura hidrofóbica como interface entre as fases. Outra vantagem também é que essa estrutura pode aumentar a biodegradabilidade em sistemas poliméricos e pode ser de grande interesse no atual momento no qual se busca alternativas para polímeros de fontes não alternativas (SINGH et al., 2005).

O mecanismo proposto para a formação das ligações éster u éter entre carboidratos e a lignina pode ser observado na figura 7. A polimerização da lignina começa com o acoplamento radicalar de monolignóis levemente oxidáveis e é

predominada por acoplamentos envolvendo β -radicais, produzindo principalmente unidades β -O-4 (éter de arila benzilica). Esses acoplamentos resultam na formação de um intermediário de meteto de quinona, um eletrófilo, que é submetido a um ataque nucleofílico. Quando há o acoplamento para formar β -O-4, diversos candidatos a nucleófilos estão presentes, porém a dominância da adição de água produz β -O-4 α -hidroxilado. A adição de hidroxilas carboxílicas ou alifáticas em carboidratos podem produzir a formação de éster-benzílico. (GIUMMARELLA et al., 2019)

A síntese desses compostos de lignina ligada em carboidratos pode ser realizada por adição de compostos que promovam essa via radicalar de reação, como enzima peroxidase (GIUMMARELLA et al., 2019) ou reagentes que induzem a formação de radicais livres (LI; HELM, 1995). A formação desses complexos é utilizada para entender melhor a estrutura encontrada nas plantas, visto que a composição é variada entre as espécies, forma de cultivo e outras condições inerentes a formação.

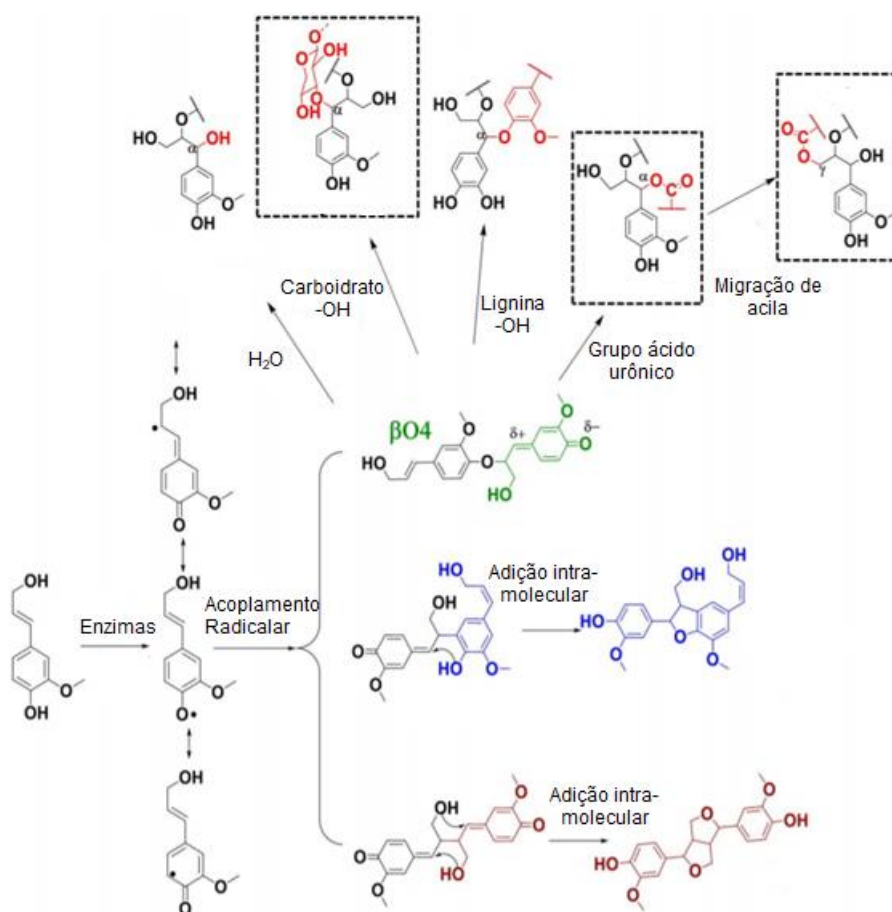


Figura 7: Mecanismo de formação dos complexos de lignina com carboidrato (Adaptado com permissão de GIUMMARELLA et al., 2019).

Apesar de que anos atrás os esforços se concentravam em separar a lignina da celulose, atualmente as fibras de celulose contendo lignina têm se mostrado um material promissor. É possível encontrar trabalhos que apontam para melhorias em propriedades de barreira em filmes, em comparação com os produtos livres de lignina (HERRERA et al., 2018). Esse mesmo estudo observou redução na absorção de água e aumento do ângulo de contato em LCNFs e também em papéis de nanocelulose (HERRERA et al., 2018). Outra vantagem é na incorporação dos LCNFs para reforços em diferentes compósitos, como em matriz de políácido láctico, amido, polipropileno, policaprolactona, poliestireno e poliuretano (SOLALA; IGLESIAS; PERESIN, 2020).

g) Técnicas de Caracterização

i. Análise Termogravimétrica (TGA)

O tratamento das fibras de celulose em meio líquido com jato de plasma atmosférico pode promover uma modificação química sutil na superfície da celulose em temperaturas moderadas. Essa funcionalização ocorre em função da presença das espécies reativas formadas no plasma e pode afetar a estabilidade térmica (VIZIREANU et al., 2018). O conceito de estabilidade térmica pode ser entendido como a habilidade de um material resistir a degradação induzida por aquecimento, e é diretamente relacionado com o ambiente ao redor do material e do processamento. Com isso, é possível perceber que a mudança química superficial poderá resultar em aumento ou decréscimo da estabilidade térmica. Durante o processo de aquecimento é possível acompanhar a despolimerização, mudanças na estrutura cristalina, tamanho das partículas e formas. Além do ambiente ao redor das fibras, a estabilidade térmica é influenciada por diversos fatores como a origem do material, o método de secagem, o teor de umidade e a presença de solventes ou outros polímeros (VANDERFLEET et al., 2019). É interessante destacar que os materiais celulósicos secos possuem estabilidade térmica relativamente alta em comparação com outros compostos orgânicos, com relatos entre 150 °C – 350 °C (VANDERFLEET et al., 2019).

Antes de entender o impacto do ambiente ao redor das fibras, é importante compreender a degradação da própria celulose pura. Matsuoka et al. (2011) estudou a degradação da celulose em algumas etapas. A primeira compreende a ativação da celulose, que corresponde ao período inicial, sem perda de massa. Após esse processo ocorre a despolimerização e degradação adicional das cadeias de celulose, com duas

vias possíveis: formação de uma fração volátil (produtos de degradação condensáveis e de baixo peso molecular (como levoglucosana, anidro-açúcares e oligômeros) e formação de carvão e água (com liberação de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono).

É possível compreender que a estabilidade térmica da celulose é impactada por características estruturais como o grau de polimerização, grau de cristalinidade e tamanho dos cristalitos. Portanto, maior grau de polimerização, maior cristalinidade e maior tamanho dos cristalitos são correlacionados com maior estabilidade térmica, considerando o material celulósico não modificado (AGUSTIN; NAKATSUBO; YANO, 2016). Um exemplo de como esses fatores influenciam diretamente na estabilidade térmica é observado na menor temperatura para degradação da celulose nanocristalina em relação a celulose microestruturada. Isso pode ser explicado pela quantidade de extremidades redutoras por uma determinada massa, o que resulta em maior quantidade de locais ativos nos quais a degradação e despolimerização podem começar (VANDERFLEET et al., 2019).

Agora é possível direcionar a atenção para os materiais de celulose com diferente composição química na superfície. A adição de grupos funcionais ou cadeias poliméricas trazem novas funcionalidades para as fibras de celulose, mas afetam diretamente em aprimorar ou reduzir a respectiva degradação térmica. Uma pesquisa realizada por Agustin, Nakatsubo e Yano (2016) aponta uma melhoria da estabilidade para a nanocelulose acetilada. Os autores sugerem que os grupos acetil na superfície impedem que os grupos hidroxila e as extremidades redutoras da celulose doem prótons para rearranjos de ligações de hidrogênio que resultam em despolimerização da celulose. Outro exemplo interessante encontrado na literatura é observado fosfato de celulose, que apresenta estabilidade térmica menor do que a celulose precursora, porém melhora o retardamento de chamas (KAUR; GUR; BHATNAGARL, 1987). O mecanismo proposto para essa observação sugere que inicialmente ocorre a desfosforilação, onde os grupos fosfato previamente ligados se combinam com água, levando a formação de ácido fosfórico, que catalisa a desidratação e decomposição das cadeias de celulose. Nesse processo há a formação de ácido fosforoso, que cria um escudo protetor na superfície da celulose e dificulta a propagação do fogo.

Assim como nos exemplos citados acima, é possível encontrar inúmeros trabalhos onde a modificação superficial da celulose resultou em alteração da estabilidade térmica. Mudanças químicas sutis promovem grande variação nos resultados. Uma redução da estabilidade térmica foi observada para a

carboximetilcelulose (DE BRITTO; ASSIS, 2009), porém essa diminuição é menos acentuada quando houve a variação dos contra íons dos grupos carboxilato e carboximetila e neutralização dos grupos ácidos.

A avaliação da estabilidade térmica pode ser utilizada para verificar a eficiência da adição de grupos funcionais as fibras de celulose através do plasma. Um estudo avaliou o efeito do plasma a frio em suspensões aquosas de celulose, onde foi avaliada uma modificação sutil da superfície. As espécies reativas, com os radicais, partículas carregadas ou átomo excitados, geradas pelo plasma permitiram a incorporação de grupos funcionais na superfície do material. A análise da estabilidade térmica colaborou indicando diferentes resultados de acordo com a natureza do gás utilizado e na duração do processo. Nesse processo também foi observado aumento na quantidade de resíduo ao final da análise (500°C), podendo indicar que algumas reações (como graftização e reticulação) possam estar envolvidas em algumas condições. Também foi constatada a redução na estabilidade térmica, que reforçou a hipótese dos autores de modificação efetiva da superfície da celulose (VIZIREANU et al., 2018)

ii. Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de FTIR pode ser utilizada a técnica ATR (espectroscopia de reflectância total atenuada). O processo de identificação dos grupos funcionais se dá através da excitação das vibrações moleculares dentro de um material por radiação infravermelha. É conhecido que o padrão observado dessa interação produz um resultado que é característico da composição química da amostra. Para a análise uma pequena quantidade de amostra é pressionada contra um cristal e o feixe infravermelho interage com a amostra na interface. Esse feixe penetra apenas em uma profundidade rasa (na ordem do comprimento de onda da radiação, em torno de alguns microns) e absorção é o que gera o espectro por infravermelho (GARSIDE; WYETH, 2006).

Essa técnica é comumente utilizada para a identificação de grupos funcionais presentes na superfície, além de ser rápida, não destrutível e altamente sensível (GIUMMARELLA et al., 2019).

iii. **Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de sólidos (RMN-CPMAS)**

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C em estado sólido com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP-MAS) possui alta resolução e permite a caracterização da cristalinidade, transição de fase, transformações físicas e modificações químicas. É baseada no comportamento de ressonância sob irradiação eletromagnética dos núcleos de átomos com momentos magnéticos (o isótopo abundante de carbono ^{12}C não possui essa característica, porém o mais raro ^{13}C apresenta). Essa característica é muito sensível a pequenas diferenças na blindagem do campo magnético impostas pelos átomos vizinhos (os átomos covalentemente ligados a esse átomo específico exercem uma maior influência). Em moléculas isoladas no estado líquido ou gás, as posições dos átomos ao redor são determinadas por ângulos e distâncias da ligação de equilíbrio. Porém nos sólidos cristalinos podem ocorrer variações em razão da estrutura de empacotamento. Logo, as pequenas diferenças na blindagem do campo magnético causadas pelos átomos vizinhos podem fornecer informações importantes para determinar a estrutura da celulose (FOSTER et al., 2018).

Para entender melhor como é a resposta da celulose nessa análise, é importante entender alguns princípios básicos da técnica. Quando um campo magnético externo de força B_0 é aplicado, o estado de energia de um núcleo com número quântico de spin magnético $I = \frac{1}{2}$ (como ^1H e ^{13}C) será dividido em dois estados: um ao longo do campo B_0 e outro contra esse campo (Figura 8(a)). O estado com o momento magnético alinhado paralelo ao campo aplicado ($m = +\frac{1}{2}$) é energeticamente mais favorável que o outro estado com alinhamento antiparalelo ($m = -\frac{1}{2}$). O eixo de rotação do núcleo giratório não pode ficar orientado exatamente paralelo ou antiparalelo ao campo B_0 aplicado, mas se move em precessão sobre o campo B_0 (Figura 8(b)). A velocidade angular da órbita de precessão é definida pela frequência de Larmor: $\omega_0 = \gamma B_0$, onde γ é a constante giromagnética. Portanto, se o sistema é irradiado com ondas eletromagnéticas com frequência (ν) na faixa de MHz, os núcleos em precessão no estado energeticamente mais favorável ($m = +\frac{1}{2}$) absorverão a energia e serão promovidos para o estado menos favorável de maior energia ($m = -\frac{1}{2}$). Esse processo de transição é chamado de ressonância magnética nuclear (RMN) por causa das frequências da radiação aplicada e da precessão ressonante ($\nu = \omega_0$). (KIM; LEE; KAFLE, 2013).

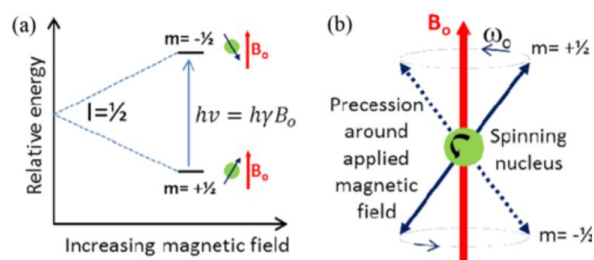


Figura 8: Separação do estado do spin nuclear ($m = +\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$) sob a influência de um campo magnético externo (B_0) (a) e ilustração esquemática da precessão para os estados spin-up e spin-down na frequência de Larmor (ω) (b). (Adaptado com permissão de KIM; LEE; KAFLE (2013))

A separação de energia desses estados de spins é bem pequena e a energia térmica na temperatura ambiente é alta o suficiente para preencher significativamente partes dos núcleos no estado de spin de alta energia. De acordo com a distribuição de Boltzmann, para núcleos de ^1H exposto a $B_0 = 1,4$ Tesla, a diferença populacional entre os dois estados seria de aproximadamente 30 para cada milhão de spins. Logo, a absorção de RMN produz sinais relativamente fracos que precisam ser calculados em média por um longo período de tempo com uma quantidade relativamente grande de amostra (>100 mg) para obter espectros com boa relação sinal / ruído. (KIM; LEE; KAFLE, 2013)

Os elétrons (que são carregados negativamente) ao redor dos núcleos podem produzir campos magnéticos antiparalelos ao campo magnético externo. Esse efeito do campo magnético eletrônico fará que núcleos com diferentes ambientes químicos produzam frequências de ressonância perturbadas a partir da frequência de Larmor: $\omega_0 = \gamma (B_0 - S)$, onde S é o campo magnético de blindagem causado pelo momento magnético do elétron. A quantidade de blindagem do campo magnético causado pelos elétrons é medida em relação a uma referência, frequentemente adicionada a amostra. A diferença do sinal de referência da amostra (Δ) é expressa como $(\Delta \times 10^6)/\nu$ em partes por milhão (ppm), sendo chamado de deslocamento químico (δ). Quanto maior esse valor, menor o efeito de blindagem dos elétrons, portanto, a ressonância pode ocorrer em um campo magnético inferior. (KIM; LEE; KAFLE, 2013)

A aplicação de RMN em celulose avançou com o desenvolvimento da técnica de RMN de ^{13}C no estado sólido. Apesar de ter o mesmo spin nuclear do ^1H , a abundância natural desse isótopo é de apenas 1%, com sinal muito fraco. Então, o método de polarização cruzada de próton-carbono (CP) foi desenvolvido para aumentar a sensibilidade ao ^{13}C , junto com o método de desacoplamento de prótons para eliminar

as interações dipolares entre os núcleos ^{13}C e os prótons vizinhos. Como as moléculas em sólidos não são móveis (e consequentemente moléculas em diferentes locais no sólido não são magneticamente isotrópicas no campo) também é necessário girar a amostra em torno do chamado ângulo mágico (rotação do ângulo mágico – MAS) para resolver o problema de anisotropia. Diferentemente de outras técnicas espectroscópicas, na análise de RMN de ^{13}C – CP/MAS as intensidades relativas dos picos são linearmente proporcionais a densidade de átomos de carbono na amostra, sendo possível interpretar como a concentração relativa de diferentes espécies de carbono. (KIM; LEE; KAFLE, 2013)

A análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido é muito aplicada para entender a estrutura atômica de materiais celulósicos. Essa técnica tem alta resolução e tem o uso combinado da polarização cruzada (CP), rotação no ângulo mágico (MAS) e equipamentos de desacoplamento dipolar alto. Com isso é possível obter espectros com resolução comparadas aos clássicos espectros de RMN no estado líquido. Com o devido controle das condições de análise é possível obter dados quantitativos das amostras. Uma particularidade nas amostras sólidas é observada em razão da anisotropia intrínseca e/ou desordem, que induz a dispersão do deslocamento químico em maior largura de linha espectral – que é diferente no caso de moléculas dissolvidas que passam por movimentos rápidos que são observadas na maioria das interações por RMN. Com isso, pesquisadores puderam detectar a presença de dois alomorfos diferentes na celulose nativa e verificar a coexistência de fases cristalina e amorfa em materiais celulósicos, em razão da dependência do deslocamento químico no ambiente local (conformação, empacotamento, cristalinidade, etc). (FOSTER et al., 2018)

Porém alguns sinais analisados não são passíveis de distinção, como o os carbonos C2, C3 e C5, enquanto que os carbonos C1, C4 e C6 são bem resolvidos. Nos carbonos C4 e C6 é possível observar a diferença das contribuições do domínio cristalino (por volta de 89 e 65 ppm, respectivamente) e amorfo (por volta de 85 e 62 ppm, respectivamente). Os deslocamentos químicos também são sensíveis para recursos conformacionais, ou seja, a mesma entidade química pode exibir variações de deslocamentos químicos dependendo da fase cristalina (I α ou I β , celulose II macerada) ou do grau de cristalinidade, o que permite uma estimativa da proporção alomórfica e cálculo percentual de cristalinidade (FOSTER et al., 2018). É importante ressaltar que a análise da estrutura cristalina pelo carbono C6 deve ser realizada apenas para celulose não modificada quimicamente, pois o sinal da porção amorfa pode sumir. Já o sinal do

carbono C4 independe da região que é localizado. Esses carbonos são sensíveis a efeitos conformacionais da cadeia e podem exibir um sinal mais alargado em 85 ppm (região amorfa) e em 89 (região cristalina) (DE MELO et al., 2009).

Além da análise estrutural, a caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido é útil para analisar a modificação superficial das fibras de celulose. A combinação de informações de características físicas e químicas permite a possibilidade de realizar estudos topográficos em um único experimento e fazer a conexão entre a modificação química e a transformação física. Medidas quantitativas podem ser facilmente realizadas, já que é um método de contagem de átomos (dada a devida precaução em relação a dinâmica das amostras). (FOSTER et al., 2018)

Em razão da alta sensibilidade ao deslocamento químico a características conformacionais, a mesma entidade química (por exemplo, uma unidade de anidroglicose ligada em β_{1-4}) pode exibir uma grande variedade de deslocamentos químicos, o que permite o pesquisador acompanhar as mudanças morfológicas que podem ocorrer durante a modificação química e fornecer informações quantitativas em relação a composição química da superfície em função da reação. Porém a técnica apresenta uma grande desvantagem: baixa sensibilidade, pois apenas 1% dos átomos de carbono são ^{13}C . (FOSTER et al., 2018)

Em relação a unidades que podem ser graftizadas na superfície das fibras de celulose, identificar a presença da nova ligação covalente irá depender do deslocamento químico dessa ligação recém formada. Como os deslocamentos químicos associados a celulose pura se encontram numa estreita região (entre 110 e 60 ppm), muitas ligações podem ser detectadas nas outras regiões. Diversos exemplos podem ser encontrados na literatura: alterações com unidades carboxílicas ($\delta \sim 175$ ppm) que são formadas nas oxidação de álcoois primários pela oxidação TEMPO (SAITO et al., 2009); ligações amida ($\delta \sim 172$ ppm) que são oriundas da reação com aminas e celulose oxidada por TEMPO (AZZAM et al., 2010) e ligações com éster ($\delta \sim 172$ ppm) (FUMAGALLI et al., 2013). Na maioria dos casos é importante diferenciar as unidades que estão graftizadas ou não, com diferenciação das espécies covalentemente ligadas ou adsorvidas. Porém algumas reações levam a formação de unidades de difícil detecção ou mesmo a não detecção. Um trabalho demonstrou o limite de detecção da técnica, com aumento no acúmulo de sinais e multiplicação do sinal 40 para observar as espécies graftizadas (NAVARRO et al., 2015).

Para as reações realizadas nesse trabalho a principal evidência do sucesso da funcionalização será o sinal de 165 ppm, que é relacionado a grupos carbonila e pode representar grupos funcionais como ésteres e ácidos carboxílicos (que possuem sinais sobrepostos) (DE MELO et al., 2009). Porém como já comentado, a detecção por essa técnica não é muito sensível, principalmente para celulose microfibrilada. Já materiais celulósicos nanoestruturados o resultado é mais proeminente, visto maior área superficial disponível para que a reação ocorra e possível detecção. A técnica também pode ser utilizada para mostrar que a reação química na superfície não altera a cristalinidade das fibras. Como exemplo, a reação com éster de vinila, além de manter a estrutura intacta, também pode ser mostrado que a densidade de graftização está relacionada com a área superficial específica (GISELA; QI, 2014)

h) Plasma

Como foi visto ao longo deste texto, a funcionalização da fibra de celulose pode ocorrer através da formação de radicais livres, que podem ser formados via processamento químico ou mesmo através do plasma. Esse é comumente conhecido como o quarto estado da matéria e constitui mais de 99% do universo. Essa fase consiste de elétrons, íons e nêutrons em estados fundamentais ou excitados. Apesar do plasma ser ponto de vista macroscópico eletricamente neutro, por apresentar portadores de carga livre, ele apresenta-se eletricamente condutivo, e pode ser gerado a partir da aplicação de energia a um gás, produzindo-se então espécies e íons excitados. A energia fornecida pode ter diversas origens, como térmica, transportada por corrente elétrica ou por radiações eletromagnéticas (TENDERO et al., 2006).

Nos plasmas gerados a pressão atmosférica a partir de energia elétrica, o campo elétrico transmite energia aos elétrons gasosos, que através de colisões é transmitida para outras espécies neutras (BRAITHWAITE, 2000). Essas colisões podem ser divididas em:

- Elásticas: são aquelas que não alteram a energia interna das espécies neutras, mas aumentam ligeiramente sua energia cinética;
- Inelásticas: são aquelas que modificam a estrutura eletrônica das espécies neutras devido a energia eletrônica ser alta o suficiente. Esse processo tem como produto as espécies ou íons excitados.

Grande parte das espécies geradas através dos processos citados possuem tempo de vida muito curto e voltam ao estado fundamental com emissão de um fóton. Já as espécies “metaestáveis” formadas, que também estão em estados excitados, possuem uma vida útil maior devido à dificuldade para o decaimento da energia. Isso acontece pois não há transições permitidas que partam do respectivo estado e, portanto, dependem da transferência da energia ocorrer por meio das colisões (TENDERO et al., 2006).

O plasma é dependente do tipo de fornecimento de energia e das quantidades de energia que são transferidas, o que resulta em diferentes propriedades em termos de densidade e temperatura eletrônica. TENDERO et al. (2006) distingue os plasmas gerados em pressão atmosférica da seguinte forma:

- Plasma de equilíbrio termodinâmico (ou térmico) local (LTE – *local thermodynamic equilibrium plasma*);
- Plasma de equilíbrio termodinâmico não local (não-LTE – *non-local thermodynamic equilibrium plasma*).

O plasma LTE é aquele em que as transições e reações químicas são regidas pelas colisões e não pelos processos radioativos. Essas colisões devem ser micro-reversíveis, ou seja, cada tipo de colisão deve ser balanceado por seu inverso (por exemplo: excitação – desexcitação; ionização – recombinação). Um equilíbrio cinético é necessário. Além do mais, o LTE necessita de baixos gradientes locais das propriedades do plasma (temperatura, densidade e condutividade térmica), para que uma partícula atinja o equilíbrio: o tempo de difusão deve ser similar ou maior do que o tempo necessário para que o equilíbrio possa ser alcançado (CALZADA et al., 1996). Como essas regras para o LTE são muito rigorosas, nota-se que a maioria dos plasmas se desvia do LTE, em especial os tipos de plasma de baixa densidade obtidos em laboratório (TENDERO et al., 2006).

Para explicar o desvio do LTE pode-se utilizar a distribuição de Boltzman para a densidade de átomos excitados. Para os níveis mais baixos, a taxa de desexcitação induzida por elétrons de um átomo é geralmente menor do que a taxa de excitação induzida pelos elétrons correspondentes, devido a uma taxa de desexcitação radioativa significativa (CALZADA et al., 1996). Outra razão para o desvio do LTE ocorre pela diferença de massa entre elétrons e as partículas pesadas. Como os elétrons se movem muito rapidamente, eles controlam os fenômenos de colisões e transições. Os desvios do LTE também são justificados pelos fortes gradientes no plasma e aos efeitos de

difusão associados. Os plasmas não-LTE podem ser descritos através de um modelo de temperatura dupla: a temperatura do elétron (T_e) e a temperatura das partículas pesadas (T_h). De forma a padronizar, a temperatura do plasma (ou temperatura do gás) é fixada por T_h . Quanto mais distante do LTE, maior é essa diferença entre T_e e T_h .

Os plasmas com baixa pressão (10^{-4} a 10^{-2} kPa) são considerados não-LTE, com T_h menor do que T_e . Nessa região as colisões inelásticas entre os elétrons e as partículas pesadas são excitantes ou ionizantes, e não aumentam a temperatura das partículas pesadas. O aumento da pressão no sistema provoca um aumento nas colisões, o que induz tanto a química de plasma (por colisões inelásticas) quanto o aquecimento das partículas pesadas (por colisões elásticas). Com isso há uma redução entre T_e e T_h , aproximando-se do plasma LTE (TENDERO et al., 2006).

A densidade de partículas na alimentação também influencia muito o estado do plasma (LTE ou não). De um modo geral, pode-se considerar que uma elevada densidade de potência induz plasma LTE, e enquanto uma baixa densidade na alimentação favorece o não-LTE. Uma fonte de alimentação não pulsada também beneficia o último já que a duração do pulso curto impede que o estado de equilíbrio seja estabelecido (TENDERO et al., 2006).

Logo, é importante observar que um jato de plasma atmosférico pode ser separado em duas áreas:

- Uma zona central ou núcleo do plasma: LTE;
- Uma zona periférica: não-LTE.

Essa noção do equilíbrio termodinâmico local se torna muito importante já que induz a temperatura do plasma. Este depende fortemente do tipo de fonte de plasma e é determinante para as suas várias aplicações.

Outro aspecto relevante para o estudo do plasma atmosférico é a frequência de excitação, que exerce grande influência no comportamento dos elétrons e dos íons. Pode-se dividir as fontes de acordo com o modo de excitação:

- As descargas de corrente contínua (CC) e de baixa frequência;
- Os plasmas que são iniciados por ondas de radiofrequência;
- As descargas por micro-ondas.

Nesse trabalho o foco será dado às fontes com descarga de corrente contínua e de baixa frequência. Em função do projeto e do equipamento utilizado, pode ser

utilizado tanto um modo de funcionamento contínuo quanto o pulsado. Nesse segundo modo de funcionamento ocorre uma grande injeção de energia na descarga, enquanto o aquecimento do sistema é limitado. Porém uma fonte de alimentação pulsada é tecnicamente mais complexa do que uma fonte CC, e dificulta a reprodutibilidade do processo (TENDERO et al., 2006).

Considerando-se o modo de corrente contínua pode-se destacar as tochas de plasma a arco, que são alimentadas por uma fonte de corrente contínua e podem ser divididas em duas categorias: arco de transporte de corrente e arco transferido. Ambas consistem em um catodo onde os elétrons são emitidos, um sistema de injeção do gás do plasma e um bocal que confina e direciona o plasma (Figura 9). Uma grande diferença entre os dois ocorre na localização do anodo. O bocal é positivamente polarizado na tocha do arco de transporte de corrente, enquanto no arco transferido isso acontece no material tratado e o bico está em um potencial flutuante. Pode-se observar pela Figura 6 que o arco é formado entre o cátodo e o ânodo, de forma a ionizar o gás do plasma (TENDERO et al., 2006).

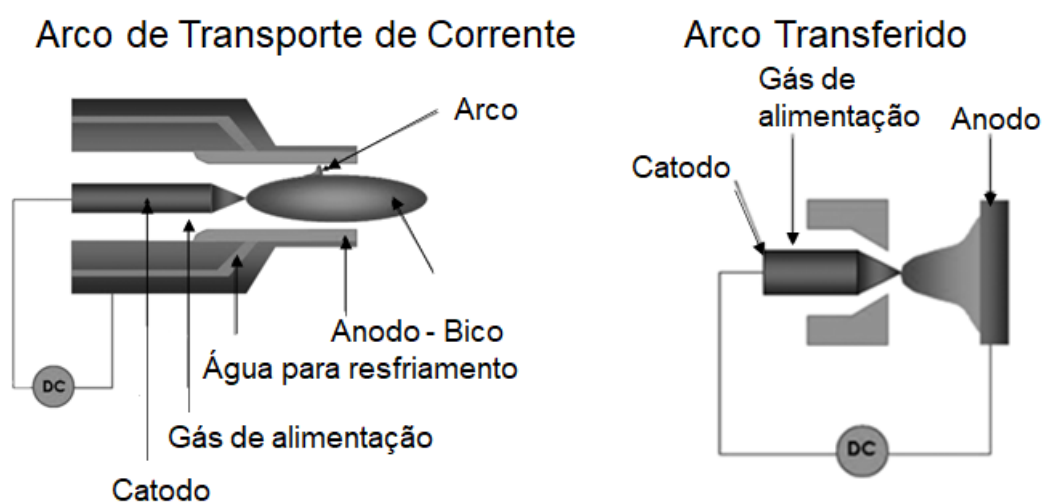


Figura 9: Princípio das tochas de plasma a arco: (esquerda) - arco de transporte de corrente; (direita) - arco transferido (Adaptado com permissão de TENDERO et al., 2006).

Nesses sistemas de plasma a frio é possível induzir mudanças químicas na superfície de materiais ou mesmo a topografia, sem afetar propriedades internas e estruturais. Em uma descarga utilizando-se ar do ambiente é possível gerar espécies ativas com radicais de oxigênio, que podem interagir com a superfície de um substrato polimérico, com abstração de elétrons, quebra de ligações e adição de espécies de oxigênio na região de superfície. Com a utilização de outros gases haverá a geração de radicais e outras espécies ativas, que alteram a estrutura química superficial (FLYNN; BYRNE; MEENAN, 2013).

Além de superfícies mais regulares, também é possível realizar o tratamento por plasma em regiões irregulares, como superfície de fibras, de forma a melhorar as propriedades de interface em materiais compósitos. Usualmente se utiliza plasma a frio de baixa pressão, porém apresentam alguns inconvenientes, como a necessidade de caros sistemas a vácuo e de produção por batelada. Nos plasmas de pressão atmosférica é possível fazer o processamento com maior velocidade e com continuidade, promovendo-se assim economia de custos (CHENG et al., 2010). Fazeli e Simão (2019) utilizaram tratamento de plasma em ar em fibras de celulose, em câmara de vácuo e baixa pressão. O resultado desse trabalho apontou para a produção de CNF modificada superficialmente, que foram aplicadas como reforço em matriz de amido termoplástico, um produto totalmente derivado de biomassa.

Diversos equipamentos atualmente já são produzidos comercialmente, baseados na tecnologia de tocha de plasma a arco. O aparelho PlasmaPen da companhia PVA-TePLA é uma tocha em forma de caneta que utiliza um jato de plasma a arco homogêneo, de baixa potência. Esse tipo de aparelho produz uma descarga com pouco calor que permite o tratamento de superfícies mais sensíveis como os polímeros. Os modelos clássicos de arco de plasma podem ser considerados como descargas de LTE, que possuem temperaturas bastante altas e são utilizados para aplicações onde é necessária a presença de calor (como a soldagem e corte). Já esse aparato com formato de caneta de baixa potência possui descarga não-LTE, o que cria um ambiente quimicamente rico de espécie reativas, e pode ser utilizado para aplicações de baixa temperatura. O fabricante sugere a utilização para limpar e ativar superfícies diversas, de maneira a melhorar a molhabilidade dos compostos, adesivos, tintas e corantes (PVA TEPLA AMERICA, 2019).

i) Interação do plasma em meio líquido

Recentemente a interação entre o plasma e o meio líquido tem recebido muita atenção, e pode-se encontrar diversas revisões com visões gerais e específicas sobre assunto. Apesar do primeiro relato com a descrição de experimentos com descarga de faísca em líquidos datar de 1767 por Benjamin Franklin, o assunto só começou a ser tratado como um campo de investigação científica no começo do século 21 (CHOUKOUROV, 2019). Uma pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* aponta uma crescente utilização dos termos “*solution plasma*” e “*in liquid plasma*”.

Devido à falta de consenso do uso desses termos, ambos foram somados nos resultados encontrados e apresentados na Figura 10.

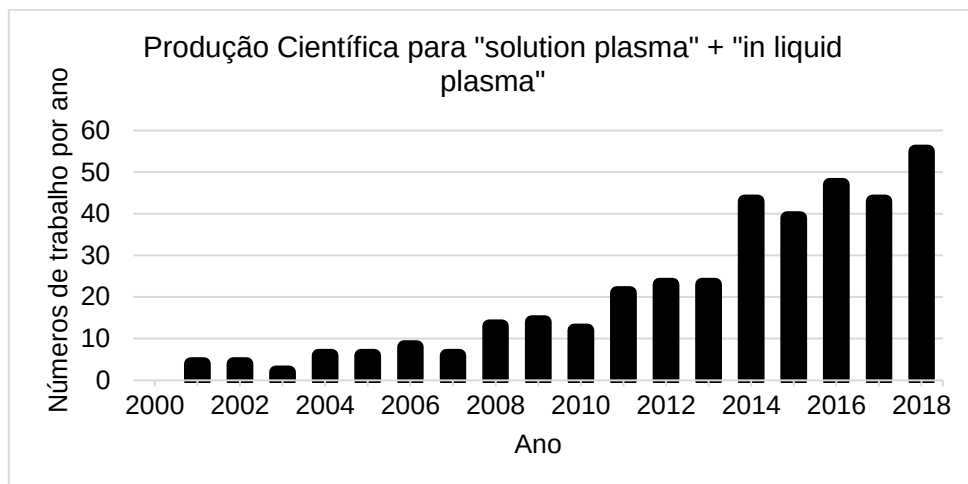


Figura 10: Número de trabalhos publicados nas revistas da base de dados Web of Science contendo os termos “*Solution Plasma*” ou “*In Liquid Plasma*” desde 2000 até 2018. (Fonte: Autor)

Essa área abrange as disciplinas de química e física e envolve três principais processos: geração de espécies reativas por fótons, processos de fluxo de massa e processos de interação química. A Figura 11 a seguir apresenta um esquema de uma tocha de plasma a arco e os processos de interação no tratamento com líquidos.

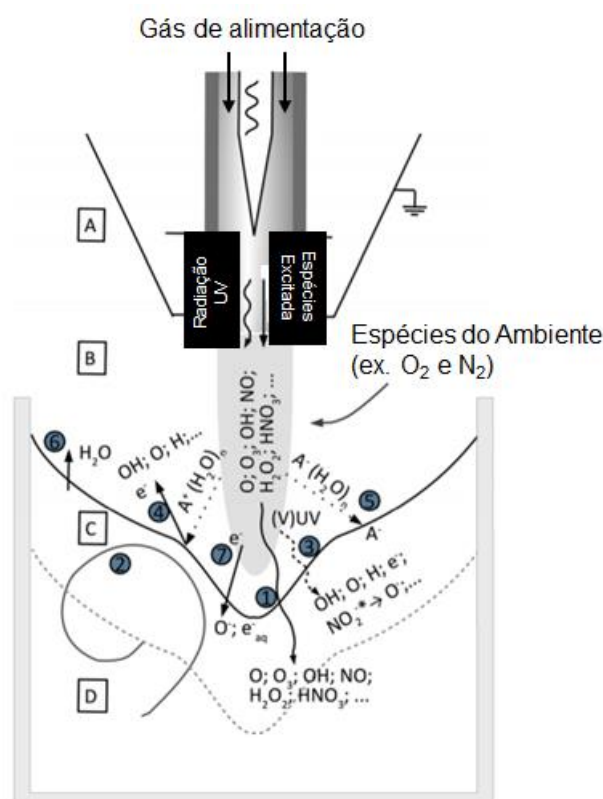


Figura 11: Processos de interação no tratamento de líquidos com uma tocha de plasma a arco. Quatro regiões foram destacadas: (A) a região do núcleo do plasma; (B) o efluente e a zona de interação da fase gasosa do plasma; (C) região de interface do plasma/gás/líquido; (D) a região do interior do líquido. As possíveis transformações em função da interação líquido-plasma estão indicadas como 1 a 7 (Adaptado de REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018)

A Figura 11 apresenta um esboço da kINPen (modelo de jato de plasma desenvolvido e estudado no Leibniz-Institute for Plasma Science and Technology, INP Greifswald, Germany) e quatro zonas destacadas que são relevantes para o entendimento da interação de líquido-jato de plasma. A primeira região (A) representa a região do núcleo do plasma, sendo a fonte de todos os caminhos das reações subsequentes; a próxima região (B) é a fase gasosa do plasma onde acontece a interação do ar com a fase gasosa do plasma; a terceira região (C) apresenta a interface do plasma/gás/líquido; e por último, a região (D), que é a região do interior da fase líquida. As regiões (B), (C) e (D) estão estritamente conectadas através vários processos (REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018).

A interface entre o líquido e o plasma sete processos dominantes podem ocorrer (veja a Figura 11): transferência de massa (1); fluxo de gás e líquido (2); fotólise (3); íons positivos e aglomerados (4) que podem causar processos de sputtering liberando água, gases ou mesmo elétrons do líquido; íons negativos, aglomerados e transporte de aglomerados (5); evaporação (6); e impacto ou transporte de elétrons (7). Além desses processos, nesse tipo de tratamento é importante destacar a diferença

entre jato de plasma tocante e não-tocante. Na interação líquido-plasma, alguns paralelos podem ser traçados com as chamadas técnicas avançadas de oxidação, que empregam, por exemplo, reações de fótons para gerar compostos oxidativos (REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018).

i. Efeito da Radiação Ultravioleta (UV)

A interação com líquidos com a radiação UV (ultravioleta) presente no plasma resulta na geração de espécies reativas, por fotoquímica. Essa química induzida por radiação UV ocorre nos primeiros 10 µm da camada do líquido já que 90% é absorvido de acordo com as seções transversais de absorção da água para o UV (REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018). Como a energia de dissociação de ligação (homólise) para a maioria das moléculas simples se encontra na região espectral do UV, na água irá resultar na formação predominantemente de radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{H}$. As reações subsequentes a partir desses radicais primários irão resultar na formação de radicais hidroperoxila, ânions radicais de óxido e superóxido, ânions hidróxidos e hidroperoxido, e prótons, o que resulta finalmente em oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio, hidrogênio molecular e água (HEIT et al., 1998).

Em um estudo realizado utilizando-se o jato de plasma em contato com líquido, pode-se observar que a radiação UV gerada pelo plasma pode gerar radicais de oxigênio, assim como peróxido de hidrogênio. A formação desse último foi da ordem de mmol, enquanto que a de OH e O_2^- foram da ordem de nmol (JABLONOWSKI et al., 2015). Logo, pode-se concluir que a radiação UV contribui para a geração de espécies reativas através da dissociação da água e deve ser considerado quando as interações do plasma em meio líquido são estudadas.

ii. Efeitos de fluxo

Um estudo foi conduzido para avaliar o efeito do fluxo no interior do líquido durante a interação do líquido com o plasma. Para tal foram analisadas duas situações: fluxo de gás no líquido com o plasma desligado (Figura 12 b); e fluxo de gás no líquido com o plasma ligado (Figura 12 c). Pode-se observar que havia recirculação de líquido, induzida independentemente do plasma líquido ou não. Porém foi notado que o buraco feito pelo jato de ar no líquido foi cerca de 30% menos profundo quando o plasma estava

ativado. Essa observação foi atribuída a um campo elétrico neural no buraco do plasma ou devido a uma transferência de carga que leva a uma movimentação para cima na superfície da água. Foi também realizado um teste utilizando-se metil orange (que evidencia a acidificação do meio enquanto a cor muda de vermelho para laranja), sendo possível constatar a redução do pH em difusão constante ao longo do tempo do experimento (VAN RENS et al., 2014).

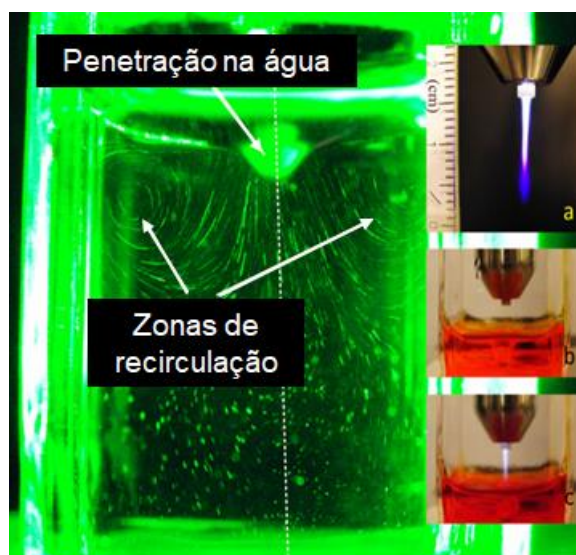


Figura 12: Perfil do fluxo do líquido tratado com jato de plasma. Figura principal: as zonas de recirculação no líquido tratado com plasma iluminado com laser verde. Figuras menores: fotografia do jato de plasma utilizado (a); fluxo de gás no líquido com o plasma desligado (b); fluxo de gás no líquido com o plasma ligado (c). (Adaptado de VAN RENS et al., 2014)

Um outro trabalho analisou o impacto da agitação do meio líquido e grandes diferenças puderam ser observadas nos produtos finais, onde foi comparada a diferença do teor de oxigênio em cultura de células. Após 60 segundos de plasma o teor de oxigênio caiu pela metade, enquanto no teste de controle sem a agitação, o teor caiu 25%. Nesse caso, foi quantificado que ocorreu 25% de degasificação ocorreu pelo fluxo induzido pelo plasma, e 25% pela adição de diferentes condições de fluxo (HOENTSCH et al., 2014). Esses resultados indicam o impacto do fluxo que ocorre no interior do líquido. Mesmo sem a adição de agitação a convecção presente no líquido permite uma contínua renovação da região próxima a pluma do plasma. Como consequência podem ocorrer efeitos significativos na cinética das reações devido ao aumento do gradiente de densidades de espécies (REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018).

iii. Espécies Reativas

Como visto na Figura 11 diversas espécies são formadas no meio líquido, gasoso e na interface entre eles. Diversos fatores influenciam na produção dessas e o controle de todos é muito importante para obter os resultados desejados.

Um trabalho demonstrou que o jato de plasma é capaz de gerar peróxido de hidrogênio em líquidos tratados com plasma. Inicialmente constatou-se que a taxa de produção desse composto é a mesma para fase líquida, e que a produção de peróxido, assim como a geração de radical OH na fase gasosa cresce linearmente com a umidade admitida na alimentação do gás Argônio (WINTER et al., 2014). Um outro estudo demonstrou que a água misturada ao gás de alimentação contra a umidade presente no ar ao redor do plasma produz aproximadamente 20 vezes mais peróxido de hidrogênio (REUTER et al., 2015). Esse resultado aponta que a umidade do ambiente ao redor do plasma apresenta pouco impacto, principalmente porque a maior parte da dissipação de energia ocorre dentro do núcleo do plasma (protegida do ambiente).

Existem vários mecanismos propostos na literatura para a geração de H_2O_2 , porém é importante destacar que a produção independe do valor do pH na faixa de 6 a 9. Contudo diversas outras espécies reativas são afetadas pelo pH. Nos tratamentos com solução aquosa é possível notar alteração de pH, em muitos casos tornando-se mais ácido. Pode-se constatar que o menor valor de pH encontrado foi para a mistura de oxigênio e nitrogênio em teores parecidos com o ar. Nesse caso pode-se constatar a presença de nitrito e nitrato nas fases líquida e gasosa, o que gera a formação de ácido nítrico e nitroso. A reação de peróxido de hidrogênio com nitrito leva a formação de ácido peroxinitroso (ONOOH), que se decompõe nos radicais $\bullet OH$ e $\bullet NO_2$ (BUNDSCHERER et al., 2013).

Apesar de diversos trabalhos já publicados sobre o tema, ainda restam questões a serem respondidas sobre o papel das espécies do plasma de curta vida ativa, que podem ser espécies excitadas, espécies carregadas, radicais atômicos ou moleculares e outras moléculas altamente reativas. A concentração de íons varia de quase neutralidade até a densidade de 10^{12} cm^{-3} , com rápida recombinação no efluente, e podem ser estabilizados pela formação de aglomerados. Apesar disso o papel deles na interação líquido plasma ainda precisa ser investigado, principalmente porque espécies saturadas hidrofóbicas e hidrofílicas podem ser encontradas na interface entre o líquido e o ar, o que demonstra a grande importância das reações químicas (VÁCHA et al., 2004). Um outro grupo que precisa ter o seu papel identificado são as espécies

neutras metaestáveis, incluindo Hélio, Argônio, Oxigênio e Nitrogênio, que possuem energia na faixa de ligações moleculares ou níveis de energia de ionização e tem vida média longa que pode alcançar minutos (REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018).

j) Aplicação para Modificações Superficiais

Um aparelho de jato de plasma encontra grande potencial para tratamentos superficiais sensíveis. Utilizando-o da maneira convencional (em superfície sólida) é possível utilizá-lo em diversas aplicações nas indústrias óticas, impressão e sintéticos, variando desde a limpeza de superfícies em microeletrônicos a ativação para melhor adesividade em tintas e colas (REUTER; VON WOEDTKE; WELTMANN, 2018).

Em meio líquido diversos resultados positivos são relatados na literatura. Um aparelho de jato de plasma em pressão atmosférica foi utilizado para deposição de filmes contendo zinco em substrato de silício utilizando nitrato de zinco hexahidratado em água (GALMIZ et al., 2015). Outro trabalho interessante é na deposição de filmes finos de SiO_x a partir de um precursor líquido (HDMSO, TTMS e OMCTS), sendo possível obter polímeros de SiO_x de diferentes estequiometrias. O filme obtido apresentou rugosidade de apenas 0,4 nm e após tratamento térmico é totalmente comparável com o material obtido por PECVD (deposição química a vapor melhorada com plasma) convencional, porém com menor pressão de vapor do que a necessária para o transporte de vapor no PECVD (SCHÄFER et al., 2017).

Além das aplicações em meio líquido citadas acima, a utilização do plasma convencional é comum para os polímeros de origem natural. Nessas áreas os estudos iniciais se deram no controle da molhabilidade e evoluíram para tarefas mais desafiadoras e com maior valor agregado para a indústria. Pode-se citar a produção de lã resistente ao encolhimento e anti-feltragem, lã sem coceira (melhorando o conforto no contato com a pele), tecidos biodegradáveis feitos de fibras de banana com tear aprimorado, elementos de reforço com fibra de sisal, desbotamento decorativo de jeans de algodão e celulose antibacteriana (CHOUKOUROV, 2019).

O plasma em meio líquido, apesar de ser recente, já aponta para a síntese de materiais compósitos inovadores com funcionalidades avançadas. Um exemplo de destaque é a descarga em solução de hidroxietilcelulose e Na_2SO_4 para iniciar a

graftização pós-tratamento de copolímero de ácido acrílico e ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico. Os hidrogéis de copolímero / celulose resultantes exibiram alta capacidade de absorção de íons de metais pesados (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+}) e foram sugeridos para uso como super absorventes (RAHMANI et al., 2013).

Uma outra aplicação interessante foi na deposição de um filme de ácido poliacrílico polimerizado por plasma sobre tecidos de algodão e papel, seguido de graftização de fluorsurfactante catiônico. Nesse trabalho plasma em atmosfera de He foi disposto acima da solução de água com ácido acrílico no qual amostras de celulose foram submersas. Após tratamento foi observada que a celulose foi recoberta por um filme fino de ácido poliacrílico e depois um fluorsurfactante foi graftizado para obter propriedades hidrofílicas (MOLINA et al., 2014).

Outra utilização do plasma com reagente líquido é a formação de filme fino de lignina em diferentes substratos (sílica, vidro, papel e aço) através da deposição de gota de suspensão de lignina em acetona e aplicação de radiação UV e plasma em atmosfera de SF_6 (SOUZA et al., 2019). Esse trabalho demonstrou a aplicação direta da reação radicalar e formação de ligações cruzadas que produziram material com superfície hidrofóbica.

Por último, o jato de plasma também foi utilizado para formar um recobrimento sobre sementes de jarina, que é conhecida como marfim vegetal (FERREIRA DA SILVA et al., 2020). Nesse trabalho, os autores utilizaram jato de plasma em óleo de silicone sobre a semente e puderam observar o filme após 80 segundos de aplicação de plasma. O produto final apresentou melhoria nas propriedades antibacteriana e aumento no ângulo de contato com água, o que permitiria a aplicação para a substituição do marfim tradicional.

IV. Procedimento Experimental

Este capítulo destina-se à descrição dos materiais, equipamentos e procedimentos que foram utilizados durante o desenvolvimento dessa Dissertação de Mestrado.

a) Materiais

A celulose disponibilizada pela companhia Kremer (Alemanha) foi a Arbocel® BC 1000, com fibras brancas e com tamanho de partícula médio de 700 μm e diâmetro médio de 20 μm . O conteúdo de celulose no material fornecido é de 99,5%, com densidade das fibras de 35-50 g/L e pH igual a 6. As fibras foram utilizadas como fornecidas, não tendo sido realizado qualquer tratamento adicional.

A lignina, fornecida pela Suzano, em forma de pó fino marrom, é obtida através do método Kraft e é uma parte da produção comercial da empresa. Para a utilização neste trabalho, foram dissolvidos 5 gramas de sólido em 50 mL de acetona (fornecida por Quimex, com 99,5% de pureza). Essa suspensão foi filtrada em papel de filtro quantitativo (Nalgon, com porosidade de 7,5 micras), sendo utilizada neste trabalho apenas a parte solúvel do material comercial.

O anidrido maleico (Sigma, 95%), sob forma de um pó branco, foi mantido em 110°C em estufa (Icamo ST-200) por 1 hora. Ao final a parte sólida (ácido maleico) foi removida e utilizada apenas a porção fundida (ponto de fusão: 52,8 °C). Este procedimento foi realizado para purificação do material utilizado, evitando a contaminação com subproduto (ácido maleico). O sólido obtido foi armazenado em dessecador com sílica gel. Esse reagente foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Síntese, Caracterização e Catálise Orgânica (LASICAT) do Instituto de Química (IQ) da UFRJ.

O anidrido acético (Proquímios, 99%) foi aquecido em estufa (Icamo ST-200) a 110 °C por 1 hora para remoção da umidade e posteriormente armazenado em dessecador com sílica gel. Não foi realizada a caracterização deste líquido para avaliar o teor de anidrido acético e ácido acético (como impureza). Esse reagente foi gentilmente cedido pelo Grupo de Síntese Orgânica Ambiental (SOA) do Instituto de Química (IQ) da UFRJ.

O MMA (metracrilato de metila) foi gentilmente fornecido pelo Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores (LMPCC) do Instituto de Macromoléculas da UFRJ (IMA) e foi utilizado como recebido, sem purificação ou caracterização.

Foi utilizado o filtro de papel quantitativo Nalgon REF 3551, composto por celulose.

A solução de vermelho de metila a 0,1% (m/v) foi preparada com etanol (30 mL) e água destilada (até completar o volume final de 50 mL). Esse indicador possui dois pontos de virada: Abaixo de pH 4,2 apresenta coloração vermelha, e acima de pH 6,0 apresenta coloração amarela, enquanto no intervalo entre esses valores exibe coloração alaranjada.

b) Análise do efeito do plasma na geração e no fluxo de novas espécies no interior do meio reacional.

Para avaliar o efeito do fluxo gerado pelo jato de plasma no interior de um reagente líquido foi realizado um teste com o indicador vermelho de metila e água, em uma placa de petri de 10 cm de diâmetro. Foram adicionadas 5 gotas do indicador vermelho de metila e 20 mL de água destilada na placa de petri e realizada a homogeneização. A seguir, a placa foi posicionada abaixo da caneta de plasma 1 cm de distância (Figura 13). O plasma foi ligado por 30 segundos, com observação da mudança de coloração e do fluxo da cor no meio líquido.



Figura 13: Placa de petri com o indicador vermelho de metila e água, abaixo da caneta de plasma. (Fonte: autor)

c) Tratamento das fibras de celulose com anidrido maleico fundido

Em um bécher de 25 mL foram adicionados 5,4 gramas de anidrido maleico e levado a fusão em 75 °C em placa de aquecimento. Logo a seguir foram adicionadas 0,3 gramas de fibra de celulose no líquido fundido. A caneta de plasma foi posicionada 1,5 cm de distância acima da superfície do líquido e o tempo de reação de 150 segundos. Ao final foram adicionados 20 mL de água destilada no meio reacional para cessar a reação e resfriar o material. O tempo de reação apresentado foi o suficiente para que todo o líquido evaporasse.

Para obter as fibras modificadas, foram realizados sete ciclos de centrifugação (centrífuga Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1R) a 8000 G por 10 minutos, trocando-se o sobrenadante por 30 gramas de água destilada após cada ciclo. Ao final do processo foi verificado o pH para confirmar a neutralidade do sobrenadante. As fibras foram dispostas em vidro de relógio e foram secas em estufa a vácuo (Solab SL 104/27) por 24 horas a 50 °C. Após completa secagem, o material foi guardado em tubo Eppendorf e armazenado ao abrigo da luz até realização das análises de caracterização.

d) Tratamento das fibras de celulose com anidrido acético

Em um bécher de 25 mL foram adicionados 5,7 gramas de anidrido acético e 0,3 gramas de fibra de celulose. A caneta de plasma foi posicionada 1,5 cm de distância da superfície do líquido, com tempo de reação de 150 segundos. Ao final foram adicionados 20 mL de água destilada no meio reacional para cessar a reação e resfriar o material. O tempo de reação apresentado foi o suficiente para que todo o líquido evaporasse.

Para obter as fibras modificadas, foram realizados sete ciclos de centrifugação (centrífuga Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1R) a 8000 G por 10 minutos, trocando-se o sobrenadante por 30 gramas de água destilada após cada ciclo. Ao final do processo foi verificado o pH para confirmar a neutralidade do sobrenadante. As fibras foram dispostas em vidro de relógio e foram secas em estufa a vácuo (Solab SL 104/27) por 24 horas a 50 °C. Após completa secagem, o material foi guardado em tubo Eppendorf e armazenado ao abrigo da luz até realização das análises de caracterização.

e) Tratamento das fibras de celulose com suspensão de lignina

Em um bécher de 25 mL foram adicionados 0,3 gramas de fibra de celulose e 5 gramas da suspensão de lignina. Após a mistura dos reagentes, a caneta de plasma foi posicionada 7 cm de distância da superfície do líquido. O tempo de funcionamento da caneta foi de 150 segundos. Ao final, foram adicionados 20 mL de água destilada no meio reacional para cessar a reação e resfriar o material. O tempo de reação apresentado foi o suficiente para que todo o líquido evaporasse. A distância utilizada foi aumentada para evitar a combustão do solvente.

Para obter as fibras modificadas, foram realizados sete ciclos de centrifugação (centrífuga Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1R) a 8000 G por 10 minutos, trocando-se o sobrenadante por 30 gramas de água destilada após cada ciclo. Em seguida, foram realizados três ciclos de centrifugação com 30mL de acetona nas mesmas condições, com a troca do sobrenadante após cada um dos ciclos. As fibras foram dispostas em vidro de relógio e foram secas em estufa a vácuo (Solab SL 104/27) por 24 horas a 50 °C. Após completa secagem, o material foi guardado em tubo Eppendorf e armazenado protegido até a realização das análises de caracterização.

f) Tratamento do filtro de papel de celulose com reagentes líquidos sob jato de plasma

Para avaliar o impacto na hidrofobicidade da funcionalização das fibras de celulose, o jato de plasma foi aplicado com diferentes reagentes líquidos na superfície de filtro de papel quantitativo de celulose com dimensão de 2 cm de largura e 2 cm de comprimento (4 cm² de área). O jato de plasma atmosférico foi aplicado por 80 segundos fazendo-se uma varredura em toda a superfície do papel, com distância de 1,5 cm (na suspensão com lignina a distância foi de 7 cm) da ponta da tocha até a superfície do líquido com o papel (Figura 14). Nesse procedimento foram utilizados 0,2 mL de anidrido acético, anidrido maleico fundido, MMA (metil metacrilato) e suspensão de lignina, com o pedaço do papel de filtro em um vidro de relógio. Após o processamento com plasma, os filtros de papel foram lavados em bécher com água destilada e secos em estufa a 70 °C por 30 minutos.



Figura 14: Tratamento de filtro de papel de celulose com jato de plasma em anidrido acético
(Fonte: Autor)

g) Investigação morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma pequena quantidade das fibras tratadas por plasma em suspensão de lignina e não tratadas foram dispostas em fita adesiva condutora fixada em uma placa de alumínio. Para as fibras obtidas pela explosão a vapor, uma gota da suspensão após o processo e após a centrifugação foram dispostas em placa de vidro e secas em estufa a 50 °C por uma hora. Todas as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro (aproximadamente 10 nm) por 1 minuto, utilizando-se o equipamento de preparação de amostra Desk V (Denton Vacuum). As amostras cobertas por ouro foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Tescan Vega 3 (Tescan Analytics), operado em alto vácuo com voltagem de aceleração de 5-20 kV, de acordo com a sensibilidade das fibras ao dano causado pelo feixe de elétrons.

h) Avaliação térmica da estabilidade térmica das fibras por Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para caracterizar a estabilidade térmica das fibras de celulose antes e após o tratamento com plasma em meio líquido. As análises foram realizadas no equipamento Jupiter STA 449 F3 (Netzsch) utilizando nitrogênio como o gás de purga na taxa de fluxo de 40 mL/min. As amostras foram dispersas no fundo do cadinho (aproximadamente 5 mg) e aquecidas de 30 °C a 600 °C, numa taxa de 10 °C/min. O cadinho utilizado foi de alumina com capacidade para 50 µL com um furo na tampa.

i) Caracterização química por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As fibras tratadas e não tratadas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para avaliar a modificação química das fibras de celulose. Foi utilizado o espectrômetro Thermo Nicolet 6700 (Thermo Fisher) com módulo de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} , utilizando-se 32 escaneamentos. Os espectros foram normalizados em relação a absorção em 2895 cm^{-1} , correspondente a vibração de estiramento C-H.

j) Caracterização química e estrutural por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de sólidos (RMN-CPMAS)

As modificações químicas e estruturais das fibras de celulose tratadas e não tratadas foram avaliadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN-CPMAS), no espectrômetro WB Bruker Avance III 400 de 9,4 T operando na frequência de Larmor de 100,3 MHz (do ^{13}C). As amostras foram giradas a 10 kHz em rotores de ZrO_2 , utilizando-se glicina (C=O a 176,03 ppm) como referência externa. Condições de aquisição: tempo de contato de 2ms; tempo de reciclo de 4s; número de acumulações de 2048.

k) Medida do Ângulo de Contato em Água

A molhabilidade dos filtros de papel tratados com jato de plasma atmosférico foi avaliada através de medidas de ângulo de contato em água. Foi utilizado o goniômetro 500-F1 (Ramé-Hart). Os pedaços de papel de filtro tratados foram fixados sobre placa de vidro e dispostos no equipamento. Uma gota de aproximadamente 5 μL de água destilada foi depositada sobre o material e foram realizadas 100 medidas com intervalo de 5 segundos. O resultado final foi a média dessas medidas.

I) Explosão a vapor

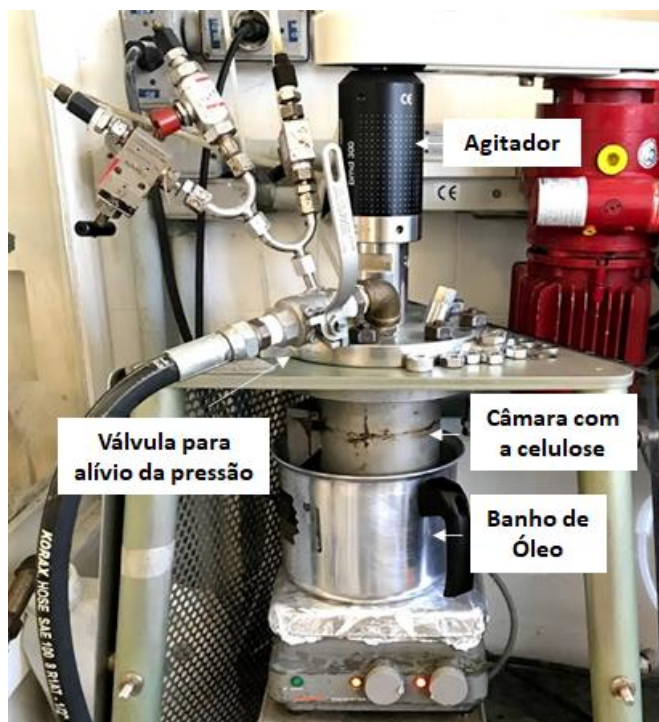
Para a produção das nanofibrilas de celulose foi realizada a explosão a vapor. Este procedimento foi executado no Laboratório de Catálise para Polimerização (LCP) do Instituto de Macromoléculas da UFRJ (IMA). Inicialmente 10 gramas da fibra de celulose foram dispostos em um bécher de 250 mL com 100 mL de água destilada e deixadas em repouso por 24 horas para iniciar o processo de inchamento das fibras. Essa suspensão foi levada ao volume de 200 mL com água e foi realizada a homogeneização com um misturador do tipo ultra turrax (IKA T25 digital) a 20.000 RPM por 1 hora (Figura 15a). Ao final foi adicionado mais água destilada até um volume total de 300 mL.

A suspensão foi disposta no reator sob agitação a 400 RPM, em banho térmico com óleo a 180 °C. A pressão de trabalho para a explosão foi de 2 bar, limitada às condições dos equipamentos utilizados. Após 40 minutos foi realizada a primeira explosão abrindo-se a válvula do reator e fechando-se rapidamente por 10 vezes. Esse ciclo foi repetido por mais 4 vezes, com 10 minutos de intervalo entre cada um. Ao final foram realizados 5 ciclos de explosão a vapor. O esquema deste processo pode ser visto na Figura 15b.

Após resfriada, a suspensão de celulose foi removida do reator e adicionada água destilada até 250 mL de volume total. Foi realizada mais uma homogeneização com o misturador ultra turrax, por 40 minutos a 16.000 RPM.



(a)



(b)

Figura 15: Suspensão de celulose no misturador Ultraturrax antes da explosão a vapor (a); Equipamento de explosão a vapor do Laboratório de Catálise para Polimerização do IMA-UFRJ (b). (Fonte: Autor)

Após o processo, a suspensão de celulose foi armazenada em geladeira. Em uma alíquota de 3 gramas da suspensão foram adicionados 37 gramas de água destilada e foi realizada centrifugação por 30 minutos a 5000 G. O sobrenadante (aproximadamente 30 mL) foi recolhido e colocado em chapa de aquecimento a 50 °C para concentração até o volume final de 1,5 mL. Uma pequena alíquota da suspensão diluída e concentrada foi disposta em placa de vidro e seca em estufa a 55 °C para análise microscópica. Também foi separada uma alíquota do material logo após a explosão para avaliar o impacto desse processo de classificação.

m) Fluxograma dos procedimentos realizados

A Figura 16 apresenta um fluxograma resumindo os procedimentos realizados nessa dissertação de mestrado.

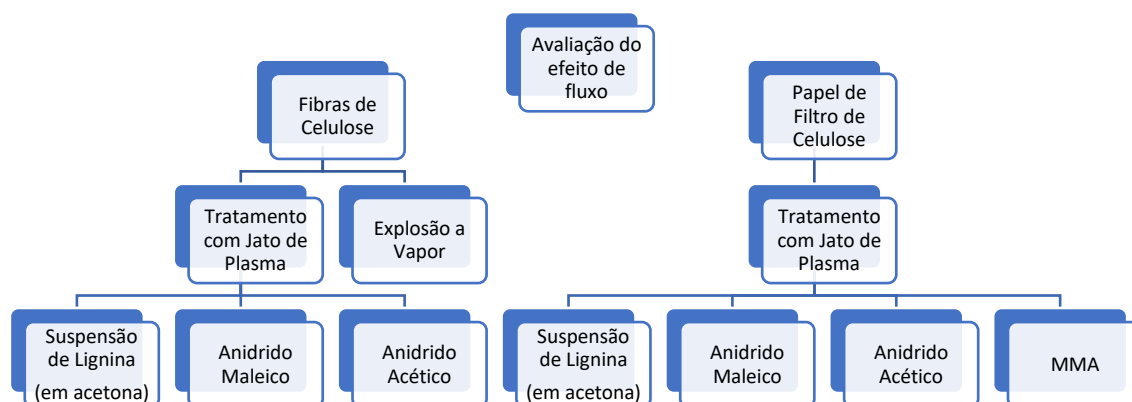


Figura 16: Fluxograma dos procedimentos apresentados nessa dissertação de mestrado.

(Fonte: Autor)

n) **Tabela das amostras processadas e amostras de controle**

Tabela 2: Lista das amostras processadas com as siglas utilizadas e amostras utilizadas para controle nesta dissertação de mestrado.

	Tempo de Processamento com Plasma	Distância da ponta da caneta até a superfície do líquido	Reagente	Observações Adicionais
BC	Sem plasma	-	-	Celulose de controle
BC – M	150 segundos	1,5 cm	Anidrido Maleico fundido	Lavado com água
BC – A	150 segundos	1,5 cm	Anidrido Acético	Lavado com água
BC – L	150 segundos	7 cm	Suspensão de lignina em acetona	Lavado com água e acetona.
CNF	Sem plasma	-	-	Fibras após a explosão a vapor e centrifugação.
Filtro	Sem plasma	-	-	Filtro de Controle
Filtro – M	80 segundos	1,5 cm	Anidrido Maleico fundido	Lavado com água
Filtro – A	80 segundos	1,5 cm	Anidrido Acético	Lavado com água
Filtro - L	80 segundos	7 cm	Suspensão de lignina em acetona	Lavado com água
Filtro - MMA	80 segundos	1,5 cm	Metilmetacrilado	Lavado com água

V. Resultados e Discussões

a) **Análise do fluxo de espécies químicas geradas pelo jato de plasma**

Antes de analisar o efeito do plasma nas fibras de celulose, foram avaliados o jato da caneta de plasma, o fluxo de espécies que acontece no meio líquido durante a ativação do plasma e a formação de novas espécies. A Figura 16 apresenta as fotos do jato de plasma em ar (a) e nos diferentes reagentes para tratar as fibras de celulose. Na Figura 16(a) é possível observar que o jato possui aproximadamente 1 cm de comprimento, visível a olho nú. Essa medida foi a escolhida para os tratamentos levando em consideração que a ponta do jato fique em contato com a interface entre o ar e o líquido. A única exceção foi no tratamento com a suspensão de lignina, onde a distância foi aumentada para evitar que a suspensão entrasse em combustão.

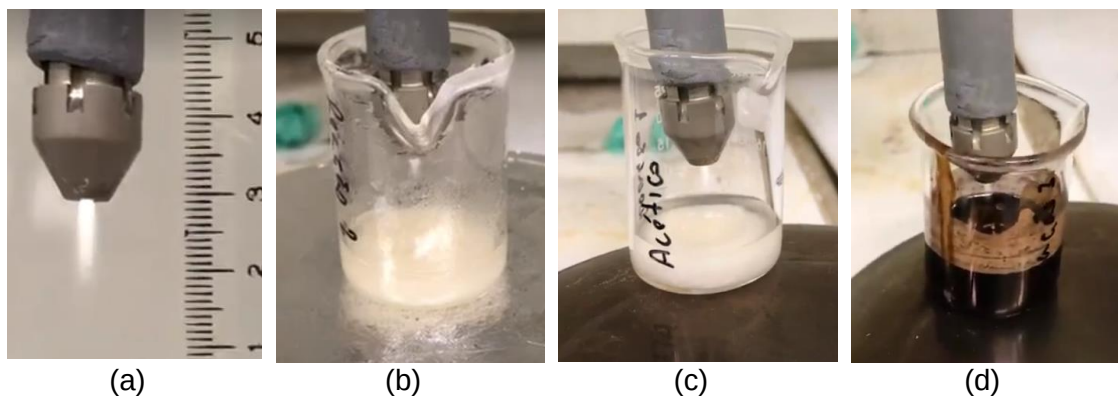


Figura 16: Avaliação do jato de plasma em ar (a), na reação com anidrido maleico fundido (b), na reação com anidrido acético (c) e na reação com suspensão de lignina em acetona. (Fonte: Autor)

O fluxo das espécies geradas pelo tratamento do plasma em meio líquido foi realizado através do emprego de uma suspensão de indicador de pH. O indicador utilizado, vermelho de metila, apresenta ponto de virada em pH 4,6, indo de laranja para vermelho no sentido da acidificação. Na placa de petri (Figura 17) é possível notar a difusão das espécies químicas geradas que se espalham por todo o líquido durante o processo. O fluxo é formado dentro do líquido no sentido horário e o espalhamento das espécies ácidas formadas em toda a área ocorre após 30 segundos. Nas imagens obtidas é possível notar a mudança da coloração instantaneamente em contato com o

plasma (menos de 5 segundos), o que indica a acidificação e formação de novas espécies no meio aquoso.

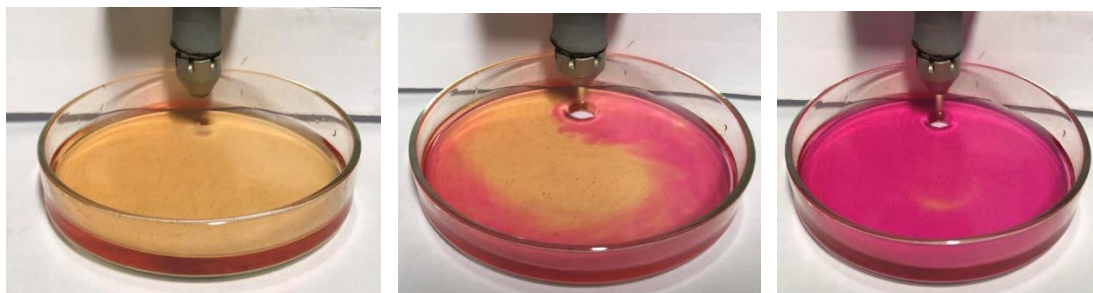


Figura 17: Avaliação do efeito de fluxo em placa de petri. Tempo de reação da esquerda para a direita: 0 s; 5 s; 30 s. (Fonte: autor)

b) Análise do visual e morfologia das fibras de celulose por MEV

A análise dos resultados do tratamento das fibras de celulose com plasma em meio líquido será iniciada pela visualização da aparência das fibras após a reação com lignina e após o processo de explosão a vapor. Na Figura 18 é possível observar as fotografias das fibras de celulose sem tratamento (a), das fibras de celulose tratada com lignina (b) e das fibras secas de celulose após o tratamento com explosão a vapor (c). As fibras de celulose sem tratamento e utilizadas para o controle do processo apresentam aparência branca, relativamente dispersa. Já a fibra tratada com lignina exibe coloração castanha, igualmente dispersa a fibra de referência. Por último pode-se observar que o material processado pela explosão a vapor continuou com a coloração branca inicial, porém aglomerado. Esse resultado é uma indicação que houve a redução das fibras de celulose para um tamanho nanométrico, resultando em nanofibrilas de celulose (NFC). Essa aglomeração é resultado das fortes ligações de hidrogênio que ocorre entre a celulose após completa desidratação (FOSTER et al., 2018). O processamento de nanomateriais de celulose tem grande impacto nas propriedades finais, sendo a secagem uma das etapas mais importantes. Neste trabalho foi utilizada a secagem comum em estufa, o que leva a aglomeração observada na figura 18(c). Na literatura os principais métodos de secagem para esses materiais são a liofilização, secagem supercrítica ou por spray (FOSTER et al., 2018). Uma maneira de contornar esse problema é a funcionalização desse material de forma que possa ser redisperso, pois ocorre a redução da interação entre as fibras de celulose.

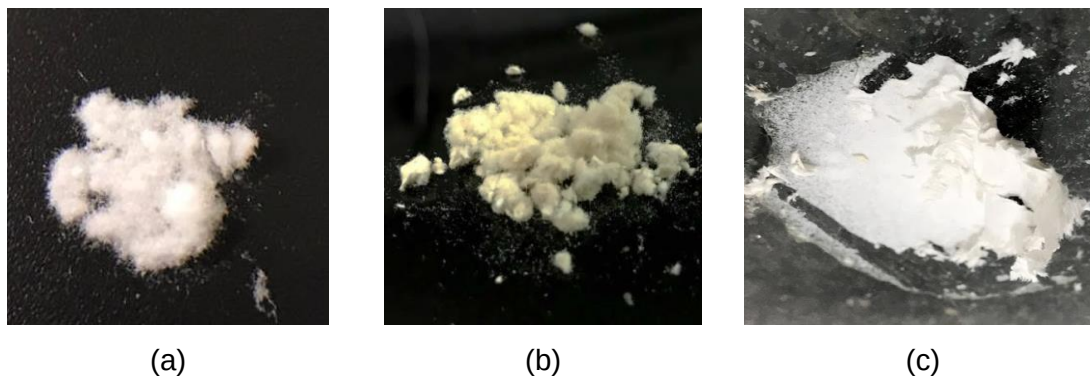


Figura 18: Fotografia das fibras de celulose sem tratamento (a); fibras de celulose tratada com lignina (b); fibras secas de celulose após o tratamento com explosão a vapor (c). (Fonte: autor)

Além da observação a olho nu, a microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi utilizada para entender em escala micrométrica os impactos da modificação por plasma na superfície. A figura 19 mostra as fibras de celulose sem tratamento (a) e (c) e fibra de celulose tratada com lignina (b) e (d) com diferentes ampliações. A fibra de celulose sem tratamento (BC) apresenta boa dispersão e superfície relativamente lisa, com alguns pequenos poros e deformações, inerentes ao processo de formação desse material. Enquanto isso a fibra tratada com lignina (BC-L) apresenta característica semelhante no diâmetro das fibras e de dispersão, porém a superfície é ligeiramente mais lisa, como se houvesse um recobrimento com filme fino. Não é possível observar degradação do material após o tratamento com plasma, podendo sugerir que a estrutura da fibra é mantida. Também não é possível notar outras partículas diferente das fibras, o que indica que não houve polimerização ou deposição de outro material.

O filme observado na Figura 19 (d) é muito interessante quanto a funcionalização superficial de fibras de celulose com lignina. Esse recobrimento pode ser realizado através de deposições físicas, o que promove um caráter hidrofóbico as fibras e redução da interação entre elas. Isso é um resultado muito interessante para aplicação das fibras em matrizes poliméricas tradicionais e também na compatibilização da celulose com outros materiais. Além da adsorção, também é esperado que as fibras estejam covalentemente ligadas a lignina, criando uma estrutura similar àquela observada na natureza. Na análise por MEV não é possível confirmar esse tipo de ligação química, porém essa hipótese será avaliada através de outras técnicas de caracterização.

As microscopias apresentadas nessa seção também estão presentes no anexo em tamanho maior, para maior detalhamento.

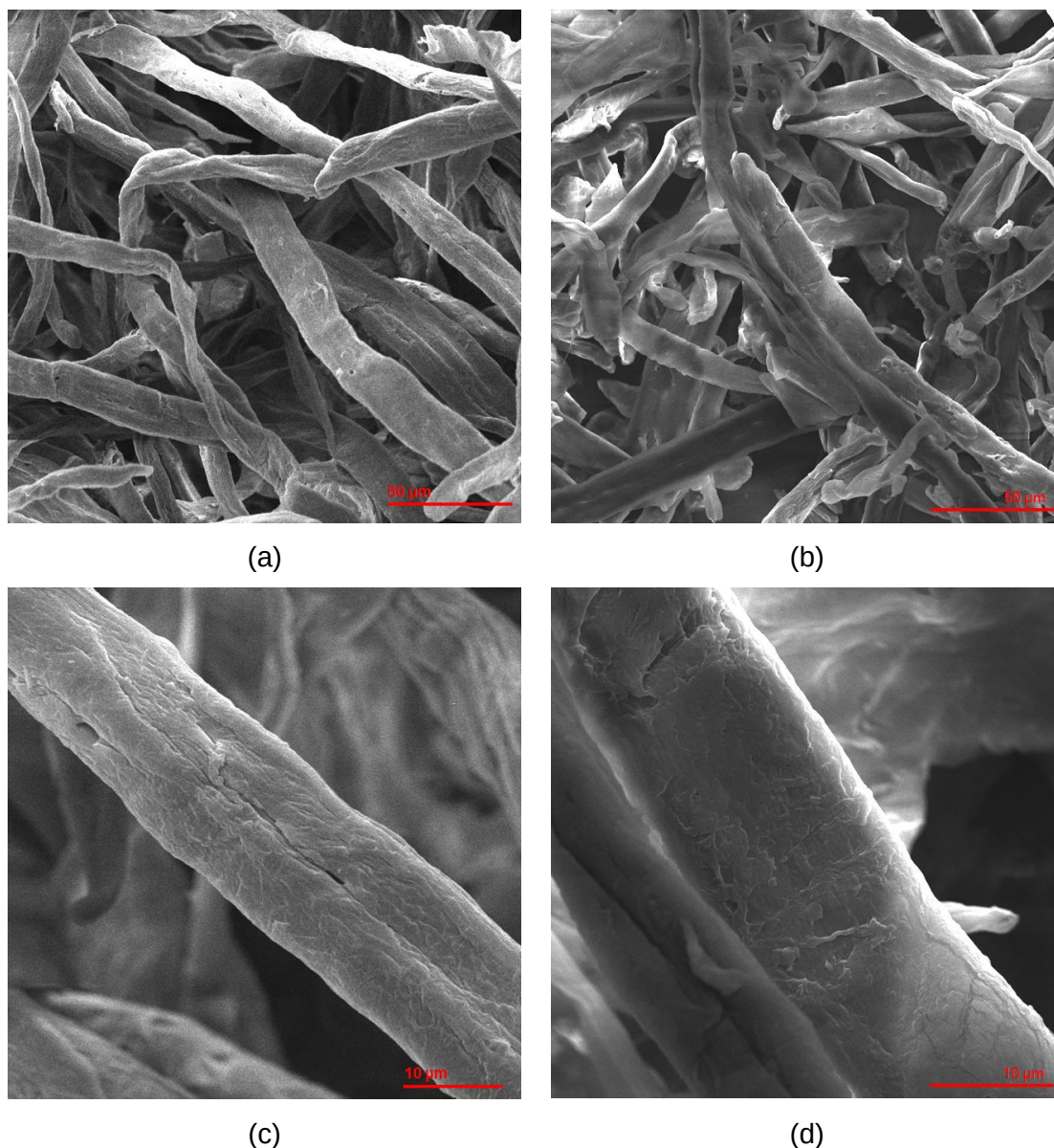
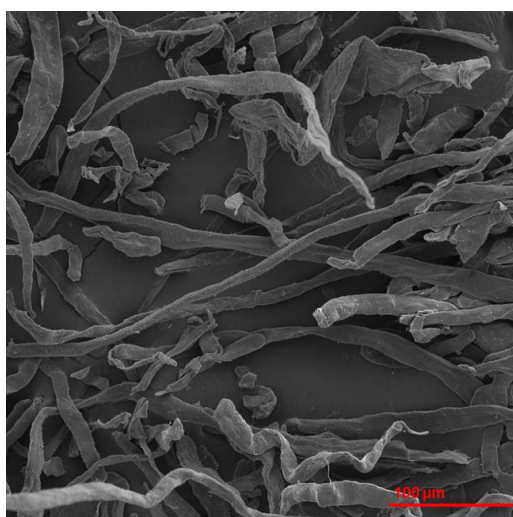


Figura 19: Microscopias das fibras de celulose sem tratamento (a) e (c) e com tratadas com lignina em plasma (b) e (d). (Fonte: autor)

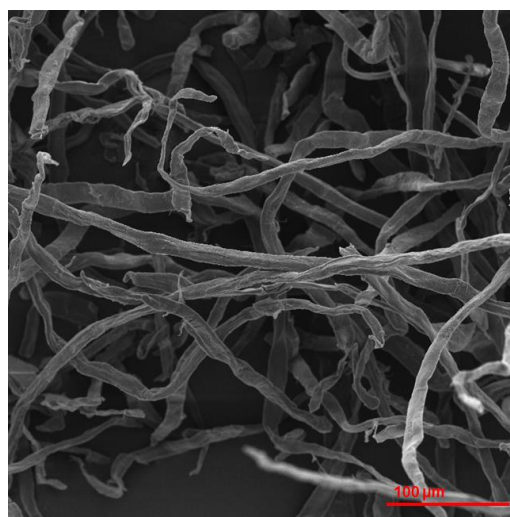
Com base no resultado obtido nas fibras tratadas e lavadas com acetona, foi realizada a observação das fibras tratadas com lignina sem a limpeza com acetona, que teve como objetivo a remoção do material disperso com menor interação com as fibras de celulose. Para efeito de comparação foi realizada a análise da fibra tratada com lignina e plasma, porém lavada com água apenas o tratamento. O resultado pode ser observado nas figuras 20 (a), (c) e (e). Nas figuras 20 (b), (d) e (f) é possível observar as fibras que passaram por tratamento similar, com lignina, porém sem a utilização do plasma. Aqui é possível notar a presença de pequenas partículas na superfície da fibra tratada com plasma, além da presença do mesmo tipo de recobrimento observado anteriormente. A fibra não tratada com o plasma apresenta morfologia semelhante

àquela observada na fibra de celulose sem tratamento (BC), levando a observação clara e direta da metodologia utilizada nesse trabalho. Este resultado aponta para a importância da aplicação do plasma para a deposição de um recobrimento e possível funcionalização das fibras de celulose, o que vai de acordo com outro tipo de resultado de polimerização por plasma em superfície de fibra de celulose (SAMANTA et al., 2012).

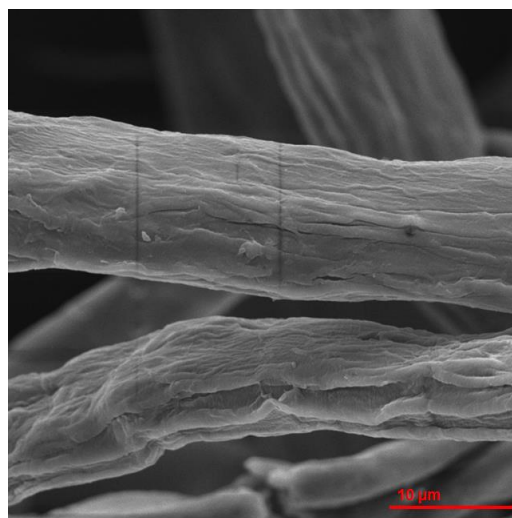
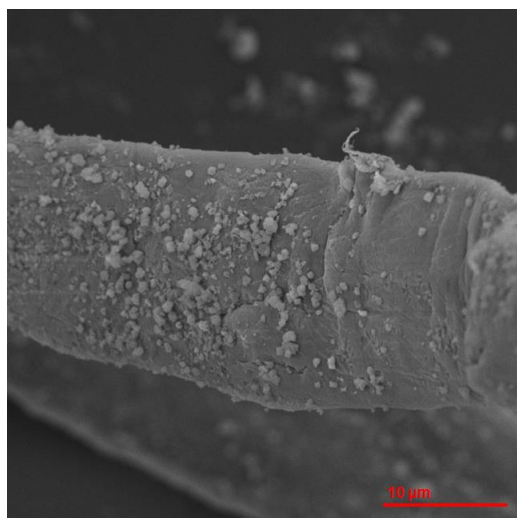
A presença das pequenas partículas sólidas observadas nas Figuras 20 (c) e (d) é um sinal importante da reação das subunidades de lignina via radical livre. Essas mesmas partículas são solúveis em acetona e não puderam ser observadas nas Figura 19 (d), podendo entender que essas partículas não estão quimicamente ligadas na estrutura de celulose. Essas partículas aderidas na superfície também podem resultar em diferenças nas propriedades do material produzido, além de ser mostrar um potencial da técnica do jato de plasma em meio líquido para a produção de micro e nanopartículas orgânicas.



(a)



(b)



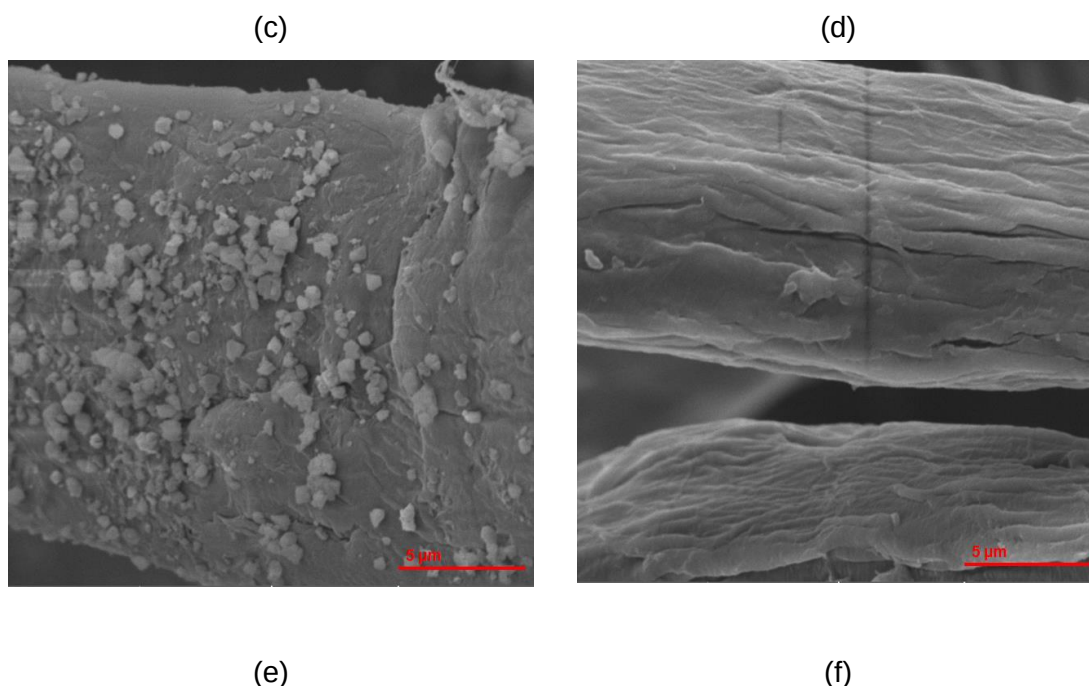


Figura 20: Microscopias das fibras de celulose tratada com lignina em plasma lavada apenas com água (a), (c) e (e) e fibras de celulose tratada com lignina sem plasma lavada apenas com água (b), (d) e (f). (Fonte: autor)

Em vista ao observado acima, foi realizada mais uma comparação entre a aplicação do jato de plasma em meio contendo apenas a suspensão de lignina em acetona (3 mL) e água (17 mL). Aqui foi utilizada a mesma metodologia aplicada para as fibras (150 segundos e com distância de 7 cm), porém ao final foi realizada a centrifugação a 5000 G por 30 minutos e o fundo sólido foi secado em estufa a 70 °C. A Figura 21 apresenta o resultado observado para a lignina tratada com plasma (b) e (d) e sem plasma como controle (a) e (c). Ao comparar o resultado obtido para os dois processos, é possível notar que o tratamento com plasma promoveu a formação de um sólido grande e de superfície plana. É observar a presença de um sólido com estrutura regular com a utilização do plasma, que pode ser depositado sobre diversas superfícies, como a própria fibra de celulose, além de outras pequenas partículas, como as observadas na Figura 20 (e). Esse sólido observado nas figuras 21 (b) e (d) são muito importantes pois mostram mais uma vez a efetiva formação da macromolécula de lignina, como dimensões consideráveis e com uma certa estrutura organizacional. Esse resultado pode ser utilizado para a aplicação da técnica com outros objetivos ou recobrimentos e funcionalização de outros tipos de materiais. Com isso é possível sugerir outras possíveis aplicações para esse tipo de material e agregar valor a indústria de celulose, além da criação de um novo tipo de material com potencial biodegradável e de origem natural.

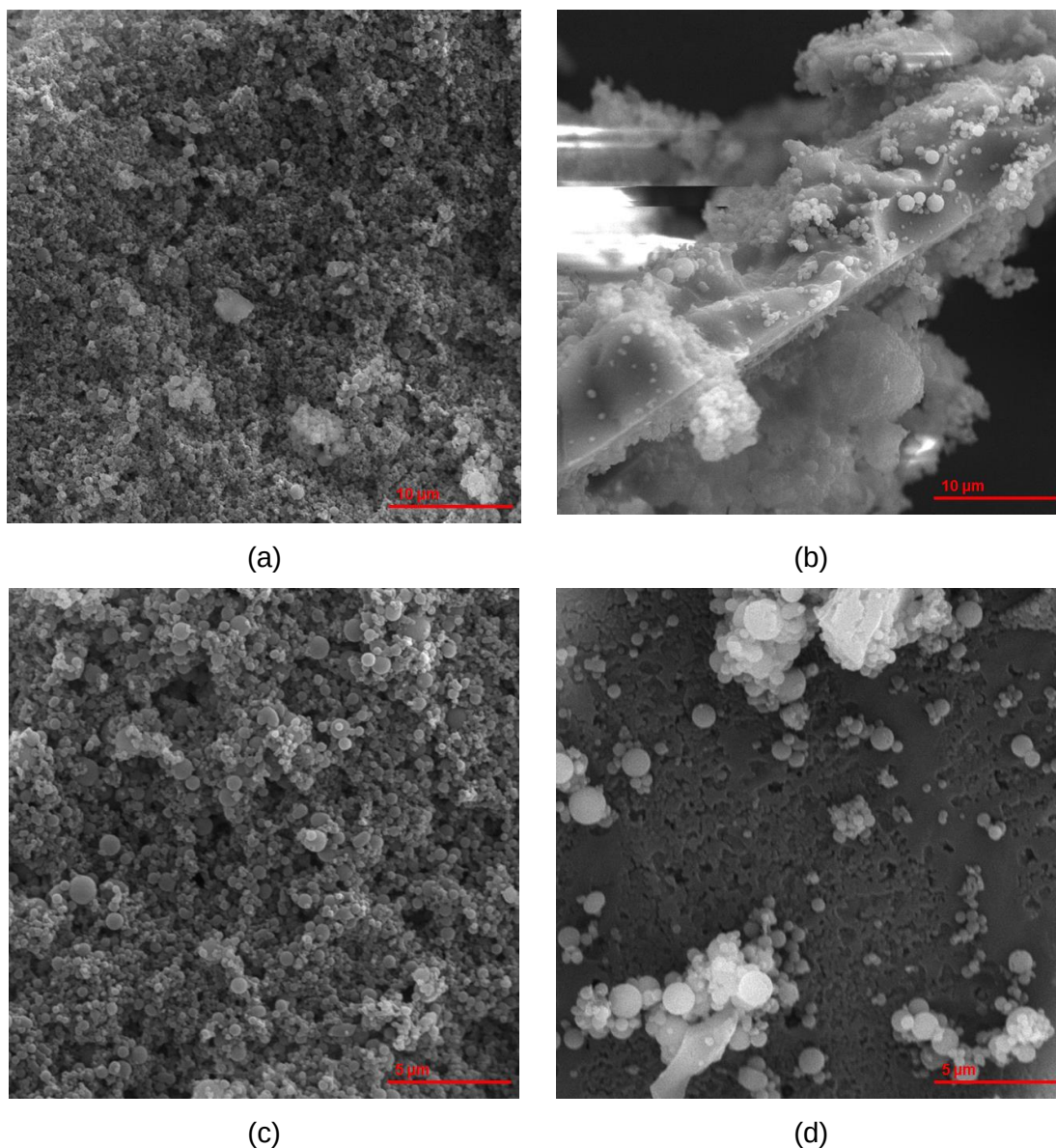


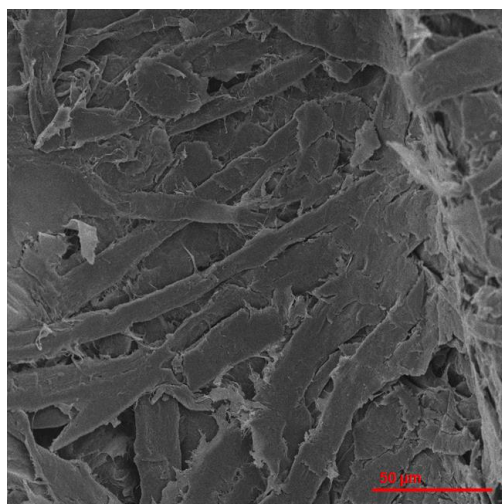
Figura 21: Microscopias da lignina sem tratamento com plasma (a) e (c) e com tratamento com plasma (b) e (d). (Fonte: autor)

Estes resultados da microscopia apontam para a formação de um filme depositado sobre a superfície de celulose que é resistente a limpeza com acetona. Também foi possível observar a importância na limpeza com acetona para a remoção de material não ligado a celulose. Apesar disso, é importante realizar outras análises para corroborar com esse resultado e esclareçam melhor como ocorreu essa alteração superficial.

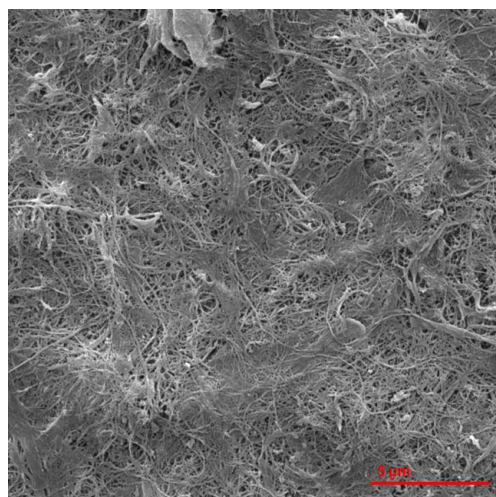
Porém, antes de seguir para as outras técnicas de caracterização, foi analisada o resultado das fibras de celulose após o tratamento com explosão a vapor. A figura 22 (a) e (c) apresentam o material que foi secado em estufa logo após o tratamento. É possível notar uma grande dispersão no diâmetro das fibras, além de aglomeração em

praticamente toda extensão. Essa aglomeração já era prevista e na figura 22 (c) é possível observar que a aglomeração das fibras menores é tão grande que é formado um filme. Já nas figura 22 (b) e (d) é possível notar com mais detalhes as fibras e em escala muito reduzida quando comparada as fibras iniciais e com menor dispersão no diâmetro, porém também estão muito aglomeradas. Isso também já era previsto, pois o procedimento de secagem não foi adequado. O processo de classificação presente na literatura (FOSTER et al., 2018) e aplicado se mostrou eficiente para remover as fibras com diâmetro micrométrico. Como não foi possível obter as fibras dispersas, não foi realizada a medida do diâmetro para avaliar a eficiência do processo. Esse trabalho também tinha objetivo funcionalizar essas fibras nanométricas, porém não foi continuado.

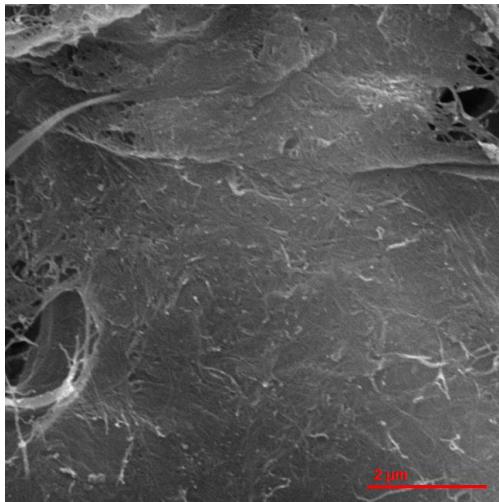
Inicialmente havia o objetivo de funcionalizar superficialmente as nanofibrilas de celulose obtidas pelo processo de explosão a vapor com a técnica de jato de plasma em meio líquido. Porém em função de situações adversas não foi possível realizar o experimento. Era esperado um resultado semelhante ao obtido com as fibras de celulose, alterando diversas propriedades desse material. Em particular, era esperado que o tratamento com lignina reduzisse a aglomeração das CNF após a secagem, permitindo a redispersão em água ou em outros polímeros.



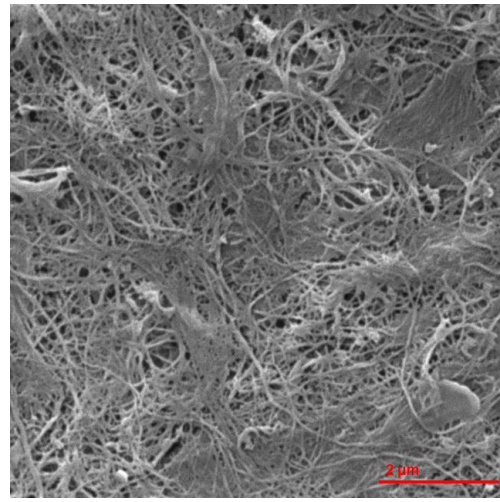
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 22: Microscopia das fibras de celulose secadas após o tratamento com explosão a vapor (a) e (c) e após o tratamento com explosão a vapor e separação por tamanho (b) e (d).

c) Efeitos da exposição ao plasma na estabilidade térmica da celulose

A estabilidade térmica pode ser avaliada através da análise termogravimétrica (TGA), onde é avaliada a variação de massa em função do aumento de temperatura a uma taxa constante. Neste trabalho foi avaliada a efetiva funcionalização das fibras de celulose microestruturadas pelos diferentes reagentes líquidos que foram tratados com o jato de plasma. Na figura 23 é possível verificar o comportamento das fibras modificadas neste trabalho em função da temperatura. Também é apresentada a curva derivada (DTG), para melhor compreensão dos resultados obtidos (Figura 24).

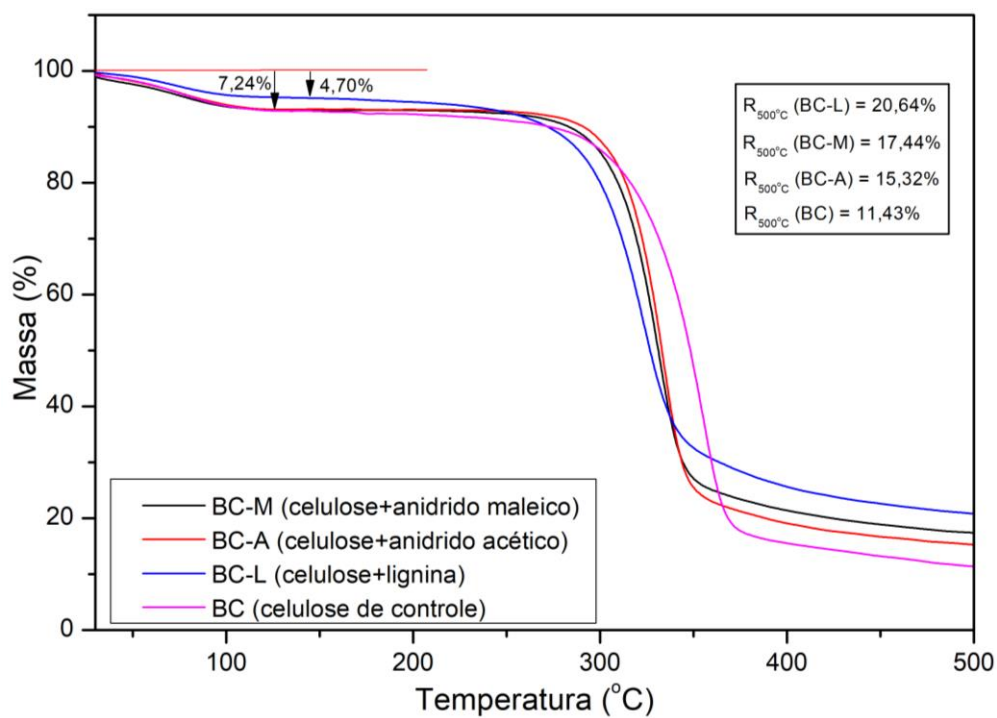


Figura 23: Gráfico da análise termogravimétrica (TGA) para as fibras de celulose modificadas e para a fibra de celulose de controle.

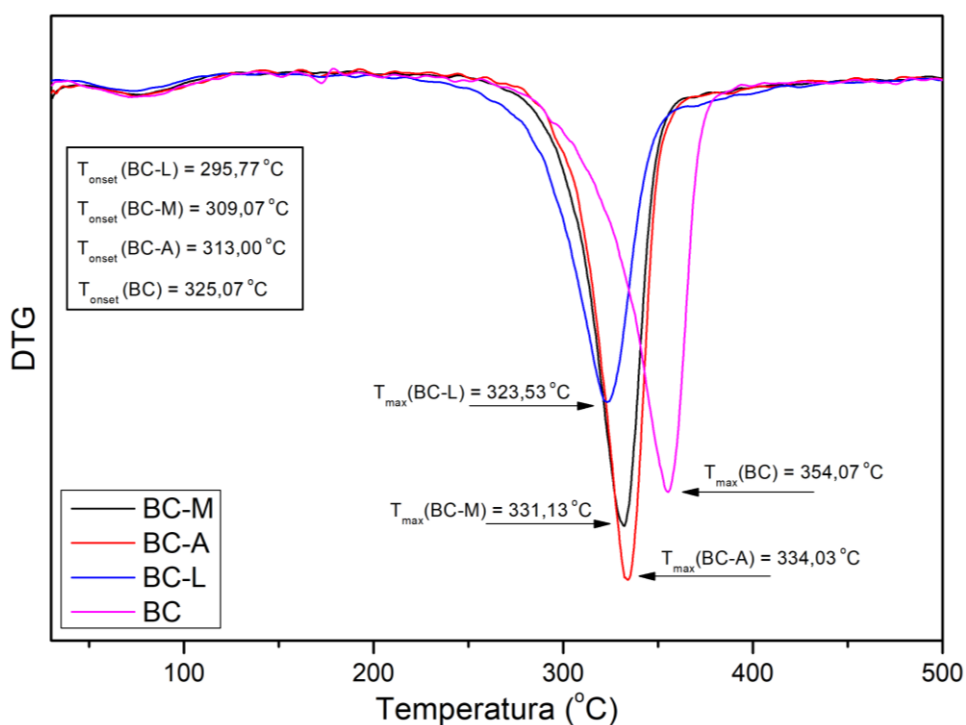


Figura 24: Gráfico da derivada do resultado da análise termogravimétrica (DTG) para as fibras de celulose modificadas e para a fibra de celulose de controle

Através da análise dos dois gráficos é possível notar algumas semelhanças e diferenças interessantes. Inicialmente observa-se que o perfil de degradação para as fibras modificadas e de controle são similares, com dois instantes notáveis de queda de massa: a primeira na região até 120 °C e outra entre 200 °C a 400 °C. Esse comportamento é notável na curva de TG e confirmado com mais clareza na curva de DTG. Para realizar uma comparação mais detalhada entre os materiais, os seguintes itens foram destacados: temperatura inicial da degradação térmica (T_{onset}), temperatura com a maior taxa de degradação (T_{max}) e o resíduo sólido remanescente em 500 °C ($R_{500°C}$). Os resultados encontram-se na tabela 3.

Tabela 3: Temperatura inicial da degradação térmica (T_{onset}), a temperatura com maior taxa de degradação ($T_{máximo}$) e o resíduo em 500 °C (R_{500}) de todas as amostras

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	$R_{500°C}$ (%)
BC (celulose de controle)	325,07	354,07	11,43
BC-L (celulose com lignina tratada com plasma)	295,77	323,53	20,64
BC-M (celulose com anidrido maleico tratada com plasma)	309,07	331,13	17,44
BC-A (celulose com anidrido acético tratada com plasma)	313,00	334,03	15,32

Como já comentado e observado nos gráficos das figuras 23 e 24 e na tabela 3, é possível notar uma diferença nos resultados para as fibras de celulose modificadas e o material de controle (sem utilização de plasma). Em todos os casos as fibras de celulose funcionalizadas apresentaram redução na estabilidade térmica, que podem ocorrer em função da degradação das fibras, que não pode ser observada nas microscopias, mas que deve ocorrer a nível molecular. A amostra que apresentou maior discrepância do comportamento observado para a celulose de controle foi aquela tratada com lignina (BC-L). A seguir, a amostra onde foi utilizado anidrido maleico (BC-M) teve uma redução menos acentuada. E por último, a amostra tratada com anidrido acético (BC-A) demonstrou comportamento próximo ao outro anidrido.

Outra diferença interessante que pode ser prontamente observada no gráfico da TG é a perda de água no começo do aquecimento (primeiro degrau de perda de massa na região até 120 °C). Foi possível notar que as amostras tratadas com os anidridos e a celulose de controle apresentaram comportamento muito parecido, com perda de

aproximadamente 7,2% de massa nessa etapa inicial. Já a amostra tratada com lignina perde apenas 4,7% de massa. Como todas as amostras passaram pelo menos tratamentos e mesma armazenagem, é possível concluir que menos água ficou adsorvida na superfície do material funcionalizado com lignina. Esse comportamento sugere a presença de superfície que interage menos com a água, potencialmente hidrofóbica, o que condiz com a estrutura química da lignina. Um teste para avaliar a hidrofobicidade foi realizado e os resultados serão mostrados mais a frente neste trabalho.

O comportamento da estabilidade térmica observado para a fibra de celulose tratada com anidrido maleico em jato de plasma apresentou resultado similar ao encontrado na literatura (DE MELO et al., 2009). Em relação a fibra de celulose de controle houve redução em 16 °C no início do processo de despolimerização e degradação (T_{onset}) e quase 23 °C no decréscimo da temperatura com maior taxa de degradação (T_{max}). Esses menores valores encontrados podem indicar alteração das regiões cristalinas (que são mais termicamente estáveis) ou efetiva funcionalização na superfície das fibras. Também foi possível constatar aumento de 6,01% no resíduo em 500 °C (R_{500oC}), o que sugere a possibilidade da formação ligações cruzadas, ramificação ou graftização da cadeia principal. Esses fatores são analisados novamente com uso de outras técnicas analíticas.

Enquanto isso, o comportamento observado para o tratamento que empregou o anidrido acético não resultou em material termicamente mais estável, com é previsto na literatura (BARUD et al., 2008). Ao contrário, houve redução de aproximadamente 12 °C na temperatura inicial de degradação e em torno de 20 °C na temperatura para maior taxa de degradação, em relação ao material de controle. Como já comentado alguns parágrafos acima, o acetato de celulose apresenta maior estabilidade térmica do que a celulose precursora. A discrepância no valor esperado pode ocorrer em função de mudanças na estrutura do polímero em função da aplicação do jato de plasma ou incorporação de outras espécies que contribuem com o processo de degradação térmica. A análise química dessas fibras será mostrada a frente, de forma confirmar essa hipótese.

Para a fibra de celulose modificada com lignina é possível notar a maior redução no comportamento de degradação, com decréscimo de aproximadamente 30 °C na temperatura inicial de degradação e na temperatura com maior taxa de degradação. O resultado encontrado está de acordo com o observado para esse tipo de material (HERRERA et al., 2018). Para entender melhor esse resultado e avaliar a efetiva

funcionalização química das fibras, foi avaliado um controle com lignina (BC-Lc) sem a utilização de plasma (porém simulando as condições de reação, como temperatura e processamento após o plasma). Também foi realizado um estudo do efeito do solvente utilizado para limpeza das fibras após o tratamento, na fibra tratada com o plasma. Uma parte da amostra foi lavada apenas com água (BC-La), enquanto outra foi lavada com água e etanol (BC-Lb), seguindo a mesmo procedimento já descrito. Por último, foi avaliada a lignina de partida utilizada para funcionalização das fibras (LIG). Os resultados desses procedimentos encontram-se na figura 25 e 26 e na tabela 4.

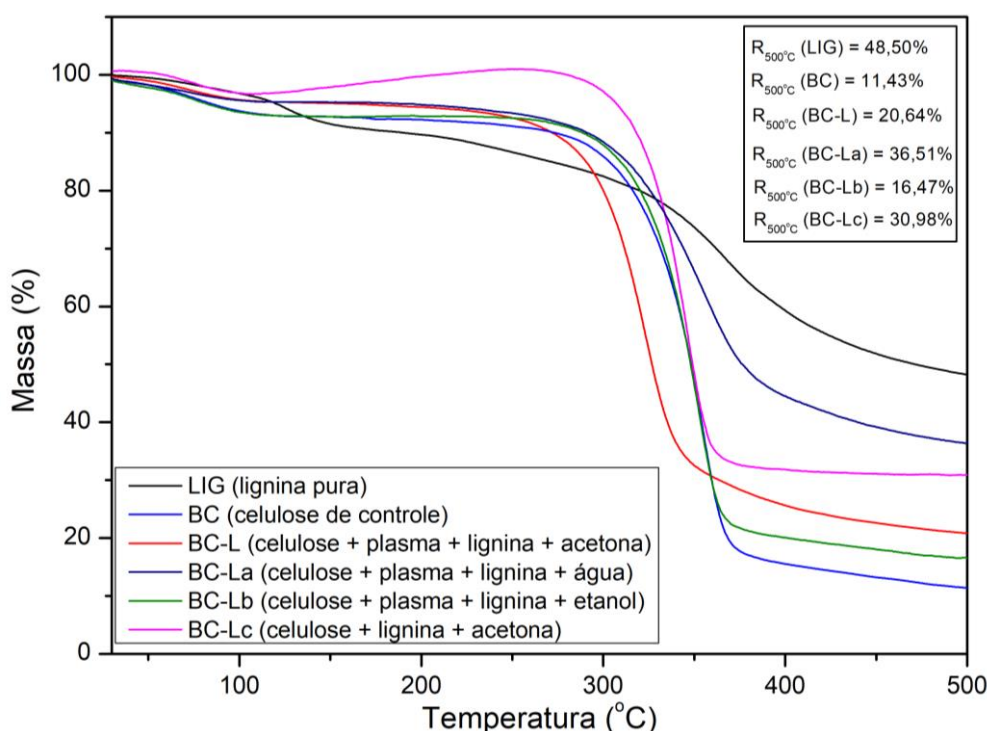


Figura 25: Gráfico da análise termogravimétrica para as fibras de celulose modificadas com lignina, fibra de celulose de controle e lignina pura.

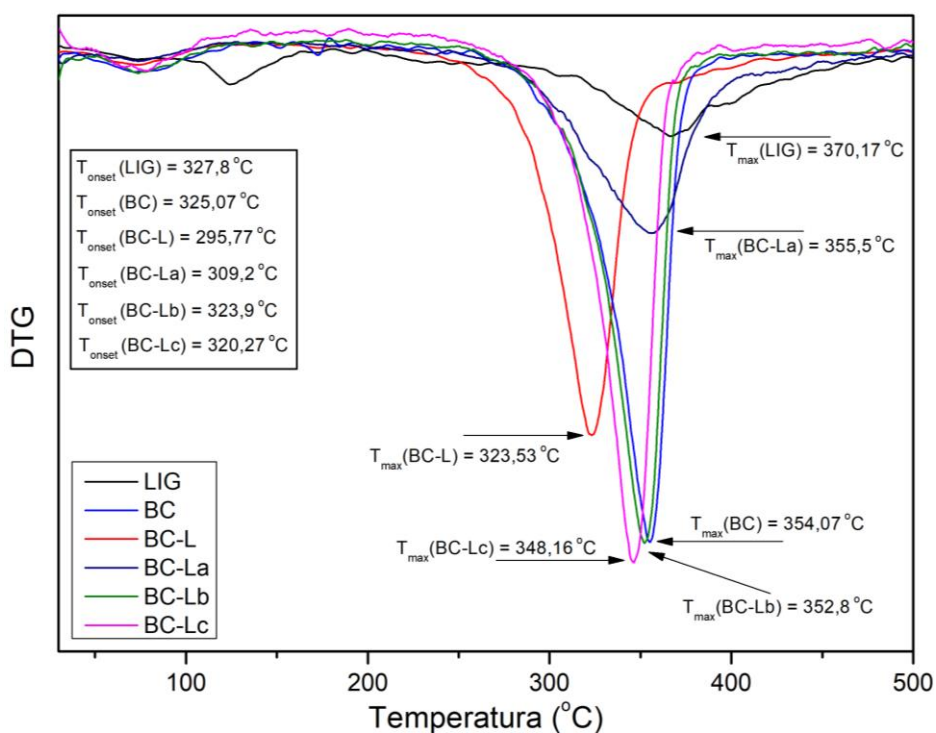


Figura 26: Gráfico da derivada do resultado da análise termogravimétrica (DTG) para as fibras de celulose modificadas com lignina, fibra de celulose de controle e lignina pura.

Tabela 4: Temperatura inicial da degradação térmica (T_{onset}), a temperatura com maior taxa de degradação ($T_{máximo}$) e o resíduo em 500 °C ($R_{500°C}$) de todas as amostras

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	$R_{500°C}$ (%)
BC (celulose de controle)	325,07	354,07	11,43
BC-L (celulose com lignina tratada com plasma e lavada com água e acetona)	295,77	323,53	20,64
BC – La (celulose com lignina tratada com plasma e lavada com água)	309,2	355,5	36,51
BC – Lb (celulose com lignina tratada com plasma e lavada com água e etanol)	323,9	352,8	16,47
BC – Lc (celulose com lignina sem tratamento com plasma e lavada com água e acetona)	320,27	348,16	30,98
LIG (lignina pura usada no tratamento)	327,8	370,17	48,50

Os resultados apresentados nos gráficos e tabelas acima trouxeram novas informações importantes sobre o impacto de etapas do processamento da estabilidade térmica. Como já discutido, a celulose tratada com lignina em jato de plasma apresentou a maior redução nos valores de temperatura inicial de degradação e de temperatura de maior taxa de degradação. Ao observar o gráfico da lignina pura (LIG) é notório um diferente perfil de degradação do que os já analisados. Além da queda de massa, menos acentuada, na região entre 250 °C e 400 °C (além da perda de umidade em menos de 120 °C), uma nova região de perda de massa é observada, entre 120 °C e 200 °C. Também é possível observar menor taxa de perda de massa na região entre 250 °C e 400 °C, através da análise do gráfico de DTG. Como consequência, uma grande quantidade de material é constatada no resíduo em 500 °C: 48,50% da massa inicial total.

O que foi observado para a lignina pura era totalmente esperado (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2013), visto que a grande quantidade de grupos funcionais presentes resultando em diversas reações laterais e que resultam em produtos de difícil decomposição. Porém, aqui foi encontrado um comportamento similar ao observado no fosfato de celulose (KAUR; GUR; BHATNAGARL, 1987). Apesar desse material ser mais resistente a degradação térmica, ele pode causar o efeito de catalisar a decomposição das fibras de celulose quando está quimicamente ligado ou com outro tipo de interação na superfície. Um exemplo pode ser observado quando se compara a fibra de celulose que foi tratada com plasma, porém sem o jato de plasma (BC-Lc). O resultado desse material se aproximou daquele observado para a celulose de controle, com variação negativa em torno de 5 °C para T_{onset} e T_{max} . Neste material foi observada coloração próxima as fibras tratadas com plasma em suspensão de lignina. Como foi observada essa redução na estabilidade térmica, se conclui que mesmo sem o plasma ocorre uma interação intramolecular entre a lignina e a fibra de celulose que não foi quebrada com o uso de acetona.

Outros dois resultados que reforçam a hipótese que houve uma ligação química entre as fibras de celulose e as unidades da lignina são aqueles que houve o tratamento com jato de plasma, porém com diferenças no processo após a reação. As amostras BC-La e BC-Lb foram produzidas para avaliar a importância da remoção do material não-ligado. O processo com o plasma para esses materiais foi o mesmo que o realizado com a fibra BC-L. Na análise termogravimétrica quando dois materiais são misturados e há pouca interação entre eles é possível observar comportamento misto no resultado. E essa observação é nítida ao olhar para os resultados de T_{onset} e T_{max} . A amostra que

foi lavada apenas com água (BC-La) removeu apenas a parcela hidrofílica da lignina. Como essa limpeza não foi eficiente, o resultado final ficou entre o observado para a lignina pura (LIG) e a fibra de celulose de controle (BC). Já as fibras (BC-Lb) lavadas com etanol, um solvente orgânico, a remoção da lignina foi mais eficiente, porém não foi completa. A utilização do solvente que garanta a limpeza do material não interagiu com a superfície das fibras de celulose é fundamental para a observação do resultado correto.

Após essa análise dos resultados da TGA é possível constatar mudanças interessantes e que sugerem uma funcionalização das fibras utilizando o jato de plasma em reagentes líquidos. Apesar de valores menores para as temperaturas indicadas, isso pode ser uma indicação da efetiva modificação superficial da celulose (VIZIREANU et al., 2018). Para reforçar e complementar essa hipótese demais análises que avaliam as propriedades químicas e estruturais das fibras foram realizadas.

d) Análise das modificações químicas por Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Neste trabalho as análises de Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram utilizados para verificar a mudança química superficial e/ou estrutural que possam ter ocorrido durante o tratamento com jato de plasma com reagentes líquidos. Os resultados encontrados para análise térmica apontam para a funcionalização das fibras, porém essa técnica é pobre em fornecer informações sobre como as modificações ocorreram e quais espécies estão presentes na superfície.

Para compreender melhor os resultados, é fundamental analisar o material precursor e, a seguir, observar no material modificado os principais grupos funcionais envolvidos durante a reação. O espectro observado para as fibras de celulose de controle e as fibras processadas com plasma utilizando lignina, anidrido maleico e anidrido acético é mostrado no gráfico da Figura 27. Nas amostras utilizadas houve o cuidado com a remoção das espécies que não reagiram quimicamente com a superfície das fibras. Logo algumas mudanças químicas observadas por essa técnica serão sutis e outros gráficos com as regiões ampliadas serão necessárias para a devida observação.

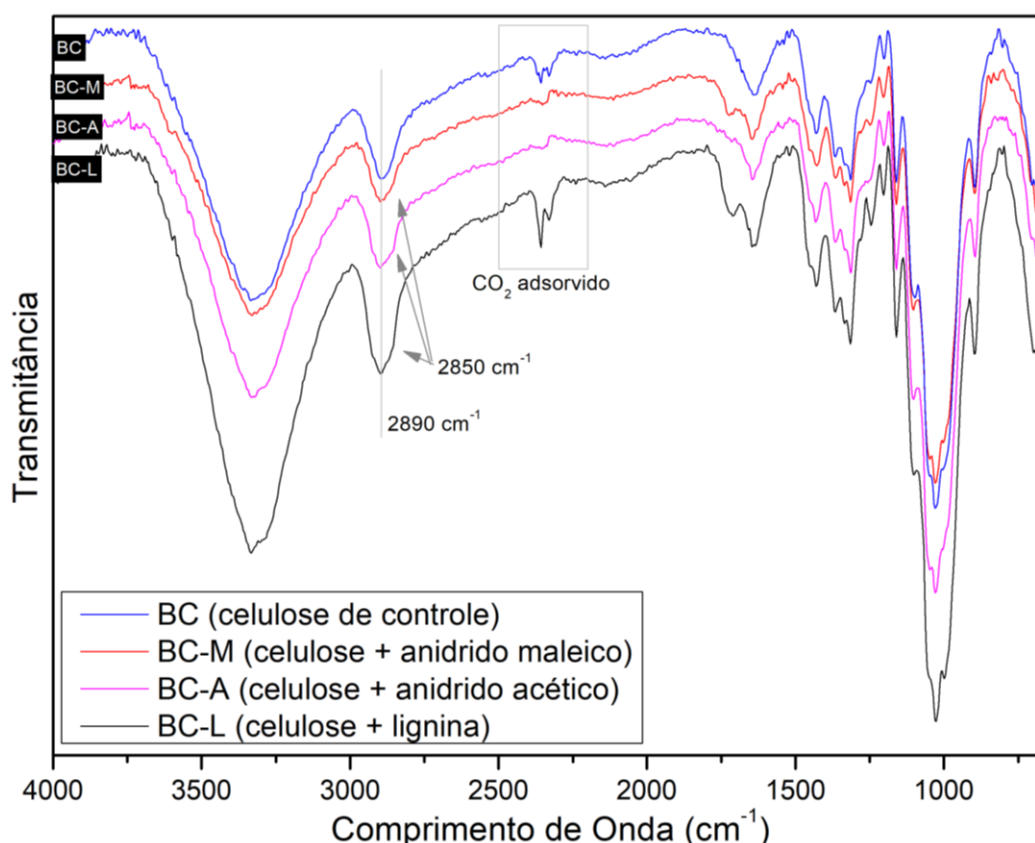


Figura 27: Espectros de Infravermelho da fibra de celulose de controle e das fibras de celulose modificadas com lignina, anidrido maleico e anidrido acético. (Fonte: autor)

Ao olhar o gráfico da Figura 27 é possível notar apenas pequenas diferenças das fibras modificadas em comparação com as fibras de controle. Esse resultado já era esperado visto que a modificação foi sutil e superficial. O perfil principal dos espectros do material tratado foi semelhante ao da fibra de controle. A primeira diferença é notada na região entre 2000 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} relacionada com a presença de CO_2 , em função das condições de análise e pode ser ignorada.

Na região do pico característico ao estiramento C-H alifático foi observado um alargamento e um deslocamento para um número de onda maior, indo de 2890 cm^{-1} (BC) até 2850 cm^{-1} (BC-L e BC-A). Essa alteração pode indicar um novo grupo O-CH_3 ou N-CH_3 na superfície da celulose, já que a vibração do estiramento simétrico do CH_3 é alterado pelos grupos adjacentes (SOCRATES, 2001). Na região entre 1500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} diversas alterações sutis podem ser observadas na Figura 28(a). Várias mudanças nos picos em 1454 cm^{-1} , região próxima a 1400 cm^{-1} e em 1315 cm^{-1} , que podem ser atribuídas as vibrações de deformação CH_2 e CH após todos os tratamentos com plasma. Próximo a 1454 cm^{-1} e a 1400 cm^{-1} é possível notar o aparecimento de novos ombros que podem ser associados à deformação angular de C-N em aminas ou

a deformação angular de C-H em aldeídos ou ésteres. Já próximo a 1358 cm^{-1} é possível notar uma pequena variação que pode indicar mudanças nas interações ou no ambiente (VIZIREANU et al., 2018). Também é possível observar modificações para os tratamentos com plasma na região entre 1700 e 1600 cm^{-1} (figura 28(b)), que pode indicar a presença de grupos carbonila e carboxila. Essas mudanças ocorreram devido à presença de espécies reativas ($\bullet\text{OH}$, OH^- , O_2^- , $\bullet\text{NH}_2$) que podem aparecer no líquido em contato com o plasma (VIZIREANU et al., 2018).

Não foram identificadas alterações significativas na região das bandas características do estiramento assimétrico do C-O-C (1160 cm^{-1}), nem na banda de vibrações de estiramento do C-O (1057 cm^{-1}) que fazem parte do esqueleto da celulose. Isso mostra que a estrutura principal da celulose não foi perturbada expressivamente, o que sugere que as alterações teriam ocorrido apenas na superfície do material (VIZIREANU et al., 2018).

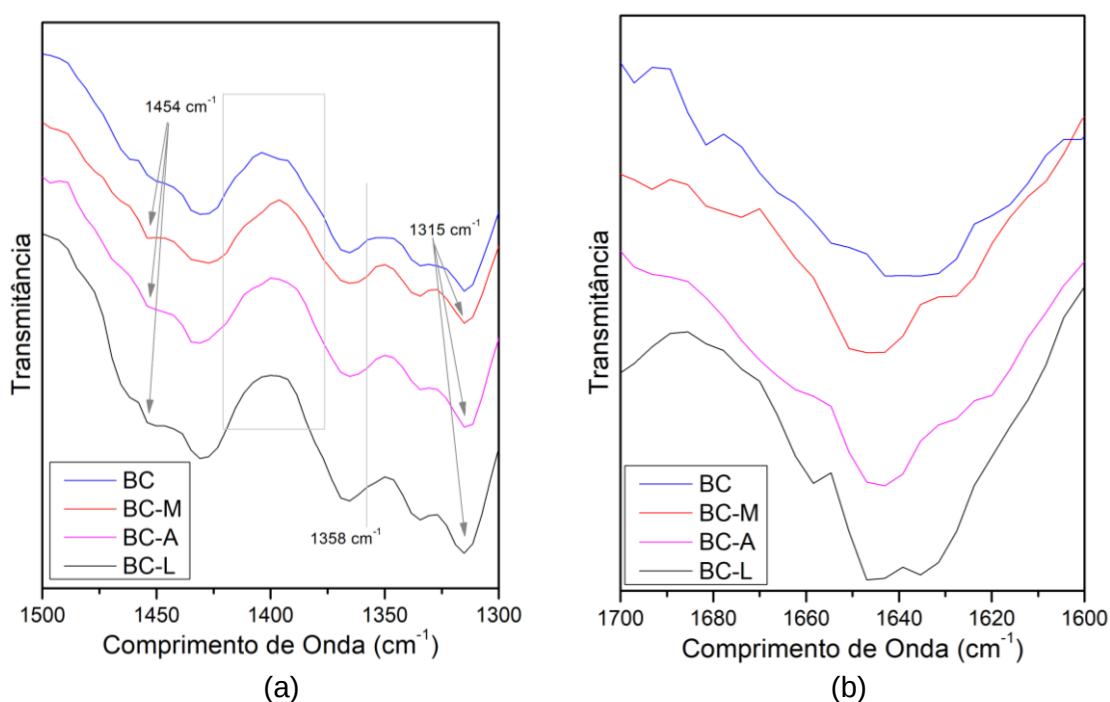


Figura 28: Espectros de Infravermelho da fibra de celulose de controle e das fibras de celulose modificadas com lignina, anidrido maleico e anidrido acético. (Fonte: autor)

Além desses resultados que correlacionam as alterações provocadas pelo plasma na superfície das fibras de celulose, houve também a incorporação de diferentes grupos funcionais de acordo com o reagente líquido utilizado. As principais mudanças ocorreram na região em torno de 1720 cm^{-1} , destacada na figura 29 (a). A mudança para a fibra modificada com anidrido maleico é notável, com banda em 1734 cm^{-1} , associada à ligação da celulose ao grupo funcional maleato (DE MELO et al., 2009). As bandas observadas em 1718 cm^{-1} e em 1282 cm^{-1} estão associadas com a presença de ácido

carboxílico (DE MELO et al., 2009) e uma alteração nessa região é observada para a fibra modificada com o anidrido maleico (BC-M) e também para o anidrido acético (BC-A). Nesse segundo, a funcionalização com esse grupo funcional foi muito mais sutil, sendo condizente com o observado na análise termogravimétrica. Para a fibra de celulose modificada com lignina (BC-L) um resultado é observado também nessa mesma região. O pico de absorção em 1721 cm^{-1} está associado ao estiramento C=O e é o principal indicador da ligação da lignina com carboidratos, como a celulose (GIUMMARELLA et al., 2019). Para comparação, a amostra que foi tratada com lignina, porém sem o uso de plasma (BC-Lc), foi analisada e não foi observada essa banda. O espectro dessa amostra está presente no anexo.

Além da incorporação de grupos funcionais, o espectro de infravermelho também pode sugerir alterações nas regiões cristalinas do material. As regiões de cristalinidade estão indicadas pelas vibrações das ligações OH com os carbonos C(6), C(3) e C(5) e as bandas observadas nesse caso são a região entre 1113 cm^{-1} a 1110 cm^{-1} e 896 cm^{-1} . A origem desses sinais vem dos carbonos anoméricos do anel glicopiranosose (anel de seis átomos, como a celulose), que são sensíveis a qualquer mudança no ambiente dos grupos pendentes e as mudanças na cristalinidade são refletidas nessa região (DE MELO et al., 2009). Ao analisar essa região na Figura 29 (b) é possível notar pequenas alterações, o que pode sugerir uma pequena modificação na região cristalina da celulose, principalmente em razão da incorporação dos novos grupos funcionais oriundos do plasma e dos reagentes utilizados.

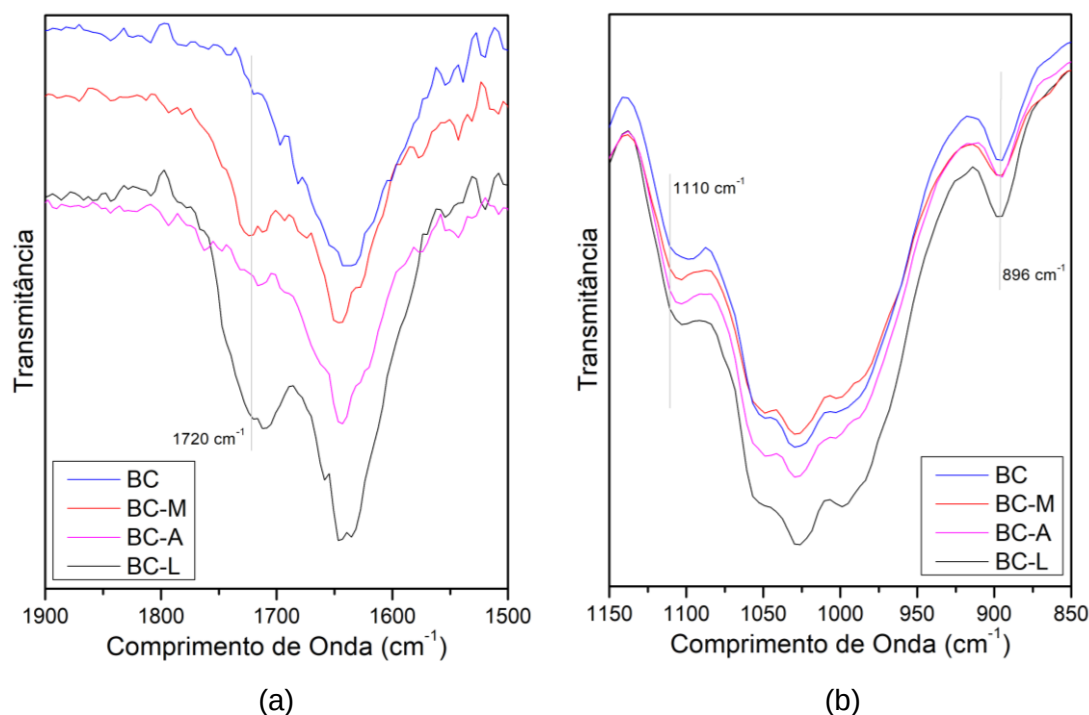


Figura 29: Espectros de Infravermelho da fibra de celulose de controle e das fibras de celulose modificadas com lignina, anidrido maleico e anidrido acético. (Fonte: autor)

e) Análise das modificações químicas por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos de ^{13}C

As análises por RMN-CPMAS de ^{13}C foram realizadas nas fibras de celulose tratadas com anidrido maleico (BC-M) e lignina (BC-L), além de controle BC sem Plasma (BC) e BC tratada com plasma em água (BC com plasma). Os espectros obtidos estão mostrados nas Figuras 30, e a relação das áreas dos carbonos C4 cristalino (89 ppm) e amorfo (entre 85 e 82 ppm), em fração da área total dos sinais da celulose, estão indicadas na tabela 5. Também foi obtida a fração do carbono C4 cristalino em razão do carbono C4 amorfo. Os resultados a seguir não são quantitativos, visto que as condições de análise não foram otimizadas, porém como foram obtidas com as mesmas condições podem ser utilizadas para uma estimativa da variação da estrutura cristalina. A decomposição realizada no DMFIT dos sinais da celulose para cada material está no anexo desta dissertação.

Tabela 5: Proporção da área dos carbonos C4 cristalino e amorfo em relação a área total e a fração de C4 cristalino.

Amostra	C4 amorfo (85-82 ppm)	C4 cristalino (89 ppm)	% C4 cristalino
BC com plasma	9,9%	6,8%	40,6%
BC-M	9,7%	6,3%	39,6%
BC-L	9,6%	6,5%	40,5%
BC sem plasma	7,7%	6,2%	44,4%

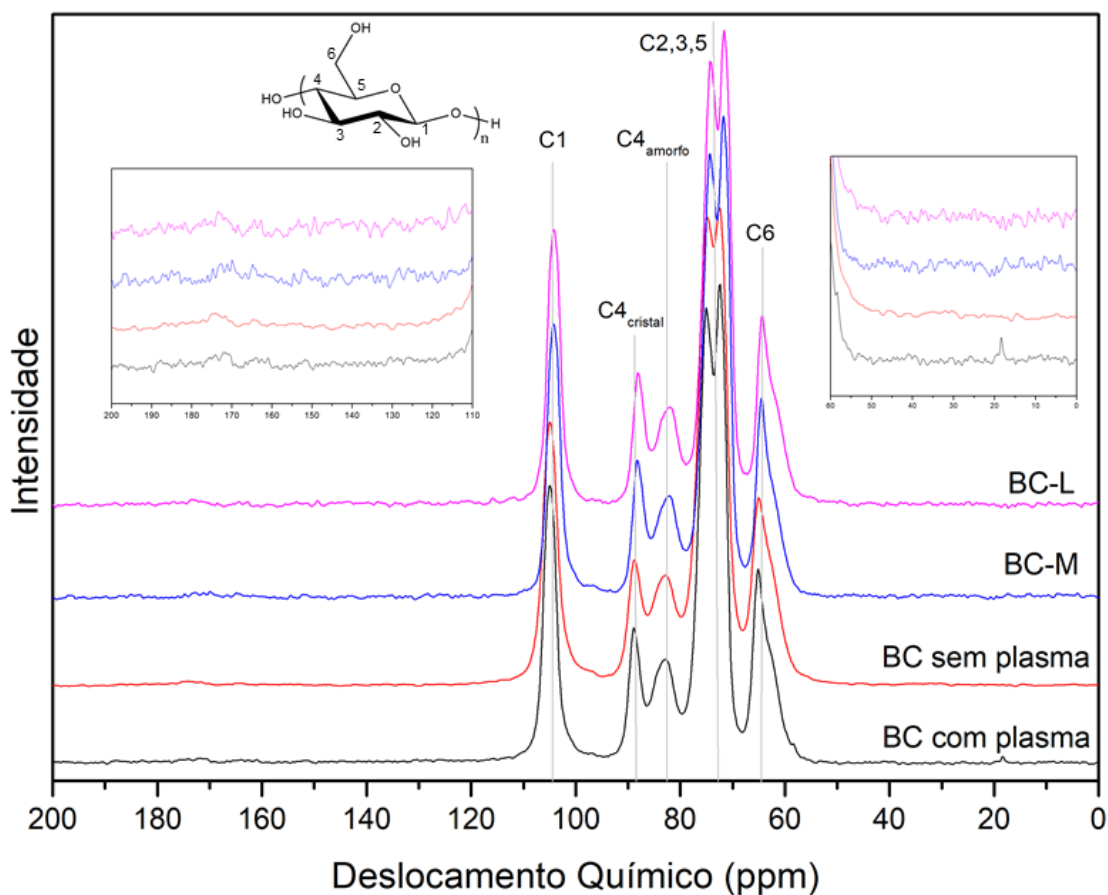


Figura 30: Espectros de RMN de Sólidos de ^{13}C obtidos da celulose de controle tratada com plasma (BC com plasma), sem tratamento com plasma (BC sem plasma), com anidrido maleico (BC-M) e com lignina (BC-L). (Fonte: autor)

O resultado da análise por RMN complementa os resultados encontrados nas outras análises. É possível notar que o emprego do plasma diminui a cristalinidade em todas as situações, mesmo sem considerar o reagente utilizado. Isso corrobora com o resultado da análise térmica, visto que a fase amorfa apresenta menor estabilidade térmica. Aqui não foi realizada a análise com o material modificado com anidrido acético,

porém o resultado observado na TG pode estar relacionado com essa redução da fase cristalina, visto que a modificação química foi muito pequena (que acordo com o resultado de FTIR). Com base nos resultados obtidos, é possível sugerir que o tratamento com o plasma em meio líquido causa uma alteração na estrutura cristalina. Como a análise não foi realizada em condições quantitativas, não é possível afirmar o grau dessa mudança. Uma outra técnica analítica seria a difração de raios X para determinação do grau de cristalinidade, porém não foi possível realizar essa análise.

Outro objetivo do emprego da RMN de sólido seria observar as mudanças químicas na superfície. Porém a quantidade unidades modificadas não foi suficiente para uma devida identificação por essa técnica. Na figura 28 foi destacada as regiões entre 200 a 110 ppm e 60 a 0 ppm, onde seria possível observar algumas mudanças, como a presença de novos tipos de carbono, além de entender melhor a ligação entre os grupos funcionais e a estrutura da celulose. Algumas mudanças muito sutis podem ser observadas, como uma pequena variação nos picos associados aos carbonos C2,3,5, um pequeno deslocamento em alguns sinais, como o carbono C6. Como já citado acima, apenas 1% da população de átomos de carbono são detectáveis, logo é necessária uma modificação mais pronunciada para a devida caracterização química da superfície.

Esta técnica se adequaria melhor para a análise das nanofibrilas de celulose modificadas, dada a maior área superficial e maior quantidade de sítios para funcionalização. Este trabalho também tinha como objetivo funcionalizar esse tipo de material, porém devido as circunstâncias nos últimos meses não foi possível realizar esse processo.

f) Avaliação da hidrofobicidade de filmes de celulose através do ângulo de contato em água

A funcionalização superficial das fibras de celulose permite alterar várias propriedades intrínsecas desse material, como a hidrofilicidade (afinidade por água). Ao entrar em contato com a água as fibras ficam molhadas devido a absorção. Como sugerido no resultado da análise térmica, a fibra modificada com a lignina é mais hidrofóbica do que aquela sem tratamento e tratadas com anidrido acético e maleico. Logo, a análise desse experimento da medida do ângulo de contato em água foi

realizada para investigar o efeito dos diferentes reagentes líquidos expostos ao plasma na molhabilidade resultante na superfície de filtro de papel de celulose.

As amostras tratadas com anidrido acético e anidrido maleico continuaram hidrofílicas, não sendo possível observar estabilidade a gota de água na superfície, da mesma forma como o filtro não tratado. Já amostra tratada com a suspensão de lignina em acetona apresentou ângulo de contato em água de $77,82^\circ \pm 11,27^\circ$. A figura 31 (a) e (b) apresentam a superfície do papel após o tratamento com plasma e a gota sobre o papel durante a medida. Essa análise foi realizada com o papel após o tratamento, sem a limpeza com acetona. Dessa maneira não há apenas a lignina ligada quimicamente a celulose, mas também depositada na superfície. Também foi realizado um teste de controle sem o plasma, no qual a gota foi absorvida pelo papel. Isso reforça que o plasma atua na modificação superficial da celulose e na ramificação da cadeia de lignina. Esse resultado também está de acordo com a observação feita na análise termogravimétrica, em que menos água fica adsorvida na superfície da fibra, dada a sua hidrofobicidade.

Um outro teste foi realizado para avaliar a polimerização na superfície do papel de filtro de celulose com mudança de afinidade pela água. Foi realizado o mesmo procedimento utilizando-se metacrilato de metila (MMA), que resultou em uma superfície hidrofóbica, com ângulo de contato em água de $132,70^\circ \pm 2,21^\circ$. O filtro após tratamento pode ser observado na figura 31 (c) e (d) junto com a gota depositada durante a medida. A formação de poli-(metacrilato de metila) (PMMA) ocorre via polimerização radicalar e é um excelente candidato para a funcionalização de fibras de celulose via tratamento com plasma em meio líquido. Logo, esse teste foi realizado para demonstrar uma aplicação direta desse tratamento e uma alternativa aos processamentos químicos que costumam utilizar catalisadores não amigáveis ao meio ambiente.

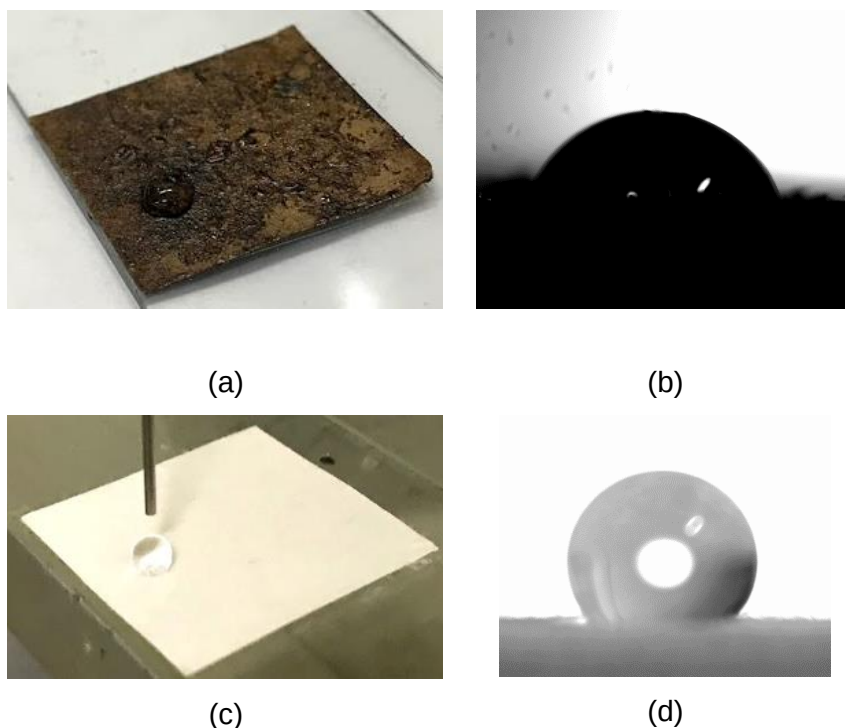


Figura 31: Gota de água sobre filtro de papel tratado com lignina em plasma (a e b) e MMA (c e d).

Tabela 6: Resultado da medida do ângulo de contato com os diferentes reagentes utilizado sob jato de plasma

Amostra	Ângulo de contato
Filtro	0°
Filtro – M	0°
Filtro – A	0°
Filtro - L	77,82°
Filtro - MMA	132,70°

g) Proposta de funcionalização das fibras de celulose com o emprego de jato de plasma em reagente líquido

Neste trabalho foi possível avaliar a influência do jato de plasma aplicado diretamente sobre diferentes reagentes líquido na funcionalização de fibras de celulose. Foi utilizado um processo rápido e simples com a suspensão de lignina em acetona, anidrido maleico fundido, anidrido acético e metilmetacrilato diretamente nas fibras de celulose ou em filtro de papel de celulose. As diversas técnicas de caracterização

apontam para uma efetiva funcionalização química e deposição de filme sobre o substrato.

Na análise por MEV foi possível observar a formação de um filme fino ao redor das fibras de celulose microestruturada no tratamento com suspensão de lignina em acetona. Foi possível constatar que esse filme é resistente ao solvente da lignina, o que induz a sugestão de uma forte interação química entre a superfície do substrato e do reagente. Esse filme é capaz de influenciar diretamente as características do material funcionalizado, como mudança na estabilidade térmica e absorção de água. Também é importante destacar que durante o tratamento com plasma em meio líquido as fibras não foram significativamente danificadas ou alteradas morfológicamente. Além disso, seria interessante a análise por AFM (microscopia de força atômica) para avaliar com mais detalhe o filme, com detalhes sobre a topografia da fibra após o tratamento. A análise por MEV também foi útil para observar a redução do tamanho das fibras de celulose provocada pela explosão a vapor. Porém, em razão da dificuldade para secar corretamente o material, não foi possível medir o diâmetro e caracterizar adequadamente o material obtido.

A análise termogravimétrica corroborou com o observado na análise por MEV. A funcionalização das fibras de celulose resultou em redução da estabilidade térmica e aumento no resíduo ao final do processo de aquecimento. De acordo com a literatura usada como referência diversos tipos de funcionalização das fibras de celulose promovem redução na estabilidade, visto que essas novas unidades incorporadas podem catalisar a degradação e despolimerização do material. Novamente, os resultados apontam para uma funcionalização química superficial, visto que a mistura entre dois materiais resultaria em um resultado intermediário, que não foi observado neste trabalho. Nessa análise também foi possível observar que a quantidade de água presente no material foi menor na fibra tratada com lignina, em relação aos outros tratamentos e a fibra de celulose de controle.

Esse resultado leva a busca por mudanças química que puderam ser observadas pela análise do espectro obtido pelo FTIR. Nessa análise foi possível observar picos apontam a presença de novas espécies e também grupos funcionais que apontam para a ligação covalente entre a fibra de celulose e a lignina e o anidrido maleico. O mesmo tipo de resultado para o anidrido acético é quase imperceptível, porém isso pode ser justificado pelo reagente fora da validade. Inclusive modificação menos efetiva foi sugerida na análise térmica, onde tratamento resultou em menor

variação em relação ao material de controle (de acordo com a literatura, era esperado um aumento na estabilidade térmica para o produto dessa reação).

Ao contrário do que foi observado por FTIR, não possível observar a incorporação de novos grupos funcionais por RMN de ^{13}C em nenhum dos tratamentos. Apesar da técnica ser de alta resolução, a abundância natural desse isótopo é de apenas 1%. Para que seja observada uma modificação química na superfície seria necessário maior quantidade de unidades incorporadas a estrutura da celulose. Porém foi observado uma alteração na razão entre estrutura cristalina e amorfa, que sugere uma redução na estrutura cristalina pela aplicação do jato de plasma. Para comprovar essa alteração seria necessário proceder a análise por Difração de Raios X (DRX). Já a modificação química na superfície seria melhor observada e entendida através da Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), que também não foi possível de ser realizada.

Por último, a medida do ângulo de contato confirmou a hipótese da camada hidrofóbica formada no tratamento com a lignina observada na análise termogravimétrica. Ao realizar o tratamento sobre um papel de filtro de celulose, foi possível formar um filme fino sobre o substrato que reduziu a absorção de água e manteve a gota durante o tempo analisado. Também foi realizado um ensaio similar utilizando MMA, que resultou numa camada ainda mais hidrofóbica, sugerindo a polimerização e formação de PMMA na superfície da celulose. Porém não foi realizada nenhum tipo de caracterização química ou morfologia dessas camadas formadas sobre o papel de filtro. Nessa análise também poderia ser realizada a avaliação do tempo de estabilidade da gota de água sobre o material.

Com base em todos os resultados observados é possível aceitar a hipótese que o jato de plasma em meio líquido promova a modificação superficial da fibra de celulose, com a incorporação de grupos funcionais e graftização de polímeros ou macromoléculas. Esse tipo de abordagem é inovadora e apresenta um grande potencial de aplicação para a produção de novos produtos compostos de celulose. A utilização de plasma a frio a vácuo já é convencionalmente aplicada para a modificação superficial de diversos materiais. Esse trabalho apresentou uma nova metodologia de obter resultados semelhantes utilizando reagentes líquidos. A relevância desse procedimento é grande principalmente em razão da facilidade e baixo tempo de reação, quando comparado com outros processos químicos tradicionais. Como pode ser observado, a funcionalização foi discreta, porém comparável a outros métodos de modificação superficial. Melhorias no processo poderiam ser realizadas, como a utilização de gases

inertes (como nitrogênio ou argônio), visto que a presença de oxigênio reduz a eficiência das reações radicalares. O oxigênio é conhecido por terminar o ciclo desse tipo de reação pois ele reage com os radicais ativos, o que reduz a propagação da reação. Também foi observado intenso aquecimento durante a reação, com evaporação do líquido em todos os casos. Isso em alguns casos pode resultar em dano na estrutura, o que não foi observado nessa pesquisa.

A funcionalização com os anidridos acético e maleico e com a lignina é provável de ocorrer no carbono C6 da celulose, como apresentado nas figuras 32, 33 e 34. Estes esquemas estão de acordo com as referências utilizadas ao longo desta dissertação e com os resultados encontrados nas análises. A reação nesse carbono é mais provável visto que este é o mais exposto, porém a reação nos outros carbonos da celulose não foi descartada. Os resultados sutis obtidos nas técnicas de caracterização química (FTIR e RMN) indicam que houve baixo grau de substituição, porém apontam para a funcionalização na superfície, sem que ocorra a destruição ou despolimerização do material. Além da funcionalização química com a lignina, também houve a formação de um filme com essa estrutura, formado via radical livre de acordo com o mecanismo apresentado na revisão bibliográfica. Esses novos grupos funcionais também são úteis para a reação dessas fibras de celulosas com outros reagentes, podendo criar um mundo de possibilidades.

Além desses resultados de funcionalização química superficial das fibras de celulose, as imagens de MEV mostraram resultados interessantes para a suspensão de lignina, com a formação de estruturas microscópicas regulares na superfície das fibras e também na ausência destas. Isso é um indicador do potencial da técnica para aplicação da formação de macromoléculas ou outras estruturas orgânicas de tamanho nano e microscópico. Esse resultado pode ser melhor explorado em outro trabalho, com aplicação de outros precursores líquidos ou sólidos solúveis.

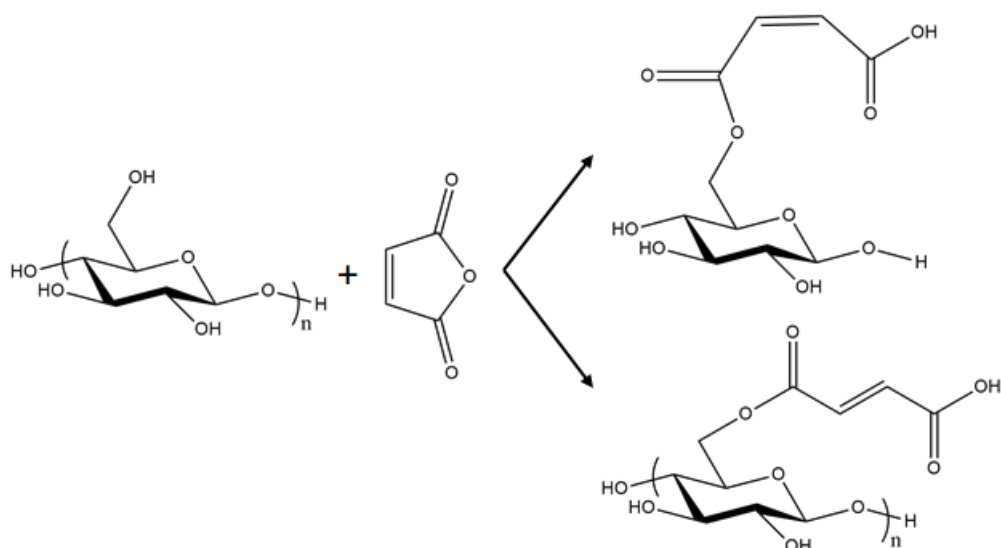


Figura 32: Reação de funcionalização da celulose com anidrido maleico

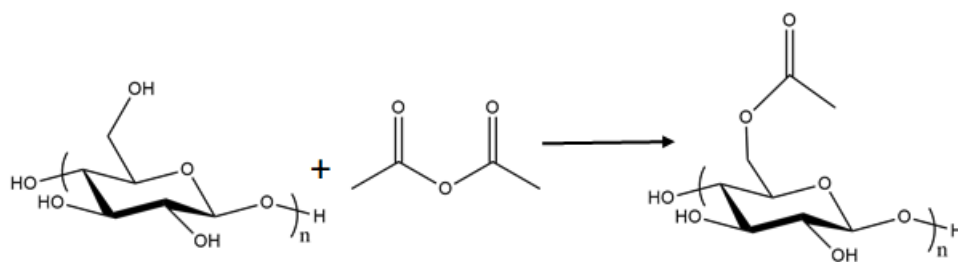


Figura 33: Reação de funcionalização da celulose com anidrido acético

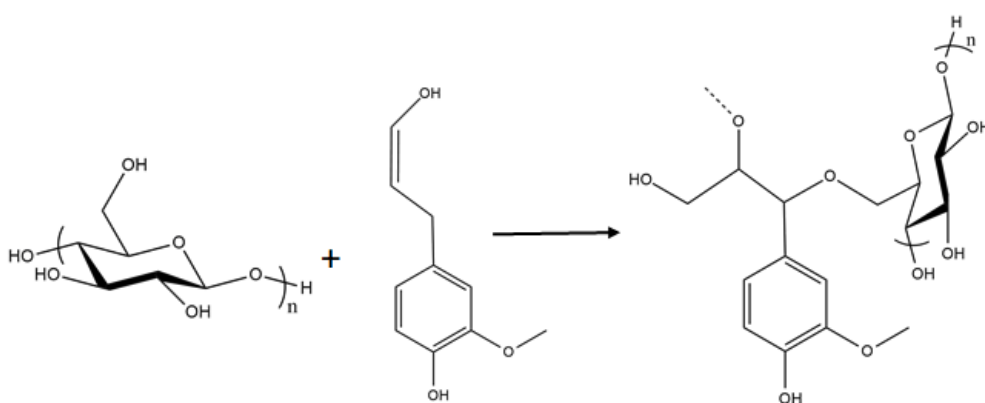


Figura 34: Reação de funcionalização da celulose com a lignina

VI. Conclusão

Nesse estudo foi reportado uma metodologia inovadora, simples, verde e eficiente para a funcionalização de fibras de celulose. A tocha de plasma de ar atmosférico posicionada acima de uma suspensão de celulose e outros reagentes líquidos induziu a reação e a funcionalização superficial desse polímero em pouquíssimo tempo. As diversas técnicas de caracterização apontaram que é possível formar um filme e adicionar grupos funcionais na superfície da celulose. Essas modificações causaram impacto diretamente nas propriedades do material, como a estabilidade térmica, mudança na estrutura cristalina e na capacidade de absorção de água. As reações feitas nesse trabalho quando realizadas por rotas químicas tradicionais costumam ser muito mais lentas, mesmo com emprego de catalisadores.

Este processo pode ser escalonado para nível industrial e apresenta grande potencial com outros polímeros, principalmente aqueles cujo precursor seja líquido. Com a otimização das condições de processamento poderá ser possível obter resultados comparáveis a outras metodologias, além de criar via para a criação de novos materiais e estruturas em escala nanométrica.

VII. Bibliografia

- AGARWAL, U. P. et al. Production of high lignin-containing and lignin-free cellulose nanocrystals from wood. **Cellulose**, v. 25, n. 10, p. 5791–5805, 2018.
- AGRAWAL, A.; KAUSHIK, N.; BISWAS, S. Derivatives and Applications of Lignin—An Insight. **The SciTech Journal**, v. 1, n. 07, p. 30–36, 2014.
- AGUSTIN, M. B.; NAKATSUBO, F.; YANO, H. The thermal stability of nanocellulose and its acetates with different degree of polymerization. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 451–464, 2016.
- AZZAM, F. et al. Preparation By Grafting Onto , Characterization , and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals. p. 3652–3659, 2010.
- BARUD, H. S. et al. **Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose** *Thermochimica Acta*, 2008.
- BRAITHWAITE, N. S. J. Introduction to gas discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 9, n. 4, p. 517–527, 2000.
- BRITO, E. **Compósitos de polipropileno reforçados com fibra de torta de café verde explodida a vapor d'água**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- BUNDSCHERER, L. et al. Viability of human blood leukocytes compared with their respective cell lines after plasma treatment. **Plasma Medicine**, v. 3, n. 1–2, p. 71–80, 2013.
- CALZADA, M. D. et al. Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 46–55, 1996.
- CHENG, S. Y. et al. Influence of atmospheric pressure plasma treatment on various fibrous materials: Performance properties and surface adhesion analysis. **Vacuum**, v. 84, n. 12, p. 1466–1470, 2010.
- CHOUKOUROV, A. Solution Plasma Processing of Natural Polymer-Based Materials. **Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya**, v. 62, n. 7, p. 4–30, 2019.
- DE BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. **Thermochimica Acta**, v. 494, n. 1–2, p. 115–122, 2009.
- DE MELO, J. C. P. et al. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, n. 1–3, p. 138–145, 2009.
- DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.
- FAZELI, M.; SIMÃO, R. A. Preparation and characterization of starch composites with cellulose nanofibers obtained by plasma treatment and ultrasonication. **Plasma Processes and Polymers**, v. 16, n. 6, 2019.
- FERREIRA DA SILVA, Y. et al. Antibacterial coatings on vegetable ivory obtained by cold plasma jet activation of silicone and copaiba oils. **Plasma Processes and Polymers**, n. February, p. 1–15, 2020.
- FLYNN, C. N.; BYRNE, C. P.; MEENAN, B. J. Surface modification of cellulose via atmospheric pressure plasma processing in air and ammonia-nitrogen gas. **Surface and Coatings Technology**, v. 233, p. 108–118, 2013.
- FOSTER, E. J. et al. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 8, p. 2609–2679, 2018.
- FUMAGALLI, M. et al. Versatile Gas-Phase Reactions for Surface to Bulk Esterification of Cellulose Microfibrils Aerogels. 2013.
- GALMIZ, O. et al. Deposition of Zn-containing films using atmospheric pressure plasma jet. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 198–203, 2015.

- GARSDIE, P.; WYETH, P. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: Differentiation of flax and hemp by polarized ATR FTIR. **Studies in Conservation**, v. 51, n. 3, p. 205–211, 2006.
- GISELA, A.; QI, C. Topochemical acetylation of cellulose nanopaper structures for biocomposites : mechanisms for reduced water vapour sorption. p. 2773–2787, 2014.
- GIUMMARELLA, N. et al. A critical review on the analysis of lignin carbohydrate bonds. **Green Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 1573–1595, 2019.
- GUPTA, A. et al. Rheological and thermo-mechanical properties of poly(lactic acid)/lignin-coated cellulose nanocrystal composites. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1711–1720, 2017.
- HAMBARDZUMYAN, A. et al. Natural organic UV-absorbent coatings based on cellulose and lignin: Designed effects on spectroscopic properties. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 12, p. 4081–4088, 2012.
- HEIT, G. et al. Vacuum-UV (172 nm) Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water. v. 5639, n. 98, p. 5551–5561, 1998.
- HENRIKSSON, M. et al. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 6, p. 1579–1585, 2008.
- HERRERA, M. et al. Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp. **Cellulose**, v. 25, n. 5, p. 3121–3133, 2018.
- HOENTSCH, M. et al. Persistent effectivity of gas plasma-treated, long time-stored liquid on epithelial cell adhesion capacity and membrane morphology. **PLoS ONE**, v. 9, n. 8, 2014.
- HUI, C. M. et al. Surface-initiated polymerization as an enabling tool for multifunctional (Nano-)engineered hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 745–762, 2014.
- JABLONOWSKI, H. et al. Impact of plasma jet vacuum ultraviolet radiation on reactive oxygen species generation in bio-relevant liquids. **Physics of Plasmas**, v. 22, n. 12, 2015.
- KAUR, B.; GUR, I. S.; BHATNAGAR, H. L. Thermal Degradation Studies of Cellulose Phosphates and Cellulose Thiophosphates. v. 141, n. 2379, p. 157–183, 1987.
- KEDZIOR, S. A. et al. Recent advances and an industrial perspective of cellulose nanocrystal functionalization through polymer grafting. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 23, n. 2, p. 74–91, 2019.
- KIM, S. H.; LEE, C. M.; KAFLE, K. Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 12, p. 2127–2141, 2013.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Synthesis, thermal properties, rheological and mechanical behaviors of lignins-grafted-poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 54, n. 15, p. 3882–3890, 2013.
- LI, K.; HELM, R. F. Synthesis and Rearrangement Reactions of Ester-Linked Lignin-Carbohydrate Model Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 2098–2103, 1995.
- MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Nanofibrillated cellulose surface modification: A review. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1745–1766, 2013.
- MOLINA, R. et al. Hydrophilic-oleophobic coatings on cellulosic materials by plasma assisted polymerization in liquid phase and fluorosurfactant complexation. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 729–739, 2014.
- MORRIS, P. **Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large**. 2. ed. Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 1989.
- NASEEM, A. et al. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296–313, 2016.
- NAVARRO, J. R. G. et al. Multicolor Fluorescent Labeling of Cellulose Nano fi brils by Click

Chemistry. 2015.

NIKFARJAM, N.; TAHERI QAZVINI, N.; DENG, Y. Surfactant free Pickering emulsion polymerization of styrene in w/o/w system using cellulose nanofibrils. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 179–188, 2015.

NISHIMURA, H. et al. Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2018.

PVA TEPLA AMERICA. **PlasmaPen Atmospheric Plasma System**.

RAHMANI, H. et al. Polymeric superabsorbing composite prepared using a glow-discharge electrolysis plasma for the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions and its swelling properties. 2013.

REUTER, S. et al. The Influence of Feed Gas Humidity Versus Ambient Humidity on Atmospheric Pressure Plasma Jet-Effluent Chemistry and Skin Cell Viability. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 43, n. 9, p. 3185–3192, 2015.

REUTER, S.; VON WOEDTKE, T.; WELTMANN, K. D. The kINPen - A review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 23, 2018.

ROL, F. et al. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. **Progress in Polymer Science**, v. 88, p. 241–264, 2019.

SAITO, T. et al. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. n. Figure 1, p. 1992–1996, 2009.

SAMANTA, K. K. et al. Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 213, p. 65–76, 2012.

SCHÄFER, J. et al. Liquid assisted plasma enhanced chemical vapour deposition with a non-thermal plasma jet at atmospheric pressure. **Thin Solid Films**, v. 630, p. 71–78, 2017.

SHAH, T. et al. Extraordinary toughening and strengthening effect in polymer nanocomposites using lignin-based fillers synthesized by ATRP. **Polymer**, v. 72, p. 406–412, 2015.

SINGH, R. et al. Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 57–66, 2005.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts**. [s.l.: s.n.].

SOLALA, I.; IGLESIAS, M. C.; PERESIN, M. S. On the potential of lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNFs): a review on properties and applications. **Cellulose**, v. 27, n. 4, p. 1853–1877, 2020.

SOUZA, J. R. et al. Cross-linked lignin coatings produced by UV light and SF₆ plasma treatments. **Progress in Organic Coatings**, v. 128, n. July 2018, p. 82–89, 2019.

TEIXEIRA, P. **Perfil 2018**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/08/perfil-2018-web.pdf>>. Acesso em: 3 ago. 2019.

TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2–30, 2006.

VÁCHA, R. et al. Adsorption of atmospherically relevant gases at the air/water interface: Free energy profiles of aqueous solvation of N₂, O₂, O₃, OH, H₂O, HO₂, and H₂O₂. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 52, p. 11573–11579, 2004.

VAN RENS, J. F. M. et al. Induced liquid phase flow by RF Ar cold atmospheric pressure plasma jet. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 42, n. 10, p. 2622–2623, 2014.

VANDERFLEET, O. M. et al. Insight into thermal stability of cellulose nanocrystals from new hydrolysis methods with acid blends. **Cellulose**, v. 26, n. 1, p. 507–528, 2019.

VIZIREANU, S. et al. Cellulose defibrillation and functionalization by plasma in liquid treatment. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–14, 2018.

WANG, J. et al. Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 30, n. 11, p. 919–946, 2019.

WINTER, J. et al. Tracking plasma generated H₂O₂ from gas into liquid phase and revealing its dominant impact on human skin cells. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 28, 2014.

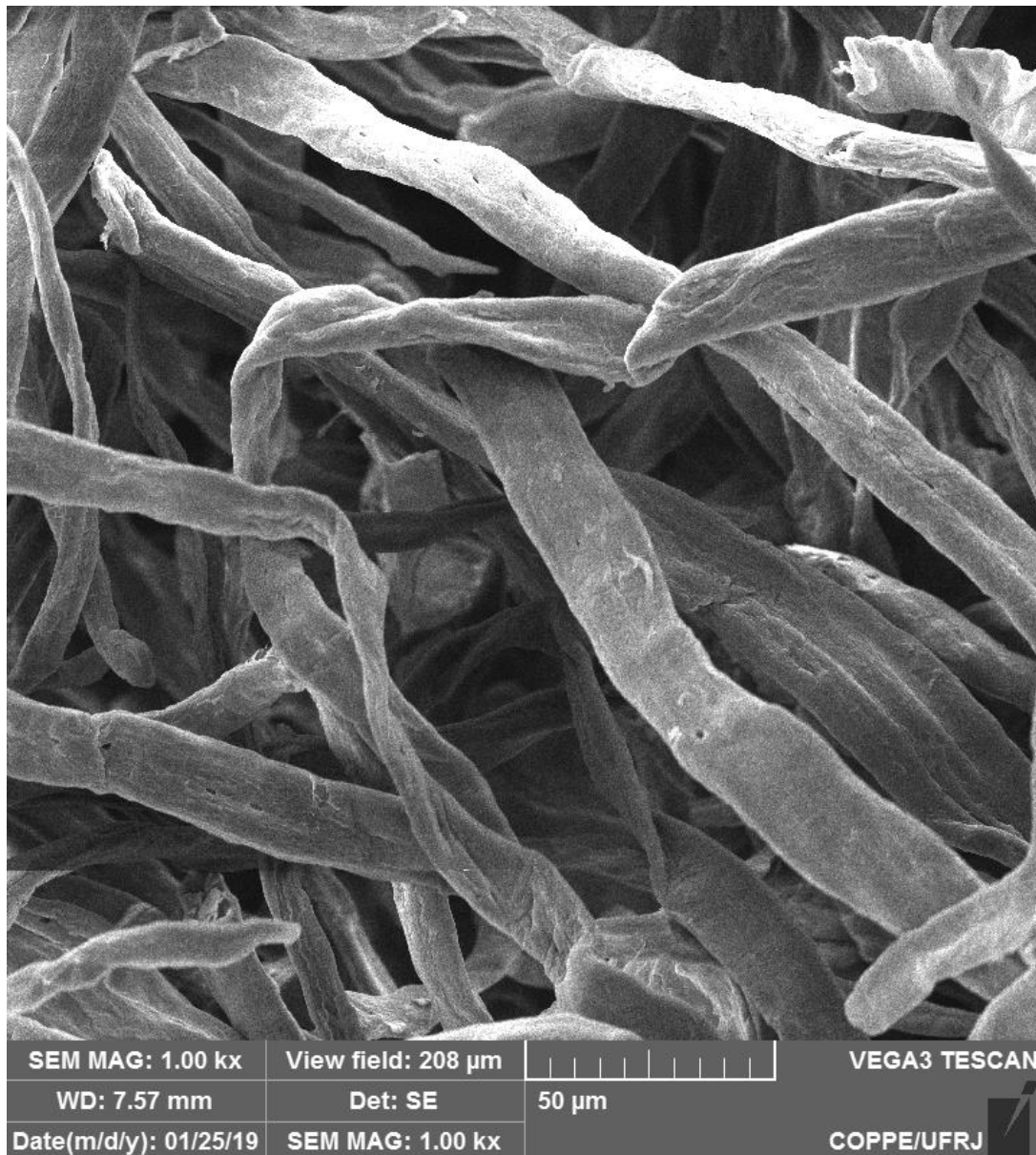
WOOL, R.; SUN, X. **Bio-Based Polymers and Composites**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2005.

ZHANG, B. et al. Variations of lignin-lignin and lignin-carbohydrate linkages from young *Neosinocalamus affinis* bamboo culms. **RSC Advances**, v. 6, n. 19, p. 15478–15484, 2016.

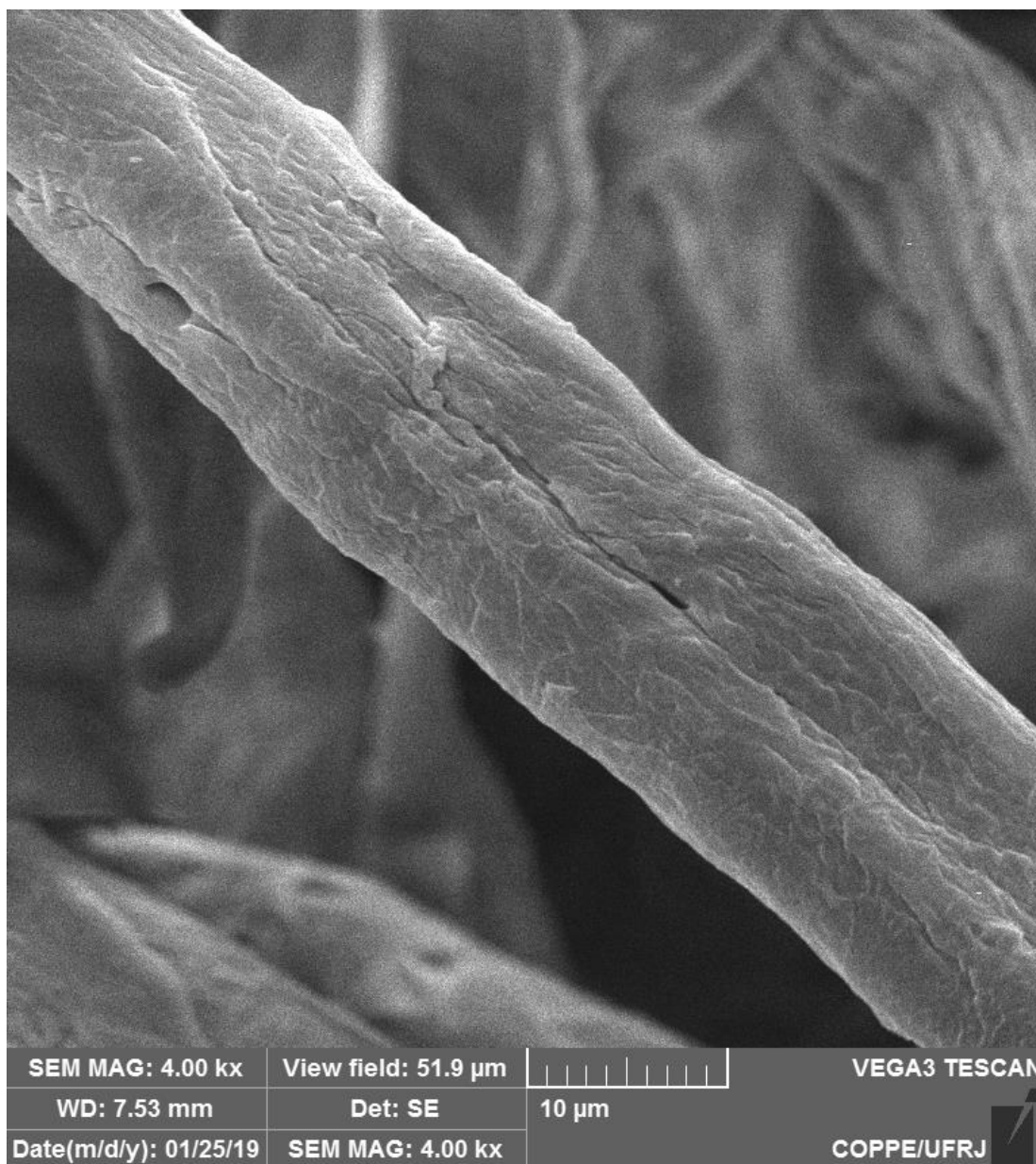
Anexos

I. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

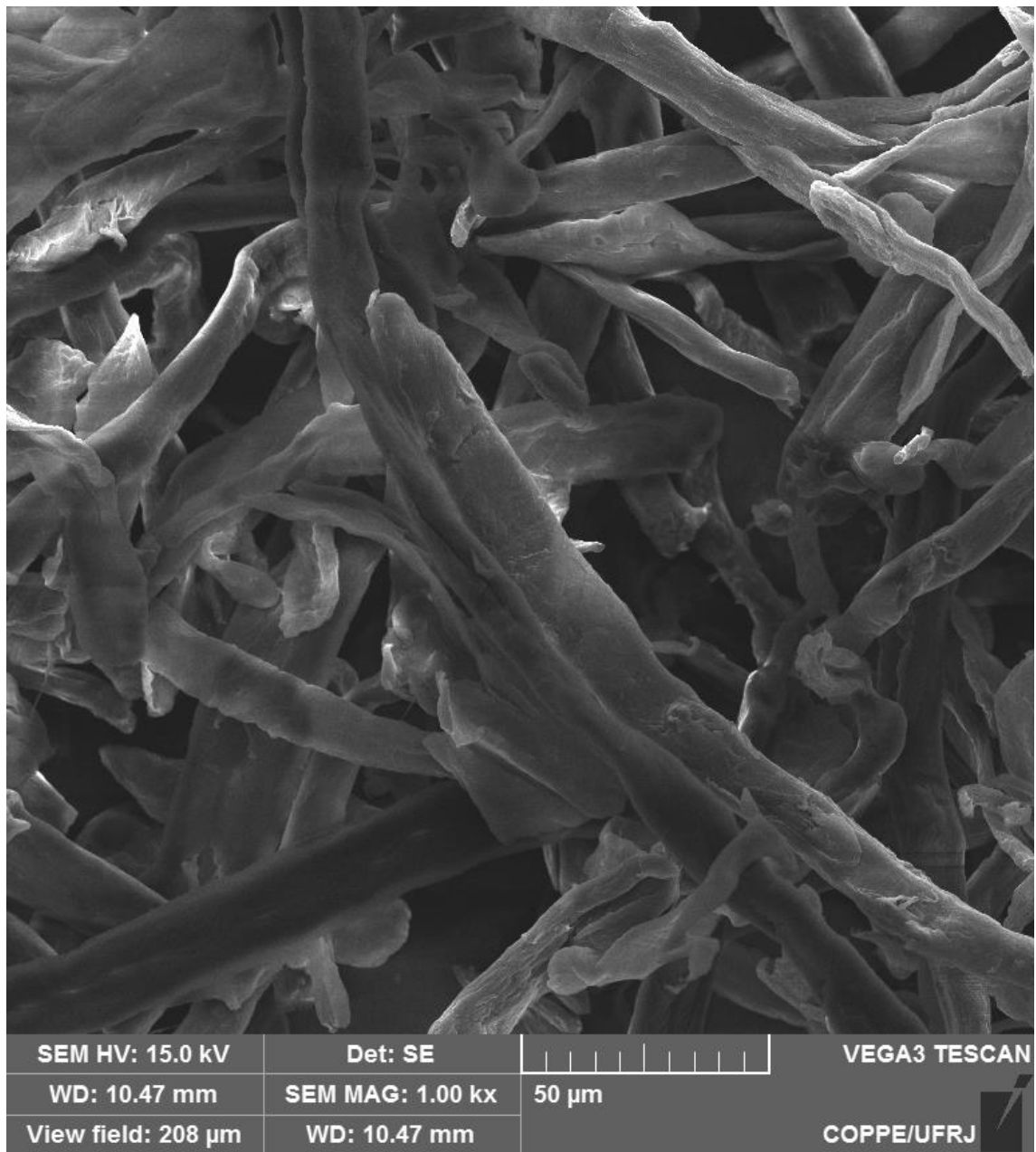
- a. Microscopia da fibra de celulose sem tratamento com plasma (BC), utilizada para controle. Aumento de 1000 vezes.



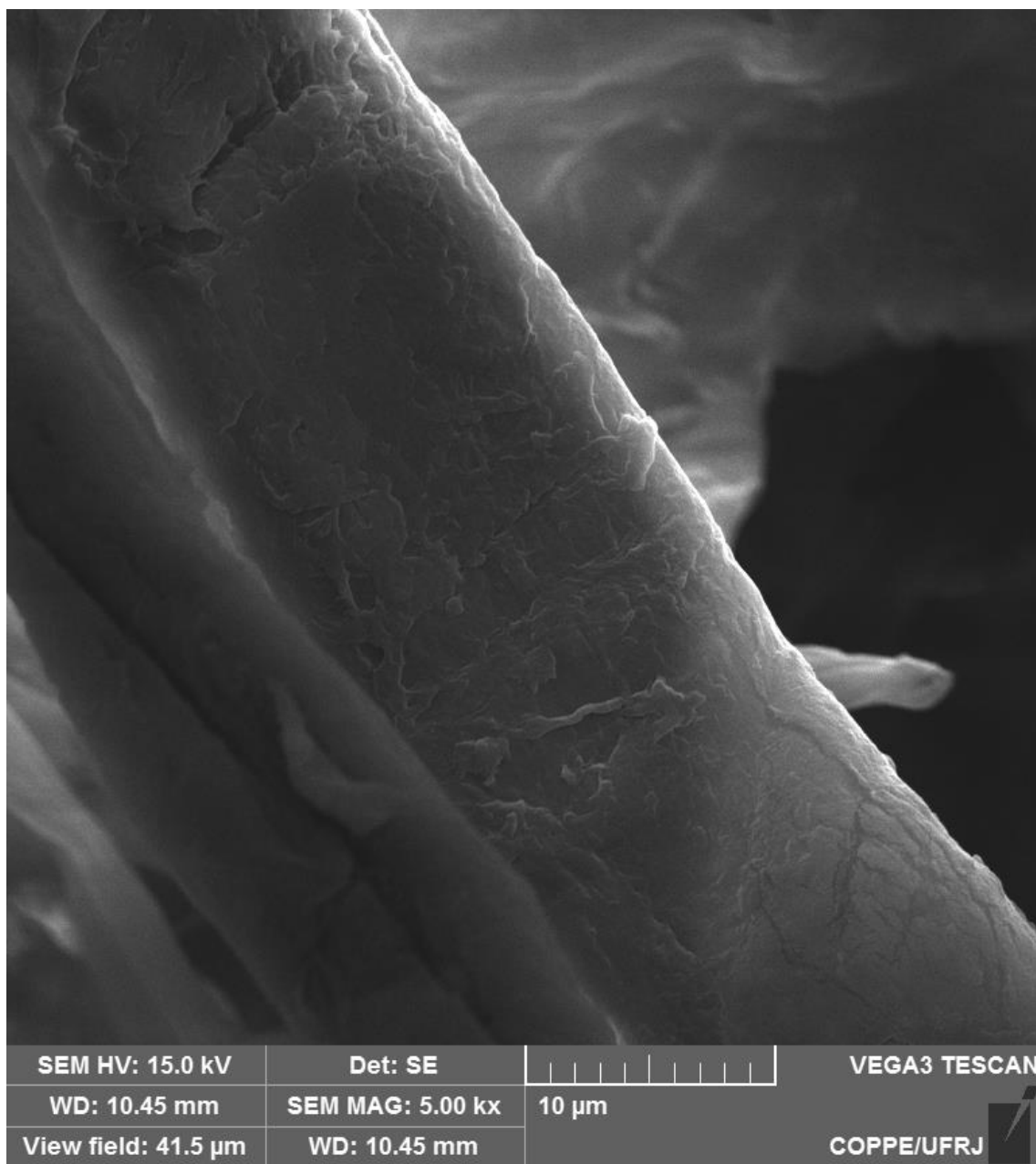
- b. Microscopia da fibra de celulose sem tratamento com plasma (BC), utilizada para controle. Aumento de 4000 vezes.



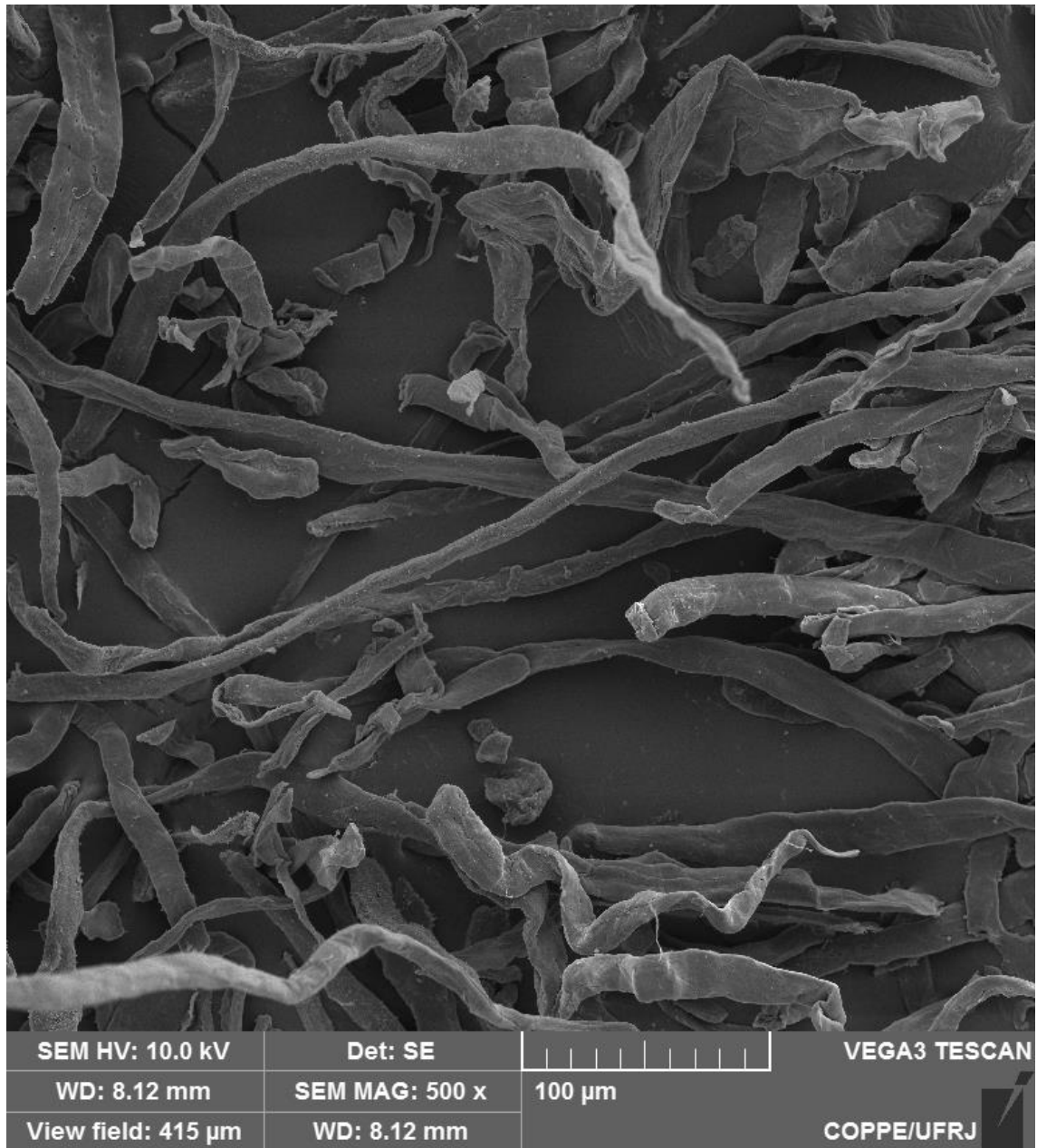
- c. Microscopia da fibra de celulose tratada com lignina em plasma (BC-L). Aumento de 1000 vezes.



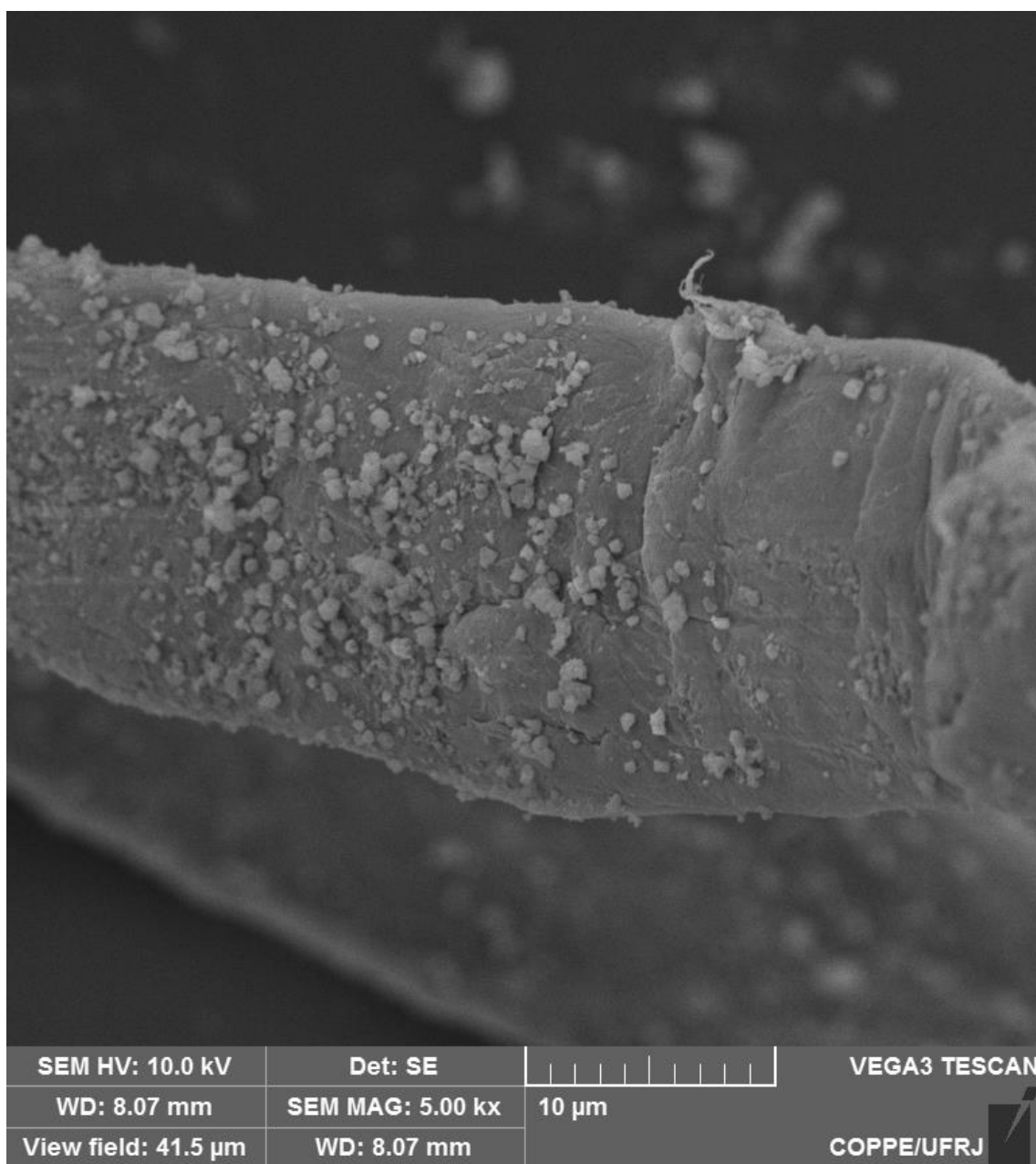
- d. Microscopia da fibra de celulose tratada com lignina em plasma (BC-L). Aumento de 5000 vezes.



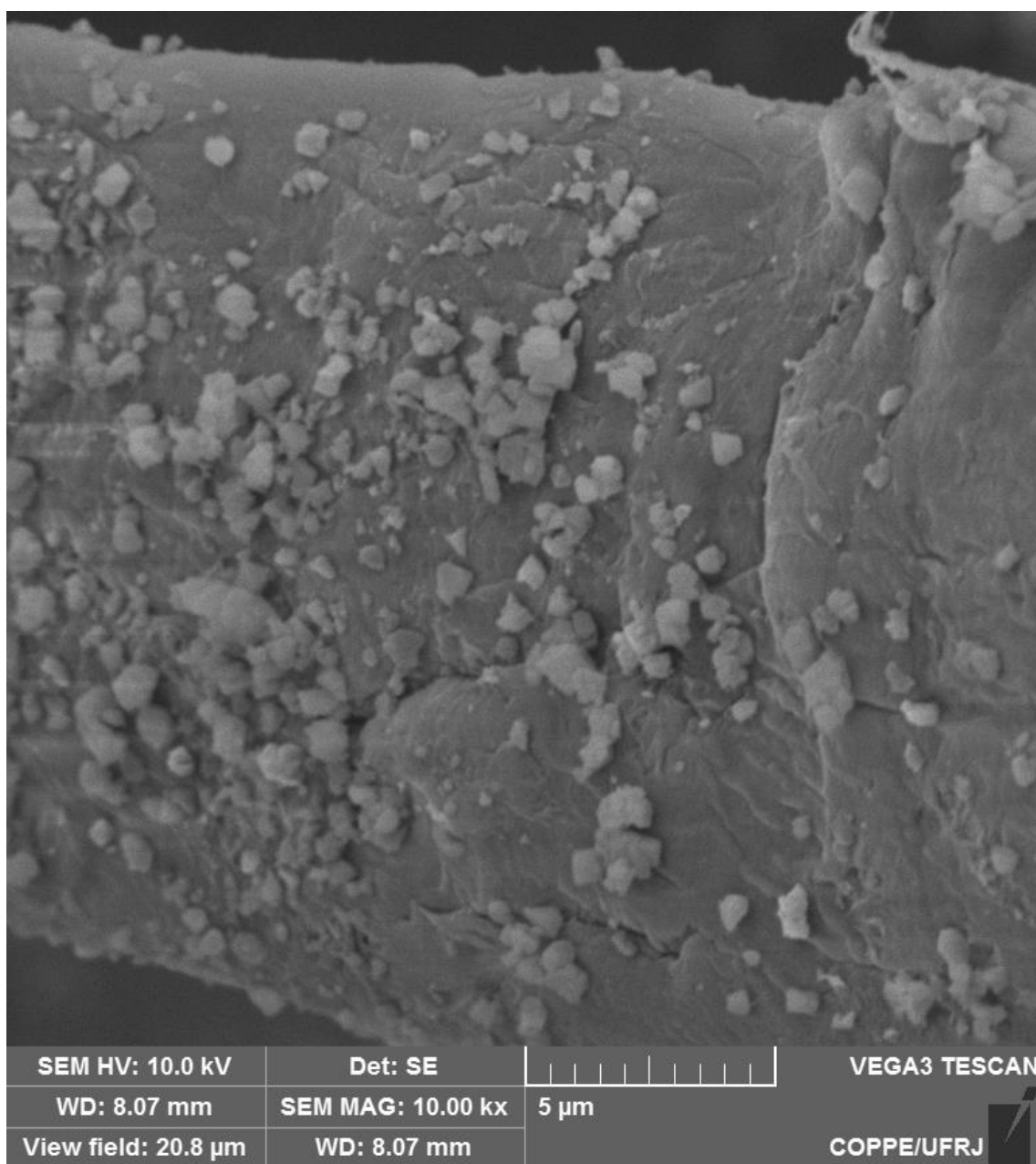
- e. Microscopia das fibras de celulose tratada com lignina em plasma lavada apenas com água. Aumento de 500 vezes.



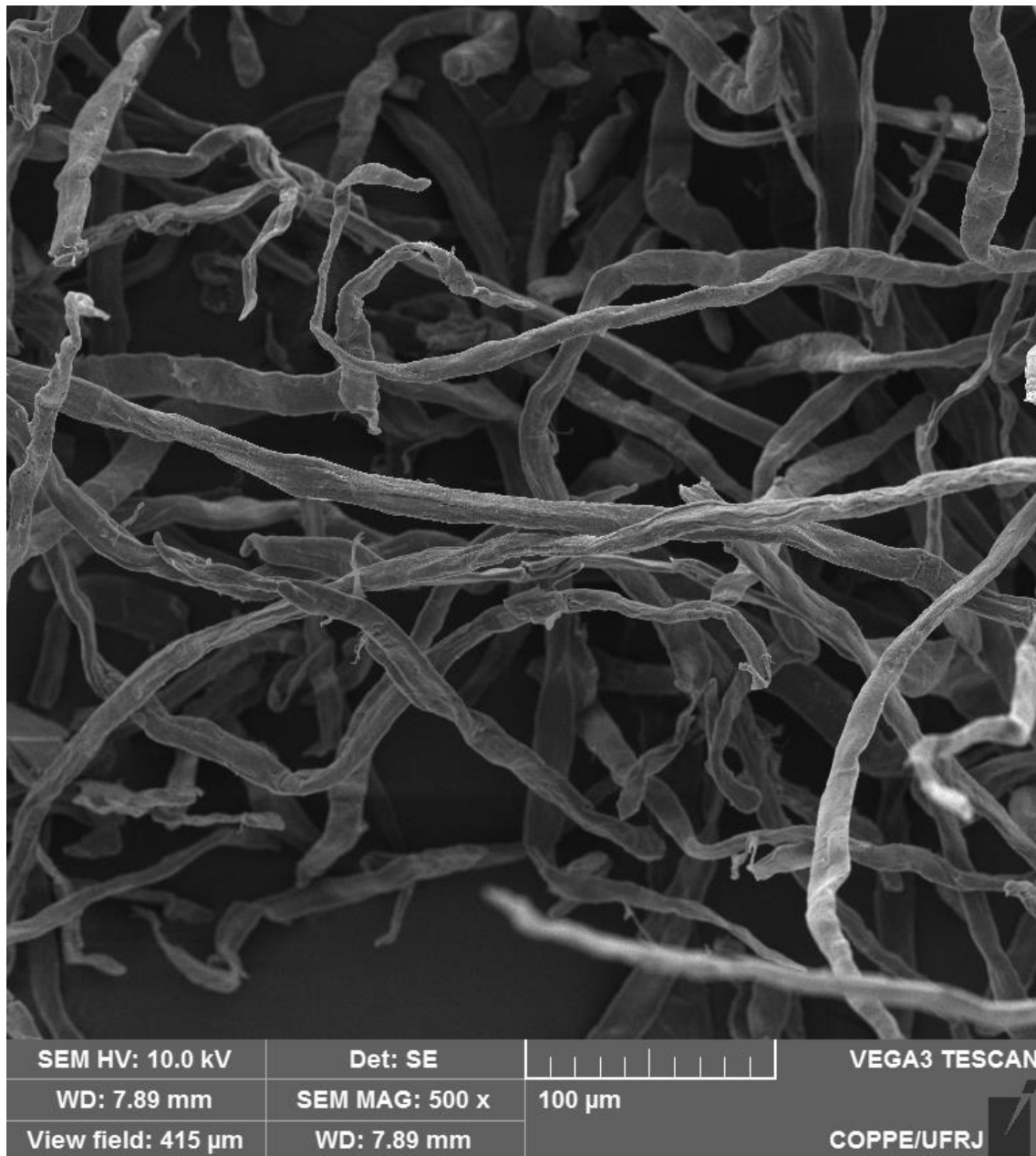
- f. Microscopia das fibras de celulose tratada com lignina em plasma lavada apenas com água. Aumento de 5000 vezes.



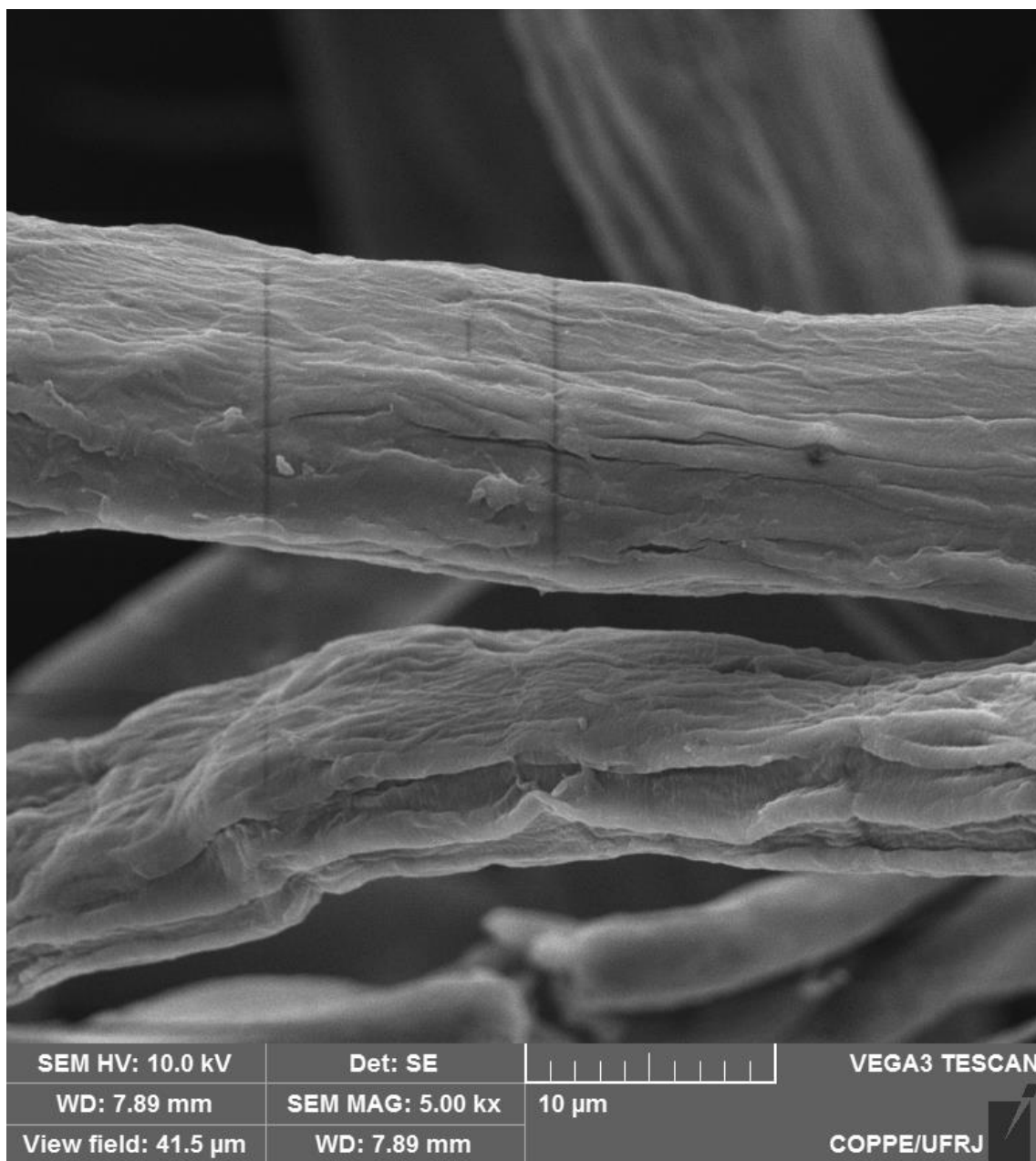
- g. Microscopia das fibras de celulose tratada com lignina em plasma lavada apenas com água. Aumento de 10000 vezes.



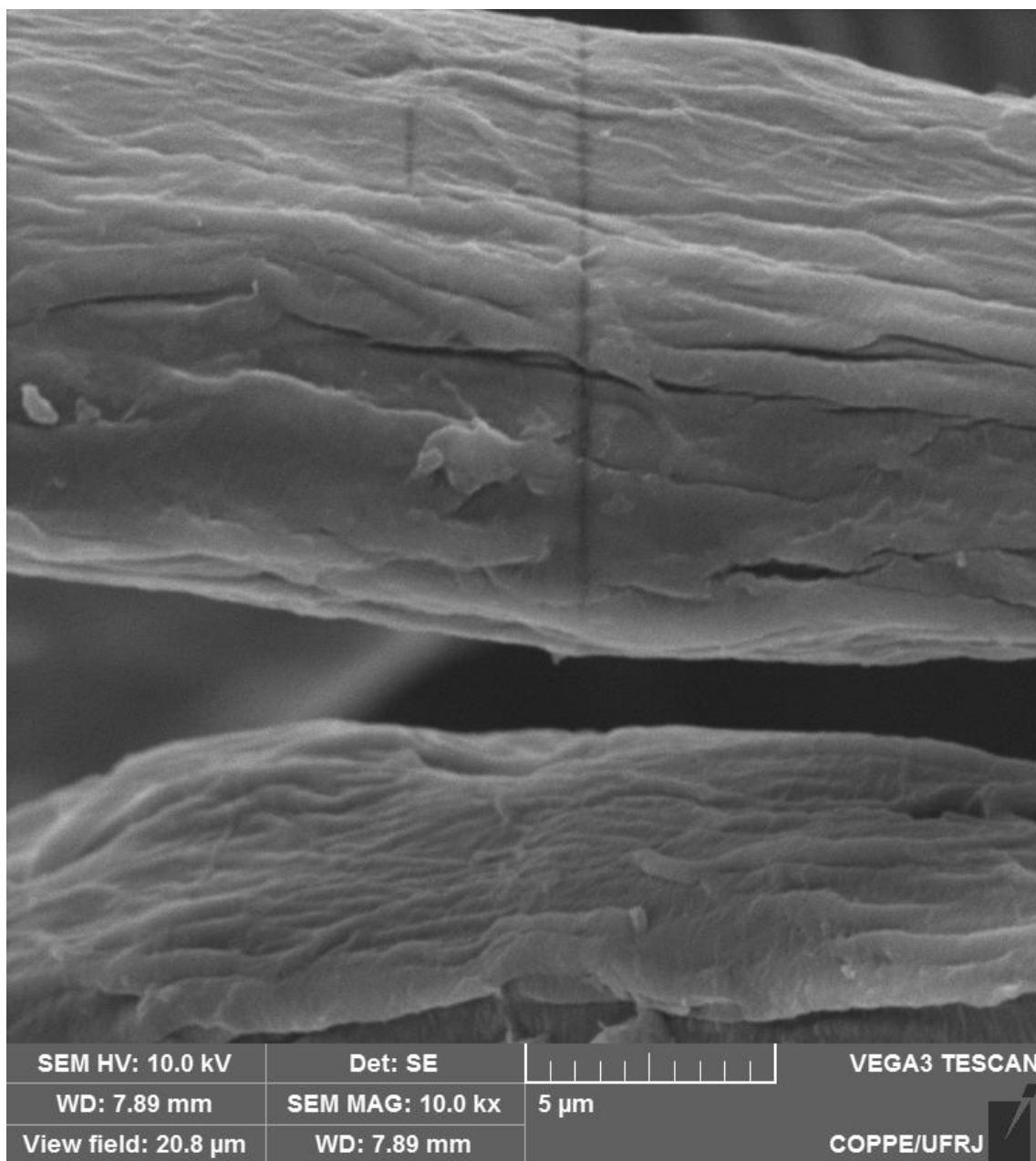
- h. Microscopia das fibras de celulose tratada com lignina sem plasma lavada apenas com água. Aumento de 500 vezes.



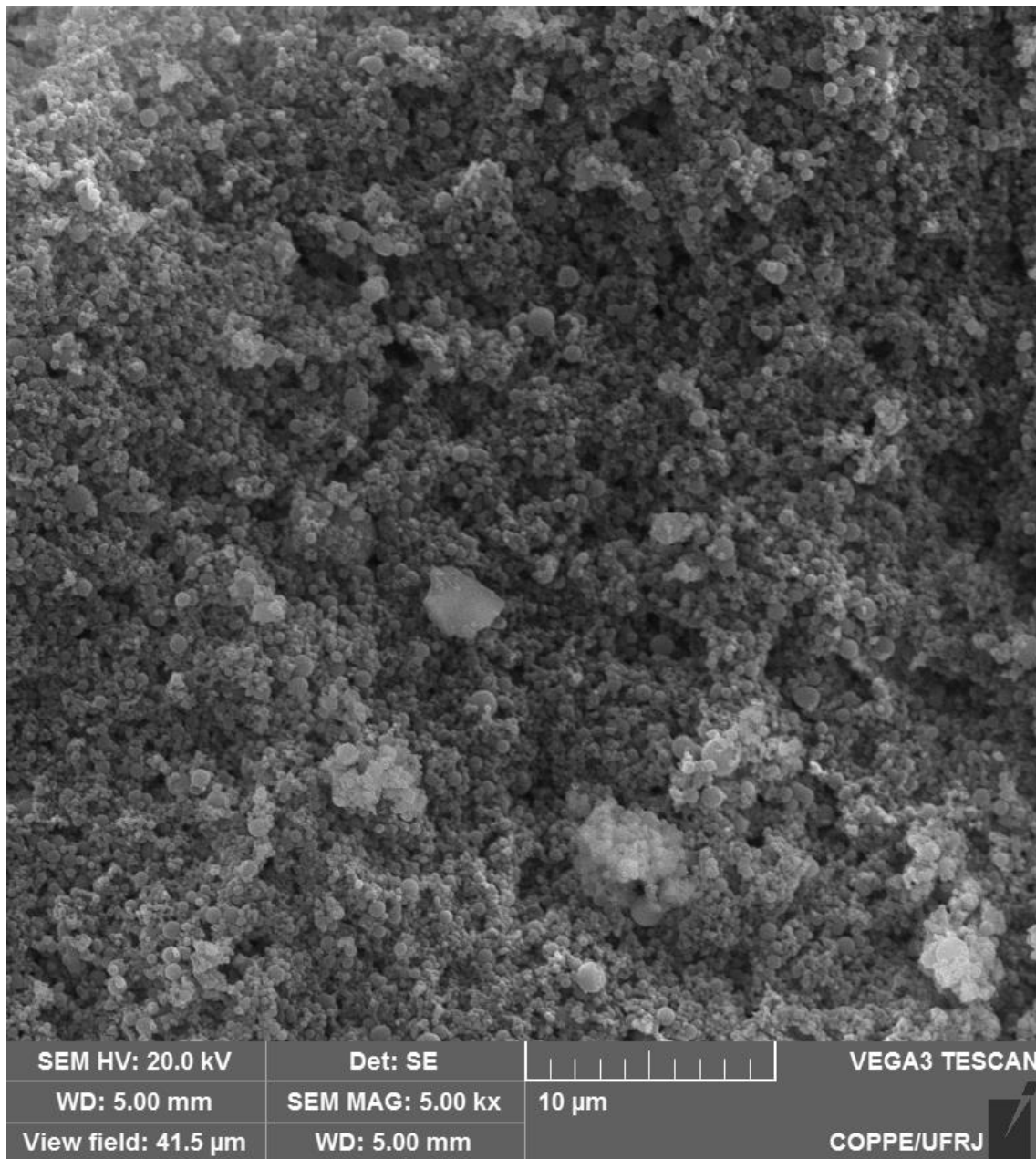
- i. Microscopia das fibras de celulose tratada com lignina sem plasma lavada apenas com água. Aumento de 5000 vezes.



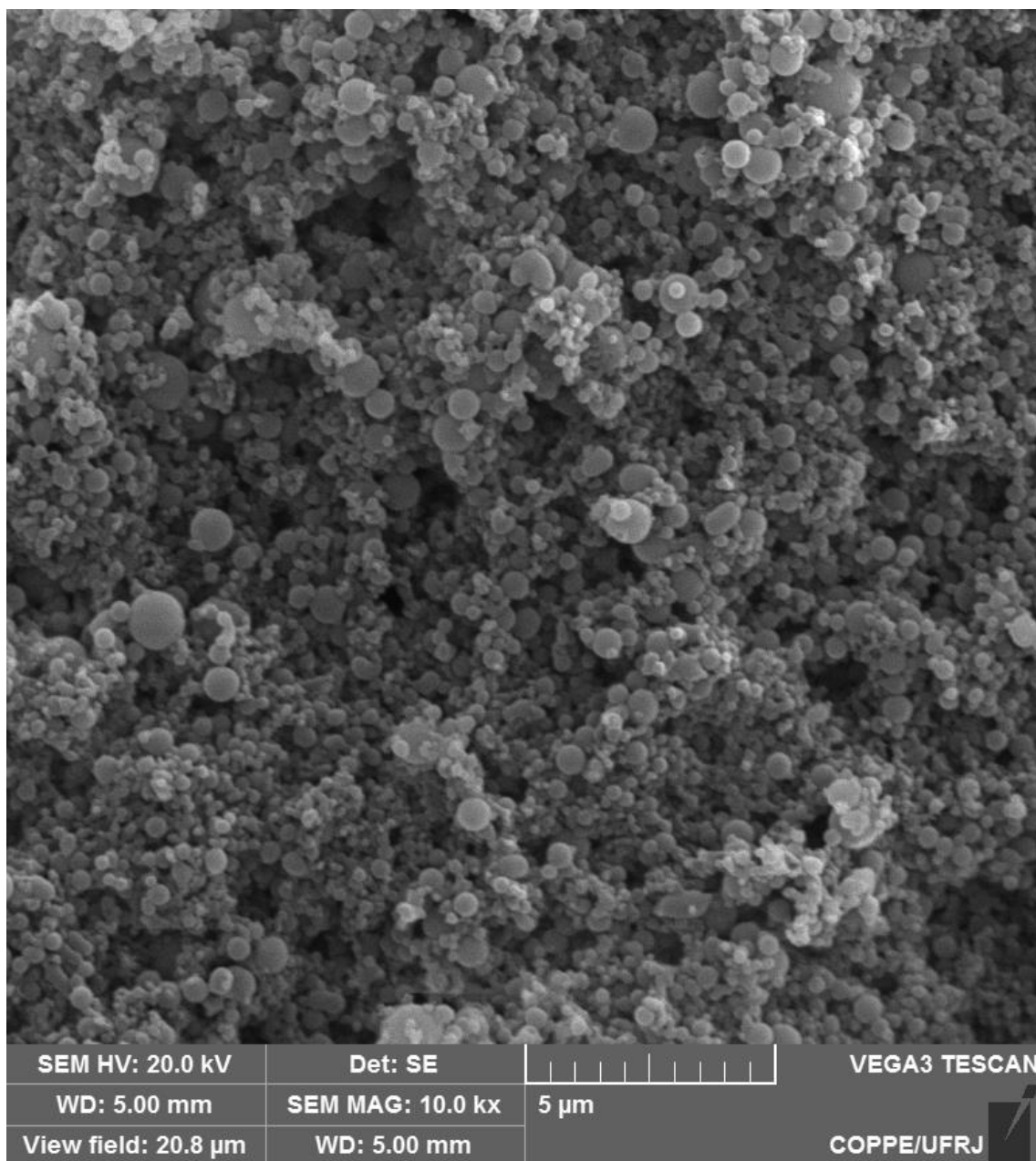
- j. Microscopia das fibras de celulose tratada com lignina sem plasma lavada apenas com água. Aumento de 500 vezes.



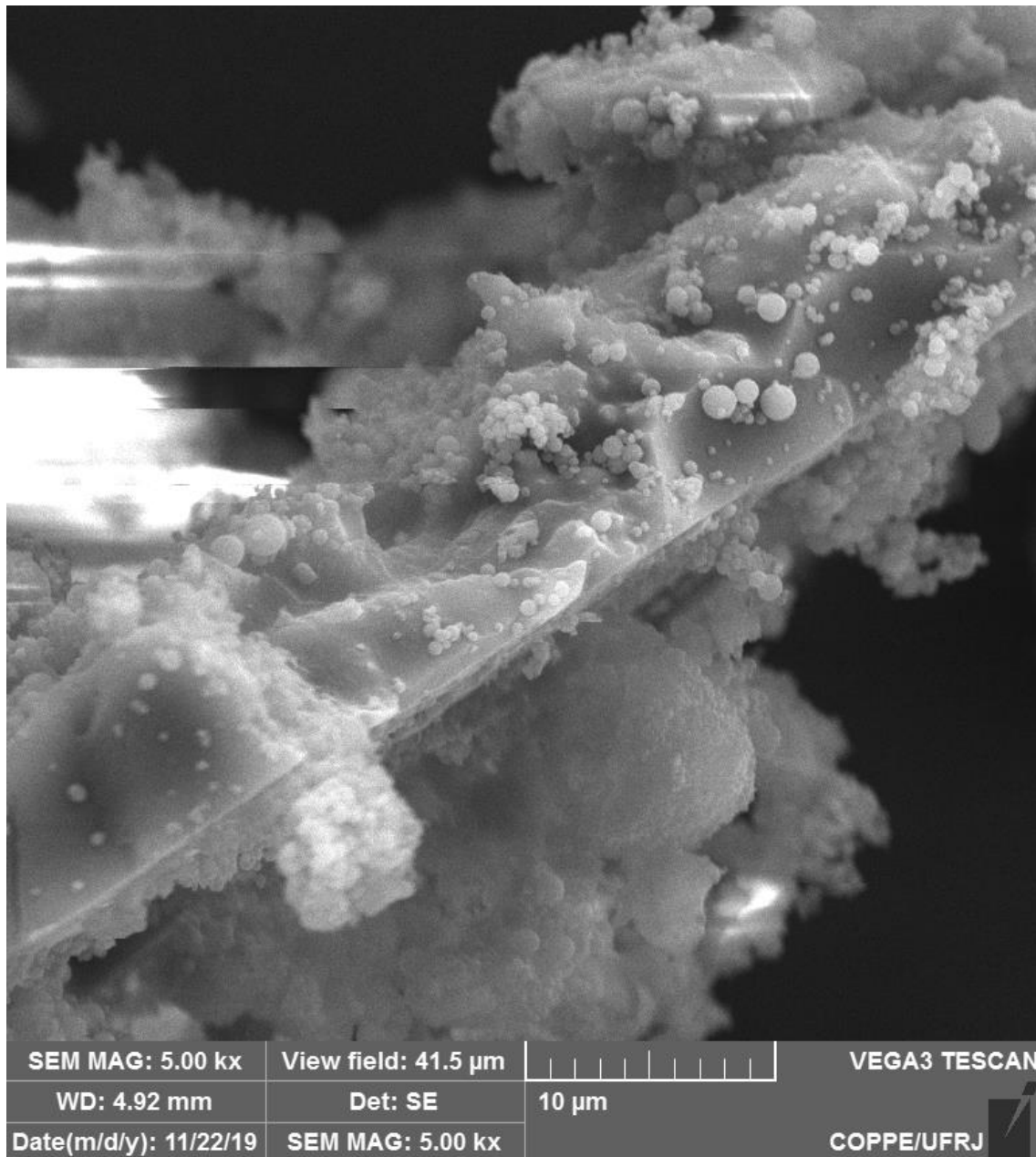
k. Microscopia da lignina sem tratamento com plasma. Aumento de 5000 vezes.



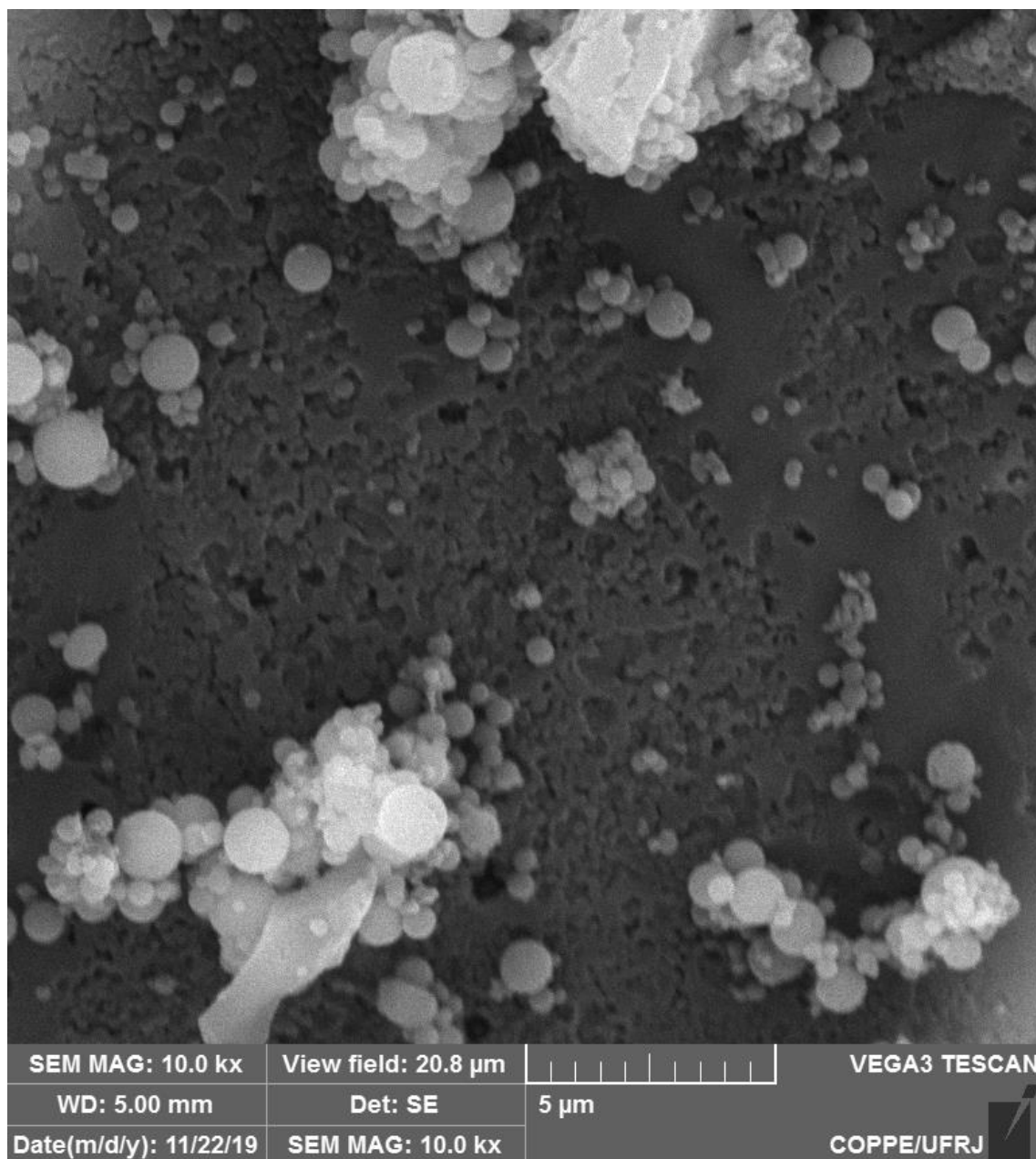
- I. Microscopia da lignina sem tratamento com plasma. Aumento de 10000 vezes.



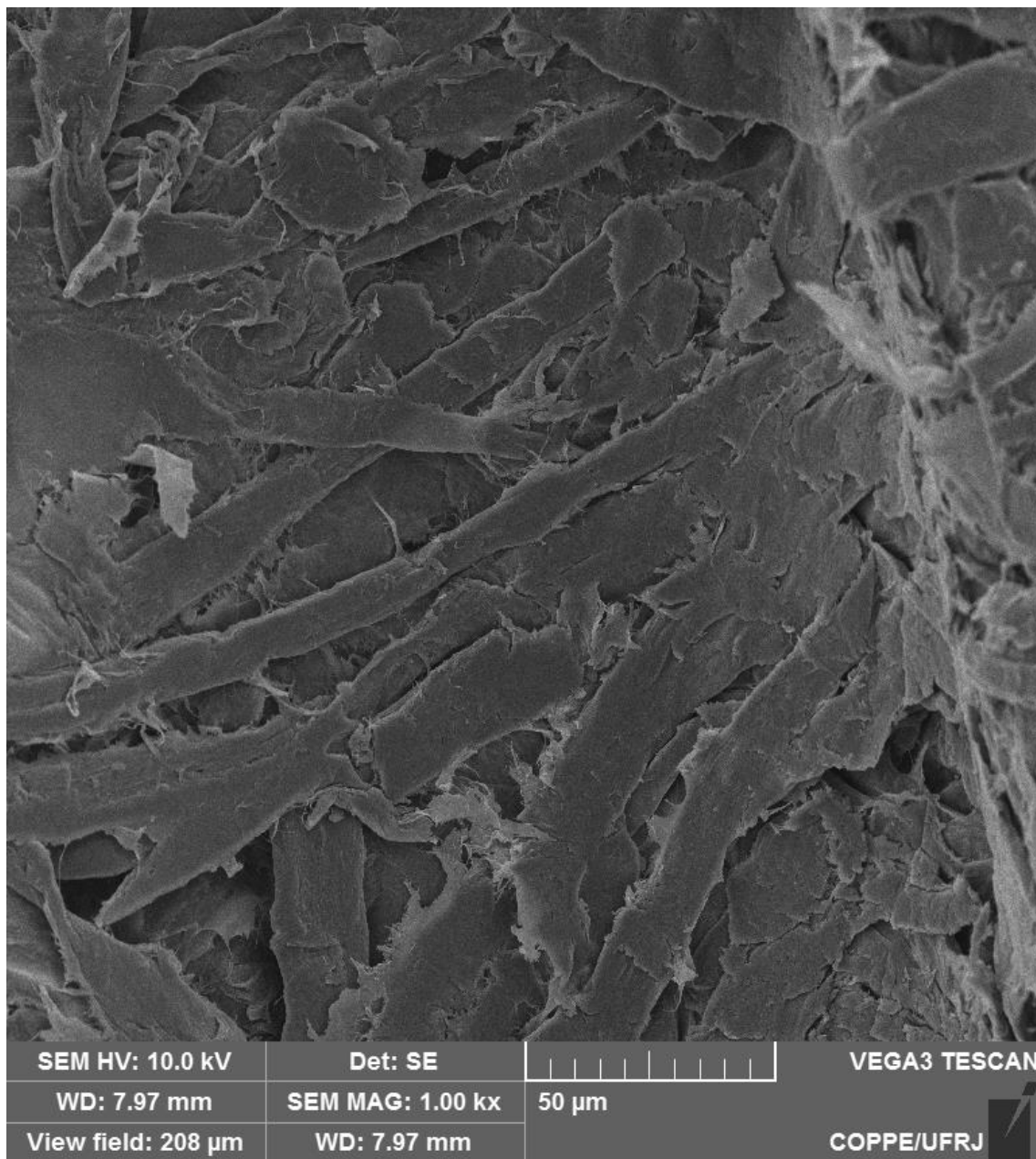
m. Microscopia da lignina com tratamento com plasma. Aumento de 5000 vezes.



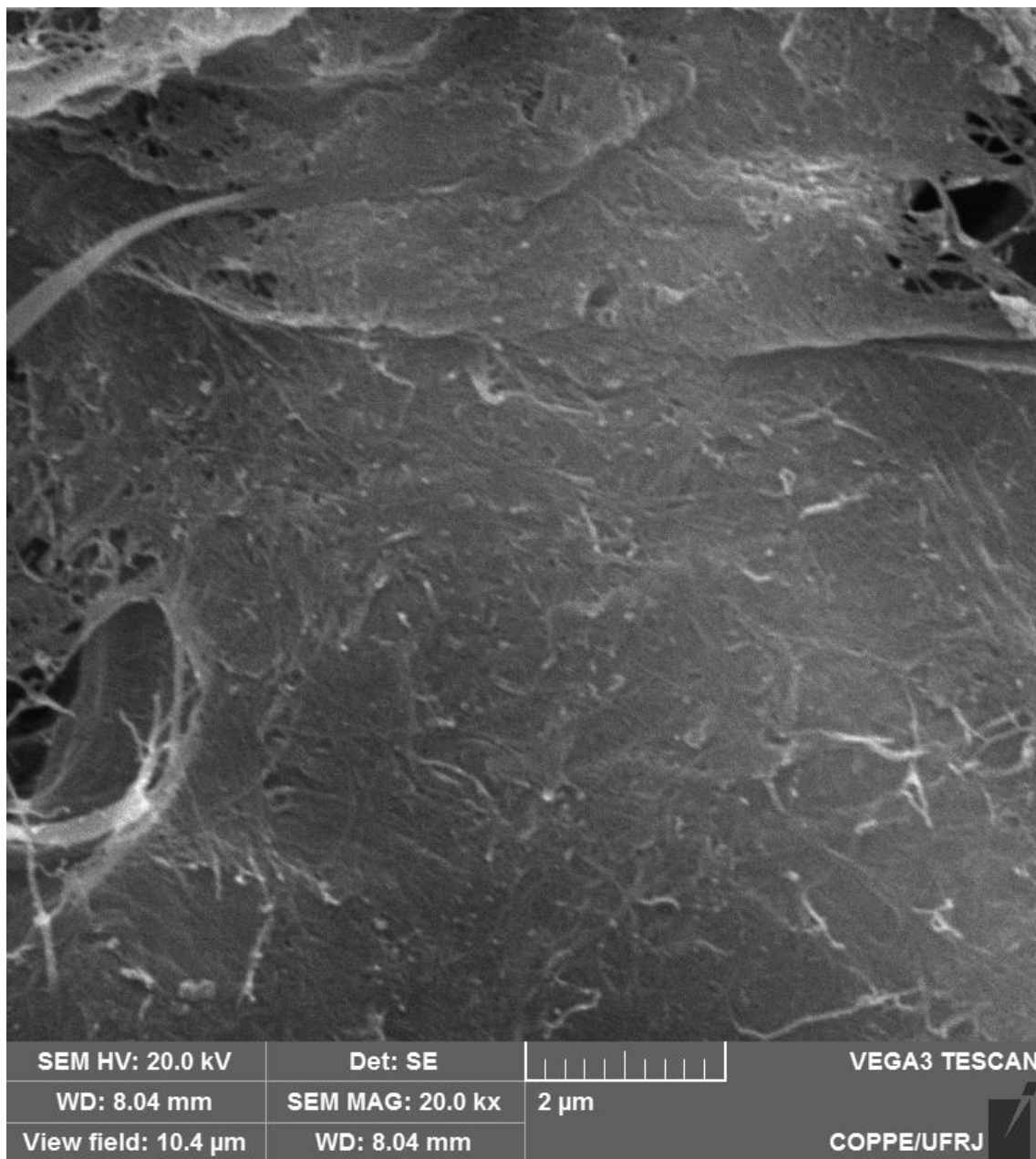
n. Microscopia da lignina com tratamento com plasma. Aumento de 10000 vezes.



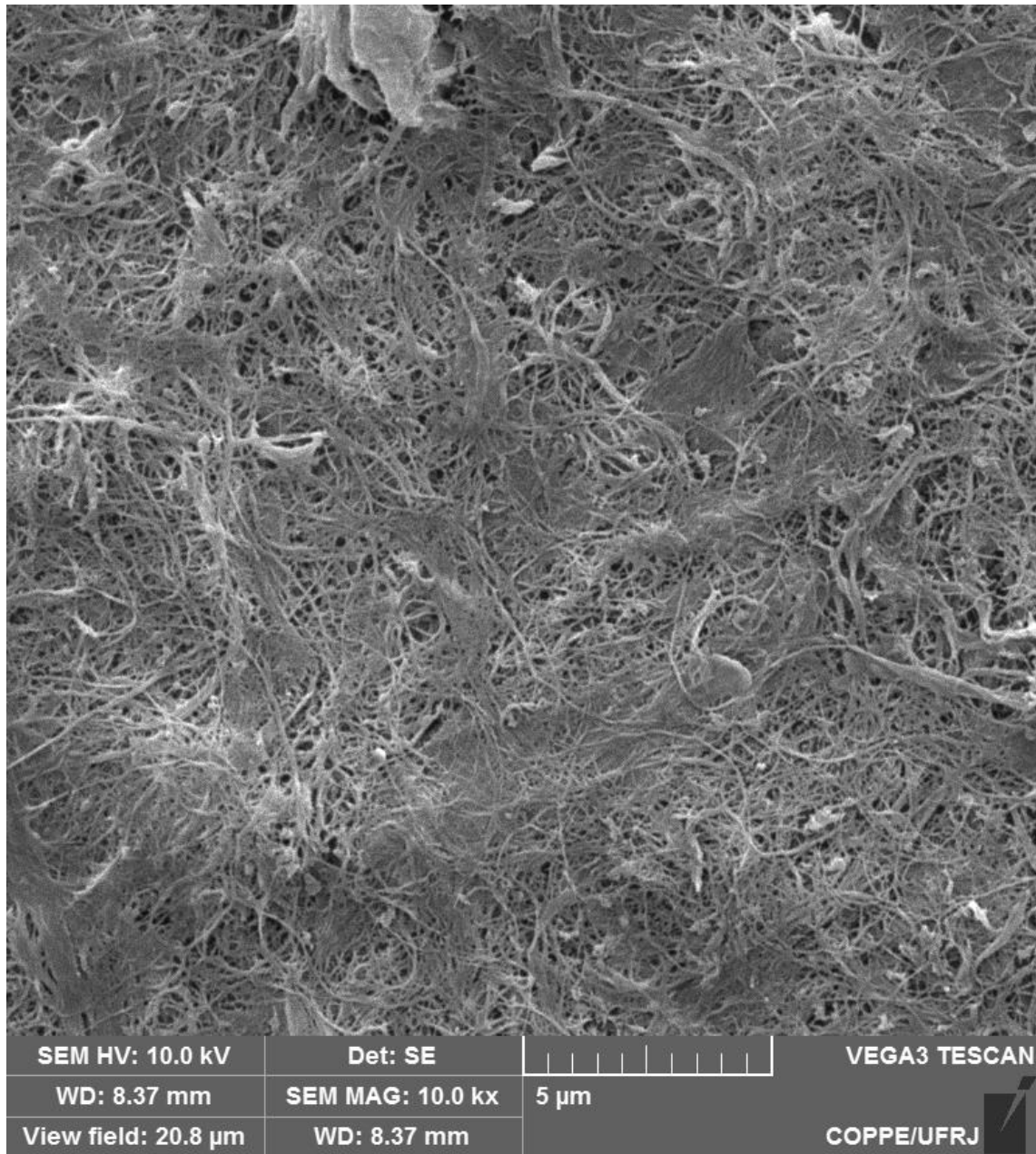
- o. Microscopia das fibras de celulose secadas após o tratamento com explosão a vapor. Aumento de 1000 vezes.



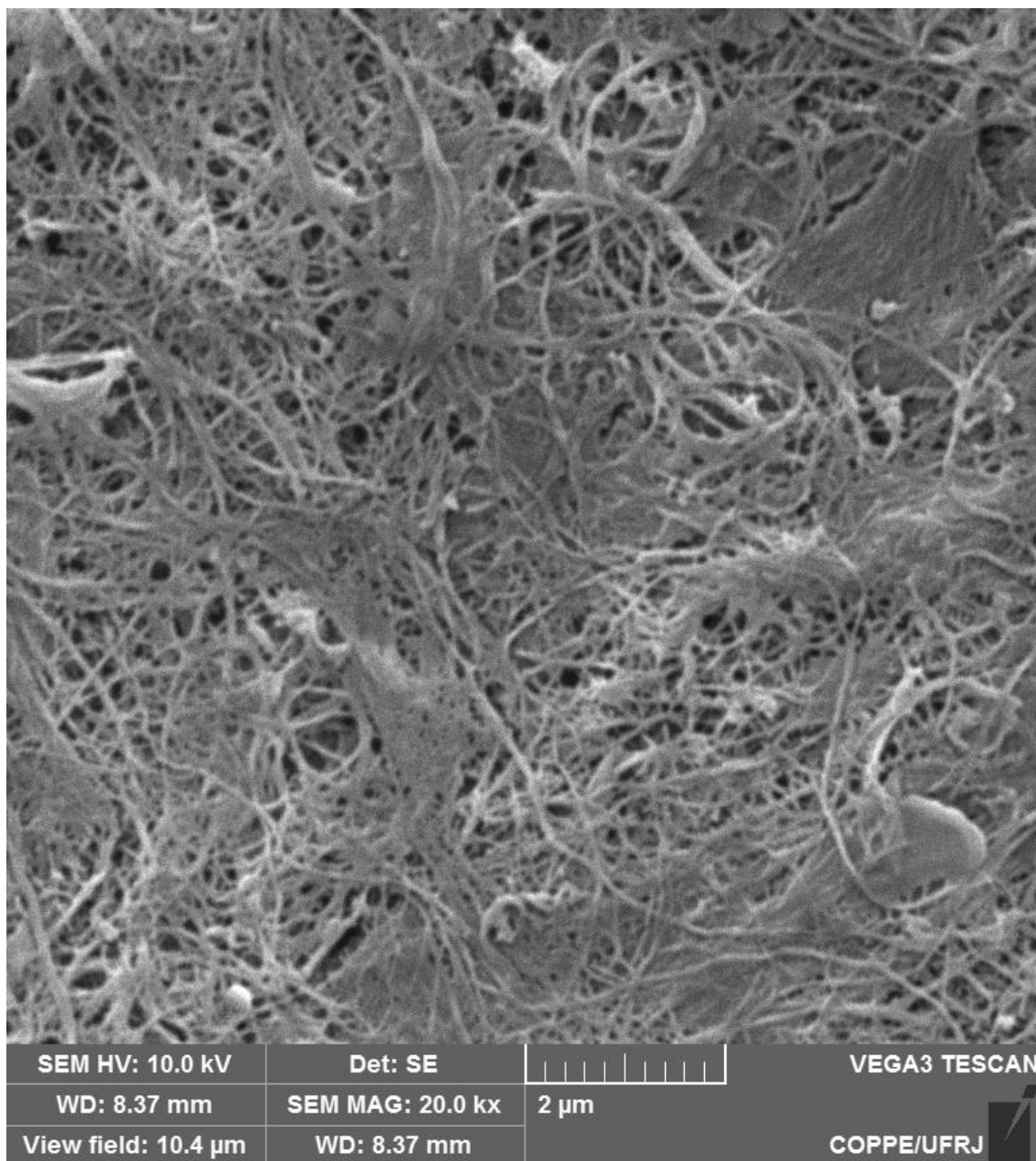
- p. Microscopia das fibras de celulose secas após o tratamento com explosão a vapor. Aumento de 20000 vezes.



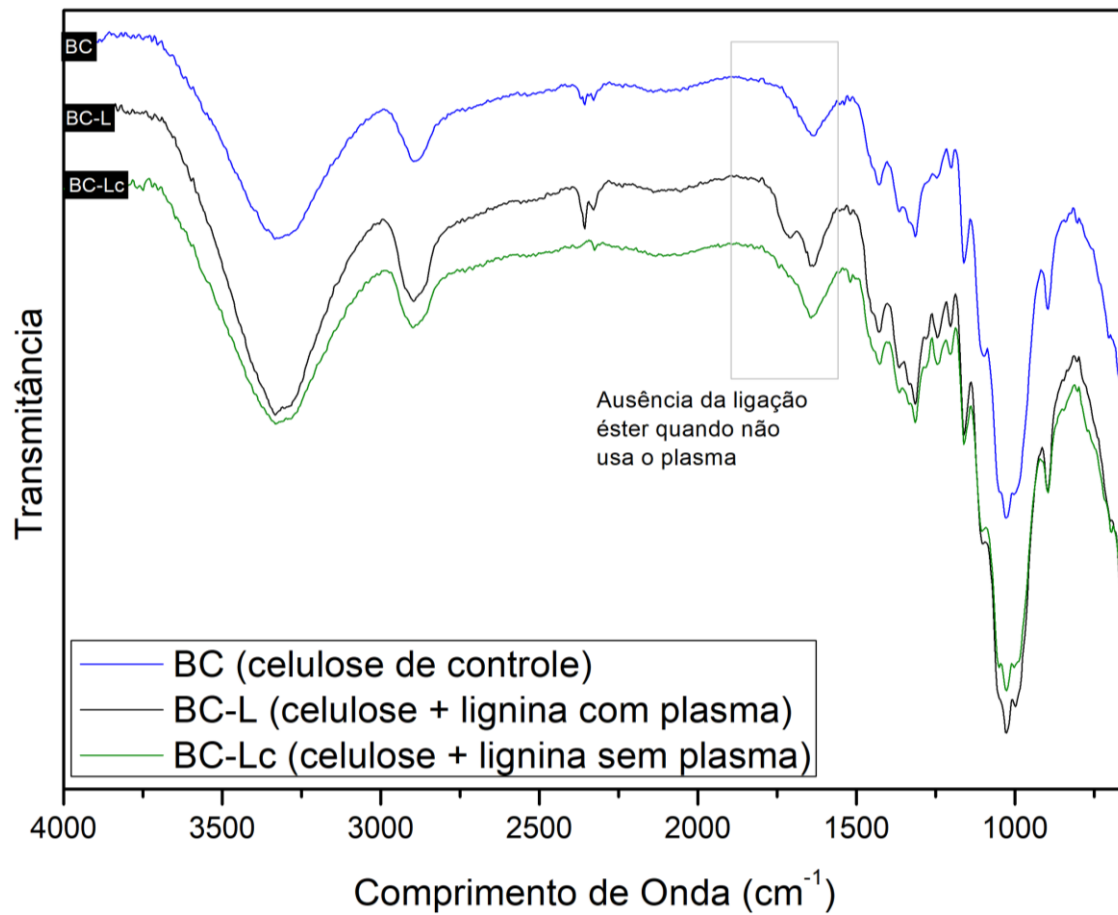
- q. Microscopia das fibras de celulose secas após o tratamento com explosão a vapor e separação por tamanho. Aumento de 10000 vezes.



- r. Microscopia das fibras de celulose secas após o tratamento com explosão a vapor e separação por tamanho. Aumento de 20000 vezes.

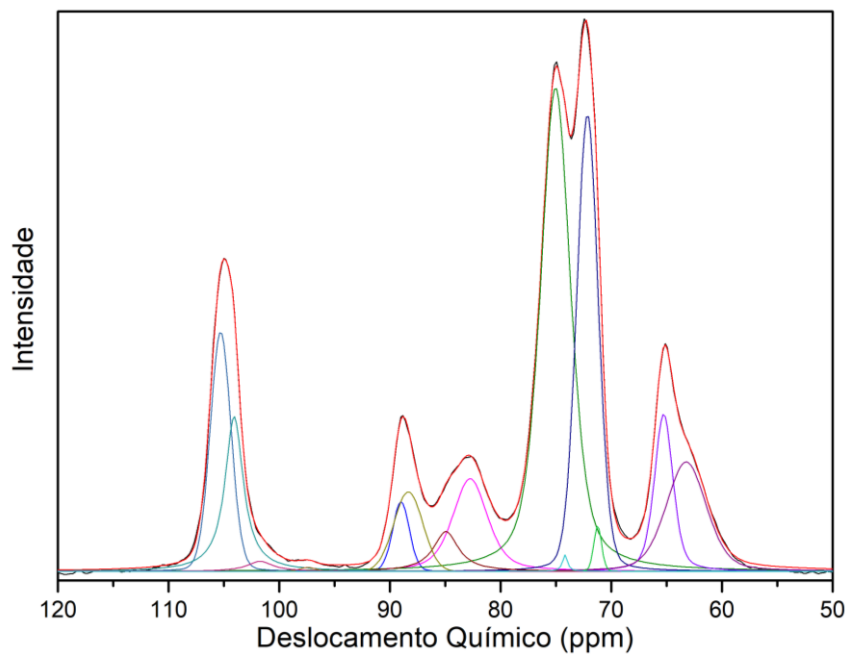


II. Espectro de FTIR comparando-se celulose de controle (BC), celulose tratada com lignina e plasma (BC-L) e celulose tratada com lignina sem plasma (BC-Lc)

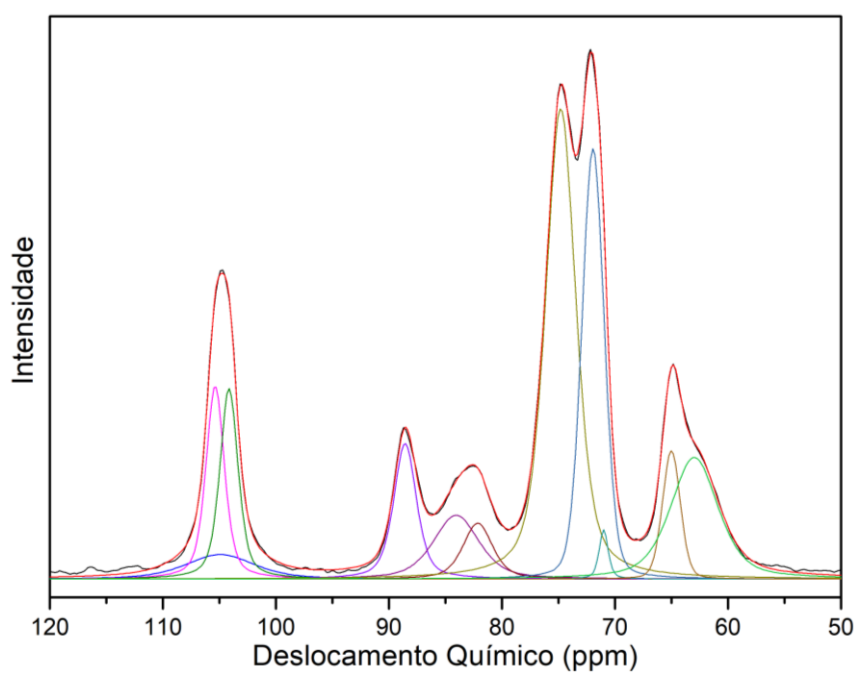


III. Espectros de RMN-CPMAS de ^{13}C

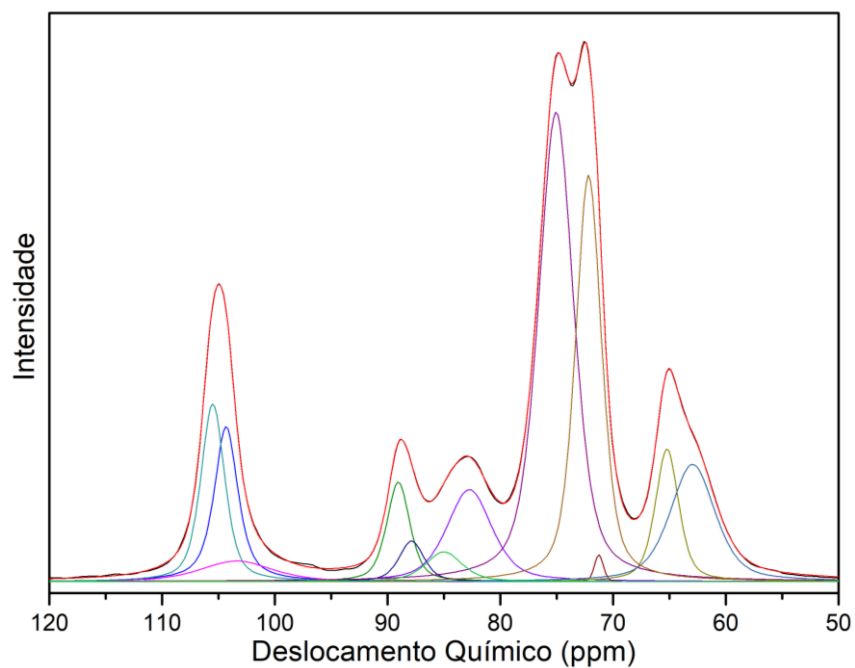
- a. Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C da fibra de celulose modificada com anidrido maleico (BC-M). O espectro simulado (programa DMFIT) está em vermelho e o real em preto.



- b. Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C da fibra de celulose modificada com lignina (BC-L). O espectro simulado está em vermelho e o real em preto.



- c. Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C da fibra de celulose sem tratamento (BC sem plasma). O espectro simulado está em vermelho e o real em preto.



- d. Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C da fibra de celulose sem tratamento (BC sem plasma). O espectro simulado está em vermelho e o real em preto.

