

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BÁRBARA ESTEFÂNIA DE ALMEIDA SILVA

**TRATAMENTO A PLASMA DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA  
APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS**

Sorocaba  
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BÁRBARA ESTEFÂNIA DE ALMEIDA SILVA

**TRATAMENTO A PLASMA DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA  
APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para a obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Adriana de Oliveira Delgado Silva

Co-orientação: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Sorocaba  
2017

Silva, Bárbara E. A.

TRATAMENTO A PLASMA DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE  
PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS / Bárbara E. A. Silva. -- 2017.  
60 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus  
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Adriana de Oliveira Delgado Silva

Banca examinadora: Elenice Pereira Maia, Rita de Cássia Cipriano Rangel

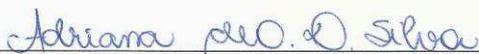
Bibliografia

1. Nanofibrilas de celulose. 2. Plasma. 3. Compósitos. I. Orientador. II.  
Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

**FOLHA DE APROVAÇÃO****BÁRBARA ESTEFÂNIA DE ALMEIDA SILVA****“TRATAMENTO A PLASMA DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE  
PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS”.**

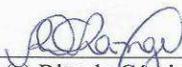
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 15 de março de 2017.

Orientador(a)



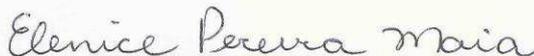
Prof. (a). Dr.(a) Adriana de Oliveira Delgado Silva  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Rita de Cássia Cipriano Rangel  
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba

Examinador(a)



Dr.(a) Elenice Pereira Maia  
Cia. Suzano de Papel e Celulose.



## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais por todo apoio e dedicação, pois sem vocês nada disso seria possível. Ao meu marido Marlon, por toda paciência, companheirismo e amizade. Ao meu irmão e a minha avó Hilda por me darem força e coragem. E a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.*

## AGRADECIMENTO

Primeiramente aos meus pais Edson e Tânia por todo apoio e incentivo, acreditando em mim quando nem eu mesmo acreditava.

Ao meu irmão pelas longas discussões e críticas construtivas que me trouxeram até aqui e me fizeram enxergar mais longe.

A minha avó Hilda e meu avô Sebastião por toda educação e carinho.

Ao meu marido Marlon pela dedicação e amor que foram essenciais ao longo desta jornada.

A minha orientadora Adriana de Oliveira Delgado pela paciência e por ter me guiado nesse trajeto fornecendo todo auxílio necessário.

Ao meu coorientador Aparecido Junior de Menezes pelas sugestões e orientações dadas.

A Janine S. de Camargo, meu braço direito durante todo esse mestrado, por todo conhecimento compartilhado e momentos vividos.

Ao Laptec pela oportunidade de utilizar os equipamentos necessários, em especial a professora Elidiane C. Rangel e o professor Nilson C. Cruz por todas as sugestões e ensinamentos transmitidos.

Um agradecimento especial ao Rafael P. Ribeiro por estar sempre pronto a ajudar, dividindo sempre seu conhecimento com todos.

Ao LNNano, em especial ao professor Walter R. Waldman pelas análises realizadas.

Ao professor Airton N. D. Coelho por todo auxílio fornecido.

Ao IFSC, em especial ao Marcelo de A. P. da Silva pelas imagens de AFM por ele realizadas.

Ao grupo GPSMnano pelas discussões semanais e pelas ideias dali retiradas.

A Plastek do Brasil, em especial a José Carlos e ao Renato C. Resende pelo material fornecido.

A Rita de C. Rangel e a Elenice P. Maia por aceitarem fazer parte da banca e contribuírem com grandes sugestões para o trabalho.

A Suzano Papel e Celulose pelo fornecimento das nanofibras de celulose.

A Capes pela bolsa.

*O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis*

*(José de Alencar)*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Unidade repetitiva da celulose (celobiose). .....	16
Figura 2.2 – Estrutura da celulose nativa (a) $I_{\alpha}$ (b) $I_{\beta}$ .....	17
Figura 2.3 – Celulose nativa e seus polimorfos.....	17
Figura 2.4 – Estrutura da madeira: da árvore à celulose. ....	18
Figura 2.5 – Diagrama do processo de <i>etching</i> .....	22
Figura 2.6 – Diagrama do processo de <i>sputtering</i> .....	23
Figura 3.1 – Difração de raios X por planos cristalinos. ....	27
Figura 3.2 – Diagrama de um difratômetro. ....	27
Figura 3.3 – Diagrama de um espectrômetro não dispersivo com transformada de Fourier....	30
Figura 3.4 – Classificação da norma ASTM D3359 - 97 .....	31
Figura 4.1 – Diagrama do reator utilizado, identificando seus principais componentes.....	34
Figura 4.2 – Disposição das amostras no eletrodo inferior do reator. ....	35
Figura 5.1 – Imagem de microscopia de força atômica das nanofibrilas. ....	40
Figura 5.2 – Distribuição do diâmetro das nanofibrilas. ....	40
Figura 5.3 – Ângulo de contato com água das amostras tratadas com plasma de $SF_6$ . ....	42
Figura 5.4 – Ângulo de contato com diiodometano das amostras tratadas com plasma de $SF_6$ .....	43
Figura 5.5 – Rugosidade quadrática das amostras tratadas com oxigênio. ....	44
Figura 5.6 - Rugosidade quadrática das amostras tratadas com hexafluoreto de enxofre.....	44
Figura 5.7 – Amostras expostas ao plasma sob diferentes condições de pressão dos gases ....	46
Figura 5.8 – Difratoograma de raios X das nanofibrilas sem tratamento, e das tratadas com plasma de $O_2$ nas pressões de 0,1, 0,3 e 0,5 Torr. ....	47
Figura 5.9 – Difratoograma de raios X das nanofibrilas sem tratamento, e das tratadas com plasma de $SF_6$ nas pressões de 0,1, 0,2 e 0,3 Torr. ....	47
Figura 5.10 – Espectro FTIR das amostras tratadas com plasma de $O_2$ e de uma amostra não tratada.....	49
Figura 5.11 – Espectro FTIR das amostras tratadas com plasma de $SF_6$ e de uma amostra não tratada .....	50
Figura 5.12 – Micrografia da amostra (a) não tratada, (b) tratada com oxigênio e (c) tratada com hexafluoreto de enxofre.....	50
Figura 5.13 – Micrografia da amostra (a) não tratada, (b) tratada com oxigênio e (c) tratada com hexafluoreto de enxofre, com maior ampliação. ....	51

Figura 5.14 – Filme de polietileno (A) lado de cima; (B) lado de baixo, em relação a secagem do filme na placa de Petri.....	52
Figura 5.15 – Vista superior e inferior da junção dos filmes de polietileno com filme não tratado de nanofibrilas.....	53
Figura 5.16 – Vista lateral do filme de polietileno com filme não tratado de nanofibrilas.....	53
Figura 5.17 – Junção dos filmes de polietileno com filmes de nanofibrilas de celulose não tratada e tratadas com oxigênio e com hexafluoreto de enxofre.....	53
Figura 5.18 – Resultado do teste da fita-cola. ....	54

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEORICA .....	16
2.1	CELULOSE .....	16
2.2	NANOFIBRILAS DE CELULOSE .....	18
2.3	COMPÓSITOS DE NANOCELULOSE.....	20
2.4	PLASMA .....	21
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	24
3.1	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	24
3.2	ÂNGULO DE CONTATO .....	25
3.3	PERFILOMETRIA .....	25
3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	26
3.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	28
3.6	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA.....	30
3.7	TESTE DE ADESÃO DA FITA-COLA.....	31
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NANOCELULOSE.....	32
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NANOCELULOSE .....	32
4.3	CONFECÇÃO DOS FILMES DE NANOCELULOSE.....	33
4.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA EXPOSIÇÃO AO PLASMA .....	33
4.5	EXPOSIÇÃO AO PLASMA .....	33
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	36
4.6.1	Perda de massa .....	36
4.6.2	Ângulo de contato .....	36
4.6.3	Perfilometria.....	37
4.6.4	Difração de raios X .....	37

4.6.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.6.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	37
4.7	TESTE DE INCORPORAÇÃO EM MATRIZ DE POLIETILENO .....	38
4.7.1	Confecção de filmes de polietileno .....	38
4.7.2	Produção do nanocompósito de polietileno com filmes de nanofibrilas ..	38
4.7.3	Teste de adesão .....	38
5	RESULTADOS .....	39
5.1	CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO .....	39
5.2	DIMENSÕES DAS NANOFIBRILAS .....	39
5.3	ESPESSURA DOS FILMES .....	41
5.4	PERDA DE MASSA .....	41
5.5	MOLHABILIDADE .....	42
5.6	RUGOSIDADE.....	44
5.7	CRISTALINIDADE .....	47
5.8	COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA MOLECULAR .....	48
5.9	MORFOLOGIA .....	50
5.10	TESTE DE ADESÃO EM MATRIZ DE POLIETILENO.....	52
6	CONCLUSÕES.....	55
	REFERÊNCIAS .....	57

## RESUMO

SILVA, B. E. A. Tratamento a plasma de nanofibrilas de celulose para aplicação em compósitos. 2017. 58 f. Dissertação de mestrado em Ciências dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

A aplicação de nanofibrilas de celulose à produção de compósitos vem sendo estudada e apresenta resultados promissores, principalmente devido à abundância do material, que é de fonte renovável, e ao seu baixo custo. Contudo, a presença dos grupos hidroxila em sua cadeia e o seu armazenamento em soluções aquosas impede sua aplicação como reforço em compósitos de matrizes apolares. Nesse contexto, esse trabalho buscou modificar as propriedades de molhabilidade e aderência de filmes de nanofibrilas de celulose a matrizes apolares, através de tratamento a plasma. Para isso, filmes de nanocelulose com espessura de  $38 \pm 8 \mu\text{m}$  foram produzidos pelo método de *casting*, a partir de uma suspensão de nanofibrilas em água. A caracterização por microscopia de força atômica (AFM) das nanofibrilas em suspensão indicou que a maior parte destas apresenta diâmetro médio inferior a 75 nm. Cada filme obtido, após a secagem da suspensão, foi então cortado em 13 amostras de 2 x 1 cm, sendo 12 destas expostas ao plasma e uma armazenada como não tratada. Três filmes foram tratados com plasma de oxigênio, com potência de excitação de 150 W, por 30 minutos e pressão de 0,1, 0,3 e 0,5 Torr. Outros três filmes foram tratados com plasma de hexafluoreto de enxofre, nas pressões 0,1, 0,2 e 0,3 Torr, com potência de 150 W por 15 minutos. Observou-se que houve perda de massa superior a 40% para os filmes tratados com as condições mais extremas de oxigênio e hexafluoreto de enxofre. Os resultados demonstraram também que os tratamentos com hexafluoreto de enxofre promoveram a diminuição da receptividade a líquidos das amostras, com ângulos de contato de aproximadamente 60° para água e 50° para o diiodometano. A técnica de perfilometria revelou que a rugosidade dos filmes variou após o tratamento com oxigênio e hexafluoreto de enxofre, porém as elevadas barras de erro impediram uma conclusão definitiva sobre a tendência dessas variações. As análises de difração de raios X (DRX) indicaram não haver alteração significativa na cristalinidade das amostras com os tratamentos. Nos espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi observado o surgimento de um pico relacionado à ligação C-F para a amostra tratada com 0,3 Torr de hexafluoreto de enxofre, que indica a presença de flúor nessa amostra. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram visualizar as alterações na topografia dos filmes, devido aos processos de *etching* decorrentes da ação do plasma e os rompimentos ocasionados pela elevada remoção de material da superfície. A fim de testar a incorporação dos filmes tratados em compósitos que utilizam poliolefinas como matriz, pellets de polietileno foram solubilizados em xileno para produção de filmes compósitos. Os filmes de nanocelulose tratados e não tratados foram dispostos em placa de Petri junto aos filmes de polietileno ainda dissolvidos e deixados em temperatura ambiente. Depois de secos, a adesão entre os filmes foi testada através do teste de fita-cola, resultado em adesão classe zero, conforme a norma técnica. Acredita-se que a falta de adesão é resultado do método de produção do compósito que deve ser otimizado para trabalhos futuros, com o objetivo de proporcionar uma melhor investigação dos efeitos do plasma sobre as propriedades da superfície do filme de nanofibrilas de celulose.

Palavras-chave: Nanocelulose. Nanofibrilas de celulose. Tratamento a plasma.

## ABSTRACT

SILVA, B. E. A. Plasma treatment of cellulose nanofibrils for application in composites. 2017. 58 p. Master in Materials Science – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

The application of cellulose nanofibrils to the production of composites has been studied and presents promising results, mainly due to the abundance of the material, which is of a renewable source, and to its low cost. However, the presence of the hydroxyl groups in their chain and their storage in aqueous solutions limits their application as reinforcement in non-polar matrix composites. In this context, this work aimed to modify the wettability and adhesion properties of films of cellulose nanofibrils to apolar matrices, through plasma treatment. For this, nanocellulose films with thickness of  $38 \pm 8 \mu\text{m}$  were produced by the casting method, from a suspension of nanofibrils in water. The atomic force microscopy characterization (AFM) of the suspended nanofibrils indicated that most of them have an average diameter of less than 75 nm. Each film obtained, after drying the suspension, was then cut into 13 samples with  $2 \times 1 \text{ cm}$ , 12 of which were exposed to plasma and one stored as untreated. Three films were treated with oxygen plasma, with excitation power of 150 W, for 30 minutes and pressure of 0.1, 0.3 and 0.5 Torr. Another three films were treated with sulfur hexafluoride plasma at pressures of 0.1, 0.2 and 0.3 Torr, with a power of 150 W for 15 minutes. It was observed that weight loss was greater than 40% for the films treated with the most extreme conditions oxygen and sulfur hexafluoride. The results also showed that the treatments with sulfur hexafluoride promoted the reduction of the receptivity of the samples to the liquids, with contact angles of approximately  $60^\circ$  for water and  $50^\circ$  for diiodomethane. The profilometry technique revealed that the roughness of the films varied after the treatment with oxygen and sulfur hexafluoride, but the high error bars impede a definitive conclusion on the tendency of these variations. The X-ray diffraction analysis (XRD) indicated no significant change in the crystallinity of the samples with the treatments. In the Fourier Transform Infrared absorption spectra (FTIR), a C-F bonding related peak appeared for the 0.3 Torr sulfur hexafluoride treated sample, indicating the presence of fluorine in that sample. The scanning electron microscopy (SEM) allowed the visualization of the changes in the topography of the films, due to the etching processes resulting from the action of the plasma and the films ruptures caused by the high removal of surface material. In order to test the incorporation of treated films into composites using polyolefins as the matrix, polyethylene pellets were solubilized in xylene for the production of composite films. The treated and untreated nanocellulose films were placed in Petri dish jointly to the polyethylene films still dissolved and left at room temperature. After drying, adhesion between the films was tested through the adhesive tape test, resulting in class-zero adherence, according to the technical standard. It is believed that the lack of adhesion is a result of the composite production method that should be optimized for future work, in order to provide a better investigation of the effects of plasma on the surface properties of the film of cellulose nanofibrils.

Keywords: Nanocellulose. Cellulose nanofibrils. Plasma treatment.

# 1 INTRODUÇÃO

Materiais oriundos de fontes renováveis e tratamentos livres de resíduos são objeto de pesquisa em diversos lugares do mundo. Dentre esses materiais, a celulose tem despertado um grande interesse, pois além de ser um biopolímero de fonte renovável, possui baixo custo e pode ser utilizada em diversas aplicações, como na indústria têxtil, embalagens, entre outras. Sua fonte principal são os vegetais, mas também pode ser encontrada em minerais e animais.

A partir das fibras de celulose é possível isolar, por métodos químicos ou físicos, os nanocristais e as nanofibrilas. Os nanocristais vêm sendo o foco da maior parte das pesquisas, devido às suas propriedades, como a alta rigidez, que o tornam um material com potencial para uso como reforço em compósitos. Porém, como o isolamento dos nanocristais é feito através de processos químicos, a expansão desse processo para escala industrial é mais difícil do que o isolamento das nanofibrilas, que podem ser isoladas somente com processos mecânicos, não gerando resíduos durante o processo de extração. Além disso, estudos com nanofibrilas aplicadas como reforço em matrizes polares já demonstraram uma melhora significativa das propriedades do nanocompósito quando comparado com o polímero puro. No estudo que utilizou as nanofibrilas de celulose como reforço em uma matriz de poliamida 6,6 reciclada houve uma melhora significativa na absorção de água e na estabilidade térmica do compósito resultante quando comparada a poliamida sem reforço (LAVORATTI, 2015).

Embora sejam extremamente promissores na produção de nanocompósitos, os nanomateriais derivados da celulose possuem algumas características que dificultam a sua aplicação, dentre elas podemos citar a higroscopicidade e a tendência à aglomeração. Para sanar esses problemas, modificações químicas e físicas vêm sendo testadas.

Dentre os métodos de modificação química, a acetilação vem sendo alvo de diversos estudos e apresentou bons resultados. Neste método reações químicas acontecem nos grupos OH da celulose. Estudos mostraram que a acetilação é capaz de tornar a superfície mais hidrofóbica, melhorar a dispersão em solventes apolares, porém reduz a cristalinidade e o diâmetro das fibras, por não se tratar de um processo apenas superficial (JONOBI et al, 2009).

Dentre os processos físicos, a modificação a plasma é um potencial candidato, pois além de realizar as modificações necessárias, é um processo limpo, seco e livre de resíduos, o que traz vantagens sobre os processos químicos.

A modificação superficial de fibras de celulose através de tratamentos a plasma tem sido tema de pesquisa há algumas décadas. Esse tipo de modificação permite alterar a propriedade de molhabilidade do material. Estudos relatam a criação de superfícies superhidrofóbicas, unindo uma rugosidade apropriada (criada através do tratamento com plasma de oxigênio) com a deposição de um filme fino do tipo fluorocarbono. Neste caso o maior ângulo de contato com água atingido foi de  $166^\circ$  (BALU; BREEDVELD; HESS, 2008). O plasma também é capaz de modificar a superfície das fibras de celulose, a fim de melhorar a compatibilidade entre matriz e reforço em compósitos. O tratamento com argônio foi capaz de aumentar a hidrofobicidade das fibras de celulose extraídas a partir da juta, e melhorar sua compatibilidade com uma matriz de poliéster (SINHÁ; PANIGRAHI, 2009). Esses e diversos outros trabalhos buscam alterar a superfície das fibras a fim de torná-las compatíveis com matrizes apolares.

Apesar do seu largo emprego no tratamento das fibras de celulose, e da viabilidade do processo aplicado à modificação das nanofibrilas, não foram encontrados relatos na literatura desse tipo de modificação.

Tendo isso em vista, este trabalho buscou desenvolver uma metodologia de tratamento a plasma para filmes de nanofibrilas de celulose, a fim de torná-los menos receptivos à água e melhorar sua aderência em compósitos de matrizes apolares. Para tanto foram realizados tratamentos com plasma de oxigênio e plasma de hexafluoreto de enxofre, variando a pressão dos gases. Os testes de incorporação em matriz apolar foram realizados com filmes de polietileno.

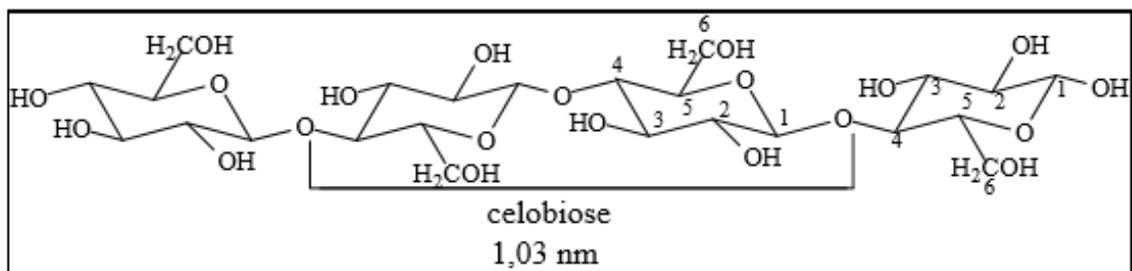
O trabalho está estruturado da seguinte forma: uma breve introdução sobre a problemática e a motivação da pesquisa. No capítulo seguinte é apresentada uma revisão bibliográfica a fim de fazer considerações importantes sobre celulose, nanofibrilas de celulose, compósitos de nanocelulose e plasma. No capítulo 3 são abordados os princípios teóricos das técnicas de caracterização aplicadas no estudo do material. No capítulo 4 está descrita a metodologia adotada, e os parâmetros de tratamento a plasma, bem como das técnicas de caracterização. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados. E por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e as sugestões de trabalhos futuros.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CELULOSE

A celulose é o principal componente da parede celular da biomassa vegetal e o mais abundante polímero natural. Uma das suas principais características é a sua insolubilidade em água. (CASTRO, 2009; BLEDZKI, 1999). A celulose é composta de unidades  $\beta$ -D glicopirranose, unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, que se repetem, formando longas cadeias e sua unidade repetitiva é denominada de celobiose (Figura 2.1). O número de unidade  $\beta$ -D glicopirranose pode variar de 15 a 15000, tendo como valor médio 3000. Os responsáveis pelas interações intermoleculares são os grupos hidroxilas ligados aos carbonos 2,3 e 6 da unidade glicopirranose (CASTRO, 2009; SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

Figura 2.1 – Unidade repetitiva da celulose (celobiose).

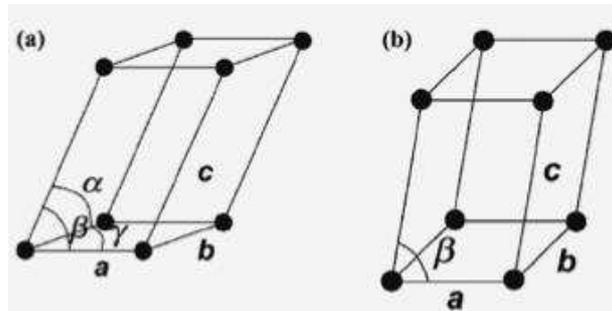


Fonte: MENEZES, 2007

Sucessivas interações entre as cadeias de celulose formam as nanofibrilas, que possuem regiões altamente ordenadas, denominadas regiões cristalinas, e regiões desordenadas, denominadas amorfas. As regiões cristalinas possuem um arranjo geométrico denominado célula unitária. Na celulose nativa (celulose I) são encontrados dois tipos de célula unitária: A monoclinica, denominada de celulose  $I_{\beta}$ , e a triclinica, denominada celulose  $I_{\alpha}$  (Figura 2.2). A fração de cada tipo de celulose está relacionada a sua origem (ATALLA E VANDERCHART, 1984 citado por SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

Além dos dois tipos de células unitárias encontradas na celulose nativa, tratamentos químicos e térmicos podem ocasionar modificações nas dimensões da célula unitária, gerando assim novos polimorfos da celulose (Figura 2.3). Alguns polimorfos são mais estudados que outros devido a sua importância.

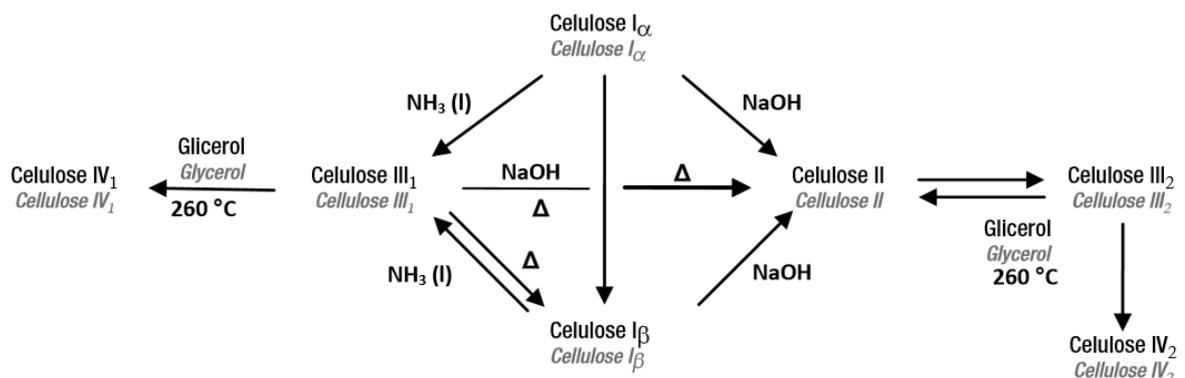
Figura 2.2 – Estrutura da celulose nativa (a)  $I_\alpha$  (b)  $I_\beta$



Fonte: SOUZA LIMA, 2004 citado por SILVA; D'ALMEIDA, 2009

No caso da celulose, os polimorfos de maior interesse são o do tipo I e tipo II. A celulose  $I_\alpha$  pode ser transformada na celulose  $I_\beta$  através de tratamento térmico. Quando a celulose do tipo I é tratada com uma solução alcalina é obtida a celulose do tipo II (KLEMM et al, 2002 citado por SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

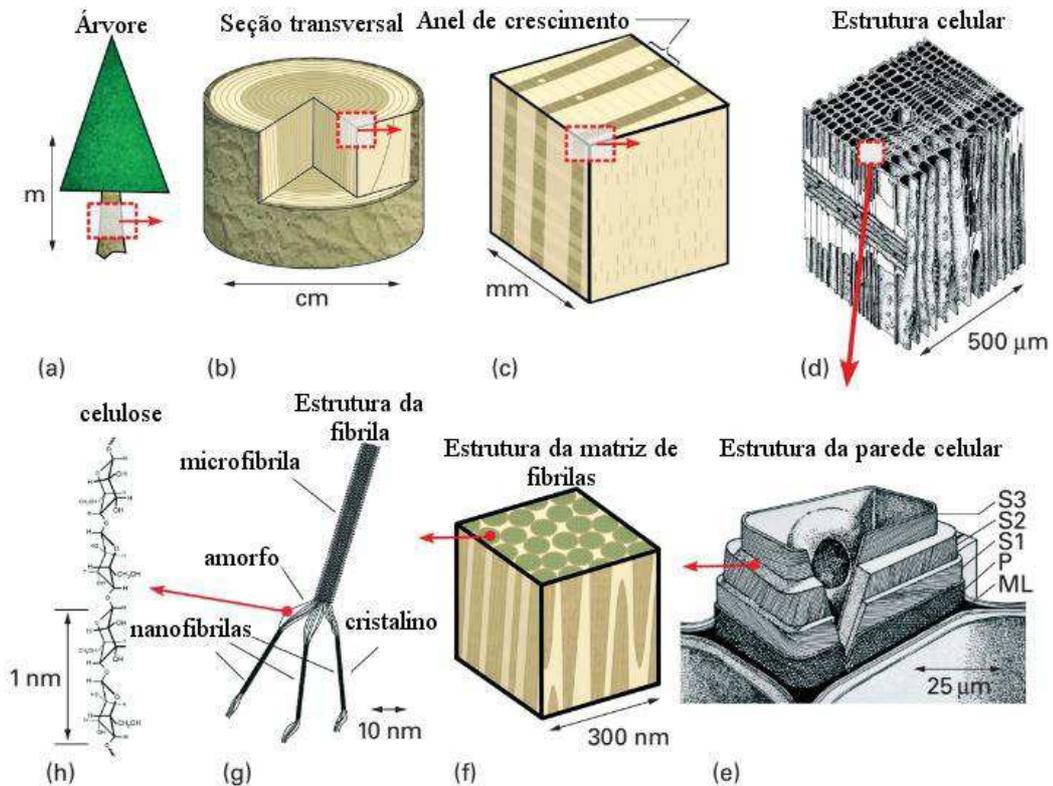
Figura 2.3 – Celulose nativa e seus polimorfos



Fonte: SILVA; D'ALMEIDA, 2009

As interações entre as cadeias da celulose são responsáveis pela ausência de um ponto de fusão, não dissolução em solventes aquosos convencionais e alta rigidez axial. Essas interações mantêm as cadeias unidas e formam as nanofibrilas. Estas, por sua vez, quando agregadas formam as microfibrilas, que originam as fibras macroscópicas (figura 2.4) (EICHHORN et al, 2009).

Figura 2.4 – Estrutura da madeira: da árvore à celulose.



Fonte: Adaptado de DUFRESNE, 2012.

## NANOFIBRILAS DE CELULOSE

Na literatura é possível encontrar diferentes nomenclaturas para a nanocelulose, como *whiskers*, *nanowhiskers*, nanocristais, microfibrila ou microcristalito, mesmo possuindo dimensões na escala de nanômetros. *Whiskers*, *nanowhiskey* ou nanocristais se referem a nanopartículas que possuam apenas regiões cristalinas. Já as nanofibras, nanofibrilas ou microfibrilas possuem regiões cristalinas e amorfas que vão se alternando (SOUZA, 2010).

A obtenção das nanofibrilas pode ocorrer por processos biológicos, químicos ou mecânicos e suas características variam de acordo com o método de obtenção e matéria prima da qual elas são extraídas (NUNES, 2014; EICHHORN et al, 2009; MENDES, 2014).

Os processos biológicos se referem às nanofibrilas produzida por bactérias e tunicados. As fibras obtidas por bactérias têm diâmetro que varia entre 2 e 100 nanômetros, e as produzidas por tunicados tem comprimento de 100 nanômetros até vários micrometros. Em ambos os métodos o material obtido possui um elevado grau de pureza, pois não há a presença de lignina ou hemicelulose (NUNES, 2014).

Dentre os métodos químicos se destacam a hidrólise ácida e a oxidação mediada pelo radical TEMPO (1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina). A hidrólise ácida consiste na adição de  $H_2SO_4$  que ataca preferencialmente a região amorfa da fibra de celulose. Ela pode eventualmente atacar a região cristalina, dependendo da temperatura na qual a reação é conduzida e da concentração da solução de  $H_2SO_4$ . Já a oxidação mediada por TEMPO consiste em oxidar seletivamente o carbono 6 dos grupos hidroxilos da celulose, através de um sistema utilizando brometo de sódio, hipoclorito de sódio e o reagente TEMPO, introduzindo assim grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica que criam repulsões eletrostáticas fortes que levam a separação das nanofibrilas (PAULA, 2009; NUNES, 2014). Nos processos químicos as nanofibrilas obtidas tem dimensão lateral de 5 nm em média, mas tendem a se aglomerar formando microfibrilas, com dimensão de 10 a 30 nm. No caso da hidrólise ácida especificamente, como o ácido ataca preferencialmente a fase amorfa devido a sua desorganização, as nanofibrilas obtidas possuem um elevado grau de cristalinidade, sendo denominadas de *nanowhiskers* (NUNES, 2014; EICHHORN et al, 2009).

Finalmente nos processos mecânicos, se destacam o *cryocrushing*, a microfluidização e a homogeneização. No *cryocrushing* as fibras são congeladas através de nitrogênio líquido e depois expostas a altas forças cisalhantes geradas através de um pilão. Na homogeneização as fibras passam por dois estágios, onde são expostas a altas pressões e colidem com uma válvula e um anel de impacto que abrem e fecham, de modo que as fibras sofrem elevadas forças cisalhantes e de impacto. Na microfluidização a polpa celulósica é impulsionada para dentro de uma câmara com alta pressão e sofrem cisalhamento devido à colisão com as paredes do equipamento (NUNES, 2014; POTULSKI, 2012). Nos processos mecânicos onde as fibras de celulose são expostas a altas forças mecânicas cisalhantes, as nanofibrilas resultantes têm entre 20 e 90 nm de diâmetro (EICHHORN et al, 2009; MENDES, 2014).

Depois de isoladas, as nanofibrilas unem as propriedades importantes da celulose, como a hidrofiliabilidade e ampla capacidade de modificação química, com as de um nanomaterial, que possui grande área superficial e possibilita uma grande interação com o meio no qual está inserido (ISLAM; MAHBUBUL; ZOCOLLA, 2013). Por possuírem elevada rigidez, essas nanofibrilas são adequadas para aplicação como reforço em nanocompósitos e quando comparadas com outros materiais inorgânicos, como nanotubos de carbono, possuem menor custo (EICHHORN et al, 2009; JONOBI et al, 2012).

## 2.2 COMPÓSITOS DE NANOCELULOSE

Compósitos são os materiais resultantes da união de uma matriz com um reforço ou enchimento. O reforço ou enchimento pode estar na forma de fibras curtas ou longas, contínuas ou descontínuas, pó ou esferas. Já a matriz tem a função de envolver o reforço ou enchimento, e dar a forma ao compósito. É importante que as propriedades finais do compósito sejam melhores que dos materiais individualmente, e elas dependem em grande parte da adesão entre reforço e a matriz (LEÃO, 1997 citado por SOUZA, 2010).

O uso de nanomateriais como reforço em polímeros proporciona melhora na resistência mecânica do compósito, sem afetar seu índice de alongamento. Quando o reforço é bem disperso na matriz, o compósito pode apresentar melhorias significantes nas propriedades mecânicas e térmicas, mesmo quando reforçado com pouca quantidade. Esses nanocompósitos geralmente são mais estáveis termicamente e possuem maior módulo de armazenamento. A principal explicação para isso é a sua maior área superficial, e consequentemente maior área de contato com a matriz (SOUZA, 2010).

A nanofibrila de celulose é um material promissor no uso como reforço em compósitos, pois exhibe propriedades interessantes, como baixa densidade e alta resistência. Além disso, é um material biodegradável extraído de fontes renováveis e que possui um baixo custo. Porém tem algumas características que dificultam sua aplicação, como a tendência a aglomeração e a sua incompatibilidade com matrizes apolares. Isso ocorre, por que as nanofibrilas possuem alta densidade de grupos  $-OH$  na superfície, que tendem a formar ligações de hidrogênio com as nanofibrilas adjacentes, e por isso se aglomeram. Manter as nanofibrilas em suspensão aquosa após a extração é o método mais utilizado a fim de reduzir essa interação, porém isso faz com que esse material tenha sua aplicação restrita a polímeros solúveis em água. Essa tendência à aglomeração e a necessidade de ficar suspensa em água inviabiliza a aplicação dessas nanofibrilas em poliolefinas (SOUZA, 2010; ISLAM; MAHBUBUL; ZOCOLLA, 2013).

Uma das soluções para melhorar a dispersão das nanofibrilas em matrizes apolares é a modificação da sua superfície. Ela pode ser feita por tratamentos químicos ou físicos. Os tratamentos químicos, como a acetilação e a silição, vêm sendo o foco de diversas pesquisas. Porém uma grande dificuldade é conduzir a modificação de forma que ela seja apenas superficial e não comprometa o interior das nanofibrilas, e consequentemente suas propriedades. Os processos físicos, como a sonificação e o tratamento a plasma frio, são pouco relatados. O tratamento a plasma é muito promissor, pois além de ser capaz de realizar

as modificações somente na superfície, é um processo limpo e livre de resíduos (SOUZA,2010; ISLAM; MAHBUBUL; ZOCOLLA, 2013).

## 2.3 PLASMA

A matéria é geralmente dividida em três estados: sólido, líquido ou gasoso. Quando uma quantidade de energia suficiente é fornecida a um material no estado sólido ocorre a mudança para o estado líquido. Quando mais energia é adicionada, acontece a mudança do líquido para o estado gasoso. Se a energia continuar sendo fornecida ao gás, ocorrerá a formação entre íons e elétrons. A mistura de íons, elétrons, radicais livres, átomos e moléculas é denominada plasma e é considerada por alguns como o quarto estado da matéria. (GARCIA E BITTENCOURT, 2010; POMIN, 2011).

O plasma pode ser classificado como plasma de baixa pressão e plasma atmosférico. Tanto os plasmas atmosféricos quanto os plasmas de baixa pressão podem ser encontrados na natureza, mas os plasmas de baixa pressão são, em geral, produzidos em laboratório. Os plasmas também podem ser classificados quanto à temperatura. Quando têm origem na adição de energia térmica, são chamados de plasmas quentes. Por outro lado, quando recebem a aplicação de energia elétrica ou magnética, recebem o nome de plasmas frios. Neste último, apesar dos elétrons envolvidos no processo estarem em uma temperatura elevada (devido à sua alta energia cinética), os outros elementos, como íons e átomos e o processo como um todo se encontram em temperaturas próximas a ambiente. (GARCIA; BITTENCOURT, 2010; SAMPAIO, 2013; POMIN, 2011).

Uma maneira de gerar o plasma em laboratório é utilizar dois eletrodos imersos em um gás em baixa pressão. Nesses eletrodos é aplicada uma diferença de potencial, que faz com que os elétrons livres do gás sejam acelerados colidindo com átomos e moléculas de diversas formas. Nessas colisões outras espécies como íons, elétrons, radicais livres são geradas. (SAMPAIO, 2013). As espécies ativadas são aceleradas em direção à superfície da amostra e reagem química e/ou fisicamente retirando e/ou depositando material. Essa interação entre plasma e superfície é complexa, devido ao grande número de processos que podem ocorrer. (FREIRE JUNIOR, 2003)

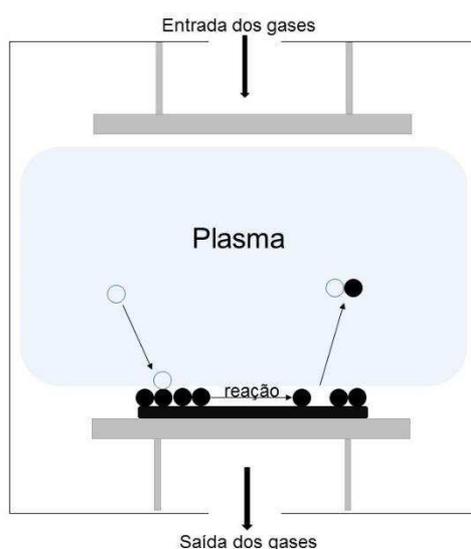
Esse tipo de plasma corresponde a um tratamento promissor para polímeros, devido a sua baixa temperatura, que evita a degradação dos materiais tratados (POMIN, 2011).

Além de realizar a incorporação de espécies, o plasma também pode ser utilizado para limpeza e tratamento da superfície (GARCIA E BITTENCOURT, 2010). Ele realiza

modificações na superfície do material sem alterar as propriedades no seu interior. A limpeza a plasma pode ser realizada através de processos de ablação como *sputtering*, *etching* ou uma combinação de ambos, enquanto a modificação ou tratamento pode ocorrer através de ataques químicos, funcionalização, oxidação ou degradação (GARCIA; BITTENCOURT, 2010; SAMPAIO, 2013). Na ablação a plasma há a remoção de material da superfície do substrato, que pode acontecer por processos químicos (*etching*) ou físicos (*sputtering*). No *etching*, espécies do plasma reagem com a superfície quimicamente, como podemos observar na Figura 2.5. No *sputtering* as espécies do plasma removem material do substrato através do impacto, como podemos observar na Figura 2.6 (POMIN, 2011). No tratamento a plasma, espécies de alta energia interagem com gases não polimerizáveis, como  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ , gases nobres, ar atmosférico, vapor d'água ou misturas destes, dando origem a espécies reativas que interagem com a superfície do substrato, criando assim ligações pendentes ou átomos excitados. Essa superfície, agora ativada, pode reagir com espécies do plasma (enxerto de grupos funcionais) ou sofrer um rearranjo molecular (POMIN, 2011).

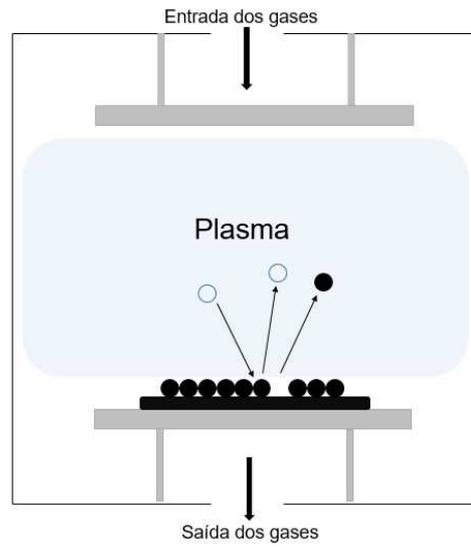
Além desses processos, o plasma ainda pode ser utilizado na deposição de filmes. Na técnica conhecida por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), há a deposição de um filme fino a partir de compostos orgânicos. A estrutura química e molecular do filme depositado também pode alterar as propriedades da superfície do substrato.

Figura 2.5 – Diagrama do processo de *etching*



Fonte: Imagem do próprio autor

Figura 2.6 – Diagrama do processo de *sputtering*



Fonte: Imagem do próprio autor

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, é apresentado um breve resumo das técnicas de caracterização empregadas no presente trabalho para verificação de propriedades das nanofibrilas em suspensão e dos filmes não tratados e tratados com plasma. O objetivo deste capítulo é facilitar o entendimento do leitor acerca do princípio de funcionamento de cada análise e posteriormente da interpretação dos resultados.

#### 3.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Devido à limitação dos equipamentos óticos, para o estudo com maiores ampliações foi necessário o desenvolvimento de novos mecanismos, como a microscopia de varredura por sonda. Atualmente existem alguns tipos de microscópios que utilizam o sistema de sonda que fazem a varredura da superfície detectando mudanças no relevo, como por exemplo, o microscópio de tunelamento e o microscópio de força atômica. (PINTO; RAMOS; FONSECA FILHO, 2013)

O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica consiste na interação entre os átomos da ponta da sonda do equipamento com os átomos que compõe a superfície da amostra. Dependendo da distância entre a ponta da sonda e a superfície da amostra as forças podem ser atrativas ou repulsivas (esta acontece quando os átomos estão tão próximos que as nuvens eletrônicas começam a se repelir). (TUSSET; BALTHAZAR, 2010; PINTO; RAMOS; FONSECA FILHO, 2013)

O microscópio é formado por uma sonda que fica presa em um cantilever, cerâmicas piezelétricas, circuito de realimentação e um computador. A sonda geralmente é feita de nitreto de silício, ou silício puro. Pode ter a base retangular ou ser em formato de um cone afiado. O cantilever é um suporte, geralmente é feito de oxido de silício, nitreto de silício ou silício puro, que sustenta a sonda do equipamento e pode ter o formato de V ou ser retangular. As cerâmicas piezelétricas geralmente são compostas por um aglomerado de cristais de titânio, zircônio e chumbo e são responsáveis pela movimentação da ponta através de pequenas distancias. O circuito de realimentação é responsável por controlar o posicionamento vertical da sonda. O computador deve conter o software que permita mover os scanners de varredura, armazenar dados e converter os dados em imagens. (TUSSET; BALTHAZAR, 2010; PINTO; RAMOS; FONSECA FILHO, 2013)

As maiores vantagens da microscopia de força atômica (AFM) quando comparada a outras técnicas de microscopia são: não necessitar de preparo nem recobrimento da amostra, permitir a análise de filmes ultrafinos e maiores ampliações. Nessa técnica, o microscópio pode analisar tanto amostras isolantes quanto condutoras, enquanto o microscópio de tunelamento depende da interação dos elétrons da amostra que deve ser obrigatoriamente condutora. (PINTO; RAMOS; FONSECA FILHO, 2013)

### 3.2 ÂNGULO DE CONTATO

A molhabilidade de um determinado material pode ser expressa através do ângulo de contato  $\theta$  que a gota de um líquido forma quando depositada sobre um sólido (COUTINHO, 2007; BURKARTER, 2010). Este ângulo está relacionado com as tensões superficiais do sólido. Os valores do ângulo de contato podem variar de  $0^\circ$  a  $180^\circ$  e quanto maior o valor do ângulo de contato, menor é a molhabilidade do material por determinado líquido. Em análises com água deionizada, são considerados sólidos hidrofílicos, aqueles cujo ângulo da água com a superfície é menor que  $90^\circ$  e sólidos hidrofóbicos, aqueles cujo ângulo é maior que  $90^\circ$  (SAMPAIO, 2013).

Outros fatores relativos a superfícies, como por exemplo, contaminação, rugosidade e umidade prévia podem influenciar o resultado. Além disso, a polaridade pode afetar as tensões interfaciais entre o sólido e o líquido, e conseqüentemente o resultado, o que torna necessário realizar análises com líquidos de diferentes polaridades, utilizando, por exemplo, a água (polar) e o diiodometano (apolar) (LIMA e LUZ, 2007; SAMPAIO, 2013).

### 3.3 PERFILOMETRIA

A perfilometria é uma técnica que permite descrever a superfície do material, calcular a rugosidade da superfície e medir espessura de filmes finos. O equipamento utilizado nesta técnica é denominado de perfilômetro.

Um perfilômetro tem como componente principal uma mesa onde as amostras são colocadas. Essa mesa pode ser movida horizontalmente e fica abaixo de uma ponteira de diamante. A ponteira de diamante está acoplada ao núcleo de um LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*, ou Transformador Diferencial Variável Linear) que mede o deslocamento vertical da ponteira quando deslizada sobre a superfície da amostra, com precisão de nanômetros, e gera um sinal que é enviado ao computador, reproduzindo assim o perfil da superfície por onde a ponteira percorreu (TESAYCO, 2007; SILVA 2012).

A rugosidade corresponde a um valor numérico que representa a variação vertical dos pontos da superfície de uma amostra. Para medir a rugosidade, a ponteira do perfilômetro percorre uma determinada distância da superfície medindo a altura dos picos e dos vales. Os resultados podem ser calculados de diferentes formas, a partir da altura dos picos e dos vales em relação à linha média. Os mais utilizados são o  $Ra$  e o  $Rq$ , onde o  $Ra$  é a média aritmética da distância (módulo) de cada ponto em relação à linha média e o  $Rq$  é a média quadrática da distância dos pontos em relação à linha média (PEREIRA; XAVIER; CAMPOS, 2016; DAHER et al 2015).

### 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

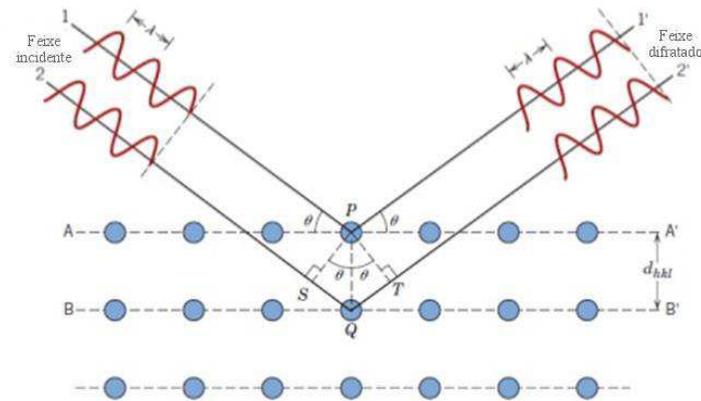
Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que se propagam como ondas, e que quando difratados, resultam em um feixe formado por um grande número de ondas dispersas que se recombinam. Quando um feixe de raios X incide sobre um sólido, parte desse feixe será disperso em várias direções pelos elétrons pertencentes aos átomos daquele material que estiverem na trajetória do feixe, e isso é possível, pois o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem dos espaçamentos atômicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2015). Para haver uma interferência construtiva das ondas espalhadas nesses átomos, e conseqüentemente um pico de difração, é necessário que seja obedecida a lei de Bragg, dada pela Equação 3.1:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios incidentes;  $d$  é a distância entre os planos cristalinos e  $\theta$  é o ângulo de incidência (BLEICHER; SASAKI, 2000), conforme detalhes na Figura 3.1.

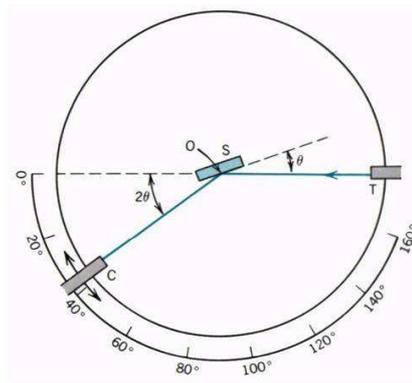
A técnica de difração de raios X (DRX) é realizada através de um difratômetro, que permite determinar em quais ângulos ocorre a interferência construtiva para uma determinada amostra, e conseqüentemente, os picos de difração. A Figura 3.2 ilustra o esquema de um difratômetro seus componentes. Uma amostra “S” é colocada em uma posição que possibilite sua rotação em torno do eixo “O”. A fonte, localizada em “T”, gera o feixe de raios X que incidem sobre a amostra e depois de difratados têm sua intensidade captada com um sensor em “C”. A amostra, a fonte e o sensor estão todos no mesmo plano (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

Figura 3.1 – Difração de raios X por planos cristalinos.



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2015

Figura 3.2 – Diagrama de um difratômetro.



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2015

A principal aplicação da difratometria de raios X é a determinação da estrutura cristalina. Através dela é possível obter o tamanho e a geometria da célula unitária do material cristalino. Em materiais semicristalinos é possível através de algumas técnicas, como o método empírico de Segal, estimar a cristalinidade do material (Equação 3.2). (PEREIRA et al, 2012):

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde  $I_c$  é o índice de cristalinidade,  $I_{(002)}$  é a intensidade do pico referente ao material cristalino e amorfo e  $I_{(am)}$  é a intensidade do pico referente ao material amorfo.

Nas análises de difração de raios X de amostras de celulose, o pico localizado em  $2\theta = 18^\circ$  corresponde à parte amorfa e o localizado em  $2\theta = 22^\circ$  à parte cristalina e amorfa (PEREIRA et al, 2012).

### 3.5 ESPETROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de caracterização física que permite analisar qualitativa e quantitativamente os grupos funcionais presentes em uma determinada amostra. Isso é possível, pois os átomos presentes em uma molécula quando expostos a radiação eletromagnética podem mudar seu nível vibracional através da absorção de fótons com frequência específica, de acordo com a sua estrutura e composição (FIORINI, 2000; LUZ, 2003). A região do infravermelho é a que possui energia, compatível com a absorvida por átomos em moléculas, pois a absorção só ocorre quando a energia da radiação se iguala da energia de transição em um átomo ou molécula. (FIORINI, 2000)

A região do espectro eletromagnético que corresponde à radiação infravermelha é aquela localizada entre a região visível e micro-ondas, a parte de maior utilidade nas análises é a conhecida como infravermelho médio, que vai de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  (número de onda) (HAACK, 2010). Podemos relacionar a energia da radiação com comprimento de onda através da Equação 3.3:

$$E = hf \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde  $E$  é a energia (J),  $h$  é a constante de Plank ( $6,67 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) e  $f$  é a frequência ( $\text{s}^{-1}$ ) da radiação.

Podemos relacionar frequência  $f$  e comprimento de onda  $\lambda$  através da Equação 3.4, onde  $c$  é a velocidade da luz:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Em alguns casos os espectros são dados em função do número de onda  $\nu$ . Esse número de onda pode ser relacionado com o comprimento de onda através da Equação 3.5:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Equação 3.5})$$

As vibrações resultantes das absorções são expressas em um espectro em forma de picos ou bandas, que podem variar quanto à posição e intensidade. As posições das bandas ou picos no espectro são dadas pelo comprimento de onda (cm) ou número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ); as intensidades pela porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A) (FIORINI, 2000; HAACK 2010). A transmitância é a razão entre a energia transmitida pela amostra e a energia incidente (Equação 3.6):

$$\%T = 100 \times \frac{E_f}{E_0} \quad (\text{Equação 3.6})$$

onde: %T é a Transmitância (%),  $E_f$  é a energia transmitida (ergs) e  $E_0$  é a energia incidente (ergs) na amostra.

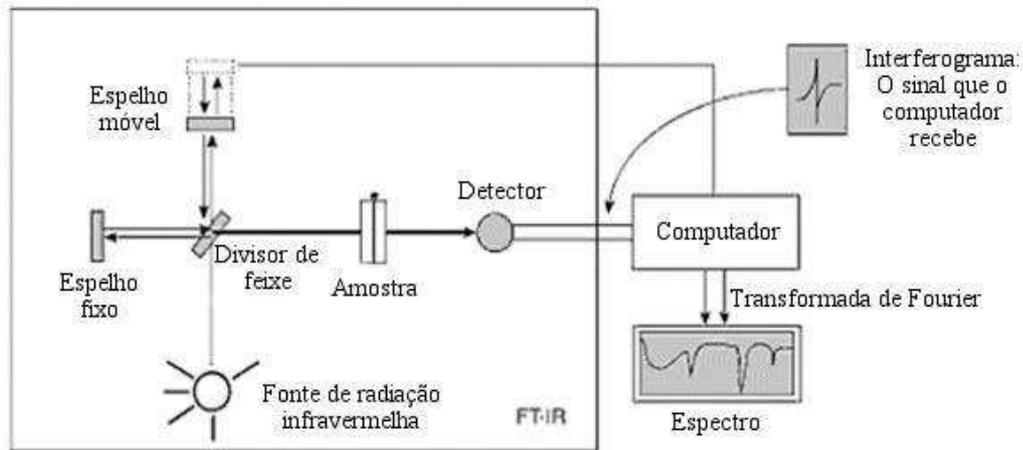
Em alguns casos esses dados são expressos na forma de radiação absorvida. A absorbância  $A$  é relacionada à transmitância pela Equação 3.7:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 3.7})$$

O equipamento utilizado nas medidas de absorção denomina-se espectrômetro. Os espectrômetros são classificados em dispersivos de feixe simples, dispersivos de feixe duplo e não dispersivos com transformada de Fourier (técnica FTIR). Os não dispersivos com transformada de Fourier possuem uma alta resolução e um tempo de análise significativamente menor quando comparado aos dispersivos. Os dados obtidos são submetidos à conversão analógico-digital, e os resultados de várias varreduras são combinados diminuindo assim os ruídos (HAACK,2010).

Neste equipamento, uma fonte de radiação na faixa do infravermelho emite um feixe que passa por um divisor de feixes. Parte desse feixe é direcionada para um espelho fixo, enquanto a outra parte é direcionada para um espelho móvel (Figura 3.3). Esses feixes voltam então para o divisor de feixes, onde são direcionados para o detector passando pela amostra. Como a distância percorrida pelo feixe é variada, são obtidas interferências construtivas e destrutivas, que resultam em um interferograma gerado pelo detector. Esses dados são então convertidos num espectro através da transformada de Fourier no computador ligado ao espectrômetro (LUZ,2003; HAACK,2010).

Figura 3.3 – Diagrama de um espectrômetro não dispersivo com transformada de Fourier



Fonte: Adaptado de HAACK, 2010

### 3.6 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite analisar a morfologia e identificar elementos químicos presentes em uma amostra sólida. A ampliação pode variar de 10 até 300.000 vezes. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

O instrumento utilizado é um microscópio eletrônico de varredura, que é composto por: coluna óptico-eletrônica, unidade de varredura, câmara de amostras, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

A coluna óptico-eletrônica é composta por um canhão de elétrons e um sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico. O canhão de elétrons é responsável pela geração do feixe de elétrons e o sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico é composto por lentes (lentes condensadoras e objetivas) que tem a função de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons e focalizar esse feixe em uma determinada região da amostra. (MALISKA, s.n.t.)

O sistema de varredura é composto por bobinas defletoras que são responsáveis pelo deslocamento do feixe de elétrons pela superfície da amostra. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

A câmara de amostra é o compartimento onde o material a ser analisado deve ser colocado. A pressão no interior da câmara é geralmente de  $10^{-6}$  Torr ou menor (com exceção do microscópio ambiental onde não é necessário o vácuo). No exterior da câmara são

localizados botões que permitem movimentar a amostra nas direções x, y e z e rotacioná-las. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MALISKA, s.n.t.)

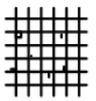
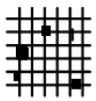
Os detectores são responsáveis por coletar o sinal emitido pelos diferentes tipos de interação entre o feixe e a amostra. Os detectores são geralmente polarizados positivamente, o que faz com que os elétrons sejam acelerados em direção à área reativa e então enviando os sinais recebidos para o sistema de visualização de imagens. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

Os antigos sistemas de visualização de imagens eram compostos por um tubo de raios catódicos que reproduziam a imagem gerada pelos elétrons. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007) Os microscópios modernos já contam com sistemas digitais de visualização de imagem, que permite armazenar as imagens observadas.

### 3.7 TESTE DE ADESÃO DA FITA-COLA

A medida de adesão por teste de fita é aplicada geralmente a revestimento (tintas, vernizes e outros) e normatizada pela ASTM D3359 – 97. O teste pode ser feito por dois métodos: método A e método B. No método A um corte em X é feito na amostra e então uma fita é aplicada sobre o corte. No método B ao invés de um X, uma rede de cortes é feita no substrato (com seis ou onze cortes na horizontal e na vertical) e então a fita é aplicada. Em ambos os testes a aderência é calculada através da área do material que permanece intacta (figura 3.4). (ASTM D3359 – 97)

Figura 3.4 – Classificação da norma ASTM D3359 - 97

Área da superfície em que ocorreu a remoção do filme	0%					mais de 65%
Classificação	5	4	3	2	1	0

Fonte: FERREIRA, 2009

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NANOCELULOSE

As nanofibrilas de celulose foram recebidas da Suzano Papel e Celulose na forma de suspensão. A empresa informou que as nanofibrilas foram extraídas a partir de eucaliptos através de processo mecânico.

Para calcular a concentração do material fornecido, foram pesados três béqueres que continham massas distintas da suspensão. Depois de pesados, os béqueres foram levados à estufa pelo período de 12 horas, para que houvesse a evaporação da água. Após serem retirados das estufas, os béqueres foram colocados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente. O material então foi pesado novamente e através da perda de massa, foi possível calcular a concentração da suspensão através da Equação 4.1:

$$C = \frac{m_f \times 100\%}{m_i} \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde  $m_f$  é massa final da suspensão,  $m_i$  é massa inicial da suspensão e  $C$  é concentração da suspensão.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NANOCELULOSE

A suspensão recebida foi caracterizada através da microscopia de força atômica AFM, no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. O microscópio marca BRUKER, modelo Dimension ICON, com ponteira do tipo OTESPAW com diâmetro de 20 nm, foi utilizado no modo contato e foram coletadas as informações do sensor de altura e da amplitude do erro.

Para análise, a suspensão de nanocelulose foi diluída 50 vezes e depositada em lâminas de vidro. Após secagem, as lâminas foram levadas ao microscópio.

O tratamento das imagens e as medidas das dimensões das nanofibrilas foram realizados com o programa *Nanoscope Analysis*. Para cálculo das médias do diâmetro, realizou-se 100 medidas em diferentes regiões das imagens adquiridas.

### 4.3 CONFECÇÃO DOS FILMES DE NANOCELULOSE

Após determinar a concentração da suspensão, realizou-se alguns testes para determinar o melhor método de produção dos filmes. O objetivo foi obter filmes homogêneos e que não aderissem à superfície da placa de Petri onde eram colocados para secagem. Através de testes, foi observado que o filme de nanofibrilas tinha menor adesão quando seco sobre um material polimérico, comparado a um material cerâmico. Com isso foi definido que os filmes seriam secos em placas de Petri lisas produzidas com poliestireno, de 60 mm de diâmetro e 15 mm de altura.

Os filmes foram, então, confeccionados pelo método de *casting*. Para tanto, um volume de 5 ml da suspensão de nanofibrilas de celulose foi medido através de uma proveta e vertido em um béquer. A proveta foi lavada com água destilada, que também foi vertida no béquer e essa mistura foi agitada manualmente. Colocou-se, então, a mistura na placa de Petri, que foi deixada em temperatura ambiente, dentro de uma capela para evaporação da água, durante o período de 10 dias.

Para comprovar a reprodutibilidade do método, três filmes foram confeccionados em dias diferentes, seguindo as mesmas etapas, e suas espessuras finais foram verificadas através de um micrômetro Kingtools de precisão 0,01 mm. Foram realizadas medidas de espessura em dez pontos aleatórios de cada filme.

### 4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA EXPOSIÇÃO AO PLASMA

Os filmes confeccionados, conforme descrito em 4.3, foram então cortados em amostras com dimensões de 10 x 20 mm, e de cada filme foi possível extrair treze amostras. Cada filme cortado foi utilizado para uma condição de tratamento. Uma amostra proveniente de cada filme não foi exposta ao plasma.

Das doze amostras a serem expostas ao plasma, escolheu-se uma, na qual foi colado um pedaço de fita Kapton, cobrindo metade da sua área, para que depois do tratamento, fosse possível observar a redução na espessura da parte tratada em relação à parte coberta.

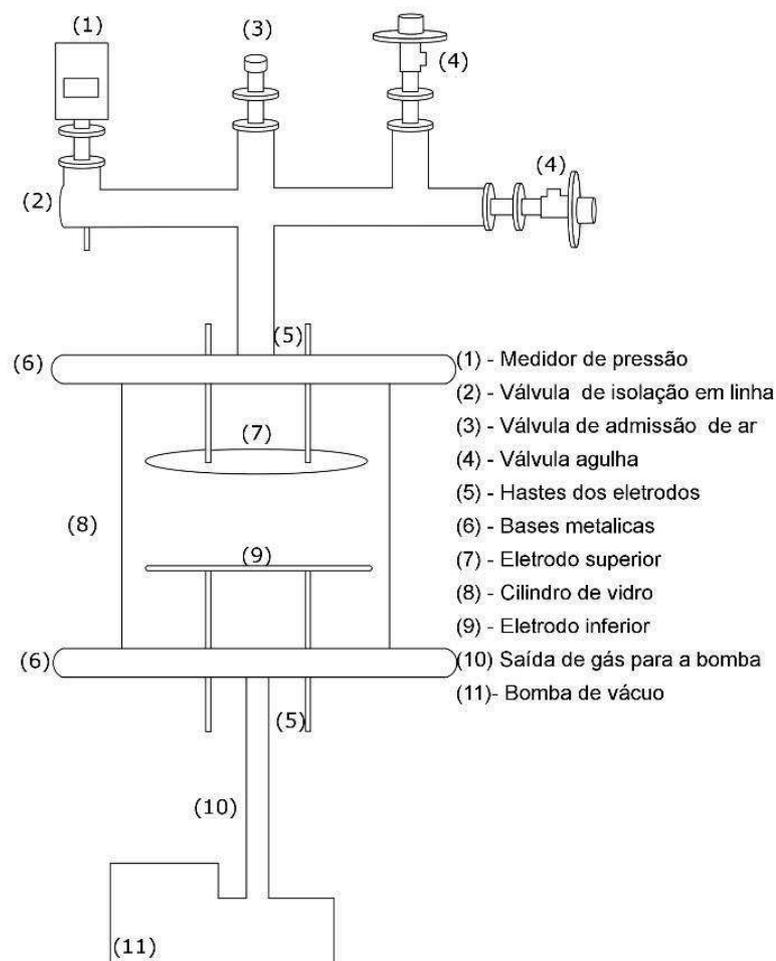
### 4.5 EXPOSIÇÃO AO PLASMA

A exposição das amostras ao plasma foi realizada no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (Laptec) da UNESP – Sorocaba.

O reator de plasma é composto por um cilindro de vidro de aproximadamente 5 litros de volume com bases metálicas. A base inferior é conectada a uma bomba de vácuo de palhetas rotativas vedadas a óleo, da marca Edwards, para retirada de gases. No interior do cilindro há dois eletrodos circulares metálicos, de diâmetro 150 mm e 140 mm, dispostos paralelamente. O eletrodo inferior foi utilizado neste trabalho como porta amostras e o superior é constituído por uma tela, para homogeneizar a entrada de gases no reator. Na base superior do reator são conectadas válvulas agulhas, para controle da injeção de gases no interior do sistema, e um medidor de pressão tipo Pirani da marca Agilent Technologies, modelo PCG-750 (Figura 4.1).

Doze amostras de cada filme foram colocadas no eletrodo inferior do reator, em uma disposição de 4 colunas x 3 linhas (Figura 4.2).

Figura 4.1 – Digrama do reator utilizado, identificando seus principais componentes.



Fonte: Imagem do próprio autor

Figura 4.2 – Disposição das amostras no eletrodo inferior do reator.



Fonte: Imagem do próprio autor

O reator então foi fechado e a bomba de vácuo ligada, iniciando a sucção dos gases presentes dentro do reator, até que a pressão mínima fosse atingida. A essa pressão mínima, dá-se o nome de pressão de fundo. Após alguns testes, estabeleceu-se o valor fixo de  $1,50 \times 10^{-2}$  Torr para a pressão de fundo. Nos casos em que a pressão ficou abaixo do estabelecido, uma válvula agulha foi aberta injetando ar ambiente no reator, com a finalidade de atingir a pressão de fundo desejada. Em média aguardou-se 10 min, a cada ajuste, para verificar a estabilidade da pressão obtida. Depois de estabilizada a pressão de fundo, os gases para o tratamento foram injetados lentamente, com auxílio de outra válvula agulha, até a pressão desejada. Foram utilizados dois tipos de gases para tratamento, o oxigênio e o hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), variando a pressão desses gases, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros dos tratamentos a plasma com oxigênio e com hexafluoreto de enxofre.

Parâmetros do plasma	Oxigênio	$\text{SF}_6$
Pressão (Torr)	0,1; 0,3 e 0,5	0,1; 0,2 e 0,3
Tempo	30 minutos	15 minutos
Aplicação RF	Eletrodo inferior	Eletrodo superior

Após a estabilização da pressão dos gases, o plasma foi gerado por uma fonte de radiofrequência da marca Tokyo hy-power, modelo RF-300, com um casador de impedância da marca Tokyo hy-power, modelo MB-300. A radiofrequência foi ligada a um dos eletrodos, enquanto o cabo de aterramento foi ligado ao outro, conforme Tabela 4.1. A fonte de radiofrequência foi então ligada até atingir a potência de 150 W e o tempo de tratamento foi de 30 minutos para as amostras tratadas com oxigênio e 15 minutos para as amostras tratadas com hexafluoreto de enxofre.

Após o tratamento, a radiofrequência foi desligada, a pressão dos gases foi verificada e o reator aberto. As amostras foram então retiradas e caracterizadas.

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização dos filmes por perda de massa, ângulo de contato, perfilometria, difração de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas no Laptec da UNESP – Sorocaba.

### 4.6.1 Perda de massa

As doze amostras de cada filme foram pesadas em uma balança analítica da marca Sartorius, modelo TE214S de precisão 0,0001, antes e depois do tratamento a plasma.

### 4.6.2 Ângulo de contato

A determinação do ângulo de contato da gota com a amostra de nanocelulose foi realizada em temperatura ambiente, em um goniômetro automatizado, modelo Ramé-Hart, 100-00, que através de uma câmera CCD, captura a imagem da gota depositada sobre o material. As medidas foram realizadas utilizando dois líquidos, sendo um polar (água deionizada) e um apolar (diiodometano).

Para cada tratamento, duas amostras foram analisadas, sendo uma com água deionizada e a outra com diiodometano. Em cada amostra foi possível realizar a caracterização com apenas uma gota do líquido, e para cada gota foram realizadas 10 medidas, com intervalo de 0,001 segundos.

Para estimar o erro nas medidas de ângulo de contato, efetuou-se uma análise do erro do método. Para tanto, 10 amostras de celulose tratadas com SF<sub>6</sub> foram submetidas à caracterização. Utilizou-se 1 gota para cada amostra, totalizando 10 gotas e o valor obtido

para o desvio padrão foi de  $16^\circ$ , que será considerado como o valor de erro para as medidas de ângulo de contato de todas as amostras analisadas.

#### **4.6.3 Perfilometria**

A rugosidade das amostras foi medida através de um perfilômetro da marca Veeco modelo Dektak D150, e cada varredura foi realizada em um comprimento de 2000  $\mu\text{m}$ , com duração de 30 segundos. As amostras foram fixadas em uma lamina de vidro para evitar o arraste pela ponteira e foram realizadas cinco medidas em pontos distintos de cada amostra.

#### **4.6.4 Difração de raios X**

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo X'pert Powder, no intervalo de  $5^\circ$  a  $30^\circ$ , com passo de  $0,050^\circ$  e tempo de aquisição de 3 segundos/passos.

O fundo de cada espectro foi subtraído e o índice de cristalinidade das amostras foi calculado através do Segal (seção 3.4).

#### **4.6.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de espectroscopia FTIR foram realizadas um espectrofotômetro Jasco modelo FTIR-410 no modo de reflectância total atenuada (ATR). As amostras foram fixadas com a superfície tratada em contato com o cristal. As varreduras foram realizadas de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 128 varreduras.

#### **4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura**

As micrografias foram adquiridas no microscópio tipo Quanta, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas, com o modo de detecção de elétrons secundários.

Para evitar o acúmulo de carga elétrica foi realizada previamente a metalização das amostras, em uma metalizadora Bal-Tec SCD 005 Coater, durante 60 segundos com corrente de 40 mA.

## 4.7 TESTE DE INCORPORAÇÃO EM MATRIZ DE POLIETILENO

### 4.7.1 Confeção de filmes de polietileno

Os filmes de polietileno foram produzidos a partir de pellets de polietileno de baixa densidade. Uma massa de 8,5 gramas do polietileno foi pesada utilizando uma balança analítica Sartorius, modelo TE-2145, e posteriormente colocada em um balão de Erlenmeyer de 200 ml, juntamente com 80 ml de xileno.

O balão foi então levado a um agitador magnético com aquecimento até a obtenção de uma mistura homogênea. A temperatura foi verificada a cada 5 minutos, garantindo que a mistura não ultrapassasse os 100 °C durante todo o processo.

A mistura foi então vertida em duas placas de Petri de vidro.

Em uma dessas placas colocou-se, sobre a solução ainda líquida (imediatamente após verter a mistura), um filme não tratado de nanofibrilas de celulose.

Os filmes foram então secos em temperatura ambiente por duas semanas.

### 4.7.2 Produção do nanocompósito de polietileno com os filmes de nanofibrilas

Dois filmes de polietileno foram confeccionados seguindo o método citado anteriormente.

Antes de verter a solução na placa Petri de vidro as amostras tratadas em condições diferentes (0,1, 0,3 e 0,5 Torr de oxigênio e 0,1, 0,2 e 0,3 Torr de hexafluoreto de enxofre) foram colocadas no interior da placa com a face tratada voltada para cima (duas placas foram utilizadas e em cada placa foram colocadas 4 amostras, sendo 3 tratadas com o mesmo gás e uma não tratada).

Depois de vertido o polietileno, as placas foram levadas para a capela para secagem dos filmes por duas semanas.

### 4.7.3 Teste de adesão

A adesão dos filmes dispostos sob a matriz de polietileno foi investigada pelo teste da fita-cola. Para tanto se utilizou uma fita isolante anti-chama da Brasfort, de 19 mm de largura. A fita foi colada separadamente sobre cada amostra de celulose em contato com o filme de polietileno. Aguardou-se 1 minuto após colá-la e pressioná-la sobre a superfície não tratada da amostra, e em seguida, realizou-se um rápido puxão para descolar a fita e verificar se havia descolamento do filme de nanofibrila disposto junto ao filme de polietileno.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO

Para cálculo da concentração de nanofibrilas em suspensão, três béqueres com o líquido foram pesados antes e depois de serem levados à estufa. O resultado pode ser observado na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Massas iniciais e finais de cada béquer

	Béquer 1	Béquer 2	Béquer 3
Massa inicial da suspensão (g)	1,02	1,04	1,03
Massa final da suspensão (g)	0,023	0,024	0,022
Concentração da suspensão (%)	2,23	2,22	2,17

Foi calculada a média e o desvio padrão dos três resultados, encontrando a concentração média de  $2,23 \pm 0,07$  %.

### 5.2 DIMENSÕES DAS NANOFIBRILAS

A análise de microscopia de força atômica (AFM) possibilitou visualizar e medir o diâmetro das nanofibrilas. Depois de diluída, a suspensão foi analisada em duas regiões distintas (região 1 e região 2), e o resultado pode ser observado na Figura 5.1.

As imagens AFM possibilitaram mensurar os diâmetros das nanofibras. Foram realizadas cem medidas em diferentes regiões das imagens com maior ampliação e a distribuição dos valores de diâmetro pode ser observada no histograma da Figura 5.2.

Foi possível observar que a maioria das nanofibrilas tem diâmetros entre 50 e 75 nm de diâmetro, o que confirma sua característica de nanomaterial. Menos de 10% das nanofibrilas analisadas apresentaram diâmetros superiores a 150 nm.

Figura 5.1 – Imagem de microscopia de força atômica das nanofibrilas de celulose, realizada na região 1 (imagem A e B) e na região 2 (imagem C e D), com diferentes ampliações.

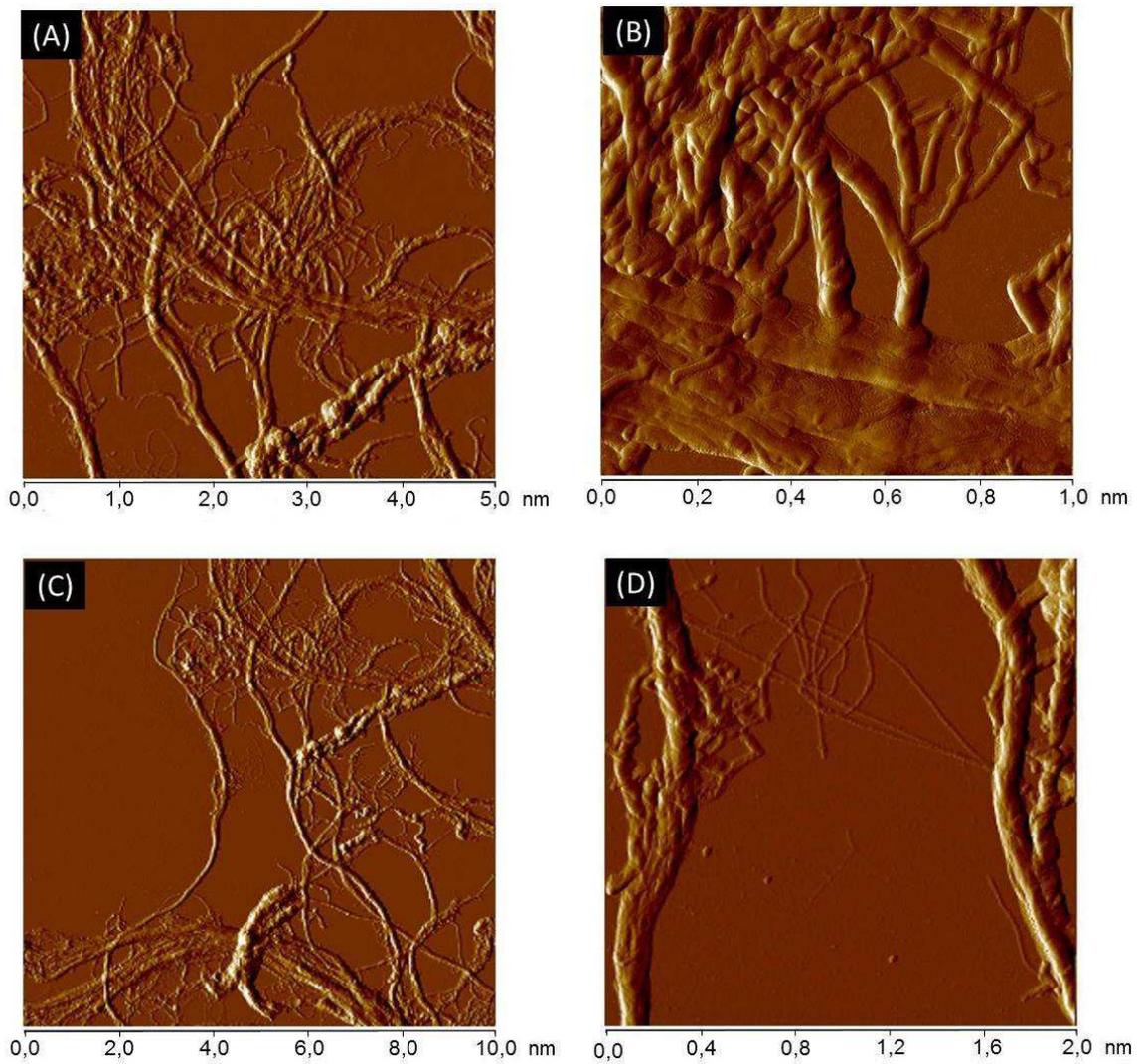
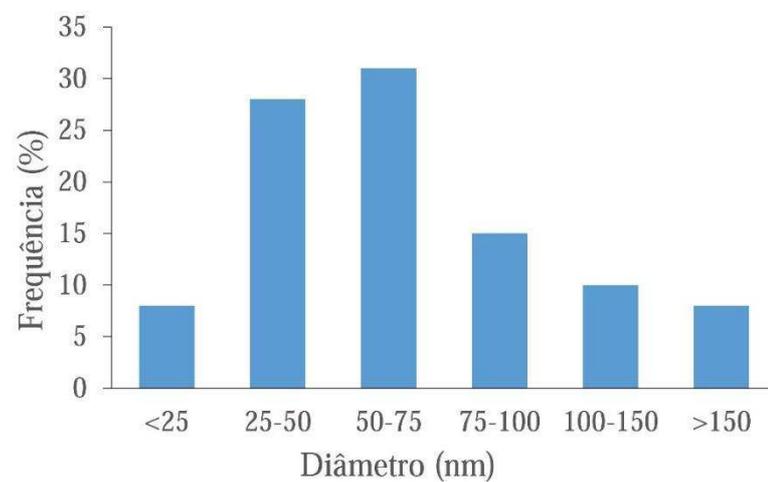


Figura 5.2 – Distribuição do diâmetro das nanofibrilas.



### 5.3 ESPESSURA DOS FILMES

Para verificar a reprodutibilidade na confecção dos filmes de nanofibrilas de celulose, o método foi repetido em triplicata e as espessuras obtidas para cada filme estão expressas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Espessura dos filmes de nanofibrilas de celulose produzidos em triplicata pelo método de *casting*.

	Filme 1	Filme 2	Filme 3
<b>Média (µm)</b>	39 ± 5	38 ± 8	38 ± 8

Através das medidas foi possível confirmar a reprodutibilidade do método, pois todos os valores foram compatíveis dentro das barras de erro.

Os valores de desvio para cada filme foram da ordem de até 20% dos valores medidos indicando que há variações consideráveis na espessura de um mesmo filme. Contudo, essas variações ocorreram predominantemente nas bordas dos filmes e considerando cada pequena amostra exposta ao plasma (1/13 do filme original) tais variações são muito menores percentualmente, pois não se observam grandes variações locais de espessura (inexistência de aglomerados).

### 5.4 PERDA DE MASSA

As amostras foram pesadas antes e depois dos tratamentos a plasma. Na Tabela 5.3 foram calculadas as médias das perdas para cada tratamento.

Tabela 5.3 – Perda de massa para cada tratamento

Série tratada com O <sub>2</sub>		Série tratada com SF <sub>6</sub>	
P (Torr)	Perda de massa (%)	P (Torr)	Perda de massa (%)
0,1	23 ± 7	0,1	2,6 ± 1,2
0,3	29 ± 5	0,2	30 ± 7
0,5	40 ± 12	0,3	48 ± 10

Tanto nos tratamentos com oxigênio quanto nos com hexafluoreto de enxofre, foi possível observar uma grande perda de massa. Nas séries com pressões mais altas (0,5 Torr com oxigênio e 0,3 Torr com hexafluoreto de enxofre) a perda foi de mais de 40% da massa inicial. Isso se deve a ablação causada pelo plasma, que retira parte do material da superfície. Como ambos os gases são reativos, as espécies do plasma promovem predominantemente *etching* com elevada taxa de remoção. Como os filmes são finos a perda de material da superfície resulta numa perda de massa significativa.

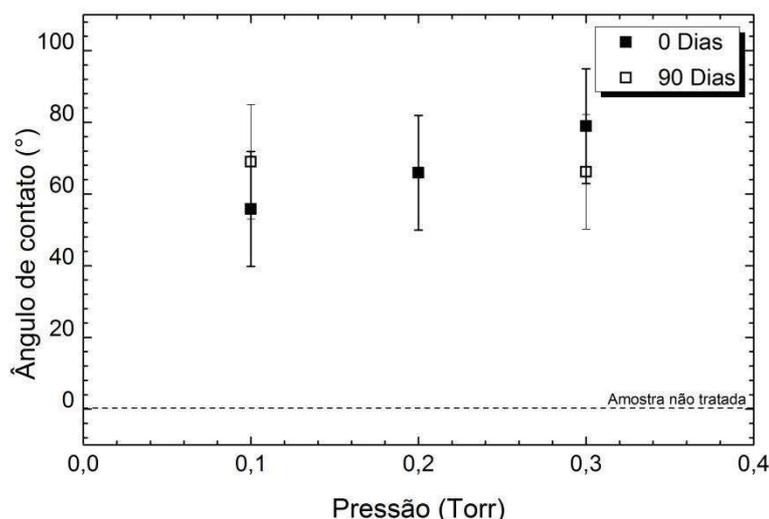
## 5.5 MOLHABILIDADE

Tanto as amostras tratadas com oxigênio quanto as tratadas com hexafluoreto de enxofre foram caracterizadas através da medida de ângulo de contato.

No caso das amostras tratadas com oxigênio, bem como das não tratadas (filmes não expostos ao plasma) não foi possível determinar o ângulo de contato, pois elas absorviam imediatamente tanto a água quanto o diiodometano.

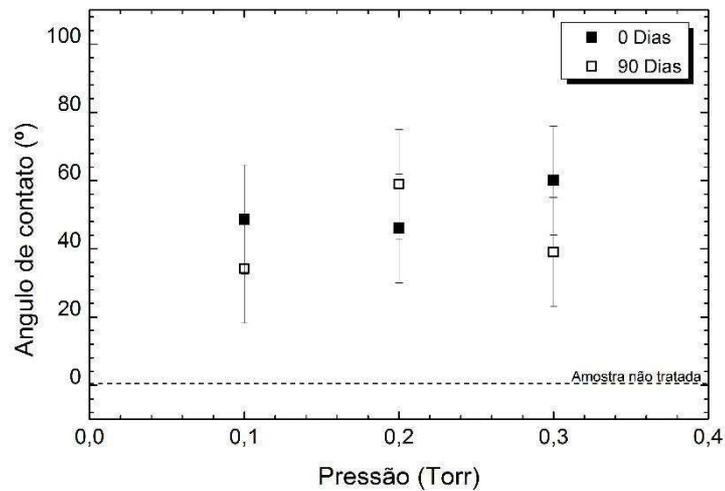
Para as amostras tratadas com SF<sub>6</sub> com diferentes pressões, os resultados das caracterizações estão expressos nas figuras 5.3 e 5.4.

Figura 5.3 – Ângulo de contato com água das amostras tratadas com plasma de SF<sub>6</sub>.



Nas análises com água deionizada, realizadas imediatamente após os tratamentos (0 dias, ponto cheio na Figura 5.3), foi possível observar que todos os tratamentos diminuíram a receptividade à água do material quando comparado com amostras não expostas ao plasma.

Figura 5.4 – Ângulo de contato com diiodometano das amostras tratadas com plasma de SF<sub>6</sub>



O efeito observado se deve a possível presença de flúor na superfície das amostras, resultante da incorporação desse elemento durante os tratamentos. Analisando as diferentes condições de tratamento, os valores médios apresentados no gráfico sugerem uma tendência de aumento do ângulo de contato com o aumento da pressão do gás, porém o tamanho das barras de erro (estimado em 16°, ver seção 4.6.2) não permite confirmar tal tendência, pois dentro das barras de erro, pode se dizer que todos os valores obtidos são compatíveis, independente do valor de pressão do gás SF<sub>6</sub> utilizado no tratamento.

Após 90 dias (ponto vazio na Figura 5.3) foram realizadas novas análises de molhabilidade das amostras, onde foi possível observar pequenas variações do ângulo de contato com água dentro dos valores das barras de erro, indicando que não houve alteração na propriedade de molhabilidade dos filmes de nanofibrilas, mesmo três meses após a realização dos tratamentos.

As análises com diiodometano (Figura 5.4) realizadas imediatamente após os tratamentos também indicaram que os valores obtidos de ângulo de contato não apresentaram dependência com a pressão do gás utilizado nos tratamentos. Além disso, as medidas após 90 dias também não evidenciaram envelhecimento do efeito de diminuição da receptividade da superfície ao diiodometano.

## 5.6 RUGOSIDADE

Com a técnica de perfilometria foram obtidos os valores de rugosidade quadrática média ( $R_q$ ) dos filmes. A alta rugosidade das amostras não tratadas e tratadas inviabilizou observar a diferença das espessuras entre a parte tratada e a não tratada das amostras que foram parcialmente cobertas com fita Kapton.

Nos tratamentos com oxigênio (Figura 5.5) foi possível analisar todos os filmes. Já nas amostras tratadas com hexafluoreto de enxofre foi possível caracterizar apenas as amostras tratadas com 0,1 e 0,2 Torr (Figura 5.6).

Figura 5.5 – Rugosidade quadrática das amostras tratadas com oxigênio. Os pontos rotulados com pressão de 0,0 Torr correspondem às amostras não tratadas. As setas são guias visuais que indicam as variações de rugosidade.

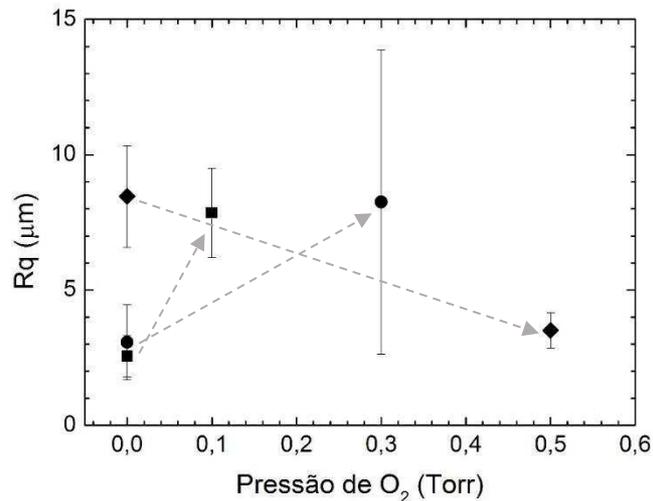
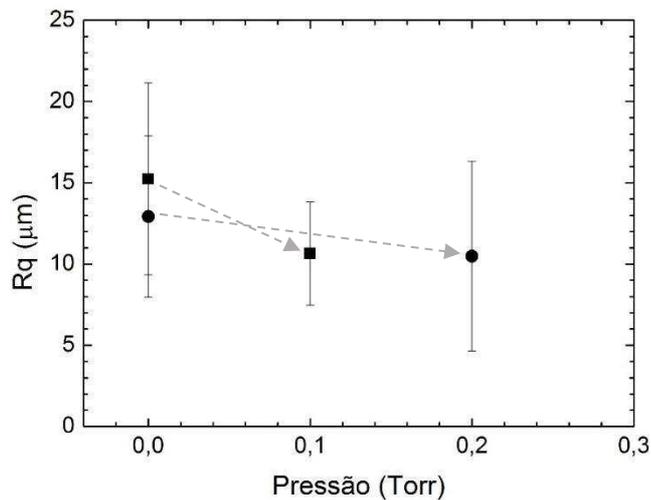


Figura 5.6 - Rugosidade quadrática das amostras tratadas com hexafluoreto de enxofre. Os pontos rotulados com pressão de 0,0 Torr correspondem às amostras não tratadas. As setas são guias visuais que indicam as variações de rugosidade.



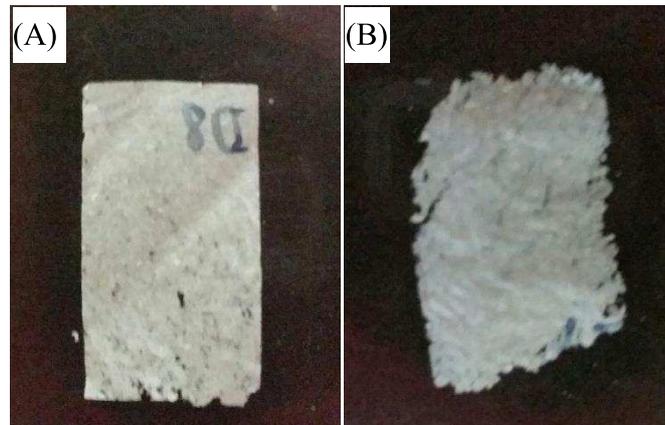
Acredita-se que a grande variação de valores para a rugosidade dos filmes não tratados deve estar relacionada às variáveis do método de produção do filme (porcentagem de água na suspensão e temperatura do ambiente).

Para os filmes tratados com 0,1 (ponto quadrado) e 0,3 Torr (ponto circular) de oxigênio, a rugosidade aumentou quando comparada com a amostra não tratada. O plasma de oxigênio reage com a superfície da amostra através do processo de *etching*, retirando parte do material. Uma das características do plasma de oxigênio é o aumento da rugosidade superficial, o que explica o resultado obtido. Já nas amostras com 0,5 Torr (ponto trapézio) a rugosidade diminuiu. Uma explicação possível para esse resultado é o fato dos átomos de oxigênio chegarem com menor energia na superfície do material, devido a maior pressão de gás no reator, que promove a diminuição do livre caminho médio das espécies no plasma. Com menor energia, o efeito do impacto dos íons na superfície do filme e das suas interações químicas com espécies da superfície pode promover um efeito distinto na rugosidade dos filmes, quando comparado às outras condições.

Para os filmes tratados com hexafluoreto de enxofre, por sua vez, as amostras tratadas com 0,3 Torr se tornaram frágeis após o tratamento e quando submetidas a ponteira do equipamento foram danificadas o que impossibilitou mensurar sua rugosidade. Para os filmes que foram analisados (0,1 e 0,2 Torr), os resultados sugerem ligeira tendência de diminuição na sua rugosidade com o tratamento, porém as elevadas barras de erro não permitem diferenciar os valores de rugosidade para as amostras tratadas e não tratadas. A explicação para essa possível diminuição é que o plasma de hexafluoreto de enxofre realiza simultaneamente, a incorporação de flúor e a retirada de material da superfície (através do processo de *etching*), porém a incorporação é o processo predominante.

É importante ressaltar que tanto as análises de molhabilidade quanto as de rugosidade, podem ter sido afetadas pela excessiva degradação das amostras expostas as condições mais extremas do plasma, que pode ser observada visualmente na Figura 5.7.

Figura 5.7 – Amostras expostas ao plasma sob diferentes condições de pressão dos gases:  
(A) 0,5 Torr de oxigênio; (B) 0,3 Torr de SF<sub>6</sub>.



## 5.7 CRISTALINIDADE

A técnica de DRX possibilitou calcular a proporção das fases cristalina e amorfa das amostras tratadas e não tratadas. Na Figura 5.8 e 5.9 observam-se, respectivamente, os difratogramas das amostras tratadas com oxigênio e com hexafluoreto de enxofre, bem como da amostra não tratada.

Figura 5.8 – Difratograma de raios X das nanofibrilas sem tratamento, e das tratadas com plasma de O<sub>2</sub> nas pressões de 0,1, 0,3 e 0,5 Torr.

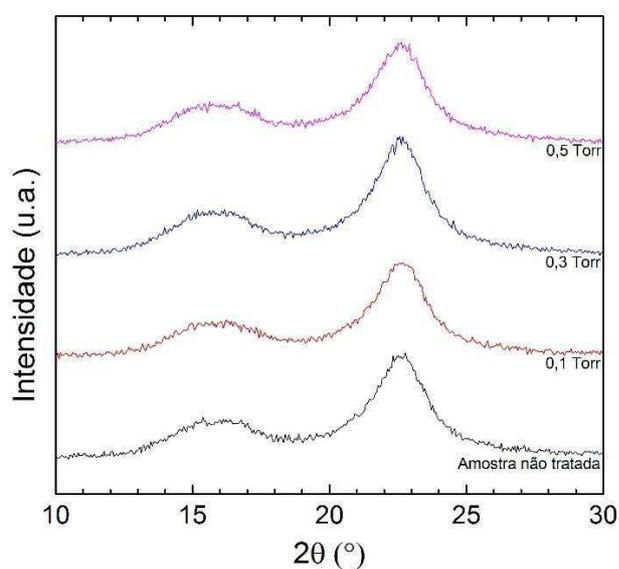
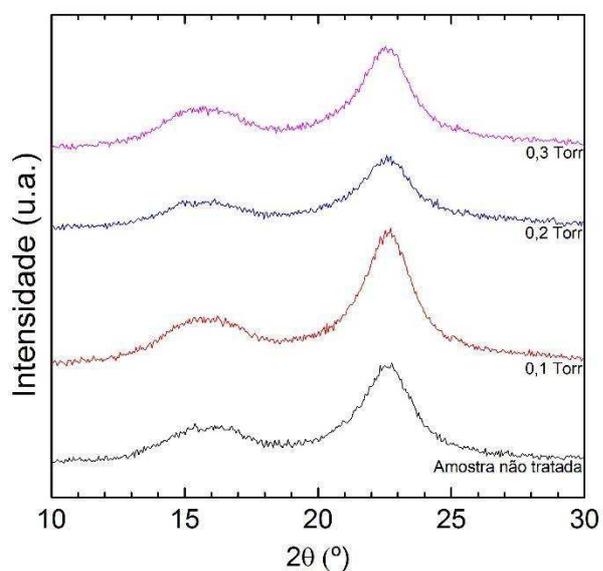


Figura 5.9 – Difratograma de raios X das nanofibrilas sem tratamento, e das tratadas com plasma de SF<sub>6</sub> nas pressões de 0,1, 0,2 e 0,3 Torr.



Com as alturas dos picos em  $2\theta = 18^\circ$  (fase amorfa) e em  $2\theta = 22^\circ$  (fase amorfa + fase cristalina) (ANDRADE, 2014) calculou-se, através do método de Segal, a fração cristalina das amostras que estão expressas na Tabela 5.4. As frações cristalinas calculadas indicaram que não houve alteração significativa na cristalinidade das amostras tratadas quando comparadas com a amostra não tratada. Embora os relatos da literatura afirmem que o plasma tem uma tendência a atacar preferencialmente a fase amorfa da celulose (BALU; BREEDVELD; HESS, 2008), os resultados obtidos não permitem chegar a essa conclusão. Os valores demonstram que no mínimo, as nanofibrilas mantêm sua cristalinidade característica sob as condições de plasma utilizadas nesse trabalho. Pequenos aumentos nos valores de cristalinidade para as amostras expostas ao plasma precisam ser investigados com maior rigor (inclusive quanto à análise de erros) para confirmar o efeito do tratamento.

Tabela 5.4 – Cristalinidade das amostras tratadas e não tratada calculadas através do método de Segal.

Pressão do tratamento com gás $O_2$	Cristalinidade (%)	Pressão do tratamento com gás $SF_6$	Cristalinidade (%)
Não tratada	74	Não tratada	74
0,1	75	0,1	79
0,3	78	0,2	74
0,5	76	0,3	77

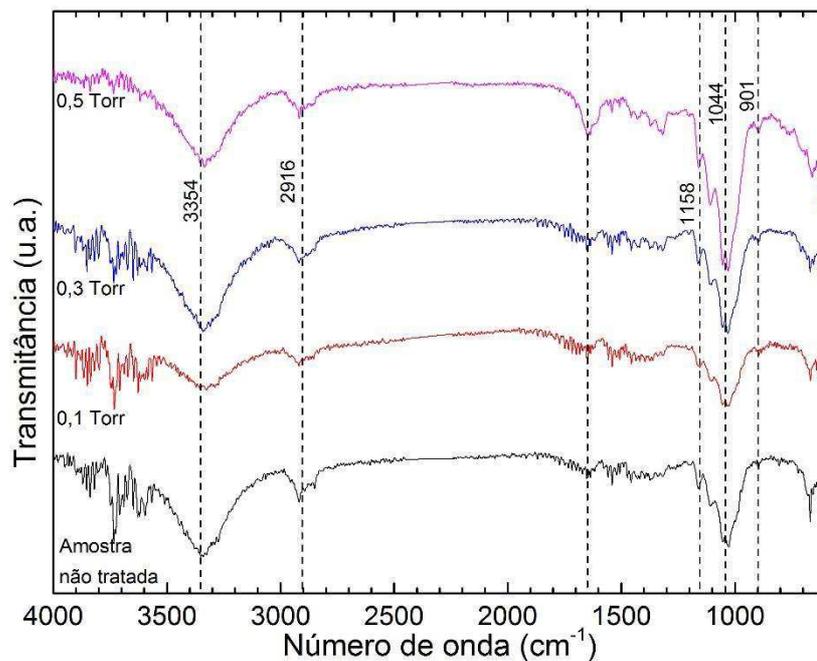
## 5.8 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA MOLECULAR

A composição e estrutura molecular das amostras tratadas com oxigênio e com hexafluoreto de enxofre, bem como de uma amostra não tratada, foram caracterizadas através da técnica FTIR.

Na Figura 5.10 são mostrados quatro espectros sendo três deles de amostras tratadas com oxigênio em três condições diferentes (0,1, 0,3 e 0,5 Torr) e um de uma amostra sem tratamento. Analisando os espectros é possível observar uma banda na região de  $3354\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento do grupo O-H presente na celulose. Em  $2916\text{ cm}^{-1}$  nota-se uma banda que é atribuída à deformação do grupo C-H. Em  $1158\text{ cm}^{-1}$  e em  $1044\text{ cm}^{-1}$  duas bandas características da celulose ficam evidentes, sendo a primeira referente à ligação C-O e a segunda relacionada à ligação C-O-C (que representa a vibração do anel). Também nota-se

uma banda em  $901\text{ cm}^{-1}$  (em cima) que está relacionada a ligação  $\beta$ -glicosídicas da celulose (ANDRADE et al, 2014).

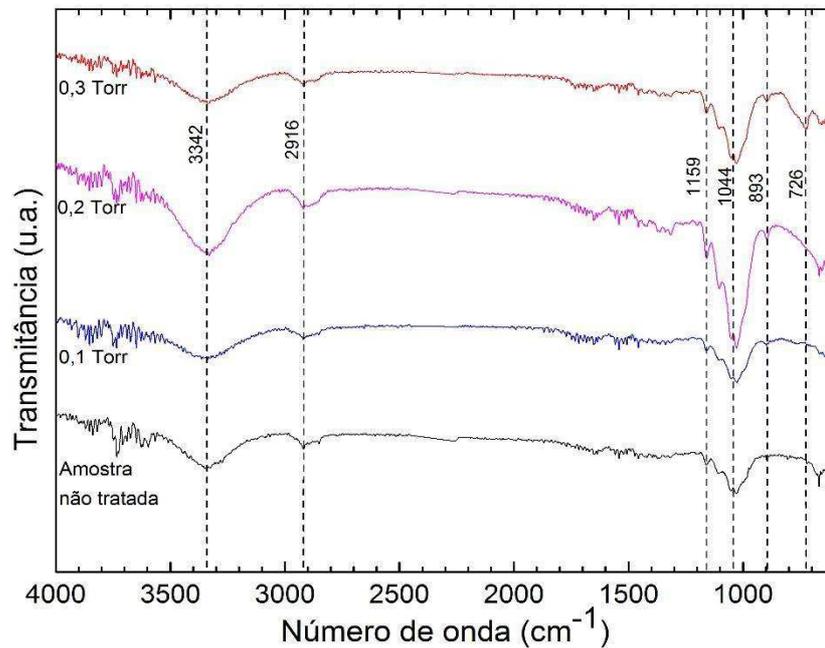
Figura 5.10 – Espectro FTIR das amostras tratadas com plasma de  $\text{O}_2$  e de uma amostra não tratada.



No tratamento a plasma com oxigênio dois processos ocorrem simultaneamente na superfície: a retirada de material (*etching*) e a incorporação de oxigênio, sendo que o balanço entre esses dois processos depende dos parâmetros do plasma. Como a celulose já possui oxigênio em sua estrutura, uma variação no espectro FTIR só será notada se novos tipos de ligações forem produzidas no material, como insaturações ou novos grupos químicos. Além disso, os processos de modificação pelos processos a plasma são mais superficiais do que o alcance da onda evanescente na medida ATR (Reflectância Total Atenuada). Logo, se houver uma pequena quantidade de novos grupos sendo formados como resultado da ação do plasma de oxigênio, sua detecção é bastante difícil no modo que o filme está sendo caracterizado.

Nas amostras tratadas com hexafluoreto de enxofre, as mesmas bandas já descritas podem ser observadas (Figura 5.11). Além dessas, uma banda em  $726\text{ cm}^{-1}$  fica evidente na amostra tratada com 0,3 Torr. Essa banda corresponde à ligação C-F, característica da região  $890\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$ . Nesse caso, a incorporação de átomos de flúor fica comprovada na condição de maior pressão utilizada no tratamento a plasma.

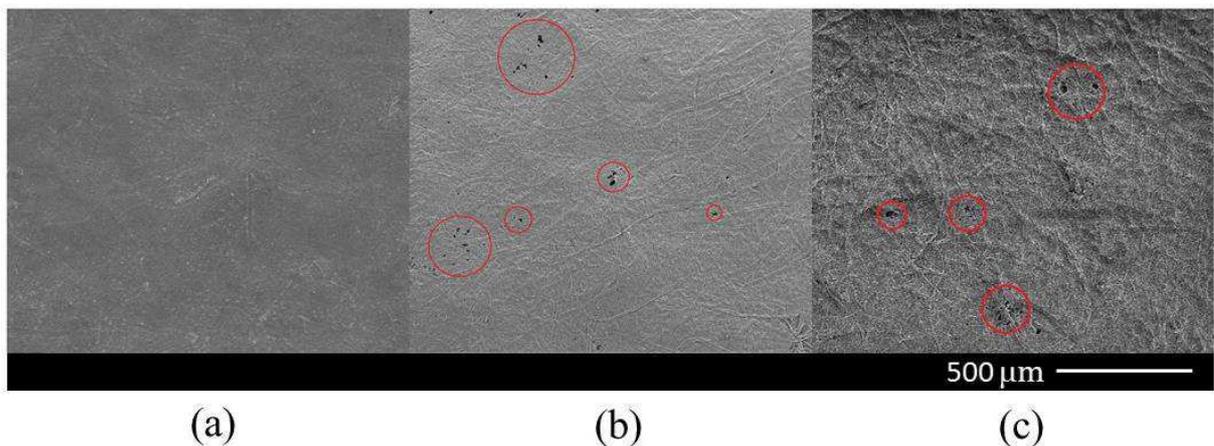
Figura 5.11 – Espectro FTIR das amostras tratadas com plasma de SF<sub>6</sub> e de uma amostra não tratada



## 5.9 MORFOLOGIA

Como discutido anteriormente, a exposição ao plasma provocou intensas mudanças nas propriedades da superfície dos filmes de nanofibrilas. Para investigar as alterações na morfologia dos filmes, foram analisadas três amostras: uma não tratada, uma tratada com 0,5 Torr de oxigênio e uma tratada com 0,3 Torr de hexafluoreto de enxofre, que correspondem às condições mais extremas de tratamento. As micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura podem ser visualizadas na Figura 5.12.

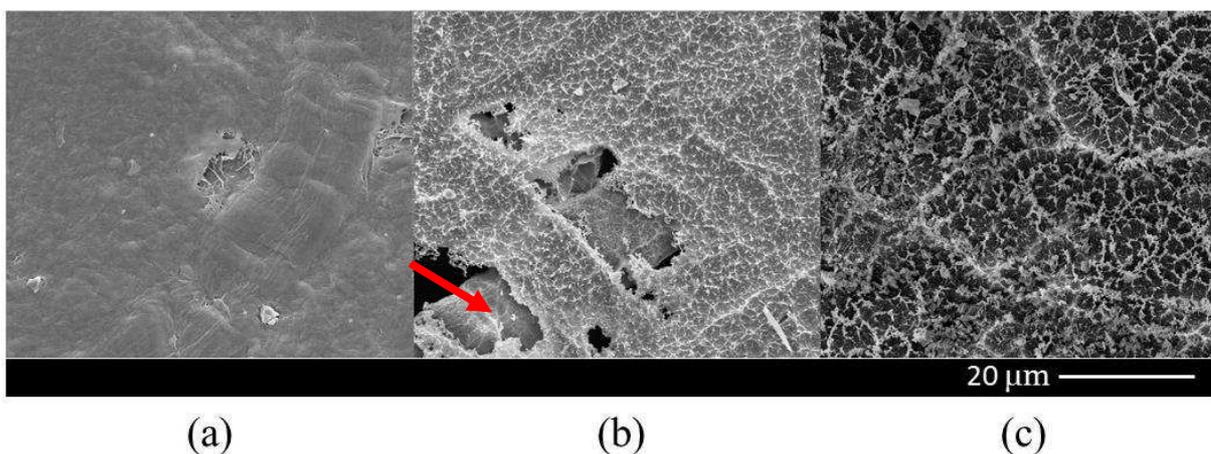
Figura 5.12 – Micrografia da amostra (a) não tratada, (b) tratada com oxigênio e (c) tratada com hexafluoreto de enxofre.



A micrografia da amostra não tratada (Figura 5.12(a)) revelou uma superfície homogênea e sem rompimentos, enquanto tanto nas micrografias das amostras tratadas com oxigênio (Figura 5.12(b)) quanto das amostras tratadas com hexafluoreto de enxofre (Figura 5.12(c)) foram identificados diversos rompimentos, indicados pelos círculos vermelhos. Esses rompimentos decorrem da ação do plasma, que remove material pelos processos de *etching*. Como os filmes eram finos, essa ação acabou provocando tais danos aos filmes.

Nas micrografias com maiores ampliações (Figura 5.13) é possível observar o efeito do plasma na topografia dos filmes. A amostra não tratada apresentou uma superfície lisa e homogênea (Figura 5.13 (a)). Já a superfície da tratada com oxigênio (Figura 5.13 (b)) apresentou o surgimento da topografia característica do tratamento a plasma com oxigênio (BALU; BREEDVELD; HESS, 2008). Observam-se sulcos na superfície, decorrentes da remoção de material. Para a amostra tratada com hexafluoreto de enxofre (Figura 5.13 (c)), além dos sulcos, a superfície apresenta alguns aglomerados que correspondem à incorporação preferencial de flúor, já observada em outros trabalhos de pesquisa do grupo (CAMARGO, 2014).

Figura 5.13 – Micrografia da amostra (a) não tratada, (b) tratada com oxigênio e (c) tratada com hexafluoreto de enxofre, com maior ampliação.



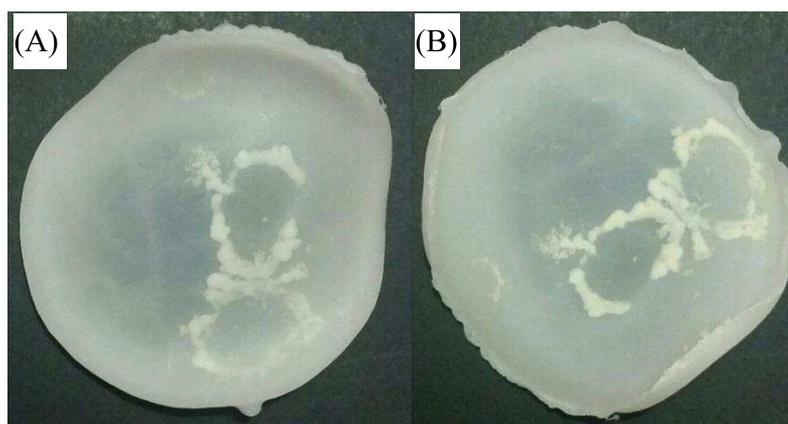
A micrografia da Figura 5.12(b) revela ainda a presença de fibras de celulose no filme tratado com oxigênio. A seta vermelha na figura aponta uma fibra de largura superior a  $10\ \mu\text{m}$ . Embora a presença de fibras seja interessante para garantir estabilidade mecânica aos filmes, sua presença não era esperada, já que os filmes foram produzidos a partir da suspensão de nanofibrilas isoladas.

## 5.10 TESTE DE ADESÃO EM MATRIZ DE POLIETILENO

Com o objetivo de testar a adesão e incorporação das nanofibrilas de celulose em matrizes apolares, alguns testes com filmes de polietileno foram realizados.

Inicialmente, testou-se a viabilidade da produção dos filmes em laboratório e a possibilidade de incorporação do filme de nanofibrilas ao filme de polietileno. Para tanto, dois filmes de polietileno foram produzidos a partir de pellets de polietileno. A espessura de um dos filmes (Figura 5.14) foi de  $1,0 \pm 0,3$  mm. O valor obtido para o desvio das medidas mostra uma variação da ordem de 30% na espessura, resultante da secagem do filme que ficou mais espesso nas bordas e mais fino no centro. Além disso, na fotografia da Figura 5.14 é possível observar também aglomerados de material, devido a uma possível solubilização incompleta dos pellets de polietileno, o que resultou nessa região não uniforme.

Figura 5.14 – Filme de polietileno (A) lado de cima; (B) lado de baixo, em relação a secagem do filme na placa de Petri.



Ao outro filme de polietileno (antes da secagem) foi adicionado um filme de nanofibrilas a fim de verificar a aderência na interface. Era esperado que houvesse pouca adesão do filme à matriz de polietileno, como realmente verifica-se na figura 5.15. Apesar de não ter sido realizada nenhuma caracterização, visualmente foi possível observar que não houve nenhuma junção entre os filmes (Figura 5.16).

Seguindo a metodologia aplicada nos filmes anteriores, novos filmes de polietileno foram produzidos a fim de testar sua adesão com os filmes de nanofibrilas tratados com plasma de oxigênio e de hexafluoreto de enxofre. Para esse teste, quatro amostras foram incorporadas ao polímero solubilizado, sendo uma não tratada e três correspondentes a cada condição de tratamento com um mesmo gás, conforme pode ser melhor visualizado na Figura 5.17.

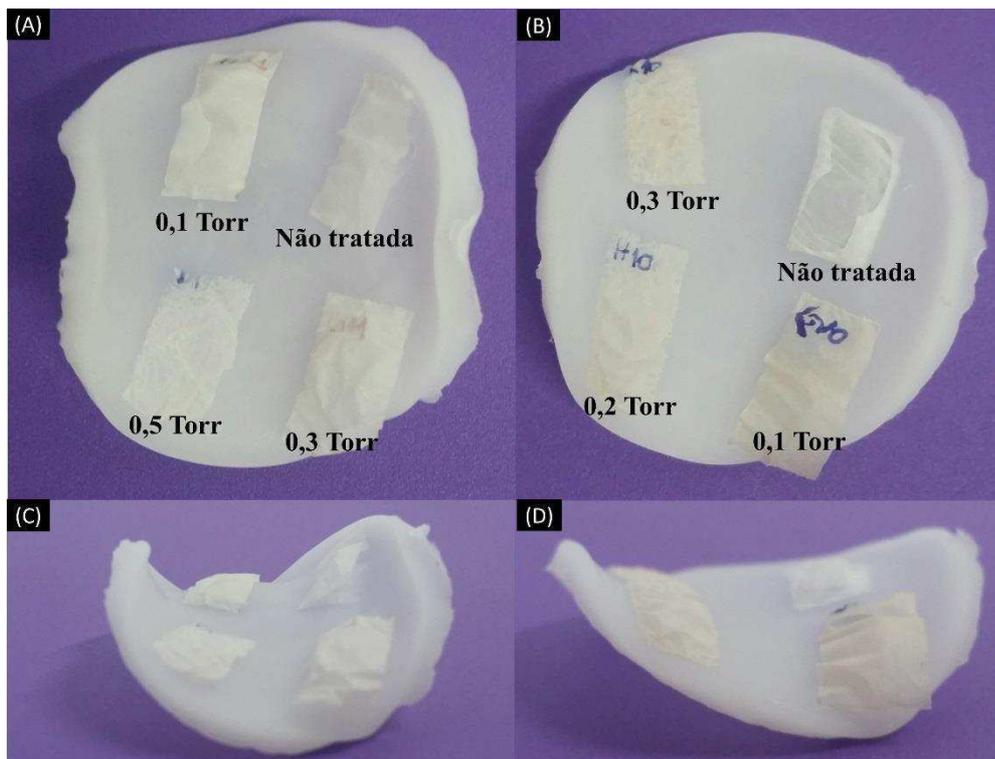
Figura 5.15 – Vista superior e inferior da junção dos filmes de polietileno com filme não tratado de nanofibrilas.



Figura 5.16 – Vista lateral do filme de polietileno com filme não tratado de nanofibrilas.



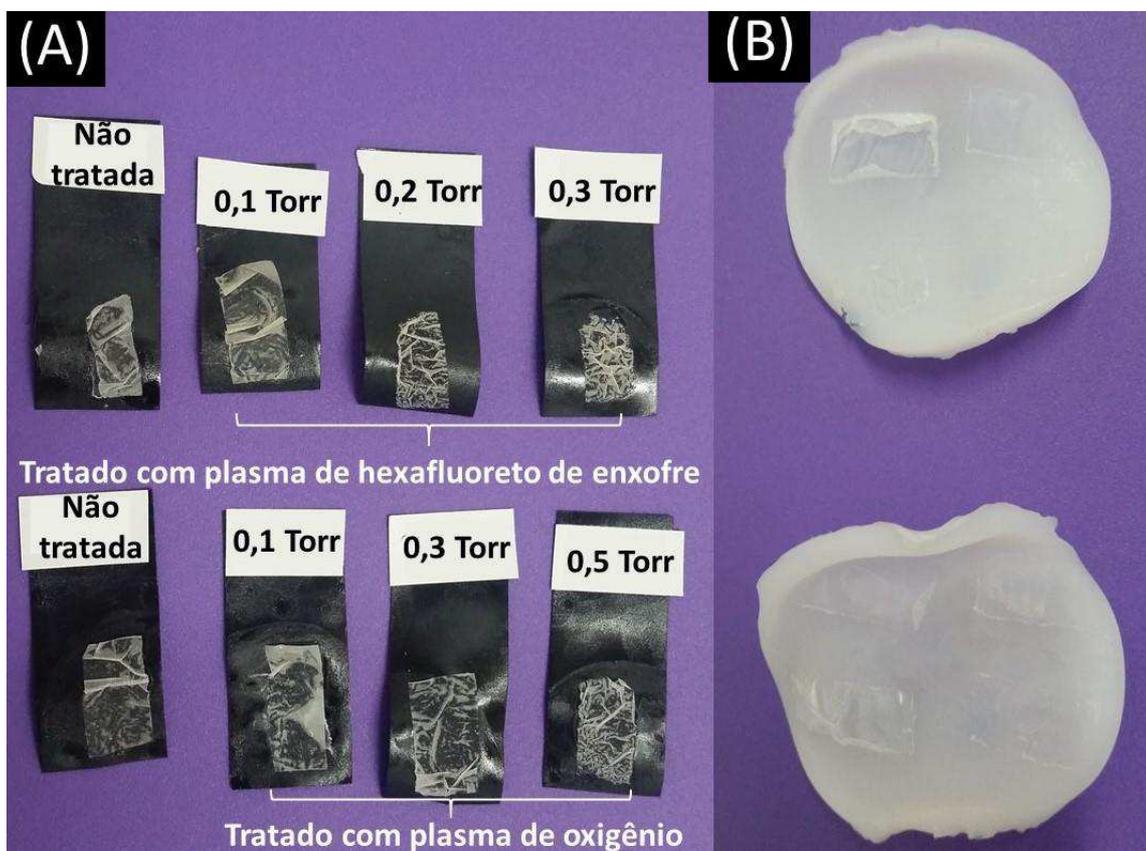
Figura 5.17 – Junção dos filmes de polietileno com filmes de nanofibrilas de celulose não tratada e tratadas com oxigênio (A e C) e com hexafluoreto de enxofre (B e D).



Por uma primeira análise visual após a secagem dos filmes, notou-se que, aparentemente, os filmes de nanofibrilas tratados nas maiores condições de pressão interagiram mais com a superfície do filme de polietileno. Na tentativa de confirmar com critérios científicos essa primeira observação visual (Figura 5.17), buscou-se um teste de adesão que pudesse ser aplicado ao material.

O teste (adaptado) da fita-cola seguindo a norma ASTM (ver seções 3.7 e 4.7.3) se mostrou viável para testar a adesão entre os filmes de polietileno e de nanofibrilas e foi então aplicado aos filmes compósitos. Como pode ser observado na Figura 5.18, em todos os testes, a remoção dos filmes de nanofibrilas de celulose foi superior a 65%, o que caracterizou a adesão em 0. Acredita-se que o método de produção do compósito favoreceu a separação dos filmes e prejudicou a aderência, devido à evaporação do solvente durante a secagem. É importante ressaltar que os filmes foram produzidos em laboratório, com técnicas que não são utilizadas na produção industrial, que é muito mais eficiente.

Figura 5.18 – Resultado do teste da fita-cola. (A) Filmes de nanofibrilas colados na fita do teste; (B) Filmes da matriz de polietileno após o teste da fita.



## 6 CONCLUSÕES

Filmes de nanofibrilas de celulose foram confeccionados pelo método de *casting* e apresentaram espessura final média de  $38 \pm 8$   $\mu\text{m}$ . Os filmes foram expostos ao plasma de oxigênio e de hexafluoreto de enxofre sob diferentes condições de pressão, para investigação da modificação de molhabilidade e da aderência dos filmes a matrizes apolares.

A análise de microscopia de força atômica da suspensão de nanocelulose permitiu determinar a distribuição de diâmetro das nanofibrilas e indicou que a maior porcentagem destas apresenta diâmetros variando entre 50 e 75 nm e menos de 10% do total apresenta diâmetros superiores a 150 nm, o que permite caracterizar o filme confeccionado como filme de nanocelulose.

Após a exposição dos filmes ao plasma, foram evidentes as alterações na morfologia e topografia da superfície, bem como a perda de massa das amostras. Os filmes expostos às maiores condições de pressão, tanto para oxigênio quanto para hexafluoreto de enxofre, apresentaram rompimentos, observados por microscopia eletrônica de varredura, e redução percentual de massa superior a 40%. A ação dos íons de oxigênio e flúor na remoção de material da superfície dos filmes também ficou evidente na análise MEV, onde foi possível observar a presença dos sulcos característicos dos processos de *etching*, desencadeados por esses íons.

A técnica de perfilometria, por sua vez, indicou tendência de aumento da rugosidade nos tratamentos com oxigênio e a diminuição desta nos tratamentos com hexafluoreto de enxofre. Porém o elevado desvio padrão dos resultados não permitiu extrair conclusões definitivas e demanda o emprego de outra técnica para confirmar tais tendências.

Similarmente, a análise de difração de raios-X não indicou alterações significativas na cristalinidade dos filmes. Investigações mais profundas são necessárias para confirmar possíveis aumentos na cristalinidade após exposição das amostras ao plasma.

Nas análises de absorção no infravermelho (FTIR) foi possível observar a incorporação de flúor na amostra tratada com 0,3 Torr de hexafluoreto de enxofre, evidente pelo aparecimento de um pico na região de  $726 \text{ cm}^{-1}$ , característico da ligação C-F.

Essa incorporação é, provavelmente, responsável pela diminuição da receptividade a líquidos, das amostras tratadas com  $\text{SF}_6$ . Foram obtidos valores de ângulo de contato em torno de  $60^\circ$  para água e  $50^\circ$  para o diiodometano. As análises após 90 dias do tratamento confirmaram a estabilidade temporal das alterações. No caso do tratamento com oxigênio, as

amostras mantiveram o comportamento apresentado pelas amostras não tratadas e absorveram ambos os líquidos imediatamente após pingar a gota sobre a superfície do filme.

Após caracterização dos filmes tratados, os mesmos foram testados quanto à viabilidade de incorporação em matriz de polietileno e submetidos ao teste de adesão da fita-cola. Embora a aderência determinada pelo teste seja “classe zero”, a observação dos filmes confeccionados indica a necessidade de aprimorar o método de incorporação para obtenção de melhores filmes compósitos.

Deste modo, pode-se concluir que os tratamentos a plasma realizaram modificações na superfície dos filmes de nanofibrilas de celulose, sem alterar a sua cristalinidade e que o método de confecção do filme compósito deve ser revisto e otimizado, permitindo investigar melhor os efeitos do tratamento a plasma nas propriedades de adesão da superfície.

Investigações mais profundas quanto à dependência da ação do plasma com relação a outros parâmetros experimentais, como potência e tempo do tratamento ainda são necessárias, e devem ser realizadas em trabalhos futuros. Também é interessante o estudo da ação do plasma de outros gases sobre os filmes de nanocelulose, bem como da possibilidade do tratamento da nanocelulose na forma de pó. O tratamento do pó deve garantir maior facilidade na incorporação do reforço à matriz e pode gerar resultados superiores aos alcançados até o momento.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE J. C. F.; SILVA V. L.; CARVALHO L. S.; OLIVEIRA K. G.; COSTA G. I. Q.; SILVA E. G.; CÂMARA A. B. F.; SILVA T. M. G.; LIMA R. R. S.; CAMPOS L. M. A. Obtenção da celulose oriunda do bagaço da cana de açúcar (saccharum officinarum) e caracterização por FTIR/DRX. In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Natal, 2014.
- ASTM D3359-97, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1997,
- BALU B.; BREEDVELD V.; HESS D. H. Fabrication of “Roll-off” and “Sticky” Superhydrophobic Cellulose Surfaces via Plasma Processing. Langmuir, p. 4785-4790, 2008.
- BLEDZKI A. K.; GASSAN J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science, v. 24, p. 221-274, 1999.
- BLEICHER L.; SASAKI J. M. Introdução à difração de raios-x em cristais. 20f. Universidade Federal do Ceará, 2000.
- BUFALINO L. Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeiros da Amazônia. 2014. Tese de doutorado apresentada ao programa de pós graduação da Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- BURKARTER E. Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílico. 94f. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- CALLISTER W. D.; RETHWISCH D. G. Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução. 8rd ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 817p.
- CAMARGO, J. S. G. Modificação da molhabilidade superficial da celulose por tratamento a plasma. 22 f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Polímeros). Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, 2014.
- CASTRO H. F. Papel e celulose. Lorena, Universidade de São Paulo, 2009, 30p (Apostila de Processos Químicos Industriais)
- COUTINHO M. P. Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro. 2007. Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.
- DAHER L.; ARA M.; TIAGO COUSSEAU T.; SINATORA A. Análise de desgaste superficial de amostras submetidas a tribotestes lubrificadas com escorregamento puro. In: 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO. Salvador, 2015.
- DEDAVID B. A.; GOMES I. G.; MACHADO G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. 60p. Edipucrs, Porto Alegre, 2007.
- DUFRESNE A. Nanocellulose: From to high performance tailored materials. De Gruyter, Berlin, Germany, 2012.

EICHHORN S. J.; DUFRESNE A.; ARANGUREN M.; MARCOVICH N. E.; CAPADONA J. R.; ROWAN S. J.; WEDER C.; THIELEMANS W.; ROMAN M.; RENNECKAR S.; GINDL W.; VEIGEL S.; KECKES J.; YANO H.; ABE K.; NOGI M.; NAKAGAITO A. N.; MANGALAM A.; SIMONSEN J.; BENIGHT A. S.; BISMARCK A.; BERGLUND L. A.; PEIJS T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. Journal of Material Science, v 45, p. 1-33, 2010.

FERREIRA A. J. B. Estudo da influência da micro/nanoestrutura superficial na adesão de filmes finos de TiNx em materiais de Tereftalato de Polietileno (PET). Dissertação de mestrado em física de materiais avançados – Universidade do Minho, Outubro, 2009.

FIORINI E. J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR. 2000. 44f. Medidas para caracterização e análise de materiais – Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

FREIRE JÚNIOR F. L. Incorporação superficial de nitrogênio em filmes DLC tratados em plasma de rádio frequência. Dissertação de mestrado em física – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

GARCIA T.; BITTERN COURT E. Plasma: tecnologia limpa. In: 3rd AMAZONIC GREEN MATERIALS MEETING. Manaus, 2010.

HAACK M. S. Análise por materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. 2010. 50f. Trabalho de conclusão de curso de graduação, do curso de bacharelado em química – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

ISLAM M. T.; ALAM M. M.; ZOCCOLA M. Review on modification of nanocellulose for application in composites. IJIRSET, v. 2, n. 10, Oct. 2013.

JONOBI M.; HARUN J.; MATHEW A. P.; HUSSEIN M. Z. B.; OKSMAN K. Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. Springer Science+Business Media B.V. 2009.

JONOBI M.; MATHEW A. P.; ABDI M. M.; MAKINEJAD M. D.; OKSMAN K. A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (pla) prepared by twin screw extrusion. J Polym Environ, v. 20, p. 991-997, 2012.

KOLÁŘOVÁ K.; VOSMANSKÁ V.; RIMPELOVÁ S.; ŠVORČÍK V. Effect of plasma treatment on cellulose fiber. Cellulose, p. 953-961, 2013.

LAVORATTI A. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose. Dissertação de mestrado apresentado ao programa de pós graduação em engenharia de processos e tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

LIMA R. M. F.; LUZ J. A. M. Medida de ângulo de contato. SAMPAIO J. A.; FRANÇA S. C. A.; BRAGA P. F. A. Tratamento de minérios: Práticas laboratoriais. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 2007. Cap 28, p. 491-506.

LUZ. E. R. Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais. 2003. 109f. Dissertação de mestrado em química - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

MALISKA A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Departamento de engenharia mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. S.n.t.

MENEZES A. J. Preparação e caracterização de sistema bifásico mono-componente (SBM) a partir da reação de oxipropilação de fibras celulósicas de amido. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos 2007.

NUNES T. F. G. Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose. Dissertação de mestrado em engenharia química - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

PAULA M. P. Hidrólise ácida de polpa de sisal: características do processo heterogêneo e estudo das reações correlatas. Dissertação de mestrado em físico-química – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PEREIRA K. R. M.; XAVIER C.N.; RAMOS L. M. A. Avaliação da superfície usinada da madeira de cedrela odorata I. In: XV EBRAMEM - ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA. Curitiba, 2016.

PINTO E. P.; RAMOS G. Q.; FONSECA FILHO H. D. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala manométrica. Estação Científica (UNIFAP), Macapá, v. 3, n. 2, p. 41-50, jul.-dez, 2013.

POMIN E. Efeito do tratamento a plasma do politetrafluoroetileno (PTFE) nas suas propriedades eletrostáticas e superficiais. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2011.

POTULSKI D. C. Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SAMPAIO J. A. Caracterização de fibras de celulose recobertas por plasma. 42f. Projeto de graduação em Engenharia de Materiais – Escola politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA D. J.; D'ALMEIDA M. L. O. Nanocristais de celulose. O Papel. v. 70, n. 07, p. 34 – 52, Jul 2009.

SILVA M. E. B. G. N. Caracterização de Propriedades Mecânicas de Materiais Utilizados em Microsistemas Eletromecânicos. 2012. 75f. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SINHA E.; PANIGRAHI S. Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite. Journal of COMPOSITE MATERIALS, Vol. 43, No. 17/2009

SOUZA S. F. Obtenção de nanofibrilas de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. 2010. 80f. Dissertação de mestrado apresenta à Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2010.

TESAYCO C. M. S. Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB<sub>2</sub> e Ti-B-N depositados por erosão catódica. 2007.108f. Tese de doutorado em física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

TUSSET A. M.; BALTHAZAR J. M. Microscopia de força atômica: controle de uma microviga modelada matematicamente com comportamento não-linear e sob a ação de amortecimento hidrodinâmico. In: 9<sup>th</sup> Brazilian Conference on Dynamics, Control and their Applications. Serra Negra, São Paulo, Junho, 2010.