



REVESTIMENTOS EM SEMENTES DE JARINA À BASE DE ÓLEOS ATIVADOS  
POR JATO DE PLASMA FRIO

Yuri Ferreira da Silva

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

Orientadoras: Renata Antoun Simão  
Renata Nunes Oliveira

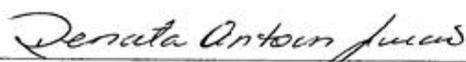
Rio de Janeiro  
Março de 2019

REVESTIMENTOS EM SEMENTES DE JARINA À BASE DE ÓLEOS ATIVADOS  
POR JATO DE PLASMA FRIO

Yuri Ferreira da Silva

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

Examinada por:



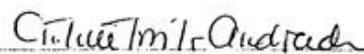
Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.



Prof. Renata Nunes Oliveira, D.Sc.



Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.



Prof. Cristina Tristão de Andrade, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2019

Silva, Yuri Ferreira da

Revestimentos em sementes de jarina à base de óleos  
ativados por jato de plasma frio / Yuri Ferreira da Silva –  
Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

IX, 127 p.: il.; 29,7 cm

Orientadoras: Renata Antoun Simão

Renata Nunes Oliveira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 121-127.

1. Revestimento 2. Jato de plasma 3. Óleo de silicone  
4. Óleo de copaíba 5. Semente de jarina. I. Simão, Renata  
Antoun, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

- Ao CNPq pelo apoio financeiro;
- A meus pais pelo amor, apoio, paciência, cuidados e por não me impedir de fazer minhas loucuras, com hepatite ou não;
- À minha orientadora, Renata Antoun Simão, por acreditar em mim e nas minhas ideias não convencionais e sempre me desafiar, me ajudando a ser mais ousado e seguro da minha capacidade como pesquisador;
- À minha co-orientadora, Renata Nunes Oliveira, por todo o apoio, paciência, carinho e incentivo ao longo desta jornada;
- A meus amigos, por escutarem minhas acrobacias vocais no *WhatsApp* e tornarem o mundo menos insuportável;
- A todos os colegas de laboratório que me ajudaram, direta ou indiretamente, na realização dos experimentos, na discussão de dúvidas, ou pela companhia no Bandeirão.
- Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE/UFRJ) pela oportunidade de cursar o Mestrado e pela infraestrutura dos laboratórios para a realização do projeto;
- Aos Laboratórios de Química da Madeira e Energia da Madeira do Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro;
- À Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do INMETRO;
- Aos Professores Rannier Mendonça e Ayrles Mendonça da Universidade Federal do Amazonas, por me apresentarem as fascinantes sementes de jarina em 2012.

*“A noz da jarina tem a força e a inteligência de um elefante, por isso os nativos da América do Sul lhe chamaram marfim vegetal” – Lou Segatte, Elo7.*

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

REVESTIMENTOS EM SEMENTES DE JARINA À BASE DE ÓLEOS ATIVADOS  
POR JATO DE PLASMA FRIO

Yuri Ferreira da Silva

Março/2019

Orientadoras: Renata Antoun Simão

Renata Nunes Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Sementes de jarina são empregadas em peças de alta joalheria devido à aparência similar ao marfim e sustentabilidade. Contudo, seu endosperma apresenta vulnerabilidade à biodegradação devido à composição hemicelulósica e hidrofobicidade. A composição destas sementes é similar à de sementes de tâmara. Para aprimorar sua hidrofobicidade, as sementes de jarina foram recobertas com revestimentos hidrofóbicos a partir da ativação por jato de plasma. Óleos de silicone, copaíba e sua mistura foram aplicados na superfície das sementes por *spray*. Um recobrimento estável foi obtido após expor as superfícies a um jato de plasma atmosférico a alta pressão utilizando uma caneta de plasma. Um sistema de movimentação foi desenvolvido utilizando a plataforma *Arduino* para permitir controle do tempo de tratamento por meio do número de varreduras sobre a superfície. As sementes tratadas apenas com plasma de ar, sem óleo sobre a superfície, tornaram-se moderadamente hidrofílicas devido à formação de camada de extrativos polimerizados na superfície. Filmes hidrofóbicos e homogêneos foram obtidos a partir do óleo de silicone, enquanto filmes moderadamente hidrofílicos apresentando heterogeneidades foram obtidos para o óleo de copaíba. O filme referente à mistura apresentou comportamento intermediário, com separação de fases atribuída à incompatibilidade dos óleos. O plasma de ar nos filmes de óleo de silicone leva à formação de uma rede reticulada. Para o óleo de copaíba, é observada a abstração de hidrogênio de alquenos e formação de ligações C-O-C. Os resultados de UV-Vis DRS mostram que os revestimentos não alteram a coloração da superfície, porém a presença de óleo de copaíba resulta em maior opacidade.

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

COATINGS ON JARINA SEEDS BASED ON OILS ACTIVATED BY COLD  
PLASMA JET

Yuri Ferreira da Silva

March/2019

Advisors: Renata Antoun Simão

Renata Nunes Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Jarina seeds are employed in high jewelry pieces due to their similar appearance to ivory and sustainability. However, their endosperm presents vulnerability to biodegradation owing to its hemicellulosic composition and hydrophilicity. The seed composition is similar to the reported for date seeds. In order to improve their hydrophobicity, jarina seeds were coated with hydrophobic coatings by plasma jet activation. Silicone and copaiba oils and their mixture were applied on the seed surface by spray. A stable coating has been obtained upon surface exposure to an atmospheric cold plasma jet in high pressure using a plasma pen. An automatic motion system has been developed using the Arduino platform to allow the control of treatment time by the number of surface scans. Air plasma treated seeds, with no oil on the surface, became moderately hydrophilic due to the formation of a polymerized extractives layer on the surface. Hydrophobic and homogeneous films have been obtained from silicone oil, while moderately hydrophilic films presenting heterogeneities have been obtained for copaiba oil. The film obtained from the oil mixture presented an intermediate behavior with phase separation attributed to the oils incompatibility. Air plasma in silicone oil films leads to the formation of a cross-linked network. For copaiba oil, it is possible to observe the abstraction of hydrogen from alkenes and the formation of C-O-C bonds. The results of DRS UV-Vis show that the coatings do not alter the surface color; however the presence of copaiba oil results in higher opacity.

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 3  |
| 2.1 Sementes da Amazônia utilizadas em artesanato .....                                    | 3  |
| 2.2 Sementes de Jarina .....   | 4  |
| 2.2.1 Marfim-vegetal.....  | 4  |
| 2.2.2 Biojoias de marfim-vegetal .....   | 6  |
| 2.2.3 Phytelephas macrocarpa Ruiz & Pav. ....  | 7  |
| 2.2.4 Morfologia e propriedades mecânicas.....   | 8  |
| 2.2.5 Composição química das sementes .....  | 10 |
| 2.2.6 Durabilidade.....  | 11 |
| 2.3 Sementes e aspectos fitossanitários.....   | 12 |
| 2.3.1 Condições de armazenamento .....   | 12 |
| 2.3.2 Tratamento de sementes .....   | 14 |
| 2.4 Tratamento de sementes a plasma frio .....   | 15 |
| 2.4.1 Plasmas.....   | 16 |
| 2.4.2 Plasmas frios .....  | 17 |
| 2.4.3 Sistemas de geração de plasma frio à pressão atmosférica .....                       | 18 |
| 2.4.4 Jatos de plasma frio à pressão atmosférica.....                                      | 20 |
| 2.4.5 Interação do plasma com a superfície de polímeros.....                               | 22 |
| 2.4.6 Tratamento de sementes agrícolas a plasma frio.....                                  | 24 |
| 2.5 Revestimentos obtidos a partir de plasma e óleos .....                                 | 26 |
| 2.5.1 Filmes hidrofóbicos obtidos a partir da ativação de óleo de silicone por plasma frio | 26 |
| 2.5.2 Filmes antimicrobianos obtidos a partir de PECVD de óleos essenciais .....           | 28 |
| 3. JUSTIFICATIVA.....  | 32 |
| 4. OBJETIVOS .....   | 34 |
| 4.1 Objetivo geral.....  | 34 |
| 4.2 Objetivos específicos.....   | 34 |
| 5. METODOLOGIA .....   | 35 |
| 5.1 Preparação das amostras.....   | 35 |
| 5.2 Análise lignocelulósica .....  | 36 |
| 5.2.1 Teor de umidade.....   | 36 |
| 5.2.2 Teor de extrativos.....  | 37 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.2.3 Teor de lignina .....  | 37  |
| 5.2.4 Teor de holocelulose .....   | 37  |
| 5.2.5 Teor de $\alpha$ -celulose .....   | 38  |
| 5.2.6 Teor de cinza .....  | 38  |
| 5.3 Sistema de movimentação para o jato de plasma .....                                | 39  |
| 5.4 Tratamento das sementes por jato de plasma frio .....                              | 42  |
| 5.5 Ângulo de contato em água .....  | 42  |
| 5.6 Microscopia eletrônica de varredura .....  | 43  |
| 5.7 Microscopia de força atômica .....   | 43  |
| 5.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....                  | 43  |
| 5.9 Espectroscopia Raman .....   | 44  |
| 5.10 Espectroscopia no UV-Vis por reflectância difusa .....                            | 44  |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 45  |
| 6.1 Análise lignocelulósica das sementes de jarina .....                               | 45  |
| 6.2 Movimentação do jato de plasma frio .....  | 47  |
| 6.3 Ângulo de contato em água .....  | 52  |
| 6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                                    | 60  |
| 6.4.1 Semente de jarina .....  | 60  |
| 6.4.2 Semente de jarina tratada a plasma .....   | 63  |
| 6.4.3 Semente revestida com filme de óleo de silicone .....                            | 65  |
| 6.4.4 Semente revestida com filme de óleo de copaíba .....                             | 66  |
| 6.4.5 Semente revestida com filme de óleo de silicone e copaíba .....                  | 68  |
| 6.5 Microscopia de força atômica (AFM) .....   | 71  |
| 6.5.1 Imagens de topografia e contraste de fase .....                                  | 71  |
| 6.5.2 Mapas de constante elástica e forças de adesão obtidos por curvas de força ..... | 76  |
| 6.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....           | 84  |
| 6.7 Espectroscopia Raman .....   | 98  |
| 6.7.1 Semente de jarina .....  | 98  |
| 6.7.2 Semente de jarina tratada a plasma .....   | 100 |
| 6.7.3 Óleo de silicone .....   | 101 |
| 6.7.4 Óleo de silicone polimerizado sobre alumínio .....                               | 103 |
| 6.7.5 Filme de óleo de silicone sobre semente de jarina .....                          | 105 |
| 6.7.6 Óleo de copaíba .....  | 106 |
| 6.7.7 Óleo de copaíba polimerizado sobre alumínio .....                                | 108 |
| 6.7.8 Filme de óleo de copaíba sobre semente de jarina .....                           | 110 |
| 6.7.9 Óleos de silicone e copaíba polimerizados sobre alumínio .....                   | 111 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.7.10 Óleos de silicone e copaíba polimerizados sobre semente de jarina .....       | 112 |
| 6.8 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (DRS-UV-Vis) ..... | 114 |
| 7. CONCLUSÕES.....   | 117 |
| 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....  | 120 |
| 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 121 |

## 1. INTRODUÇÃO

As palmeiras de jarina (*Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav.), nativas da Amazônia, produzem sementes cujo endosperma é rígido e de aparência similar ao marfim animal, o que as tornou conhecidas como “marfim vegetal” [1,2]. Estas sementes têm sido empregadas na fabricação de peças de alta joalheria apontadas como alternativas sustentáveis a produtos baseados em marfim, que apesar de ilegais, são considerados como artigos de luxo em países como China e Tailândia, por exemplo, contribuindo para o abate de milhares de elefantes africanos anualmente [3,4]. Além da sustentabilidade, o uso de sementes de marfim vegetal promove o desenvolvimento econômico de populações remanescentes florestais, que fazem sua coleta e beneficiamento, além de reduzir o desmatamento, visto que as palmeiras são encontradas em regiões de mata fechada [1,3,5].

Entretanto, sua composição química as torna vulneráveis ao ataque de micro-organismos, principalmente fungos de armazenamento que podem provocar alterações em tamanho, cor, peso, provocar alergias de pele e, conseqüentemente, afetar sua credibilidade como gema orgânica [6,7]. Seu endosperma tem como componente principal a manana, um polissacarídeo linear constituído por unidades de  $\beta$ -d-manose [8,9]. Este polissacarídeo é similar à celulose e apresenta grupos hidroxila (-OH) em sua composição, que além de atuarem como sítios de reatividade para a biodegradação, tornam o material hidrofílico e, conseqüentemente, um ambiente favorável para o desenvolvimento de micro-organismos [10].

Uma solução para a eliminação destes agentes patógenos seria o uso de tratamentos químicos com fungicidas, que têm sido utilizados em larga escala para sementes agrícolas devido ao baixo custo relativo e simples execução. No entanto, estes tratamentos oferecem riscos à saúde humana e ao meio ambiente, visto que concentrações suficientemente altas de ingredientes ativos podem permanecer na superfície das sementes e, sob armazenamento por longos períodos, estes compostos degradam-se formando produtos altamente tóxicos que as tornam inapropriadas para plantio e consumo [11,12].

Neste contexto, o tratamento a plasma frio surge como uma alternativa limpa e segura para aumentar a vida útil das sementes, visto que este não requer o uso de reagentes químicos, nem produz resíduos danosos ao final do processo, fazendo necessário apenas uma fonte de energia para geração da descarga. Diversos trabalhos

recentes descrevem o uso de plasma frio gerado à pressão atmosférica para o tratamento de sementes agrícolas com o objetivo de eliminar os patógenos presentes na superfície e modificar suas características de absorção de água, resultando em um aumento da velocidade de germinação. Estes tratamentos aumentam a molhabilidade das sementes com casca ao funcionalizar a superfície das sementes com grupos polares, além de causar danos na forma de trincas, permitindo a absorção de água e oxigênio com maior velocidade [12,13].

Contudo, as sementes de jarina têm as cascas removidas por lixamento e polimento para a utilização como gema orgânica, tornando seu endosperma, de composição hemicelulósica, vulnerável ao ataque dos micro-organismos [1,2]. Assim, neste caso, faz-se necessário um tratamento que promova um aumento da hidrofobicidade da superfície, ao contrário dos descritos na literatura para sementes agrícolas. Além disso, este tratamento não deve ser oneroso, a fim de aumentar a competitividade das sementes no âmbito comercial.

Revestimentos hidrofóbicos têm sido produzidos sobre superfícies de vidro a partir da ativação de óleo de silicone por jato de plasma frio gerado à pressão atmosférica [14-16]. Esta metodologia permite a obtenção de filmes com ângulos de contato em água maiores que 100° a partir da decomposição do óleo de silicone, um material de baixo custo amplamente utilizado como lubrificante [17,18]. Além disso, o uso de um jato de plasma gerado à pressão atmosférica permite uma redução de custo, devido à fácil manutenção e ausência de sistemas de vácuo [19].

Por outro lado, revestimentos moderadamente hidrofóbicos com propriedades antimicrobianas têm sido obtidos a partir de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) a partir de óleos essenciais obtidos de plantas como lavanda, alho, orégano e canela. Estes filmes, obtidos a partir da fragmentação das frações voláteis dos óleos e sua posterior recombinação, apresentam propriedades antimicrobianas como resultado da retenção de grupos funcionais presentes nos precursores [20-22]. Todavia, este processo utiliza sistemas de vácuo, o que agrega maior custo para aplicação.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é produzir revestimentos em sementes de jarina a partir da ativação dos óleos de silicone e do óleo essencial de copaíba, uma óleo-resina da flora brasileira com propriedades antimicrobianas [23,24], por jato de plasma frio gerado a pressão atmosférica. Além disso, o efeito do tempo de tratamento, associado ao número de varreduras correspondente a um sistema de movimentação, foi avaliado sobre as propriedades físico-químicas dos filmes produzidos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sementes da Amazônia utilizadas em artesanato

O artesanato pode ser definido como a produção de objetos e artefatos acabados a partir de um processo predominantemente manual, com o auxílio limitado de máquinas, por meios tradicionais ou rudimentares. Além disso, as peças produzidas devem possuir valor de identidade cultural, assim como o artesão deve apresentar domínio técnico sobre todo o processo produtivo [25,26].

Esta atividade apresenta baixo custo de investimento, visto que utiliza matérias-primas naturais e não requer equipamentos sofisticados. Como consequência, há ocupação de mão-de-obra sem qualificação formal, fixando o trabalhador rural e reduzindo sua migração desordenada para centros urbanos, promovendo redução da desigualdade social. Além disso, as peças promovem valorização da identidade cultural, ao contrário do efeito da globalização. Entre as matérias-primas naturais mais utilizadas em artesanato, destacam-se as de origem mineral (argila, pedra); animal (couro, chifres, ossos, conchas, corais, lã, penas, plumas) e vegetal (fibras, madeira, cascas, sementes) [26].

De acordo com dados referentes ao ano de 2009 publicados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) [27], aproximadamente 67% dos municípios brasileiros desenvolvem atividades de artesanato, sendo 13% utilizando frutas e sementes.

Sementes florestais de palmeiras equatoriais como açai (*Euterpe oleraceae* Mart.), buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.), jarina (*Phytelphas macrocarpa* Ruiz & Pav.), paxiúba (*Socratea exorrhiza* Mart.) e jupati (*Rhapis excelsa* (Thunb.) A. Henry ex Rehder) têm sido empregadas na fabricação de biojoias de alto valor agregado consumidas principalmente pelo mercado externo devido a seu apelo sustentável [28,29]. Após a coleta, seu beneficiamento é realizado por populações remanescentes florestais, por meio de operações como secagem, lixamento, entalhe e tingimento. Neste contexto, além de valorizar os elementos culturais do país, estas peças promovem o desenvolvimento econômico e a melhoria da qualidade de vida destas comunidades [29].

Entre estas sementes, destacam-se as de açai e jarina, sendo as sementes de jarina, conhecidas como “marfim-vegetal”, as mais valorizadas comercialmente devido às suas características de dureza, cor e facilidade de tratamento, permitindo ser

entalhadas, cortadas e tingidas, conforme ilustrado na Figura 1 [7,29]. Nos últimos anos, estas sementes têm sido apontadas como alternativas sustentáveis ao marfim animal e empregadas na confecção de peças luxuosas que as combinam com metais nobres e pedras preciosas, como resultado da demanda crescente dos consumidores por produtos ecologicamente conscientes [3, 4, 30].



Figura 1 – Sementes de jarina polidas em mostruário (a), colar e pulseiras produzidas com sementes de jarina (b), colar com sementes de jarina cortadas e tingidas (c), colar com sementes de jarina e madeira (d), colares com sementes de jarina, sementes de açai e madeira (e).

## 2.2 Sementes de Jarina

### 2.2.1 Marfim-vegetal

As palmeiras do gênero *Phytelephas* (*Phyto* = planta, *elephas* = elefante) são encontradas em diversos países da América do Sul como Brasil; Colômbia; Equador e Peru. Suas sementes tornaram-se conhecidas como “marfim-vegetal” devido à aparência similar ao marfim animal apresentada por seu endosperma mediante polimento. Este endosperma é inicialmente um líquido leitoso que, ao secar ao sol, torna-se rígido, conforme ilustrado na Figura 2 [1,2,5].

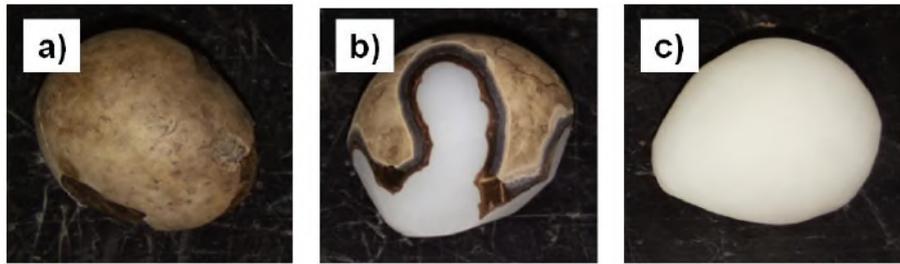


Figura 2 – Semente de jarina com casca (a), semente com casca parcialmente removida (b), semente sem casca com exposição do endosperma (c).

O marfim vegetal foi de grande importância econômica para o Equador e Colômbia durante o século XIX e o início do século XX, devido ao seu uso na fabricação de botões, brinquedos e estatuetas. A maioria do material exportado era oriunda de três espécies: *Phytelephas aequatorialis*, do litoral do Equador, *Phytelephas tumacana* O. F. Cook, do sudoeste da Colômbia e *Phytelephas seemanii* O. F. Cook, do noroeste da Colômbia e Panamá central [31]. A título de exemplo, estima-se que 20% de todos os botões fabricados nos Estados Unidos durante a década de 1920 eram feitos de marfim vegetal. Entretanto, as guerras mundiais, a depressão econômica e o advento da indústria dos plásticos reduziram sua demanda progressivamente [5,31].

Atualmente, no Brasil, principalmente nos estados do Amazonas, Pará e Acre, estas sementes têm sido utilizadas na fabricação de artesanatos como joias e estatuetas de interesse do mercado internacional. Seu beneficiamento envolve secagem ao sol ou estufa, lixamento da casca interna e polimento. Geralmente são tingidas com facilidade usando corantes sintéticos ou naturais devido a sua microporosidade. Para a produção de biojoias, também podem ser furadas ou cortadas [1,32]. No Equador, ainda existem fábricas de botões, que exportam sua produção para países como Japão, Alemanha e Itália, sendo os resíduos gerados geralmente moídos e usados para a alimentação de gado em países como Estados Unidos e Japão [5]. Por outro lado, a preocupação com questões ambientais relacionadas à biodegradabilidade de produtos poliméricos associada à busca por alternativas sustentáveis ao marfim animal motivou a redescoberta destas sementes, que são conhecidas internacionalmente de várias formas: jarina; *ivory nut* (inglês); *tagua* (espanhol); *tagua nut* (regiões de influência norte americana); *corozo* (regiões de influência britânica); *Steinuss* (alemão), entre outros [1,2].

### 2.2.2 Biojoias de marfim-vegetal

Apesar da proibição internacional ao comércio de marfim, estima-se que 20.000 elefantes africanos são abatidos anualmente para a comercialização de suas presas, que são utilizadas como matéria-prima para a fabricação de ornamentos e joias consideradas artigos de luxo em países asiáticos como a China, por exemplo, onde 1 kg deste material pode ser vendido ilegalmente por 1.100 dólares americanos [3].

Além das presas de elefantes, este material costuma ser obtido a partir da caça de animais tais como hipopótamos, baleias e javalis selvagens [33]. Outra fonte de marfim são as presas de mamute, extraídas de mamutes congelados no subsolo das tundras siberianas. Este material é comercializado por um terço do marfim de elefantes e seria uma alternativa mais sustentável. Por outro lado, os artesãos preferem utilizar o marfim de elefante pois este é mais recente e, portanto, de entalhe mais fácil [3].

Neste contexto, devido à sua aparência e textura similares ao marfim animal e apelo sustentável, as sementes de marfim-vegetal têm se destacado como uma alternativa acessível e consciente para a confecção de peças de luxo que não contribuem à deterioração do ambiente ou à extinção de animais, gerando renda para populações remanescentes florestais e reduzindo o desmatamento, visto que estas são encontradas em regiões de mata fechada e são coletadas no chão, após a maturação dos frutos pelas palmeiras [3,4,30,34]. Em um ano, estima-se que uma única palmeira produz tanto marfim quanto um elefante africano produz ao longo de sua vida inteira [30].

As sementes em estado bruto são comercializadas por cerca de 6 dólares americanos por kg (Tabela 1) e têm sido cada vez mais usadas pelos fabricantes de joias de luxo [3]. A empresa *Naya Nayon* [35], por exemplo, sediada no Equador, exporta anualmente cerca de 200.000 dólares americanos em sementes para a França, por exemplo, seu principal mercado [3, 35]. A empresa francesa *NODOVA* [33], que comercializa joias produzidas exclusivamente com sementes de jarina, vendeu mais que 300.000 euros em peças durante o ano de 2016 para a França, Reino Unido e alguns países na Ásia [3,33]. No Brasil, o mercado de joias com sementes, conhecidas como “biojoias”, é composto por pequenas e microempresas que comercializam seus produtos principalmente para o mercado internacional. Um exemplo é a designer amazonense *Maria Oiticica*, cujas lojas são sediadas no Rio de Janeiro [36].

Tabela 1 – Preço da semente em comparação ao marfim animal. Adaptado de [3].

| Matéria-prima                    | Preço (Dólar americano/kg) |
|----------------------------------|----------------------------|
| Semente de jarina bruta          | 6                          |
| Semente de jarina seca e fatiada | 30                         |
| Marfim de elefante               | 1100                       |
| Marfim de mamute                 | 350                        |

A primeira coleção de peças de alta joalheria produzidas empregando sementes de marfim-vegetal foi lançada em 2017 pela *designer* Alexandra Mor, intitulada “*Tagua Seeds Collection*”, associando-as a metais e pedras preciosos tais como diamantes, ouro e platina [30]. No mesmo ano, durante o mês de setembro, uma exposição com o nome *US Protagonists* foi realizada pela revista *Vogue Italia* [4] em parceria com a plataforma *Istdibs* [37], que comercializa antiguidades pela *internet*. O evento reuniu doze marcas de alta joalheria para expor peças contendo as sementes de jarina, com o objetivo de expandir a confecção de peças de alta joalheria com apelo sustentável. Uma das peças apresentadas pela marca *Sylva & Cie.*, intitulada “*Handmade Swallow Bird Tagua, Opal and Diamond Necklace*”, foi avaliada em 127.000 dólares americanos, contendo além da semente, ouro 18 quilates, diamantes e opala [4,37]. Estima-se que, devido à recente proibição às vendas domésticas de marfim na China, ocorra uma expansão na exportação de sementes assim como na venda de joias de luxo que substituiriam os artigos produzidos com marfim animal [34]. As seções subsequentes descrevem a espécie de marfim-vegetal predominante no Brasil e suas características físico-químicas, de acordo com a literatura.

### 2.2.3 *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav.

Entre as diversas espécies de palmeiras do gênero *Phytelephas*, a palmeira encontrada no Brasil, conhecida popularmente como jarina, possui o nome científico *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav. Esta se diferencia das outras espécies principalmente por sua altura. Enquanto as palmeiras da espécie *Phytelephas aequatorialis*, encontradas no oeste do Equador, alcançam até quinze metros de altura, as encontradas nas planícies de inundação dos estados de Rondônia, Acre e Amazonas alcançam cerca de cinco metros de altura [1,5]. Além disso, o tamanho das sementes é diferenciado. Enquanto as sementes de *Phytelephas aequatorialis* variam entre 5 a 7 cm

de diâmetro, o que as tornou mais exploradas no século XIX, uma vez que o diâmetro médio das sementes de *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav. encontra-se em torno de 2 cm [32,38].

A palmeira de jarina apresenta pequeno porte, seu caule é relativamente curto e pode alcançar até cinco metros de altura. A germinação de suas sementes é lenta, ocorrendo em torno de 3 a 4 anos, assim como a frutificação é alcançada apenas em torno de 7 a 25 anos, ocorrendo anualmente após esse período. As árvores fêmeas produzem cerca de 6 a 8 cachos por ano contendo entre 8 a 12 sementes, ilustradas na Figura 3. As sementes também apresentam tegumento composto por 3 camadas, que é removido nas operações de lixamento e polimento [1, 38]. Suas folhas são usadas para a fabricação de telhados, assim como a semente não amadurecida e seu palmito podem ser usados para alimentação. Sendo assim, a palmeira pode ser aproveitada por completo, apesar do foco em suas sementes [38,39].



Figura 3 – Ouriço contendo sementes de jarina. Semente de jarina com casca.

Sua exploração é extrativista, visto que não há cultivo para fins industriais no Brasil. Sendo assim, a semente deve ser explorada de forma sustentável, uma vez que suas germinação e frutificação são lentas [40]. As palmeiras de *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav. também são encontradas na Bolívia, Peru, Colômbia e Equador [1].

#### 2.2.4 Morfologia e propriedades mecânicas

De acordo com COSTA *et al.* [1], o endosperma das sementes é formado por camadas concêntricas de dimensões submilimétricas. Além disso, apresentam uma cavidade central irregular, restrita a seu interior. Quanto às propriedades mecânicas, apresentam dureza mediana, equivalente a 2,5 na escala de Mohs e densidade de 1,43 g/cm<sup>3</sup>, inferior à do marfim animal. Além disto, é descrita como um material microporoso, o que permite sua coloração com facilidade.

Estas características são analisadas com maior detalhe por YANG *et al.* [2]. Os autores analisaram a morfologia da semente com técnicas mais sofisticadas e compararam suas propriedades mecânicas às obtidas para o marfim animal. Como resultado, foi determinado que as camadas concêntricas que constituem as sementes contêm túbulos cujos diâmetros variam entre 25 e 50  $\mu\text{m}$ , com comprimento médio de 100  $\mu\text{m}$ , confirmando a porosidade do material. Estes túbulos arranjam-se de forma hexagonal, conforme ilustrado na Figura 4, com uma estrutura similar à de um material poroso tipo lótus. A partir destes túbulos, denominados túbulos primários, túbulos secundários, de poucos micrômetros de diâmetro, crescem de forma radial, indicando que a porosidade das sementes é altamente variável. Por outro lado, uma porosidade média de 17% foi calculada a partir de seu volume.

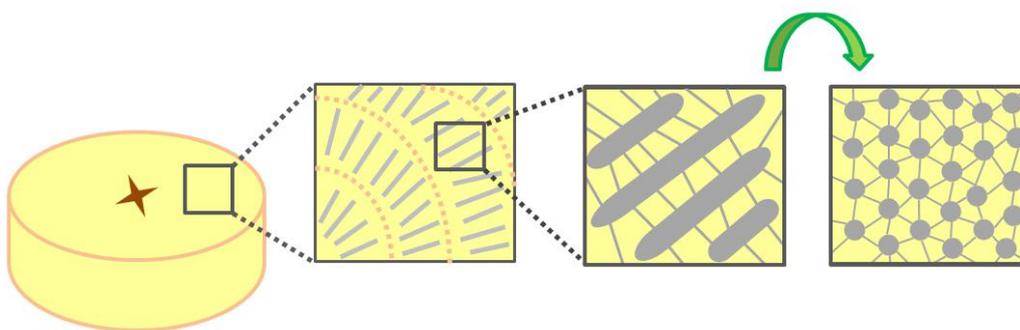


Figura 4 – Esquema da morfologia da semente apresentando túbulos primários e túbulos secundários em diferentes direções.

Além da caracterização estrutural, YANG *et al.* [2] avaliam suas propriedades mecânicas, cujos resultados principais são descritos na Tabela 2. De forma geral, suas propriedades são inferiores às apresentadas pelo marfim animal, porém apresentam-se na mesma ordem de grandeza.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas da jarina em comparação ao marfim animal. Adaptado de YANG *et al.* [2].

| Propriedade                          | Jarina         | Marfim animal (seco) |
|--------------------------------------|----------------|----------------------|
| Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )        | $1,2 \pm 0,2$  | 1,7 – 1,9            |
| Módulo de Young (GPa)                | $1,5 \pm 0,5$  | ~12,5                |
| Limite de resistência à tração (MPa) | $26 \pm 10$    | 36 – 110             |
| Tenacidade (MPa)                     | $0,65 \pm 0,4$ | 0,49 – 0,87          |

### 2.2.5 Composição química das sementes

Quanto à caracterização química, não há referências a respeito do teor de celulose, hemicelulose e lignina referentes às sementes da palmeira *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav. Por outro lado, CAIZA [32] realizou a análise lignocelulósica de sementes de *Phytelephas aequatorialis macrocarpa*, obtendo como resultados: 50,68% celulose; 34,38% hemicelulose e 1,35% de lignina, associando o percentual restante a componentes minoritários e umidade. Neste sentido, é esperado que a composição química entre as espécies seja similar.

De acordo com análises de cromatografia, a fração hemicelulósica do endosperma das sementes é constituída principalmente por manana, um polissacarídeo linear composto por unidades de  $\beta$ -d-manose. Este polissacarídeo também pode ser encontrado em sementes de tâmara e em grãos de café, assim como em algas verdes e vermelhas dos gêneros *Codium*, *Acetabularia*, *Dasycladius*, *Batophora*, entre outras [8]. Além das mananas, açúcares como glicose, galactose, arabinose, xilose e ramnose podem ser detectados em menor quantidade [5,2,32].

A manana é um composto de reserva energética que é lentamente degradado por enzimas como endo- $\beta$ -mananase e  $\beta$ -manosidase. Além de fornecer energia para o desenvolvimento do embrião, este polissacarídeo confere proteção mecânica contra danos durante o processo de germinação, que é relativamente longo [40,41].

Análises químicas e morfológicas mostram que as sementes são constituídas por dois tipos de mananas, denominadas I e II. As mananas encontradas no endosperma das sementes de jarina diferenciam-se em dois tipos: I e II. O tipo I ocorre na forma granular, é cristalino e pode ser extraído com hidróxido de sódio, enquanto o tipo II é constituído de microfibrilas similares a da celulose e não pode ser extraído diretamente. Neste caso, este é isolado por precipitação a partir de uma solução cuproamoniacal. Ambas as mananas apresentam uma estrutura química similar composta por cadeias de  $\beta$ -d-manose, conforme ilustrado na Figura 5. Além disso, seus pesos moleculares são diferentes, sendo em torno de 17-21 unidades para a manana I e 80 para a manana II [9]. Como componentes inorgânicos, podem ser detectados sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e pequenas quantidades de alumínio e fósforo [1].

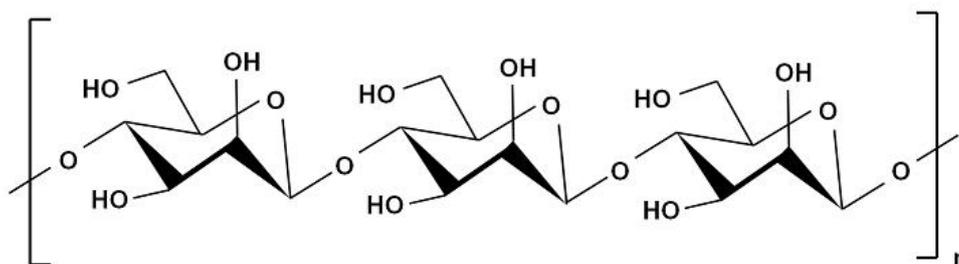


Figura 5 – Fórmula molecular da manana

A estrutura química da manana é similar à celulose, apresentando diversos grupos hidroxila (-OH) em sua composição, que além de atuarem como sítios de reatividade para a biodegradação, tornam o material hidrofílico e, conseqüentemente, um ambiente favorável ao desenvolvimento de micro-organismos [10].

#### 2.2.6 Durabilidade

As sementes de jarina apresentam durabilidade reduzida em comparação ao marfim animal devido à susceptibilidade ao ataque por fungos e insetos, conforme ilustrado na Figura 6, com sua longevidade dependente da condição fitossanitária [1]. Vários gêneros de fungos associados a estas sementes foram reportados na literatura. De acordo com FELIX [6], fungos dos gêneros *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Eutotium*, *Penicillium* e *Rhizopus* podem ser identificados a partir do teste de *Blotter*. Além destes, LEÃO *et al.* [29] identificaram fungos dos gêneros *Curvularia*, *Fusarium*, *Paecilomyces* e *Rhizoctonia*. Os dois trabalhos destacam que o gênero predominante nas sementes é o *Aspergillus*, fungo de armazenamento.

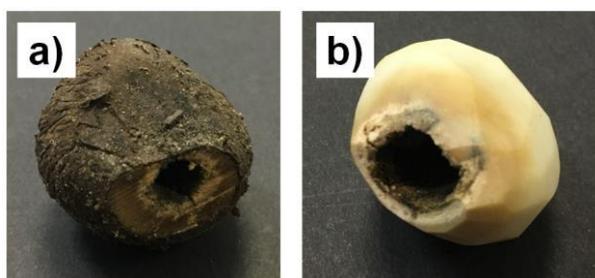


Figura 6 – Semente de jarina deteriorada com casca interna (a), endosperma da semente com deterioração (b).

Segundo CAIZA [32], esta susceptibilidade ao ataque por estes patógenos pode estar associada à composição lignocelulósica das sementes, que apresentam baixos

teores de lignina e extrativos (como óleos, gorduras e ceras). A lignina é um componente estrutural que confere impermeabilidade e resistência à degradação às paredes celulares, enquanto as gorduras e ceras atuam como agentes protetores à degradação. Sendo assim, devido ao baixo teor destes componentes, as sementes apresentam susceptibilidade à degradação. Além disso, conforme descrito anteriormente, isto pode estar associado à sua composição hemicelulósica abundante em grupos hidroxila [10].

Além do ataque por fungos, as sementes também se encontram sujeitas ao ataque de insetos. NOGUEIRA [42] descreve a formação de galerias e orifícios realizados por insetos da família *Scotylidae*. As perfurações e cortes realizados nas sementes para a confecção de biojoias facilitam o acesso destes insetos. De acordo com PEREIRA e SALVADORI [43], além de atuar como pragas primárias, deteriorando sementes intactas, os insetos podem ser vetores de micro-organismos, além de permitir o ataque por outros insetos que não tem a capacidade de atacar grãos intactos, denominados pragas secundárias. Sendo assim, para evitar a biodegradação, faz-se necessário um controle das condições fitossanitárias das sementes e do seu ambiente de armazenamento.

## **2.3 Sementes e aspectos fitossanitários**

### *2.3.1 Condições de armazenamento*

As sementes utilizadas em artesanato não precisam ser germinadas e, portanto, são armazenadas em temperatura ambiente para suprir a demanda dos períodos de escassez. Por outro lado, os locais de armazenamento das sementes por comerciantes de biojoias geralmente não apresentam condições adequadas para sua conservação, resultando em prejuízos econômicos e perda de credibilidade, visto que sua deterioração pode resultar na devolução de peças em grande quantidade [6,7].

O ataque por agentes patógenos como fungos e insetos causa danos à sua qualidade, afetando sua cor, tamanho e peso. Geralmente, as sementes chegam aos locais de destino contaminadas e deterioram-se em pouco tempo, por meio de alterações visíveis como mudança de cor e desidratação profunda. Assim como sementes saudáveis podem ser contaminadas por outras da mesma espécie, pragas exóticas podem ser disseminadas devido ao contato com espécies exóticas sem fiscalização [6,7].

De acordo com NEEGARD [11], a maioria dos patógenos presentes nas sementes são fungos, que podem ser diferenciados em fungos de campo e fungos de armazenamento. Os fungos de campo são aqueles que invadem as sementes durante a colheita, como os do gênero *Fusarium*, por exemplo. Estes fungos precisam de alta umidade relativa para desenvolver-se, geralmente acima de 95% e, por consequência, são inativos durante o armazenamento. Por outro lado, os fungos de armazenamento podem desenvolver-se sem a presença de água livre, sendo as espécies mais predominantes as dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*. Estes geralmente são ativos em umidades em torno de 70 a 90%, sendo a composição de flora de fungos nas sementes altamente dependente do seu teor de umidade. Devido a este fator, sementes colhidas em regiões quentes e chuvosas, como a região Amazônica, apresentam fungos em abundância, devido às condições favoráveis a seu desenvolvimento.

Segundo resultados publicados por LEÃO *et al.* [29], sementes de jarina colhidas no Acre apresentaram teor de umidade de 17,37%, acima do valor aceitável para armazenamento (7%) sendo necessária sua secagem para posterior utilização. Durante o beneficiamento, a etapa de secagem pode ser realizada ao ar livre, ao sol, ou em estufa, sendo esta última opção a de maior custo [44].

Além da umidade, outro fator importante durante o armazenamento é a temperatura. A maioria dos fungos de campo é sensível a altas temperaturas, enquanto fungos de armazenamento desenvolvem-se a temperaturas intermediárias. Um exemplo são os fungos da espécie *Aspergillus flavus*, que se desenvolvem a temperaturas em torno de 35°C. Sendo assim, em geral, recomenda-se armazenar sementes em ambientes com baixas temperaturas e ar seco, diminuindo seu processo de troca gasosa e resultando em menor absorção de água. Além disso, o controle destas variáveis permite impedir o surgimento de insetos, evitando que estes contribuam para o aumento do conteúdo de umidade dos grãos e carreguem os esporos produzidos pelos fungos, disseminando-os [11,44].

Outro fator que promove a invasão das sementes por fungos de armazenamento são danos mecânicos. Trincas, fraturas e arranhões na superfície das sementes podem favorecer a entrada destes agentes patógenos [11,44].

Fungos de armazenamento podem causar descoloração do embrião ou da semente inteira, assim como sua presença pode ser nociva à saúde humana. A espécie *Aspergillus flavus*, por exemplo, pode causar reações alérgicas do trato respiratório superior e inferior [11]. Como as biojoias são utilizadas em contato direto com a pele,

faz-se necessário inativar a ação destes fungos, seja para aumentar a durabilidade das peças, como para evitar efeitos nocivos aos usuários. Desse modo, as sementes de ambos os lotes, armazenados e novos, provenientes da colheita costumam passar por tratamentos para evitar a contaminação por insetos e fungos [44].

### 2.3.2 Tratamento de sementes

Segundo MACHADO *et al.* [45] o tratamento de sementes consiste em aplicar agentes físicos, químicos ou biológicos (isolados ou não) ou manejá-las de forma que seus valores cultural e comercial sejam mantidos ou melhorados. Por outro lado, PARISI e MEDINA [46] o definem como a aplicação de processos e substâncias que permitam a expressão máxima do potencial genético das espécies por meio do aperfeiçoamento de seu desempenho. Esses processos geralmente envolvem medidas de desinfecção e proteção das sementes contra patógenos como fungos, bactérias, insetos e, em certo grau, nematoides [11].

Os tratamentos de sementes se baseiam em agentes físicos, químicos, biológicos e, em menor escala, bioquímicos. Os processos físicos consistem em expor as sementes ao calor, geralmente a temperaturas que resultem na eliminação dos patógenos, mas não danifiquem as sementes. Entre eles, podem ser citados tratamentos com água quente; tratamento seco ao calor; tratamento térmico solar e tratamento a vapor aerado. Por outro lado, estes tratamentos atuam apenas nos micro-organismos presentes nas sementes, não apresentando um efeito residual para o controle de patógenos presentes no solo ou nas próprias plantas [11, 45]. Além disso, o uso de calor limita a aplicação para sementes específicas. No caso das sementes de jarina, por exemplo, devido à sensibilidade a calor, o aquecimento pode resultar em mudanças de cor e degradação [42].

Os tratamentos químicos são comercialmente os mais utilizados devido à simples execução e baixos custos em comparação a outros tratamentos, sendo utilizados no Brasil para sementes de soja, milho, algodão e trigo [45]. Estes consistem na aplicação de produtos com propriedades antimicrobianas como fungicidas e inseticidas, sendo a exposição realizada de diversas formas, como a imersão das sementes, pulverização dos compostos em solução, fumigação e peletização. Os produtos químicos são baseados em compostos inorgânicos de elementos como cobre, enxofre, mercúrio e prata ou compostos orgânicos como quinonas, policlorobenzenos e brometos de metila [11].

Apesar da facilidade de execução e menor custo relativo, os tratamentos químicos podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Como resultado destes, concentrações suficientemente altas de ingredientes ativos podem permanecer na superfície das sementes. Sob condições de armazenamento por longos períodos, estes compostos degradam-se formando produtos altamente tóxicos, que tornam as sementes inapropriadas para o plantio, consumo humano / contato com a pele e consumo animal. A remoção química por via úmida destes compostos requer grandes quantidades de água e solventes orgânicos e tecnologias de secagem com custo relativamente alto [12].

Além disso, há o risco durante a execução destes processos químicos ao operador, principalmente caso tenham sido empregados compostos de mercúrio, que podem ser rapidamente absorvidos pelos pulmões, trato gastrointestinal e pele e resultar em bioacumulação e danos ao sistema nervoso central. Compostos de cobre como o sulfato de cobre básico, por exemplo, podem causar náusea extrema e vômito se ingeridos ou inalados. Sendo assim, apesar da eficiência deste tratamento, são necessárias precauções para que seu manejo seja realizado com segurança [11].

Outros tratamentos aplicados a sementes são os biológicos e bioquímicos. Os tratamentos biológicos envolvem a incorporação de micro-organismos que atuam induzindo resistência nas plantas contra o ataque dos patógenos. Os bioquímicos, por sua vez, envolvem processos químicos e biológicos como a fermentação aeróbica de sementes de tomate, por exemplo. Entretanto, estes tratamentos têm sido aplicados em menor escala, pois requerem maior controle operacional [11,45].

## **2.4 Tratamento de sementes a plasma frio**

A redução na produtividade de insumos agrícolas em países como Austrália, China e EUA, principalmente devido às secas, motivou o estudo de técnicas alternativas para aperfeiçoar o desempenho de germinação das sementes, além de reduzir danos causados por patógenos presentes nas mesmas ou no solo. Neste contexto, a fim de evitar uma redução significativa da produção de alimentos, surgem trabalhos nas últimas duas décadas estudando o uso do plasma frio como uma tecnologia alternativa ou complementar para estimular o crescimento de sementes ou reduzir a contaminação nas mesmas. Estes tratamentos reduzem as camadas microbianas nas sementes e alteram suas propriedades de absorção de água [12]. Por outro lado, para compreender como o plasma interage com as sementes e modifica suas propriedades superficiais, faz-se necessária a compreensão dos conceitos que serão descritos nas próximas subseções.

### 2.4.1 Plasmas

Plasmas são gases ionizados total ou parcialmente, contendo concentrações altas de espécies energizadas e quimicamente ativas como elétrons, íons, átomos, radicais e fótons de diferentes comprimentos de onda que os tornam um ambiente extremamente reativo [47,48]. Estes podem ser gerados a partir da excitação de moléculas gasosas e átomos por meio de elétrons energizados por energia mecânica (compressão adiabática), térmica (fornos aquecidos eletricamente), química (reações exotérmicas), radiante (radiações eletromagnéticas de alta energia, feixes de elétrons), eletromagnética (arcos, coronas, corrente contínua, rádio frequência, micro-ondas), ou a combinação destas (energia mecânica e térmica presentes em explosões) [12,48,50]. Estas formas de energia promovem um aumento da energia cinética dos elétrons resultando em um aumento do número de colisões com as moléculas do gás, resultando em processos de excitação e ionização, conforme ilustrado na Figura 7 [12, 49].

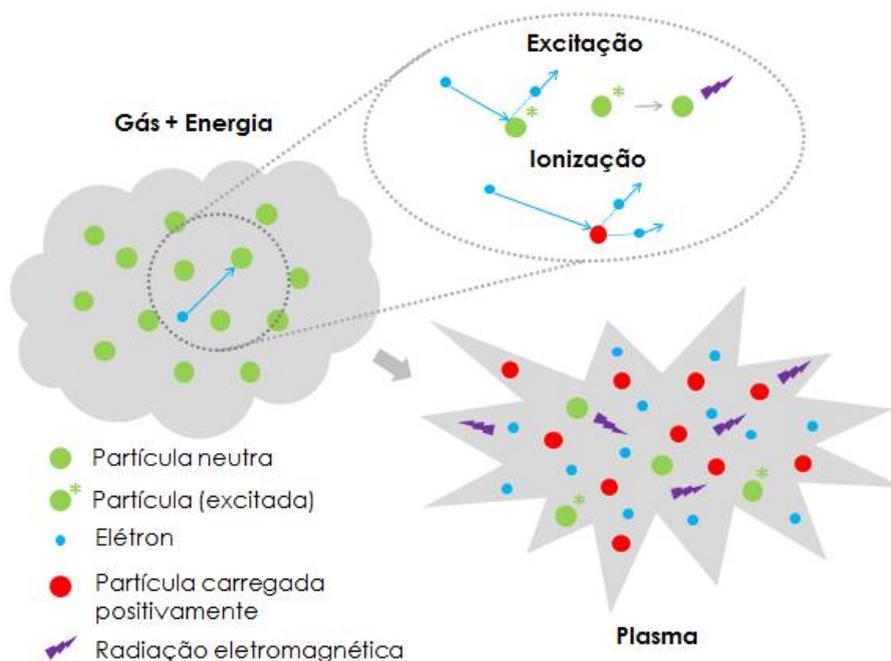


Figura 7 – Processo de formação de plasma e geração de espécies reativas

As cargas elétricas livres presentes nos plasmas os tornam condutores elétricos e os tornam susceptíveis a campos eletromagnéticos [47]. Apesar de apresentarem espécies eletricamente carregadas ao longo de seu volume, são eletricamente neutros, visto que a densidade eletrônica é balanceada pela carga dos íons positivos [47,48].

Estima-se que 99% do universo seja composto por plasma em vez de matéria condensada. Entre os principais exemplos de plasmas gerados naturalmente, podem ser citadas as nebulosas gasosas, os gases interestelares e o centro das estrelas, incluindo o Sol [47,50]. Na Terra, a ionosfera, as auroras boreais e os relâmpagos, são exemplos de plasmas de ocorrência natural [48,50]. Plasmas também podem ser produzidos artificialmente, e apresentam aplicações em diversas indústrias, como a nuclear e a eletrônica, e em produtos como *lasers* e lâmpadas fluorescentes, por exemplo [47].

#### 2.4.2 Plasmas frios

Diversos processos para a modificação da superfície de materiais sensíveis à altas temperaturas têm sido realizados empregando plasmas distantes do equilíbrio termodinâmico, denominados plasmas não-térmicos ou plasmas frios. Os plasmas frios permitem intensificar processos químicos convencionais, aumentar sua eficiência e estimular reações químicas impossíveis por métodos tradicionais por meio da energia promovida por suas espécies quimicamente ativas, mantendo o material a uma temperatura próxima da ambiente [12,47,49].

O conceito de temperatura em um plasma refere-se às energias médias das partículas (neutras e carregadas) e seus graus de liberdade (translacional, rotacional, vibracional e aqueles relacionados à excitação eletrônica). Como os plasmas são um sistema multicomponente, cada componente pode apresentar uma temperatura distinta. Em descargas elétricas comuns para a geração de plasma em laboratório, por exemplo, a energia de um campo elétrico é acumulada inicialmente pelos elétrons por meio de colisões e, posteriormente, é transferida para as partículas mais pesadas.

O livre caminho médio de uma partícula consiste na distância média que esta percorre entre colisões sucessivas. Os elétrons recebem energia do campo elétrico enquanto percorrem seu livre caminho médio e, durante a colisão com partículas de maior massa, como átomos e íons, perdem apenas uma pequena porção da energia por serem partículas muito mais leves. Como resultado, a temperatura dos elétrons em um plasma é inicialmente maior que a das partículas mais pesadas. Subsequentemente, as colisões dos elétrons com as partículas de massa maior podem equilibrar estas temperaturas a partir do efeito Joule, a não ser que o tempo ou a energia não sejam suficientes (como em coronas e descargas pulsadas) ou haja um mecanismo de resfriamento para evitar o aquecimento completo do gás [47].

Para gases totalmente ionizados, quando a frequência de colisões é alta em comparação ao tempo de trânsito das partículas, os elétrons perdem energia para as espécies mais pesadas por meio de aquecimento Joule, resultando em um regime onde a temperatura das espécies iônicas é aproximadamente a mesma dos elétrons. Este tipo de plasma é denominado plasma térmico, caracterizados por temperaturas na ordem de  $10^4$  K. Nos plasmas térmicos, os processos de ionização e processos químicos são determinados pela temperatura, e são geralmente aplicados na fabricação de semicondutores, soldagem, fusão e processos nucleares [47,48,50].

Gases ionizados fracamente podem formar plasmas distantes do equilíbrio termodinâmico, denominados plasmas não térmicos ou plasmas frios. Nestes plasmas a temperatura dos elétrons excede a temperatura das partículas pesadas e os processos de ionização e reações químicas são determinados diretamente pela temperatura dos elétrons e, portanto, não são sensíveis a processos térmicos e à temperatura do gás. Em vários sistemas de plasma frio, a temperatura dos elétrons é cerca de 1 eV ( $10^3$  K), enquanto a temperatura do gás é próxima à temperatura ambiente. Apesar de a temperatura média dos elétrons ser várias vezes maior que a ambiente, o número de elétrons energizados é apenas uma fração da massa do gás em comparação à das partículas pesadas, resultando em um aumento pequeno na temperatura do gás [47,50]. Estes plasmas são geralmente obtidos a baixas pressões ou potências, ou a partir de sistemas de descargas pulsadas [47]. Por outro lado, plasmas frios também podem ser gerados à pressão atmosférica e têm sido utilizados em diversas aplicações, devido à redução de custo em comparação a sistemas de com gases a baixas pressões, que empregam sistemas de vácuo.

#### *2.4.3 Sistemas de geração de plasma frio à pressão atmosférica*

Plasmas frios à pressão atmosférica tornaram-se recentemente uma área de pesquisa de destaque devido a suas diversas aplicações nas áreas de saúde, remediação de problemas ambientais, processamento de materiais, eletroquímica, nanotecnologia, entre outras. Além disso, os sistemas de geração de plasma frio têm sido os mais empregados para o tratamento de sementes, devido ao menor custo e versatilidade e fácil geração de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio a partir de ar atmosférico [12,51].

Ao trabalhar em pressão atmosférica, devido à alta frequência de colisões entre elétrons e partículas neutras, manter as condições distantes do equilíbrio termodinâmico

evitando a formação de plasmas térmicos torna-se uma tarefa de maior dificuldade. Assim, duas estratégias têm sido empregadas na fabricação destes sistemas: o projeto das células de descarga e a excitação do plasma usando alta frequência, conforme ilustrado na Figura 8 [19].

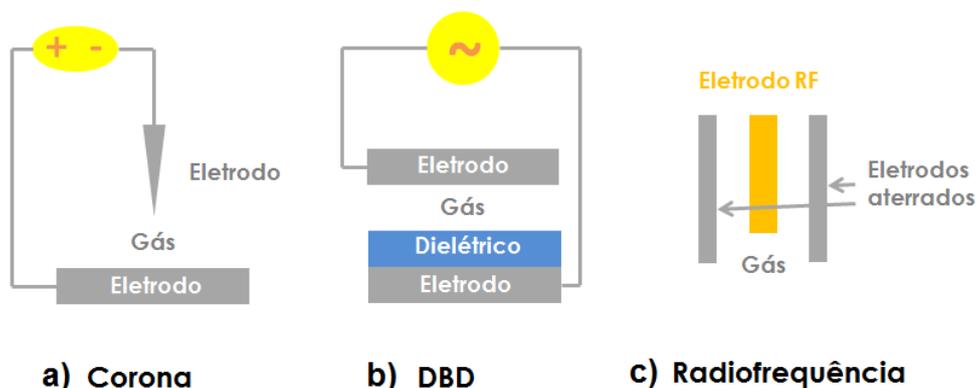


Figura 8 – Exemplos de sistemas para geração de plasma à pressão atmosférica: descarga de corona (a), descarga de barreira dielétrica (b), e sistema com fonte de radiofrequência (c).

A primeira estratégia consiste em projetar as células de descarga com geometrias de eletrodo altamente assimétricas, barreiras dielétricas ou confinar o plasma a dimensões submilimétricas. Entre os sistemas que empregam estes tipos de construção, os mais reportados são as descargas de corona, descargas de barreira dielétrica e microplasmas [19].

Os sistemas com descargas de corona apresentam configurações altamente assimétricas e eletrodos de alta curvatura, como fios de pequeno diâmetro, por exemplo, que podem estar dispostos em geometrias ponto-plano, fio-plano, fio-cilindro, entre outras. Ao aplicar uma alta voltagem ao eletrodo de menores dimensões, um campo elétrico de alta intensidade é formado a seu redor e a ruptura do gás ocorre na sua proximidade, formando um plasma frio a partir de um gás pouco ionizado. Estes sistemas têm sido bastante utilizados para aumentar a molhabilidade de materiais poliméricos comercialmente [19,49]

As descargas de barreira dielétrica (*dielectric barrier discharge*, DBD) são geradas a partir da aplicação de corrente alternada entre dois eletrodos separados por uma camada de material dielétrico que pode ser vidro, quartzo, ou outros materiais cerâmicos e poliméricos. A presença da camada dielétrica impede o transporte de carga (corrente) e limita a duração da descarga, evitando a formação do plasma térmico. Além

disso, a descarga ocorre por meio da indução de elétrons e a polarização do dielétrico. Suas principais aplicações comerciais têm sido o tratamento de superfícies e a deposição de filmes finos [13,19,49].

Os microplasmas são sistemas nos quais o plasma é confinado a cavidades submilimétricas em pelo menos uma dimensão. Este confinamento sob condições de pressão atmosférica resulta em um aumento da temperatura dos elétrons com uma diminuição da temperatura do gás. Estes sistemas geralmente associam conceitos da construção das descargas de corona e DBD em sua fabricação, e têm sido utilizados para a fabricação de nanomateriais tais como nanopartículas na forma de pós ou dispersões coloidais [19].

A segunda estratégia para formar plasmas à pressão atmosférica é gerar descargas a partir de excitação por radiofrequência ou micro-ondas [19]. Estes sistemas empregam campos elétricos de corrente alternada de alta frequência, entre MHz a GHz. Nas descargas de micro-ondas, ondas eletromagnéticas com frequências excedendo centenas de MHz são incididas, em ressonância, em uma câmara, onde o plasma é gerado. Estes sistemas têm sido empregados no tratamento de superfícies internas de estruturas tubulares de materiais sensíveis ao calor. Por outro lado, a radiofrequência capacitiva consiste em aplicar voltagens alternadas entre os eletrodos, geralmente placas metálicas paralelas, fazendo com que estes atuem como catodo e anodo de forma alternada. As frequências, neste caso, encontram-se na faixa de 1 kHz a  $10^3$  MHz, sendo a mais utilizada comercialmente a de 13,56 MHz, produzindo descargas luminescentes uniformes sem a presença de dielétricos [13,19,49].

As configurações citadas anteriormente podem ser arrançadas na forma de um jato de plasma, no qual a região ativa da descarga é soprada por um gás auxiliar em fluxo, que arrasta as partículas para longe do eletrodo e forma um fluxo de partículas ativas, resultando num jato de plasma, que apresenta como vantagens alta potência e aplicabilidade local [49].

#### *2.4.4 Jatos de plasma frio à pressão atmosférica*

Os avanços tecnológicos na área de geração de plasma frio e a crescente demanda industrial por tecnologia para processamento de superfícies incentivaram o desenvolvimento de dispositivos na forma de jatos de plasma frio à pressão atmosférica. Estes sistemas atuam como fontes remotas onde o plasma, gerado no interior do dispositivo, pode ser lançado além de suas fronteiras físicas, estendendo-se a sua

vizinhança na forma de uma pluma de plasma, que geralmente possui dezenas de milímetros, conforme ilustrado na Figura 9 [19].

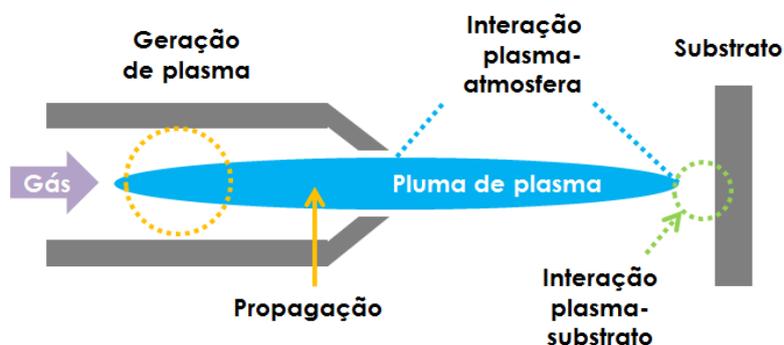


Figura 9 – Jato de plasma frio e propagação da pluma de plasma

Estruturalmente, estes sistemas geralmente consistem na montagem de eletrodos para a geração da descarga e um canal por meio do qual um gás de alimentação flui. A seção transversal destes canais é pequena, limitando-se a poucos milímetros nas fontes de DBD ou radiofrequência visto que a operação à pressão atmosférica requer altas voltagens para a ruptura dos gases. Os aparatos podem também ser equipados com sistemas de deslocamento para melhorar a uniformidade da área tratada e também para aumentar a área de tratamento. Outra estratégia para o aumento da área de tratamento seria a utilização de *arrays* ou sistemas contendo mais de um jato acoplado. Entretanto, nesses casos ocorre a interação entre as diferentes plumas de plasma, fazendo-se necessário um maior controle dos parâmetros de descarga [19].

Além da vantagem da operação à pressão atmosférica, que garante redução de custo, e facilidade para manuseio e manutenção do aparato, os jatos de plasma apresentam operação remota, o que permite trazer as espécies reativas do plasma ao ambiente externo e processar objetos tridimensionais complexos, além de facilitar sua integração a linhas de produção pré-existentes [19].

Por outro lado, é necessário maior esforço para otimização dos processos pois muitos fatores podem afetar as propriedades físicas e químicas da pluma de plasma, já que esta se propaga em um ambiente externo na direção do substrato a ser tratado e é afetada pela umidade e contaminações presentes no ar atmosférico [19].

#### 2.4.5 Interação do plasma com a superfície de polímeros

As reações de ionização que ocorrem nos plasmas geram espécies reativas que interagem com a superfície dos polímeros por meio de mecanismos físicos e químicos, alterando suas propriedades sem modificações das características de seu volume. Ao trabalhar em ar atmosférico, diversas espécies podem ser formadas, tais como: oxigênio e nitrogênio excitados eletronicamente e de forma vibracional; espécies reativas de oxigênio (oxigênio atômico, ozônio); espécies reativas de nitrogênio (nitrogênio atômico, nitrogênio em estado excitado, óxido nítrico) e espécies provenientes da umidade (cátion  $H_2O^+$ , ânion  $OH^-$ , radical  $OH$  ou peróxido de hidrogênio) [49,50,51].

Diversas reações ocorrem no plasma e estas são classificadas em homogêneas e heterogêneas. As reações homogêneas são aquelas que ocorrem diretamente no gás ionizado, sem interação com o substrato, como por exemplo, a geração de  $O_3$  (ozônio) a partir do  $O_2$  (oxigênio). Por outro lado, as reações heterogêneas são aquelas nas quais o plasma entra em contato com o substrato, interagindo a partir de vários mecanismos de natureza física e química, tais como: ablação (*etching*), funcionalização (*grafting*), deposição (*coating*) e reticulação (*crosslinking*). Estes mecanismos encontram-se esquematizados na Figura 10 [12,13,47,48].

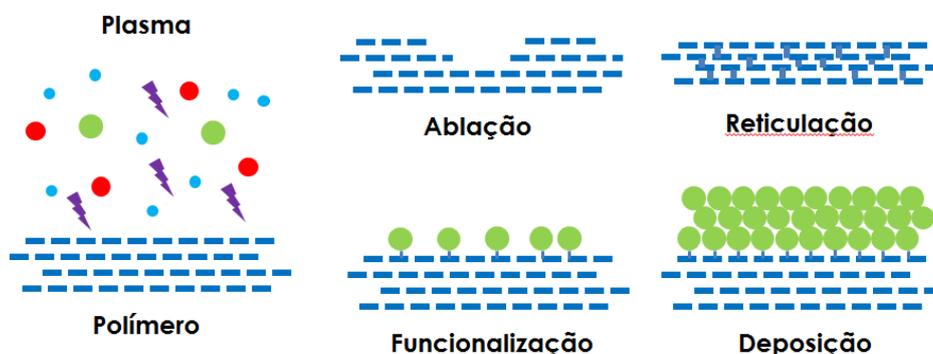


Figura 10 – Mecanismos de interação do plasma com a superfície de polímeros: ablação, reticulação, funcionalização e deposição.

As reações de ablação consistem em remoção de material da superfície por meio de reações de degradação, promovendo a cisão de cadeias poliméricas, produzindo fragmentos de baixa massa molecular, o que resulta em uma perda de massa do material. Em geral, os polímeros mais sensíveis a este mecanismo incluem grupos

funcionais contendo oxigênio, tais como éteres e ácidos carboxílicos. Por outro lado, poliolefinas apresentam baixa susceptibilidade [48,50].

Além disso, o plasma pode introduzir grupos funcionais ao material, modificando sua energia de superfície e composição. De acordo com o precursor utilizado, é possível inserir grupos funcionais específicos tais como ácidos carboxílicos, aminas, fluoretos, cloretos, entre outros. Este mecanismo consiste em fixar átomos ou fragmentos do gás como um grupo funcional na superfície, por meio da reação de recombinação entre radicais gerados na superfície do polímero por meio do bombardeamento pelas espécies ativas do plasma e o radical ativado a partir das moléculas do gás. A título de exemplo, moléculas gasosas como oxigênio e nitrogênio ativadas interagem com a superfície formando grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas, carboxilas, aminas e amidas [48,50].

Ao utilizar precursores que contêm estruturas capazes de formar um polímero, é possível depositar revestimentos na superfície do substrato. A ativação do precursor ocorre devido à colisão de elétrons energizados no plasma, que leva a sua fragmentação e formação de espécies iônicas e radicais reativos, que formam camadas poliméricas por meio da recombinação destes fragmentos [47,48].

Em muitos casos, polímeros formados por polimerização a plasma apresentam composição química distinta e propriedades físico-químicas diferentes dos polímeros formados por polimerização convencional. Neste caso, as reações de propagação da polimerização não ocorrem por meio de reações de cadeia entre ligações duplas, mas por reações em etapas de recombinação entre radicais formados pela fragmentação dos precursores. Este processo, que ocorre pela fragmentação das moléculas de monômero, formação de sítios reativos (radicais) e recombinação dos fragmentos reativados é denominado polimerização atômica, pois em muitos casos a sequência das cadeias poliméricas formadas não é idêntica à das moléculas iniciais, conforme ilustrado na Figura 11 [48,50].



Figura 11 – Etapas do mecanismo de polimerização atômica.

Além dos processos supracitados, o bombardeamento pelas espécies do plasma pode formar radicais reativos na superfície que sofrem uma recombinação entre si, gerando uma reticulação que geralmente ocorre em uma camada micrométrica ou submicrométrica da superfície do polímero [47,48].

#### 2.4.6 Tratamento de sementes agrícolas a plasma frio

Os trabalhos envolvendo o tratamento de sementes por plasma frio concentram-se em modificar a superfície para alterar a absorção de água e conseqüentemente, afetar sua velocidade de germinação. Além disso, o plasma tem sido empregado para descontaminação destas sementes, eliminando agentes patógenos como fungos e bactérias de suas camadas superficiais por meio do mecanismo de ablação.

VOLIN *et al.* [52] trataram sementes de rabanete; soja; milho, feijão e duas espécies de ervilhas em um reator de plasma a baixa pressão usando uma fonte de radiofrequência. Os gases utilizados foram tetrafluoreto de carbono ( $CF_4$ ), *octofluorodecalin* (ODFD), anilina, hidrazina e ciclohexano. As sementes tratadas com  $CF_4$  e ODFD apresentaram germinação mais demorada, atribuída à deposição de uma camada hidrofóbica de material sobre suas superfícies, resultando na diminuição na taxa de absorção de água das sementes. Por outro lado, as espécies tratadas com anilina e hidrazina, que contém nitrogênio em sua composição, apresentaram germinação acelerada, atribuída à formação de uma camada superficial baseada em compostos de nitrogênio, uma vez que esse é um macronutriente necessário para os processos fisiológicos envolvendo a germinação. As sementes tratadas com ciclohexano, um gás baseado em carbono, apresentaram resultados dependentes da pressão de tratamento, visto que a pressões menores, uma camada hidrofóbica foi obtida na superfície das sementes, enquanto a maiores pressões, o plasma causou ablação da superfície, permitindo a entrada de água e oxigênio com maior facilidade, acelerando a germinação.

SELCUK *et al.* [53] investigaram a eficácia de plasmas de ar e hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ) para inativar e / ou eliminar fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* presentes na superfície de sementes de várias espécies como trigo, cevada, aveia, lentilhas, centeio, milho e grão-de-bico. Este trabalho também foi desenvolvido em um reator de plasma a baixa pressão. Como resultado, foi observado que a taxa de inativação dos fungos não dependia apenas do tipo de plasma, mas também do tempo de

tratamento e do tipo de semente, provavelmente associados à diferentes morfologias e composições químicas superficiais.

BORMASHENKO *et al.* [54] relacionam os resultados de germinação com medidas de ângulo de contato em água. Sementes de lentilhas, feijão e trigo foram submetidas a um tratamento a plasma de ar a baixa pressão em um reator indutivo. Como resultado principal, foi observada uma diminuição no ângulo de contato em água, com a variação mais significativa para a semente de trigo, na qual o ângulo de contato de  $115 \pm 2^\circ$  é diminuído para zero. Esta diminuição no ângulo de contato foi atribuída à oxidação promovida pelo tratamento, sendo a presença de grupos funcionais contendo oxigênio confirmada por meio de espectroscopia de massa de tempo de voo de íons secundários (TOF-SIMS). Ao analisar a morfologia das sementes anteriormente ao tratamento, foi observado que a eficiência deste está relacionada à rugosidade das superfícies. Quanto maior a rugosidade da superfície, menor é a eficiência do tratamento resultando em diminuições no ângulo de contato menos acentuadas.

Os trabalhos mais recentes empregam reatores de plasma frio à pressão atmosférica. KHAMSEN *et al.* [55] avaliaram o efeito de um sistema híbrido entre descarga de corona e *single dielectric barrier* sobre a inativação de patógenos em sementes de arroz, usando plasma de argônio. De forma similar aos trabalhos apresentados anteriormente, o tratamento resultou em um aumento na hidrofiliidade, com os melhores resultados obtidos para a mistura ar/argônio. As amostras tratadas apresentaram melhores desempenhos de germinação e apresentaram-se livres do ataque de agentes patógenos até 14 dias pós-tratamento.

Por outro lado, WANG *et al.* [56], enfatizam que a maioria dos trabalhos não caracteriza a química superficial das sementes, fundamental para compreender o efeito do tratamento a plasma sobre seu desempenho. Desse modo, sementes de algodão foram submetidas a um tratamento a ar e nitrogênio em um reator DBD e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O uso da técnica permitiu confirmar a ablação da superfície por meio da diminuição da intensidade de picos sem deslocamento lateral, mostrando que não houve modificação química das mesmas, porém as trincas geradas pelo tratamento as tornaram mais hidrofílicas. Além disso, os espectros de FTIR dos gases de exaustão associados à espectroscopia de emissão óptica permitiram identificar a presença de espécies como NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, que podem estimular processos bioquímicos e desativar os micro-organismos patogênicos.

Os trabalhos selecionados mostram que é possível modificar a superfície de sementes por meio do tratamento a plasma frio sem prejudicar sua germinação, ou até mesmo melhorá-la. Por outro lado, fatores como os parâmetros do tratamento, a configuração utilizada e a rugosidade das sementes afetam a eficiência do processo. Ainda, os processos químicos que ocorrem durante a interação plasma-semente não são completamente compreendidos, sendo necessário caracterizar a química superficial para investigar se a modificação da superfície das sementes é apenas física ou se houve a introdução de grupos funcionais ou a deposição de camadas de materiais com diferentes características de molhabilidade.

## **2.5 Revestimentos obtidos a partir de plasma e óleos**

Conforme apresentado na seção anterior, o plasma frio é uma solução limpa e eficiente para o tratamento de sementes, permitindo a melhoria de suas características germinativas e a eliminação de agentes patógenos que afetam sua condição fitossanitária. O uso de sistemas de tratamento à pressão atmosférica reduz o custo operacional e de manutenção, facilitando a aplicação comercial desta tecnologia. Por outro lado, os trabalhos envolvendo este tipo de sistema concentram-se em usar o plasma para promover a ablação da superfície e a introdução de grupos funcionais hidrofílicos para acelerar a absorção de água. Para a deposição de revestimentos, poucos trabalhos envolvendo a ativação ou decomposição de óleos usando plasma têm sido reportados na literatura. Vale ressaltar que essas tecnologias não têm sido aplicadas em sementes ou outros substratos compostos por polímeros naturais.

### *2.5.1 Filmes hidrofóbicos obtidos a partir da ativação de óleo de silicone por plasma frio*

O óleo de silicone é um composto baseado em cadeias de polidimetilsiloxano (PDMS), um polímero híbrido orgânico/inorgânico produzido artificialmente que, em sua forma mais comum, consiste em uma estrutura de ligações Si-O (siloxano) alternadas com substituintes metila (CH<sub>3</sub>) ligados aos átomos de silício, conforme ilustrado na Figura 12. Esta combinação entre grupos orgânicos ligados a uma cadeia principal inorgânica resulta em uma combinação de propriedades únicas, como alta estabilidade térmica, inércia química, hidrofobicidade e biocompatibilidade, permitindo

aplicações em diversas indústrias como a aeroespacial, eletrônica, saúde, construção civil, têxtil, entre outras [17,18].

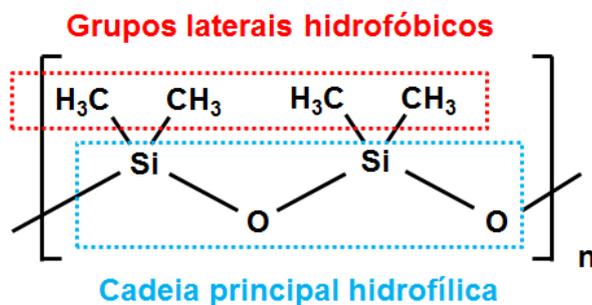


Figura 12 – Estrutura química do polidimetilsiloxano

A princípio, sua cadeia principal, composta por unidades Si-O é hidrofílica, porém os grupos metila conferem ao óleo um caráter hidrofóbico. Isto ocorre porque as ligações da cadeia principal são altamente flexíveis, permitindo que os grupos metila orientem-se na direção da superfície, formando uma camada hidrofóbica ao redor da molécula, além de promover maior volume livre entre as cadeias. Assim, este composto apresenta uma energia superficial entre 24-30 mN/m, cerca de duas ou três vezes menor que a da água (73 mN/m), o que garante não apenas sua hidrofobicidade, mas também que este espalhe-se e molhe diversas superfícies com facilidade, inclusive sobre ele mesmo. Além disso, estes compostos apresentam alta estabilidade térmica, garantida pela energia da ligação Si-O, assim como são altamente resistentes à degradação por UV e oxidação [17,57].

Filmes hidrofóbicos têm sido produzidos a partir da ativação do óleo de silicone por plasma frio. FANG *et al.* [16] depositaram camadas finas de óleo de silicone por *spray* sobre substratos de vidro e os expôs a um plasma de ar gerado em sistema DBCD (*dielectric barrier corona discharge*), que combina os sistemas de descarga de corona com descargas de barreira dielétrica, com o objetivo de diminuir a hidrofilicidade de isolantes de vidro usados em sistemas de transmissão de energia de alta voltagem. Como resultado, foi obtido um aumento do ângulo de contato em água para 121°, assim como um aumento na resistência elétrica da superfície. A caracterização por FTIR mostrou o surgimento de picos referentes a ligações Si-CH<sub>3</sub>, Si-CH<sub>2</sub>-Si e -CH<sub>3</sub>, indicando a decomposição do PDMS e a formação de um revestimento hidrofóbico sobre o substrato. Além disso, não foi observada perda de desempenho ao submeter os

filmes a envelhecimento térmico (120 °C) ou imersão em soluções ácidas (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e básicas (5% NaOH) por 30 min.

WANG e HE [15] realizaram uma metodologia similar, porém neste trabalho foi empregada uma fonte de 16 KHz, com o objetivo de minimizar o custo do processo para viabilizar sua aplicação industrial. As amostras de vidro foram tratadas em um reator DBD, com uma fina camada de óleo de silicone gotejada em sua superfície. Ângulos de contato em água superiores de até 105° foram obtidos mostrando que a metodologia pode ser reproduzida usando uma fonte de média frequência.

ROSARIO *et al.* [14], por sua vez, utilizaram um jato de plasma frio de argônio, usando nitrogênio como um gás de confinamento, para minimizar a influência de contaminantes externos sobre a pluma de plasma. Neste trabalho, foi utilizada uma fonte de micro-ondas e ângulos de contato de até 105,7° foram obtidos. Os resultados de FTIR indicam a formação de ligações Si-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub>, atribuída à decomposição do óleo de silicone. Além disso, medidas de ângulo de contato após 50 dias mostram poucas variações, mostrando a estabilidade destes revestimentos.

Estes trabalhos sugerem que os filmes hidrofóbicos são formados a partir da decomposição do óleo de silicone em grupos contendo espécies -CH<sub>x</sub>, visto que o plasma possui energia suficiente (4-5 eV) para a cisão das ligações C-H (4,3 eV), C-Si (2,9 eV), Si-O (3,8 eV) presentes no óleo. Assim, o bombardeamento pelas espécies reativas do plasma pode causar a cisão das ligações etóxi presentes no óleo para produzir grupos hidrofóbicos [14-16].

#### 2.5.2 Filmes antimicrobianos obtidos a partir de PECVD de óleos essenciais

A contaminação de dispositivos médicos por micro-organismos resistentes a antibióticos tradicionais tem motivado o estudo de filmes antimicrobianos obtidos por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), ou deposição química na fase vapor assistida por plasma, a partir de óleos essenciais. Estes compostos, produzidos como metabólitos secundários pelas plantas apresentam baixa toxicidade e propriedades antimicrobianas baseadas em mecanismos biocidas alternativos aos antibióticos sintéticos. Óleos essenciais com forte atividade antibacteriana tais como lavanda, alho, orégano e canela, têm sido utilizados como precursores para a deposição de filmes antimicrobianos a partir de PECVD [20].

Este processo é similar à deposição de revestimentos em sistemas de vácuo de baixa pressão. Estes óleos, ricos em compostos voláteis, são alimentados em uma

câmara evacuada contendo o substrato desejado. Em seguida, uma descarga de plasma é gerada, promovendo a associação, dissociação e fragmentação das moléculas voláteis do óleo. Estes fragmentos são recombinados na superfície do substrato formando filmes altamente reticulados e amorfos, possuindo grande quantidade de radicais livres aprisionados na estrutura, que podem fluir ao longo do tempo, atuando como liberadores de fármacos. Além disso, os filmes fabricados sob condições específicas podem reter os grupos funcionais originais dos óleos, apresentando também suas propriedades antimicrobianas [20].

O grau de fragmentação do precursor e a retenção dos grupos funcionais originais estão relacionados à quantidade de energia aplicada [20]. BAYRAM e SIMSEK [21] produziram filmes finos a partir de terpin-4-ol, o principal composto ativo da árvore do chá em um reator de baixa pressão com geometria capacitiva. A potência da fonte de radiofrequência foi variada de 25 a 100 W, e foi observado por FTIR que conforme a potência é aumentada, ocorre uma diminuição na intensidade dos grupos funcionais correspondentes ao óleo no polímero formado, como resultado da maior fragmentação das moléculas pelo plasma.

A mesma técnica pode ser aplicada a outros óleos essenciais. ALANCHERRY *et al.* [58] produziu filmes finos a partir de uma metodologia similar a partir do óleo essencial da casca de laranja. Com o aumento da potência da radiofrequência, o mesmo comportamento foi observado, com uma redução dos grupos funcionais característicos do óleo. Medidas de nanoindentação mostraram, por outro lado, que o aumento na potência resulta em filmes mais rígidos, indicando maior reticulação.

YAH *et al.* [22] produziram filmes antimicrobianos de baixa rugosidade média (menor que 1 nm) a partir da carvona, um composto presente nas plantas de hortelã. Os filmes foram produzidos com uma metodologia similar aos descritos anteriormente, usando uma fonte de radiofrequência e um reator com geometria capacitiva. Os filmes produzidos mostraram-se efetivos contra o crescimento de bactérias *E. coli* e *S. aureus* além de não apresentarem citotoxicidade às células humanas.

Estes trabalhos demonstram que é possível produzir filmes que retêm os grupos funcionais presentes nos óleos essenciais usando sistemas de geração de plasma a baixas pressões, que necessitam de aparato para bombeamento a vácuo. Filmes antimicrobianos a partir de óleos essenciais depositados por plasma à pressão atmosférica não têm sido reportados na literatura. Apesar da interferência da atmosfera de tratamento, o uso de tecnologias de plasma à pressão atmosférica significaria uma

redução de custo além de permitir a deposição em substratos tridimensionais, com geometrias complexas.

Além disso, estes filmes ainda não têm sido produzidos a partir de óleos essenciais da flora brasileira, que apresentam grande potencial econômico e possuem características antimicrobianas reportadas na literatura. Entre as principais óleo-resinas da flora brasileira, destaca-se o óleo de copaíba, devido a suas propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias, antileishmania, analgésicas, antitumor, antiproliferativas e curativas [23,24].

A óleo-resina das árvores de copaíba, do gênero *Copaifera*, tem sido usada como medicina tradicional em regiões neotropicais por milhares de anos e permanece como um tratamento popular para uma variedade de doenças, principalmente na região Amazônica, onde a população rural tem pouco acesso a produtos farmacêuticos industrializados e à infraestrutura hospitalar. O Brasil é o país com a maior biodiversidade de espécies do gênero *Copaifera*, com 26 espécies entre as 70 distribuídas ao longo do planeta [23,24].

O óleo de copaíba é composto por duas frações, a primeira composta por diterpenos, que são ácidos biologicamente ativos não voláteis, e a segunda composta por sesquiterpenos, hidrocarbonetos voláteis que compõem aproximadamente 80% de sua composição total. Entre os ácidos diterpênicos presentes neste óleo, podem ser citados o ácido copálico e o kaurenico, por exemplo. Para a fração de sesquiterpenos, aproximadamente 50% da sua composição é  $\beta$ -cariofileno, seguido de  $\alpha$ -humuleno,  $\alpha$ -copaeno, entre outros. A estrutura destas moléculas é apresentada na Figura 13. Por outro lado, a concentração de  $\beta$ -cariofileno pode variar de acordo com a espécie. As principais espécies utilizadas comercialmente são a *C. langsdorfii*, *C. officinalis* e *C. reticulata*, cujas concentrações podem alcançar cerca de 33%, 87% e 68% respectivamente [23,24,59].

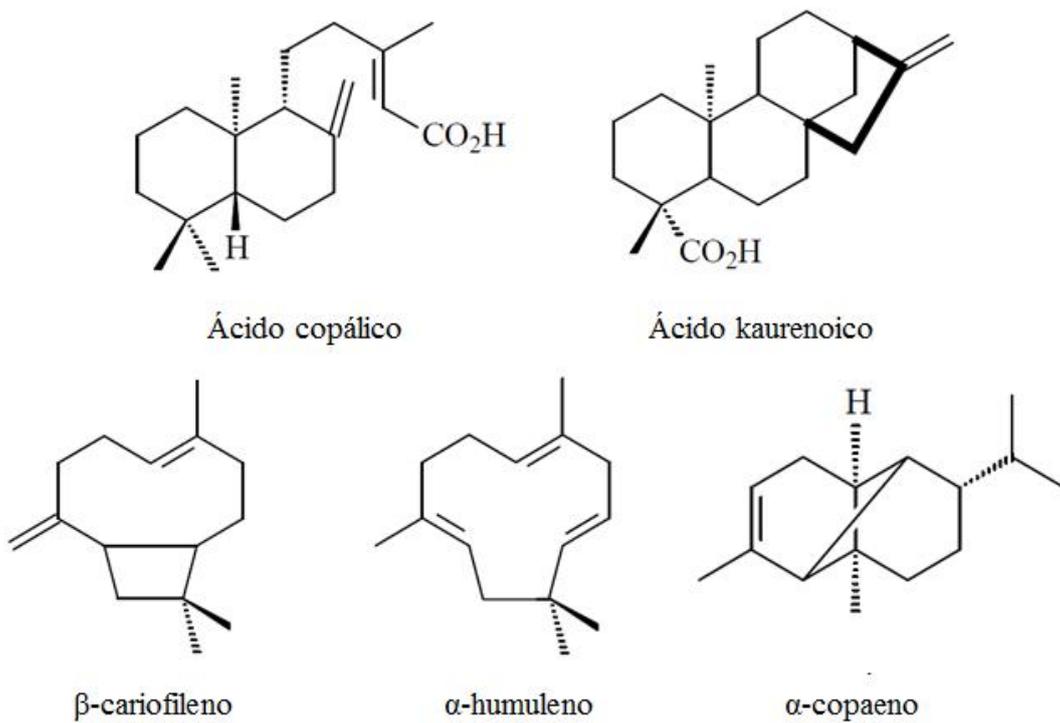


Figura 13 – Exemplos de compostos presentes no óleo de copaíba. Adaptado de [59].

### 3. JUSTIFICATIVA

O artesanato com sementes florestais é uma atividade que transforma produtos florestais não madeireiros em peças de alto valor agregado, beneficiando populações remanescentes florestais e promovendo a redução do desmatamento. Além disso, as sementes de jarina, nativas da Amazônia, têm sido usadas como matérias-primas alternativas ao marfim animal para a produção de peças de alta joalheria que além de valorizarem as sementes, não contribuem para a extinção de animais promovida pela caça ilegal.

Entretanto, sua composição hemicelulósica abundante em grupos hidrofílicos e as condições de armazenamento as quais estas são geralmente expostas as tornam vulneráveis ao ataque de micro-organismos, que podem causar alterações de cor e peso que descaracterizariam sua aparência similar ao marfim, sua principal característica comercial. Além disso, a presença de patógenos na superfície das sementes como fungos de armazenamento pode resultar em alergias. Estes fatores resultam em perda de credibilidade, o que dificultaria a expansão do uso destas sementes em peças de alta joalheria.

Neste contexto, faz-se necessário aplicar um tratamento que não apenas elimine os patógenos presentes nas sementes, mas que também evite sua contaminação ao longo do tempo. Assim, foi selecionada a tecnologia de plasma frio, pois diversos trabalhos na literatura reportam seu potencial para a esterilização de superfícies e a deposição de revestimentos protetores, que seriam uma solução em longo prazo. Além disso, o plasma é uma tecnologia limpa, evitando o emprego de compostos químicos nocivos ao ser humano e ao ambiente.

Por outro lado, como este trabalho propõe uma metodologia para aplicação em escala comercial, deve-se considerar a minimização do custo do processo. Neste sentido, optou-se por utilizar a produção de revestimentos a partir de óleos usando plasma frio à pressão atmosférica devido à rapidez e custo reduzido. Esta tecnologia para a produção de filmes hidrofóbicos não tem sido reportada para sementes ou outros materiais naturais, estando restrita a substratos de vidro na literatura. Além disso, optou-se em adaptar esta metodologia para a produção de filmes antimicrobianos a partir de óleos essenciais, visto que esta tem sido reportada apenas em reatores que empregam sistemas de vácuo (PECVD).

Entretanto, o sistema de jato de plasma frio presente no Laboratório de Engenharia de Superfícies (LES/PEMM/COPPE/UFRJ) não apresentava um mecanismo de movimentação, o que limitaria a área de tratamento. Sendo assim, foi desenvolvido um sistema de movimentação baseado na plataforma Arduino no plano para garantir um aumento da área de tratamento e maior reprodutibilidade.

Neste sentido, revestimentos para sementes de jarina foram produzidos a partir da ativação por jato de plasma frio em ar atmosférico de óleos de silicone e copaíba, com o objetivo de tornar as sementes um recurso de maior competitividade para o mercado de biojoias, atribuindo características hidrofóbicas e/ou antimicrobianas às suas superfícies sem prejudicar sua estética.

Além disso, como as sementes são obtidas a partir de palmeiras de germinação e frutificação lentas, é necessário explorá-las de forma consciente, para que haja sustentabilidade. Aumentando a durabilidade das sementes comercializadas, estabelecendo seu apelo comercial como gemas orgânicas, espera-se que a demanda por novas sementes seja diminuída.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo geral**

Produzir revestimentos em sementes de jarina a partir da ativação dos óleos de silicone e copaíba por jato de plasma frio e avaliar o efeito do número de varreduras de plasma sobre suas propriedades físico-químicas.

### **4.2 Objetivos específicos**

- Preparar as amostras por meio de corte, lixamento e polimento para obter superfícies planas para tratamento e caracterização;
- Identificar os componentes das sementes antes do tratamento por meio de análise lignocelulósica;
- Produzir um sistema de movimentação automatizado para o jato de plasma a fim de aumentar a área de tratamento e permitir reprodutibilidade;
- Tratar as sementes com o jato de plasma frio gerado a partir de ar atmosférico, aumentando o número de varreduras e mantendo a distância e velocidade fixas;
- Tratar as sementes revestidas com camadas de óleo de silicone, óleo de copaíba e mistura silicone/copaíba com o jato de plasma, aumentando o número de varreduras, mantendo distância e velocidade fixas;
- Avaliar efeito do tratamento sobre a molhabilidade das superfícies por meio da técnica de ângulo de contato em água;
- Determinar o número de varreduras que promova maior ângulo de contato para o conjunto de dados estudado para caracterizações posteriores;
- Caracterizar a morfologia dos filmes por MEV e AFM;
- Avaliar o processo de reticulação dos filmes e molhabilidade a partir de mapas de curvas de força no AFM;
- Avaliar propriedades químicas dos filmes e mecanismo de reticulação por meio de FTIR e Raman;
- Verificar alterações na coloração das sementes por meio da técnica de UV-Vis por reflectância difusa.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 Preparação das amostras

Sementes de jarina adquiridas em mercado local (Manaus, AM) tiveram a casca externa removida por impacto e cortadas em forma de discos com aproximadamente 0,5 cm de espessura usando um arco de serra, conforme ilustrado na Figura 14. Em seguida, suas superfícies foram desbastadas por meio do lixamento com lixa d'água com grãos 100, 220, 400 e 600 e polimento com suspensão de alumina. Para limpeza e remoção da alumina, as amostras foram submetidas por 15 min a banho ultrassônico com água destilada e armazenadas em dessecador por 24 h. As amostras foram preparadas neste formato com o objetivo de obter superfícies planas adequadas para o tratamento a plasma e caracterização.

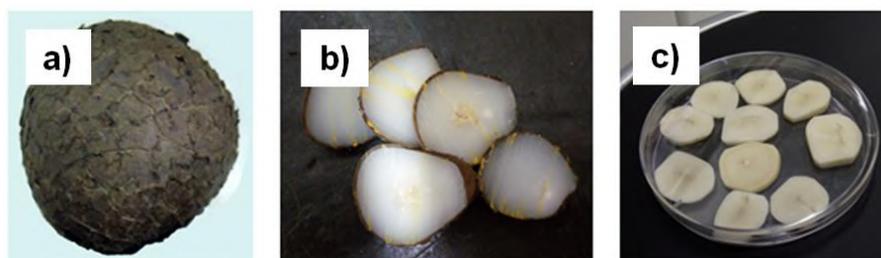


Figura 14 – Amostras durante processo de preparação: semente com casca interna (a), sementes cortadas com arco de serra (b), sementes com superfície polida (c).

Para a análise lignocelulósica, as amostras foram cominuídas com o auxílio de um martelo (Figura 15-a) e em seguida moídas em um moinho de facas do tipo *Wirley SL31* do fabricante Solab, obtendo a fração passante pela peneira de malha 40 ASTM e retida na peneira 60 ASTM (Figura 15-b), conforme exigido pela metodologia descrita por [60].

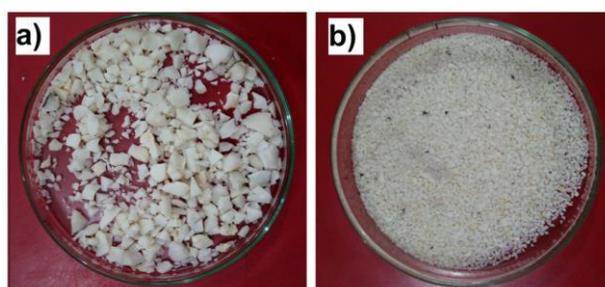


Figura 15 – Amostras preparadas para análise lignocelulósica: sementes fraturadas por impacto com martelo (a), sementes moídas em moinho de facas (b).

## 5.2 Análise lignocelulósica

A análise lignocelulósica das sementes, conforme ilustrado na Figura 16, foi realizada no Laboratório de Química da Madeira (IF-UFRRJ) adotando a metodologia da Série Técnica “*Métodos de Análise em Química da Madeira*” [60]. Os procedimentos adotados para determinar os teores de umidade, extrativos, lignina, holocelulose,  $\alpha$ -celulose serão descritos a seguir. O teor de cinza, por outro lado, foi determinado no Laboratório de Energia da Madeira (IF-UFRRJ), a partir da metodologia de determinação de cinza no carvão vegetal baseada na norma ASTM D-1762 [61]. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

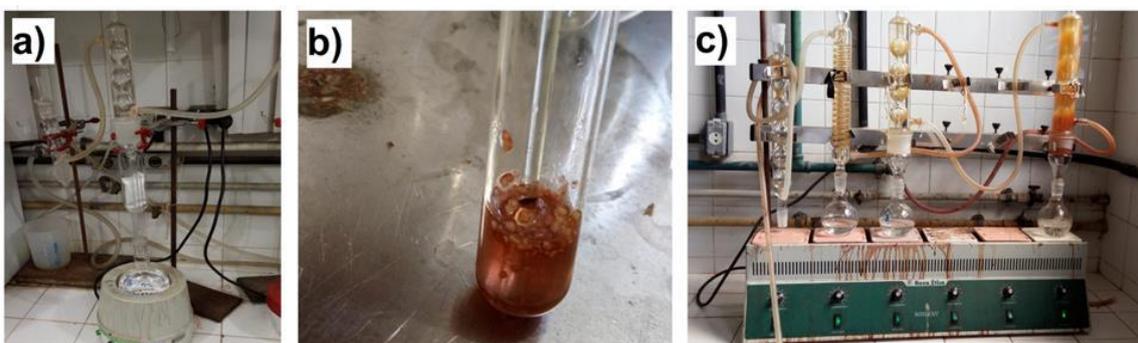


Figura 16 – Procedimentos durante a análise lignocelulósica: amostras durante extração (a), tubo de ensaio contendo amostra em ácido sulfúrico durante teste de teor de lignina (b), amostras em refluxo (c).

### 5.2.1 Teor de umidade

Para determinar o teor de umidade das amostras, aproximadamente 1,0 g das amostras foram aquecidos por 4 horas a 105°C em estufa e resfriadas à temperatura ambiente em um dessecador de vidro, com posterior pesagem com precisão de 0,1 mg. Esta análise foi determinada em triplicata. O resultado foi calculado em porcentagem a partir da Equação 1, onde  $m_i$  e  $m_f$  são as massas inicial e final da amostra, respectivamente.

$$\text{Teor de umidade} = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

### 5.2.2 Teor de extrativos

Para determinar o teor de extrativos, 10,0 g de amostras secas foram adicionados a cartuchos de papel filtro e transferidos para o tubo de extração. Em seguida, o material foi extraído na ordem: ciclohexano, acetato de etila e metanol, durante 6 horas para cada extração. Em seguida, o material extraído foi submetido a um rotaevaporador para remoção do solvente e exposto ao ar até secagem completa. O teor de extrativos, em porcentagem, foi calculado em função da massa inicial, de forma análoga à descrita na Equação 1.

### 5.2.3 Teor de lignina

Aproximadamente 300 mg de amostra seca e livre de extrativos foram adicionados a um tubo de ensaio, no qual foram gotejados 3 mL de ácido sulfúrico (72%). A amostra foi homogeneizada durante 1 min por meio de agitação contínua com um bastão de vidro. Em seguida, a mistura foi mantida em repouso por 1 h à temperatura ambiente. O material foi transferido para um balão de 250 mL e diluído ao adicionar 84 mL de água destilada. Posteriormente, o material foi submetido a refluxo por 4 h e deixado em repouso para sedimentação do resíduo. O excesso de solução foi removido com pipeta e lavado com 500 mL de água destilada quente em um funil de placa sinterizada. Ao final do processo de lavagem, a amostra foi seca em dessecador até alcançar peso constante. O teor de lignina foi calculado a partir da massa inicial da amostra, em porcentagem.

### 5.2.4 Teor de holocelulose

2,5 g de amostra seca e livre de extrativos foram adicionados a um erlenmeyer de 250 mL no qual foram inseridos 8 mL de água destilada quente, 0,5 mL de ácido acético e 1 g de clorito de sódio. A mistura foi aquecida em banho maria a 70 °C e, após 60 min, 0,5 mL de ácido acético e 1 g de clorito de sódio foram adicionados. A adição de ácido acético e clorito de sódio foi repetida a cada 1 h, durante um período de 6 h, para separação completa entre as fibras e a lignina. Ao final do processo, as amostras foram mantidas em repouso por 24 h e lavadas com água destilada até remoção do odor de cloro e coloração amarela. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 105 °C

durante 24 h e esfriado em dessecador por 1 h para realização da pesagem. O teor de holocelulose foi calculado em função da massa inicial, em porcentagem.

#### 5.2.5 Teor de $\alpha$ -celulose

Aproximadamente 2 g da holocelulose obtida foram adicionados a um bécher de 250 mL que foi coberto com um vidro de relógio. 25 ml de hidróxido de sódio 17,5% foram medidos em uma proveta e mantidos em repouso à 20 °C. 10 mL desta solução foram adicionados ao bécher contendo a holocelulose e mantidos à 20 °C em banho maria. A holocelulose foi manipulada com um bastão de vidro para promover a maceração e separação das partículas. Após 5 min, 5 mL de hidróxido de sódio 17,5% foram adicionados à mistura, que foi agitada com bastão de vidro para dissolução do material. A mistura foi mantida a 20°C por 30 min. Em seguida 33 mL de água destilada a 20 °C foram adicionados ao bécher, cujo material foi mantido repouso na mesma temperatura durante 1 h. Posteriormente, o material foi filtrado em filtro de porosidade média e lavado com 100 mL de NaOH 8,3% a 20 °C e duas vezes com água destilada à mesma temperatura. Em seguida, foram adicionados 15 mL de ácido acético 10% à temperatura ambiente e, após 3 min, este foi retirado usando vácuo. Seguidamente, o material foi lavado com água destilada a 20 °C repetidamente para remoção total do ácido acético e seco em estufa a 105 °C por 24 h. O material foi resfriado em dessecador por 1 h e então pesado. O teor de  $\alpha$ -celulose foi determinado em porcentagem.

#### 5.2.6 Teor de cinza

As amostras foram submetidas a aquecimento em estufa regulada a  $(105\pm 3)$  °C para a retirada da umidade por aproximadamente 24 h. Posteriormente, 1,0 g de amostra foi pesado dentro de um cadinho de porcelana de massa conhecida. Em seguida, o material foi submetido ao aquecimento em mufla regulada a  $(950 \pm 10)$  °C por 2 min com a porta aberta, por 3 min na borda da mufla e 6 min em seu interior com a porta fechada, para desvolatilização. Em seguida, o material foi resfriado em dessecador e pesado em balança analítica.

A amostra desvolatilizada, de massa conhecida, foi transferida para uma mufla regulada a  $750 \pm 10$  °C, permanecendo por um período de 6 h. Ao final do processo, a amostra foi resfriada em um dessecador e pesada em balança analítica, permitindo o cálculo do teor de cinza. O resultado foi apresentado em porcentagem e as medidas realizadas em duplicata.

### 5.3 Sistema de movimentação para o jato de plasma

O sistema para geração de plasma utilizado neste trabalho (*Plasma Pen*<sup>TM</sup>, *PVA TePla America*) apresenta uma área de tratamento de aproximadamente 0,25 cm<sup>2</sup>, o que limita a sua aplicação a tratamentos pontuais, conforme ilustrado na Figura 17.

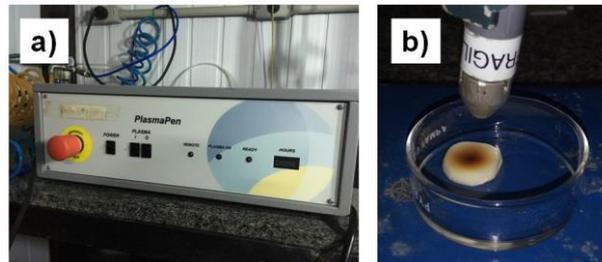


Figura 17 – Sistema de jato de plasma atmosférico *Plasma Pen*<sup>TM</sup> (a), semente após exposição fixa ao jato de plasma por 90 s a 3 cm de distância (b).

Neste sentido, com o objetivo de aumentar a área de tratamento, foi produzido um sistema de movimentação nos eixos x e y utilizando um microcontrolador *Arduino UNO* acoplado a um módulo *Adafruit Motor Shield L293d* aproveitando dois motores de passo e eixos de movimentação de gravadores de CD/DVD usados. Para a alimentação do sistema, foi utilizada uma fonte de computador também reaproveitada, conforme ilustrado na Figura 18.

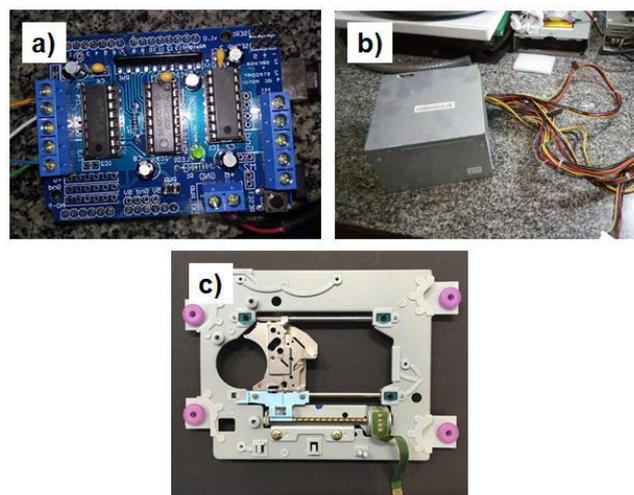


Figura 18 – Componentes utilizados no sistema de movimentação: microcontrolador *Arduino UNO* com módulo *Adafruit Motor Shield L293d* (a), fonte de computador (b), motor de passo e eixo de gravador de CD/DVD (c).

Assim, cada motor de passo foi utilizado para movimentar a caneta do jato de plasma em um eixo, enquanto uma plataforma com ajuste de altura foi acoplada a uma plataforma móvel para permitir o controle da distância em relação à superfície das amostras durante o tratamento. Conforme ilustrado na Figura 19, a saída de 5 V da fonte de computador foi utilizada para a alimentação do microcontrolador enquanto sua saída de 12 V alimenta o módulo *Motor Shield*. Os terminais PWR do *Motor Shield* não foram conectados, para permitir que a alimentação dos motores fosse feita por uma fonte externa, permitindo, assim, trabalhar com maior voltagem para os motores, permitindo maior torque para a movimentação do sistema.

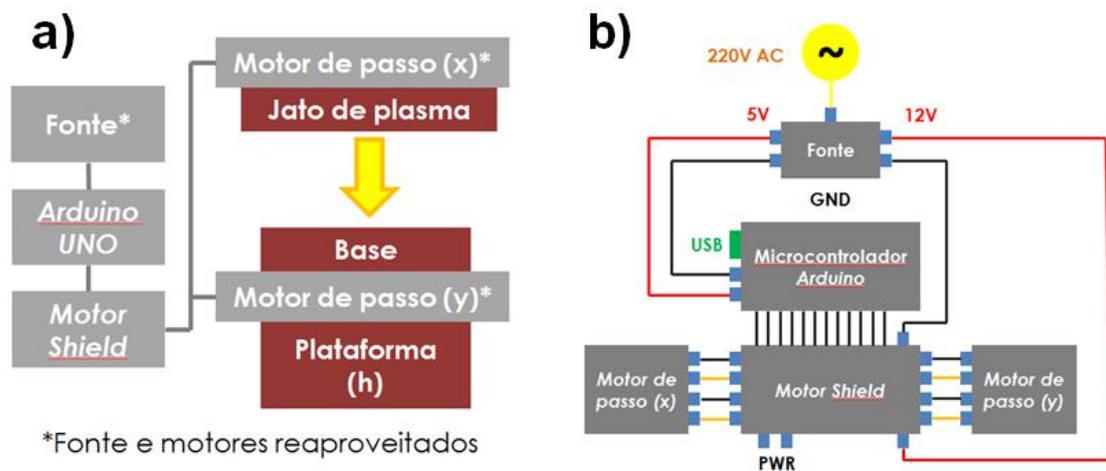


Figura 19 – Esquema de montagem do sistema de movimentação (a), esquema do circuito para controle dos motores de passo (b).

A montagem foi realizada em etapas, conforme ilustrado na Figura 20. Inicialmente, foram realizadas as conexões das saídas módulo *Motor Shield* aos terminais dos motores de passo para testar sua movimentação. Neste caso, estes foram programados usando a biblioteca *AFMotor.h* [62] para testar sua movimentação. Em seguida, os motores, já conectados ao microcontrolador, foram montados de forma perpendicular em relação um ao outro sobre um suporte metálico, conforme ilustrado na Figura 20-c. O motor responsável pela movimentação no eixo x, foi acoplado ao suporte usando uma peça de PLA impressa por uma impressora 3D. O suporte para fixação do jato de plasma no eixo metálico também foi produzido em PLA. Para a base das amostras foi utilizada uma placa de alumínio de 5 x 5 cm.

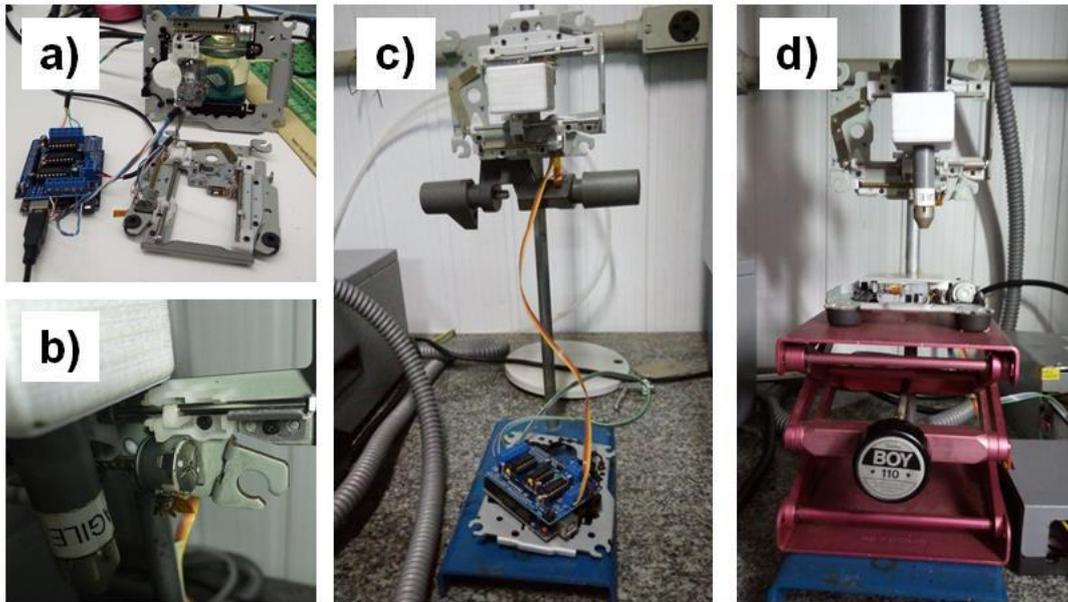


Figura 20 – Montagem do sistema de movimentação em etapas: conexão dos motores de passo ao microcontrolador (a), motor de passo acoplado ao suporte da caneta de plasma (b), sistema montado sobre suporte metálico (c), sistema com incorporação de plataforma para ajuste da distância de tratamento (d).

Após a montagem do sistema, este foi programado para realizar a trajetória ilustrada na Figura 21. Para alcançar uma área de tratamento adequada ao diâmetro das sementes, foi considerada a informação do fabricante que o diâmetro da pluma de plasma é de 0,5 cm. Assim, para alcançar uma área de tratamento de 2,5 cm x 2,5 cm, foram programados 10 movimentos verticais de 2,5 cm associados a 9 movimentos horizontais de 0,25 cm. Ao final da trajetória, um movimento horizontal de 2,5 cm é realizado para retorno à posição inicial.

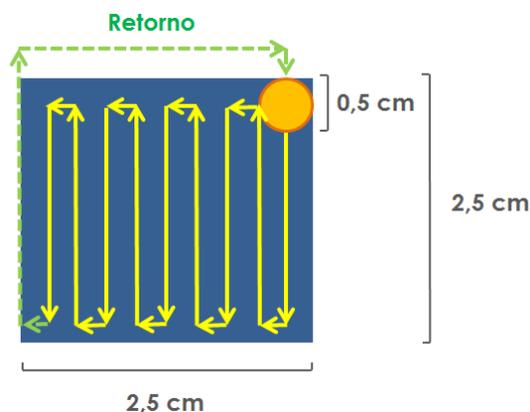


Figura 21 – Trajetória programada para o sistema de movimentação considerando o diâmetro da pluma de plasma igual a 0,5 cm.

#### 5.4 Tratamento das sementes por jato de plasma

Os tratamentos foram realizados usando um sistema de jato de plasma atmosférico *PlasmaPen™ PVA TePla America*, utilizando ar atmosférico comprimido a 7 bar. O sistema de movimentação foi programado para o tratamento de uma área de  $2,5 \times 2,75 \text{ cm}^2$ , a velocidade de 1,36 cm/s. A distância entre a superfície das amostras e o bocal do jato de plasma foi mantida fixa a 1,5 cm. O número de varreduras completas realizadas pelo jato de plasma na superfície das amostras foi variado de 1 a 5 para avaliar o efeito do tempo de tratamento. Para a produção dos revestimentos, óleo de silicone (*Vetec Química*) e óleo de copaíba (*Amazon Ervas*) comerciais foram depositados na superfície das amostras por um *spray* de nitrogênio a uma pressão de  $50 \text{ kg/cm}^2$  e distância de 10 cm por 5 s, conforme ilustrado na Figura 22. O mesmo procedimento foi adotado para uma mistura óleo de silicone / óleo de copaíba (1:1).

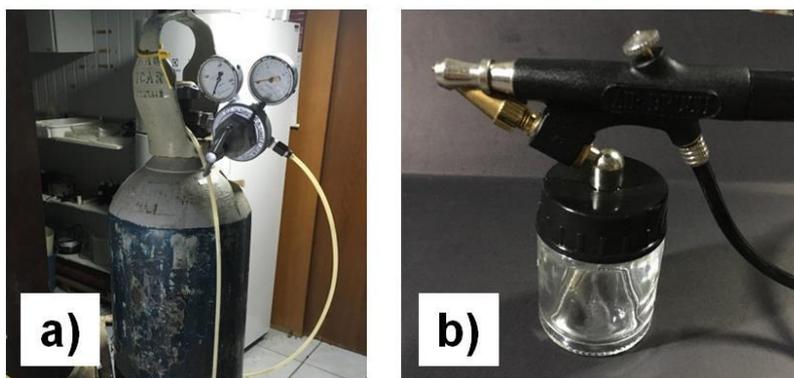


Figura 22 – Cilindro de nitrogênio (a), bocal de *spray* com reservatório (b).

Após o tratamento, as amostras revestidas com filmes à base de óleos foram submetidas à limpeza em banho ultrassônico em água destilada por 15 min para a remoção do óleo não polimerizado, conforme metodologia similar adotada por [63]. Após a limpeza em banho ultrassônico, as amostras foram armazenadas em dessecador por 24 h antes da caracterização.

#### 5.5 Ângulo de contato em água

O efeito do tratamento sobre a molhabilidade das amostras foi analisado por ângulo de contato em água, utilizando um goniômetro *Ramé-Hart 500-F1*. Gotas de água destilada de  $5 \mu\text{L}$  foram depositadas na superfície das amostras e 100 medidas foram realizadas a um intervalo de 0,2 s, totalizando 20 s de análise. Para avaliar a

evolução do ângulo de contato com o tempo, o mesmo procedimento foi repetido para 100 medidas com um intervalo de 4,8 s, permitindo acompanhar o comportamento da gota durante 8 min. As análises foram realizadas em triplicata.

### **5.6 Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia da superfície das amostras foi caracterizada em um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo *Magellan 400*, pertencente ao Laboratório de Microscopia (Nulam) da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat). As amostras não foram recobertas anteriormente às análises. As imagens foram adquiridas a uma voltagem de 1.0 kV e corrente de 13 pA a magnificações desde 300 a 40.000 x para analisar a superfície de amostras polidas e amostras fraturadas perpendicularmente por flexão com um alicate para avaliar a espessura dos revestimentos. Os elementos presentes nas imagens foram medidos com o *software ImageJ 1.52a*.

### **5.7 Microscopia de força atômica**

As superfícies das amostras foram analisadas em um microscópio *JPK Nanowizard II*. Imagens foram obtidas no modo de contato intermitente usando um *cantilever Bruker RTESP*, com frequência de ressonância de 273 kHz e constante elástica de 14 N/m, determinada pelo método de Sader [64]. Mapas de curvas de força foram realizados em regiões de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ , com matrizes de 8 x 8 pontos. A constante elástica da superfície das amostras e as forças de adesão foram quantificadas a partir das curvas de retorno.

### **5.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

A caracterização dos grupos funcionais presentes nas amostras foi realizada por FTIR em um espectrômetro *Thermo Scientific Nicolet 6700* no modo de reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas em absorbância na faixa de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas em triplicata. Para os óleos, as medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro *Perkin Elmer Spectrum 100* na faixa de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando os mesmos parâmetros de número de varreduras e resolução, no modo ATR. Este equipamento é pertencente ao Núcleo Multisusuário de Caracterização de Materiais (PEMM/COPPE/UFRJ).

## 5.9 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento *Witec Alpha 300*, usando um *laser* de comprimento de onda 785 nm. O tempo de integração adotado foi de 0,5 s e foram realizadas 200 acumulações. Como os filmes obtidos são transparentes, para adquirir os espectros foi necessário focar o *laser* na superfície dos substratos e distanciar-se da superfície alguns micrômetros para a obtenção de picos referentes aos filmes. O deslocamento realizado para os filmes de óleo de silicone, óleo de copaíba e silicone/copaíba foi de 30; 1,0 e 20,10  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

## 5.10 Espectroscopia no UV-Vis por reflectância difusa

A reflectância das superfícies para avaliar mudanças na cor e brilho após tratamento foi avaliada usando um equipamento *Thermo Scientific Evolution 300* na faixa de 300 a 800 nm, velocidade de varredura de 240 nm/min, largura de banda de 2,0 nm e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Estas medidas foram realizadas em triplicata.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Análise lignocelulósica das sementes de jarina

As sementes de jarina apresentaram um teor de umidade de  $(11,22 \pm 0,06)\%$ . Este valor é similar aos obtidos por [65] (11,39%), [66] (17,37%) e [32] (8,44%) e indica o comportamento hidrofílico da amostra, conforme esperado devido à sua composição hemicelulósica. Os resultados para os teores de holocelulose, lignina, extrativos e cinza obtidos para a semente seca mediante aquecimento em estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 4 h encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados em porcentagem referentes à análise lignocelulósica para a semente sem umidade.

| Holocelulose (%) | Lignina (%)      | Extrativos (%)  | Cinza (%)       |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $81,99 \pm 0,84$ | $14,44 \pm 0,34$ | $1,77 \pm 0,23$ | $0,80 \pm 0,10$ |

Os resultados obtidos são similares aos descritos na literatura por [65], [66], [67] e [32] e sua soma equivale a 99% da matéria seca, o que mostra a efetividade do método em quantificar os componentes presentes no material.

A fração determinada em maior quantidade foi a holocelulose, conforme esperado devido ao endosperma ser uma fonte de energia para o desenvolvimento do embrião da semente, segundo GHNIMI *et al.* [41]. De acordo com TIMELL [66] e MEIER [67], o endosperma das sementes é composto por 45% de manana I e 25% de manana II, o que totalizaria 70%. O restante da fração holocelulósica corresponderia à celulose, em menor quantidade. De acordo com CHANZY *et al.* [8], a manana presente no endosperma não teria apenas uma função energética, mas estrutural, sendo a manana II um componente fibrilar estrutural e os grãos de manana I, dispersos entre as fibras, garantiriam maior resistência mecânica, de forma análise à celulose dispersa em matrizes de polissacarídeos hemicelulósicos. O teor de  $\alpha$ -celulose obtido a partir desta fração foi de 35,4%, o que também indica a presença de celulose no endosperma. CAIZA [32] caracterizou a espécie *Phytelphas aequatorialis*, nativa do Equador e obteve um valor de 50,68% de celulose. Esta diferença pode estar associada às diferentes características genéticas das espécies e condições de crescimento. CHANZY *et al.* [8] também reporta a presença de celulose no endosperma arranjada de forma

fibrilar de forma similar à manana II, o que indica que esta pode estar também presente como um componente de função estrutural.

O valor obtido para o teor de lignina foi maior em comparação ao obtido por [32] (1,35%). Este resultado indica que para as sementes de *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav. a lignina pode apresentar uma função estrutural mais predominante, formando ligações entre os polissacarídeos para aumento da resistência mecânica. Por outro lado, o teor deste componente é pequeno em relação ao teor de holocelulose e, segundo CAIZA [32], pode indicar a predisposição do material ao ataque por micro-organismos, visto que a lignina tem caráter hidrofóbico e aumenta a rigidez da parede celular vegetal, dificultando a sua desintegração por micro-organismos. Estes resultados podem indicar que as sementes de *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav. apresentam uma menor predisposição ao ataque de fungos que as sementes de *Phytelephas aequatorialis*.

O teor de extrativos obtido foi similar ao descrito por [32] (1,73%). Este resultado também indica a vulnerabilidade do material ao ataque de fungos visto que estes componentes, na forma de graxas, óleos e ceras, apresentam função antimicrobiana. Além disso, como estes são compostos hidrofóbicos, seu baixo teor indica a hidroflicidade do material.

O teor de cinza encontra-se de acordo com o descrito por [65] (1,08%) e [32] (1,16%). De acordo com COSTA *et al.* [1], a semente apresenta dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) como principal componente inorgânico, contendo vestígios de fósforo. Os componentes inorgânicos presentes no endosperma também podem conferir função estrutural, garantindo resistência mecânica.

De acordo com a literatura, as sementes de tâmara e café também apresentam manana como componente em seu endosperma. As sementes de tâmara apresentam composição química similar às sementes de jarina, por outro lado, sua composição química é caracterizada em função do teor de carboidratos ou fibras, com objetivo de avaliar sua função alimentar [41,68,69]. Neste caso, a fração de carboidratos equivale ao teor de celulose, hemiceluloses e lignina. Em geral, as sementes de tâmara apresentam teor de carboidratos por volta de 80% [41,68,69] que é similar ao teor de hemicelulose obtido para as sementes de jarina. Vale ressaltar que GHNIMI *et al.* [41] afirmam que estas sementes apresentam teor de lignina entre 33 e 50%, o que mostra que estas sementes também apresentam este componente estrutural. Estes trabalhos descrevem a manana como um componente energético e estrutural para as sementes de tâmara, o que

indica que este polissacarídeo pode ter a mesma função nas sementes de jarina, sendo degradados por enzimas como endo- $\beta$ -mananase e  $\beta$ -manosidase durante o desenvolvimento do embrião para fornecer energia, ao mesmo tempo que promovem proteção mecânica durante o lento processo de germinação.

Além das sementes de tâmara, os grãos de café também são descritos como fontes de manana, apresentando um teor de carboidratos menor, por volta de 50% [70, 71]. Por outro lado, a manana presente no café não seria a mesma que a presente nas sementes de jarina, denominada arabinogalatomana. De acordo com REDGWELL e FISCHER [70], a manana pura apresenta uma composição química similar à da celulose, formando uma estrutura rígida e insolúvel como resultado das ligações de hidrogênio entre as cadeias. No café, a presença de grupos substituintes como galactose e arabinose em contrapartida à manose dificulta a cristalização, resultando em perda de rigidez e aumento de solubilidade.

Sendo assim, as sementes de jarina apresentam uma composição lignocelulósica similar à das sementes de tâmara, possuindo alta fração holocelulósica, o que indica sua composição por manana linear com função tanto energética quanto estrutural. A celulose presente em menor quantidade também pode atuar como componente estrutural, enquanto a lignina formaria ligações entre esses polissacarídeos. Por outro lado, os baixos teores de lignina e extrativos indicam a vulnerabilidade do endosperma da semente ao ataque de micro-organismos, favorecida pela hidrofiliabilidade conferida pelos grupos hidroxila presentes nas moléculas de manose. O teor de cinza indica uma pequena quantidade de componentes inorgânicos que também podem apresentar função estrutural.

## **6.2 Movimentação do jato de plasma frio**

Este sistema foi adaptado com o objetivo de aumentar a área de tratamento obtida com o jato de plasma e, a partir de velocidade e trajetória fixas, poder avaliar os efeitos do tratamento em função do tempo. A trajetória proposta consiste em 10 movimentos verticais de 2,5 cm associados a 9 movimentos horizontais de 0,25 cm, resultando em uma distância total de 27,25 cm. Assim, foi necessário determinar o tempo de tratamento ao realizar uma varredura completa com o jato de plasma. Para isso, foi realizado um tratamento preliminar das sementes com o jato de plasma fixo e uma distância superfície-bocal de 3 cm, para avaliar alterações no ângulo de contato,

cujos resultados encontram-se descritos na Tabela 4. Neste caso, as sementes foram imersas em óleo por 60 s anteriormente ao tratamento.

Tabela 4 – Ângulo de contato em água após 60 s para sementes tratadas com distância de 3 cm sem movimentação.

| Amostra  | Tempo de tratamento (s) | Ângulo de contato em água (°) |
|----------|-------------------------|-------------------------------|
| Controle | 0                       | 31,5                          |
|          | 30                      | 76                            |
|          | 60                      | 86,8                          |
| Plasma   | 90                      | 84,4                          |
|          | 30                      | 92,4                          |
|          | 60                      | 102,8                         |
| Silicone | 90                      | 100,0                         |
|          | 30                      | 72,2                          |
|          | 60                      | 75,8                          |
| Copaíba  | 90                      | 67,6                          |

Ao analisar os resultados da Tabela 4 é possível observar que, após 30 s de tratamento é possível observar um aumento no ângulo de contato para todas as amostras, indicando a formação de filmes sobre as superfícies. Sendo assim, foi considerado um tempo de 20 s para uma varredura completa do sistema de movimentação, resultando em uma velocidade de 1,36 cm/s.

A velocidade dos motores de passo é controlada pelo parâmetro *.setSpeed* da biblioteca *AFMotor.h* utilizada para a programação do microcontrolador. Para determinar o valor deste parâmetro necessário para alcançar uma velocidade de 1,36 cm/s, seus valores foram variados desde 50 a 600 e o tempo necessário para que a base do sistema percorra 2,2 cm foi cronometrado. O valor de *.setSpeed* de 255 também foi considerado, visto que é o valor padrão adotado pela biblioteca. Estas medidas foram realizadas em quintuplicata e os resultados encontram-se descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Velocidade de acordo com o parâmetro *.setSpeed*

| <i>.setSpeed</i> | t <sub>1</sub> (s) | t <sub>2</sub> (s) | t <sub>3</sub> (s) | t <sub>4</sub> (s) | t <sub>5</sub> (s) | t <sub>médio</sub> | Velocidade (cm/s) |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 50               | 9,62               | 9,79               | 9,62               | 10,10              | 10,07              | 9,84               | 0,22±0,01         |
| 100              | 5,22               | 5,57               | 5,02               | 5,19               | 4,95               | 5,19               | 0,42±0,01         |
| 200              | 2,59               | 2,52               | 2,39               | 2,46               | 2,45               | 2,48               | 0,89±0,02         |
| 255              | 2,16               | 2,11               | 2,15               | 2,03               | 2,05               | 2,10               | 1,05±0,02         |
| 300              | 1,68               | 1,83               | 1,80               | 1,91               | 1,90               | 1,82               | 1,21±0,05         |
| 400              | 1,45               | 1,54               | 1,45               | 1,38               | 1,48               | 1,46               | 1,51±0,04         |
| 500              | 1,32               | 1,28               | 1,23               | 1,20               | 1,25               | 1,26               | 1,75±0,05         |

|     |      |      |      |      |      |      |         |
|-----|------|------|------|------|------|------|---------|
| 600 | 1,10 | 1,02 | 0,92 | 1,00 | 1,05 | 1,02 | 2,2±0,1 |
|-----|------|------|------|------|------|------|---------|

Ao plotar os resultados de velocidade em função do parâmetro *.setSpeed*, foi observada uma relação linear, conforme apresentado na Figura 23. Assim, para uma velocidade de 1,36 cm/s, um valor de *.setSpeed* de 363 foi obtido a partir de regressão linear, com  $R^2 = 0,9904$  a partir da equação  $y = 0,0034x + 0,126$ , onde  $y$  é a velocidade (cm/s) e  $x$  o valor do parâmetro *.setSpeed*.

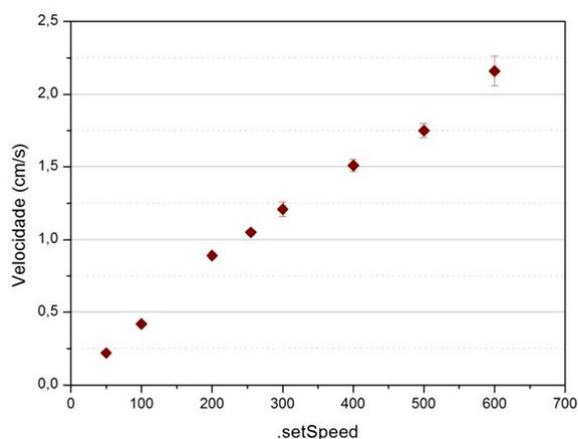


Figura 23 – Gráfico da velocidade (cm/s) em função do parâmetro *.setSpeed*.

A distância percorrida pelo jato é determinada pelo número de passos inserido no comando *.step*, que requer a entrada de três parâmetros, conforme ilustrado na Figura 25. O primeiro parâmetro refere-se ao número de passos. Para um movimento linear completo de 3,5 cm, referente ao tamanho do eixo do gravador de CD/DVD, são necessários 250 passos. Assim, cada movimento realizado pelo jato foi programado com esse comando a partir desta referência: foi adotado um valor de 18 para os movimentos horizontais, correspondente a 0,25 cm e 178 para os movimentos verticais de 2,5 cm. Os outros dois parâmetros referem-se ao sentido do movimento (“*FORWARD*” e “*BACKWARD*”) e sua unidade de acordo com a biblioteca *AFMotor.h* (“*MICROSTEP*”).

Para visualizar a área de tratamento afetada pelo jato, recortes de papel de 5 x 5 cm<sup>2</sup> foram fixados na base a uma distância de 1 cm do bocal e uma varredura foi realizada, conforme ilustrado na Figura 24-c. Esta distância foi adotada para que o plasma causasse um aquecimento intencional da superfície do papel, permitindo visualizar seu efeito durante o tratamento. Uma área de 2,6 x 2,7 cm<sup>2</sup> foi obtida para os parâmetros adotados. Esta diferença na área obtida em relação à área estabelecida pode

ser resultado das incertezas presentes na medida do tempo de deslocamento e o efeito do peso do jato de plasma sobre o motor que realiza dos movimentos horizontais, resultando em movimentos mais curtos em comparação ao motor da base, apesar do mesmo torque. Ao observar a Figura 24-c, também é possível identificar uma região que não foi afetada pelo tratamento, onde a amostra foi fixa por fita para evitar seu deslocamento durante o tratamento. Isto pode ser resultado da maior distância de tratamento desta região, que apresentava-se mais próxima do substrato enquanto o outra porção do material ficou mais livre durante o tratamento.

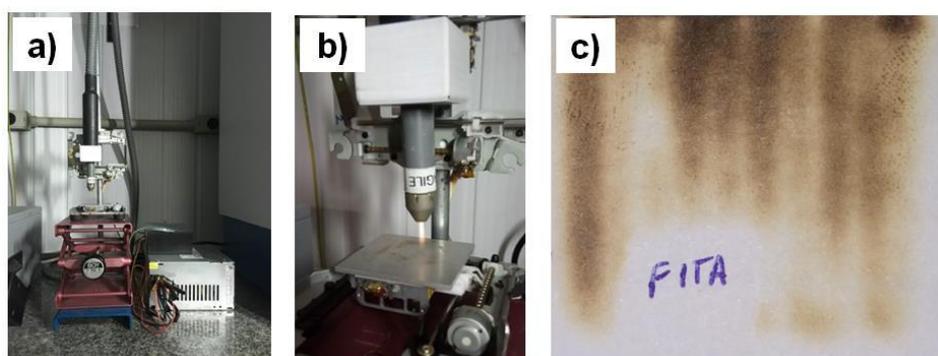


Figura 24 – Sistema de movimentação acoplado à caneta de plasma (a), jato de plasma durante tratamento (b), papel tratado à 1 cm do bocal da caneta de plasma indicando área de tratamento de 2,6 x 2,7 cm<sup>2</sup> (c).

Ao implementar o programa inicialmente, foi observado que ao desligar o sistema, o jato permanecia na posição atual e, ao ligá-lo novamente, este iniciava a trajetória a partir desse ponto, o que não permitiria realizar varreduras seguidas com reprodutibilidade para amostras fixas na mesma posição. Assim, foi adicionado um bloco no início do programa, ilustrado na Figura 25, que retorna o jato a uma posição específica a cada vez que este é ligado novamente.

Obteve-se um sistema de movimentação com controle de velocidade de tratamento de forma reprodutível, permitindo avaliar os efeitos do plasma sobre as amostras em função do número de varreduras sobre a superfície e, conseqüentemente, o tempo de tratamento. Vale ressaltar que a descarga do jato de plasma deve ser desligada pelo operador ao final de cada varredura e ligada novamente ao retornar à posição inicial, o que resulta em um intervalo de tempo sem exposição ao plasma, reduzindo os efeitos de aquecimento da amostra.

A velocidade de varredura (1,36 cm/s) é similar à empregada em outros sistemas descritos na literatura. Sistemas de movimentação têm sido desenvolvidos em geral devido à aplicação de jatos de plasma na área de saúde. AYAN *et al.* [72] desenvolveram um microjato de plasma para aumentar a fixação de células em substratos de polietileno. O jato de plasma foi acoplado a um sistema de movimentação a 0,2 cm/s. Por outro lado, HANNIG *et al.* [73] estudaram a eficiência de um jato de plasma gerado a micro-ondas contra diversos micro-organismos presentes na cavidade oral. Seu sistema de movimentação foi operado a velocidades de 1,1; 1,6 e 3 cm/s, similares às utilizadas neste trabalho. A diferença nas velocidades de movimentação está relacionada à distância de tratamento, assim como a potência da fonte utilizada. AYAN *et al.* [72] realizaram tratamentos com menor velocidade e distância de tratamento (2 mm). No entanto, o jato de plasma também é operado à menor potência (0,1 – 0,2 W). No trabalho de HANNIG *et al.* [73], a distância ainda é pequena (1,5 mm), porém as velocidades de varredura são aumentadas devido à maior potência do jato gerado por micro-ondas (300 W). Além de apresentar velocidade de tratamento similar aos trabalhos descritos na literatura, o sistema de movimentação utilizado é uma alternativa sustentável de menor custo, já que foram reaproveitados componentes da indústria eletrônica que se encontravam fora de uso no laboratório.

```

#include <AFMotor.h>

AF_Stepper Stepper1(20,2); // #2 M3,M4 Motor que movimenta a CANETA no eixo X
AF_Stepper Stepper2(20,1); // #1 Motor que movimenta a BASE no eixo Y

void setup() {

  Stepper1.setSpeed(363); // Esta velocidade equivale a 1,36 cm/s
  Stepper2.setSpeed(363);

  Stepper2.step(250, FORWARD,MICROSTEP); // No inicio do programa, a caneta se move para o ponto "zero".
  delay(50);
  Stepper1.step(250, BACKWARD,MICROSTEP);
  delay(50); // Neste ponto a caneta encontra-se na posição zero.
  Stepper2.step(36, BACKWARD,MICROSTEP); // A caneta se move para o ponto 0,5cm.
  delay(50);
  Stepper1.step(72, FORWARD,MICROSTEP);
  delay(2000); // Neste ponto a caneta encontra-se na posição a 0,5cm de distância do ponto zero e o operador deve ligar o plasma.

}

delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD,MICROSTEP); // 18 passos equivalem a 0,25 cm
delay(50);

Stepper1.step(178, BACKWARD,MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD,MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, FORWARD,MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD,MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, BACKWARD,MICROSTEP);
delay(50);

```

```

Stepper2.step(18, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, FORWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, FORWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, FORWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(18, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper1.step(178, BACKWARD, MICROSTEP);
delay(50);

Stepper2.step(162, FORWARD, MICROSTEP); // Movimento de retorno
delay(1000);

```

Figura 25 – Programa desenvolvido para a movimentação do jato de plasma a 1,36 cm/s em uma área de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup>, com tempo de trajetória total de aproximadamente 20 s.

### 6.3 Ângulo de contato em água

A Figura 26 apresenta os resultados de ângulo de contato em água para a semente de jarina. Estes resultados mostram que a superfície das sementes é hidrofílica, conforme esperado devido ao alto teor de holocelulose obtido na análise lignocelulósica. Ao analisar a evolução do ângulo de contato por 8 min, é observada uma diminuição significativa do ângulo do contato que pode estar associada à penetração da água por meio da microporosidade reportada na literatura por YANG et al. [2] e COSTA *et al.* [1]. Em relação a medidas do ângulo de contato em sementes, normalmente tem-se esta medida sobre as suas cascas, resultando em valores maiores em geral. BORMASHENKO *et al.* [54] obtiveram ângulos de 127° e 98° para sementes de lentilha e feijão, respectivamente, enquanto WANG et al. [56] obtiveram ângulos acima de 90° para sementes de algodão. WANG *et al.* [56] e JI *et al.* [74] afirmam que as cascas das sementes geralmente apresentam celulose e cutículas de cera como principais componentes, com a cera responsável pelo comportamento hidrofóbico. Assim, como neste trabalho se caracteriza o endosperma das sementes, esta camada de cera não está presente, o que resulta em uma superfície hidrofílica.

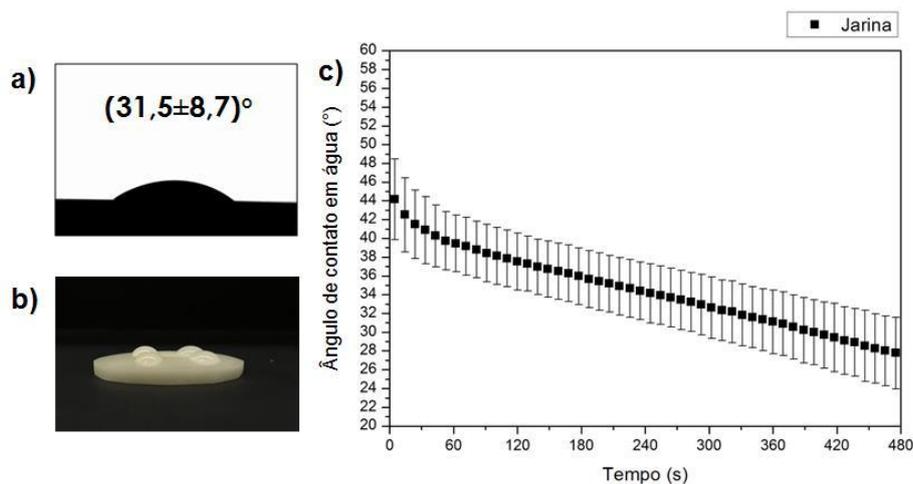


Figura 26 – Ângulo de contato em água para semente de jarina sem tratamento (a), gotas de água destilada sobre a superfície de semente sem tratamento (b), ângulo de contato em água para semente de jarina ao longo de 8 min (c).

Ao tratar as sementes com o jato de plasma frio gerado a partir de ar atmosférico, é possível observar um aumento na hidrofobicidade até 4 varreduras (Figura 27). Com a realização de 5 varreduras, observa-se uma diminuição no ângulo de contato. Ao tratar a semente com plasma de ar, esperava-se obter um comportamento hidrofílico associado à ação das espécies reativas de nitrogênio, oxigênio e radicais formados pela umidade do ar [54,56,74]. Por outro lado, observou-se um aumento do ângulo de contato em água que pode estar relacionado a uma migração dos extrativos presentes na semente para a superfície. A partir da análise lignocelulósica, foi determinado um teor de extrativos de  $(1,77 \pm 0,23)\%$ , o que confirma a presença destes compostos no material. De acordo com PAWLAT *et al.* [75] e ZIGON *et al.* [76], durante o tratamento a plasma de algumas espécies de madeira, por exemplo, os extrativos podem migrar para a superfície, ser decompostos e polimerizar-se na superfície do material, aumentando sua hidrofobicidade. A partir de 5 varreduras, é possível observar um aumento na hidrofobicidade, provavelmente associado à ablação da superfície da semente pelas espécies energéticas do plasma e também ao aquecimento da amostra, que pode degradar os extrativos que migraram para a superfície. Além disso, observa-se alteração de cor, com um escurecimento da semente.

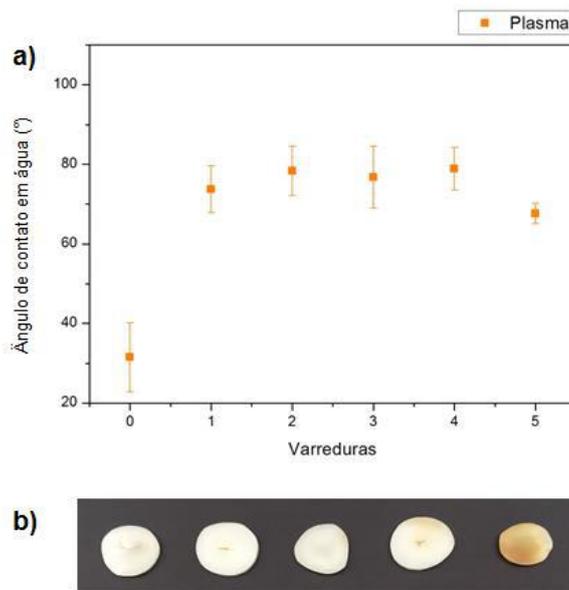


Figura 27 – Ângulo de contato em água em função do número de varreduras para sementes de jarina tratadas a plasma (a), amostras tratadas com 1 até 5 varreduras (b).

Como o apelo comercial destas sementes está associado à sua aparência similar ao marfim animal, alterações de cor impostas pelo tratamento são indesejáveis. Sendo assim, as amostras com 4 varreduras, por apresentarem maior ângulo de contato sem alteração considerável da coloração foram selecionadas para as análises posteriores. Estas amostras apresentaram um ângulo de contato médio de  $(78,9 \pm 5,4)^\circ$  e ao analisar esta variável em função do tempo, é possível observar um comportamento similar ao obtido para a semente não tratada. Considerando o aumento na hidrofobicidade conferido pelo tratamento a plasma, é possível que a absorção de água esteja associada principalmente à sua microporosidade, permitindo a penetração de água com o tempo.

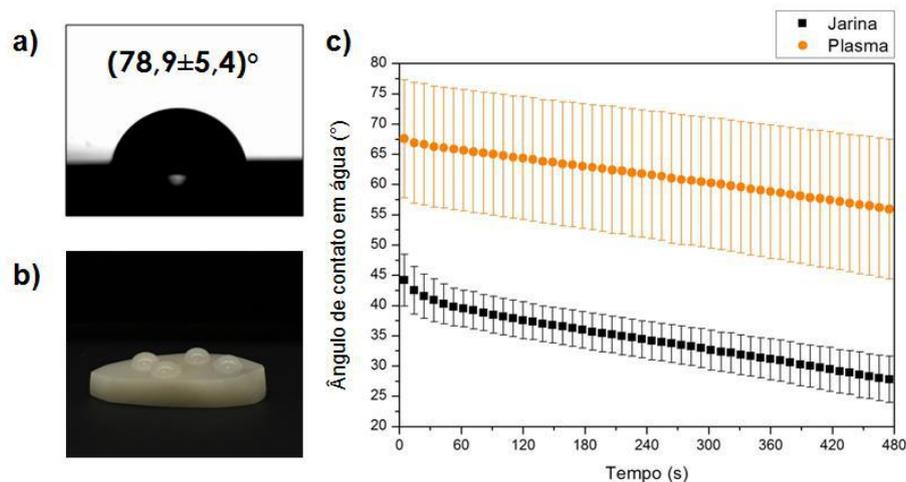


Figura 28 – Ângulo de contato em água para semente de jarina tratada a plasma com 4 varreduras (a), gotas de água destilada sobre a superfície de semente tratada a plasma com 4 varreduras (b), ângulo de contato em água ao longo de 8 min (c).

As sementes contendo uma camada de óleo de silicone na superfície (Figura 28), tratadas por plasma, apresentaram um aumento linear do ângulo de contato em água, alcançando ângulos de contato acima de  $90^\circ$  a partir de 4 varreduras. De acordo com ROSARIO *et al.* [14] e WANG e HE [15], este aumento da hidrofobicidade está associado à decomposição do óleo de silicone e formação de um filme hidrofóbico como resultado da ação do plasma e a presença de grupos metila em sua composição. Assim, com o aumento do número de varreduras e consequente, aumento do tempo de tratamento, um maior número de moléculas do óleo de silicone é decomposto pelo plasma, resultando em maior hidrofobicidade do filme formado na superfície. Com o aumento para 5 varreduras, a semente tem sua coloração alterada, mas o ângulo de contato do filme não é diminuído, o que pode estar relacionado à estabilidade térmica do óleo de silicone.

As amostras tratadas com 4 varreduras apresentaram um ângulo de contato médio de  $(91,6 \pm 4,8)^\circ$ , inferior ao reportado na literatura nos trabalhos de ROSARIO *et al.* [14] e WANG e HE [15], nos quais ângulos de contato acima de  $100^\circ$  foram obtidos para amostras de vidro tratadas com plasma e óleo de silicone. Este resultado pode estar associado à menor afinidade entre o óleo de silicone e as sementes, sendo necessário um maior tempo de tratamento para obter melhores resultados. Por outro lado, observa-se que acima de 4 varreduras ocorre a alteração da coloração das sementes. Assim, as

amostras com 4 varreduras continuaram adotadas para caracterizações posteriores, apesar das amostras com 5 varreduras apresentarem maior ângulo de contato.

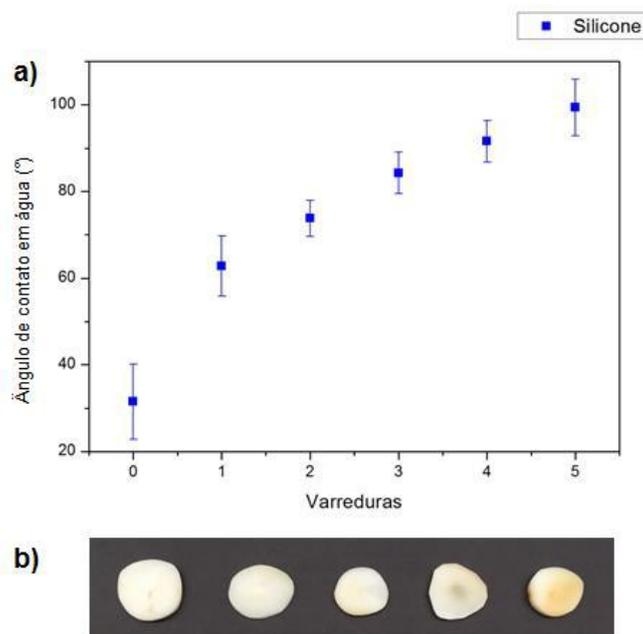


Figura 29 – Ângulo de contato em água em função do número de varreduras para sementes de jarina tratadas a plasma e óleo de silicone (a), amostras tratadas com 1 até 5 varreduras (b).

Além disso, estas amostras apresentaram estabilidade do ângulo de contato ao longo de 8 min, indicando que não ocorrem reações entre o líquido e o filme polimérico ou a reorientação de grupos funcionais na interface. A pequena diminuição do ângulo de contato observada na Figura 30 pode estar associada ao recobrimento parcial dos poros da semente pelo óleo de silicone, permitindo a absorção de água ao longo do tempo. Este comportamento também pode estar associado à evaporação da gota.

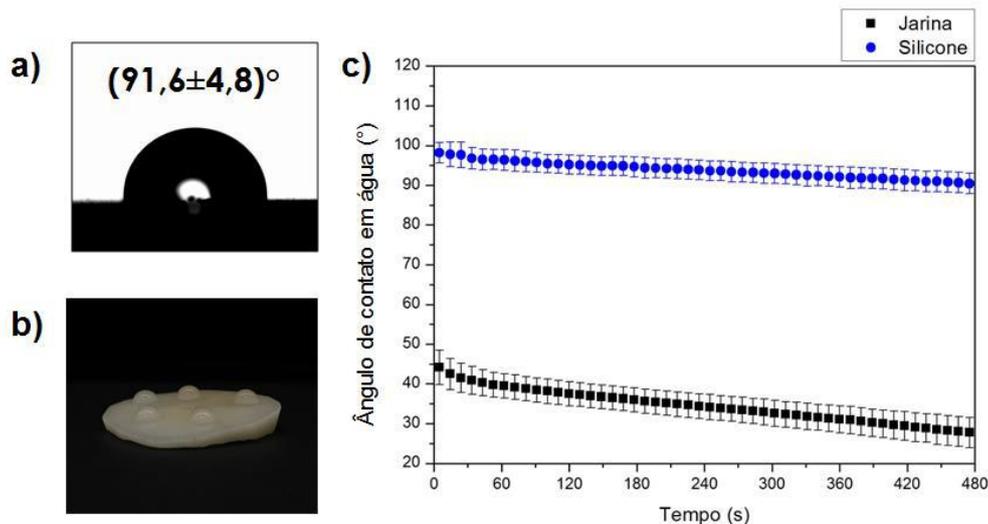


Figura 30 – Ângulo de contato em água para semente de jarina tratada a plasma e óleo de silicone com 4 varreduras (a), gotas de água destilada sobre superfície da semente tratada a plasma e óleo de silicone com 4 varreduras (b), ângulo de contato ao longo de 8 min (c).

As sementes tratadas a plasma contendo óleo de copaíba (Figura 31) na superfície apresentaram ângulos de contato por volta de  $80^\circ$ , mostrando um comportamento ligeiramente hidrofóbico similar ao observado pelos trabalhos envolvendo PECVD de filmes finos a partir de óleos essenciais [20, 22]. Um ângulo de contato em água de  $(81,9 \pm 7,2)^\circ$  foi obtido para a semente tratada com 4 varreduras. Geralmente, na literatura, os filmes obtidos são moderadamente hidrofílicos, com ângulos de contato entre  $50-80^\circ$ , dependentes das condições do tratamento a plasma e a química original do precursor [20,22]. Assim, o ângulo de contato obtido pode estar relacionado à composição química do óleo de copaíba. O óleo de copaíba seria composto por duas frações [23, 59], uma composta por sesquiterpenos, hidrocarbonetos que podem conferir um aumento na hidrofobicidade, e outra composta por ácidos diterpênicos, que apresentam grupos oxigenados que podem contribuir para a redução do ângulo de contato. Com o aumento do número de varreduras, observa-se um aumento do ângulo de contato e, a partir de 3 varreduras, este permanece estável, por volta de  $80^\circ$ , indicando a formação de um filme uniforme sobre a superfície.

Os filmes apresentaram estabilidade ao longo de 8 minutos, mostrando que ocorre recobrimento uniforme dos poros da semente e não ocorrem reações entre o filme e a água. Apesar do comportamento hidrofílico, indicando a existência de grupos polares na composição, não ocorre aumento da hidrofobicidade como resultado da reorientação de funcionalidades na interface sólido. Segundo AL-JUMAILI *et al.* [77],

este resultado pode indicar a reticulação dos filmes, visto que esta promove maior empacotamento das cadeias e aumento das forças de interação, dificultando a reorientação dos grupos funcionais.

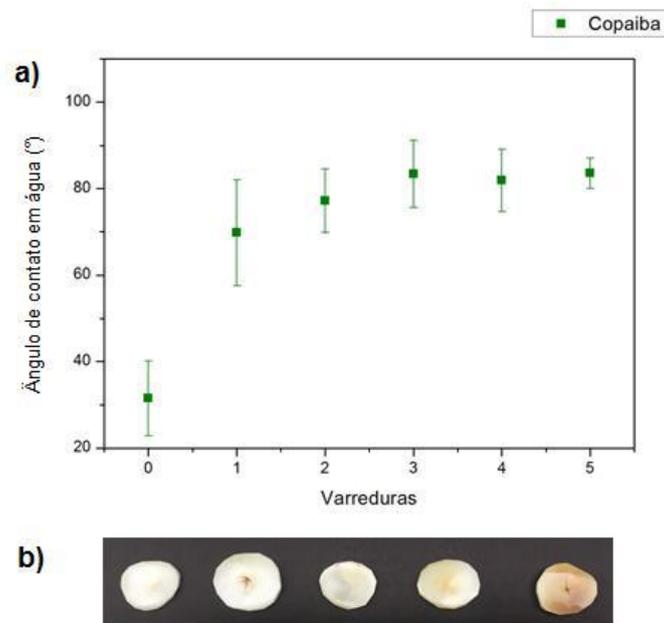


Figura 31 – Ângulo de contato em água em função do número de varreduras para sementes de jarina tratadas a plasma e óleo de copaíba (a), amostras tratadas com 1 até 5 varreduras (b).

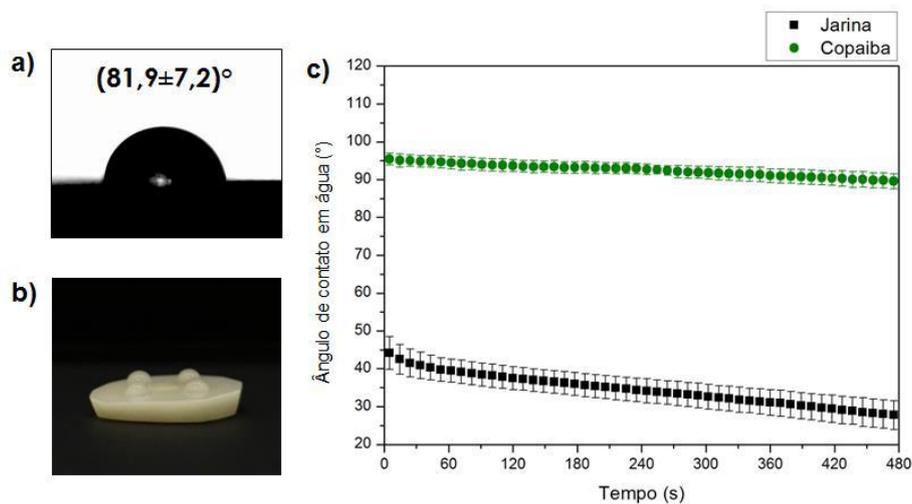


Figura 32 – Ângulo de contato em água para semente de jarina tratada a plasma e óleo de copaíba com 4 varreduras (a), gotas de água destilada sobre superfície da semente tratada a plasma e óleo de copaíba com 4 varreduras (b), ângulo de contato ao longo de 8 min (c).

Os filmes tratados a plasma com a mistura silicone/copaíba apresentaram um comportamento intermediário, com um ângulo de contato em água de  $(94,6 \pm 2,4)^\circ$  após 4 varreduras. Este valor é maior que o obtido para o óleo de silicone com o mesmo número de varreduras, indicando que a presença do óleo de copaíba possa ter contribuído na geração de mais espécies  $CH_x$ , com a decomposição da mistura dos óleos. Além disso, é possível observar na Figura 33 que, após 5 varreduras, a semente não sofre alterações de cor conforme observado anteriormente, o que indica maior dissipação de energia do plasma para a formação dos filmes.

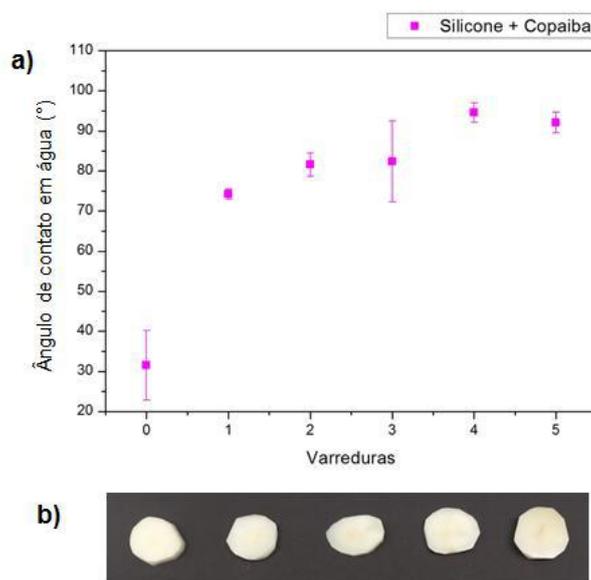


Figura 33 – Ângulo de contato em água em função do número de varreduras para sementes de jarina tratadas a plasma e mistura dos óleos de silicone e copaíba (a), amostras tratadas com 1 até 5 varreduras (b).

Os filmes de silicone e copaíba (Figura 34) apresentaram menor estabilidade do ângulo de contato em água com o tempo, provavelmente associada à separação de fases no filme como resultado da imiscibilidade entre os óleos, gerando regiões de interface por meio das quais a água pode ser absorvida. Indícios desta imiscibilidade serão observados nas imagens de MEV e AFM destes recobrimentos. A incompatibilidade entre os componentes pode afetar a reticulação dos filmes, facilitando a reorientação de grupos funcionais oxigenados para a interface sólido-líquido.

A estabilidade dos recobrimentos foi avaliada por meio da medida de ângulo de contato em água dos filmes após 90 dias, conforme apresentado na Tabela 6. Os filmes de óleo de silicone, óleo de copaíba e a mistura silicone/copaíba apresentaram uma

redução no ângulo de contato após envelhecimento. Este resultado pode estar associado à oxidação ao longo do tempo causada pela reação com radicais oxigenados, aprisionados durante a formação do filme, segundo AL-JUMAILI *et al.* [22]. As amostras tratadas apenas com o plasma não apresentaram esta redução, provavelmente devido ao menor aprisionamento de radicais durante o tratamento. Vale ressaltar que os valores em porcentagem são pequenos, indicando a estabilidade dos filmes produzidos.

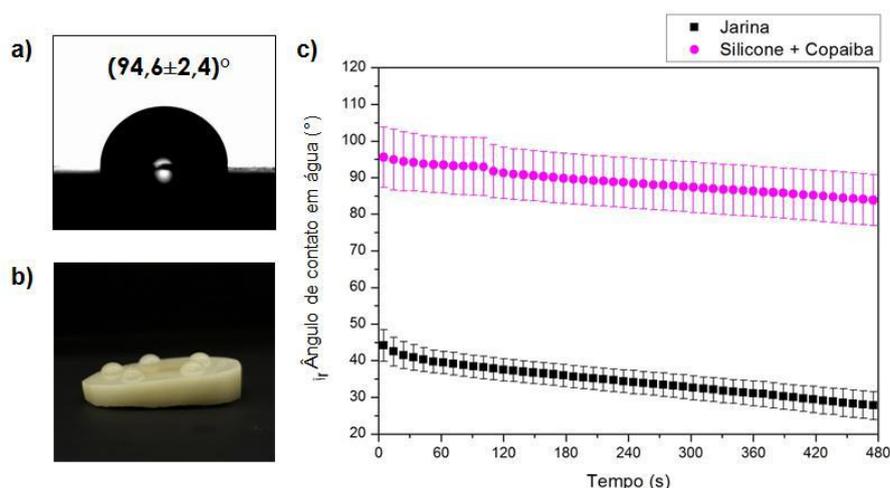


Figura 34 – Ângulo de contato em água para semente de jarina tratada a plasma e mistura dos óleos de silicone e copaíba com 4 varreduras (a), gotas de água destilada sobre superfície da semente tratada a plasma e mistura dos óleos e silicone e copaíba com 4 varreduras (b), ângulo de contato ao longo de 8 min (c).

Tabela 6 – Ângulo de contato após 90 dias.

| Plasma                 | $\Delta$ (%) | Silicone               | $\Delta$ (%) | Copaíba                | $\Delta$ (%) | Mistura                | $\Delta$ (%) |
|------------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| $(82,2 \pm 1,0)^\circ$ | 4,0          | $(89,6 \pm 3,0)^\circ$ | -2,2         | $(79,1 \pm 2,8)^\circ$ | -3,5         | $(91,0 \pm 1,8)^\circ$ | -3,9         |

## 6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 6.4.1 Semente de jarina

Ao analisar a Figura 35, é possível observar a microporosidade das sementes descrita por COSTA *et al.* [1] e YANG *et al.* [2]. Os poros apresentam diâmetros que variam em torno de 25 a 45  $\mu\text{m}$ , organizados de forma hexagonal, conforme ilustrado nas Figuras 35-a e 35-b. As trincas observadas na imagem são resultado da exposição da semente ao vácuo para a aquisição das imagens, resultando em uma rápida desidratação.

Na Figura 35-d, podem ser observados grãos de cera na superfície, o que confirma a presença de extrativos no material.

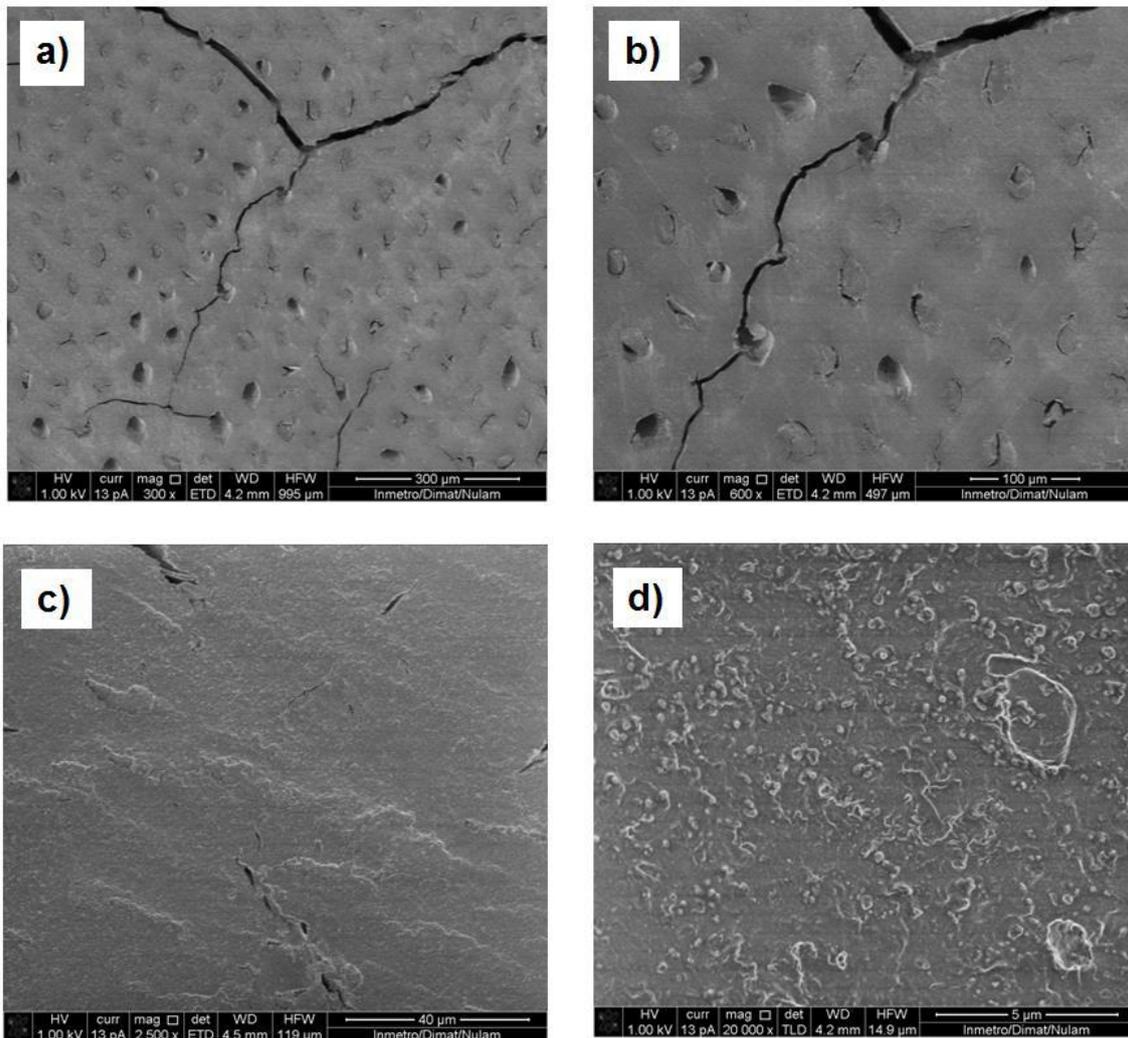


Figura 35 – Imagens de MEV para semente de jarina polida em diferentes aumentos: 300 x (a), 600 x (b), 2.500 x (c) e 20.000 x (d).

Na Figura 36, expondo a seção de fratura da semente, é possível observar o comprimento dos poros, que apresentam-se como túbulos cilíndricos com comprimentos entre 100 e 250  $\mu\text{m}$ , que encontram-se de acordo com as dimensões descritas por YANG *et al.* [2]. Além disso, podem ser observados os túbulos secundários os conectam, com diâmetros variando entre 0,5 e 2,0  $\mu\text{m}$ .

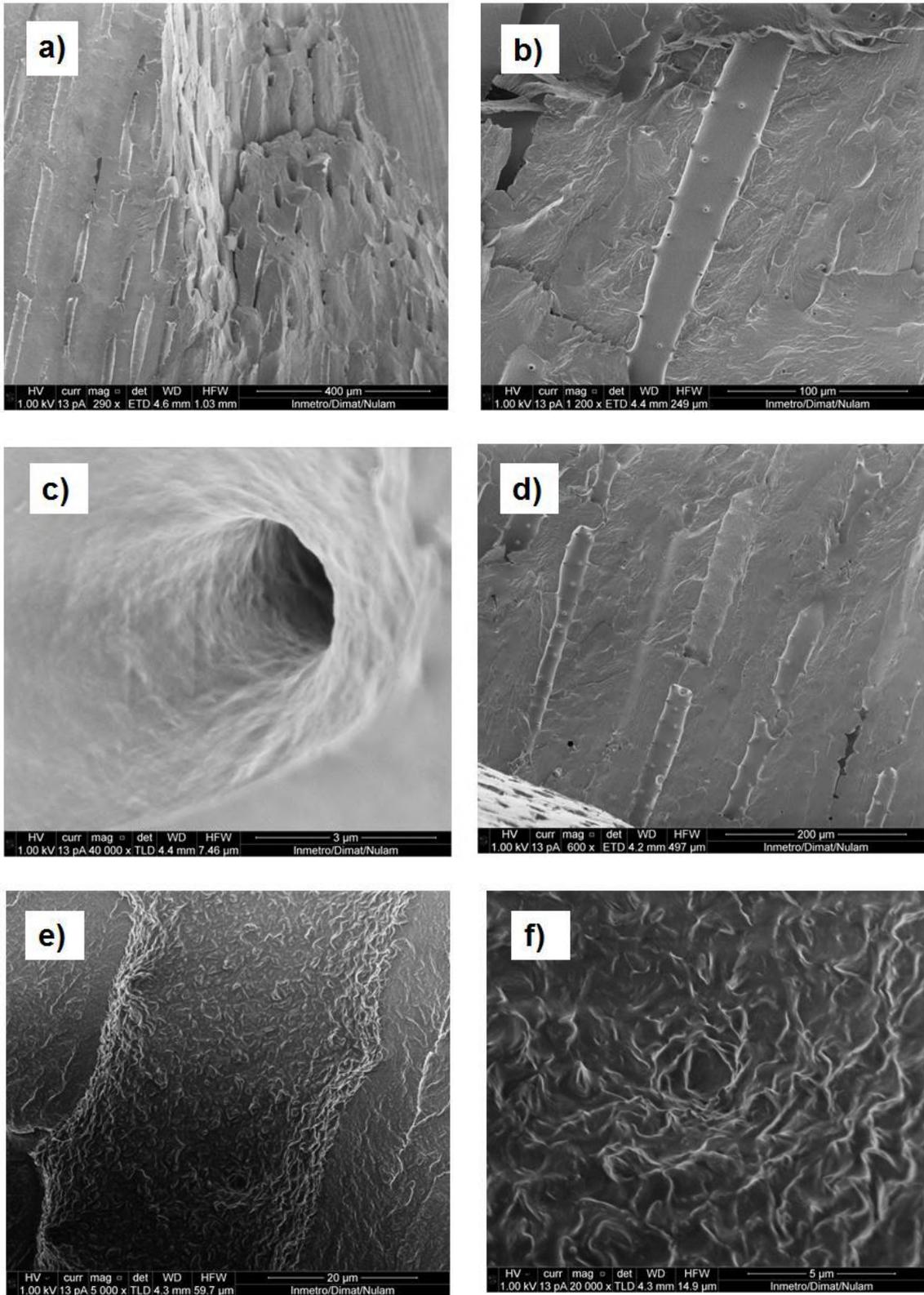


Figura 36 – Imagens de MEV para a seção de fratura da semente a diferentes aumentos: 290 x (a), 1200 x (b), 40.000 x (c), 600 x (d), 5.000 x (e) e 20.000 x (f).

Nas paredes dos túbulos secundários, conforme ilustrado na Figura 36-c, é possível observar uma textura fibrosa, de acordo com a descrita por MEIER [67]. Além disso, nas Figuras 36-e e 36-f observa-se um túbulo com cera em seu interior, similar aos grânulos de cera observados por DEGANO *et al.* [78]. Assim, é possível confirmar a presença de cera em seu interior. Vale ressaltar que esta não é observada em todos os poros presentes na imagem, o que está de acordo com os resultados da análise lignocelulósica, que indica sua presença em pouca quantidade.

#### 6.4.2 Semente de jarina tratada a plasma

Ao analisar a Figura 37-a, observa-se que os poros encontram-se parcialmente preenchidos. Na Figura 37-b, é possível observar a presença de cera ao redor de um poro, o que indica a ocorrência da migração de extrativos do interior da semente para a superfície sob efeito do plasma e sua polimerização, segundo [75] e [76]. Além disso, nas Figuras 37-c e 37-d, observa-se a aglomeração dos grânulos de cera, indicando sua polimerização.

As imagens da superfície da semente fraturada (Figura 38) mostram a formação de uma camada na superfície das sementes, recobrindo os poros. Na parte inferior da Figura 38-a, é possível observar esta camada, de aspecto rugoso, selando os poros, enquanto a superfície de fratura apresenta uma textura similar à observada para a semente sem tratamento. Na Figura 38-b, a textura desta camada é evidenciada. Esta rugosidade pode estar associada às estruturas granulares observadas na Figura 38-d. Estes resultados confirmam a migração de extrativos e a formação de um filme na superfície sob o efeito do plasma, resultando em um aumento no ângulo de contato em água.

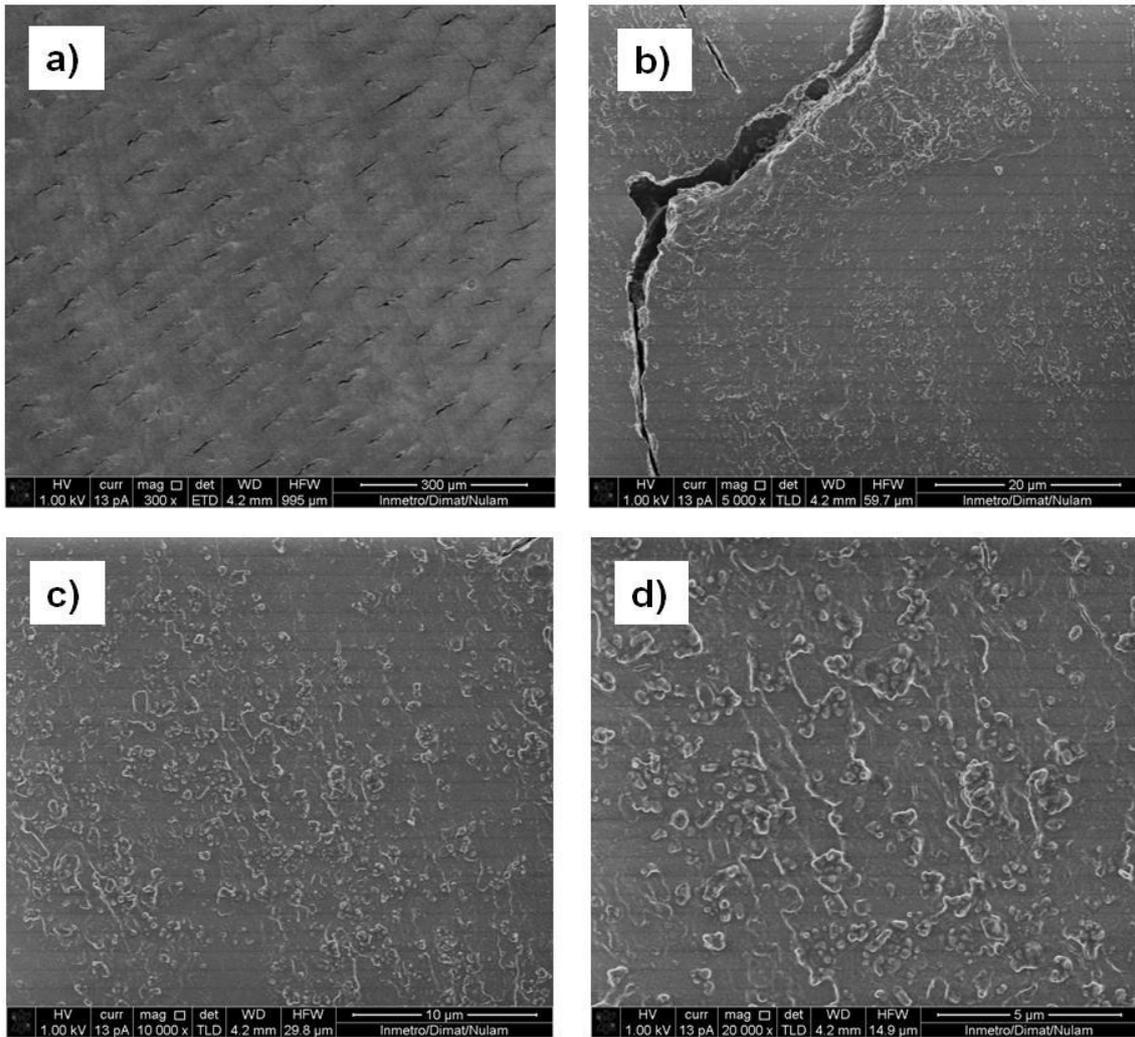


Figura 37 – Semente polida tratada a plasma com diferentes aumentos: 300 x (a), 5.000 x (b), 10.000 x (c) e 20.000 x (d).

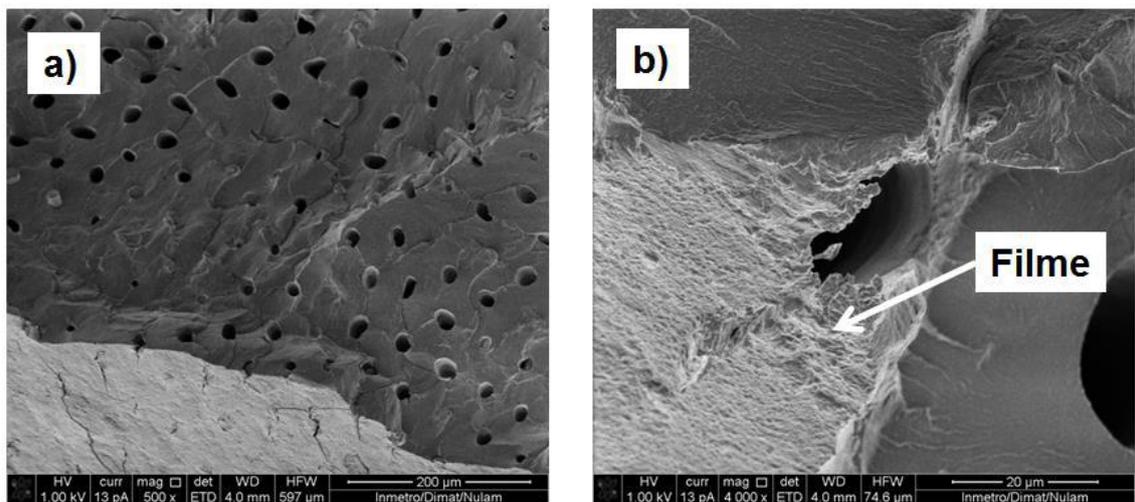


Figura 38 – Semente tratada a plasma fraturada com aumentos de 500 x (a) e 4.000 x (b).

#### 6.4.3 Semente revestida com filme de óleo de silicone

Na Figura 39 é possível observar a presença do filme obtido pelo tratamento a plasma do óleo de silicone, ocorrendo recobrimento uniforme de grande parte da região analisada. Por outro lado, observa-se que não ocorre recobrimento total em alguns pontos. O filme tem aparência lisa e homogênea, similar ao reportado na literatura para filmes de polidimetilsiloxano (PDMS) [79] produzidos com baixas quantidades de agente de cura (20:1), onde não há presença de poros ou outras heterogeneidades na superfície.

Ao analisar as imagens da seção transversal (Figura 40), observa-se que o filme apresenta espessura de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  (Figura 40-b) e que este penetra ao longo dos poros, abaixo da superfície, conforme observado na Figura 40-a. Por outro lado, a presença do óleo é observada apenas em poros próximos a superfície, provavelmente devido à sua viscosidade e incompatibilidade com o caráter hidrofílico da semente. A formação de filme espesso pode estar relacionada à viscosidade das cadeias de siloxano presentes no óleo de silicone. De acordo com [80], por exemplo, filmes finos de polidimetilsiloxano não podem ser produzidos por *spin coating* sem a utilização de solventes devido à alta viscosidade do polímero.

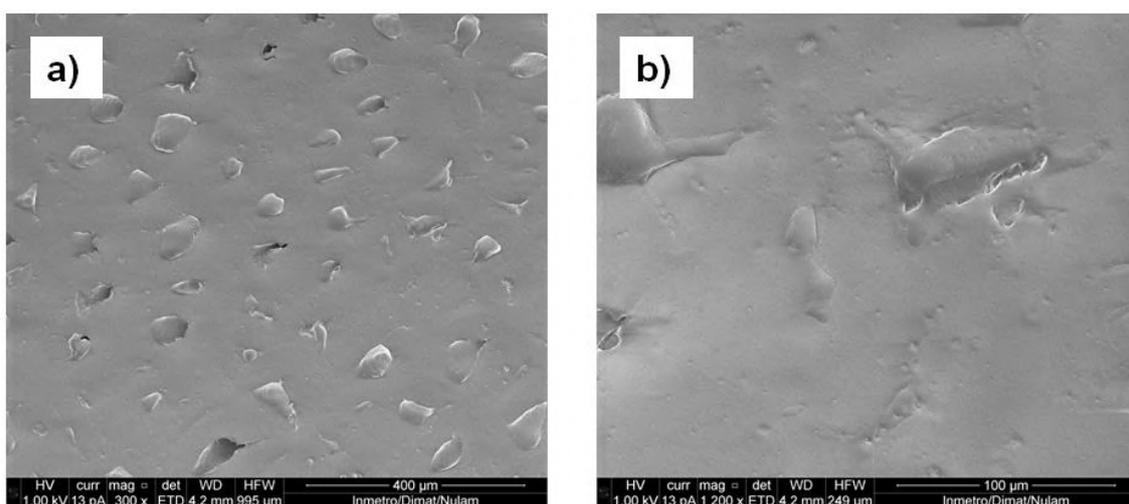


Figura 39 – Filme de óleo de silicone tratado a plasma sobre a semente polida com aumentos de 300 x (a) e 1.200 x (b).

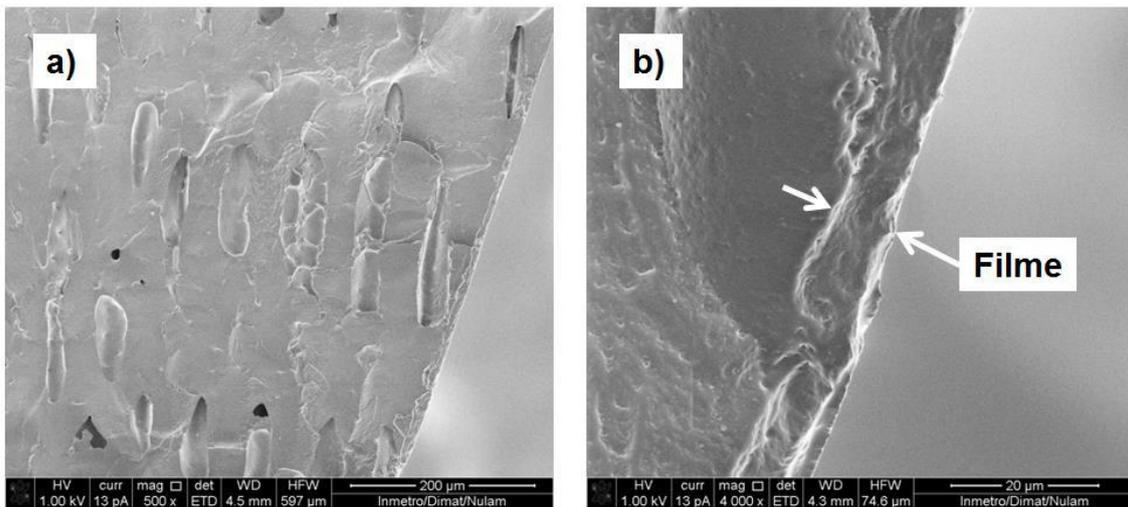


Figura 40 – Seção transversal do filme obtido a partir de óleo de silicone com diferentes aumentos: 500 x (a) e 4.000 x (b).

#### 6.4.4 Semente revestida com filme de óleo de copaíba

O filme formado a partir do óleo de copaíba (Figura 41) também apresenta recobrimento uniforme ao longo da superfície, com recobrimento parcial dos poros. Além disso, características presentes na superfície da semente como as linhas de polimento podem ser observadas com maior facilidade, indicando a menor espessura do filme em comparação ao formado com óleo de silicone. Este resultado pode estar associado à menor viscosidade do óleo de copaíba, resultando em maior escoamento durante o tratamento causado pelo jato de ar usado para gerar o plasma. Além disso, a maior compatibilidade entre o óleo de copaíba e a semente, ambos de caráter hidrofílico, pode ter favorecido maior penetração do óleo para o seu interior.

A superfície do filme apresenta estrias com espessuras entre 0,7 e 1  $\mu\text{m}$  (Figura 41-b). Estas estrias podem ser obtidas devido à rápida solidificação do óleo durante seu escoamento, resultando no padrão observado. Além das estrias na superfície, também é possível observar a formação de partículas com comprimento entre 0,15 e 0,35  $\mu\text{m}$ . Estas partículas provavelmente são formadas pela cristalização dos ácidos diterpênicos presentes no óleo de copaíba sob efeito do plasma. De acordo com LEANDRO *et al.* [59], o óleo de copaíba, ao ser deixado em repouso, torna-se uma substância sólida e cristaliza-se. Assim, como o óleo de copaíba é composto por uma solução de ácidos diterpênicos em sesquiterpenos [59], os ácidos diterpênicos podem cristalizar-se sob

ação do plasma enquanto os sesquiterpenos reticulam-se formando uma matriz contendo estes cristais, resultando no filme observado.

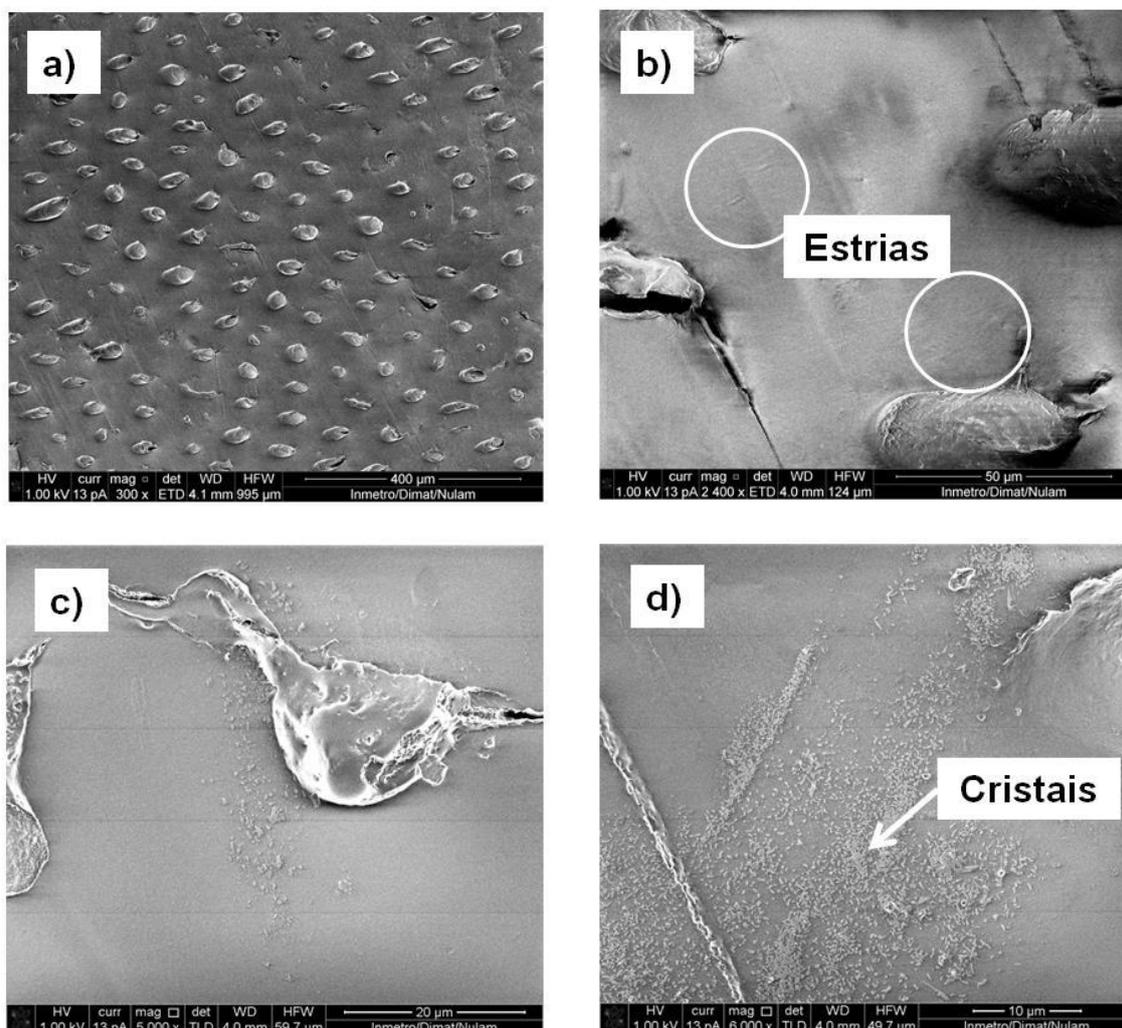


Figura 41 – Filme obtido por plasma e óleo de copaíba sobre a superfície da semente polida com diferentes aumentos: 300 x (a), 2.400 x (b), 5.000 x (c) e 6.000 x (d).

As imagens da seção transversal (Figura 42) mostram que o filme apresentou menor espessura, por volta de  $1\ \mu\text{m}$  e que o óleo também foi polimerizado no interior da semente, em camadas mais distantes da superfície em comparação ao óleo de silicone. Isto pode estar associado à sua menor viscosidade em comparação ao óleo de silicone [80] e maior afinidade com a composição química da semente. A polimerização no interior da semente pode ser resultado não apenas do efeito do plasma, mas também da energia promovida pelo aquecimento da amostra durante o tratamento, promovendo evaporação dos componentes voláteis. BELGACEM *et al.* [81] produziram

revestimentos baseados em papel e PLA incorporados com óleo de copaíba por *casting*. Ao quantificar o óleo incorporado nos filmes por meio de espectroscopia no UV-Vis, foi observada uma perda de massa significativa em relação à quantidade incorporada inicialmente. Este resultado foi atribuído à evaporação dos componentes voláteis do óleo de copaíba durante o processo de *casting*, realizado em capela.

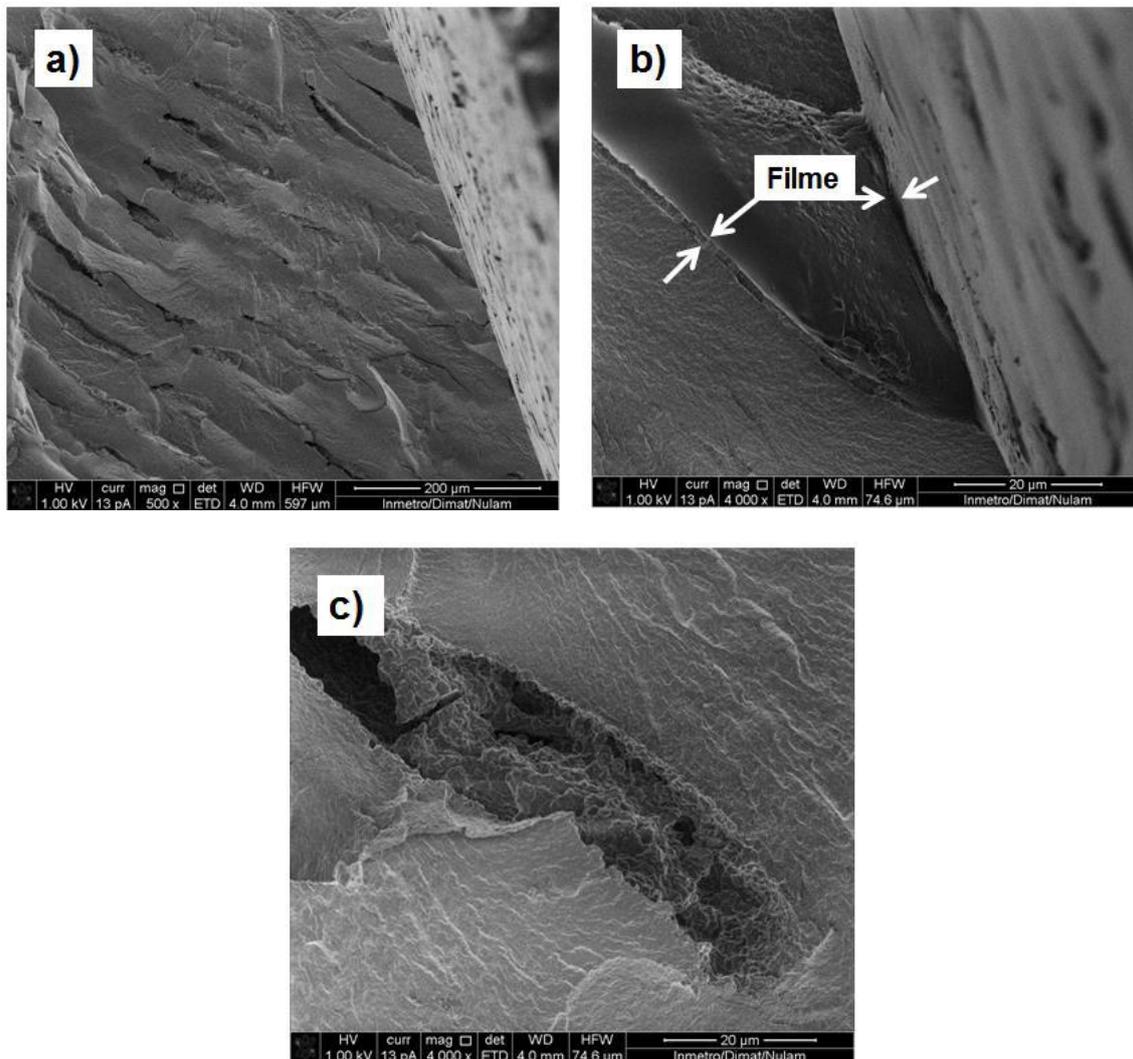


Figura 42 – Seção transversal da semente tratada com plasma e óleo de copaíba com diferentes aumentos: 500 x (a), 4.000 x (b) e (c).

#### 6.4.5 Semente revestida com filme de óleo de silicone e copaíba

Os filmes obtidos a partir do plasma e a mistura dos óleos de silicone e copaíba (Figura 43) apresentaram recobrimento parcial dos poros.

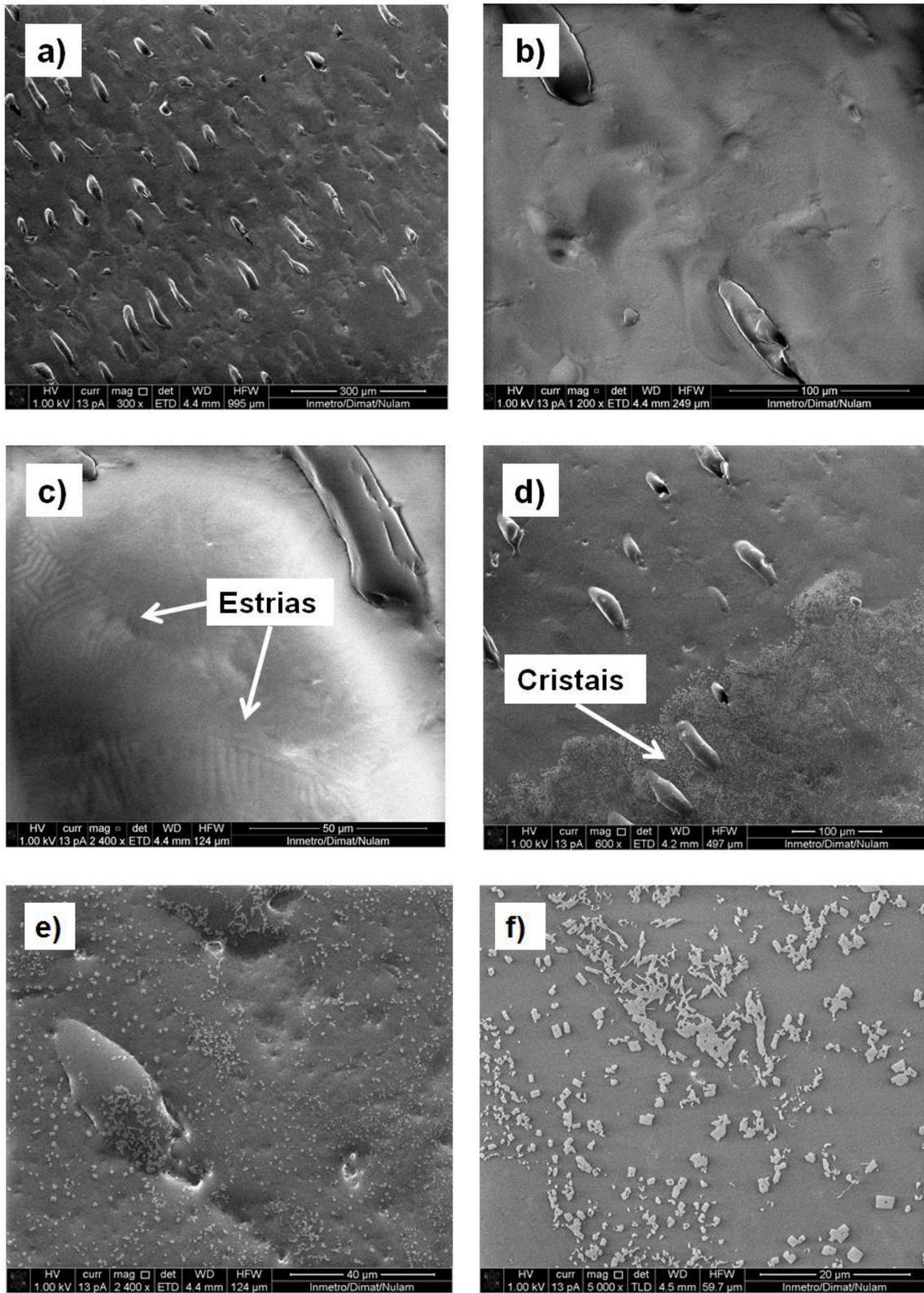
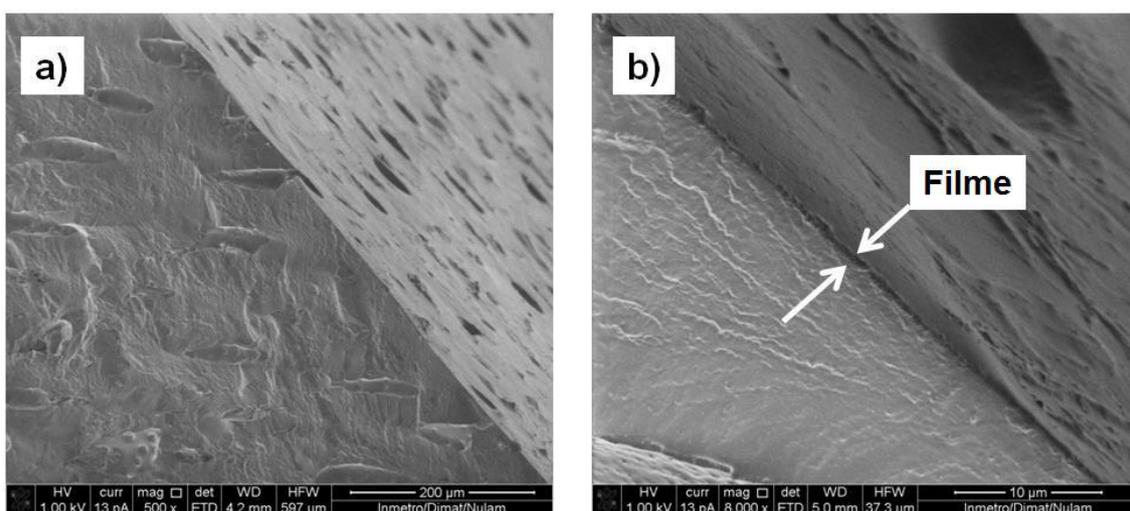


Figura 43 – Filme obtido por plasma e a mistura dos óleos de silicone e copaíba sobre a semente com diferentes aumentos: 300 x (a), 1.200 x (b), 2.400 x (c) e (e), 600 x (d), 5.000 x (f).

É possível observar a formação de estrias com padrões paralelos e curvas conforme ilustrado na Figura 43-c. Os padrões observados, com espessuras por volta de 1,5  $\mu\text{m}$ , podem ser resultado de uma separação de fases entre componentes do óleo de silicone e o óleo de copaíba. De acordo com [82], misturas óleo-óleo entre óleo de silicone e óleos vegetais como óleo de rícino, por exemplo, são utilizadas na forma de emulsões para a indústria farmacêutica e a indústria de cosméticos. Por outro lado, caso não sejam utilizados surfactantes ou partículas sólidas para estabilização, observa-se a separação de fase, devido à imiscibilidade. Assim, é possível que o óleo de silicone e o óleo de copaíba sejam imiscíveis, resultando na morfologia observada para os filmes.

Ao misturar o óleo de copaíba com o óleo de silicone, provavelmente a fração de sesquiterpenos tem maior afinidade pelo óleo de silicone, porém as duas fases não apresentam miscibilidade, resultando na separação de fase observada na forma de estrias. Nas Figuras 43-d, 43-e e 43-f, observa-se a formação de cristais similares aos observados para o óleo de copaíba, porém estes apresentam comprimentos maiores, de ~ 1,5  $\mu\text{m}$  para os cristais menores. Estes cristais, provavelmente resultantes da cristalização dos ácidos diterpênicos, apresentaram comprimentos maiores devido à proteção e isolamento térmico garantidos pela matriz de óleo de silicone.

Ao analisar a seção transversal dos filmes (Figura 44), foi determinada uma espessura de 0,5  $\mu\text{m}$  para o filme formado.



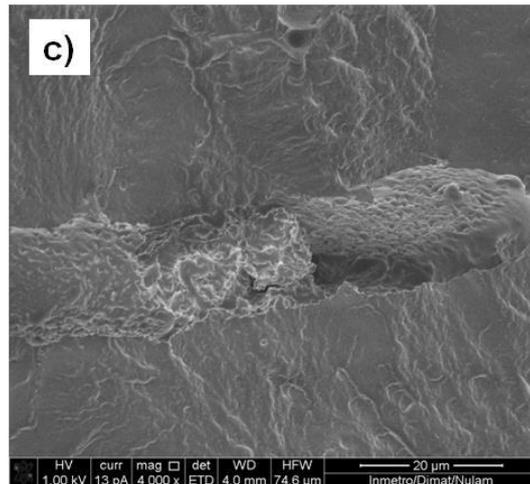


Figura 44 – Seção transversal do filme obtido por plasma e a mistura dos óleos de silicone e copaíba com diferentes aumentos: 500 x (a), 8.000 x (b) e 4.000 x (c).

O filme formado apresentava-se menos espesso que o filme de óleo de copaíba. Esta diminuição na espessura pode estar relacionada à incompatibilidade entre os óleos, resultando em maior dificuldade para a polimerização. Também observa-se penetração ao longo dos poros para o interior do material, porém esta foi menor que a observada o filme de óleo de copaíba, devido à presença do óleo de silicone, de caráter denso e hidrofóbico na mistura.

## 6.5 Microscopia de força atômica (AFM)

### 6.5.1 Imagens de topografia e contraste de fase

As imagens de topografia referentes à semente de jarina (Figuras 45-a e 45-c) apresentam aspecto rugoso e mostram grânulos de aproximadamente  $0,2 \mu\text{m}$  aglomerados e arranjados na forma de fibras. Nas imagens de fase, é possível observar que estes grânulos são compostos basicamente da mesma fase, mais rígida, e encontram-se inseridos em uma matriz mais macia. Os grãos observados correspondem aos grãos de manana I, que segundo CHANZY *et al.* [8] e MEIER [67], apresentam dimensões micrométricas e encontram-se arranjados entre fibras de manana II e celulose.

As imagens referentes à semente tratada por plasma (Figura 46) apresentam a formação de uma camada de aspecto rugoso sobre a superfície, impedindo a observação dos grãos presentes na Figura 45, indicando a formação de filme. As imagens de constraste de fase (Figuras 46-b e d) permitem observar a presença de uma rede

reticulada, dispersa em uma fase mais rígida. Estes resultados indicam a migração dos extrativos presentes no interior das sementes à superfície, formando uma rede reticulada que resulta no aumento da hidrofobicidade da superfície assim como recobre os poros parcialmente, conforme observado nos resultados de ângulo de contato em água e microscopia eletrônica de varredura.

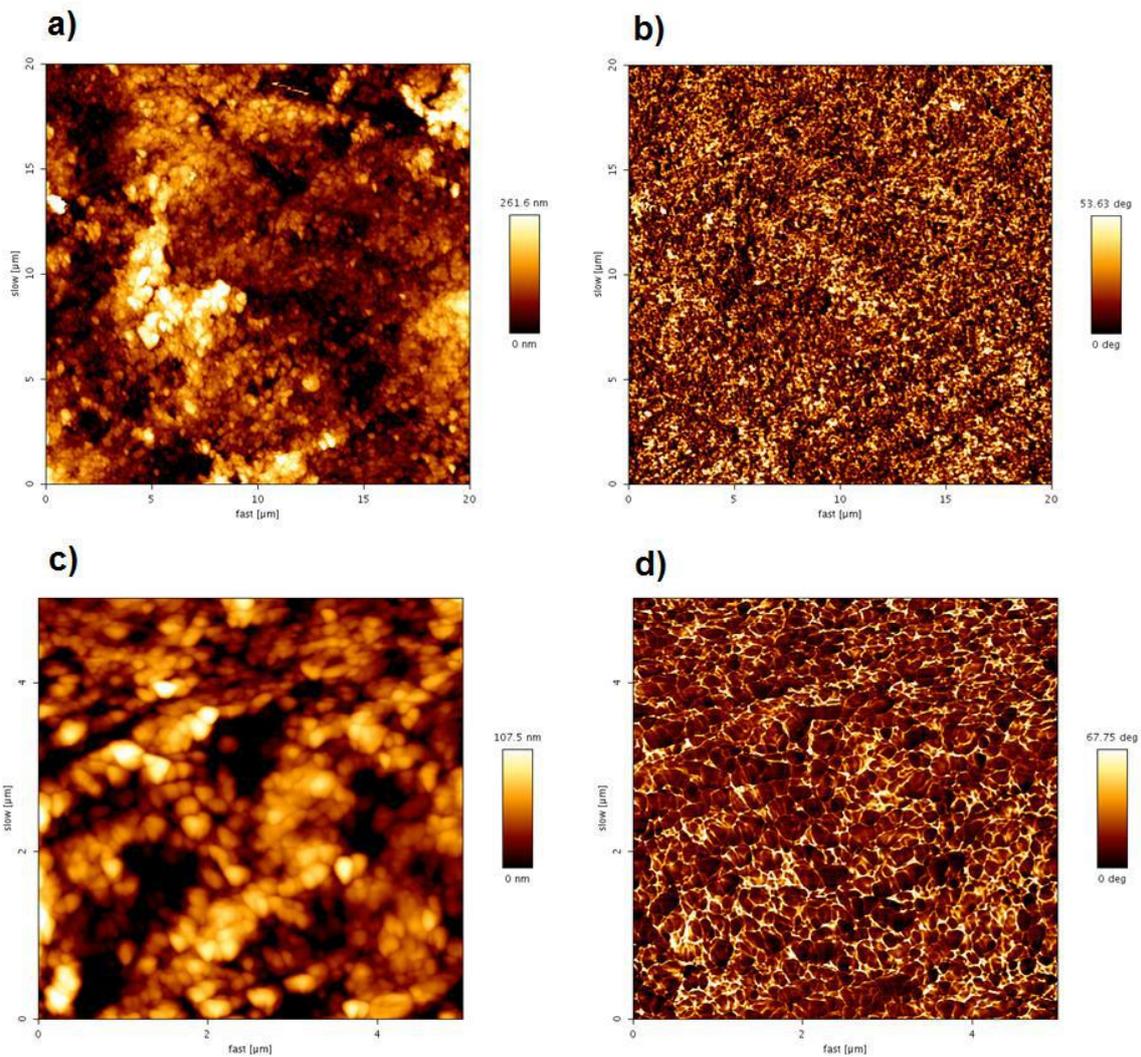


Figura 45 – Imagens de topografia e fase de sementes de jarina com diferentes áreas: 10 x 10 μm<sup>2</sup> (a) e (b), 5 x 5 μm<sup>2</sup> (c) e (d).

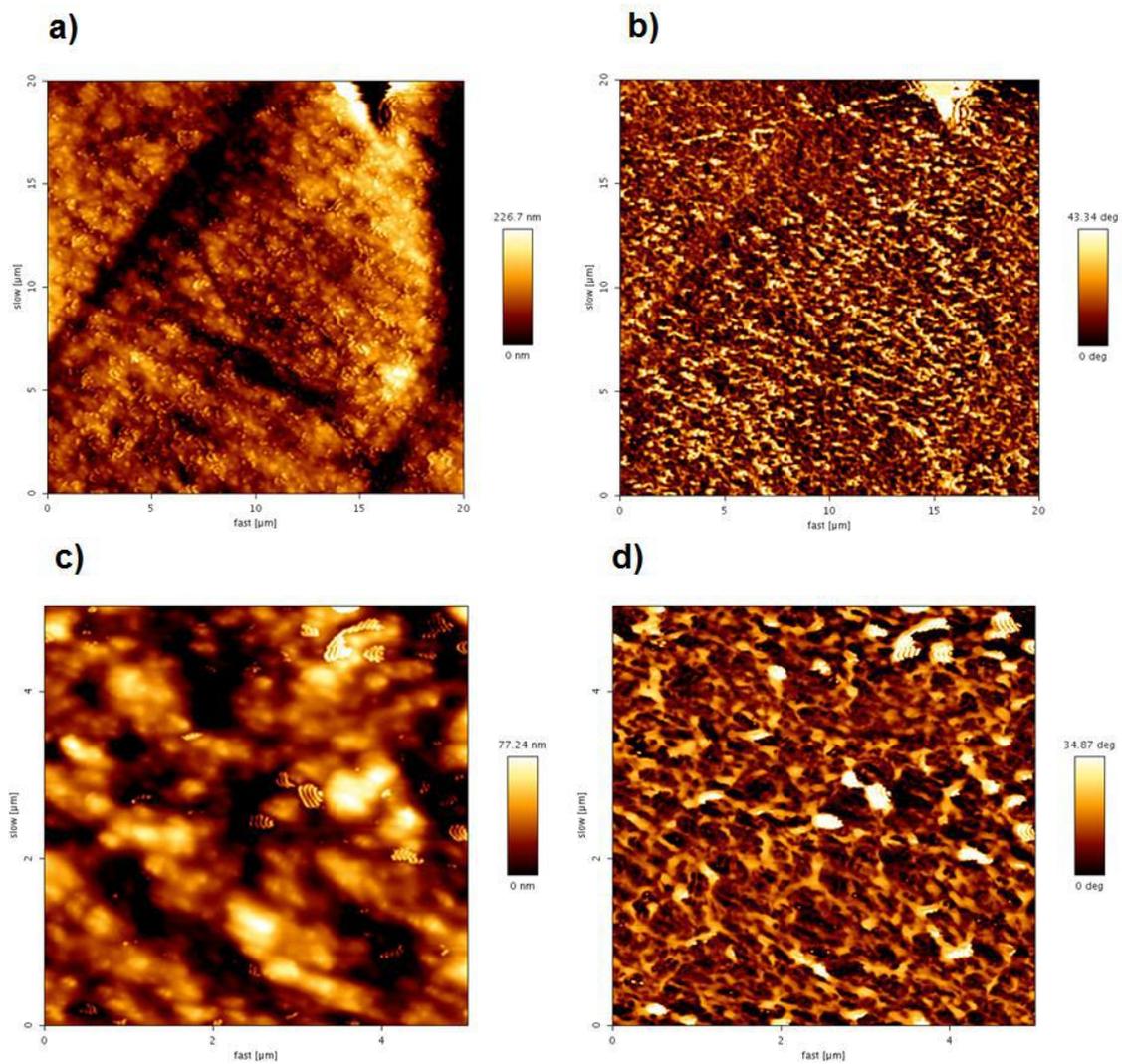


Figura 46 – Imagens de topografia e fase para sementes tratadas por plasma com diferentes áreas:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (a) e (b),  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (c) e (d).

Os filmes obtidos a partir de plasma e óleo de silicone (Figura 47) apresentam baixa rugosidade e um aspecto homogêneo, de acordo com as imagens de topografia e contraste de fase, respectivamente. Estes resultados encontram-se de acordo com os obtidos por MEV e a homogeneidade dos filmes é esperada, devido à composição homogênea do óleo de silicone.

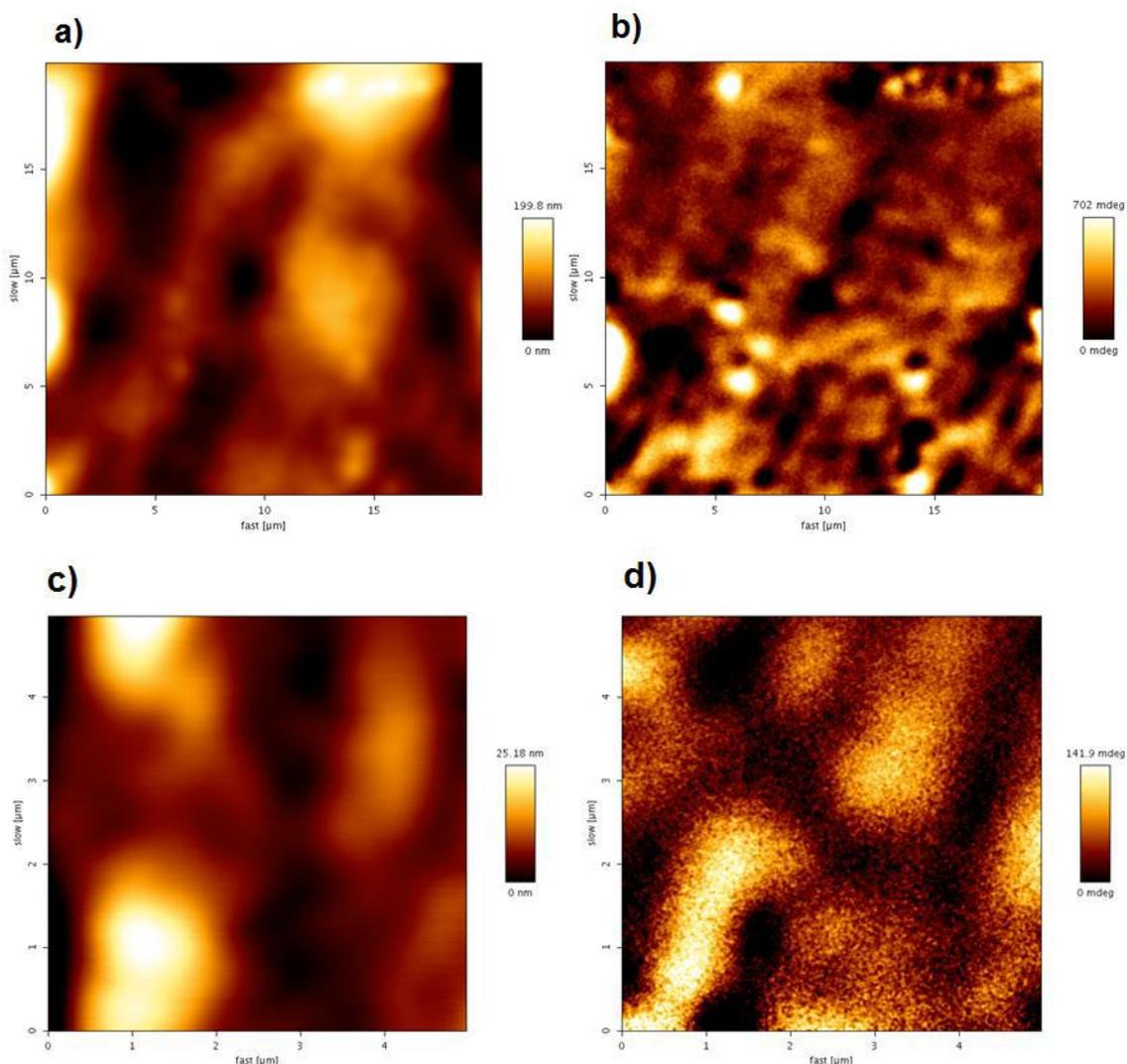


Figura 47 – Filmes obtidos a partir de plasma e óleo de silicone com diferentes áreas: 10 x 10  $\mu\text{m}^2$  (a) e (b), 5 x 5  $\mu\text{m}^2$  (c) e (d).

Os filmes obtidos a partir de plasma e óleo de copaíba (Figura 48) apresentam maior complexidade, que pode ser relacionada à composição multicomponente do óleo. As imagens de topografia apresentam estrias com dimensões de 0,6 a 1,0  $\mu\text{m}$ , conforme observado por MEV. Além disso, nas imagens de fase é possível observar a presença de grãos redondos com diâmetro de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , maiores que os observados por MEV, provavelmente devido à diferentes regiões analisadas, já que no MEV foi possível observar que o filme não apresenta cristais ao longo de toda superfície do filme e também estes apresentam diâmetros variáveis.

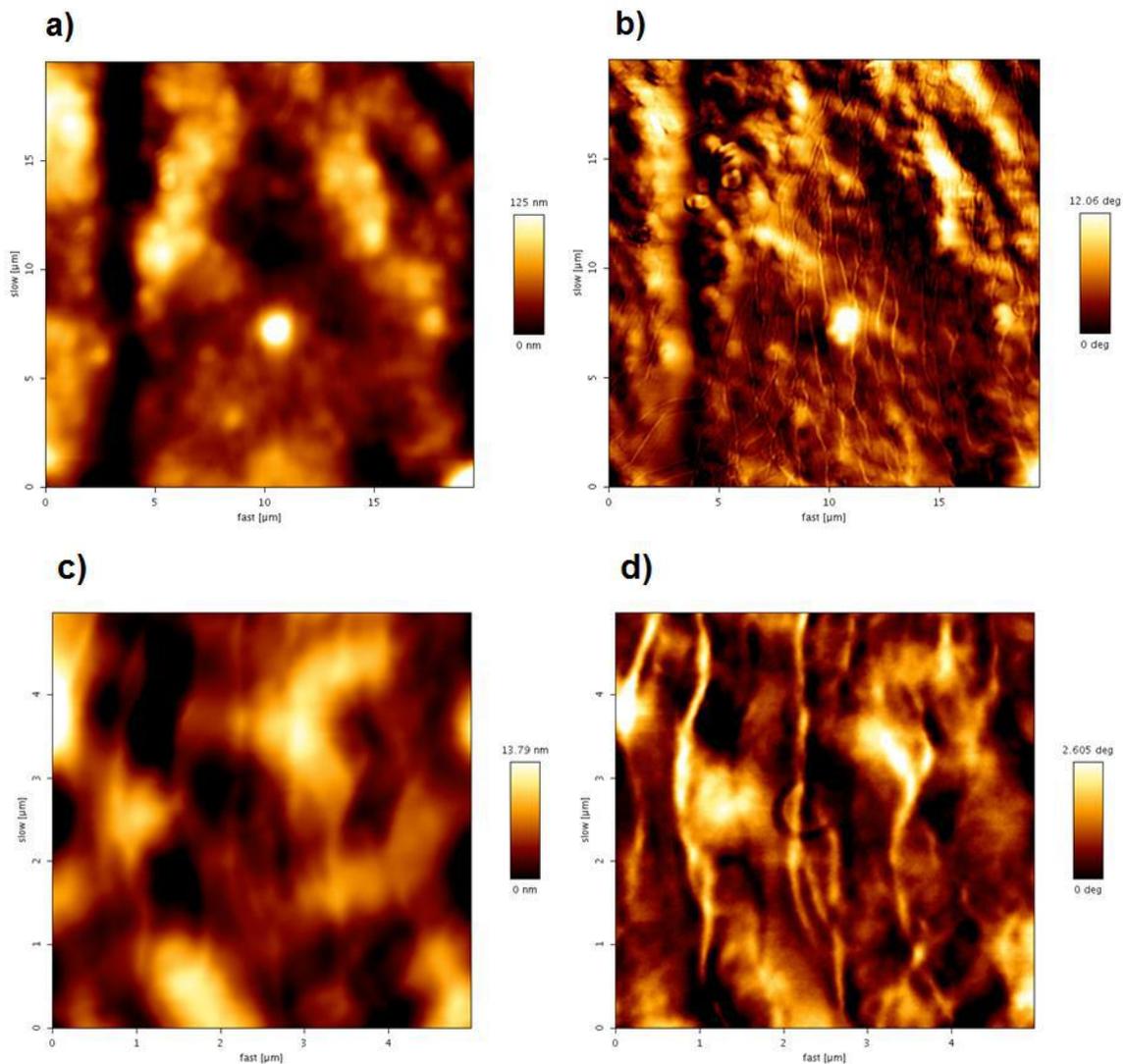


Figura 48 – Filmes obtidos a partir de plasma e óleo de copaíba com diferentes áreas: 10 x 10  $\mu\text{m}^2$  (a) e (b), 5 x 5  $\mu\text{m}^2$  (c) e (d).

Nos filmes obtidos a partir da mistura dos óleos de silicone e copaíba (Figura 49), é possível observar uma separação de fase, provavelmente associada à incompatibilidade entre os óleos de silicone e copaíba. As estrias formadas apresentam padrões com curvas definidas e apresentam espessuras micrométricas, similares às observadas por MEV. Por outro lado, não foi possível observar a presença dos cristais identificados anteriormente, provavelmente devido à distribuição heterogênea destes elementos ao longo da superfície dos filmes.

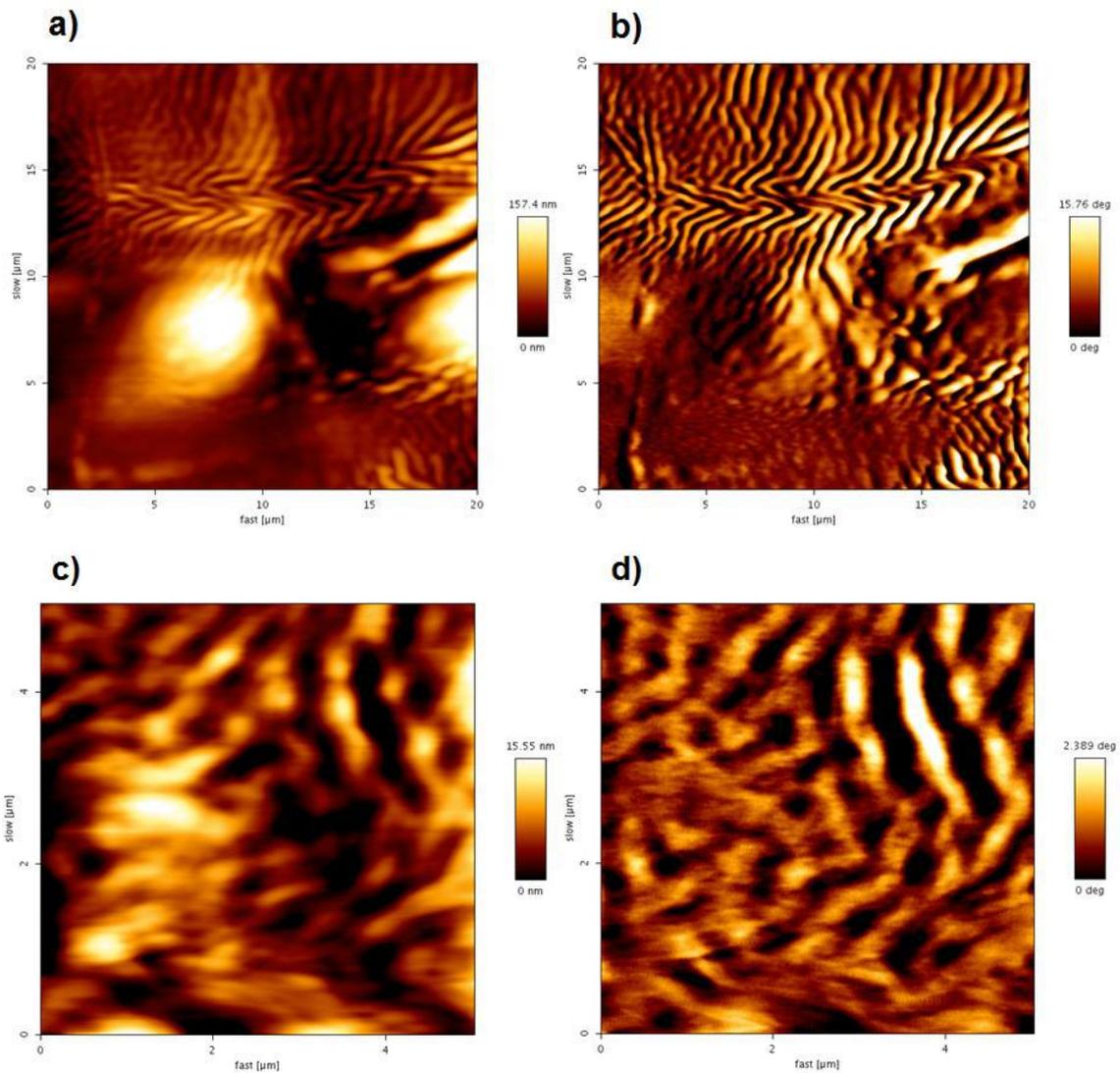


Figura 49 – Filmes obtidos a partir de plasma e mistura silicone/copaíba com diferentes áreas:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (a) e (b),  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (c) e (d).

### 6.5.2 Mapas de constante elástica e forças de adesão obtidos por curvas de força

A partir das curvas de força realizadas na superfície da semente (Figura 50), foi obtida uma constante elástica de  $(13,6 \pm 0,5) \text{ N/m}$  e uma força de adesão de  $(77,3 \pm 31,4) \text{ nN}$ , mostrando que a superfície das sementes é rígida e hidrofílica, conforme esperado devido às propriedades mecânicas na mesma ordem de grandeza do marfim animal [2] e a hidrofiliçidade observada nos resultados de ângulo de contato em água. A curva apresentada na Figura 50-c apresenta uma região característica de forças atrativas de adesão formadas pelo efeito da capilaridade da camada de água formada na superfície de materiais hidrofílicos [83,84].

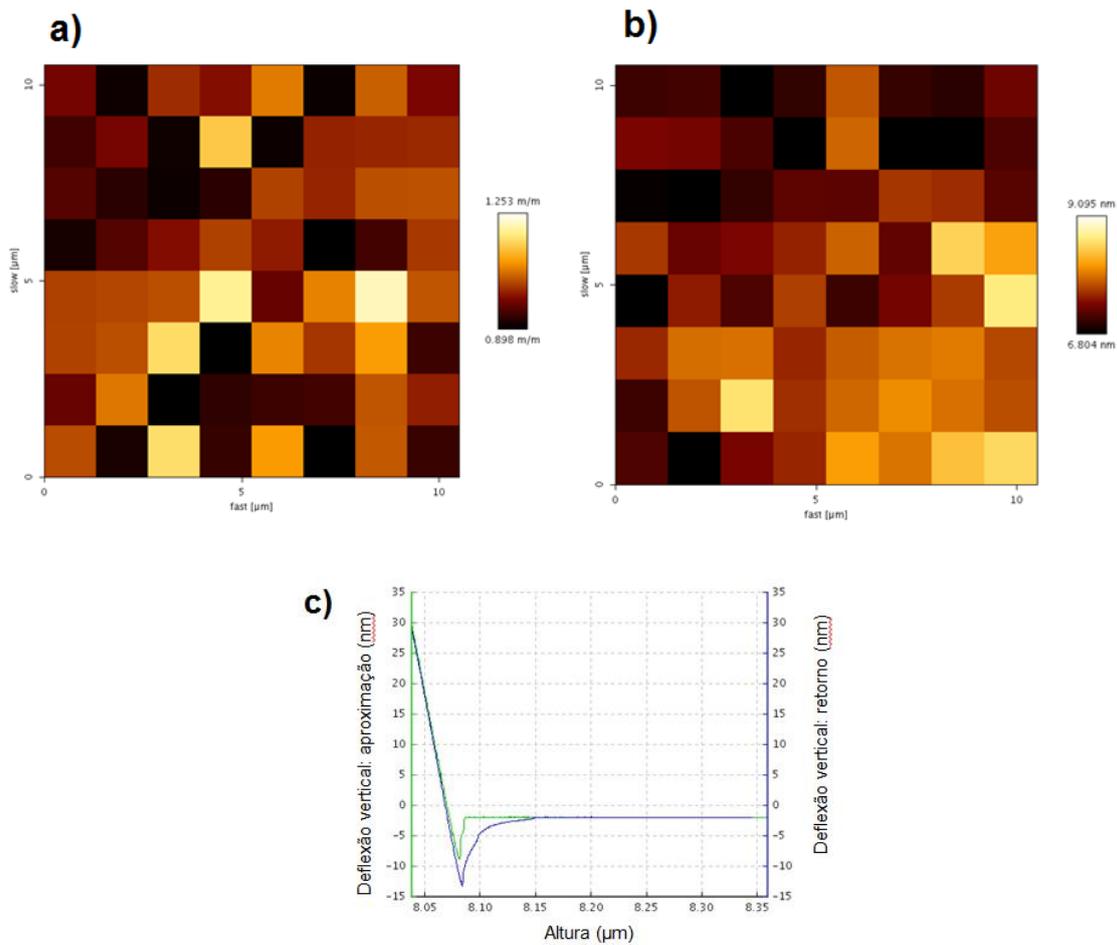


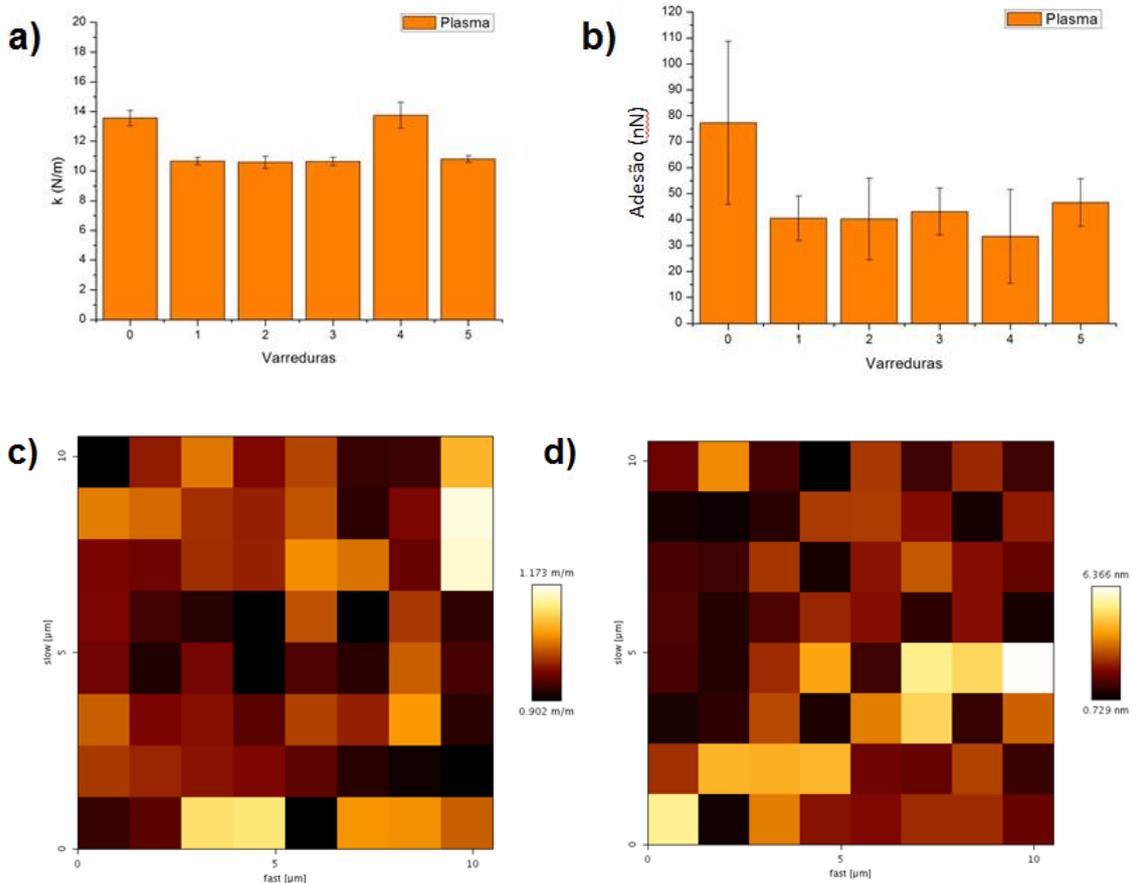
Figura 50 – Mapas de curvas de força (a) e adesão (b) para semente de jarina. Curva de força para semente de jarina (c).

Para as sementes tratadas a plasma, desde a primeira varredura é possível observar uma diminuição da constante elástica em comparação à semente sem tratamento, associada à formação do filme a partir dos extrativos. Com o aumento do número de varreduras, este valor permanece constante, sendo maior após 4 varreduras, provavelmente devido à maior reticulação dos filmes produzidos.

Por outro lado, na amostra com 5 varreduras há uma diminuição da constante elástica, provavelmente associada à ablação do filme causada pelo plasma com o tempo de exposição mais longo. De acordo com *JI et al.* [74], ao expor sementes com casca ao plasma de ar, a ablação pode enfraquecer a casca, facilitando a germinação. De forma similar, o aumento do número de varreduras pode causar danos à camada de extrativos resultando em diminuição da constante elástica.

As forças de adesão na superfície são diminuídas em relação à semente não tratada, como resultado da formação de um filme hidrofóbico. Resultados similares são observados por BASTOS *et al.* [85] para filmes de amido tratados por HMDSO/SF<sub>6</sub>. A formação de uma camada hidrofóbica sobre a superfície dificulta a formação da camada de contaminantes, resultando em menor efeito de capilaridade entre a amostra e a ponta de AFM [83,84].

A curva de força, nesse caso, apresenta uma região de forças de adesão diminuída, de acordo com o esperado devido ao aumento da hidrofobicidade da superfície. Os valores médios de constante elástica e força de adesão para a semente tratada com 4 varreduras foram de (13,74±0,86) N/m e (33,5±18,1) nN, respectivamente. O desvio nas medidas de força de adesão é grande, indicando que a distribuição dos extrativos polimerizados na superfície seria heterogênea. Por outro lado, os valores médios permanecem inferiores à semente tratada ao longo das varreduras, confirmando a possível migração de extrativos para a superfície.



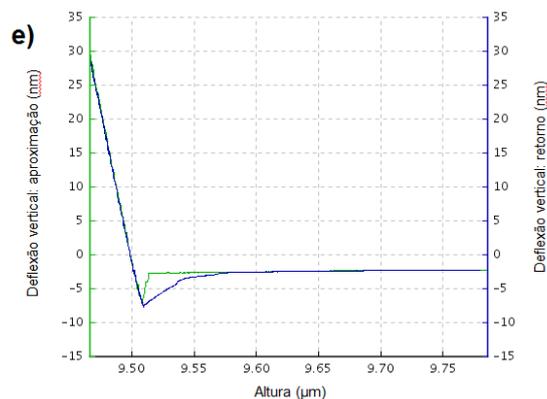


Figura 51 – Constante elástica (a) e forças de adesão (b) médias para semente tratada a plasma em função do número de varreduras. Mapas de constante elástica (c) e forças de adesão (d) para semente tratada com 4 varreduras. Curva de força para semente tratada a plasma com 4 varreduras (e).

Os filmes obtidos a partir do óleo de silicone (Figura 52) apresentaram, em geral, uma constante elástica superior à das sementes de jarina, e a adesão foi diminuída. Para uma varredura, é possível observar uma constante elástica menor, o que indica que a constante elástica obtida é formada a partir de duas varreduras e que o processo de reticulação ocorre de forma gradual. Além disso, observa-se que as forças de adesão são reduzidas desde a primeira varredura, apresentando-se inferiores à adesão na semente sem tratamento e as amostras tratadas por plasma. Estes resultados indicam a formação de um filme hidrofóbico na superfície desde a primeira varredura. Por outro lado, sua rigidez é aumentada com o número de varreduras, devido ao aumento da reticulação e maior decomposição dos componentes do óleo com o tempo de tratamento, de acordo com ROSARIO *et al.* [14] e WANG e HE [15]. Para 4 varreduras, foi obtida uma constante elástica de  $(14,41 \pm 1,10)$  N/m e uma força de adesão de  $(12,99 \pm 6,68)$  nN, que confirmam a formação de um filme mais rígido que a superfície da semente com comportamento hidrofóbico. Além disso, na curva de força é possível observar que a região de adesão é minimizada.

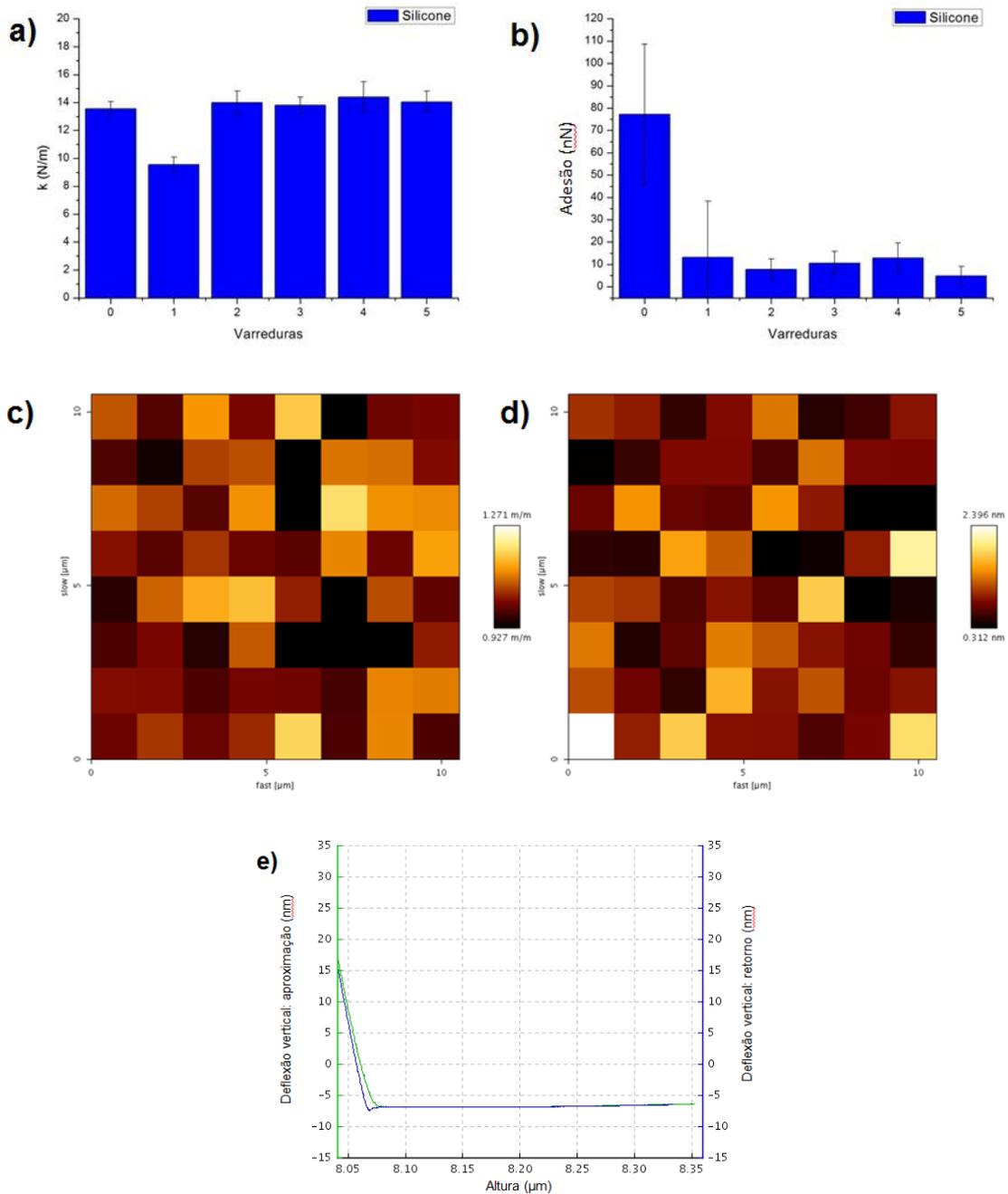
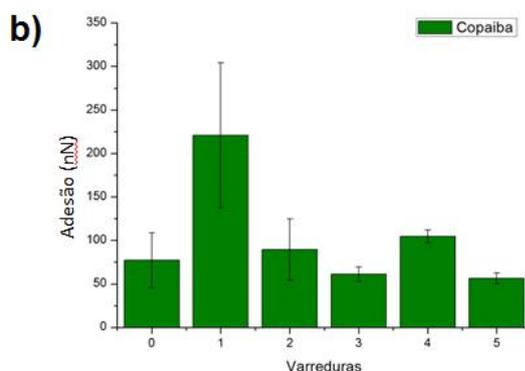
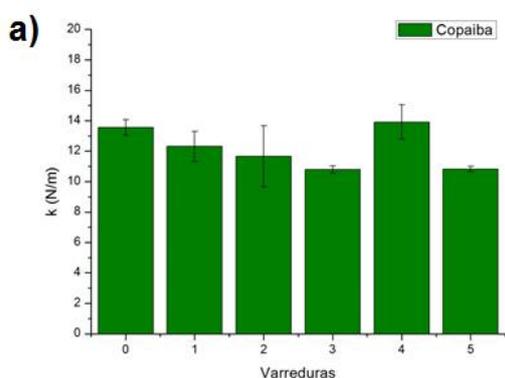


Figura 52 - Constante elástica (a) e forças de adesão (b) médias para semente tratada a plasma e óleo de silicone em função do número de varreduras. Mapas de constante elástica (c) e forças de adesão (d) para semente tratada a plasma e óleo de silicone com 4 varreduras. Curva de força para semente tratada a plasma e óleo de silicone com 4 varreduras (e).

Os filmes de óleo de copaíba (Figura 53) apresentam, nas primeiras varreduras, uma constante elástica inferior à da semente, porém esta é aumentada ao atingir 4 varreduras, provavelmente devido à maior reticulação promovida pelas espécies reativas do plasma. AL-JUMAILI *et al.* [77] e ALANCHERRY *et al.* [58] observaram um

aumento na dureza de filmes gerados a partir de óleo de gerânio e óleo de cascas de laranja, respectivamente, com o aumento da potência do plasma de radiofrequência, associando-o ao aumento do grau de reticulação dos filmes. Com o aumento para 5 varreduras, observa-se uma redução na constante elástica provavelmente associada à degradação do filme promovida pela ablação do plasma e aquecimento do substrato. Para as forças de adesão, a adesividade é fortemente aumentada em comparação à apresentada pela semente. Este resultado pode indicar que a superfície apresentava óleo em estado líquido, não polimerizado.

A redução das forças de adesão ocorre apenas a partir da terceira varredura, indicando a formação do filme. Por outro lado, a adesividade permanece próxima à obtida para a semente, provavelmente devido à presença de grupos oxigenados provenientes do óleo de copaíba [23,59] que tornam os filmes hidrofílicos. Para 4 varreduras, foi obtida uma constante elástica de  $(13,92 \pm 1,14)$  N/m e uma força de adesão de  $(104,73 \pm 7,34)$  nN. Estes valores indicam a formação de um filme com rigidez superior à da superfície da semente, mas com maior hidrofilicidade. Na curva de força, é possível observar que as forças atrativas permanecem atuando sobre a ponta mesmo após o rompimento do capilar formado pela camada de água, indicando que os filmes apresentam outros tipos de forças adesivas atuando sobre a ponta.



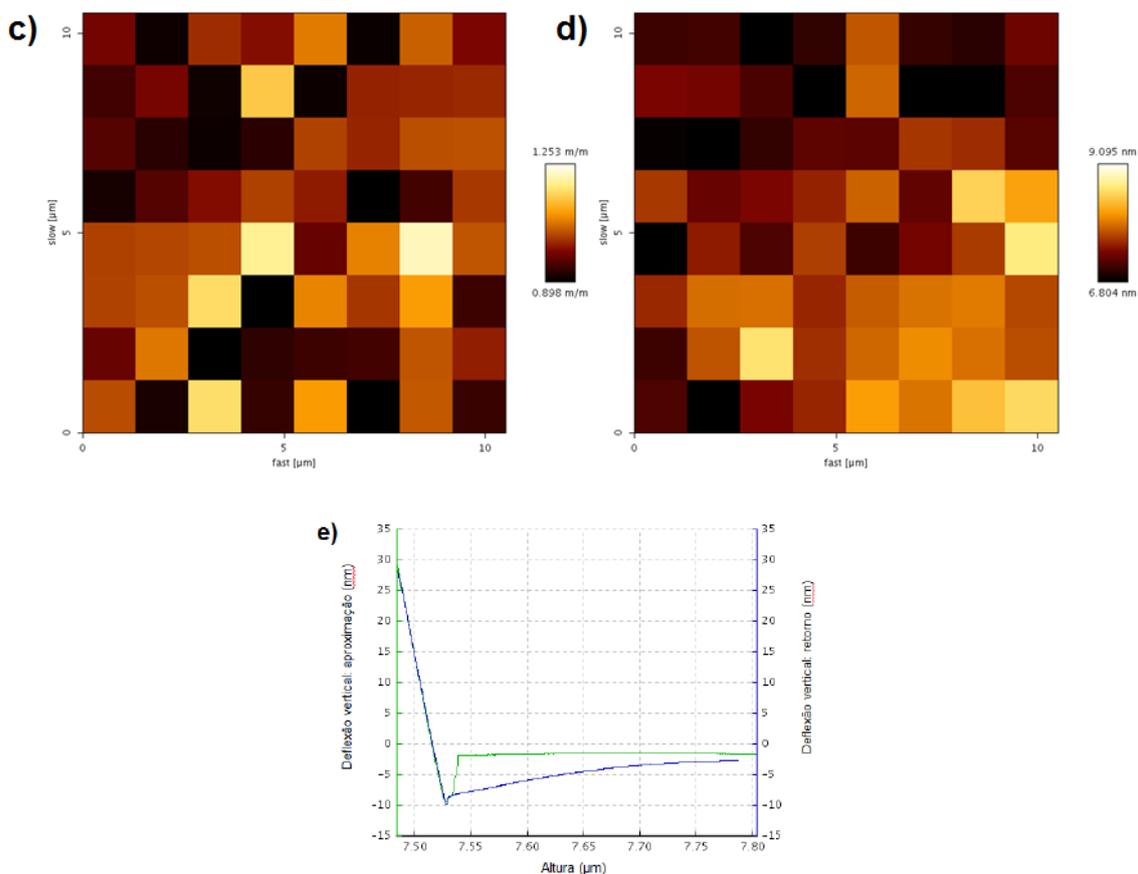


Figura 53 - Constante elástica (a) e forças de adesão (b) médias para semente tratada a plasma e óleo de copaíba em função do número de varreduras. Mapas de constante elástica (c) e forças de adesão (d) para semente tratada a plasma e óleo de copaíba com 4 varreduras. Curva de força para semente tratada a plasma e óleo de copaíba com 4 varreduras (e).

Os filmes produzidos a partir da mistura de óleo de silicone e copaíba (Figura 54) apresentaram um aumento gradual da constante elástica com o número de varreduras. A formação de um filme com constante elástica similar à do óleo de silicone ocorre apenas a partir de 3 varreduras, o que indica que o processo de polimerização do óleo de silicone é dificultado pela presença do óleo de copaíba. Além disso, o mesmo comportamento adesivo superior ao da semente é observado com duas varreduras, indicando que o óleo de copaíba apresenta uma polimerização mais difícil em comparação ao óleo de silicone. Apenas a partir de 3 varreduras, é possível observar a diminuição nas forças de adesão, indicando a formação de um filme rígido e hidrofóbico, com características similares às do filme formado pelo óleo de silicone.

Com o tratamento com 5 varreduras, observa-se uma diminuição na constante elástica, porém a adesividade continua pequena, o que indica que a reticulação entre as

moléculas dos óleos seja intensa devido à incompatibilidade entre eles, permitindo a degradação do filme com o aumento do tempo de tratamento. Para a amostra tratada com 4 varreduras, foi obtida uma constante elástica de  $(14,13 \pm 0,74)$  N/m e forças de adesão de  $(32,27 \pm 6,8)$  nN. Na curva de força, observa-se um comportamento similar ao do filme de óleo de silicone.

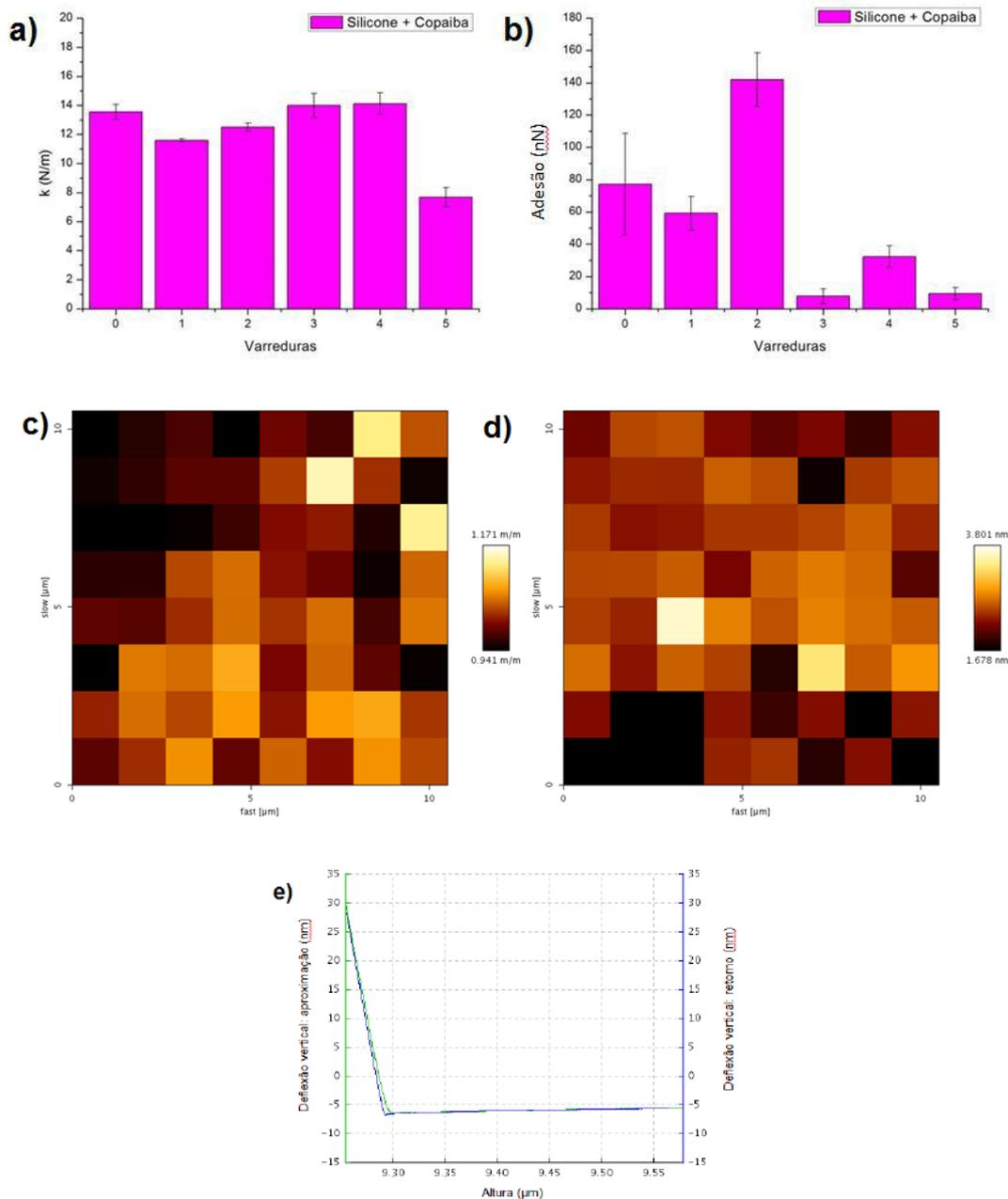


Figura 54 - Constante elástica (a) e forças de adesão (b) médias para semente tratada a plasma e mistura silicone/copaíba em função do número de varreduras. Mapas de constante elástica (c) e forças de adesão (d) para semente tratada a plasma e mistura silicone/copaíba com 4 varreduras. Curva de força para semente tratada a plasma e mistura silicone/copaíba com 4 varreduras (e).

Ao analisar os resultados das curvas de força, é possível concluir que as sementes tratadas por plasma apresentam a formação de uma camada hidrofóbica na superfície, como resultado da migração dos extrativos quantificados na análise lignocelulósica e observados nas imagens de MEV e AFM. O óleo de silicone, sob a ação do plasma, forma um filme mais rígido com a superfície da semente com comportamento hidrofóbico, enquanto os filmes formados com o óleo de copaíba têm uma polimerização mais lenta, fazendo necessário a aplicação de um maior número de varreduras. Estes filmes apresentaram um comportamento hidrofílico, provavelmente atribuído aos grupos oxigenados presentes no óleo de copaíba. O filme formado pela mistura dos óleos apresentou mais dificuldade para polimerização, provavelmente devido à incompatibilidade entre os componentes. Por outro lado, filmes formados a partir de 3 varreduras apresentaram um comportamento similar ao apresentado pelo óleo de silicone, provavelmente devido à formação de uma matriz de óleo de silicone contendo as partículas formadas durante a polimerização do óleo de copaíba.

## **6.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

O espectro de FTIR referente à semente de jarina sem tratamento é apresentado na Figura 55. Estes resultados são similares aos reportados por CAIZA [32] e SALDARRIAGA *et al.* [86], com os principais picos e suas designações descritos na Tabela 7.

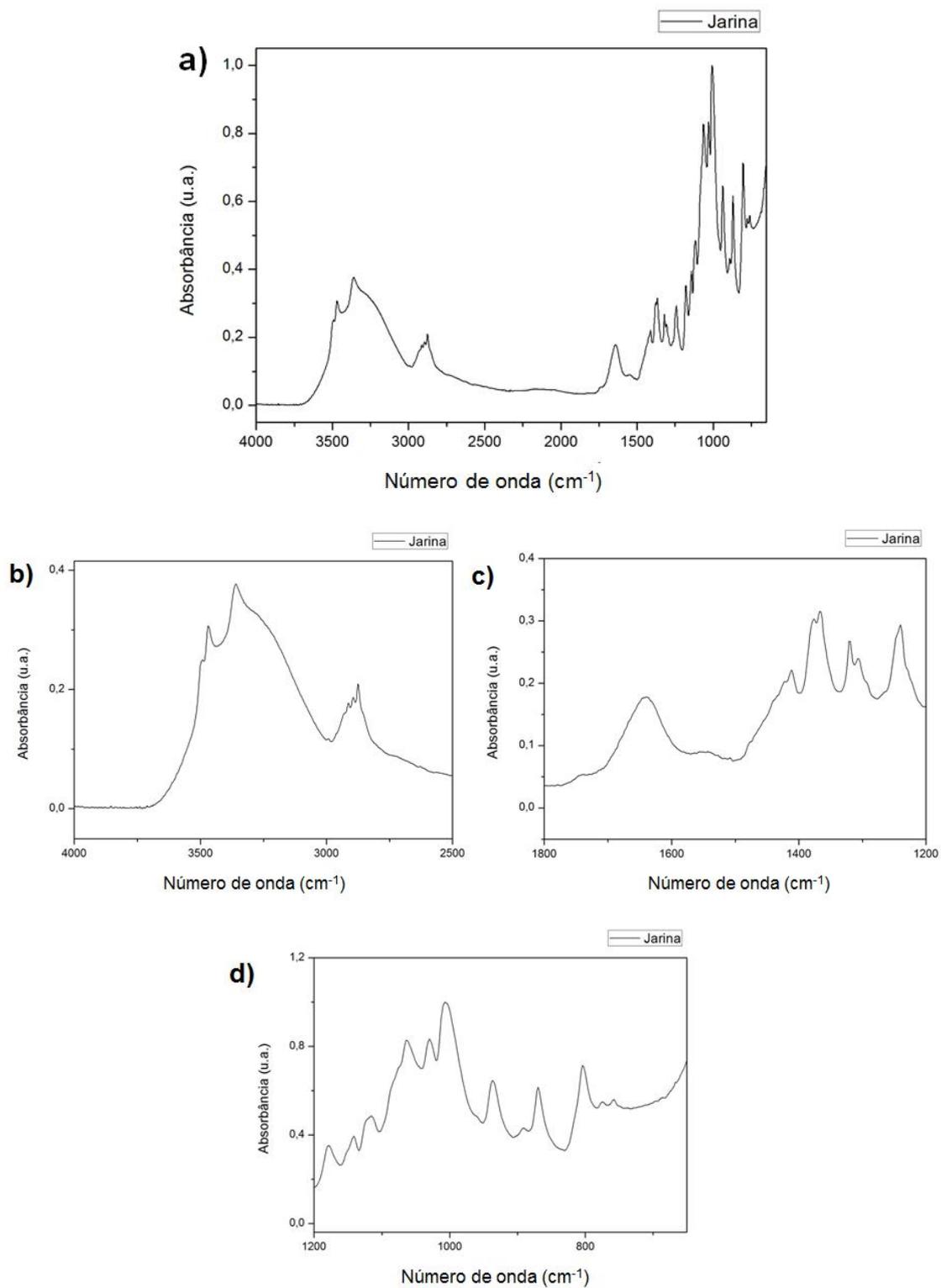


Figura 55 – Espectros de FTIR para semente sem tratamento (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 4000 a 2500 cm<sup>-1</sup> (b), 1800 a 1200 cm<sup>-1</sup> (c) e 1200 a 650 cm<sup>-1</sup> (d).

Tabela 7 – Designação dos picos referentes à semente de jarina sem tratamento

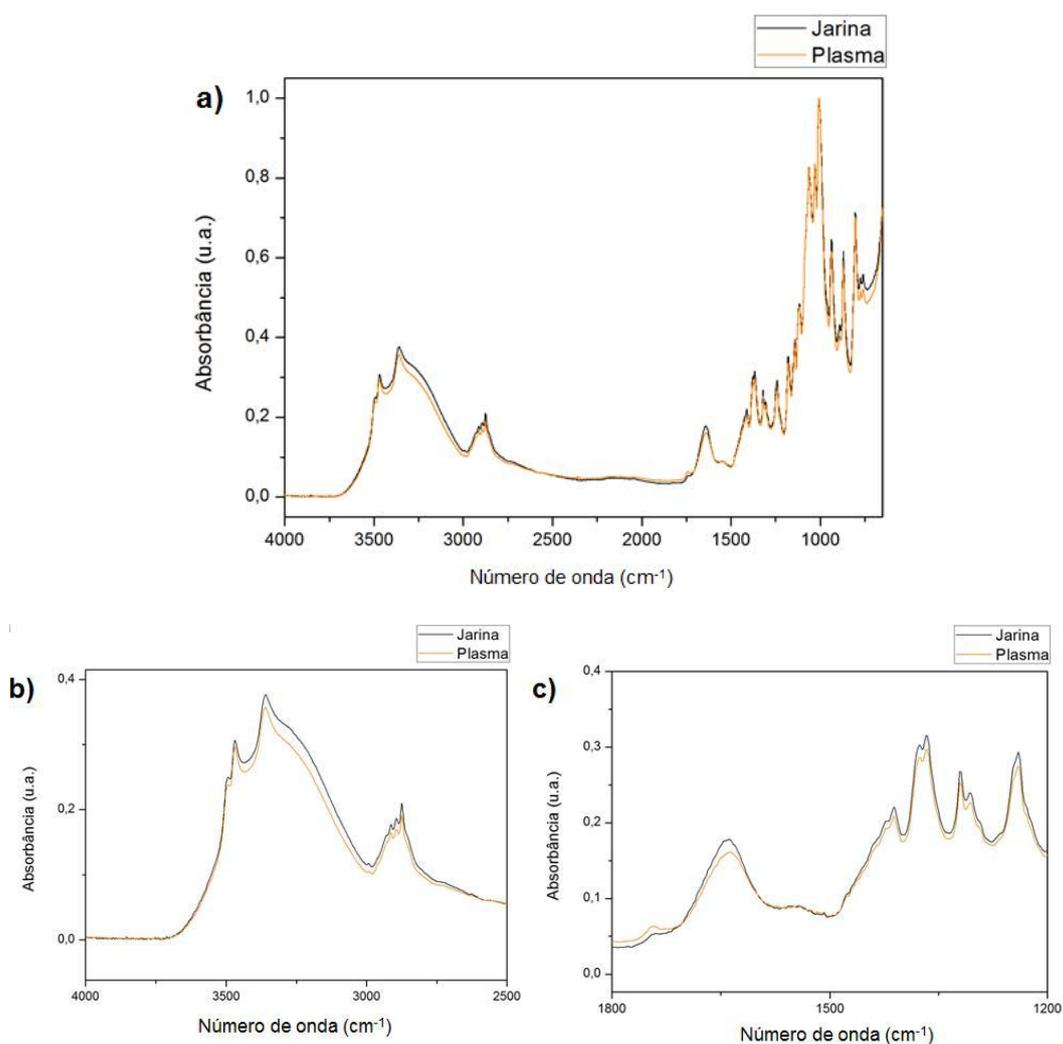
| Frequência do grupo ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Designação   | Referências |
|--|--|-------------|
| 3492                                     | -OH, manana I cristalina   | [86], [87]  |
| 3497                                     |  |             |
| 3359                                     |  |             |
| 2930                                     | Estiramento simétrico e assimétrico dos grupos $\text{CH}_3$ e $\text{CH}_2$ | [86], [88]  |
| 2912                                     |  |             |
| 2894                                     |  |             |
| 2875                                     |  |             |
| 1743                                     | Componentes não celulósicos como hemiceluloses, ceras e óleos                | [86], [56]  |
| 1641                                     | -OH  | [86], [32]  |
| 1367                                     | C-H simétrica na celulose  | [86], [32]  |
| 1321                                     |  |             |
| 1240                                     | C-O-C em anéis de piranose   | [32]        |
| 1178                                     |  |             |
| 1141                                     |  |             |
| 1114                                     |  |             |
| 1062                                     | C-O  | [32]        |
| 1006                                     | Deformação angular dentro do plano de C-H                                    | [88]        |
| 937                                      | Ligações $\beta$ da manose e celulose  | [86], [32]  |
| 890                                      |  |             |
| 869                                      | D-manopiranose   | [86], [32]  |
| 804                                      | $\alpha$ -manose   | [89]        |

Na semente de jarina, as vibrações observadas podem estar relacionadas a terminações de cadeia associadas a outros componentes. A  $1743 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se um pico de baixa intensidade que de acordo com SALDARRIAGA *et al.* [86], corresponde a componentes não celulósicos. WANG *et al.* [56] descreve em seu trabalho sobre sementes de algodão que um pico a  $1735 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à cera presente nas sementes. Assim, este pico pode estar associado à presença dos extrativos na semente, quantificados na análise lignocelulósica e observados por MEV.

O espectro de FTIR da semente de jarina mostra que esta é composta principalmente por manana e celulose, apresentando extrativos em menor quantidade. Estes resultados estão de acordo com os obtidos pela análise lignocelulósica, na qual um teor de holocelulose de aproximadamente 82% foi determinado para a semente, com 35,4% desta fração correspondendo à  $\alpha$ -celulose. Por outro lado, não são observados picos referentes à presença da lignina, provavelmente devido à pequena quantidade deste componente em comparação à manana e à celulose e por este componente

apresentar-se fracamente ligado aos outros componentes, apresentando picos de menor intensidade. Além disso, a presença de extrativos é detectada, confirmando a presença de óleos e ceras nas sementes.

A Figura 56 apresenta o espectro da semente tratada a plasma, com 4 varreduras. De forma geral, os picos referentes aos componentes da semente apresentam uma diminuição em comparação ao pico localizado a  $1006\text{ cm}^{-1}$ , o mais intenso. De acordo com WANG *et al.* [56] e JI *et al.* [74], uma diminuição geral nos picos relacionados às sementes sob exposição ao plasma significam que a superfície foi danificada por ablação. Entre todos os picos do espectro, apenas o localizado a  $1743\text{ cm}^{-1}$  apresenta um aumento de intensidade. Ao comparar a razão entre os picos de  $1743\text{ cm}^{-1}$  e  $1641\text{ cm}^{-1}$ , é observado um aumento de 0,29 para 0,4, indicando um aumento na quantidade de componentes não celulósicos na superfície, o que corresponderia à migração dos extrativos e a formação de uma camada polimerizada.



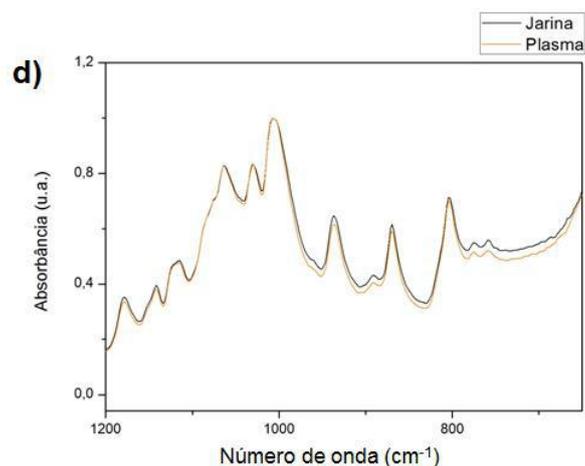
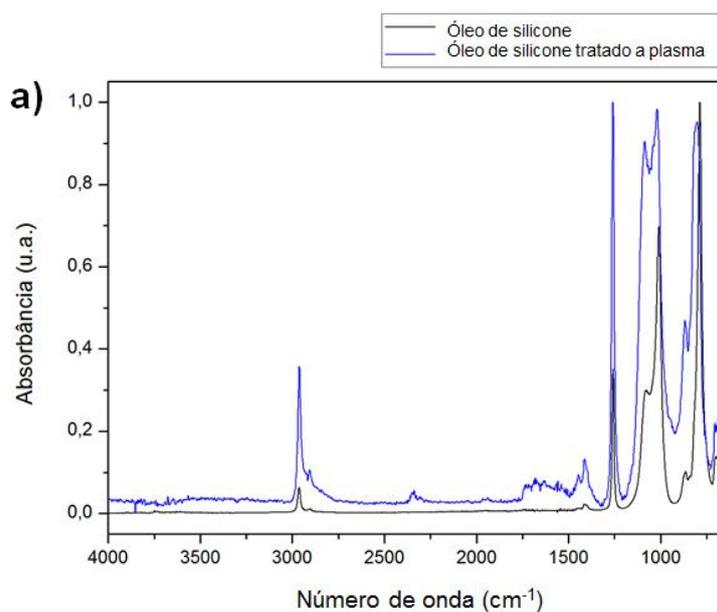


Figura 56 – Espectros de FTIR para semente tratada com 4 varreduras a plasma (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 4000 a 2500 cm<sup>-1</sup> (b), 1800 a 1200 cm<sup>-1</sup> (c) e 1200 a 650 cm<sup>-1</sup> (d).

A Figura 57 apresenta os espectros de FTIR para o óleo de silicone e o óleo de silicone polimerizado sobre um substrato de alumínio com 4 varreduras de plasma. Estas amostras foram produzidas para compreender-se o mecanismo de polimerização a plasma, visto que o espectro da semente apresenta a contribuição de vários componentes, dificultando a interpretação dos resultados. As designações de grupos funcionais para os picos observados são descritas na Tabela 8.



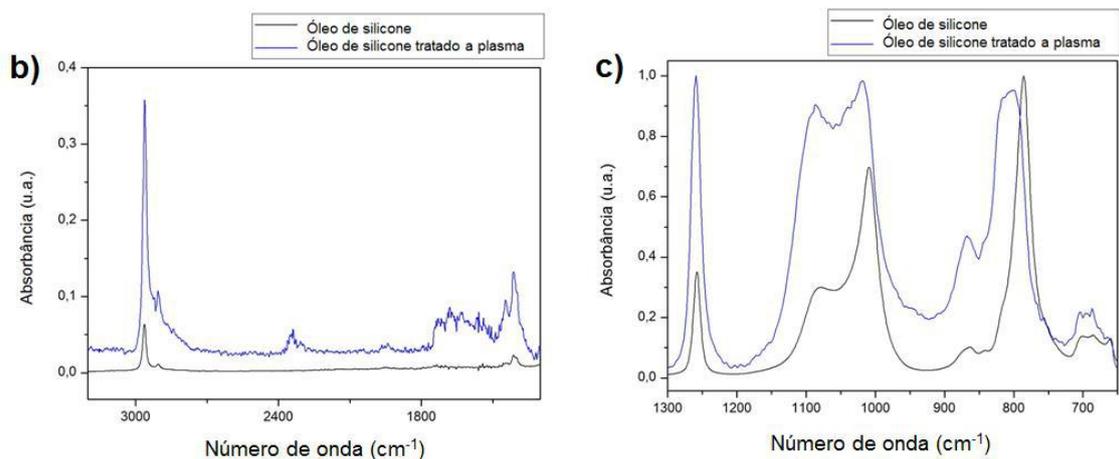


Figura 57 – Espectros de FTIR para óleo de silicone tratado a 4 varreduras com plasma sobre substrato de alumínio (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 3200 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  (b) e 1300 a 650  $\text{cm}^{-1}$  (c).

Tabela 8 – Designação dos picos referentes ao óleo de silicone

| Frequência do grupo ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Designação  | Referências      |
|--|---|------------------|
| 2960                                     | Estiramento simétrico de $\text{CH}_3$ em $\text{Si-CH}_3$  | [14],[16]        |
| 2900                                     |   |                  |
| 1410                                     | Deformação assimétrica de $\text{CH}_3$ em $\text{Si-CH}_3$ | [88]             |
| 1257                                     | Deformação de $\text{CH}_3$ em $\text{Si-CH}_3$             | [14]             |
| 1080                                     | Si-O-Si   | [14], [90], [84] |
| 1010                                     |   |                  |
| 865                                      | Si- $\text{CH}_2$   | [92]             |
| 784                                      | Estiramento de Si-C em $\text{Si-CH}_3$                     | [88]             |

De acordo com DENG *et al.* [90] a relação de intensidades entre os picos de 1080 e 1010  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao comprimento das cadeias de polidimetilsiloxano presentes no óleo de silicone. Relações maiores, ou seja, maior assimetria entre os picos, indicam que o comprimento de cadeias é menor. Para o óleo de silicone não polimerizado, a relação 1010/1080  $\text{cm}^{-1}$  é de 2,35, enquanto para o óleo tratado a plasma, esta é de 1,09, o que indica que o tratamento resultou em um aumento do comprimento das cadeias de Si-O-Si.

Vários picos apresentaram aumento de intensidade em comparação ao pico em 784  $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação Si-C em  $\text{Si-CH}_3$ . A razão entre os picos de 1010  $\text{cm}^{-1}$  e 784  $\text{cm}^{-1}$  é aumentada de 0,69 para 1,03, indicando um aumento no número de ligações Si-

O-Si, que pode estar associado a formação de cadeias longas contendo Si e O. Além disso, os picos referentes a ligações Si-CH<sub>3</sub> também tiveram as razões de intensidades aumentadas. A razão 2960/784 cm<sup>-1</sup> aumentou de 0,06 para 0,38; a razão 1410/784 cm<sup>-1</sup> é aumentada de 0,02 para 0,14 e a razão 1257/784 cm<sup>-1</sup> aumenta de 0,35 para 1,05.

De acordo com [58], uma grande quantidade de picos referentes a grupos metila é um indicativo da formação de filmes contendo várias cadeias poliméricas de tamanho curto, característico de polímeros formados por plasma. Além disso, a razão de intensidade 865/784 cm<sup>-1</sup>, referente à ligação Si-CH<sub>2</sub> também é aumentada de 0,10 para 0,49, indicando a presença de ligações Si-CH<sub>2</sub> que poderiam atuar reticulando cadeias ou presentes em grupos etila (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

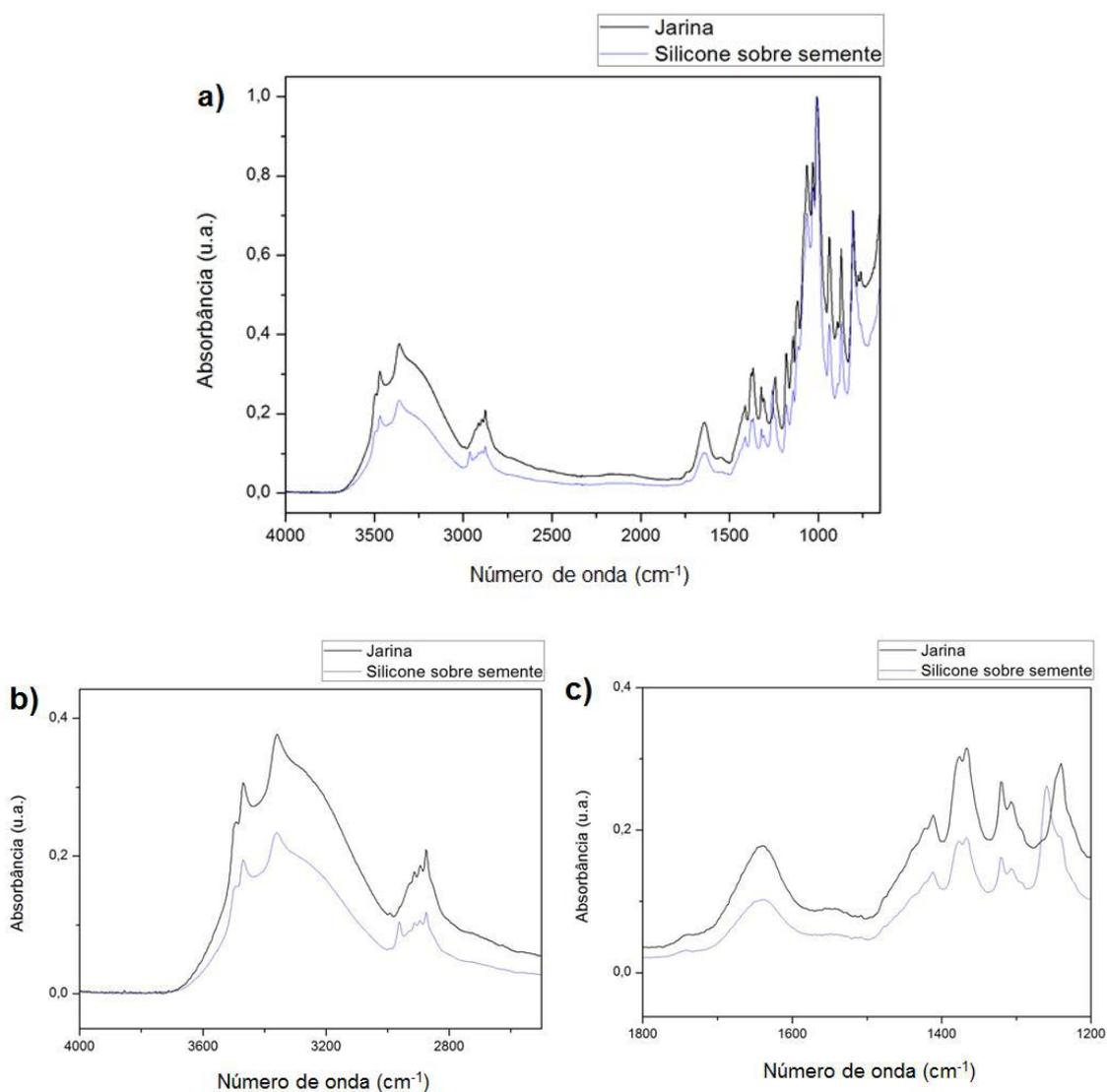
Observou-se o deslocamento dos picos em 785 e 1010 cm<sup>-1</sup> para maiores números de onda, 805 e 1020 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Há a presença de um pico em 2334 cm<sup>-1</sup>, referente à ligação Si-H de acordo com KATO et al. [89], indicando quebra das cadeias de PDMS e reticulação. Além disso é possível observar presença de vários picos de baixa intensidade na região de 1500 a 1700 cm<sup>-1</sup>, que de acordo com os resultados de TOMER et al. [92], correspondem a produtos da oxidação do polidimetilsiloxano. Este resultado pode estar associado ao tratamento a plasma que emprega ar atmosférico, podendo acumular espécies reativas de oxigênio na estrutura do polímero formado resultando em sua oxidação.

Os resultados obtidos parecem contraditórios do ponto de vista da polimerização convencional. Com o aumento do número de terminações de cadeia (CH<sub>3</sub>) e maior número de grupos CH<sub>2</sub> na estrutura, espera-se um mecanismo de reticulação que seria o resultado da quebra das ligações Si-O-Si presentes na cadeia principal, mas o contrário é observado. O número de ligações Si-CH<sub>3</sub> e Si-CH<sub>2</sub> é aumentado ao mesmo tempo que ocorre um aumento no tamanho de cadeia. Isto pode indicar, juntamente com o surgimento da ligação Si-H a 2334 cm<sup>-1</sup>, a formação de um polímero altamente reticulado formando uma rede tridimensional contendo átomos de silício ligados a carbono, oxigênio, hidrogênio de forma alternativa à obtida em polímeros convencionais. Além disso, o deslocamento dos picos de 784 cm<sup>-1</sup> e 1010 cm<sup>-1</sup> para números de onda maiores também pode ser um indicativo da formação desta rede altamente reticulada, como resultado da mudança do ambiente de interações químicas e uma estrutura mais densa, diminuindo a liberdade de vibração destes grupos.

A Figura 58 apresenta os espectros de FTIR para o filme de silicone polimerizado sobre a superfície da semente. Uma diminuição da razão de intensidade

dos picos referentes à semente em relação ao pico de  $1006\text{ cm}^{-1}$  é observada em geral, como resultado da presença do filme. Além disso, observam-se dois picos não identificados anteriormente: em  $2960\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$ , e outro em  $1257\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação  $\text{Si-CH}_3$  proveniente do óleo de silicone, indicando a formação de um filme hidrofóbico contendo grupos funcionais  $\text{CH}_3$  sobre a superfície das sementes.

A Figura 59 apresenta os espectros referentes ao óleo de copaíba e ao óleo de copaíba polimerizado sobre um substrato de alumínio. Os picos referentes aos grupos funcionais principais encontrados no óleo de copaíba e sua designação de acordo com a literatura encontram-se descritos na Tabela 9.



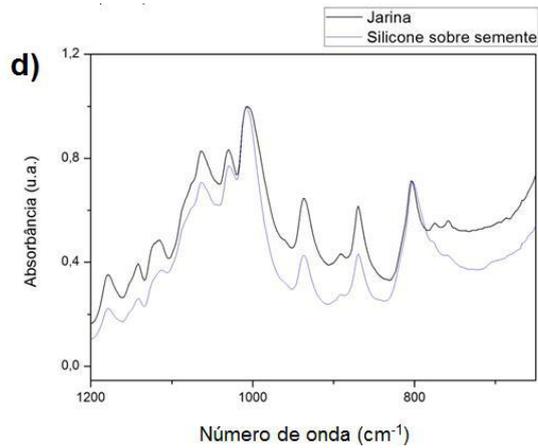


Figura 58 – Espectros de FTIR para semente tratada com 4 varreduras a plasma e óleo de silicone (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  (b), 1800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (c) e 1200 a 650  $\text{cm}^{-1}$  (d).

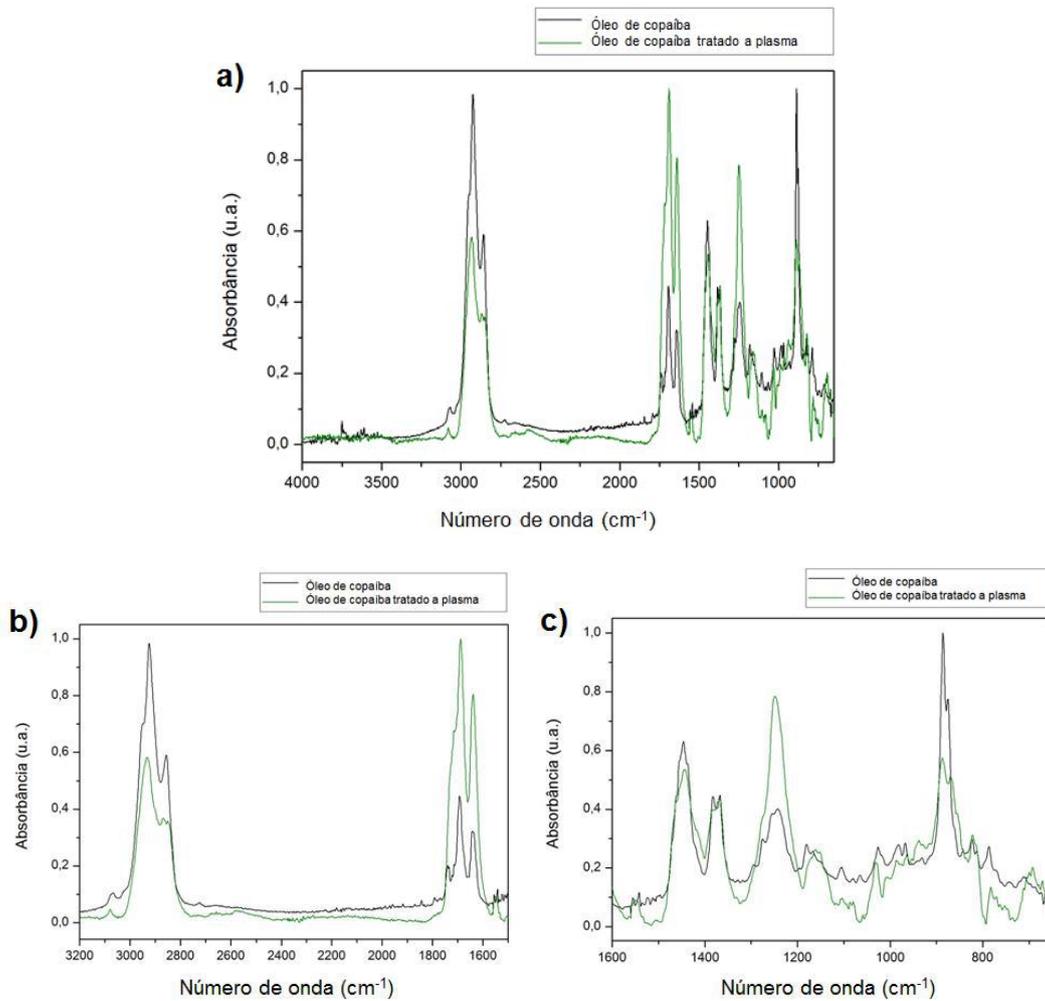


Figura 59 – Espectros de FTIR para óleo de copaíba tratado a 4 varreduras com plasma sobre substrato de alumínio (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 3200 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  (b) e 1600 a 650  $\text{cm}^{-1}$  (c).

Tabela 9 – Designação dos picos referentes ao óleo de copaíba sem tratamento

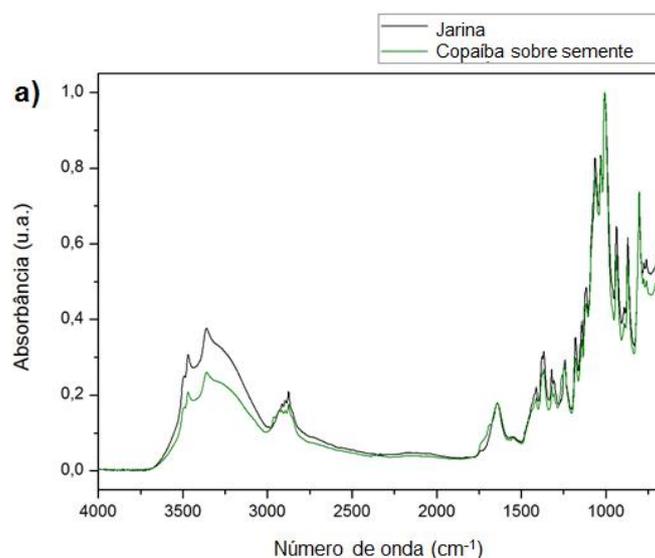
| Frequência do grupo (cm <sup>-1</sup> ) | Designação   | Referências |
|---|--|-------------|
| 2925                                    | Vibrações de estiramento dos grupos C-H                | [93]        |
| 2855                                    |  |             |
| 1693                                    | Estiramento de C=O (cetonas)                           | [93]        |
| 1737                                    | Carbonila ácido carboxílico                            | [88]        |
| 1640                                    | Estiramento de C=C em cicloalquenos                    | [93]        |
| 1445                                    | Deformação assimétrica de C-H do grupo CH <sub>3</sub> | [93]        |
| 1382                                    | Deformação simétrica de C-H do grupo CH <sub>3</sub>   | [93]        |
| 1247                                    | C-O-C assimétrico                                      | [88]        |
| 885                                     | Deformação fora do plano de C-H de alquenos            | [93]        |

De acordo com [23,59], o óleo de copaíba é composto por duas frações, uma composta por sesquiterpenos e outra composta por ácidos diterpênicos. De acordo com informações do fornecedor (*Amazon Ervas*), o óleo de copaíba utilizado neste trabalho é extraído da espécie *C. officinalis*, que segundo TRINDADE *et al.* [23] apresenta aproximadamente 87% da sua fração de sesquiterpenos composta por  $\beta$ -cariofileno. Este composto apresenta estrutura cíclica contendo ligações duplas e grupos metila em sua composição. Assim, os picos obtidos indicam a presença de  $\beta$ -cariofileno e compostos com estruturas similares, correspondendo aos picos referentes a grupos funcionais CH<sub>3</sub> e picos relacionados a ligações de cicloalquenos. O pico observado em 1693 cm<sup>-1</sup> corresponde aos grupos C=O presentes nos ácidos diterpênicos que conferem a atividade antimicrobiana ao óleo, juntamente com os ácidos carboxílicos observados a 1737 cm<sup>-1</sup>.

Ao analisar o espectro do óleo tratado por plasma, é possível observar que a razão de intensidades entre os picos de 2925 e 886 cm<sup>-1</sup> permanece aproximadamente a mesma, com 0,70 para antes e 0,73 para depois do tratamento, indicando a presença de grupos CH<sub>3</sub> como terminações de cadeia no filme formado. Por outro lado, a razão de intensidade 1693/886 cm<sup>-1</sup> é aumentada de 0,43 para 1,75, indicando um aumento na quantidade de grupos C=O provavelmente associados à oxidação do óleo de copaíba, devido ao tratamento realizado com plasma de ar atmosférico.

As razões de intensidade  $1445/886\text{ cm}^{-1}$  e  $1368/886\text{ cm}^{-1}$  são aumentadas de 0,62 para 0,92 e de 0,44 para 0,75, respectivamente, correspondendo a um aumento na intensidade de vibração de grupos metila em comparação às ligações C-H presentes em alquenos. Além disso, observa-se aumento da razão  $1247/886\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligações C-O-C, de 0,39 para 1,37. Estes resultados indicam que o tratamento do óleo de copaíba a plasma de ar, além de promover a oxidação do óleo de copaíba, promove uma diminuição do número de ligações C-H presentes em alquenos ( $886\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a ocorrência da quebra/degradação. O aumento da razão de intensidade  $1247/886\text{ cm}^{-1}$  indica a formação de ligações C-O-C, provavelmente formadas entre as moléculas de  $\beta$ -cariofileno mediante a quebra das ligações C-H presentes nos alquenos, resultando na reticulação e formação do filme.

A Figura 60 apresenta os espectros de FTIR para a semente de jarina tratada com plasma e óleo de copaíba. Além da diminuição da intensidade dos picos referentes à semente em comparação ao pico de  $1006\text{ cm}^{-1}$ , é possível observar o picos em  $1691\text{ cm}^{-1}$  e  $1734\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos grupos cetona e ácido carboxílico presentes originalmente no óleo de copaíba, o que mostra que o filme depositado apresentou retenção destes grupos, o que indicaria possível atividade antimicrobiana. Além disso, é possível observar a presença de um pico em  $1259\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às ligações C-O-C observadas anteriormente no filme de óleo de copaíba polimerizado em alumínio.



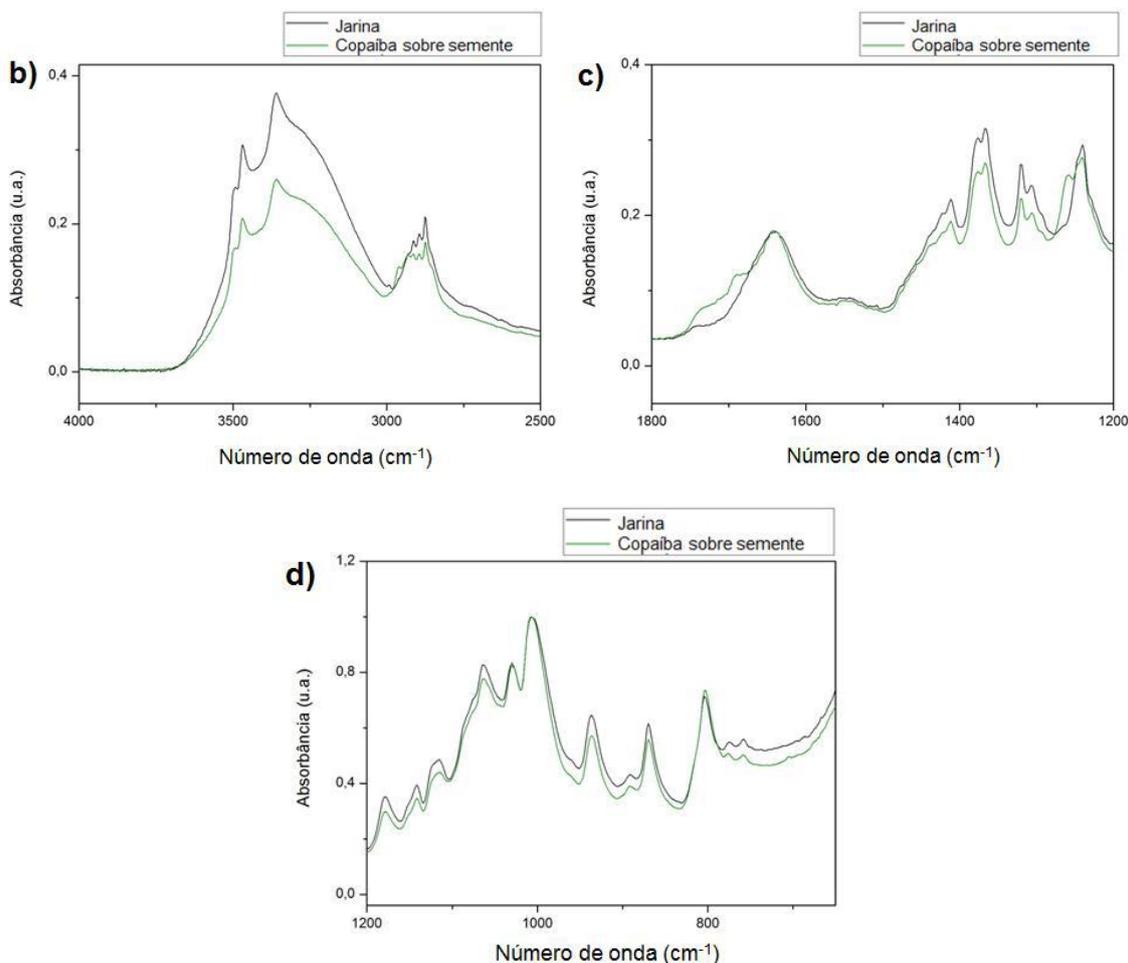


Figura 60 – Espectros de FTIR para semente tratada com 4 varreduras a plasma e óleo de copaíba (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  (b), 1800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (c) e 1200 a 650  $\text{cm}^{-1}$  (d).

Os espectros de FTIR para o filme obtido a partir da mistura dos óleos de silicone e copaíba polimerizados sobre alumínio são apresentados na Figura 61. Os picos observados são similares aos obtido para o filme de óleo de silicone, por outro lado, é possível observar a retenção de funcionalidades referentes ao óleo de copaíba, nos picos localizados em 1731, 1689 e 1731  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a ácidos carboxílicos, cetonas e ligações C=C de cicloalquenos, respectivamente. Estes resultados mostram que é possível reter os grupos funcionais dos ácidos diterpênicos mesmo nos filmes produzidos a partir da mistura. Além disso, as intensidades dos picos referentes ao óleo de copaíba são inferiores às do óleo de silicone, o que corrobora a ideia de que os cristais formados por ácidos diterpênicos, observados por MEV, estejam envolvidos em uma matriz do filme obtido por óleo de silicone.

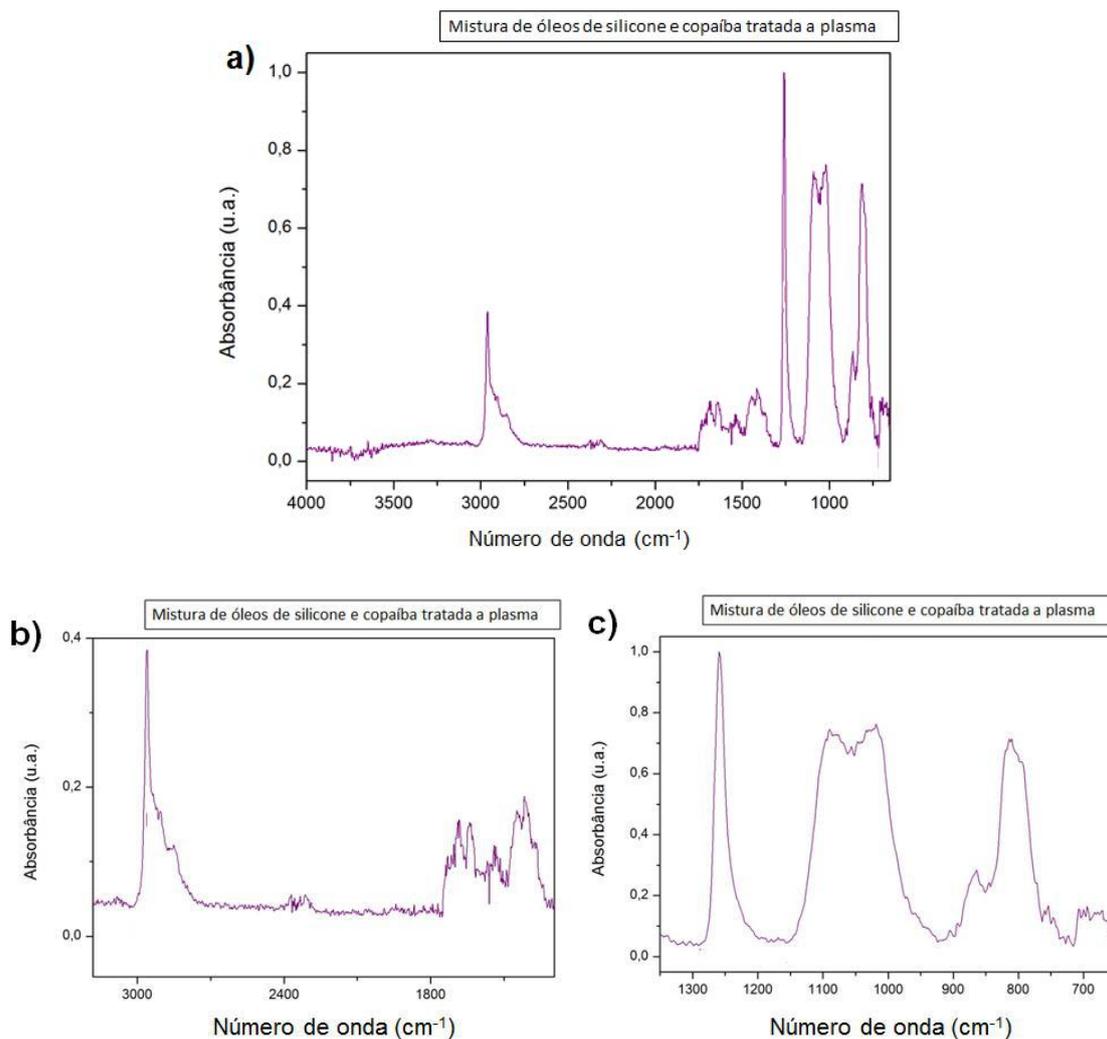
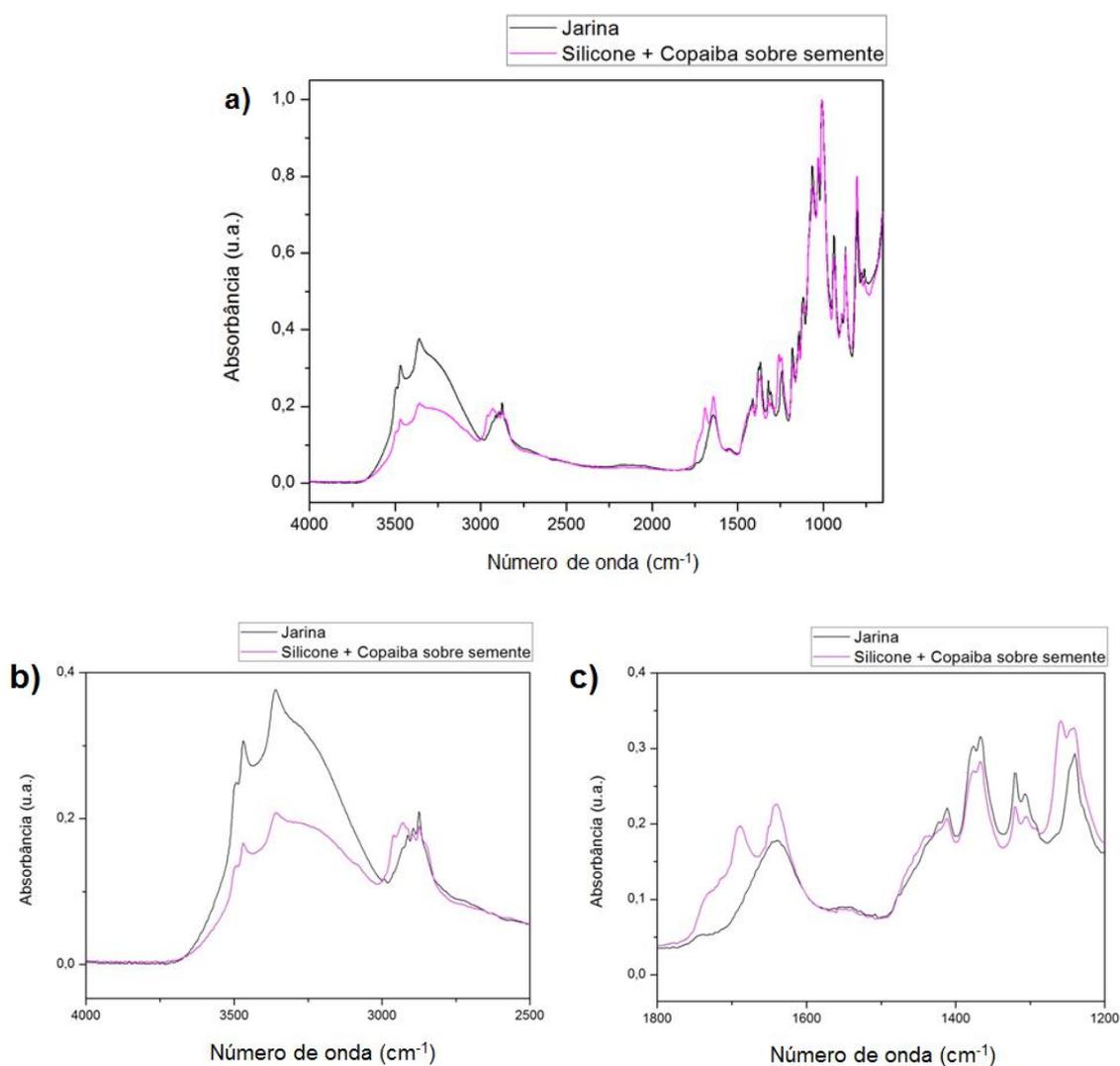


Figura 61 – Espectros de FTIR para mistura dos óleos de silicone e copaíba tratada a 4 varreduras com plasma sobre substrato de alumínio (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 3200 a 1500 cm<sup>-1</sup> (b) e 1600 a 650 cm<sup>-1</sup> (c).

O filme obtido para a mistura silicone/copaíba polimerizada sobre a semente apresenta, na região de grupos funcionais CH<sub>x</sub>, a presença de dois picos em 2960 e 2930 cm<sup>-1</sup>. Estes picos correspondem ao grupos CH<sub>3</sub> pertencentes ao óleo de silicone e ao óleo de copaíba, conforme observado anteriormente. Além disso, é possível observar a presença dos grupos ácido carboxílico, cetona e ligações C=C de cicloalquenos a 1733, 1687 e 1639 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Os picos correspondentes a estes grupos apresentam maior intensidade quando comparados aos retidos nos filmes apenas com óleo de copaíba, o que indica que a matriz formada por óleo de silicone oferece proteção a estes grupos funcionais durante o tratamento a plasma, evitando sua decomposição. Como

resultado, mais cristais são retidos no filme, conforme observado nas imagens de MEV, que apresentam cristais maiores em tamanho e quantidade em comparação aos formados pelo filme de óleo de copaíba. Além disso, é possível observar um aumento na intensidade do pico de  $1240\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligações C-O-C, provavelmente devido à contribuição das ligações presentes no óleo de copaíba, enquanto um pico em  $1260\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação Si-CH<sub>3</sub> pode ser observado, referente ao filme de óleo de silicone.



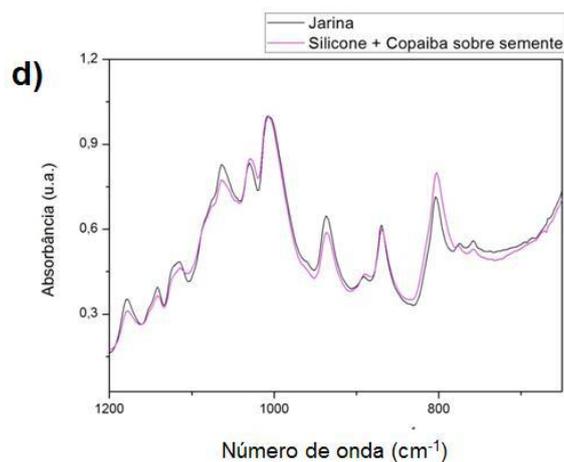


Figura 62 – Espectros de FTIR para semente tratada com 4 varreduras a plasma e mistura de óleos de silicone e copaíba (a) e ampliações a diferentes intervalos de número de onda: 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  (b), 1800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (c) e 1200 a 650  $\text{cm}^{-1}$  (d).

## 6.7 Espectroscopia Raman

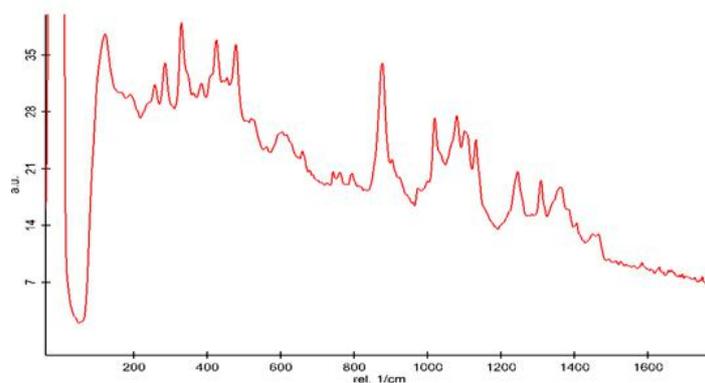
### 6.7.1 Semente de jarina

O espectro de Raman para a semente sem tratamento é apresentado na Figura 63, enquanto as designações dos picos de acordo com resultados da literatura encontram-se na Tabela 10. No espectro é possível identificar diversos picos referentes à presença de manose (426, 479, 1080, 1107, 1244, 1364  $\text{cm}^{-1}$ ), além do pico de alta intensidade a 876  $\text{cm}^{-1}$ , característico das ligações glicosídicas em hemiceluloses. Estes resultados confirmam a presença de manana como um polissacarídeo na composição das sementes.

Picos referentes a ligações presentes na celulose foram identificados (330, 904, 976, 1019  $\text{cm}^{-1}$ ). Vale ressaltar que no espectro de Raman foi possível identificar picos referentes à presença de lignina (1133, 1383, 1467  $\text{cm}^{-1}$ ), o que não foi possível por FTIR. Este resultado confirma a presença de lignina como componente nas sementes conforme obtido na análise lignocelulósica, provavelmente atuando como um componente estrutural, promovendo ligações entre as cadeias de manana e celulose. Além disso, na região de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , é possível observar a presença de grupos  $\text{CH}_x$  na estrutura.

Tabela 10 – Designação dos picos de Raman obtidos para a semente sem tratamento

| $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | Designação  | Referências |
|---------------------------------|---|-------------|
| 330                             | Celulose, CCC, CO, CCO, deformação de anel  | [94]        |
| 426                             | $\beta$ -manose, D(+) manose  | [95], [96]  |
| 479                             | Deformação angular de HCC e HCO no C <sub>(6)</sub> de hemiceluloses, D(+) manose                   | [96], [97]  |
| 876                             | Ligação glicosídica de hemicelulose   | [98]        |
| 904                             | CH, anel, celulose  | [94]        |
| 976                             | CO da celulose  | [94]        |
| 1019                            | Estiramento de CC e CO da celulose  | [94]        |
| 1080                            | D(+) manose   | [94]        |
| 1107                            | D(+) manose, COC, C-C, vibração de anel   | [94], [96]  |
| 1133                            | Modo coniferaldeído/sinapaldeído da lignina   | [94]        |
| 1244                            | D(+) manose, estiramento CO na hemicelulose   | [94], [96]  |
| 1310                            | CH, COH em polissacarídeos não celulósicos  | [94]        |
| 1364                            | $\beta$ -manose, CH, estiramento OH   | [94, 95]    |
| 1383                            | Deformação angular guarda-chuva do CH da lignina <sup>1</sup>                                       | [94]        |
| 1467                            | <i>Scissoring</i> do CH <sub>3</sub> da lignina, deformação angular fora de fase de CH <sub>3</sub> | [94]        |



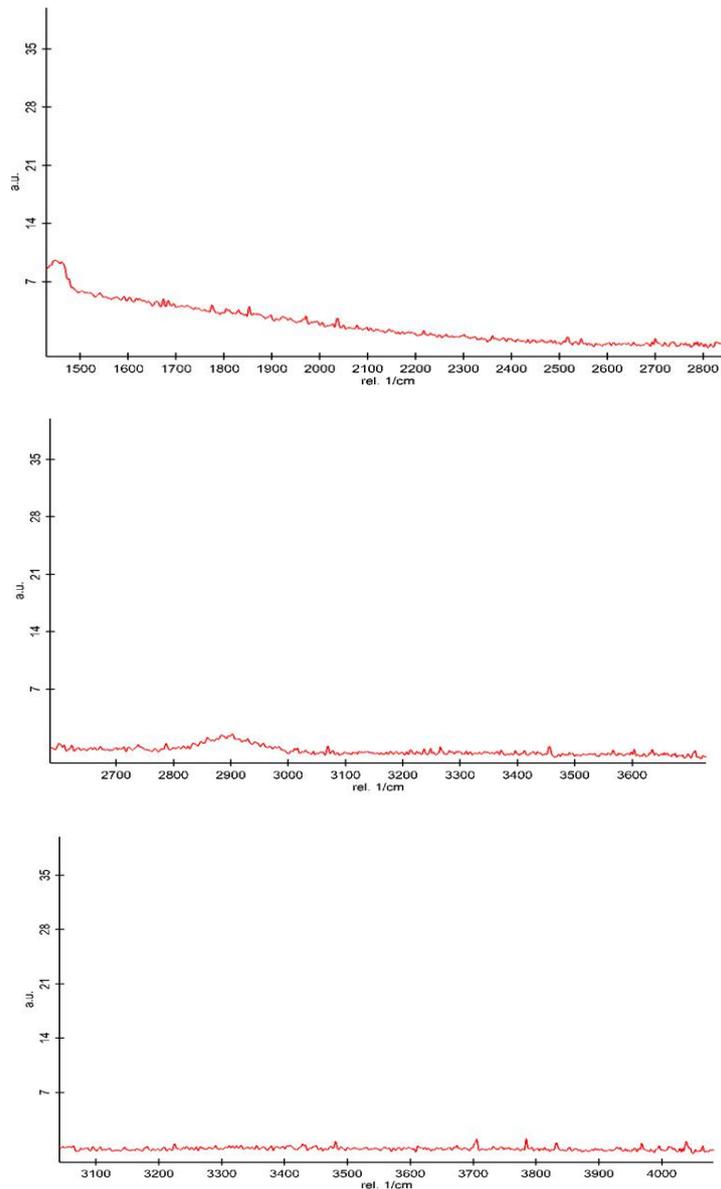


Figura 63 – Espectros de Raman para semente sem tratamento.

### 6.7.2 Semente de jarina tratada a plasma

A Figura 64 apresenta o espectro de Raman para a semente tratada a plasma com 4 varreduras. Não é possível observar mudanças referentes ao surgimento ou deslocamento de picos, porém observa-se uma diminuição geral de intensidade e um aumento na linha de base característico da presença de amostras fluorescentes. Provavelmente a camada formada na superfície das sementes apresenta compostos que geram fluorescência no Raman, dificultando a análise.

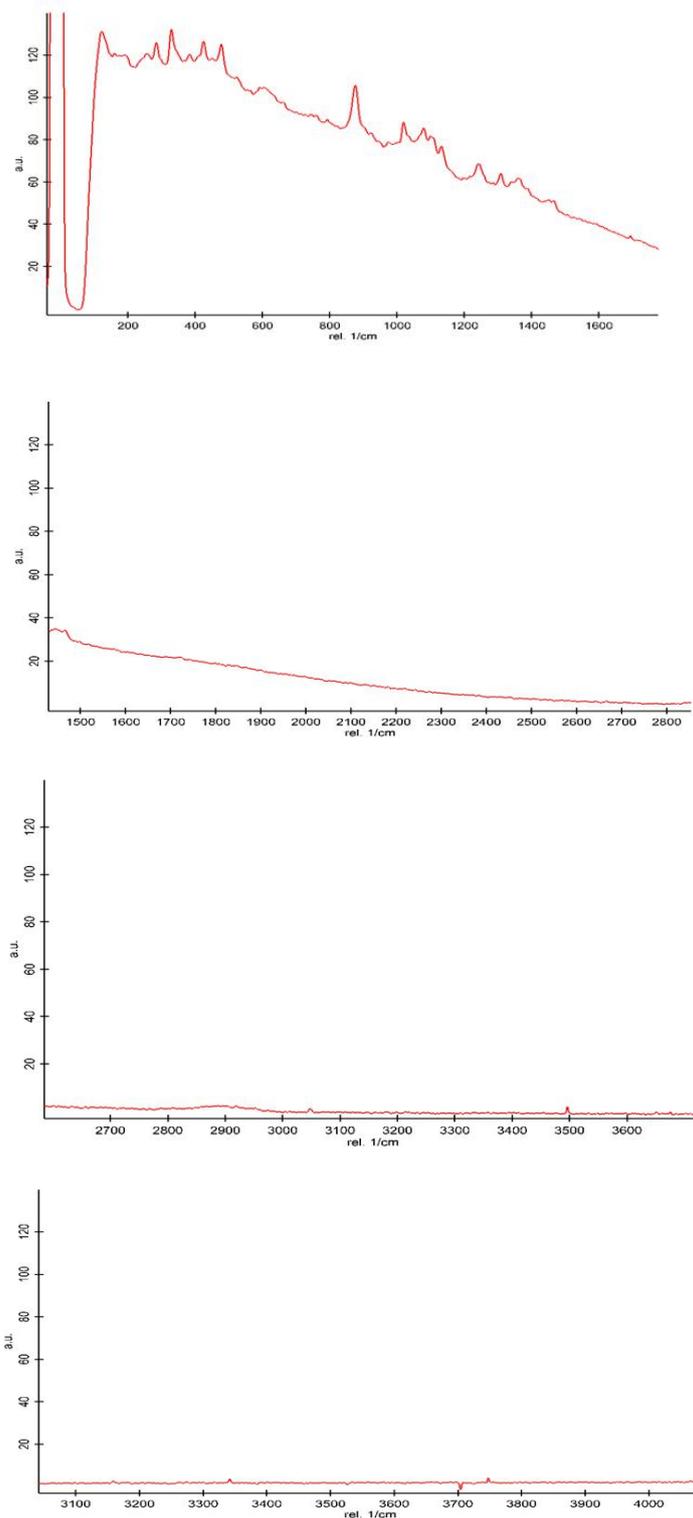


Figura 64 – Espectros de Raman para semente tratada a plasma com 4 varreduras.

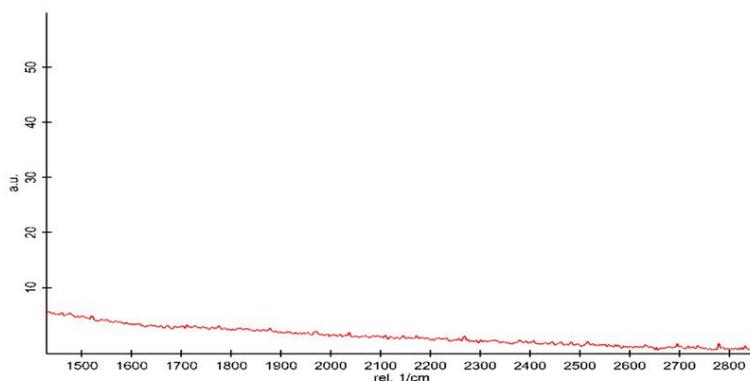
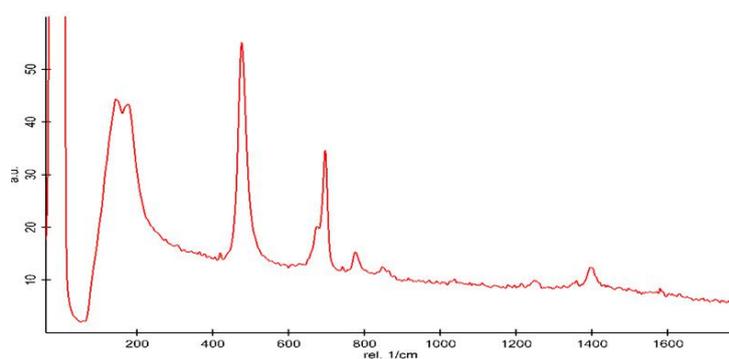
### 6.7.3 Óleo de silicone

O espectro referente ao óleo de silicone sobre substrato de alumínio antes do tratamento a plasma encontra-se na Figura 65. Os picos encontrados e suas designações

encontram-se na Tabela 11. Os picos identificados mostram a composição simples do óleo de silicone, apresentando ligações Si-O e Si-CH<sub>3</sub> em sua composição. Vale ressaltar que os picos de alta intensidade identificados por FTIR apresentam baixa intensidade ou não aparecem no espectro de Raman.

Tabela 11 - Designação dos picos de Raman obtidos para o óleo de silicone

| $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | Designação   | Referências |
|---------------------------------|--|-------------|
| 475                             | Estiramento Si-O   | [99]        |
| 674                             | Estiramento simétrico SiC <sub>2</sub>                           | [92]        |
| 775                             | CH <sub>3</sub> <i>rocking</i>                                   | [92]        |
| 846                             | CH <sub>3</sub> <i>rocking</i>                                   | [92]        |
| 1250                            | Estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub>   | [99]        |
| 1395                            | Estiramento assimétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub> | [99]        |
| 2800-3000                       | Grupos CH <sub>x</sub>   | [92]        |



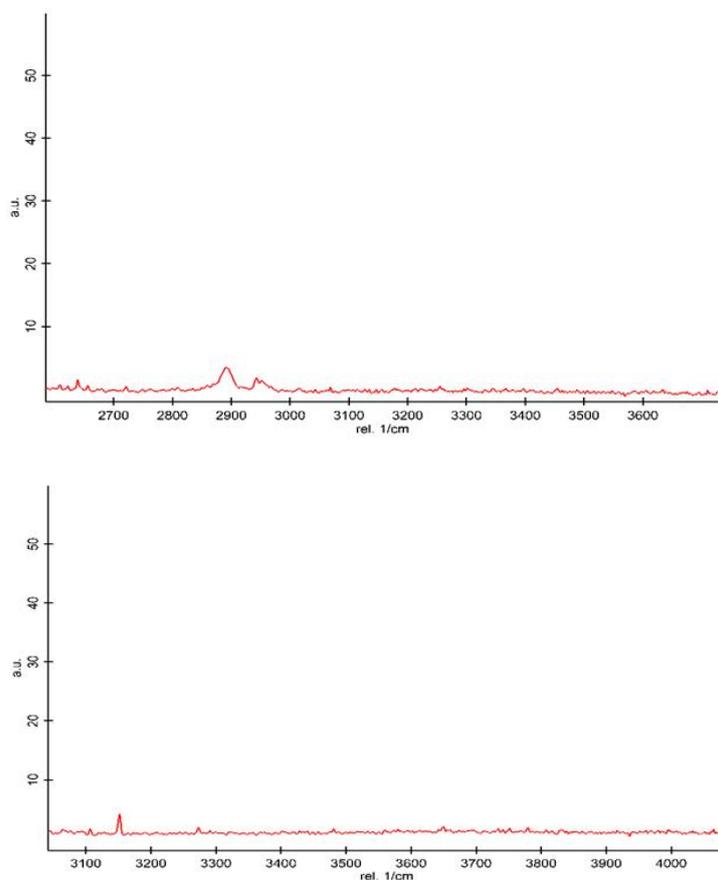


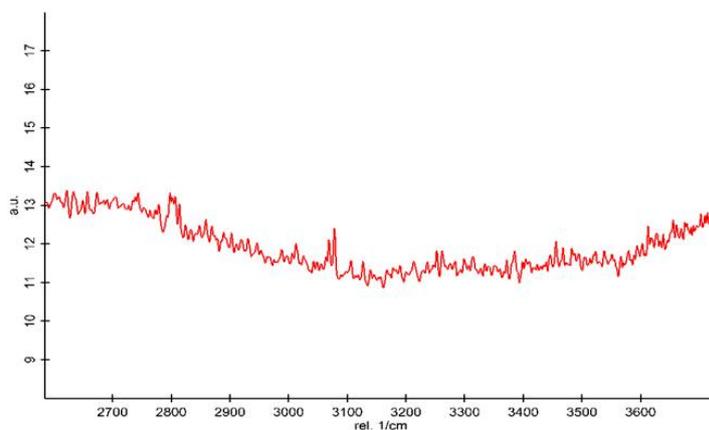
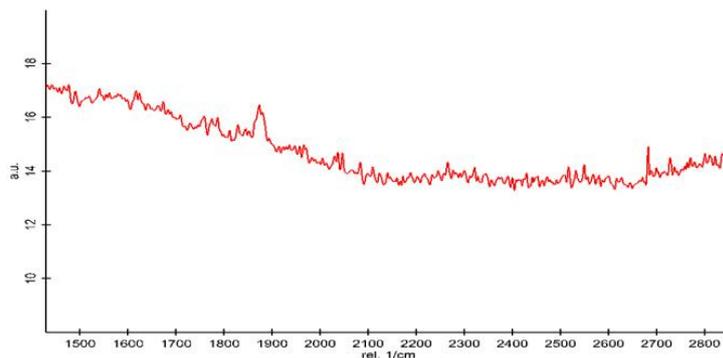
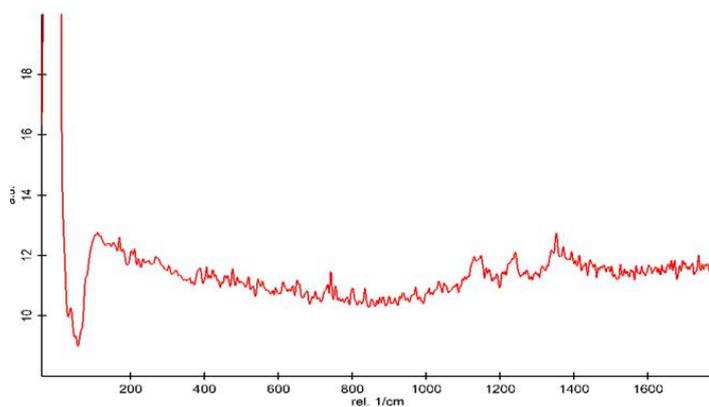
Figura 65 – Espectros de Raman para óleo de silicone sem tratamento.

#### 6.7.4 Óleo de silicone polimerizado sobre alumínio

Para observar as mudanças que ocorrem no filme de óleo de silicone após exposição ao plasma, sem a interferência dos picos referentes à semente, filmes foram depositados pela mesma técnica em substratos de alumínio e analisados por espectroscopia Raman. A Figura 66 apresenta os espectros para o óleo de silicone polimerizado sobre alumínio, onde podem ser identificados picos em 745, 1135, 1236 e 1351  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a  $\text{CH}_3$  *rocking*, vibração assimétrica de C-O-C, deformação simétrica do  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si-CH}_3$  e à deformação assimétrica do mesmo grupo. Não foi possível observar picos referentes a outras ligações presentes no óleo de silicone não-tratado, o que indica a formação de um filme reticulado, contendo ligações C-O-C e grupos hidrofóbicos em sua composição.

O pico em 1135  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser resultado do tratamento realizado a ar, incorporando espécies oxigenadas no filme produzido. Além disso, é possível observar a presença de picos em 1872, 2042, 2800 e 3079  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com [100], o pico em

1872  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à presença de cadeias lineares de carbono. Este resultado confirma decomposição das cadeias de siloxano presentes no óleo de silicone e a formação de uma rede reticulada, conforme os resultados de FTIR. Os picos em 2042, 2800 e 3079  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a ligações Si-H, Si-O-CH<sub>3</sub> e Si-OH, respectivamente [101,102].



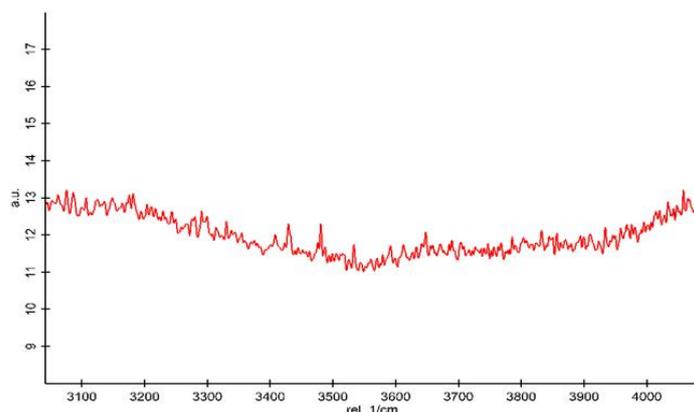
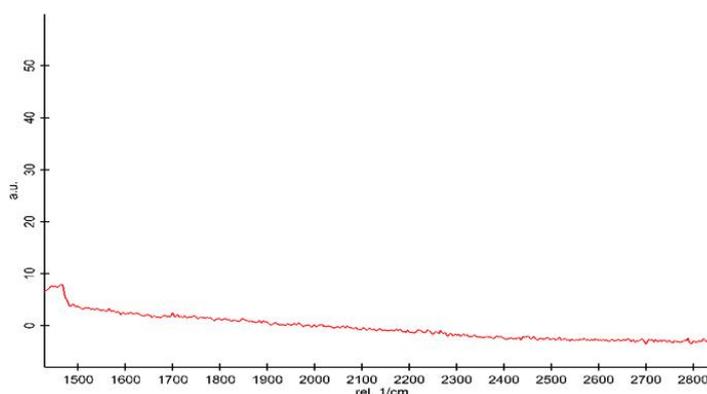
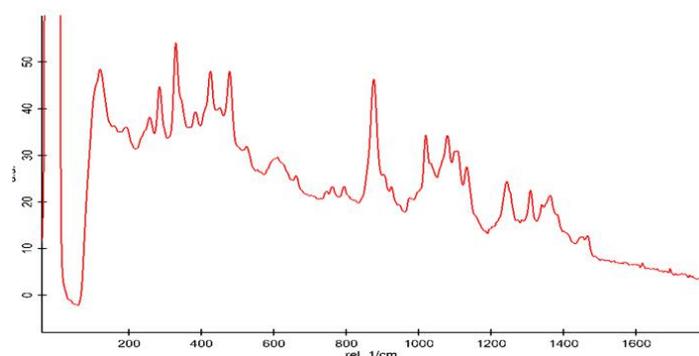


Figura 66 – Espectros de Raman para óleo de silicone tratado a plasma com 4 varredura em alumínio.

#### 6.7.5 Filme de óleo de silicone sobre semente de jarina

O espectro referente ao filme de óleo de silicone polimerizado na superfície das sementes (Figura 67) não apresentou alterações significativas com o tratamento. Não foi possível observar a presença dos picos referentes ao filme polimerizado, provavelmente devido à sua baixa intensidade quando avaliados por Raman, visto que os picos observados para o óleo polimerizado sobre alumínio encontram-se sobrepostos por picos da semente.



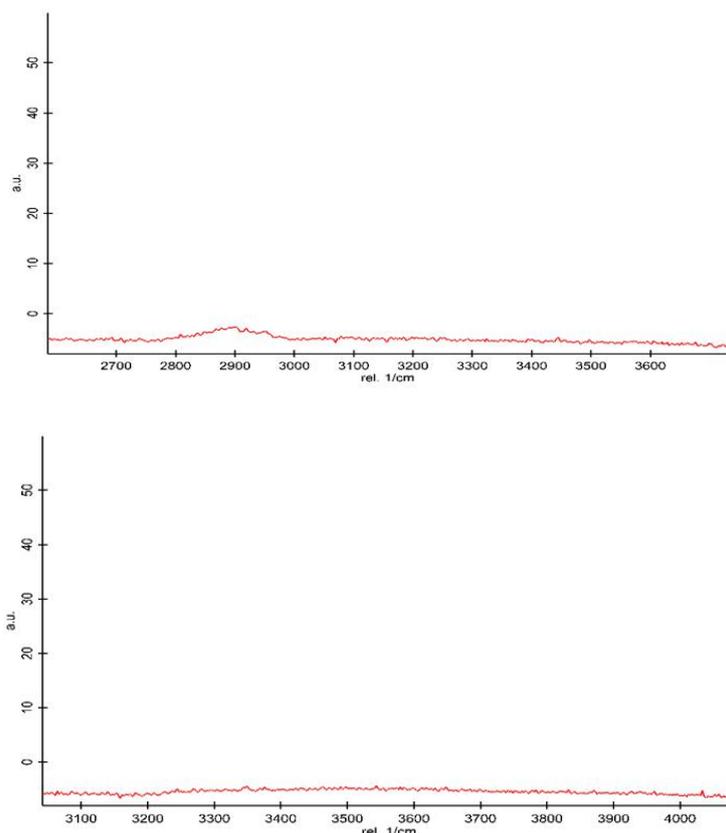


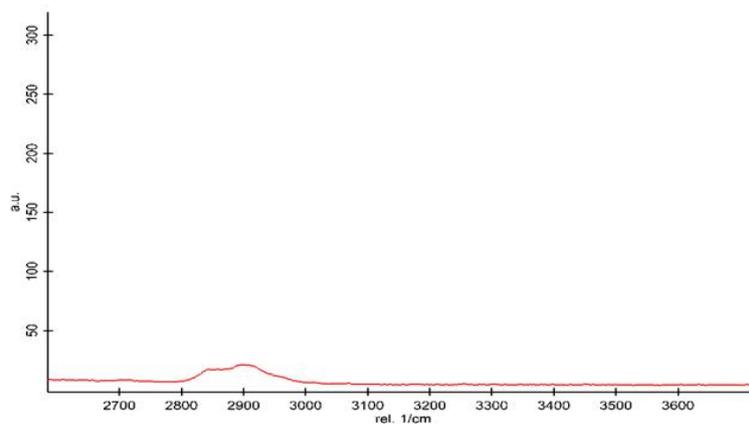
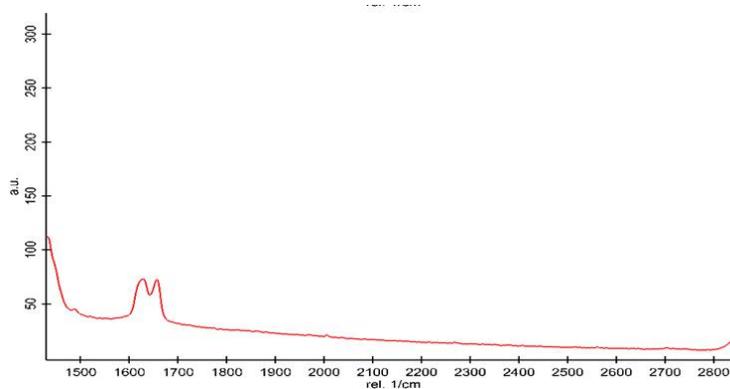
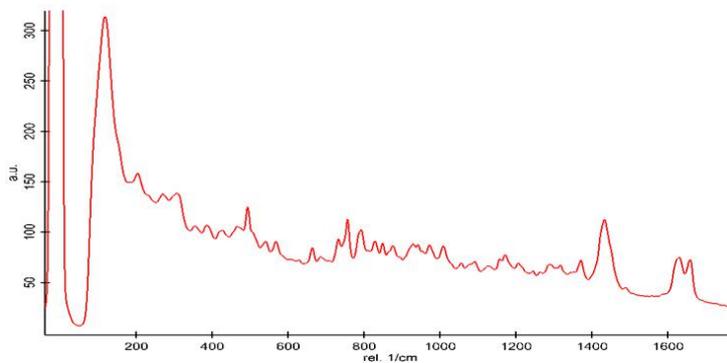
Figura 67 – Filme de óleo de silicone polimerizado na superfície da semente.

#### 6.7.6 Óleo de copaíba

O espectro Raman referente ao óleo de copaíba sobre substrato de alumínio antes do tratamento por plasma é apresentado na Figura 68. Neste espectro é possível observar a presença de grande quantidade de picos de baixa intensidade, como resultado da natureza multicomponente do óleo de copaíba. Os resultados foram comparados aos obtidos por BOAROTO *et al.* [103], que caracterizou o óleo de copaíba e o  $\beta$ -cariofileno pela mesma técnica e JENTZSCH e CIOBOT [104], que caracterizaram diversos óleos vegetais como óleos de coco, soja e girassol, por exemplo. As posições dos picos e suas respectivas designações encontram-se descritos na Tabela 12.

Os resultados obtidos confirmam a presença de  $\beta$ -cariofileno no óleo de copaíba, picos característicos deste composto foram identificados em 492, 755, 848, 875, 1170, 1371  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, são identificados picos referentes à ácidos graxos insaturados (1244 e 1659  $\text{cm}^{-1}$ ). Segundo BOAROTO *et al.* [103], este resultado indica a possível adulteração do óleo com óleos ricos em ácidos graxos insaturados como o azeite de oliva, por exemplo. Por outro lado, seria necessária uma análise mais detalhada para

identificar a contribuição de cada componente, visto que o óleo de copaíba também pode apresentar ácidos graxos em sua composição. Além dos picos observados na região *fingerprint*, é possível observar a grupos  $\text{CH}_x$  na região de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .



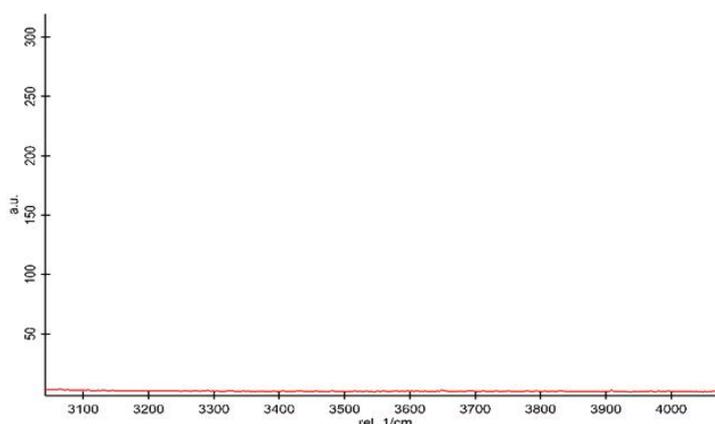


Figura 68 – Espectros de Raman para o óleo de copaíba sem tratamento.

Tabela 12 – Designação dos picos de Raman obtidos para o óleo de copaíba.

| $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | Designação                              | Referências  |
|---------------------------------|---|--------------|
| 492                             | $\beta$ -cariofileno                    | [103]        |
| 755                             | $\beta$ -cariofileno                    | [103]        |
| 848                             | $\beta$ -cariofileno                    | [103]        |
| 875                             | $\beta$ -cariofileno, estiramento C-C   | [103], [104] |
| 971                             | Deformação angular trans de C=C         | [103]        |
| 1090                            | Estiramento C=C                         | [104]        |
| 1170                            | $\beta$ -cariofileno                    | [103]        |
| 1244                            | Deformação angular cis de =C-H          | [104]        |
| 1291                            | CH <sub>2</sub> <i>twisting</i>         | [103]        |
| 1371                            | $\beta$ -cariofileno                    | [103]        |
| 1432                            | CH <sub>2</sub> <i>scissoring</i>       | [104]        |
| 1629                            | Deformação angular de C=CH <sub>2</sub> | [103]        |
| 1658                            | Estiramento C=C                         | [103], [104] |

#### 6.7.7 Óleo de copaíba polimerizado sobre alumínio

A Figura 69 apresenta os espectros do óleo de copaíba polimerizado sobre alumínio. Na região *fingerprint* é possível observar as bandas D e G, características de materiais carbonosos [88], o que indica que a amostra foi degradada pelo *laser* utilizado para caracterização. Ou seja, o comprimento de onda utilizado não é adequado para a caracterização deste tipo de amostra, que apresenta diversas estruturas cíclicas e ligações duplas que podem promover efeitos de ressonância sob ação do *laser*, resultando na degradação observada.

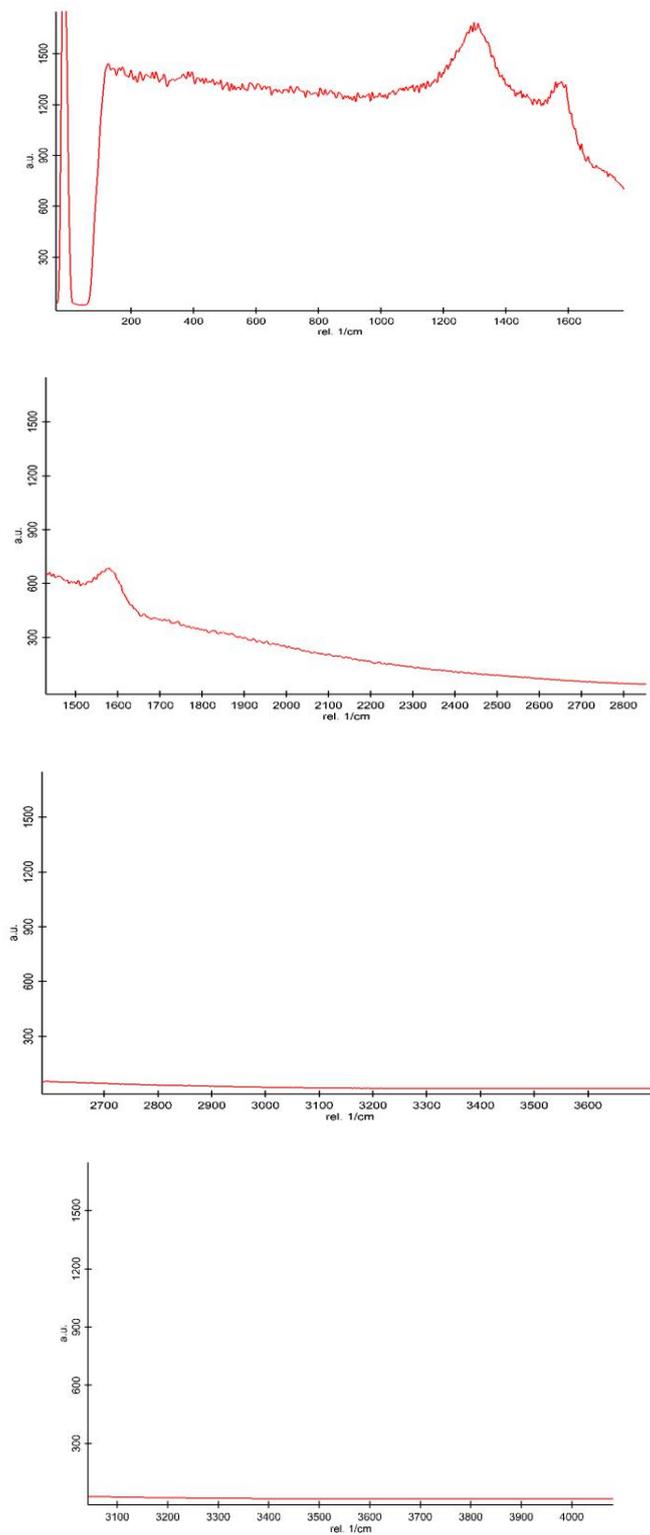
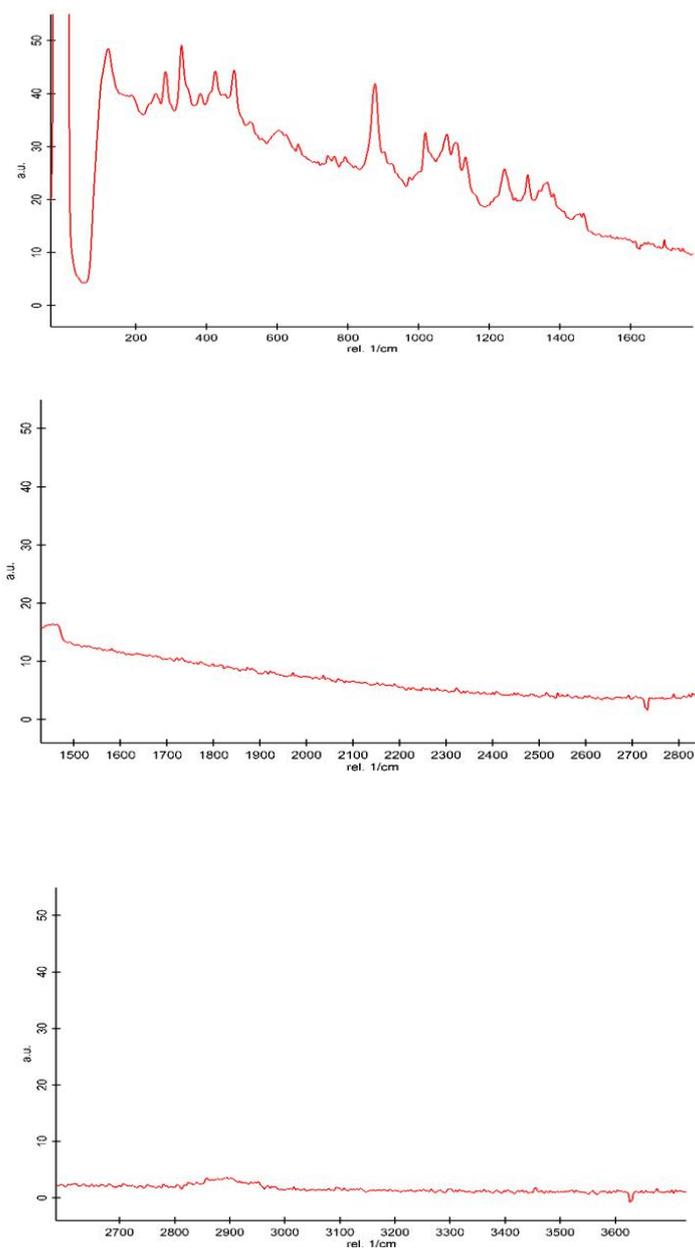


Figura 69 – Espectros Raman para o óleo de copaíba polimerizado sobre alumínio.

### 6.7.8 Filme de óleo de copaíba sobre semente de jarina

Os espectros para a semente de jarina tratada por plasma e óleo de copaíba são observados na Figura 70. Assim como no espectro referente ao filme de óleo de silicone, não é possível observar picos referentes ao filme, provavelmente devido à alta razão de intensidade entre os picos da semente e os do filme formado.



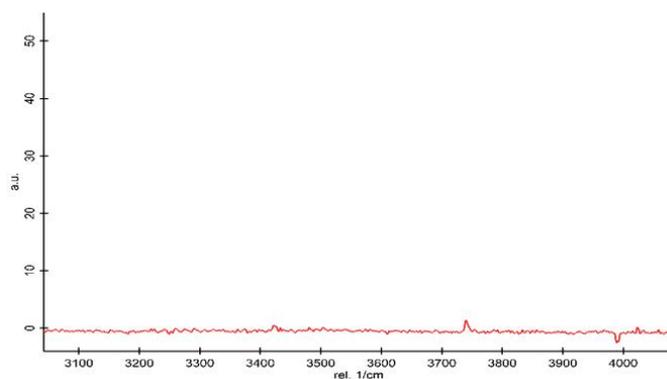


Figura 70 – Espectros referentes ao óleo de copaíba polimerizado sobre a semente.

### 6.7.9 Óleos de silicone e copaíba polimerizados sobre alumínio

A Figura 71 apresenta os espectros Raman para o filme produzido a partir da mistura de óleo de silicone e óleo de copaíba e seu tratamento a plasma. Neste espectro, é possível observar maior quantidade de picos em comparação ao obtido para o óleo de silicone, provavelmente porque os picos referentes ao óleo de copaíba polimerizado tornam-se detectáveis devido à proteção oferecida pela matriz do filme de óleo de silicone.

Os picos detectados em 1131, 1240 e 1351  $\text{cm}^{-1}$  assemelham-se aos obtidos no filme de óleo de silicone, assim como os em 1874, 3068 e 3457  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, neste espectro diferentes picos podem ser identificados: em 1578  $\text{cm}^{-1}$ , devido às vibrações de cadeia de anéis aromáticos presentes no óleo de copaíba e diversos picos de baixa intensidade na região de 2100 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ , que podem corresponder a ligações  $\text{C}\equiv\text{C}$  presentes na estrutura [80]. A presença destes picos ao longo de uma faixa maior do espectro, assim como seu alargamento é um indicativo de reticulação. Os picos obtidos acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de ligações  $=\text{C}-\text{H}$  e  $\equiv\text{C}-\text{H}$ , enquanto os obtidos acima de 3600  $\text{cm}^{-1}$  podem corresponder ao estiramento de  $\text{OH}$  [80]. A presença destes picos pode estar associada à oxidação do óleo de silicone causada pelo tratamento a plasma de ar.

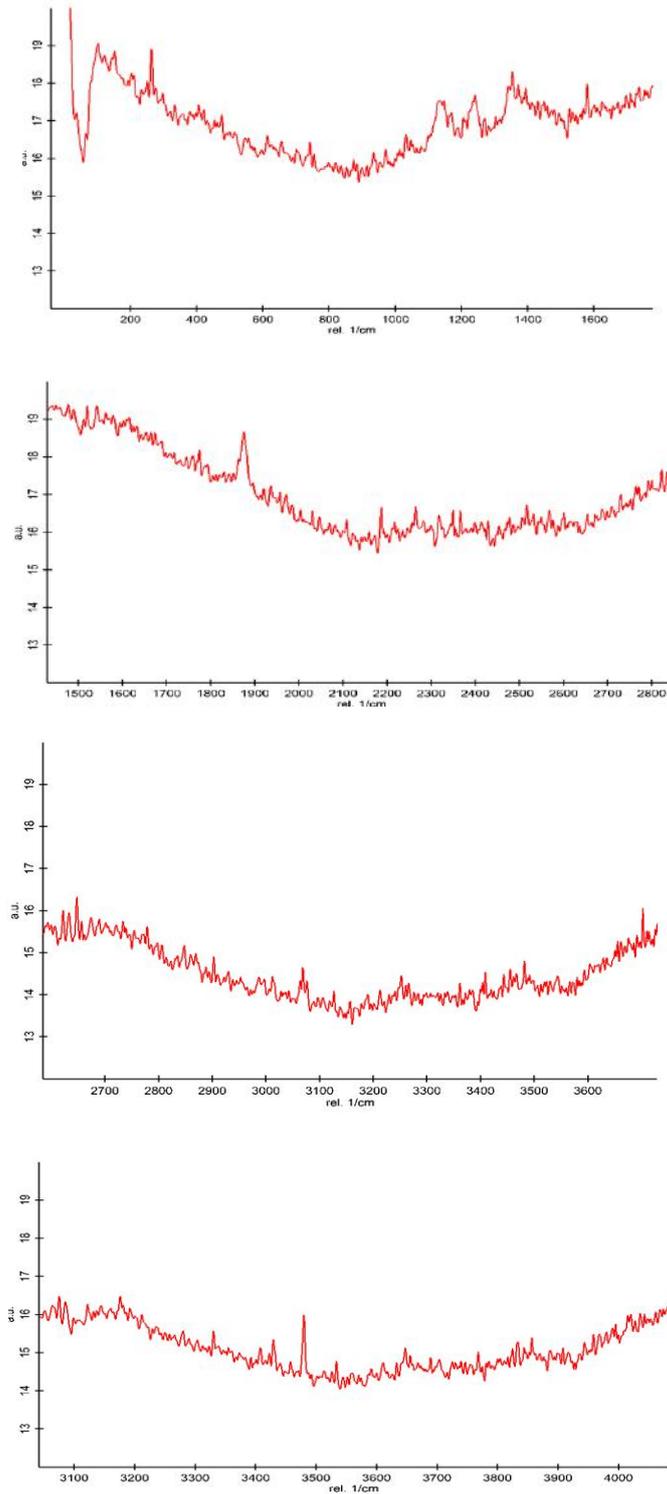


Figura 71 – Espectros referentes à mistura de óleo de silicone e óleo de copaíba sobre alumínio.

#### 6.7.10 Óleos de silicone e copaíba polymerizados sobre semente de jarina

Os espectros referentes ao filme polymerizado a partir de óleo de silicone e óleo de copaíba na superfície das sementes podem ser observados na Figura 72. Assim como

nos espectros para os outros filmes, não é possível observar picos referentes ao filme provavelmente devido à sua baixa intensidade em comparação aos picos da semente.

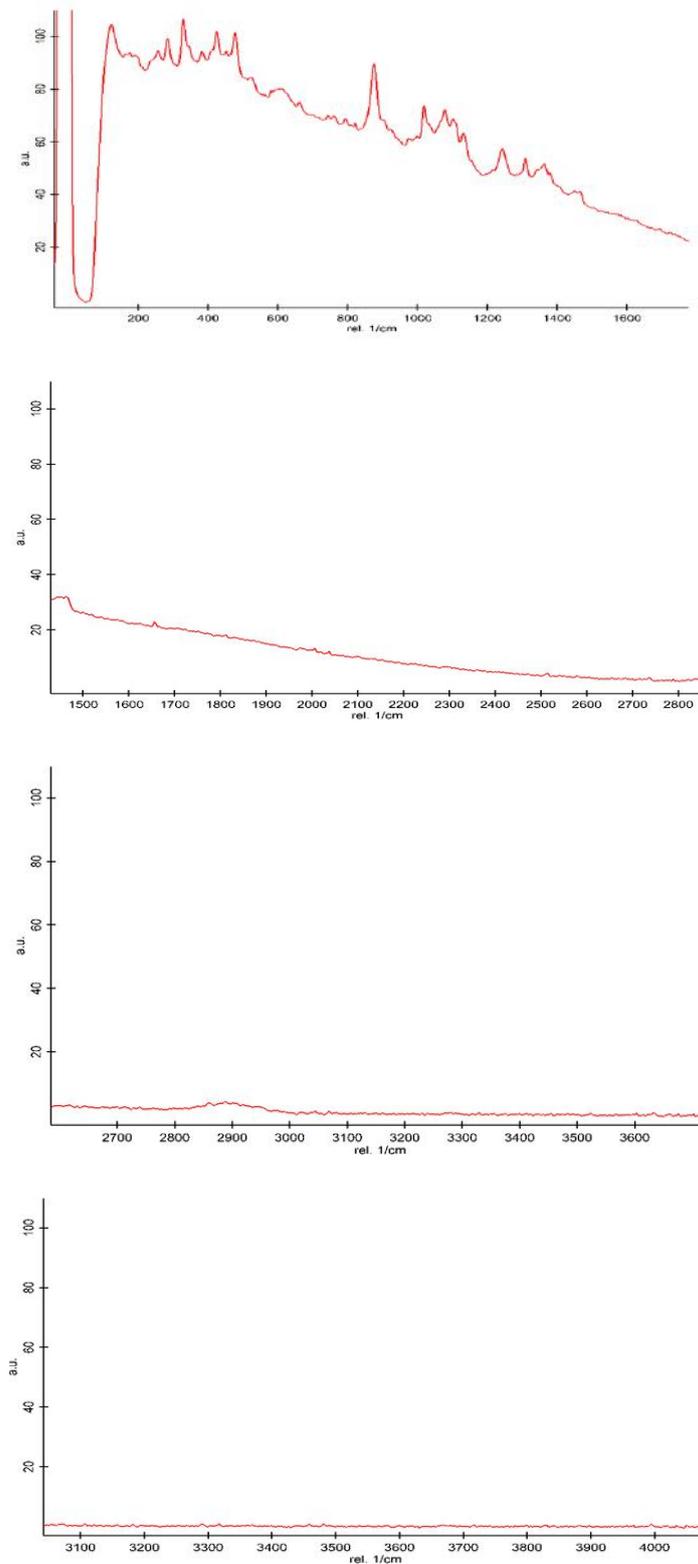


Figura 72 – Espectros referentes à mistura dos óleos de silicone e copaíba polimerizada na superfície da semente.

## 6.8 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (DRS-UV-Vis)

A Figura 73 apresenta os espectros de reflectância difusa no ultravioleta-visível para as amostras tratadas com 4 varreduras de plasma de ar, além das amostras revestidas com filmes à base de óleo de silicone, óleo de copaíba e sua mistura. Esta análise foi realizada com o objetivo de avaliar se o tratamento causa alterações significativas na coloração das sementes, visto que seu apelo comercial está relacionado à sua aparência similar à do marfim animal.

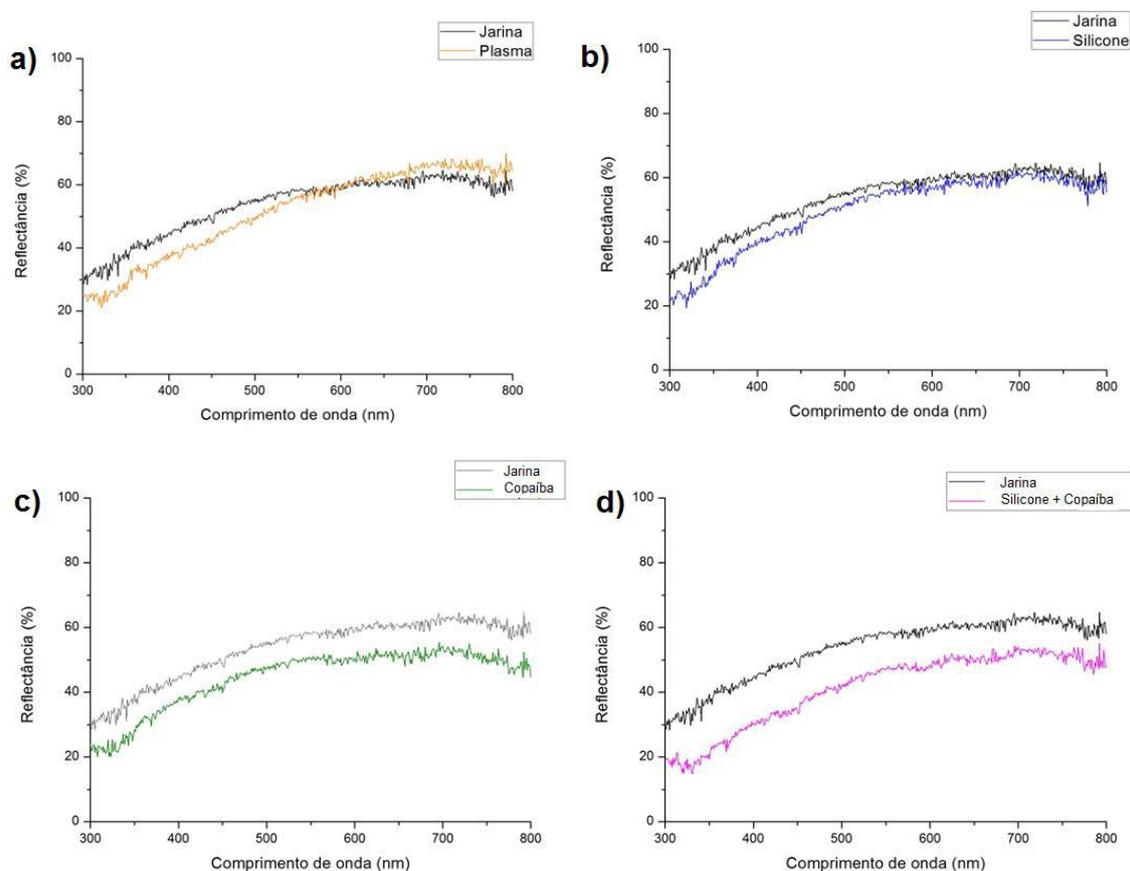


Figura 73 – Reflectância em função do comprimento de onda para amostras tratadas com plasma (a), óleo de silicone (b), óleo de copaíba (c), e mistura silicone/copaíba (d) com 4 varreduras.

De acordo com os espectros de DRS-UV-Vis, as sementes de jarina tratadas a plasma apresentaram alterações de cor, favorecendo a reflexão a comprimentos de onda de 600 a 800 nm, correspondentes a cores desde amarelo a vermelho. Estes resultados mostram que o tratamento apenas com o plasma de ar torna a semente mais amarelada, o que seria indesejável sob o ponto de vista comercial. Este resultado poderia ser

associado à oxidação da superfície das sementes pelo plasma. De acordo com JAWAD e NAWI [105], a oxidação de polissacarídeos geralmente resulta na formação de grupos carbonila na superfície, que atuam como cromóforos, apresentando absorções presentes a 360 nm. No entanto, para as sementes tratadas a plasma, a diminuição na reflectância ocorre para uma faixa maior. Além disso, a formação de grupos carbonila na superfície das sementes resultaria em aumento de hidrofobicidade. Assim, este resultado confirma a formação da camada de polímero formada por extrativos. Além disso, esta alteração de cor pode estar associada à coloração do filme formado pelos extrativos. Na Figura 74, são apresentadas as frações obtidas durante a análise lignocelulósica para determinar o teor de extrativos. Entre as três frações, é possível observar que a fração correspondente ao metanol apresenta uma coloração mais escura, com tom amarelado. Assim, este resultado indica a formação do filme a partir dos extrativos polimerizados com o plasma, conforme proposto durante a discussão dos dados de MEV, AFM e FTIR.



Figura 74 - Frações obtidas durante determinação do teor de extrativos: ciclohexano (esquerda), acetato de etila (centro) e metanol (direita).

Os filmes obtidos a partir de plasma de óleo de silicone apresentaram coloração e reflectância próximas às obtidas para a semente polida, indicando que estes filmes não prejudicam a cor e o brilho da superfície devido à sua transparência. Por outro lado, os filmes obtidos para o óleo de copaíba tratados a plasma não apresentaram alterações na coloração, mas apresentaram uma diminuição na reflectância média, indicando que estes tornam a superfície mais opaca. Estes resultados indicam que os filmes formados por óleo de copaíba não apresentam a transparência característica dos filmes de óleo de silicone. Para os filmes obtidos a partir da mistura silicone/copaíba, também não são observadas mudanças de coloração, porém a reflectância média é diminuída de forma mais significativa. Isto pode estar associado à separação de fase que ocorre entre os óleos de silicone e copaíba devido à sua incompatibilidade, resultando em um filme

mais opaco. Esta separação de fase foi observada tanto nas imagens de MEV quanto nas de AFM.

Os resultados desta análise mostram que é possível depositar revestimentos com características hidrofóbicas sobre a superfície das sementes sem alterações de coloração resultantes da degradação da superfície. Os filmes de óleo de silicone apresentaram os melhores resultados, devido à transparência e brilho característicos do silicone, enquanto os filmes com óleo de copaíba na composição tornaram a superfície mais opaca.

## 7. CONCLUSÕES

Revestimentos em sementes de jarina foram obtidos a partir da ativação de óleo de silicone, óleo de copaíba e mistura silicone/copaíba por jato de plasma frio gerado a partir de ar atmosférico. O tempo de tratamento foi controlado pelo número de varreduras realizadas por um sistema de movimentação à velocidade fixa.

A partir dos resultados da análise lignocelulósica, é possível concluir que as sementes de jarina apresentam uma composição similar a sementes de tâmara, com alto teor de holocelulose (81,99%), seguido de lignina (14,44%), extrativos (1,77%) e cinza (0,80%). Estes resultados indicam sua composição por manana linear e celulose.

O sistema de movimentação para o jato de plasma frio apresentou um controle de velocidade reprodutível, permitindo alterar esta variável por meio dos parâmetros do programa do microcontrolador. Entretanto, a área de tratamento obtida é maior que a estabelecida, provavelmente devido às aproximações utilizadas durante o projeto do programa e ao efeito da massa do jato de plasma sobre o motor superior.

O tratamento da semente a plasma de ar atmosférico promove aumento de hidrofobicidade. Este efeito é resultado da migração de extrativos durante a exposição ao plasma e sua polimerização na superfície, formando uma camada moderadamente hidrofóbica. Os filmes produzidos a partir de óleo de silicone apresentaram ângulos de contato de contato em água acima de 90° como consequência da decomposição do óleo e incorporação de espécies  $CH_x$  no filme produzido. Os filmes baseados em óleo de copaíba apresentaram-se moderadamente hidrofóbicos, com ângulos de contato em água por volta de 80°, provavelmente devido à presença de grupos oxigenados na composição química. Ambos os filmes apresentaram estabilidade após 8 min em contato com a água. A mistura silicone/copaíba resultou em filmes com maior ângulo de contato (94,6° para quatro varreduras), porém apresentou menor estabilidade em função do tempo, provavelmente devido à incompatibilidade entre os óleos.

A análise morfológica por MEV das sementes permitiu confirmar a presença de extrativos na forma de cera, presente em sua superfície e no interior dos poros. Com o tratamento a plasma, foi observada a formação de uma camada na superfície selando os poros parcialmente, como resultado da polimerização da cera na superfície. Filmes uniformes foram gerados para o óleo de silicone e para o óleo de copaíba, com espessuras de aproximadamente 10 e 1  $\mu m$ , respectivamente. Enquanto os filmes de óleo de silicone apresentaram aspecto homogêneo, os filmes de óleo de copaíba

apresentaram estrias com espessuras entre 0,7 e 1  $\mu\text{m}$  e partículas com comprimento entre 0,15 e 0,35  $\mu\text{m}$ , o qual estaria associado à cristalização dos ácidos diterpênicos presentes no óleo de copaíba. O filme obtido a partir da mistura dos óleos apresentou menor espessura, com aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , e neste foi possível observar padrões indicando a separação de fase resultante da incompatibilidade dos óleos. Cristais com dimensões maiores, de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  de comprimento, foram observados, provavelmente devido à estabilidade térmica promovida pela presença do óleo de silicone, permitindo seu crescimento durante o tratamento.

As imagens de AFM permitiram observar a superfície rugosa das sementes composta por grânulos de manana I com arranjo fibrilar, provavelmente dispersos em uma matriz de manana II e celulose. O tratamento a plasma promove a formação de aglomerados na superfície de menor rigidez, provavelmente associados à polimerização da cera na superfície. Os filmes de óleo de silicone apresentaram superfície homogênea de baixa rugosidade, enquanto os filmes de óleo de copaíba apresentaram as estrias e partículas observadas por MEV, associados à sua natureza multicomponente. Os filmes obtidos a partir da mistura silicone/copaíba confirmam a separação de fases na forma de estrias observada por MEV.

As curvas de força comprovam a formação de filmes na superfície das sementes mediante tratamento devido à alteração na constante elástica com o tratamento. Além disso, o aumento de hidrofobicidade promovido pelos tratamentos é confirmado por meio da diminuição das forças de adesão nas superfícies. De forma geral, com o número de varreduras, observa-se que o óleo de copaíba tem um processo de reticulação mais demorado que aquele do óleo de silicone, avaliado a partir do aumento da constante elástica com o número de varreduras. A mistura silicone/copaíba apresentou um comportamento intermediário em relação aos óleos puros.

Os espectros de FTIR permitiram confirmar a composição da semente por manana e celulose, além da presença de cera em menor quantidade. Para a semente tratada a plasma, foi observada a polimerização da cera na superfície. Em relação ao óleo de silicone, é possível concluir que se formou uma rede reticulada contendo átomos de silício ligados a carbono, oxigênio e hidrogênio. Os filmes polimerizados sobre as sementes se apresentaram como filmes hidrofóbicos na superfície. Para o óleo de copaíba, observou-se a quebra de ligações C-H presentes nos alquenos do  $\beta$ -cariofileno e a formação de ligações C-O-C entre as moléculas; foi observada também a oxidação do óleo pelo tratamento a ar. Para o filme de copaíba sobre as sementes, foram

observadas cetonas, ácidos carboxílicos e ligações C-O-C observadas no filme polimerizado em alumínio. O filme polimerizado a partir da mistura silicone/copaíba apresentou características do óleo de silicone polimerizado e cetonas, ácidos carboxílicos e cicloalquenos presentes no óleo de copaíba.

Os espectros de Raman confirmam a presença de manana e celulose na semente assim como indicam a presença de lignina. As sementes tratadas a plasma apresentaram maior fluorescência, provavelmente devido à camada de cera formada na superfície. O óleo de silicone polimerizado apresentou características associadas à reticulação dos filmes. Para o óleo de copaíba, não foi possível observar um espectro do filme polimerizado em alumínio devido à sua degradação pelo *laser* do equipamento. Por outro lado, no filme formado pela mistura dos óleos, podem ser observados indícios da presença de anéis aromáticos, ligações triplas e grupos hidroxila, provavelmente associados ao óleo de copaíba.

Os espectros de reflectância no UV-Vis mostram que os filmes produzidos por plasma apresentaram alterações de cor na superfície da semente, tornando-a mais amarelada, devido à provável ablação da superfície causada pelo plasma ou pela coloração da camada de extrativos polimerizada na superfície. Os filmes de óleo de silicone não apresentaram alterações de cor e reflectância devido à sua transparência. No entanto, os filmes formados por óleo de copaíba tornaram a superfície das sementes mais opaca. Para os filmes obtidos a partir da mistura silicone/copaíba, este aumento na opacidade é maior, provavelmente devido à separação de fase entre os óleos. Vale ressaltar que foi possível obter filmes de diversas composições sem alterações na coloração das superfícies, o que permitiria sua aplicação como revestimentos sem prejudicar o apelo comercial das sementes.

## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Otimizar a velocidade do sistema de movimentação a fim de diminuir o número de varreduras para obtenção de resultados similares;
- Avaliar a solubilidade dos filmes por meio da imersão em água, soluções ácidas, soluções básicas e solventes orgânicos;
- Avaliar o mecanismo de polimerização dos filmes de óleo de silicone e óleo de copaíba em função do número de varreduras;
- Investigar o efeito da exposição das camadas de óleo a diferentes zonas do plasma por meio da variação da distância de tratamento para avaliar o efeito de diferentes espécies reativas sobre o processo de formação dos filmes;
- Realizar análises microbiológicas para verificar se as propriedades antimicrobianas do óleo de copaíba são retidas nos filmes polimerizados.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COSTA, M. L. DA; RODRIGUES, S. F. S.; HOHN, H. Jarina: o marfim das biojóias da Amazônia. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 4, p. 367–371, 2007.
- [2] YANG, W. et al. A Sustainable Substitute for Ivory: the Jarina Seed from the Amazon. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 1–10, 2015.
- [3] BOLONGARO, K. How an Obscure Seed Is Helping to Save the Elephant. **BBC News**, 2017.
- [4] US Protagonists: beautiful jewels that respect animals and environment. **Vogue Italia**, 2017. Disponível em: <http://www.thejewelleryeditor.com/jewellery/article/taguanut-jewellery-sustainable-alternative-to-elephant-ivory/>. Acesso em Março 2019.
- [5] BARFOD, A. S. The rise and fall of vegetable ivory. **Principes**, v. 33, n. 4, p. 181–190, 1989.
- [6] FELIX, A. A. A. Identificação e desenvolvimento de técnica alternativa de controle de fungos em sementes utilizadas no artesanato. **Universidade de Brasília**, p. 88, 2007.
- [7] VALLE, M. J. L. V. DO. Sementes florestais utilizadas em artesanato no Rio de Janeiro. **Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro**, p. 43, 2008.
- [8] CHANZY, H.; GROSRENAUD, A.; VUONG, R.; MACKIE, W. The crystalline polymorphism of mannan in plant cell walls and after recrystallisation. **Planta**, v. 161, p. 320–329, 1984.
- [9] ASPINALL, G. O.; HIRST, E. L.; PERCIVAL, E. G. V.; WILLIAMSON, I. R. The Mannans of Ivory Nut (*Phytelephas macrocarpa*). Part I. The Methylation of Mannan A and Mannan B. **University of Edinburgh**, p. 3184–3188, 1953.
- [10] HON, D. N. S. **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**, 1996.
- [11] NEEGARD, P. **Seed Pathology**, v.1, The Macmillan Press, 1977.
- [12] RANDENIYA, L. K.; DE GROOT, G. J. J. B. Non-Thermal Plasma Treatment of Agricultural Seeds for Stimulation of Germination, Removal of Surface Contamination and Other Benefits: A Review. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, n. 7, p. 608–623, 2015.
- [13] THIRUMDAS, R.; SARANGAPANI, C.; ANNAPURE, U. S. Cold Plasma: A novel Non-Thermal Technology for Food Processing. **Food Biophysics**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2014.
- [14] ROSARIO, L. M. D. et al. Hydrophobic coating on glass surfaces via application of silicone oil and activated using a microwave atmospheric plasma jet. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 7–11, 2014.
- [15] WANG, C.; HE, X. Preparation of hydrophobic coating on glass surface by dielectric barrier discharge using a 16 kHz power supply. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 23, p. 8348–8351, 2006.

- [16] FANG, Z.; QIU, Y.; KUFFEL, E. Formation of hydrophobic coating on glass surface using atmospheric pressure non-thermal plasma in ambient air. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, n. 16, p. 2261–2266, 2004.
- [17] ÖZEK, H. Z. **Silicone-based water repellents**. Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothings, Elsevier, 2018.
- [18] EDUOK, U.; FAYE, O.; SZPUNAR, J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, n. May, p. 124–163, 2017.
- [19] FANELLI, F.; FRACASSI, F. Atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet technology: general features, specificities and applications in surface processing of materials. **Surface and Coatings Technology**, v. 322, p. 174–201, 2017.
- [20] AL-JUMAILI, A. et al. Plant secondary metabolite-derived polymers: A potential approach to develop antimicrobial films. **Polymers**, v. 10, n. 5, 2018.
- [21] BAYRAM, O.; SIMSEK, O. Investigation of the effect of RF energy on optical, morphological, chemical and antibacterial properties of PolyTerpenol thin films obtained by RF-PECVD technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 8, p. 6586–6593, 2018.
- [22] WAH, Y. et al. Plasma polymerized carvone as an antibacterial and biocompatible coating. **Materials Science & Engineering C**, v. 68, p. 861–871, 2016.
- [23] DA TRINDADE, R.; DA SILVA, J. K.; SETZER, W. N. Copaifera of the neotropics: A review of the phytochemistry and pharmacology. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 5, 2018.
- [24] TOBOUTI, P. L. et al. Antimicrobial activity of copaiba oil: A review and a call for further research. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 94, p. 93–99, 2017.
- [25] MDIC. Base conceitual do artesanato brasileiro. p. 60, 2012.
- [26] MASCÊNE, D. C. Atuação do Sistema SEBRAE no Artesanato. **Sebrae**, p. 66, 2010.
- [27] IBGE. **Perfil de Informações Básicas Municipais**, 2010.
- [28] SEBRAE. Mercado de bijoias - Resposta Técnica. **Resposta técnica SEBRAE**, p. 8, 2014.
- [29] LEÃO, N. V. M. et al. Bijuterias, adornos e artesanatos uso de sementes de espécies florestais como gemas orgânicas. 2011.
- [30] ROBERTS, C. The unlikeliest jewellery muse of 2017. **The Jewellery Editor**, 2019, Disponível em: <http://www.thejewelleryeditor.com/jewellery/article/tagua-nut-jewellery-sustainable-alternative-to-elephant-ivory/>. Acesso em Março 2019.
- [31] BERNAL, R. Demography of the vegetable ivory palm *Phytelephas seemanii* in Colombia, and the impact of seed harvesting. **Journal of Applied Ecology**, v. 35, n. 1,

p. 64–74, 1998.

[32] CAIZA, F. M. O. Estudio del efecto de la incorporacion de partículas provenientes de los residuos de tagua (*Phytelephas aequatorialis macrocarpa*) a una matriz de poliestireno. **Escuela Politécnica Nacional**, Quito, 2017.

[33] Nodova - Tagua Jewelry. Disponível em: <https://www.nodova.com/en/>. Acesso em Março 2019.

[34] RAPP, J. Vegetable “Ivory” Offers Accessory Alternative for China’s Green Fashion Advocates. **Jing Daily**, p. 1, 2018. Disponível em: <https://jingdaily.com/vegetable-ivory-offers-accessory-alternative-for-chinas-green-fashion-advocates/>. Acesso em Março 2019.

[35] Naya Nayon - Loja online. Disponível em: [nayanayon.com](http://nayanayon.com). Acesso em Março 2019.

[36] Maria Oiticica - Loja online. Disponível em: <http://mariaoiticica.com>. Acesso em Março 2019.

[37] BARTOLUCCI, M. 12 Jewelers who use the Tagua Nut as an Ethical Ivory Substitute. **1stdibs**, 2017. Disponível em: <https://www.1stdibs.com/blogs/the-study/tagua-jewelry/>. Acesso em Março 2019.

[38] FERREIRA, M. DAS G. R. Jarina (*Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pav.). **Embrapa Rondônia**, p. 2, 2005.

[39] RUNK, J. V. Productivity and sustainability of a vegetable ivory palm (*Phytelephas aequatorialis*, *Arecaceae*) under three management regimes in northwestern Ecuador. **Economic Botany**, v. 52, n. 2, p. 168–182, 1998.

[40] FERREIRA, S. A. DO N.; GENTIL, D. F. DE O. Seed germination at different stratification temperatures and development of *Phytelephas macrocarpa* Ruiz & Pavón seedlings. **Journal of Seed Science**, v. 39, n. 1, p. 20–26, 2017.

[41] GHNIMI, S. et al. Date fruit (*Phoenix dactylifera* L.): An underutilized food seeking industrial valorization. **NFS Journal**, v. 6, p. 1–10, 2017.

[42] NOGUEIRA, E. A. Insetos broqueadores de sementes e aproveitamento de sementes para confecção de biojóias e artesanato. **Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro**, p. 33, 2008.

[43] PEREIRA, P. R. V. DA S.; SALVADORI, J. R. Identificação dos principais Coleoptera (Insecta) associados a produtos armazenados. **Embrapa - Documentos Online**, p. 33, 2006.

[44] SENA, C. M. DE. Sementes Florestais - Colheita, Beneficiamento e Armazenamento. **Guias Técnicos**, v. 2, p. 3–24, 2008.

[45] MACHADO, J. C. et al. Tratamento de sementes no controle de fitopatógenos e pragas. Embrapa Milho e Sorgo-Artigo – ALICE. **Informe Agropecuário**, v. 27, n. 232, p. 76–87, 2006.

- [46] PARISI, J. J. J.; MEDINA, P. F. Tratamento de Sementes. **Instituto Agronômico de Campinas**, p. 26–30, 2013.
- [47] FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**, 2008.
- [48] RAUSCHER, H.; PERUCCA, M.; BUYLE, G. **Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces**, 2010.
- [49] SCHOLTZ, V. et al. Nonthermal plasma - A tool for decontamination and disinfection. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 6, p. 1108–1119, 2015.
- [50] HARRY, J. **Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering and Applications**, 2010.
- [51] GRAVES, D. B. et al. Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation, transport, and biological effects. **Physics Reports**, v. 630, n. April, p. 1–84, 2016.
- [52] VOLIN, J. C. et al. Modification of seed germination performance through cold plasma chemistry technology. **Crop Science**, v. 40, n. 6, p. 1706–1718, 2000.
- [53] SELCUK, M.; OKSUZ, L.; BASARAN, P. Decontamination of grains and legumes infected with *Aspergillus* spp. and *Penicillium* spp. by cold plasma treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 5104–5109, 2008.
- [54] BORMASHENKO, E. et al. Cold radiofrequency plasma treatment modifies wettability and germination speed of plant seeds. **Scientific Reports**, v. 2, p. 3–10, 2012.
- [55] KHAMSEN, N. et al. Rice (*Oryza sativa* L.) Seed Sterilization and Germination Enhancement via Atmospheric Hybrid Nonthermal Discharge Plasma. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 30, p. 19268–19275, 2016.
- [56] WANG, X. Q. et al. Spectral characteristics of cotton seeds treated by a dielectric barrier discharge plasma. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.
- [57] ISRAELI, Y. et al. Photo-oxidation of polydimethylsiloxane oils: Part I-Effect of silicon hydride groups. **Polymer Degradation and Stability**, v. 36, n. 2, p. 179–185, 1992.
- [58] ALANCHERRY, S.; BAZAKA, K.; JACOB, M. V. RF Plasma Polymerization of Orange Oil and Characterization of the Polymer Thin Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2925–2933, 2018.
- [59] LEANDRO, L. M. et al. Chemistry and Biological Activities of Terpenoids from *Copaiba* (*Copaifera* spp.) Oleoresins. **Molecules**, v. 17, n. 4, p. 3866–3889, 2012.
- [60] ABREU, S. et al. Métodos de análise em química da madeira. **Série Técnica - Floresta e Ambiente**, p. 1-20, 2006.
- [61] ASTM. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. **ASTM D1762-84**. ASTM International, 2013.

- [62] EARL, B. AF\_DCMotor Class. 2012. Disponível em: <https://learn.adafruit.com/afmotor-library-reference/af-dcmotor>. Acesso em Março 2019.
- [63] BARANKIN, M. D. et al. Hydrophobic films by atmospheric plasma curing of spun-on liquid precursors. **Langmuir**, v. 25, n. 4, p. 2495–2500, 2009.
- [64] Sader Method - Global Calibration Initiative. Disponível em: <https://sadermethod.org/>. Acesso em Março 2019.
- [65] BEALS, C. L.; LINDSEY, J. B. Chemical composition, digestibility, and feeding value of vegetable-ivory meal. **Journal of Agricultural Research**, v. VII, n. 7, p. 301–320, 1916.
- [66] TIMELL, T. E. Vegetable Ivory as a Source of a Mannan Polysaccharide. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 35, p. 333–338, 1957.
- [67] MEIER, H. On the structure of cell walls and cell wall mannans from ivory nuts and from dates. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 28, p. 229–240, 1958.
- [68] GOLSHAN TAFTI, A.; SOLAIMANI DAHDIVAN, N.; YASINI ARDAKANI, S. A. Physicochemical properties and applications of date seed and its oil. **International Food Research Journal**, v. 24, n. 4, p. 1399–1406, 2017.
- [69] NEHDI, I. et al. Characteristics and chemical composition of date palm (*Phoenix canariensis*) seeds and seed oil. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 360–365, 2010.
- [70] REDGWELL, R.; FISCHER, M. Coffee carbohydrates. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 165–174, 2006.
- [71] PETKOWICZ, C. L. O.; SCHAEFER, S.; REICHER, F. The mannan from *Schizolobium parahybae* endosperm is not a reserve polysaccharide. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 659–664, 2007.
- [72] AYAN, H. et al. Development of a cold atmospheric pressure microplasma jet for freeform cell printing. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 11, p. 2012-2015.
- [73] HANNIG, M. et al. Killing of adherent oral microbes by a non-thermal atmospheric plasma jet. **Journal of Medical Microbiology**, v. 59, n. 2, p. 206-212.
- [74] JI, S. H. et al. Characterization of physical and biochemical changes in plasma treated spinach seed during germination. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 14, 2018.
- [75] PAWLAT, J. et al. RF atmospheric plasma jet surface treatment of paper. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 37, 2016.
- [76] ŽIGON, J.; PETRIČ, M.; DAHLE, S. Dielectric barrier discharge (DBD) plasma pretreatment of lignocellulosic materials in air at atmospheric pressure for their improved wettability: a literature review. **Holzforschung**, v. 72, n. 11, p. 979–991, 2018.

- [77] AL-JUMAILI, A.; BAZAKA, K.; JACOB, M. V. Retention of Antibacterial Activity in Geranium Plasma Polymer Thin Films, **Nanomaterials**, v. 7, n. 270, pp. 23, 2017.
- [78] DEGANO, C. et al. Seed Characterization and Scanning Electron Microscope ( SEM ) Morphology of the Testa of Three Groups of Argentine *Opuntia ficus-indica* ( Cactaceae ). **Fruits**, p. 103–113, 1912.
- [79] KIM, H.; JEONG, O., PDMS surface modification using atmospheric pressure plasma. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n.8, p. 2281-2285.
- [80] WANG, S.; KALLUR, A.; GOSHU, A. Fabrication and characterization of PDMS thin film. **Organic Photonic Materials and Devices XIII**, v. 7935.
- [81] BELGACEM, M. N. et al. Natural copaiba oil as antibacterial agent for bio-based active packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 134-141.
- [82] BINKS, B.; TYOWUA, A. Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles. **Soft Matter**, v. 12, n. 3, p. 876-887, 2016.
- [83] JANG, J.; SCHATZ, G. C.; RATNER, M. A. Capillary force in atomic force microscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 3, p. 1157–1160, 2004.
- [84] XIAO, X.; QIAN, L. Investigation of humidity-dependent capillary force. **Langmuir**, v. 16, n. 21, p. 8153–8158, 2000.
- [85] BASTOS, D. et al. Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF<sub>6</sub> and HMDSO plasma treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 675-681, 2013.
- [86] SALDARRIAGA, J. E. et al. Caracterización de polisacáridos naturales obtenidos a partir de fuentes colombianas. **Revista Investigaciones Aplicadas**, v. 2, n. JANUARY, p. 6–12, 2007.
- [87] HORI, R.; SUGIYAMA, J.; WADA, M. The thermal expansion of mannan I obtained from ivory nuts. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, n. 3, p. 298–303, 2007.
- [88] MAYO, D. et al. **Course Notes on the Interpretation of Infrared and**. [s.l: s.n.].
- [89] KATO, K.; NITTA, M.; MIZUNO, T. Infrared spectroscopy of some mannans. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 433–435, 1973.
- [90] DENG, Y.-H. et al. Photoluminescence of silicone oil treated by fluorocarbon plasma. **Chinese Physics B**, v. 21, n. 9, p. 097802, 2012.
- [91] MANDRILE, L. et al. Direct detection and quantification of molecular surface contaminants by infrared and Raman spectroscopy. **Analytical Methods**, v. 7, n. 6, p. 2813–2821, 2015.
- [92] TOMER, N. S. et al. Oxidation, Chain Scission and Cross-Linking Studies of Polysiloxanes upon Ageings. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 02, n. 02, p. 13–22, 2012.

- [93] PINHEIRO, J. G. DE O. et al. Inclusion complexes of copaiba (*Copaifera multijuga hayne*) oleoresin and cyclodextrins: Physicochemical characterization and anti-inflammatory activity. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, 2017.
- [94] LUPOI, J. S.; GJERSING, E.; DAVIS, M. F. Evaluating lignocellulosic biomass, its derivatives, and downstream products with Raman spectroscopy, **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 3, n. April, p. 1–18, 2015.
- [95] WELLS, H. A.; ATALLA, R. H. An investigation on the vibrational spectra of glucose, galactose and mannose, **Journal of Molecular Structure**, 224 (1990) 385–424. v. 224, p. 385–424, 1990.
- [96] GELDER, J. DE et al. Reference database of Raman spectra of biological molecules, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1133–1147, 2007.
- [97] GIERLINGER, N. et al. Raman Imaging of Lignocellulosic Feedstock. In: **Cellulose - Biomass Conversion**, Intech, 2013.
- [98] XU, F. et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques : A mini-review, **Applied Energy**, v. 104, p. 801–809, 2013.
- [99] WANG, X.; LI, ZHIHIU; CHEN, C.; WANG, K.; HAN, B.; ZHOU, Q.; LI, F. High Pressure Raman Spectra of Silicone Oil. **Chemical Journal of Chinese Universities**, v. 35, n. 11, p. 2384–2389, 2014.
- [100] MURAKAMI, T. et al. Origin of a Raman scattering peak generated in single-walled carbon nanotubes by X-ray irradiation and subsequent thermal annealing. **AIP Advances**, v. 6, n. 8, 2016.
- [101] JOHNSON, E.; KROELY, L.; ROCA ICABARROCAS, P. Raman scattering analysis of SiH bond stretching modes in hydrogenated microcrystalline silicon for use in thin-film photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 10, p. 1904–1906, 2009.
- [102] COLTHUP, N.; DALY, L.; WIBERLEY, S. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 2nd edition, Elsevier, 2012.
- [103] BOAROTO, J. A. et al. Identification and quantification of  $\beta$ -caryophyllene in copaiba oil using Raman spectroscopy. **Instrumentation Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 265–276, 2018.
- [104] JENTZSCH, P. V.; CIOBOT, V. Raman spectroscopy as an analytical tool for analysis of vegetable and essential oils. n. December 2013, p. 287–295, 2014.
- [105] JAWAD, A.; NAWI, M. Oxidation of crosslinked chitosan-epichlorohydrine film and its application with TiO<sub>2</sub> for phenol removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 87–94, 2012.