



AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LIGNINA TRATADA COM PLASMA (PECVD)

Igor Antunes Linhares

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof^a. Verônica Calado, D.Sc

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc

Felipe Souto, D. Sc

Março de 2021

AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LIGNINA TRATADA COM PLASMA (PECVD)

Igor Antunes Linhares

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Adriana dos Anjos Silva, D.Sc

Neuman Solange de Resende, D.Sc.

Sanair Massafra de Oliveira, D.Sc.

Orientado por:

Verônica Calado, D.Sc.
(orientadora – presidente da banca)

Renata Antoun Simão, D.Sc.
(co-orientadora)

Felipe Souto, D.Sc.
(co-orientador)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2021

Linhares, Igor Antunes.

Avaliação de características físico-químicas de lignina tratada com plasma (PECVD) /
Igor Antunes Linhares. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021

VII, 55p.;il.

Orientadora: Verônica Calado.

Coorientadora: Renata Antoun Simão.

Coorientador: Felipe Souto.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2021.

1. Lignina. 2. Plasma. 3. PECVD. 4. Calado, Verônica, orient., Antoun Simão, Renata,
coorient., Souto, Felipe, coorient. I. Avaliação de características físico-químicas de
lignina tratada com plasma (PECVD).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois tenho certeza que sem ele eu não teria tido forças para superar todas as dificuldades enfrentadas durante toda minha vida, especialmente durante a graduação.

À minha mãe Regina e meu pai Vicente por terem me dado todo apoio possível para que eu pudesse fazer a faculdade que sonhei e me motivaram durante os momentos de crise para que eu não desistisse.

Ao meu irmão, Yuri, que sempre cuidou de mim em todas as ocasiões, quem sempre me acompanhou, levou e buscou a todos os lugares que eu precisava e que tem grande peso na minha formação pessoal.

A todos os meus amigos que me apoiaram de diversas formas e em diversos momentos durante toda jornada, em especial João Pedro Monteiro, Duan Marques, Guilherme Vasconcelos, Jessica Lima, Gabriel Braga, Thais Veiga, Gabriely Brunhara, Natália Godinho, Leonam Rolo, René Abreu, Andressa Kranen e diversos outros, que me alegraram, divertiram, confortaram, dividiram dores, horas de estudos e muitos momentos memoráveis.

Aos meus orientadores Renata Simão e Felipe Souto, por toda a ajuda, paciência, disposição e confiança. E em especial a Verônica Calado, que desde o meu 5º período da graduação foi muito atenciosa e me deu grandes oportunidades, como uma indicação para um estágio em Londres.

Aproveito para agradecer ao Roberto Rinaldi pela oportunidade de estágio, e a todo o grupo presente no Tomorrow's Chemical Technologies Lab/ Imperial College London, pelos grandes aprendizados técnicos e culturais.

À Leila Yuan Visconte por ter me dado uma oportunidade de fazer parte do seu laboratório por quase 2 anos, tempo no qual adquiri conhecimentos e conheci pessoas muito importantes para a minha formação, em especial a Mariana Arruda e Thiago Castro.

E por fim, a toda a EQ Hands-on por terem me dado uma oportunidade de experiência incrível, em especial o ciclo de 2019 e as professoras Fabiana Fonseca e Andrea Valdman.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LIGNINA TRATADA COM PLASMA (PECVD)

Igor Antunes Linhares
Março, 2021

Orientadores: Prof^a. Verônica Calado, D.Sc.
Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.
Felipe Souto, D.Sc.

Biorrefinarias estão em grande evolução nas últimas décadas e nesse contexto a lignina apresenta um papel de grande visibilidade pelo fato de ser um material de fonte renovável e possuir ampla variedade de aplicações. No entanto, devido à grande variedade de composições e formas estruturais do biopolímero da lignina, são encontradas grandes dificuldades para aplicações complexas e de maior valor agregado, que estão relacionadas principalmente a sua adequação química. A fim de gerar modificações químicas suficientes para possibilitar suas aplicações, o uso do plasma a frio pode ser interessante pois ele tem a capacidade de alterar características físicas-químicas sem gerar grandes alterações no seio da molécula. Para o estudo foram tratadas 10 amostras utilizando a técnica de Deposição Química de Vapor Aprimorada por Plasma (PECVD), sendo 5 com CO₂ e outras 5 com SF₆, variando a potência da fonte e o tempo de exposição das amostras ao plasma. Foi utilizada uma outra amostra, sem tratamento, para efeito comparativo. Foi observada a alteração para um comportamento hidrofóbico das amostras tratadas com SF₆, fato que não foi observado no CO₂. As técnicas de FTIR-ATR e TGA foram utilizadas para analisar as amostras. Essas análises apresentaram algumas variações em comum para ambos os gases, sendo elas mais intensas no SF₆ e outros comportamentos exclusivos para o segundo tratamento. Estudos minuciosos devem ser realizados para melhor explicar tais alterações, com o uso de outras análises.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução	1
CAPÍTULO 2 – Objetivos	3
2.1 – Objetivo Geral	3
2.2 – Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO 3 – Revisão Bibliográfica	4
3.1 – Lignocelulose	4
3.2 – Lignina	5
3.2.1 – Composição e estrutura	5
3.2.2 – Extração	8
3.2.3 – Interesse mundial	9
3.2.4 – Aplicabilidade	11
3.3 – Plasma	12
3.4 – Deposição Química de Vapor (CVD)	15
CAPÍTULO 4 – Materiais e Métodos	17
4.1 – Materiais	17
4.1.1 – Lignina	17
4.1.2 – Placa de vidro	17
4.2 – Métodos	18
4.2.1 – Determinação das condições operacionais	18
4.2.2 – Processo de aplicação do Plasma	19
4.2.3 – Teste de confirmação de hidrofobicidade	20
4.2.4 – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	20
4.2.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)	21
CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão	23
5.1 – Testes de confirmação de hidrofobicidade	23
5.2 – FTIR	25
5.2.1 – Tratamento com CO ₂	26
5.2.2 – Tratamento com SF ₆	31
5.3 – Análise Termogravimétrica – TGA	33
5.3.1 – Tratamento com CO ₂	34
5.3.2 – Tratamento com SF ₆	37
CAPÍTULO 6 – Conclusão	41

CAPÍTULO 7 – Sugestões para Trabalhos Futuros	42
CAPÍTULO 8 – Bibliografia	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diversas aplicações de biotecnologia no mercado.....	1
Figura 2: Composições de lignocelulose para diferentes substratos.	4
Figura 3: Estrutura do monômero da celulose.....	5
Figura 4: Unidades de construção da lignina e suas respectivas unidades monoméricas.	6
Figura 5: Cadeias mais comuns formadas na biossíntese da lignina.....	7
Figura 6: Principais reações e evolução das estruturas químicas dos anéis conforme aumento da temperatura.....	7
Figura 7: Número de documentos relacionados à lignina gerados por ano.....	9
Figura 8: Registro dos 10 países com mais pesquisas relacionadas à lignina.	10
Figura 9: Áreas de pesquisa sobre lignina.	11
Figura 10: Sistema do Reator de Plasma Indutivo.	14
Figura 11: Principais reatores do processo CVD.....	15
Figura 12: Equipamento de PECVD do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos/UFRJ.....	16
Figura 13: Lignina utilizada para os experimentos.	17
Figura 14: Dimensões da placa de vidro utilizada no equipamento de PECVD.	18
Figura 15: Placa de vidro com camada de lignina pronta para aplicação do plasma.	18
Figura 16: Teste de hidrofobicidade da lignina sem tratamento. A: Disposição da lignina seca; B: Lignina após aplicação de uma gota de água.....	23
Figura 17: Teste de hidrofobicidade da lignina tratada com CO ₂ . A: Disposição da lignina seca; B: Lignina após aplicação de uma gota de água.....	24
Figura 18: Teste de hidrofobicidade da lignina tratada com SF ₆ . A: Disposição da lignina seca; B: Lignina após aplicação de uma gota de água.....	24
Figura 19: Análise de FTIR de todas as amostras tratadas com CO ₂ e sem tratamento.	26
Figura 20: Região de maior Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com CO ₂ e sem tratamento.....	27
Figura 21: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com CO ₂ e sem tratamento.....	27
Figura 22: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO ₂ a 80W e sem tratamento.....	28
Figura 23: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO ₂ a 120W e sem tratamento.....	28

Figura 24: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO ₂ por 15 min e sem tratamento.....	29
Figura 25: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO ₂ por 45 min e sem tratamento.....	29
Figura 26: Região de menor Número de Ondada análise de FTIR para amostras tratadas com CO ₂ nos pontos extremos, médio e sem tratamento.	30
Figura 27: Análise de FTIR de todas as amostras tratadas com SF ₆ e sem tratamento..	31
Figura 28: Região de maior Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com SF ₆ e sem tratamento.....	32
Figura 29: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com SF ₆ e sem tratamento.....	32
Figura 30: Análise de TGA das amostras tratadas com CO ₂ e sem tratamento.	34
Figura 31: Corte inicial da análise de TGA das amostras tratadas com CO ₂ e sem tratamento.	35
Figura 32: Corte final da análise de TGA das amostras tratadas com CO ₂ e sem tratamento.	35
Figura 33: Gráfico das Médias Marginais para o CO ₂	36
Figura 34: Análise de TGA das amostras tratadas com SF ₆ e sem tratamento.	37
Figura 35: Corte inicial da análise de TGA das amostras tratadas com SF ₆ e sem tratamento.	38
Figura 36: Corte final da análise de TGA das amostras tratadas com SF ₆ e sem tratamento.	38
Figura 37: Gráfico das Médias Marginais para o SF ₆	40

ÍNDICE DE TABELAS

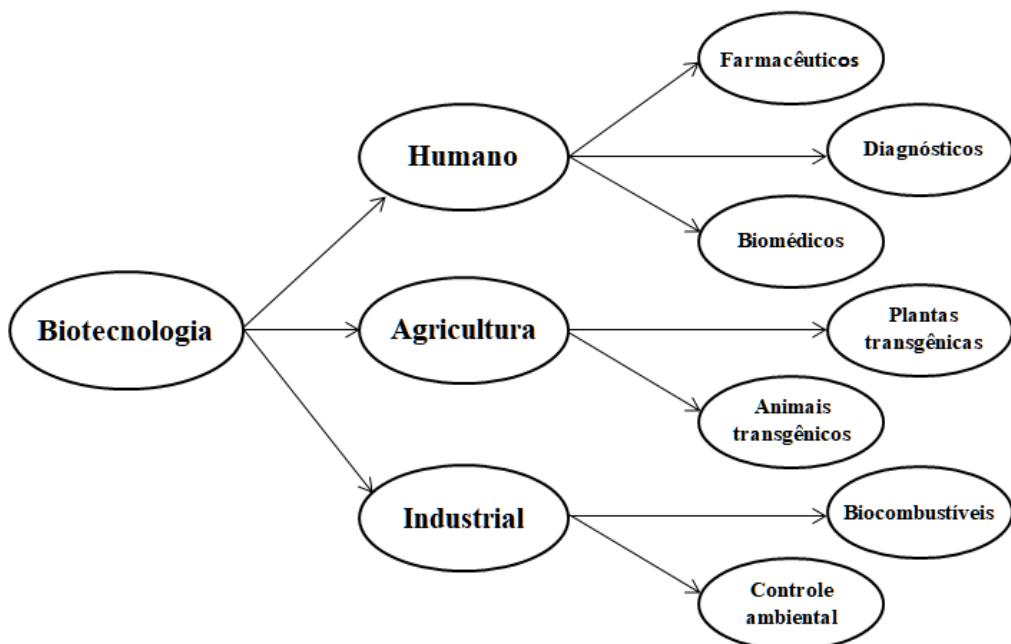
Tabela 1: Fatores e níveis do planejamento experimental.....	18
Tabela 2: Registro das amostras.	19
Tabela 3: Relação de cálculos realizados a partir dos resultados do TGA.....	22
Tabela 4: Números de onda de FTIR na região de ligações de OH.	25
Tabela 5: Números de onda de FTIR e suas atribuições.	25
Tabela 6: Resultados do TGA para a lignina pura e tratada com CO ₂	34
Tabela 7: Resultados do TGA para a lignina pura e tratada com SF ₆	37

CAPÍTULO 1

Introdução

A biotecnologia é descrita como o último grande avanço tecnológico do século XX, alcançando diversos aspectos da vida humana que incluem, entre outras, as áreas médicas, de agricultura e de produtos industriais. Ela pode ser definida como qualquer aplicação tecnológica que use organismos vivos, partes de organismos ou seus derivados para produzir ou modificar produtos ou processos para uso específico (United Nations, 1992; Yang, 2007).

Figura 1: Diversas aplicações de biotecnologia no mercado.



Fonte: Adaptado de Yang, 2007.

Historicamente pode-se notar o uso da biotecnologia muito antes mesmo de se conceber qualquer fundamento teórico sobre ela. Dois exemplos de produtos que utilizam biotecnologia, que são muito comuns hoje em dia, e cujas produções são muito antigas são a cerveja e o papel. A produção de cerveja data de 6000 a.C., enquanto Pasteur conseguiu explicar o processo de fermentação apenas em 1857. Já o papel, que seria o precursor da forma de papel que conhecemos hoje, foi produzido pela primeira vez na China, em 105 a.C., enquanto o processo Kraft, utilizado para extrair a celulose

da madeira, foi inventado por Carl Dahn apenas em 1884, o que possibilitou a produção de papel de melhor qualidade, com menos amarelamento, que é causado pela lignina.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de processos biotecnológicos mais sustentáveis tornou-se uma pauta de preocupação da sociedade, estimulando a substituição de processos químicos tradicionais por rotas ambientalmente favoráveis. A substituição dos combustíveis fósseis também se tornou imperativa, uma vez que são finitos na natureza e, normalmente, geram diversas consequências degradantes ao meio ambiente, como o aumento do efeito estufa. Com isso, rotas biotecnológicas ganham espaço frente às rotas tradicionais e novas fontes de energia, sustentáveis, ganham espaço no mundo.

A busca pela substituição de combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, como fonte de matéria prima e de energia incentivou a criação e desenvolvimento de biorrefinarias. Nos Estados Unidos (EUA), foi criado em 2007 o “Renewable Fuel Standard” (RFS), um programa que busca reduzir o consumo de combustível à base de petróleo, e categoriza quatro tipos de combustível como renováveis, dentre eles, o biocombustível celulósico. Segundo esse programa, até o ano de 2022, devem ser produzidos, no mínimo, 16,0 bilhões de galões (EUA) do biocombustível de fonte celulósica (EPA, 2019).

Durante o processo de produção de combustível celulósico, lignina é gerada como subproduto. Existe, entretanto, um entrave entre o aumento da produção de biocombustível celulósico e o aumento na disponibilidade de lignina para o mercado. Os processos tradicionais de extração da celulose geram entre 25 e 35% do total da biomassa como subproduto em forma de um licor negro, que contém lignina. Porém grande parte desse material é utilizado como fonte de energia, muito devido à baixa eficiência dos processos químicos existentes para a conversão dessa lignina em produtos de maior valor agregado (Sannigrahi, Pu e Ragauskas, 2010).

Por outro lado, segundo estudos realizados, estima-se que biorrefinarias modernas possam gerar, aproximadamente, 60% em excesso de lignina (Sannigrahi, Pu e Ragauskas, 2010). Tal aumento de oferta dessa matéria-prima é, portanto, um grande incentivador de pesquisas para o desenvolvimento de formas de melhor aproveitamento da lignina, que é a motivação deste trabalho.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2.1 – Objetivo Geral

Este projeto tem por objetivo explorar uma forma alternativa de tratamento de lignina. Serão estudadas possíveis alterações estruturais e físico-químicas da aplicação da técnica de Deposição Química de Vapor Aprimorada por Plasma (PECVD) sobre uma fina camada de lignina em pó depositada em uma placa de vidro.

2.2 – Objetivos Específicos

A fim de cumprir o objetivo, este trabalho foi dividido em três objetivos específicos, descritos a seguir:

- Determinação de limites de operação do reator de Plasma;
- Realização das reações com o Plasma utilizando diferentes gases com diferentes condições de operação;
- Avaliação da lignina tratada, comparando sua estrutura e propriedades com uma lignina não tratada.

CAPÍTULO 3

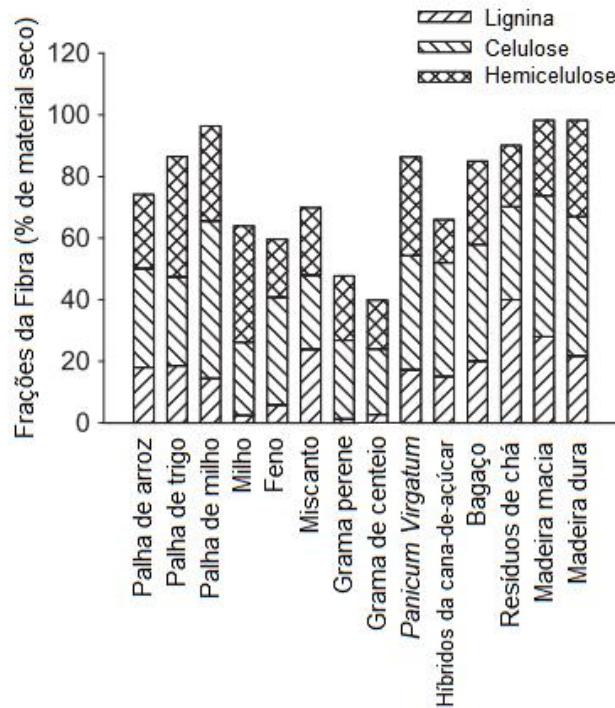
Revisão Bibliográfica

3.1 – Lignocelulose

A lignocelulose é a biomassa renovável de maior abundância no planeta e possui um reconhecido potencial para geração de produtos químicos e combustíveis. Ela está presente nos vegetais e é constituída primordialmente por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina. Os dois primeiros são polímeros de carboidratos e o último um polímero fenólico (Abdel-Hamid, Solbiati e Cann, 2013).

A concentração e a composição da lignocelulose variam de acordo com o substrato avaliado. Normalmente sua concentração representa de 40 a 90% em peso do total da matéria orgânica das plantas (Bernal *et al.*, 2017). A composição média da lignocelulose em diferentes substratos é ilustrada pela Figura 2.

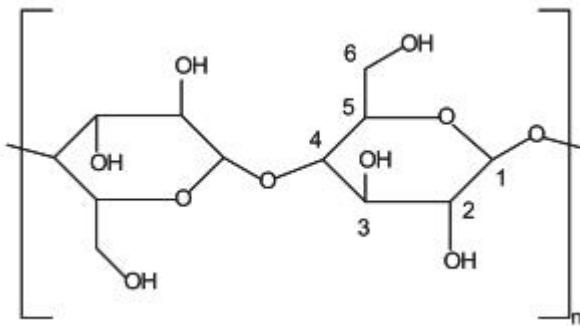
Figura 2: Composições de lignocelulose para diferentes substratos.



Fonte: Adaptado de Bernal *et al.*, 2017.

A celulose compõe entre 30 e 50% do peso seco da lignocelulose, sendo seu componente em maior abundância. Ela se liga à lignina para reforçar a estrutura das paredes celulares das plantas (Abdel-Hamid, Solbiati e Cann, 2013).

Figura 3: Estrutura do monômero da celulose.



Fonte: Collard e Blin, 2014.

O segundo polissacarídeo presente é a hemicelulose, que constitui de 15 a 30% do biopolímero complexo. Ela está presente na parede celular e sua principal função é de interligar as microfibras celulósicas, reforçando a parede celular. Diferentemente da celulose, a hemicelulose não possui uma estrutura específica. Sabe-se que ela é um grupo de polissacarídeos da parede celular diferentes da celulose e da pectina e possuem ligações β -(1→4)- em glicose, manose ou xilose (Scheller e Ulvskov, 2010).

3.2 – Lignina

3.2.1 – Composição e estrutura

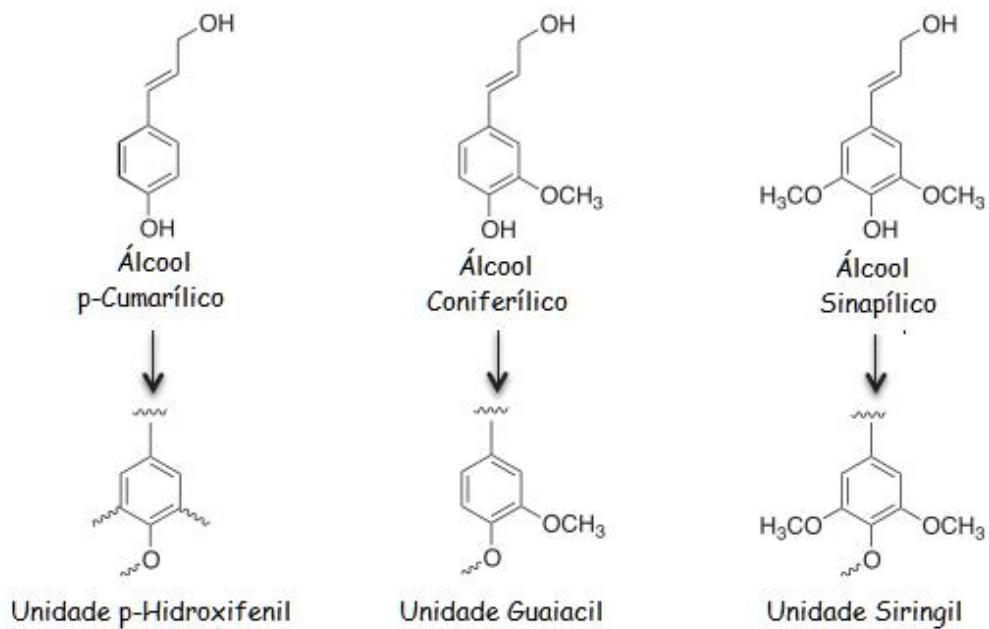
A lignina é o segundo componente com maior abundância em polímeros orgânicos na Terra, ficando atrás apenas da celulose, e representa entre 20 e 35% da biomassa da lignocelulose. Ela está presente em todos os vegetais vascularizados e fornece força e rigidez às paredes celulares e vasos e também protege polissacarídeos, como a celulose e a hemicelulose, contra a degradação microbiana, além de ajudar no transporte de água, nutrientes, metabólitos, etc (Abdel-Hamid, Solbiati e Cann, 2013; Christopher, 2013; Souto, 2019).

Devido a sua complexa diferenciação entre as espécies vegetais na qual a lignina está presente, muitos estudos foram realizados com o objetivo de caracterizar sua estrutura e até hoje perduram algumas dúvidas quanto a sua forma. Nas últimas décadas ela já foi citada como complexa, heteropolimérica, tridimensional, amorfa, com ligações cruzadas e de cadeia ramificada. Muitos pesquisadores divergiram na busca por sua estrutura orgânica, mas foi Bente o primeiro a caracterizá-la como de natureza aromática. Atualmente admite-se que a lignina seja um polímero complexo composto por três monômeros de álcoois aromáticos (álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico), cuja composição varia de acordo com a matéria-prima (Chen, 2014; Saliba *et al.*, 2001; Souto, 2019).

É importante destacar que tais modelos elaborados foram baseados em análises dos tipos de ligações e grupos funcionais presentes na lignina isolada e não na lignina *in natura* (Souto, 2019).

As proporções dos monômeros da lignina variam de acordo com o substrato, conforme já explicado anteriormente, porém suas estruturas monoméricas podem ser simplificadas conforme a Figura 4 (Abdel-Hamid, Solbiati e Cann, 2013; Bernal *et al.*, 2017).

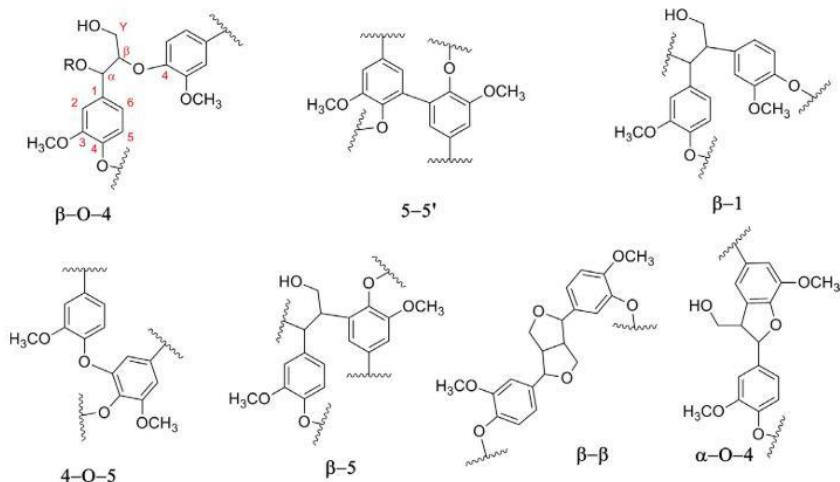
Figura 4: Unidades de construção da lignina e suas respectivas unidades monoméricas.



Fonte: Adaptado de Abdel-Hamid, Solbiati e Cann, 2013.

Durante a biossíntese da lignina podem existir diversas ligações entre essas unidades, porém as mais comuns são β -O-4, 5-5', β -1, 4-O-5, β -5, β - β e α -O-4, ilustrados na Figura 5 (Ahmad e Pant, 2018; Collard e Blin, 2014).

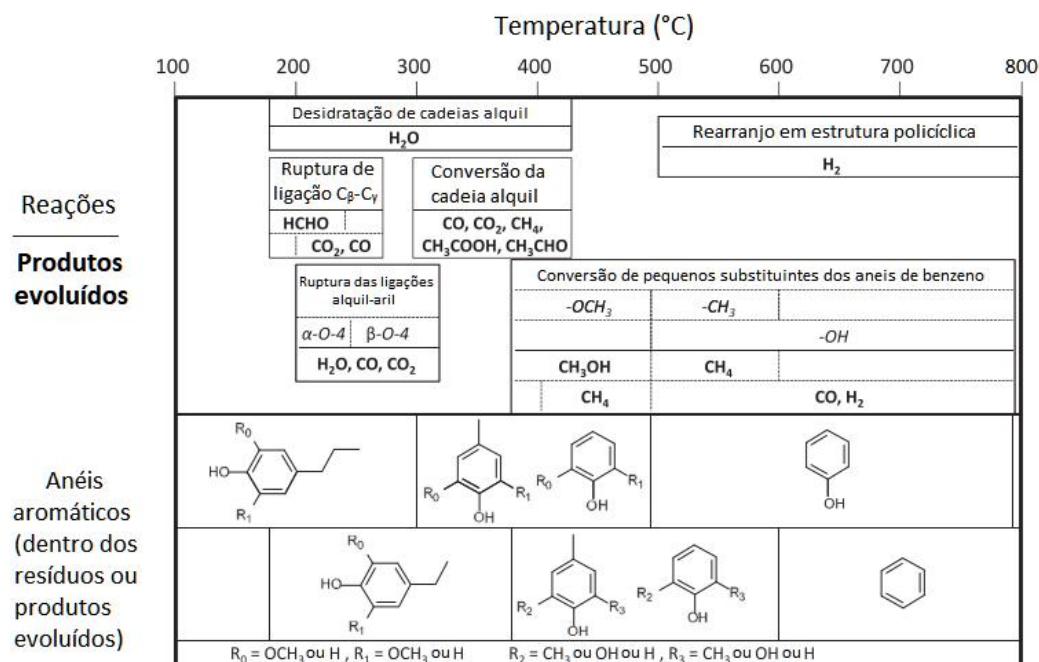
Figura 5: Cadeias mais comuns formadas na biossíntese da lignina.



Fonte: Ahmad e Pant, 2018.

Collard e Blin (2014), estudaram a degradação térmica da lignina e um resumo de suas principais reações e evolução da estrutura química estão ilustrados na Figura 6.

Figura 6: Principais reações e evolução das estruturas químicas dos anéis conforme aumento da temperatura.



Fonte: Adaptado de (Collard e Blin, 2014).

3.2.2 – Extração

Existem diversos processos para a extração da lignina; entretanto, nenhum deles permite sua obtenção na forma nativa (protolignina), uma vez que os processos de isolamento químico alteram sua estrutura *in situ* (Saliba et al., 2001). Segundo Fengell e Wegener (1984), os processos para isolar a lignina podem ser divididos em três tipos:

- Como resíduo: É realizada uma hidrólise ácida da madeira, na qual os polissacarídeos são removidos e a lignina é liberada como subproduto. Um exemplo é o processo Klason.
- Como derivado: Nesse método, o vegetal é tratado com determinados solventes, resultando na formação da lignina solúvel no reagente, para então ser separada. Um processo largamente utilizado desse tipo é o Kraft.
- Como extrativo: O material vegetal é finamente moído e a lignina é extraída com solventes orgânicos. Como exemplo pode-se citar o processo Organossolve. Processos enzimáticos também fazem parte dessa categoria.

Atualmente os três processos utilizados pela maioria das indústrias para a produção de derivados químicos a partir da biomassa são os métodos do sulfito, Kraft e soda. Os dois primeiros são os mais antigos e mais empregados para matérias-primas arbóreas, enquanto o método da soda vem sendo bastante usado atualmente para materiais de biomassas não madeireira, ou seja, materiais fibrosos, como bagaço de cana-de-açúcar e bambu (Graglia, Kanna e Esposito, 2015; Souto, 2019).

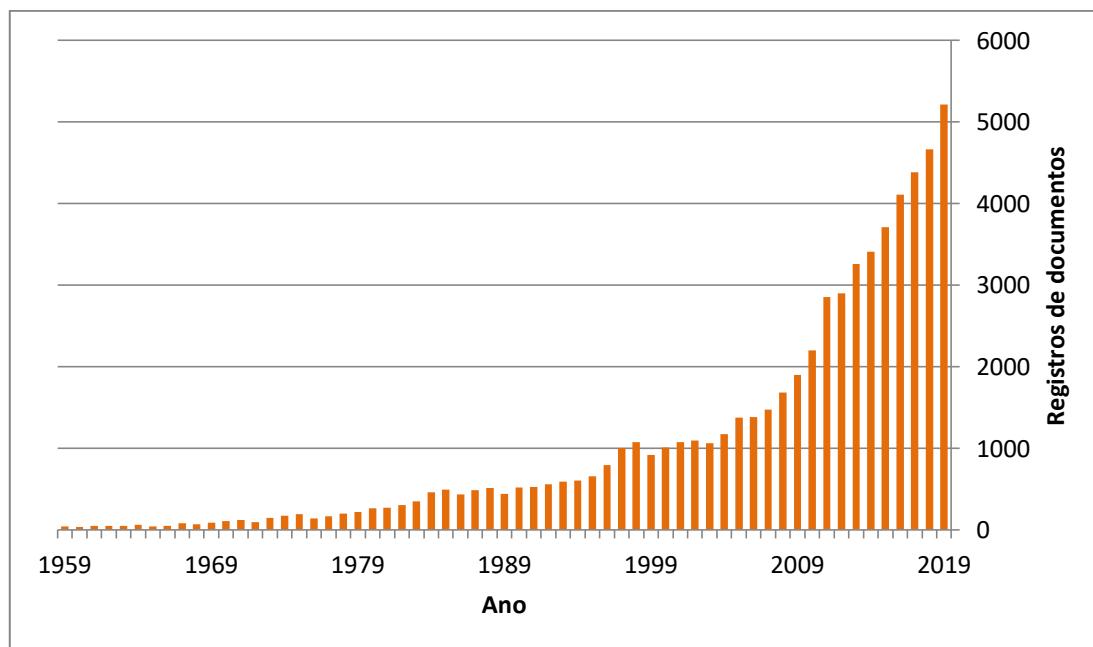
O processo Kraft, largamente utilizado pela indústria de celulose e papel, gera um subproduto rico em lignina. Em 2013, estimou-se que foram produzidas de 50 a 60 milhões de toneladas de lignina. Apesar desse grande volume de produção, ela ainda é utilizada como material de baixo valor agregado, uma vez que, do total produzido em 2013, cerca de 98% da lignina foram utilizados como combustível pela indústria para recuperar parte da energia e de químicos utilizados durante o processo. Apenas 2%, ou seja, algo em torno de 1 milhão de tonelada, foram destinados ao uso comercial (Christopher, 2013; Graglia, Kanna e Esposito, 2015; Irmer, 2017).

Com a busca de substituintes para o petróleo como fonte de matérias-primas, aumentam as oportunidades para o melhor aproveitamento da lignina. Ela é a única fonte abundante e renovável de cadeias aromáticas existente na Terra e, portanto, poderia se tornar o principal substrato de materiais de partida para a obtenção de diversos polímeros, um ramo da indústria química que é extremamente dependente da indústria do petróleo (Graglia, Kanna e Esposito, 2015).

3.2.3 – Interesse mundial

A fim de avaliar o desenvolvimento de tecnologias para a extração e aproveitamento da lignina, foi realizada uma busca na base de dados Scopus, um banco de dados de resumos e citações de artigos para jornais e revistas acadêmicos. Para essa pesquisa, foi utilizada como palavra chave o termo "*lignin*" como conteúdo de título, resumo ou palavra chave, nos últimos 60 anos (de 1959 a 2019). Nessa busca, foram encontrados 63562 resultados, sendo 53242 artigos, 5428 jornais de conferência, 2764 revisões, 1183 capítulos de livro e 225 notas. Conforme ilustrado na Figura 7, houve um grande crescimento no número total de documentos relacionados a essa palavra, indicando um crescimento de interesse no assunto. Nota-se que no ano de 2019 houve um número recorde de registros, com 5212 documentos.

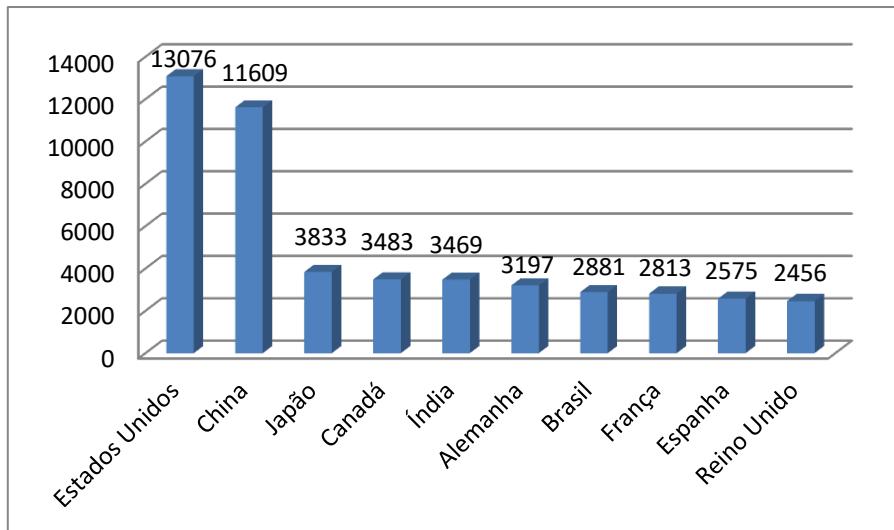
Figura 7: Número de documentos relacionados à lignina gerados por ano.



Fonte: Adaptado de Scopus, 2020.

Apesar de o Brasil possuir uma posição privilegiada quanto à biodiversidade e quantidade de biomassa produzida, sua posição no ranking de documentos registrados relacionados à lignina ainda é aquém do esperado, figurando apenas na sétima posição do ranking mundial, como indica a Figura 8. Entretanto, em comparação com levantamento realizado por Souto (2019), o Brasil avançou uma posição, ultrapassando a França. O país que lidera o ranking é os EUA, possivelmente por possuir incentivos governamentais para a substituição do petróleo, o *Renewable Fuel Standard*, como já citado anteriormente. Também é importante ressaltar que a Figura 8 destaca os 10 países com maior número de pesquisas relacionadas à lignina; entretanto, as pesquisas não se restringem apenas a eles.

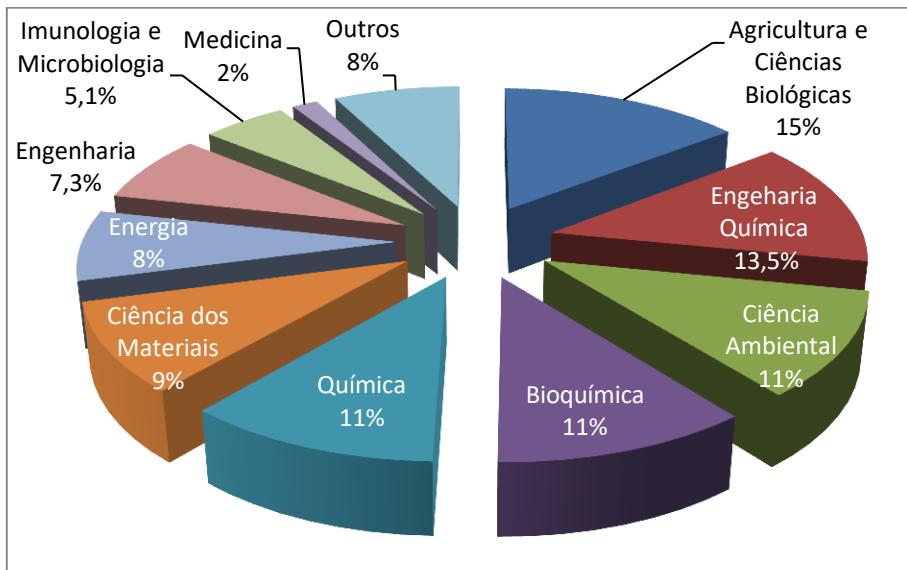
Figura 8: Registro dos 10 países com mais pesquisas relacionadas à lignina.



Fonte: Adaptado de Scopus, 2020.

As áreas de pesquisa desses documentos compilados, no período supracitado, são diversamente distribuídas e abrangem da engenharia à medicina. A Figura 9 mostra um gráfico com algumas das várias áreas de pesquisa sobre lignina nas quais os documentos foram registrados. Tais dados também foram retirados do Scopus.

Figura 9: Áreas de pesquisa sobre lignina.



Fonte: Adaptado de Scopus, 2020.

3.2.4 – Aplicabilidade

De acordo com Holladay *et al.* (2007), foi compilada uma grande variedade de potenciais aplicações para a lignina, de diversas fontes. Elas foram divididas em três categorias: 1) energia, biocombustível e gás de síntese; 2) macromoléculas; e 3) aromáticos e outras moléculas.

A primeira é amplamente utilizada, principalmente pelas indústrias de celulose e papel. O alto poder energético da lignina (aproximadamente 26 MJ/kg) justifica seu uso como combustível. Cerca de 200 milhões de toneladas de licor negro, subproduto da separação da celulose pelo processo Kraft e que contém lignina, são queimados por ano, fazendo com que se tornasse o quinto combustível em maior importância do mundo em 2007 (Dieste *et al.*, 2016; Tran e Vakkilainen, 2007).

Estima-se que três quartos de todo potencial de uso comercial da lignina esteja dentro da categoria das macromoléculas. Suas aplicações versam entre dispersantes, emulsificantes, ligantes, entre outros. Nesse caso, normalmente utiliza-se a lignina com pouca ou nenhuma modificação química; entretanto, o seu valor agregado é baixo e com aplicações restritas. Por outro lado, existem grandes oportunidades de desenvolvimento nessa área, como a fibra de carbono, modificadores de polímero, adesivos e resinas. A aplicabilidade dessas oportunidades está diretamente ligada ao desenvolvimento de

processos químicos e catalíticos adequados, de forma a possibilitar a modificação e adequação química da lignina. Para isso, será necessário um melhor entendimento de sua reatividade e diferenciação química de acordo com seu substrato e processo pelo qual foi extraída (Holladay *et al.*, 2007).

A categoria de aromáticos é a mais promissora ao mesmo tempo em que a mais desafiadora dentre as três. Existe uma grande demanda de desenvolvimento tecnológico para que seu aproveitamento seja realizável. O que justifica tamanho interesse de investimento é o fato de a lignina ser a única fonte renovável de aromáticos no mundo tornando-a a principal promessa de substituição do petróleo na produção de aromáticos, como na obtenção BTX (Benzeno, tolueno e xileno), fenóis e ácido teraftálico, todos com alto valor agregado (Holladay *et al.*, 2007; Souto, 2019).

3.3 – Plasma

A capacidade do plasma em alterar as características físicas e químicas da superfície sem afetar o seio do material é uma fonte interessante de estudo para aplicação na lignina, uma vez que se tem interesse em suas propriedades químicas (Castro Vidaurre, Achete, et al, 2002).

O plasma é considerado o quarto estado da matéria e é constituído por espécies neutras e ionizadas, como íons, elétrons, radicais livres e partículas em estado excitado. Apesar disso, a composição macroscópica do plasma é neutra (Sampaio, 2013). Ainda, segundo Goldston e Rutherford (1995), plasma é um gás ionizado em que elétrons livres e íons coexistem.

Existem dois modos de se formar o plasma e ambas se baseiam na remoção de elétrons dos átomos e moléculas os quais devem possuir energia suficiente para, em caso de colisão, remover outros elétrons dos átomos e moléculas. Essas colisões em série desencadeiam um processo de ionização, que formam novos íons e elétrons, processo que é balanceado pelo rearranjo dessas duas espécies até que o plasma atinja o equilíbrio (Goldston e Rutherford, 1995; Li et al., 1997).

A primeira forma é o chamado plasma quente e é gerado por fusões nucleares. Essa forma pode ser encontrada na natureza e é o estado da matéria mais presente em

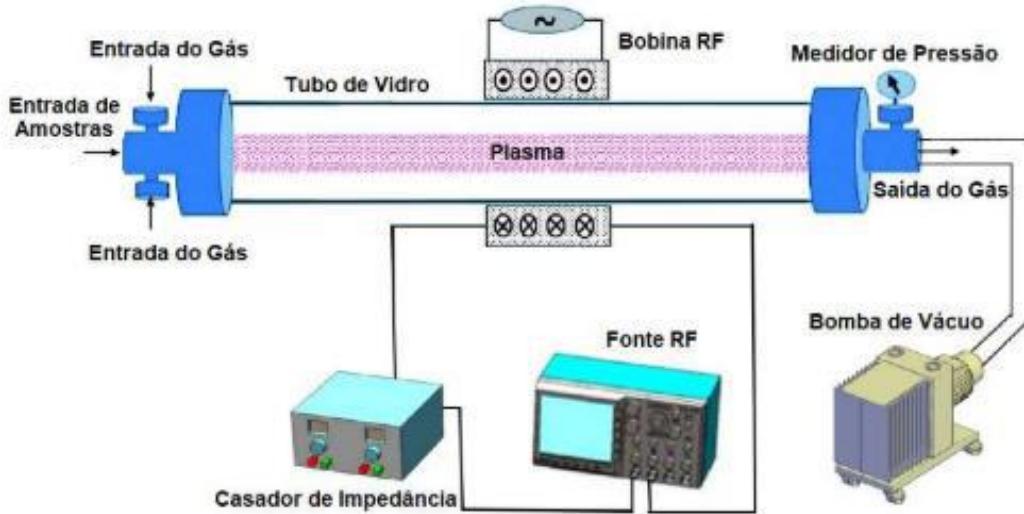
estrelas. Seu equilíbrio termodinâmico ocorre apenas em temperaturas muito elevadas, de onde vem seu nome "plasma quente" (Lassagne, 2012).

Como elevadas temperaturas degradariam a lignina, deve-se utilizar outra técnica, chamada plasma frio. Esse plasma é gerado por campos eletromagnéticos, que normalmente se mantém em baixa temperatura, podendo ser à temperatura ambiente. Apesar de altas temperaturas serem necessárias para manter a ionização do plasma, é possível mantê-lo com baixa temperatura global utilizando descargas luminescentes, ou *glow discharges*, alcançando baixo grau de ionização. Em outras palavras, apenas uma pequena fração de todas as moléculas e átomos no reator são ionizadas a cada momento. Como consequência, a energia cinética média das moléculas, átomos e íons é baixa, enquanto os elétrons possuem alta energia cinética devido a sua baixa massa. O resultado dessa combinação é o plasma frio, que possui elétrons com elevadas temperaturas e as demais partículas com temperatura baixa (Goldston e Rutherford, 1995; Mukhopadhyay e Fangueiro, 2009).

A técnica de *glow discharge* é utilizada em outras diversas aplicações, sendo a mais comum delas as lâmpadas fluorescentes. Para criar esse efeito de descarga luminescente, um campo elétrico é aplicado entre dois eletrodos em um sistema em baixa pressão. É interessante observar que a cor gerada pelo plasma varia de acordo com o gás utilizado.

Uma forma alternativa de criar o plasma a frio, análogo ao *glow discharge*, é utilizando um ICP (*inductively coupled plasma*) em que, no lugar do par de eletrodos, utiliza-se uma bobina instalada pelo lado de fora das paredes do reator de plasma que é feito de material dielétrico, normalmente vidro. Nesse caso, a partir de uma radiofrequência aplicada à bobina, gera-se um campo eletromagnético que, por sua vez, induz um campo elétrico rotativo. Esse campo elétrico é responsável por acelerar os elétrons e produzir o plasma (Cordeiro, 2016; Okumura, 2010).

Figura 10: Sistema do Reator de Plasma Indutivo.



Fonte: Magaldi, 2019.

Dentro de um reator de plasma induutivo, diversos fenômenos podem ser causados pela colisão entre os elétrons livres acelerados pelo campo eletromagnético, as moléculas do gás e os íons formados no sistema (Pedro e Ponciano, 2017). Dentre eles, podem-se destacar:

- A ionização da molécula do gás ($e + A \rightarrow A^+ + 2e$);
- A excitação de um dos átomos de uma das moléculas do gás ($e + A \rightarrow A^* + e \rightarrow A + e + \text{fóton}$);
- O choque elástico entre o elétron e a molécula do gás ($e + A \rightarrow A + e$);
- O choque elástico entre o íon e a molécula de gás ($A_1^+ + A_2 \rightarrow A_2 + A_1^+$);
- A transferência de carga do íon para a molécula de gás ($A_1^+ + A_2 \rightarrow A_1 + A_2^+$).

A interação entre o plasma e a superfície da lignina é complexa; portanto, diversos processos físicos e químicos podem ocorrer durante esse tratamento (Cordeiro, 2016).

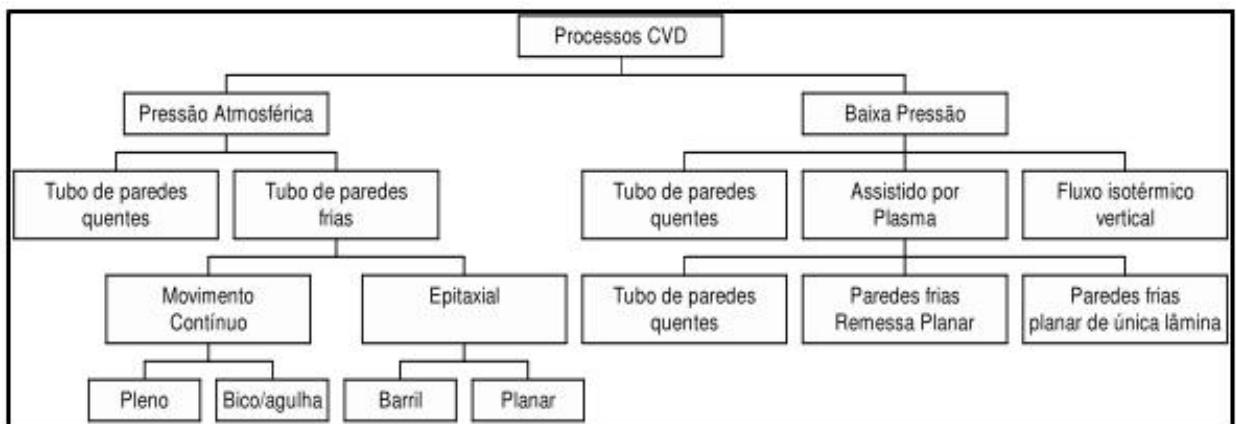
3.4 – Deposição Química de Vapor (CVD)

O processo CVD pode ser definido como aquele em que há deposição de filmes sólidos não voláteis sobre a superfície de um substrato, que ocorre por meio da reação de gases que contêm os compostos de interesse de deposição sobre o material (Rocha, 2007).

As reações não ocorrem de maneira espontânea e, portanto, devem ser realizadas em um reator com o auxílio de uma fonte de energia. Essa energia pode advir de diferentes formas, como energia térmica, fótons, elétrons, etc.

Os principais sistemas de reatores empregados em processos de CVD são mostrados no diagrama de blocos a seguir:

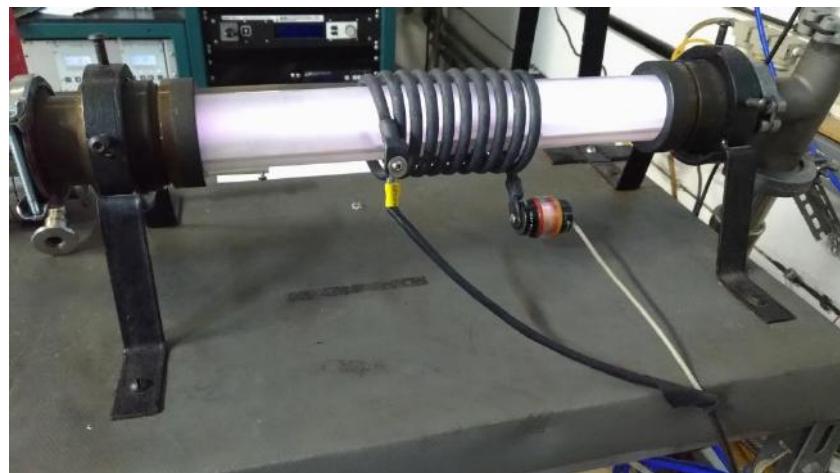
Figura 11: Principais reatores do processo CVD.



Fonte: Rocha, 2007.

Os reatores de Deposição Química a Vapor Assistido por Plasma (PECVD) surgiram a partir da necessidade de criar finas camadas de filmes sobre materiais em baixa temperatura. É uma técnica variante do processo tradicional de deposição química a vapor, que utiliza um reator de plasma preenchido com o gás contendo o substrato no qual o filme será depositado. A recombinação das diferentes espécies presentes no plasma dá origem a um filme fino (100 a 10000 Å) que se deposita sobre a superfície do substrato (Favia e D'Agostino, 1998; Mello, 2012).

Figura 12: Equipamento de PECVD do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos/UFRJ.



Fonte: Elaborado pelo autor.

CAPÍTULO 4

Materiais e Métodos

4.1 – Materiais

4.1.1 – Lignina

A lignina utilizada foi do tipo *Softwood*, extraída pelo método Kraft.

Figura 13: Lignina utilizada para os experimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

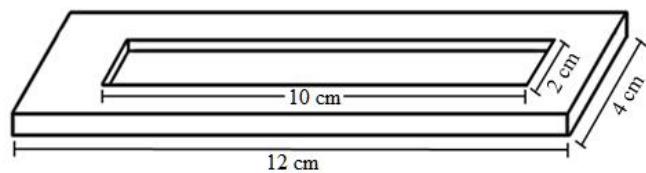
4.1.2 – Placa de vidro

Para que fosse possível dispor a lignina no equipamento de plasma, foi necessária a fabricação de uma placa de vidro com dimensões apropriadas. Ela deveria possuir uma cavidade rasa em seu interior para que o plasma fosse eficientemente distribuído. Uma camada muito espessa de lignina poderia acarretar em um gradiente de deposição do plasma, uma vez que ele é considerado um tratamento de superfície; portanto, é importante que a profundidade da cavidade seja a menor possível.

Para fabricação dessa peça, foi utilizada uma placa de vidro com 2 milímetros de espessura, implicando, portanto, em uma cavidade interior com profundidade menor que essa, que, entretanto, não foi informada pelo fabricante.

As Figuras 14 e 15 mostram as dimensões conhecidas e um registro da placa pronta para ser colocada no equipamento de plasma.

Figura 14: Dimensões da placa de vidro utilizada no equipamento de PECVD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15: Placa de vidro com camada de lignina pronta para aplicação do plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 – Métodos

4.2.1 – Determinação das condições operacionais

Os fatores de estudo foram o tempo de exposição da lignina ao plasma e a potência utilizada no reator. A vazão do gás utilizado no plasma foi mantida aproximadamente constante para a maioria dos experimentos, sendo controlada pela diferença de pressão dentro da câmara reacional entre a redução da pressão produzida pela bomba de vácuo sem adição do gás e após a adição do mesmo.

Foi utilizado um planejamento de experimentos fatorial com dois fatores e dois níveis (2^2) com um ponto central. Os fatores foram potência (80 e 120W) e tempo (15 e 45 min), dispostos na Tabela 1. Logo, tem-se a necessidade de 5 experimentos. Como foram utilizados dois gases diferentes para o plasma, CO_2 e SF_6 , tem-se então um total de 10 amostras.

Tabela 1: Fatores e níveis do planejamento experimental.

Fatores de variação	Níveis		
	Mín	Méd	Máx
Potência (W)	80	100	120
Tempo (min)	15	30	45

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras serão identificadas relacionando tanto o gás utilizado no tratamento como o tempo e a potência utilizados, e seus registros estão na Tabela 2.

Tabela 2: Registro das amostras.

Registro	Gás utilizado	Potência (W)	Refratância (W)	Tempo (min)	Pressão do gás x10 ⁻² (torr)
Lignina Pura	-	-	-	-	-
CO ₂ , 80W, 15 min	CO ₂	80	16	15	1,1
CO ₂ , 80W, 45 min	CO ₂	80	20	45	1,2
CO ₂ , 100W, 30 min	CO ₂	100	20	30	1,1
CO ₂ , 120W, 15 min	CO ₂	120	4	15	1,0
CO ₂ , 120W, 45 min	CO ₂	120	26	45	4,3
SF ₆ , 80W, 15 min	SF ₆	80	23	15	1,1
SF ₆ , 80W, 45 min	SF ₆	80	25	45	1,1
SF ₆ , 100W, 30 min	SF ₆	100	28	30	1,7
SF ₆ , 120W, 15 min	SF ₆	120	35	15	1,5
SF ₆ , 120W, 45 min	SF ₆	120	38	45	3,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa tabela também indica o valor da refratância da fonte, que seria a quantidade de potência que foi "refletida" e não foi aplicada ao processo, e também a pressão manométrica do gás utilizado, que foi calculada pela diferença entre a pressão gerada pela bomba de vácuo antes da abertura do gás e após a estabilização da pressão interna depois da inserção do gás.

4.2.2 – Processo de aplicação do Plasma

No Laboratório de Superfícies e Filmes Finos/UFRJ, a lignina foi espalhada sobre a cavidade da placa de vidro de forma a cobri-la completamente, porém sem compacta-la, afim de reduzir o efeito do gradiente de plasma. Em seguida, a placa foi inserida no interior do reator de plasma, que foi fechado para que o processo fosse iniciado conforme descrito em seguida.

Primeiramente, é necessário fazer vácuo de forma gradual dentro da câmara de plasma, para evitar uma corrente de diferença de pressão e deslocar parte da amostra para fora da placa. Após a pressão interna estabilizada, inicia-se a inserção do gás, novamente, de forma gradual. Após uma segunda estabilização da pressão, a fonte de

energia, com tensão definida, pode ser ligada e dar início ao processo PECVD pelo tempo desejado.

Ao final do tempo estipulado, desliga-se a fonte, fecha-se a válvula de gás e aumenta-se a pressão interna da câmara fechando-se gradativamente a válvula da bomba de vácuo. A lignina modificada por plasma é então transferida para um frasco com tampa, identificado e armazenado no LabTer/UFRJ para análises posteriores.

4.2.3 – Teste de confirmação de hidrofobicidade

Logo no início do processo de aplicação dos plasmas, durante a lavagem de uma das placas foi observado um comportamento anômalo da água sob a placa que possuía resíduos de lignina tratada. A água parecia ser repelida pela lignina e, sabendo que a lignina naturalmente não possui esse tipo de repulsão com a água, surgiu a ideia de verificar a real ocorrência dessa mudança de comportamento. Dada a dificuldade de realizar um teste de ângulo de contato, fez-se um teste mais simples, serviria apenas para comprovar o caráter hidrofóbico observado.

Nesse teste, uma pequena quantidade de lignina é colocada sob uma placa de vidro de superfície lisa e levemente prensada para criar uma camada lisa de lignina. Após a disposição adequada, uma gota de água destilada e deionizada é colocada sobre a camada de lignina. Todo esse processo foi registrado por meio de fotos, a fim de poder comparar os resultados. Vale destacar que como esse teste é qualitativo, ele será realizado apenas com três amostras: uma de lignina pura, outra tratada com CO₂ com SF₆, independente do tempo ou potência utilizados.

4.2.4 – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR com acessório de ATR foi utilizado com o objetivo de comparar a lignina padrão, de mesmo lote da que foi aplicada ao plasma, com a modificada na busca de diferenças que poderiam indicar a adição ou subtração de grupos funcionais. Para tal, foi utilizado um Frontier, Perkin Elmer, no comprimento de onda médio do infravermelho (4000-600 cm⁻¹).

Os resultados gráficos do FTIR são dados em %Transmitância *versus* Número de Onda (cm^{-1}), estando o primeiro fator relacionado à intensidade do sinal de resposta a cada frequência de varredura. Para uma melhor comparação entre esses sinais de resposta, seus pontos iniciais foram corrigidos para se tornarem coincidentes, utilizando a lignina sem tratamento como base, e facilitar a diferenciação dos sinais em pontos de interesse. A fórmula de correção utilizada foi a seguinte:

$$T'_n = T_n - (T_0 - L_0)$$

Em que

T'_n : % Transmitância corrigida da amostra no ponto n;

T_n : % Transmitância original da amostra no ponto n;

T_0 : % Transmitância da amostra no ponto inicial;

L_0 : % Transmitância da Lignina sem tratamento no ponto inicial.

4.2.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA é utilizada para monitorar a taxa de perda de massa de uma substância com o aumento da temperatura. Ela foi utilizada, portanto, para comparar a decomposição da lignina tratada frente à não tratada, bem como a identificação da percentagem mássica de água presente nas amostras. Essas análises foram realizadas no Laboratório Multusuário de Caracterização de Materiais/UFRJ, utilizando um Shimadzu, TGA-50, com temperatura inicial entre 35 e 40 °C e final de 800 °C, a uma taxa de aquecimento igual a 10° C/min.

O cálculo da percentagem mássica de água foi feito a partir da diferença entre a temperatura ambiente e à temperatura de 120 °C. Esse ponto foi escolhido a partir da análise dos gráficos, na qual foi observada uma mudança de comportamento da curva do TGA na vizinhança dessa temperatura.

Além da quantidade de água, foram feitos outros cálculos, que serão resumidos na Tabela 3, a seguir.

Tabela 3: Relação de cálculos realizados a partir dos resultados do TGA.

Cálculo	Descrição
Perda mássica total	Foi considerada a perda mássica entre a temperatura inicial e a final.
Perda mássica 120	Foi considerada a perda mássica entre a temperatura de 120 °C e a final, 800 °C, com o objetivo de encontrar a perda mássica da lignina, desconsiderando a água.
Perda mássica 450	Foi considerada a perda mássica entre a temperatura de 450 °C e a final, com o objetivo de avaliar a faixa cuja diferença entre a lignina pura e a tratada apresenta maior diferença.
Diferença de perda intermediária	Esse cálculo foi realizado com o objetivo de validar a escolha do ponto "450" como o ponto inicial para a chamada "perda mássica 450". O parâmetro de avaliação foi a diferença percentual da variação mássica entre a lignina pura e a tratada. Quanto menor essa diferença, mais confiável esse ponto como sendo o inicial.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fórmula utilizada para validar a "perda mássica 450" está descrita a seguir:

$$PI = (P_{120,0} - P_{450,0}) - (P_{120,i} - P_{450,i})$$

Em que

PI : Diferença de perda intermediária;

$P_{120,0}$: Perda mássica a 120°C da lignina pura;

$P_{450,0}$: Perda mássica a 450°C da lignina pura;

$P_{120,i}$: Perda mássica a 120°C da lignina tratada avaliada;

$P_{450,i}$: Perda mássica a 450°C da lignina tratada avaliada.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

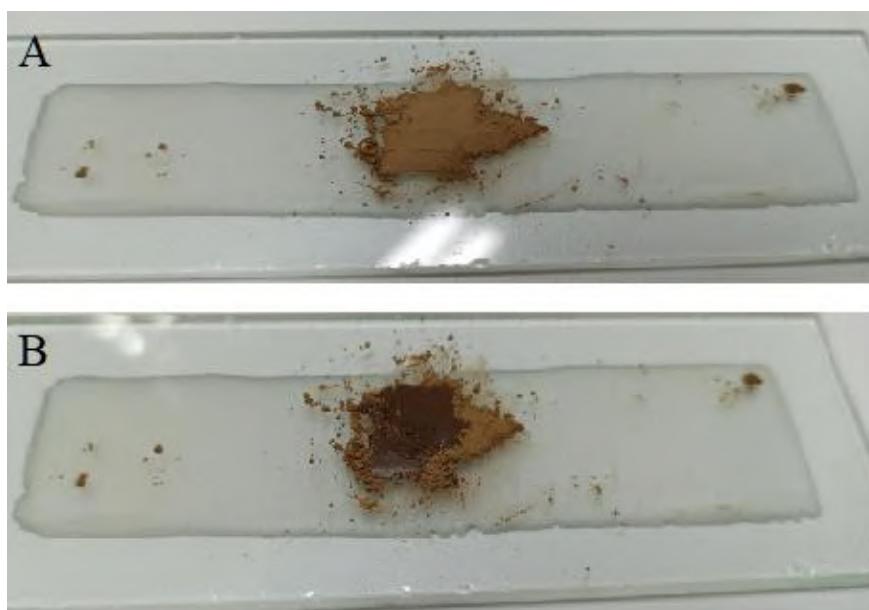
Com o objetivo de tornar a exibição dos resultados clara, serão sempre apresentados os resultados primeiramente do tratamento com CO₂ e depois com SF₆.

5.1 – Testes de confirmação de hidrofobicidade

As placas de vidro utilizadas foram as mesmas utilizadas no plasma, usando seu fundo, liso. Cabe ressaltar que foi utilizada água destilada e deionizada que foi aplicada com auxílio de uma pipeta de Pasteur. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam, respectivamente, os testes com lignina pura, tratada com CO₂ e com SF₆.

Por esses resultados, mostrados a seguir, é possível perceber que o tratamento com CO₂ não alterou a forma de interação da lignina com a água. O tratamento com SF₆, por sua vez, tornou-a hidrofóbica, de forma que possibilitou a formação de um pequeno esferóide de água em sua superfície.

Figura 16: Teste de hidrofobicidade da lignina sem tratamento. A: Disposição da lignina seca; B: Lignina após aplicação de uma gota de água.



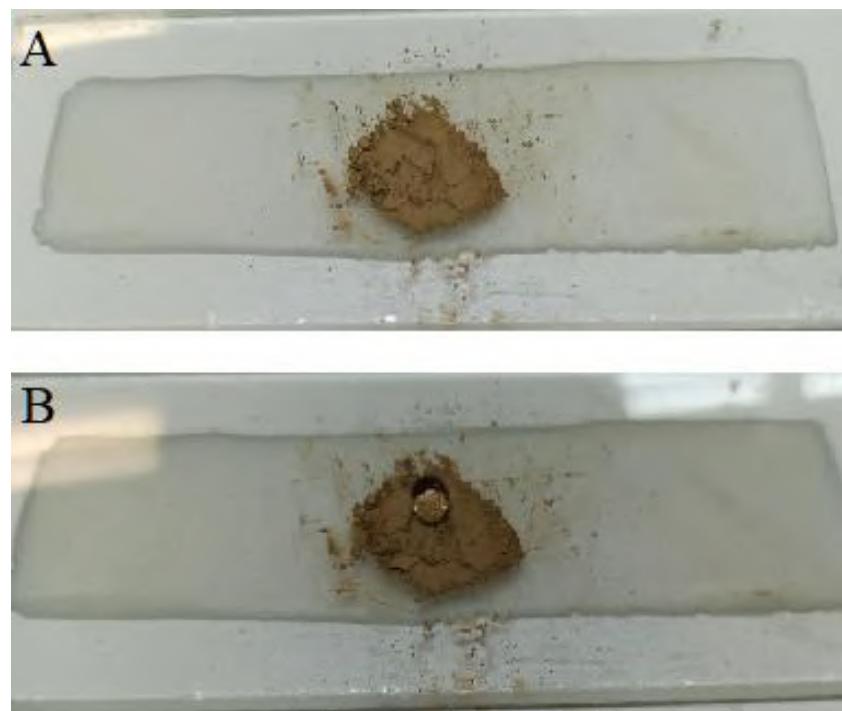
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17: Teste de hidrofobicidade da lignina tratada com CO₂. A: Disposição da lignina seca; B: Lignina após aplicação de uma gota de água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18: Teste de hidrofobicidade da lignina tratada com SF₆. A: Disposição da lignina seca; B: Lignina após aplicação de uma gota de água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 – FTIR

Para a análise dos resultados, serão utilizadas as Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Números de onda de FTIR na região de ligações de OH.

Atribuições dos sinais do FTIR na região de ligações de OH	Número de onda (cm ⁻¹)
Grupo hidroxila livre em um grupo alcoólico	> 3600 (3639-3616)
Ligação de hidrogênio intramolecular em um grupo fenólico	~ 3550 (3558-3552)
Formação dimérica de uma ligação de hidrogênio intermolecular	~ 3500 (3515-3484)
Múltipla formação de uma ligação de hidrogênio intermolecular entre grupos fenólicos e suas combinações com grupos alcoólicos	~ 3450 (3458-3444)
Múltipla formação de uma ligação intermolecular de hidrogênio entre grupos alcoólicos	~ 3400 (3416-3390)
Múltipla formação de uma ligação intermolecular entre bifenóis e suas combinações com grupos alcoólicos	~ 3240 (3242-3238)
Múltipla formação de uma ligação de hidrogênio intermolecular em bifenóis	3219
Múltipla formação de uma ligação intermolecular de hidrogênio entre bifenóis e outros grupos fenólicos	~< 3200 (3191-3165)

Fonte: Adaptado de Kubo e Kadla, 2005.

Tabela 5: Números de onda de FTIR e suas atribuições.

Atribuições dos sinais do FTIR	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramento de CH de grupos metílicos e metilênicos	2936
	2840
Estiramento de C=O conjugado com ácido carboxílico e éster	1700
Vibração do anel aromático em associação com C=O	1591
Vibração do anel aromático	1506
Deformação assimétrica de CH em CH3 e CH2	1460
Vibração de anel aromático combinado com deformação de CH do plano	1421
Vibração do anel siringílico	1362
Vibração da guaiacil com o estiramento C=O	1261
Estiramento C-C, C-O e C=O (G condensada > G esterificada)	1218
Deformação ao plano aromático (G>S; característico de guaiacil não condensado), deformação de C-H em álcool primário e estiramento de C=O não conjugado	1150
Deformação de C-O de álcool primário, éteres alifáticos e CH em anel aromático	1026

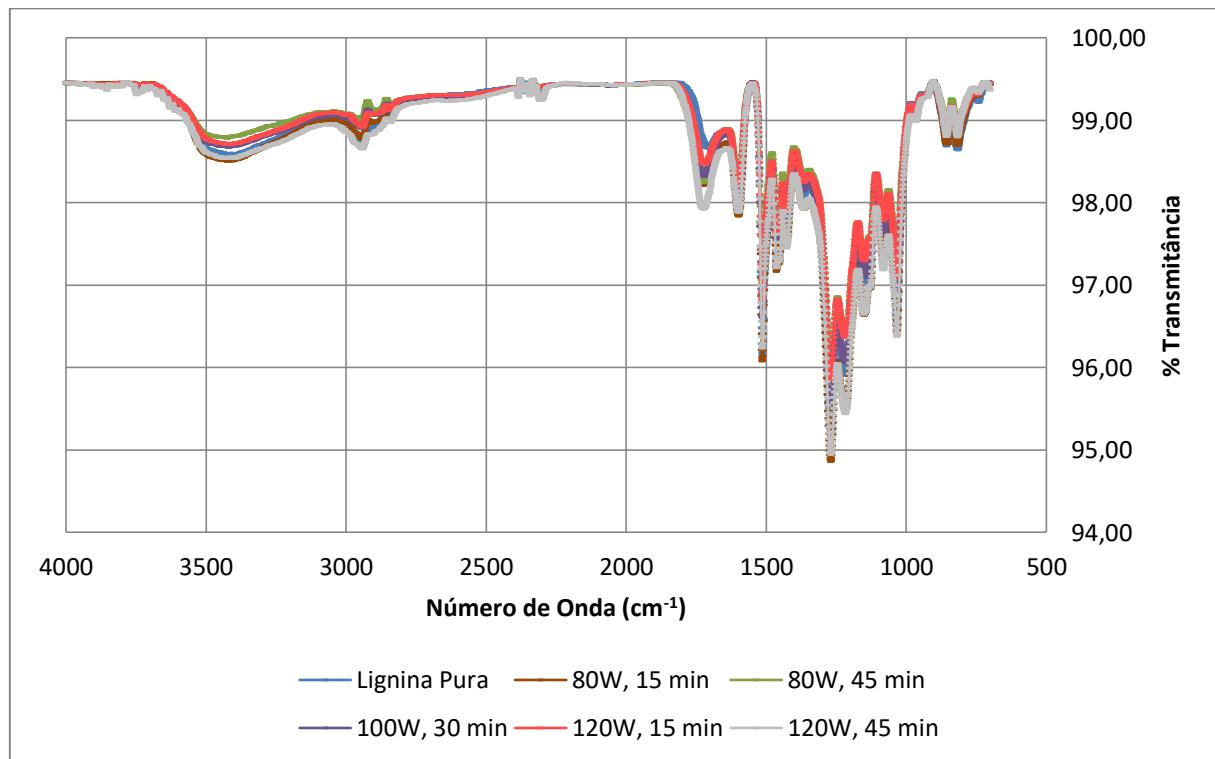
Fonte: Adaptado de Souto, 2019.

Dentre as diversas variações de sinal encontradas, apenas algumas serão discutidas detalhadamente. Vale ressaltar que o uso do IV para estudo quantitativo é questionável quanto a sua acurácia, já que exige um estudo estatístico apurado, o que tornaria a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) um recurso mais acurado para avaliações quantitativas (Souto, 2019). Entretanto, alguns autores correlacionam as intensidades dos picos às proporções entre os grupos relacionados (Hoareau *et al.*, 2004; Yuan *et al.*, 2009). Essa abordagem será a utilizada neste estudo, devida à limitação de recursos causada pela pandemia.

5.2.1 – Tratamento com CO₂

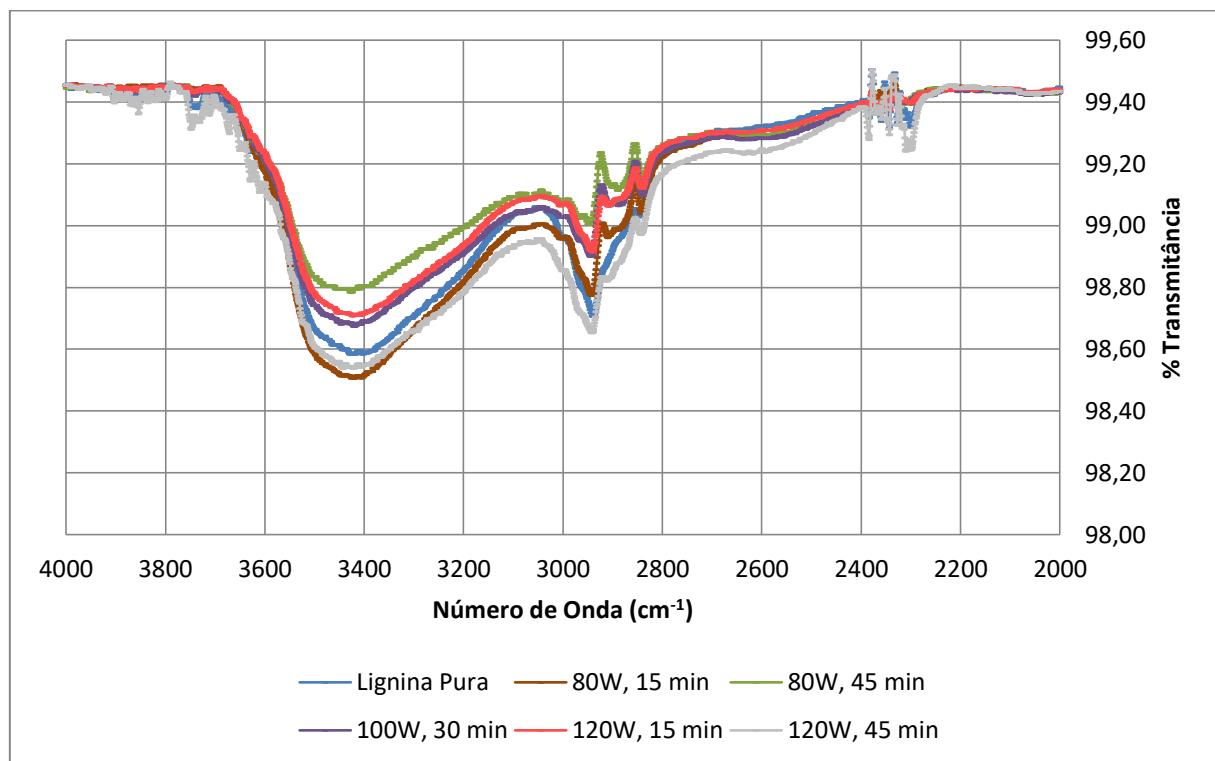
Foram realizadas três repetições das análises de FTIR para o CO₂ e os resultados apresentados representam as médias dos pontos. Os resultados expostos a seguir apresentam a comparação entre todas as amostras com a lignina sem tratamento (pura) e também comparações entre os tempos e potência de aplicação do plasma.

Figura 19: Análise de FTIR de todas as amostras tratadas com CO₂ e sem tratamento.



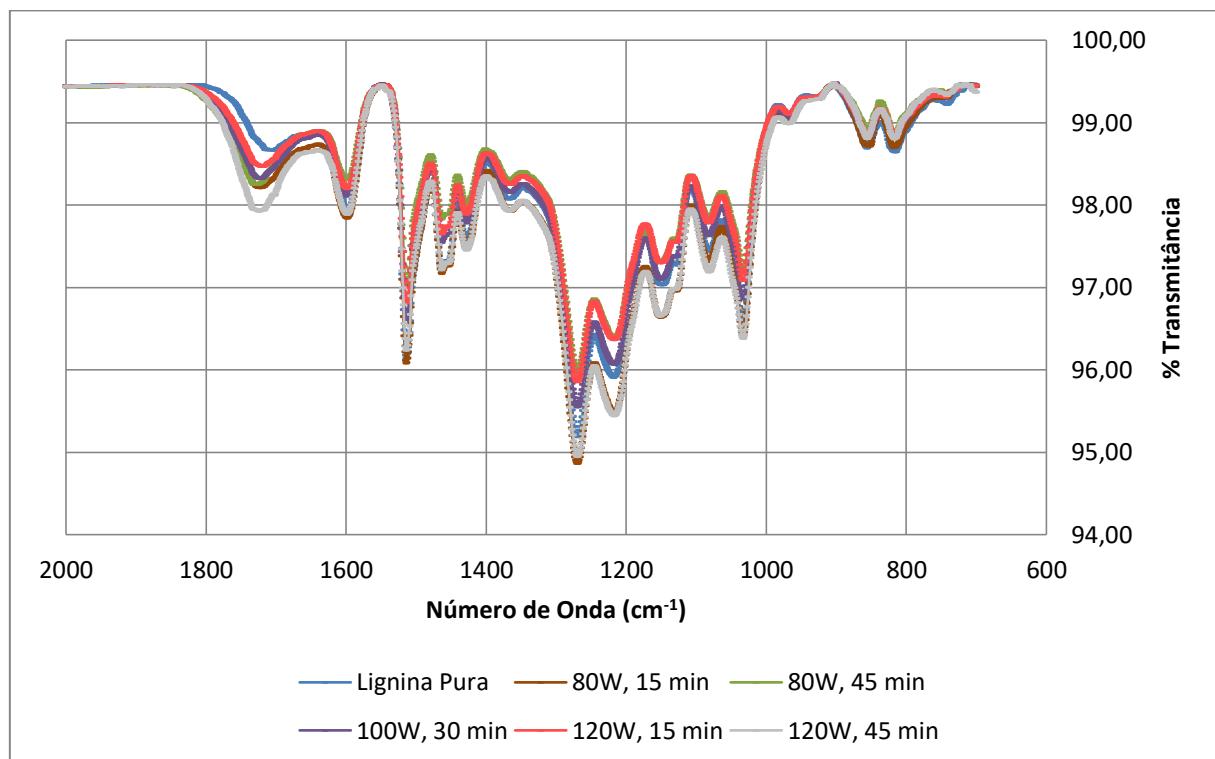
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20: Região de maior Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com CO₂ e sem tratamento.



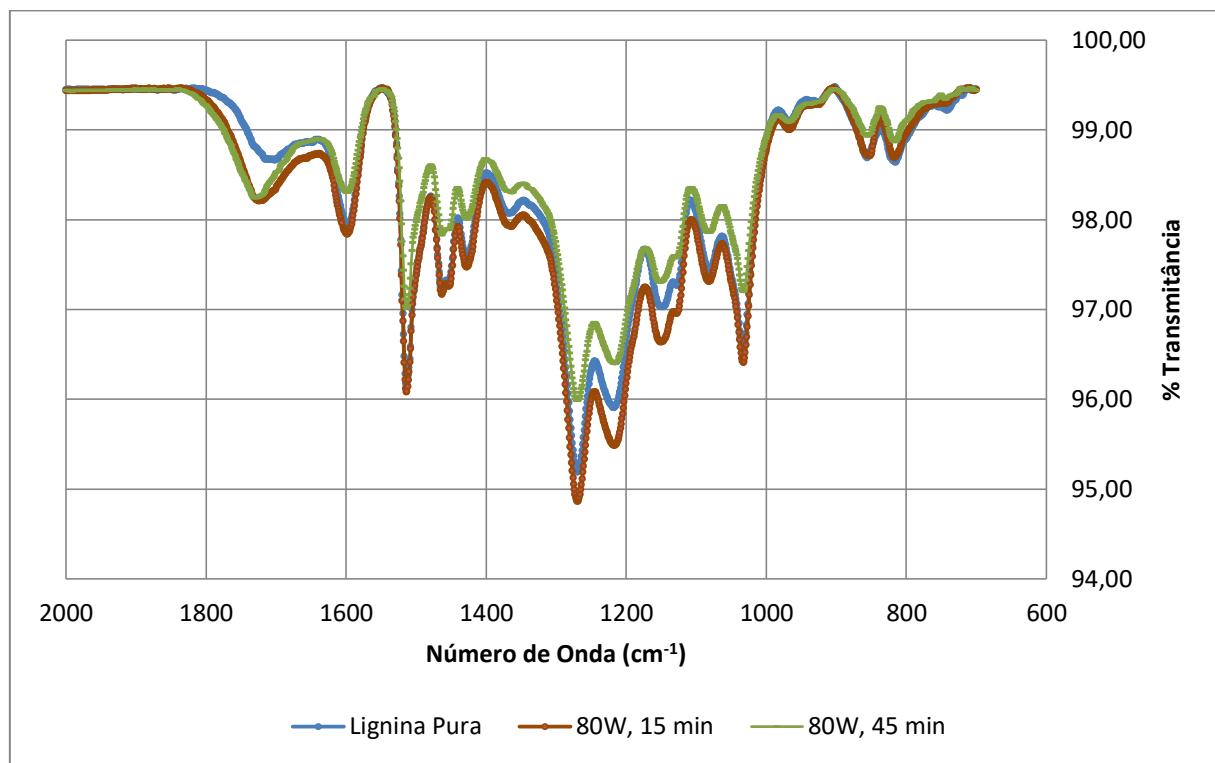
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com CO₂ e sem tratamento.



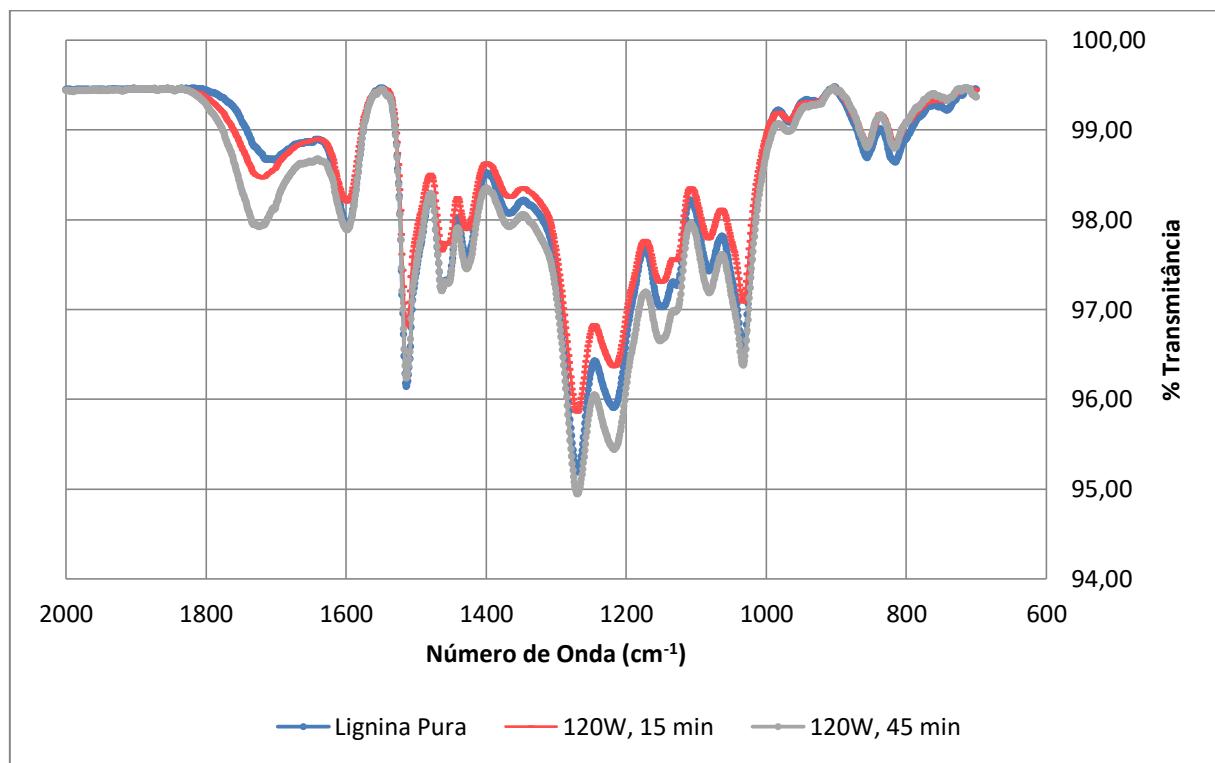
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO₂ a 80W e sem tratamento.



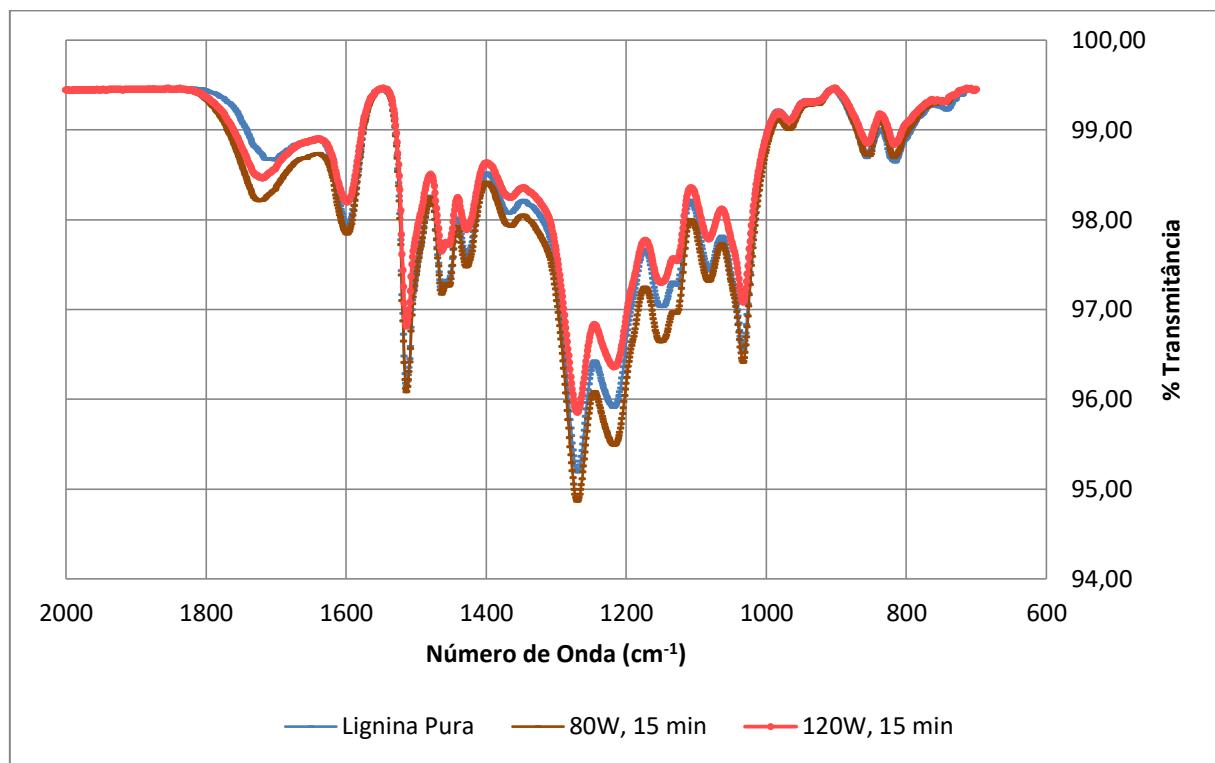
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO₂ a 120W e sem tratamento.



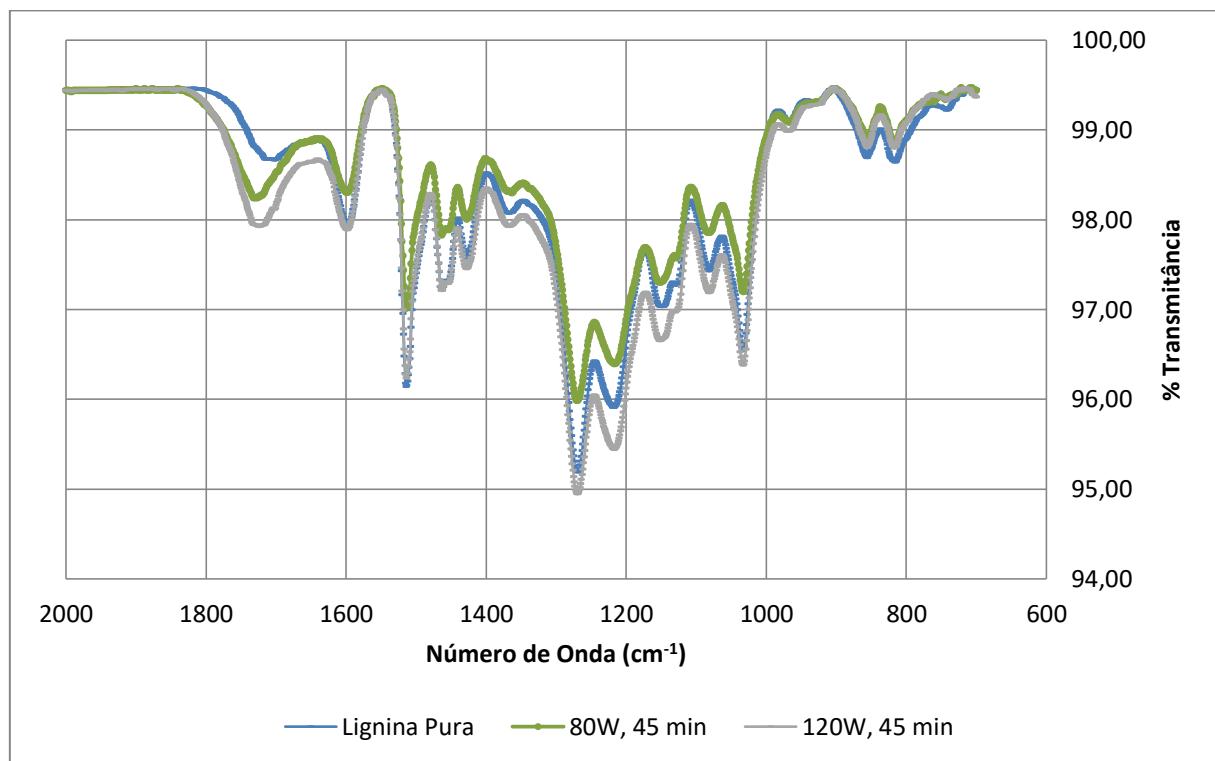
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO_2 por 15 min e sem tratamento.



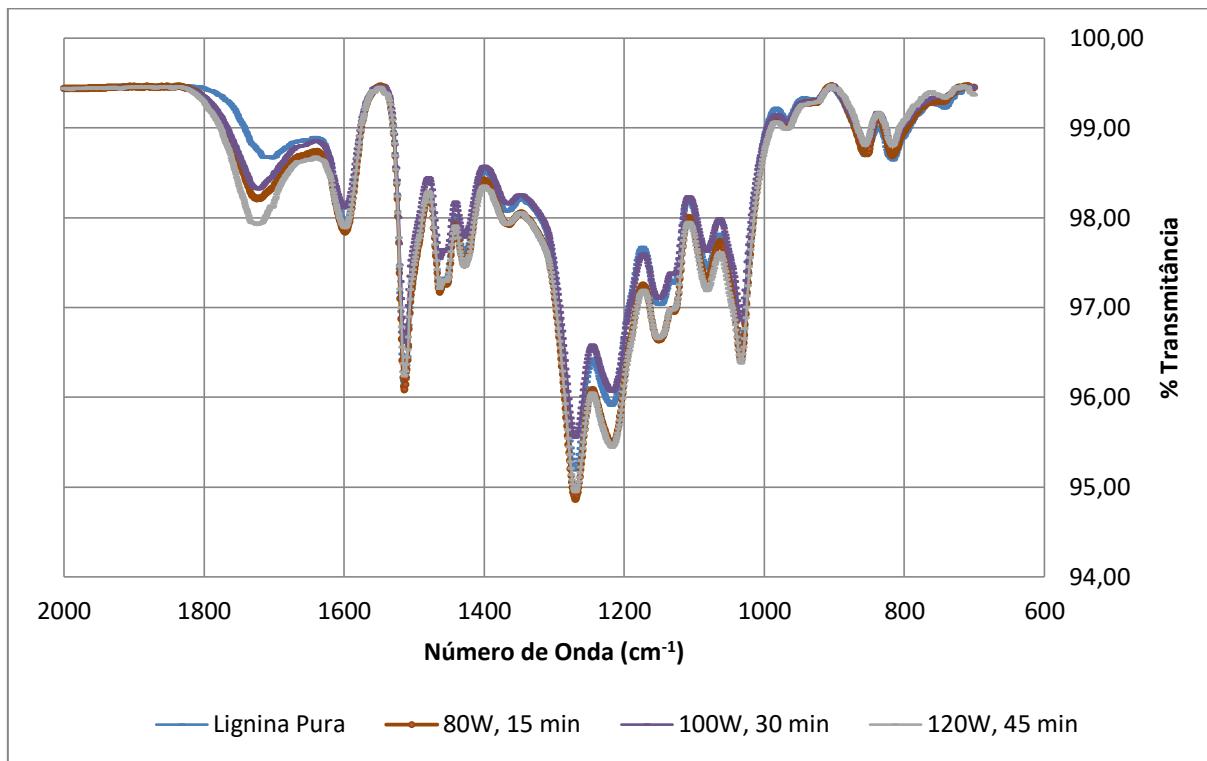
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para amostras tratadas com CO_2 por 45 min e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26: Região de menor Número de Onda análise de FTIR para amostras tratadas com CO_2 nos pontos extremos, médio e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser melhor observado pela Figura 20, que na faixa entre 3200 e 3600 cm^{-1} em que se encontram as ligações de OH, segundo Kubo de Kadla (2005), não são percebidas variações qualitativas consistentes. Por esse motivo, as comparações mostradas nas figuras seguintes foram focadas na faixa de menor número de onda, onde há maior variação.

É possível ver com detalhe, que a partir dos resultados apresentados nas Figuras 21 a 26, o comportamento das bandas da região de número de ondas baixo, comparando os tempos e potências aplicados. Apesar do FTIR não ser capaz de indicar um tempo ou potência ideal para a aplicação do plasma, é possível notar algumas tendências de alterações das intensidades, comparadas à lignina pura.

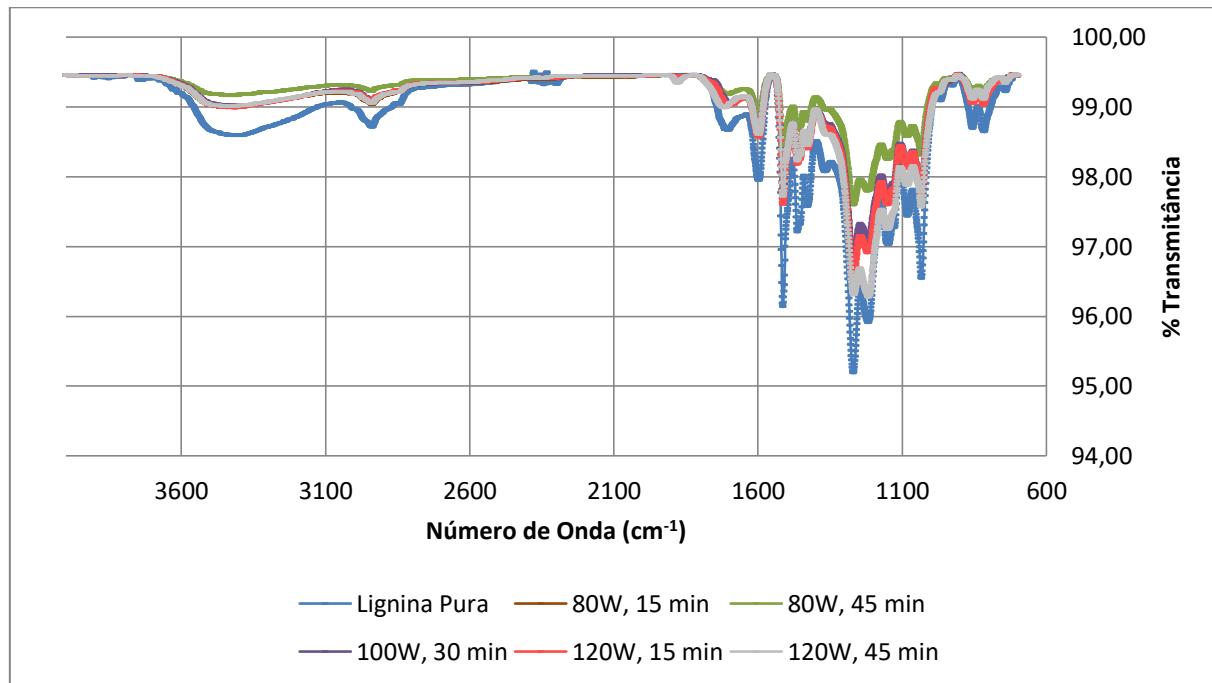
O primeiro pico a ser destacado está em torno do número de onda 1710 cm^{-1} , que, segundo a Tabela 5, representa um estiramento de C=O conjugado com ácido carboxílico e éster. Outros picos apresentam certa inconsistência quanto às suas variações e deveriam ser estudados detalhadamente. Entretanto, dada a limitação pandêmica, essa avaliação será atribuída a futuras apreciações. Apesar disso, algumas bandas de absorção valem ser citadas, como o pico presente em 1213 cm^{-1} , que

representa o estiramento C-C, C-O ou C=O, enquanto em torno de 1150 cm⁻¹ pode ser encontrado o número de onda correspondente à deformação do plano aromático, deformação de C-H em álcool primário e estiramento de C=O não conjugado. Por fim, em 1022 cm⁻¹, o sinal pode representar deformação de C-O de álcool primário, éteres alifáticos ou CH em anel aromático.

5.2.2 – Tratamento com SF₆

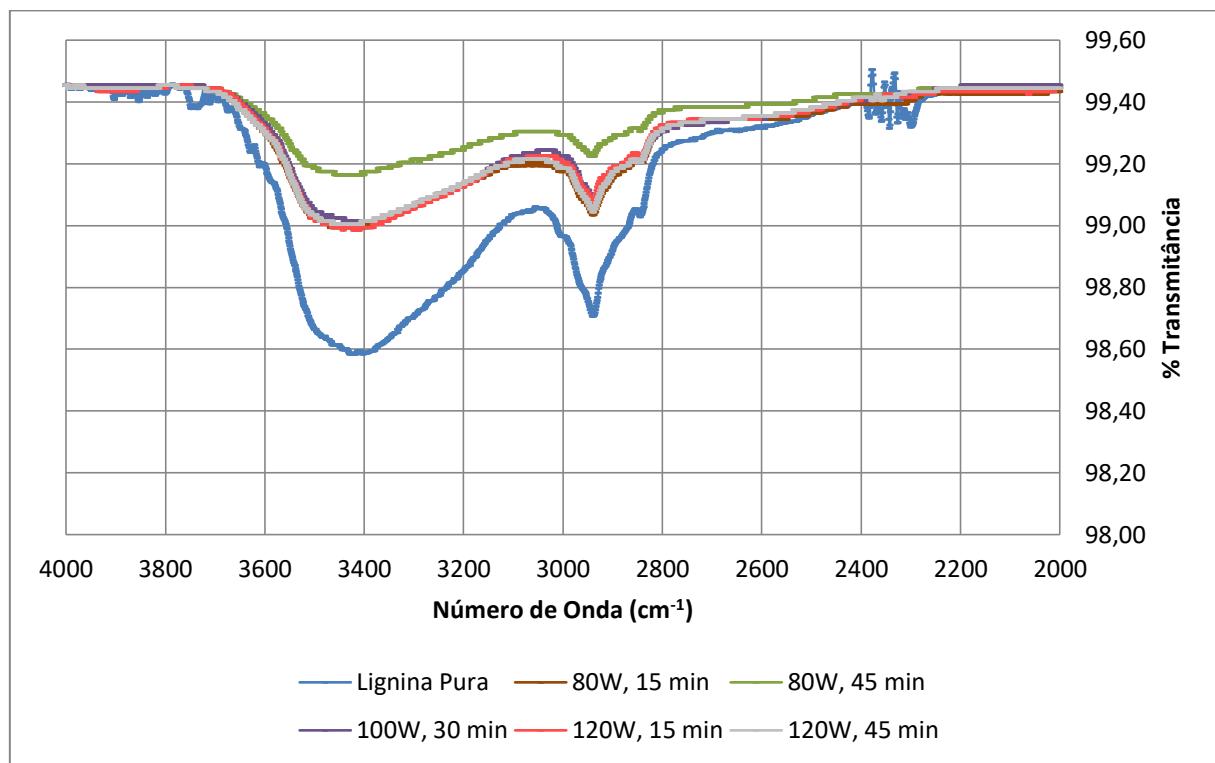
Para as amostras de SF₆, não foram realizadas réplicas, como nas amostras de CO₂, devido ao *lockdown* imposto decorrente da pandemia de COVID-19. Portanto, esses resultados, analisados individualmente, não puderam ser corroborados. Apesar disso, os resultados podem ser avaliados de forma global, utilizando suas diferenças comuns entre as amostras tratadas e a sem tratamento. Devido a falta de réplicas para um resultado mais preciso, não serão apresentados resultados comparativos entre cada grupo de amostras, como feito para o CO₂.

Figura 27: Análise de FTIR de todas as amostras tratadas com SF₆ e sem tratamento.



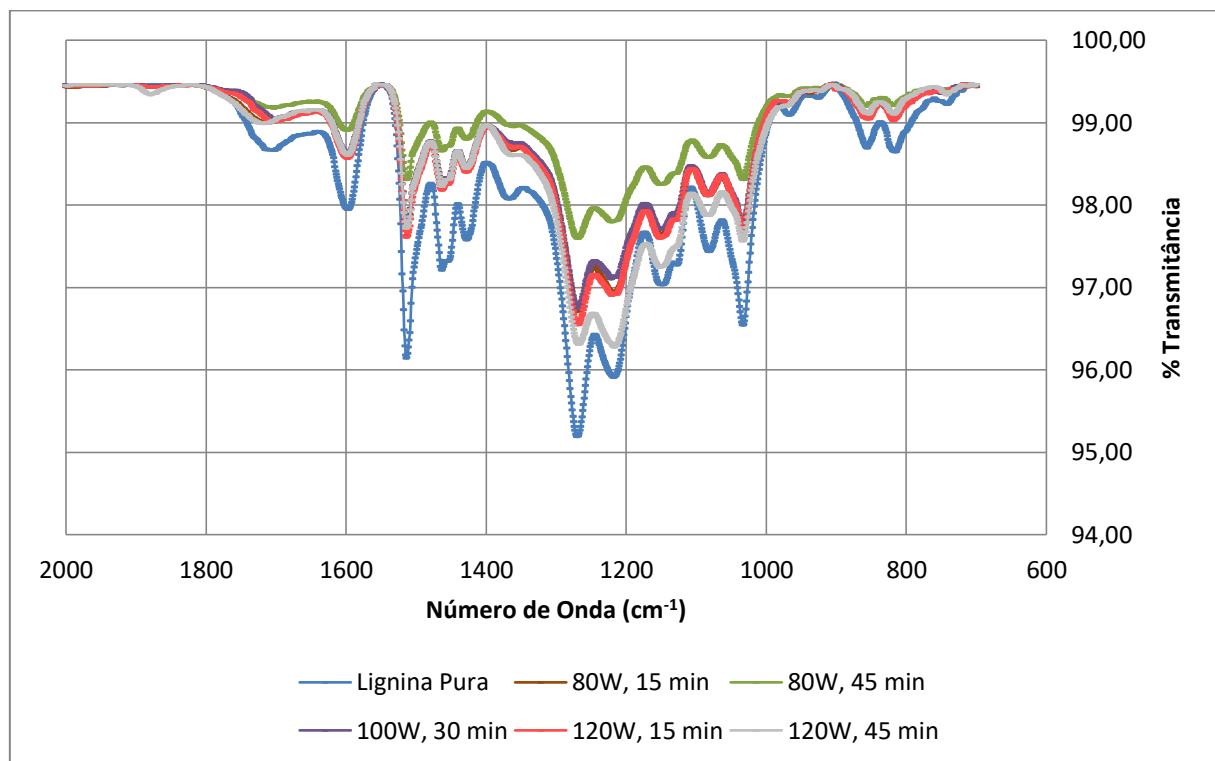
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: Região de maior Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com SF₆ e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29: Região de menor Número de Onda da análise de FTIR para todas as amostras tratadas com SF₆ e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar da ausência de réplicas, os resultados apresentam padrões de alterações nas bandas que se repetem em todas, ou quase todas, as variações estudadas de tempo e potência de aplicação do plasma estudados. Tal comportamento torna os resultados suficientemente consistentes para serem discutidos.

A primeira faixa de número de onda a ser observada é da região das ligações de OH, que mostra detalhadamente, conforme a Figura 28, uma diminuição na intensidade de todos os picos correspondentes a essa faixa, quando comparados ao da lignina pura. Tais alterações parecem maiores na faixa entre 3550 e 3400 cm⁻¹, que, pela Tabela 4, indicam ligação de hidrogênio intramolecular em um grupo fenólico (~3550 cm⁻¹), formação dimérica de uma ligação de hidrogênio intermolecular (~3500 cm⁻¹), múltipla formação de uma ligação de hidrogênio intermolecular entre grupos fenólicos e suas combinações com grupos alcoólicos (~3450 cm⁻¹) e múltipla formação de uma ligação intermolecular de hidrogênio entre grupos alcoólicos (~3400 cm⁻¹). Toda essa faixa teve sua intensidade de pico diminuída, o que indica que houve uma redução na proporção original desses grupamentos.

Tais alterações observadas nessa faixa são encontradas em menor intensidade no plasma de CO₂, embasando a hipótese de que o plasma de SF₆ reage mais fortemente com os grupamentos associados às hidroxilas, possivelmente removendo-os. A remoção das hidroxilas pode ajudar a explicar o caráter hidrofóbico mostrado pelo teste de hidrofobicidade realizado.

Além dessas mudanças, podem-se observar alterações significativas nas intensidades dos picos em números de onda próximos a 2936 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹, 1270 cm⁻¹, 1220 cm⁻¹ e 1035 cm⁻¹, cujas atribuições podem ser encontradas na Tabela 5. Todas essas regiões sofreram redução nos picos, em comparação com a lignina não tratada, indicando que o SF₆ gerou uma diminuição de todas as ligações relacionadas a esses números de onda.

5.3 – Análise Termogravimétrica – TGA

É importante ressaltar que não foi realizada réplica para nenhuma das análises do TGA.

5.3.1 – Tratamento com CO₂

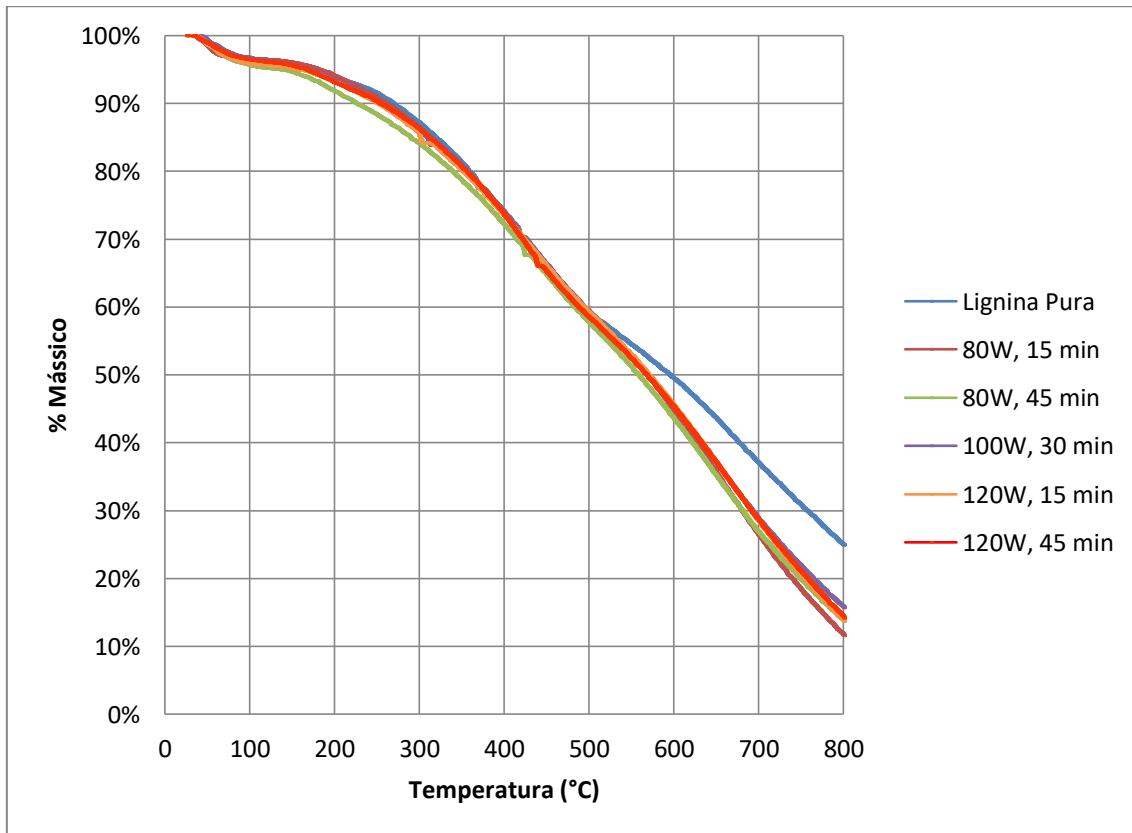
A Tabela 6 e as Figuras 30 a 33 apresentam os resultados das análises de TGA para a lignina pura e tratada com CO₂.

Tabela 6: Resultados do TGA para a lignina pura e tratada com CO₂.

	% água	% perda mássica total	% perda mássica 120	% perda mássica 450	diferença % perda intermediária
Lignina pura	4,31%	75,10%	70,79%	40,37%	0,00%
80W, 15 min	3,52%	88,41%	84,90%	54,55%	0,08%
80W, 45 min	4,74%	86,32%	81,58%	50,91%	-0,25%
100W, 30 min	3,76%	84,25%	80,49%	50,39%	0,33%
120W, 15 min	4,41%	86,23%	81,82%	52,03%	0,63%
120W, 45 min	3,86%	85,80%	81,93%	50,89%	-0,62%

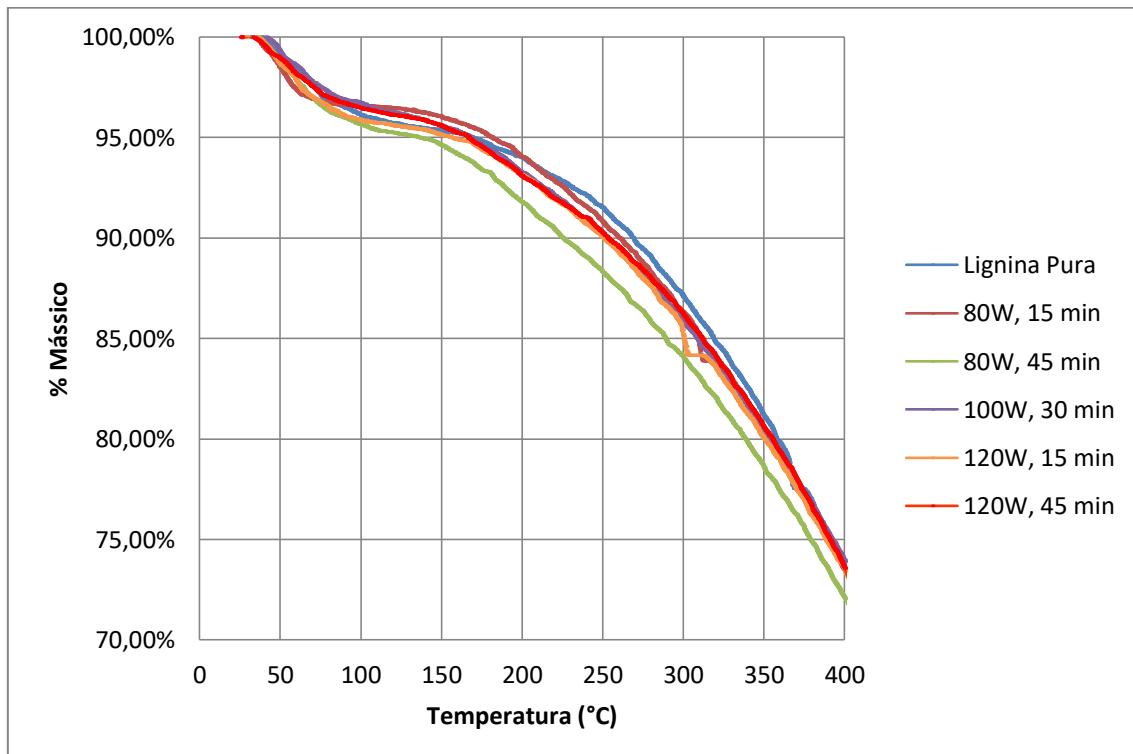
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30: Análise de TGA das amostras tratadas com CO₂ e sem tratamento.



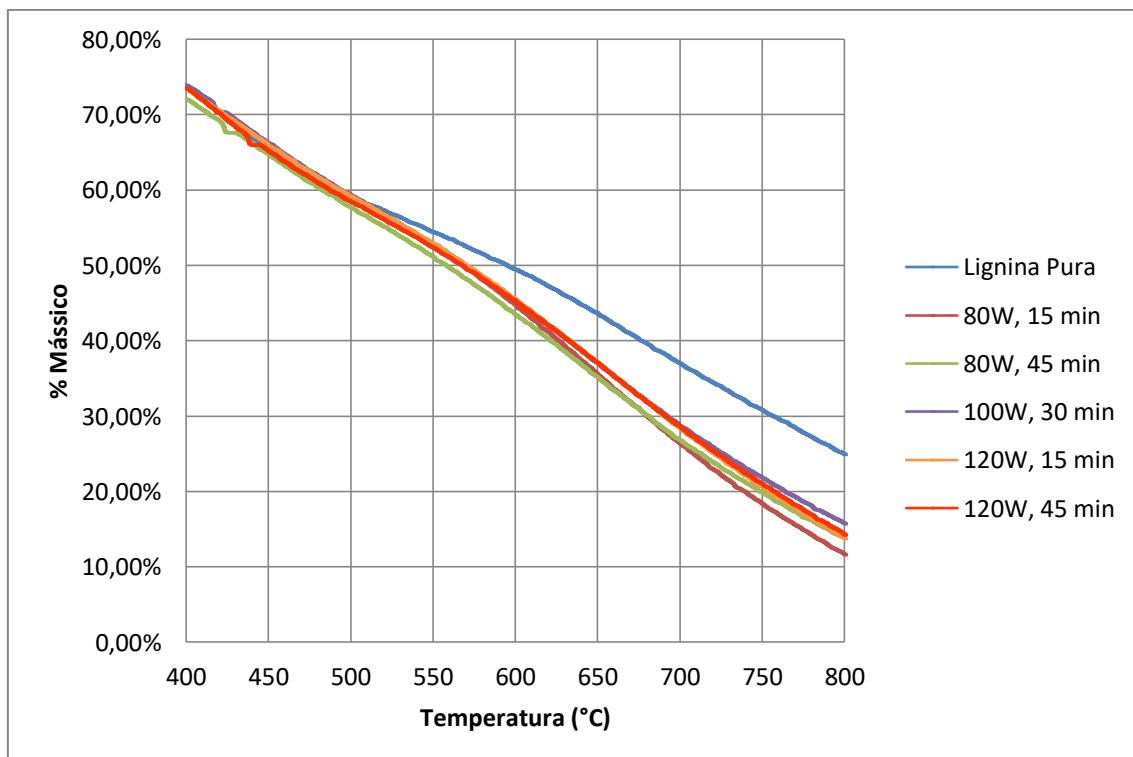
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31: Corte inicial da análise de TGA das amostras tratadas com CO₂ e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32: Corte final da análise de TGA das amostras tratadas com CO₂ e sem tratamento.



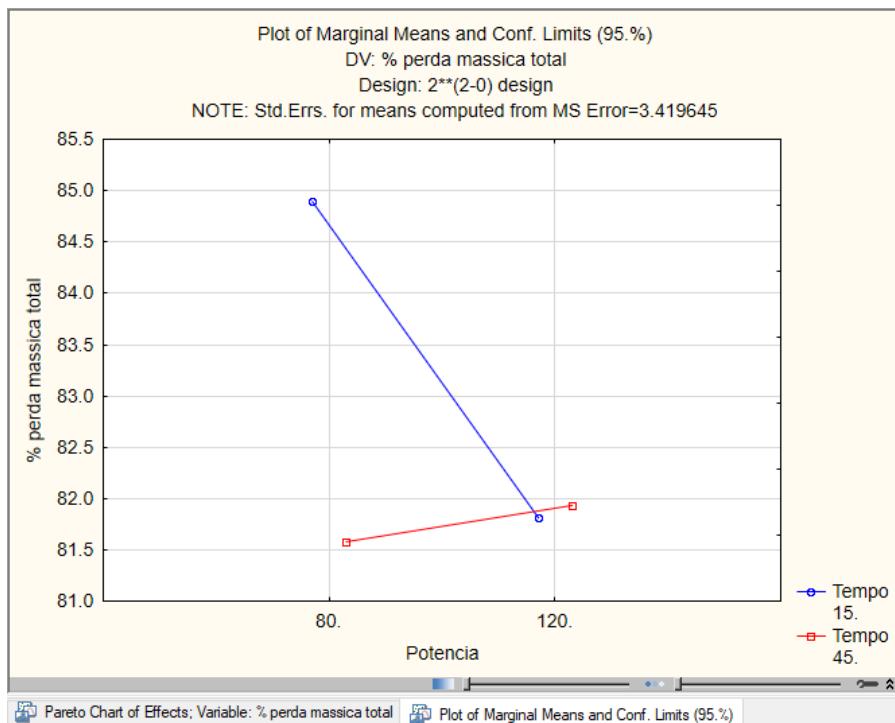
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir desses resultados podemos notar que o tratamento de CO₂ não alterou significativamente a quantidade de água presente. Entretanto, a perda mássica da lignina tratada foi significativamente maior que da lignina sem tratamento. Tal comportamento levanta a hipótese de que esse tratamento foi capaz de tornar a lignina menos estável em temperaturas mais altas. Segundo o estudo feito por Collard e Blin (2014), resumido na Figura 6, em temperaturas acima de 500 °C as principais reações são de rearranjo da estrutura polimérica com liberação de H₂ e a conversão de substituintes curtos do anel aromático, como de metila em metano e de hidroxila em CO e H₂.

De acordo com os resultados anteriores já sabemos que o plasma de CO₂ não foi capaz de promover muitas alterações na lignina e as que foram feitas estavam possivelmente relacionadas com um rearranjo estrutural. Essas mudanças realizadas podem ter favorecido outros rearranjos com o fornecimento de energia, gerando uma maior liberação de H₂ e CO.

Para avaliar o efeito das variáveis estudadas, foi feito, com auxílio da ferramenta Statistica, um gráfico das médias marginais. Por esse resultado nota-se que o aumento da potência em um menor tempo de exposição ao plasma tem uma tendência a diminuir a perda mássica total. Já para um tempo maior de aplicação, o efeito foi inverso: houve um leve aumento na perda mássica, para um aumento na potência.

Figura 33: Gráfico das Médias Marginais para o CO₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 – Tratamento com SF₆

A Tabela 7 e as Figuras 34 a 37 apresentam os resultados das análises de TGA para a lignina pura e tratada com SF₆.

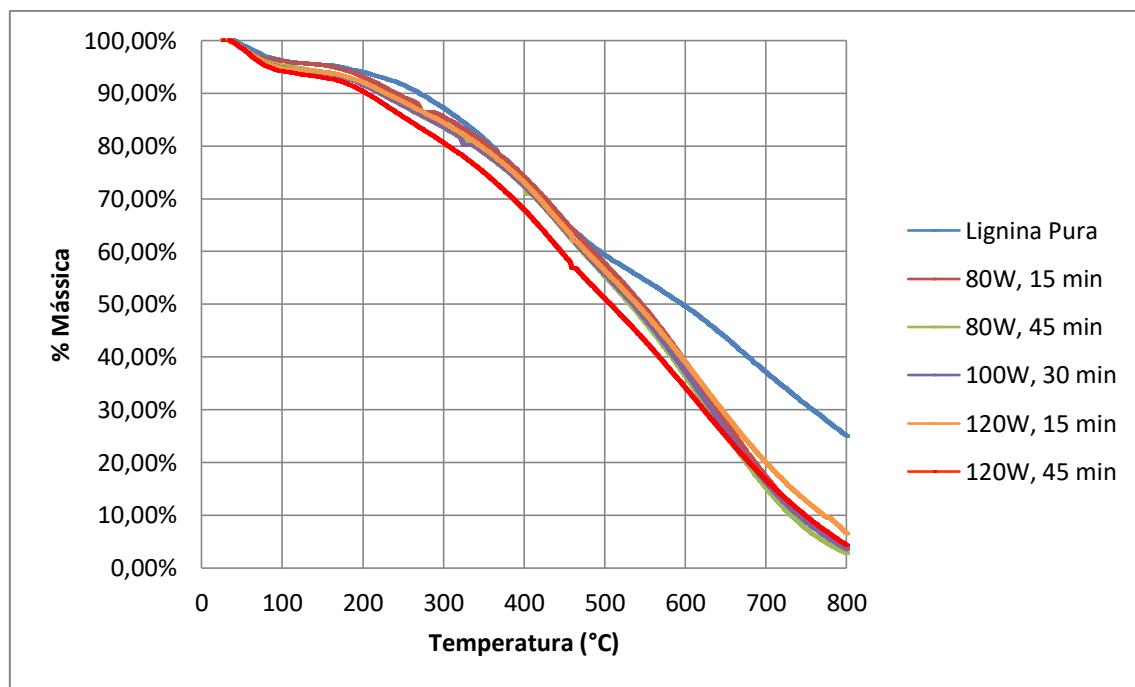
Tabela 7: Resultados do TGA para a lignina pura e tratada com SF₆.

	% água	% perda mássica total	% perda mássica 120	% perda mássica 450	diferença % perda intermediária
Lignina pura	4,31%	75,10%	70,79%	40,37%	0,00%
80W, 15 min	4,33%	96,37%	92,05%	61,96%	0,34%
80W, 45 min	5,27%	97,32%	92,05%	61,05%	-0,58%
100W, 30 min	5,67%	96,54%	90,87%	60,40%	-0,05%
120W, 15 min	5,57%	93,60%	88,03%	57,89%	0,29%
120W, 45 min	6,43%	95,83%	89,40%	54,81%	-4,17%

Fonte: Elaborado pelo autor.

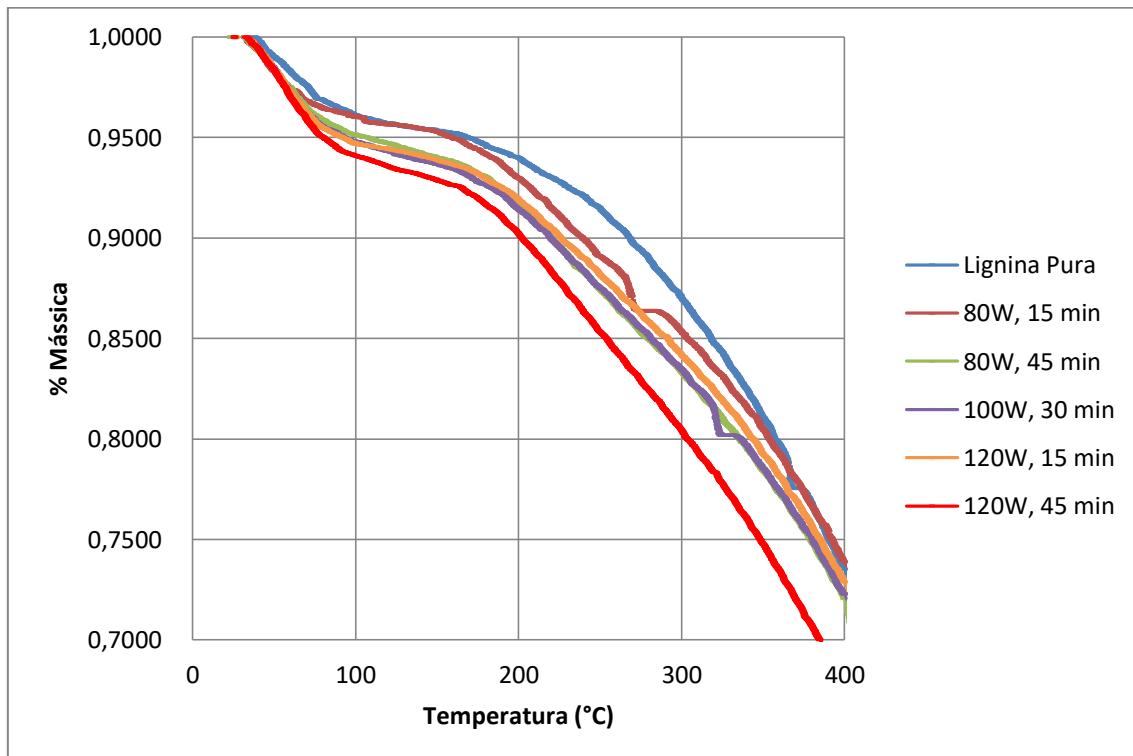
Cabe observar que para ambos os tratamentos, à exceção da última amostra de SF₆, o teste de diferença de perda intermediária de massa apresentou variações menores que 1,00 %, confirmando que até esse ponto não houve um aumento da taxa de perda de massa para nenhuma das amostras. Ou seja, esse teste confirma que a diferença entre as amostras tratadas e a sem tratamento ocorreu apenas após os 450 °C

Figura 34: Análise de TGA das amostras tratadas com SF₆ e sem tratamento.



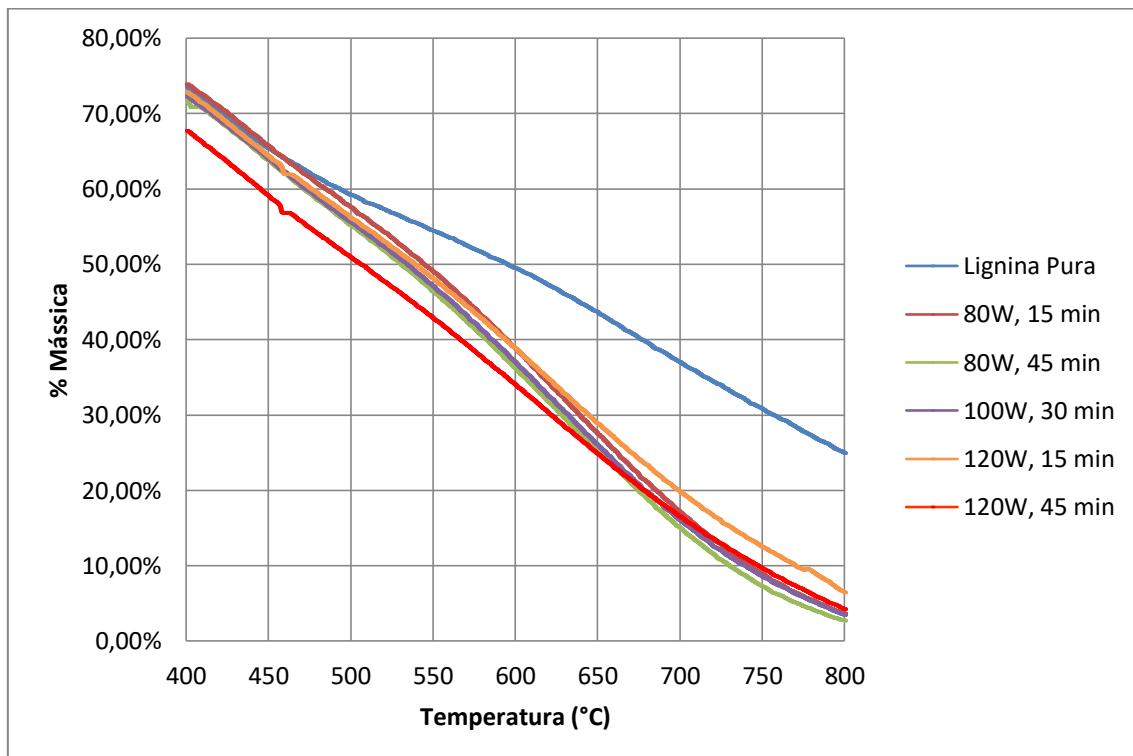
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35: Corte inicial da análise de TGA das amostras tratadas com SF₆ e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36: Corte final da análise de TGA das amostras tratadas com SF₆ e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados do tratamento com SF₆, à exceção do realizado com 120W e 45 min, apresentam padrão similar ao encontrado no tratamento com CO₂ de aumento na perda de massa após os 450°C com o acréscimo de uma pequena perda de massa entre 150 e 200°C, que é compensada pela amostra base antes dos 400°C.

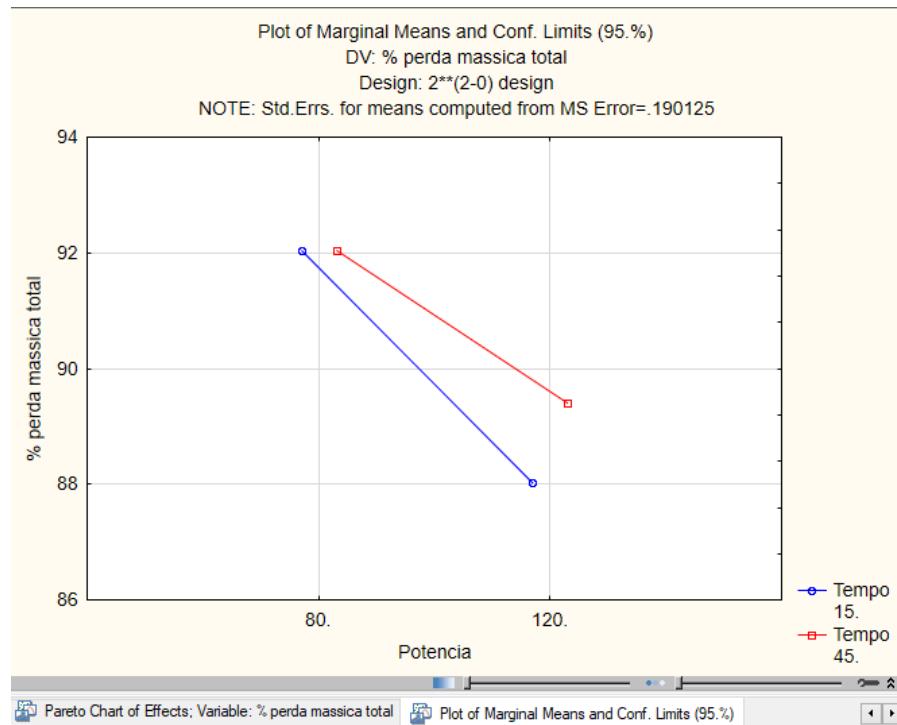
Houve, entretanto, um aumento na média do percentual de água dos resultados, o que sugere duas hipóteses. Na primeira, a lignina se tornou mais higroscópica e absorveu mais água do ambiente; sabe-se que a lignina em sua forma natural apresenta esse comportamento. Outra hipótese é que o tratamento com o SF₆ rompeu as ligações das hidroxilas durante o plasma, liberando mais água no meio que, porém, ficou retida e foi evaporada apenas com o início do aquecimento no TGA.

Apenas com os resultados adquiridos e sabendo que esse tratamento também tornou a lignina hidrofóbica, não foi possível afirmar qual das hipóteses está correta, ou mesmo se ambas estão corretas.

Além disso, supondo que a diferença no último resultado esteja correta, ela provavelmente ocorreu pela maior vazão de SF₆ no plasma e isso pode ter acarretado reações mais fortes, pois essa amostra é a que apresenta o maior percentual de água e perde mais massa do que as demais a uma temperatura mais baixa, entre 120 e 450 °C.

O resultado do gráfico das médias marginais para o SF₆ mostra que tanto o aumento da potência quanto o aumento do tempo favorecem a diminuição do percentual de perda mássica, sendo que para um tempo maior de aplicação essa diminuição foi menor. Ou seja, mesmo que para ambos os tempos a perda mássica diminua, com 45 minutos essa diminuição é menos acentuada.

Figura 37: Gráfico das Médias Marginais para o SF₆.



Fonte: Elaborado pelo autor.

CAPÍTULO 6

Conclusão

Os resultados do tratamento pelo processo de Deposição Química a Vapor Assistido por Plasma utilizando CO₂ e SF₆ de lignina *softwood* extraída pelo processo Kraft, permitiram tirar as seguintes conclusões:

- A utilização de hexafluoreto de enxofre torna a lignina hidrofóbica, enquanto o tratamento utilizando dióxido de carbono não apresentou mudança perceptiva nesse sentido;
- O tratamento pelo SF₆ gerou maiores mudanças no espectro do IV, incluindo mudanças perceptivas na região das ligações de hidroxila, que são menores no tratamento com CO₂;
- Ambos os tratamentos geraram uma maior decomposição térmica da lignina a partir dos 450-500°C, quando comparados com a lignina sem tratamento, tendo o SF₆ gerado uma maior perda de massa no intervalo de temperatura testado;
- A variação no tempo de exposição da lignina ao plasma, bem como na potência utilizada, apresentaram resultados que requerem maiores investigações.

CAPÍTULO 7

Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante todo o processo experimental e de análises, foram observadas possíveis melhorias e lacunas a serem preenchidas em trabalhos futuros, a fim de obter melhores explicações para as suposições levantadas. Algumas dessas observações são:

- Utilizar uma placa de vidro mais apropriada, com uma cavidade um pouco mais profunda que a utilizada, a fim de reduzir a perda de material principalmente durante o processo de abertura do reator de plasma. Se bem sucedidas, essa mudança tornaria o processo mais eficiente, possibilitando a pesagem das amostras antes e após a aplicação do plasma para sua avaliação quantitativa;
- Realizar testes mais apropriados para avaliar o caráter hidrofóbico adquirido pela lignina tratada com SF₆;
- Fazer o RMN das amostras;
- Efetuar replicatas das análises de FTIR e TGA para as amostras que não foram feitas;
- Estudar a influência da vazão dos gases no processo de PECVD;
- Utilizar o acessório de Drift para o FTIR.

CAPÍTULO 8

Bibliografia

ABDEL-HAMID, Ahmed M.; SOLBIATI, Jose O.; CANN, Isaac K. O. **Insights into Lignin Degradation and its Potential Industrial Applications.** [s.l.] : Elsevier, 2013. v. 82 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-407679-2.00001-6>>

AHMAD, Ejaz; PANT, Kamal K. **Lignin Conversion: A Key to the Concept of Lignocellulosic Biomass-Based Integrated Biorefinery.** [s.l.] : Elsevier B.V., 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00014-8>

CASTRO VIDAURRE, E. F. et al. Surface Modification of Polymeric Materials by Plasma Treatment. *Materials Research*, 5 (1) 2002. 37-41.

CHEN, Michael Chien-wei. Commercial Viability Analysis of Lignin Based Carbon Fibre. [s. l.], p. 94, 2014.

CHRISTOPHER, Lew P. **Integrated forest Biorefineries: Current state and development potential.** [s.l: s.n.].

COLLARD, François Xavier; BLIN, Joël. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 38, p. 594–608, 2014.

COLUMBIA, British; COLUMBIA, British. Updates on Softwood-to-Ethanol Process. [s. l.], v. 129, 2006.

CORDEIRO, Rafael Cavalcante. Plasma Treatment of Natural Fibers to Improve Fiber-Matrix Compatibility. [s. l.], n. February, p. 109, 2016.

DIESTE, Andrés et al. Lignin from Eucalyptus spp. Kraft Black Liquor as Biofuel. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 10494–10498, 2016.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA, 2019. **Renewable Fuel Annual Standards.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/renewable-fuel-standard-program/renewable-fuel-annual-standards>>. Acesso em: 01 de Novembro de 2019

FAVIA, Pietro; D'AGOSTINO, Riccardo. Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 98, n. 1–3, p. 1102–1106, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00285-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00285-5)>

FOYLE, Thomas; JENNINGS, Linda; MULCAHY, Patricia. Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of methods used for sugar analysis of waste paper and straw. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 98, n. 16, p. 3026–3036, 2007.

GRAGLIA, Micaela; KANNA, Narasimharao; ESPOSITO, Davide. Lignin Refinery: Towards the Preparation of Renewable Aromatic Building Blocks. **ChemBioEng Reviews**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 377–392, 2015.

GOLDSTON, R. J., RUTHERFORD, P. H., Introduction to Plasma Physics, 1 ed., Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995.

HOLLADAY, J. E. et al. Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II — Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830. [s. l.], v. II, n. October, 2007.

IRMER, Juliette. Lignin – a natural resource with huge potential. **BIOPRO Baden-Württemberg GmbH**, [s. l.], p. 1–6, 2017.

KUBO, Satoshi; KADLA, John F. Hydrogen bonding in lignin: A fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 2815–2821, 2005.

LASSAGNE, P., 2012, “Le 4ème état de la matière”. **Presentation at CEA**, Grenoble, França.

LI, R., YE, L., MAI, Y.-W. Application of plasma technologies in polymer composites: a review of recent developments. **Composites part A**, v. 28A, n. 28A, p. 73–86, 1997.

MAGALDI, Bernardo Vieira Produção. Produção de Nanocarbono em substratos de cobre e de silício por PECVD de baixa temperatura. **Aγan**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 2019, 2019.

MELLO, Tânia Mara Garcia De. Efeito do Tratamento por plasma de Hélio na superfície de filmes de amido. [s. l.], v. 7, p. 1–25, 2012.

MUKHOPADHYAY, S.; FANGUEIRO, R. Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites - A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 135–162, 2009.

OKUMURA, Tomohiro. Inductively coupled plasma sources and applications. **Physics Research International**, [s. l.], v. 2010, n. 1, 2010.

PEDRO, Antônio; PONCIANO, Cunha. Produção de polímeros termoplásticos vulcanizados utilizando pó de pneu tratado com PECVD. [s. l.], 2017.

ROCHA, Otávio Filipe Da. Caracterização de filmes finos de óxido de silício depositados de um reator HD-PECVD a partir de TEOS a ultra baixa temperatura. [s. l.], 2007.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SAMPAIO, Juliana Abrantes De. Caracterização de fibras de celulose recobertas por plasma. [s. l.], 2013.

SANNIGRAHI, Poulo; PU, Yunqiao; RAGAUSKAS, Arthur. Cellulosic biorefineries-unleashing lignin opportunities. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, [s. l.], v. 2, n. 5–6, p. 383–393, 2010.

SOUTO, F. Estudo de Aplicação da Lignina com Enfoque em Fibra de Carbono. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

TRAN, Honghi; VAKKILAINEN, Esa K. The kraft recovery process. **TAPPI Kraft Recovery Course 2007**, [s. l.], v. 1, n. February, p. 1–20, 2007.

WERTHEIMER, M.R., MARTINU, L., LISTON, E.M., "Plasma Sources for Polymer Surface Treatment". In: Handbook of Thin Film Process Technology, pp. E3.0:1-E3.0:21, USA, IOP Publishing Ltd, 1996