



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Interdisciplinar em Biociências
Aplicadas



CAMILA CRISTINA DA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO DA FIBRA DE SISAL
USANDO PLASMA FRIO REATIVO E SEU IMPACTO NA REMOÇÃO
DO AZUL DE METILENO**

UBERABA, MG
2019



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Interdisciplinar em Biociências
Aplicadas



CAMILA CRISTINA DA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO DA FIBRA DE SISAL
USANDO PLASMA FRIO REATIVO E SEU IMPACTO NA REMOÇÃO
DO AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada ao curso Mestrado Acadêmico Interdisciplinar em Biociências Aplicadas na área de concentração Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

UBERABA, MG

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

S579e Silva, Camila Cristina da
Estudo do efeito da modificação da fibra de sisal usando plasma frio reativo e seu impacto na remoção do azul de metileno / Camila Cristina da Silva. -- 2019.
107 f. : il., fig., tab.

Dissertação (Mestrado Interdisciplinar em Biociências Aplicadas) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
Orientador: Prof. Dr. Rogério Valetim Gelamo

1. Resíduos industriais. 2. Adsorção. 3. Deposição química de vapor. 4. Sisal (Fibra). 5. Plasma (Gases ionizados). I. Gelamo, Rogério Valetim. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 62-665.9

CAMILA CRISTINA DA SILVA

Estudo do efeito da modificação da fibra de sisal usando plasma frio reativo e seu impacto na remoção do azul de metileno

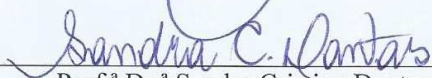
Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Biociências Aplicadas, área de concentração - Materiais Aplicados em Biociências, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

26 de fevereiro de 2019.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof.ª Dr.ª Sandra Cristina Dantas
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Natal Junio Pires
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pois sempre me deu forças para continuar, à minha família que é a minha essência de vida e também para William.

AGRADECIMENTO

Agradeço a todos envolvidos para que este trabalho fosse desenvolvido. De maneira especial ao meu orientador que sempre esteve disposto e acessível as minhas dúvidas, materiais e análises necessárias para a obtenção de informações do trabalho. Também agradeço ao professor Dr. Alexandre de Faria Lima pelo suporte e esclarecimentos científicos cedidos. Sou extremamente grata a todos que me ajudaram com o suporte para realização de análises, como ao professor Jair Scarmínio (UEL) e também a Mariana Alves (UFU). Por fim, agradeço à FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro que tornou esse trabalho possível. “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior do Brasil (CAPES) –Código de Financiamento 001”.

RESUMO

Em muitos processos industriais diversas substâncias consideradas tóxicas são utilizadas, entre elas alguns corantes. São exemplos de setores que necessitam de coloração em sua produção e geram efluentes contaminados as indústrias têxteis, de cosméticos, entre outras. Frequentemente o descarte inapropriado desses particulados causa contaminação de rios, córregos e até mesmo lençóis freáticos. Como solução para o controle de substâncias tóxicas de efluentes a adsorção é bastante utilizada e considerada um processo eficaz. Neste estudo, o corante azul de metileno foi utilizado como adsorvato em solução para que fosse realizada a análise de adsorção do mesmo pela fibra de sisal. Com o objetivo de aumentar as capacidades de adsorção das fibras de sisal, as amostras foram submetidas a tratamentos superficiais com plasmas frios reativos usando misturas de Ar e CO₂, à pressão de 6×10^{-1} Torr. Esta técnica permite o tratamento de amostras numa atmosfera reativa contendo íons, elétrons, radicais livres e outras espécies, com pequena geração de resíduos, baixo custo e tempo de tratamento. O tratamento a plasma gerou um aumento na rugosidade superficial das fibras, amorfização das camadas de lignina e uma ligeira queda no índice de cristalinidade das fibras (79% para a fibra *in natura* e 75% para a tratada). Observou-se também uma maior resistência mecânica em módulo e tensão com valores de 12.223 MPa e 392 MPa, respectivamente, quando comparadas à fibra *in natura* (sem tratamento), cujos valores foram de 5.999 MPa e 175 MPa para o módulo e tensão. As modificações induzidas pelo tratamento a plasma realizado nas fibras de sisal resultaram em uma maior remoção do corante azul de metileno alcançando índice de 96% de remoção. Os estudos de adsorção demonstraram que houve um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para ambas fibras (*in natura* e tratada), demonstrando que há uma natureza química na adsorção destas fibras. Para os modelos de isotermas de adsorção houve o ajuste ao modelo de Redlich-Peterson e ao de Langmuir para as fibras *in natura* e tratadas, respectivamente. Este ajuste indica que na fibra tratada a adsorção ocorreu em monocamada, o que não acontece na fibra *in natura*. Todos esses parâmetros foram ajustados de acordo com o coeficiente de determinação (R²). Observou-se que o tratamento a plasma não causou a perda das propriedades originais e tem papel fundamental no aumento da adsorção e resistência da fibra podendo ser usado para processos de remoção de poluentes particulados em efluentes a um baixo custo.

Palavras chaves: sisal, plasma frio reativo, adsorção, modificação superficial, PECVD, fibra natural.

ABSTRACT

Many industrial processes use toxic substances, such as some dyes. Sectors that require coloration in their production and in turn generate contaminated effluents include the textile and cosmetics industries, among others. Inappropriate disposal of these particulates often causes contamination of rivers, streams and even groundwater. Therefore, as a solution for the control of toxic substances from effluents, adsorption is widely used and is considered an efficient process. In this study, the methylene blue dye was used as adsorbate in solution for its adsorption analysis by the sisal fiber, comparing the removal of the fiber *in natura* (without treatment) and treated using reactive plasma. As an alternative form of surface treatment of sisal fiber, the reactive plasma technique is attractive because it presents a high index of surface modification since it presents a highly reactive atmosphere, low treatment time, non-generation of waste and low cost. Plasma treatment was performed through the gas mixture of argon and carbon dioxide at a pressure of 6×10^{-1} Torr. The treatment resulted in an increase in the surface roughness of the fibers, amorphization of the lignin layers and a slight decrease in the fibers crystallinity index (79% to *in natura* fiber and 75% to the treated). A higher mechanical strength in modulus and tension was also observed, resulting in 12.223 MPa and 392 MPa, respectively, while the *in natura* fiber showed a worse performance compared to treated fiber resulting in 5.999 and 175 MPa for the module and tension. Plasma treatment induced changes in sisal fibers resulted in major removal of the methylene blue dye reaching a 96% removal rate. The adsorption studies showed that there was a better fit to the pseudo-second order model for both fibers (*in natura* and treated), demonstrating that there is a chemical nature in the adsorption of these fibers. The models of adsorption isotherms adjusted to the *in natura* and treated fiber, being the best fit for Redlich-Peterson and Langmuir models, respectively. This adjustment indicates that in the treated fiber the adsorption occurred in monolayer, which does not happen in the *in natura* fiber. All these parameters were adjusted according to the determination coefficient (R^2). It was observed that the plasma treatment did not cause the loss of the original properties and plays a fundamental role in increasing the adsorption and resistance of the fiber and can be used for the process of removing particulate pollutants in effluents at a low cost.

Keywords: sisal, reactive cold plasma, adsorption, surface modification, PECVD, natural fibers.

LISTRA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Exemplo de isoterma de adsorção.	33
Figura 2: Possíveis isotermas de adsorção.	35
Figura 3: Etapas da cinética de adsorção.....	38
Figura 4: Planta de sisal (a) e fibras de sisal (b).....	43
Figura 5: Raspador (a) e folhas da planta de sisal (b).	43
Figura 6: Estruturas que compõe as fibras de sisal.	44
Figura 7: Estrutura química do azul de metileno.	50
Figura 8: Modos vibracionais para o grupo funcional CH ₂ . Os sinais (+) e (-) indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.....	52
Figura 9: Modelo de dados oferecidos após análise termogravimétrica.	54
Figura 10: Ilustração que demonstra o funcionamento de um equipamento de análise termogravimétrica.	54
Figura 11: Ilustração que difere o sistema do microscópio metalográfico e o MEV.	55
Figura 12: Ilustração do diagrama de funcionamento do AFM.	56
Figura 13: Estrutura interna do espectrofotômetro.....	58
Figura 14: Demonstração da curva de tensão.....	59
Figura 15: Modelo de comportamento elástico.....	60
Figura 16: Ilustração da fibra colada na base para ensaio de tração.	61
Figura 17: Diagrama simplificado para análise de difração por raios-X.....	62
Figura 18: Interferência construtiva (parte 1) e destrutiva (parte 2).	63
Figura 19: Fibra disposta no porta-amostras do equipamento de plasma para tratamento superficial.....	66
Figura 20: Câmara de reação do plasma.	67
Figura 21: Esquema de funcionamento do plasma reativo utilizado neste estudo.	67
Figura 22: Sistema de leito fixo.	68
Figura 23: Ilustração da absorção de luz pela matéria.	69
Figura 24: Estrutura das paredes do sisal.	71
Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fibra in natura.	72
Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fibra após do tratamento com a mistura gasosa de argônio e dióxido de carbono.....	72
Figura 27: Imagem da fibra in natura obtida através de AFM usando modo dinâmico.	73
Figura 28: Imagem da fibra tratada no plasma obtida através de AFM usando o modo dinâmico.	74
Figura 29: Comparação das imagens em modo 3D para a fibra de sisal in natura e tratada pelo plasma.	74
Figura 30: Espectros FTIR das fibras in natura e tratadas na região entre 1.800 e 600 cm ⁻¹	75
Figura 31: Espectros FTIR das fibras in natura e tratadas na região entre 3.000 e 2.800 cm ⁻¹ . ..	75
Figura 32: Resultados da análise termogravimétrica da fibra in natura e tratada.....	78
Figura 33: Ilustração da distribuição da celulose, lignina e hemicelulose.	79
Figura 34: Ilustração do modelo de célula unitária da celulose segundo o modelo de Meyer- misch (1973).....	80
Figura 35: Dados obtidos através da difração de raios-X para fibra in natura e tratada.	81
Figura 36: Esforço tênsil e deformação para a fibra in natura e fibra tratada.	84
Figura 37: Ilustração do ensaio de tração das fibras de sisal e indicação do local em que a fibra sofre a ruptura. 83	
Figura 38: Gráfico de Pareto para as variáveis analisadas no PCC.....	87
Figura 39: Superfície de resposta para variáveis analisadas através do PCC.....	87
Figura 40: Plano da superfície de resposta das variáveis analisadas pelo PCC.	88

Figura 41: Dados obtidos pela cinética de adsorção para fibras (in natura e tratada pelo plasma).	90
Figura 42: Modelo cinético pseudo-primeira ordem para a fibra de sisal in natura e sisal tratado pelo plasma.....	90
Figura 43: Modelo cinético pseudo-segunda ordem para a fibra de sisal in natura e sisal tratado pelo plasma.....	91
Figura 44: Comparação entre os dados experimentais e os modelos de isoterma para a fibra de sisal in natura.....	93
Figura 45: Comparação entre os dados experimentais e os modelos de isoterma para a fibra de sisal tratada.....	94
Figura 46: Demonstração da porcentagem de remoção do azul de metileno nas fibras de sisal após o ensaio de adsorção.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos valores de R_L para adsorção.....	36
Tabela 2: Energias de ionizações.	49
Tabela 3: Seção de choque de alguns elementos.....	49
Tabela 4: Pontos centrais, mínimos e máximos para o PCC.....	65
Tabela 5: Ensaios propostos no planejamento composto central.	65
Tabela 6 : Tamanho dos cristalitos do sisal tratado pelo plasma e do sisal in natura.....	82
Tabela 7: Resultados obtidos para análises mecânicas.	83
Tabela 8: Resultados do planejamento experimental.	86
Tabela 9: Parâmetros do modelo de isoterma Langmuir.....	94
Tabela 10: Parâmetros do modelo de isoterma Redlich-Peterson.	95

LISTA DE SIGLAS

ABS – Absorbância

AFM – Atomic Force Microscopy (ou microscopia de força atômica - MFA)

CVD – Chemical Vapor Deposition (Deposição de vapores químicos)

DC – Direct current (corrente contínua)

FTIR– Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

RF – Radiofrequência

SEM – Scanning Electron Microscope (Microscópio eletrônico de varredura)

TGA – Análise termogravimétrica

PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Deposição de vapores químicos assistida por plasma)

XRD – X-ray diffraction (Difração de raios-X – DRX)

LISTA DE SÍMBOLOS

° – Grau (ângulo)

W_E – Trabalho realizado pelo campo elétrico para mover a partícula de a até b

\mathbf{F} – Vetor força

\mathbf{E} – Vetor campo elétrico

dl – Diferencial de comprimento

eV – Elétron-volt, unidade de medida de quantidade de energia

nm^{-2} – Choques ocorridos por nanômetro quadrado

λ – Livre caminho médio (m)

k – Constante de Boltzman ($1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

T - Temperatura

σ – Seção de choque de um gás

p – Pressão do sistema

H – Elemento químico hidrogênio

N – Elemento químico nitrogênio

mg – Miligrama

mL – Mililitro

°C – Grau Celsius, unidade de medida de temperatura

K – Kelvin, unidade de medida de temperatura

Ar – Gás argônio

N_2 – Molécula de gás nitrogênio

CO_2 – Molécula de gás dióxido de carbono

O_2 – Molécula de gás oxigênio

mTorr – MiliTorr (10^{-3} Torr), unidade de medida de pressão

m^2 – Metro quadrado, unidade de medida de área

m – Metro, unidade de medida de comprimento

% – Porcentagem

nm – Nanômetro (10^{-9} metros)

kV – Quilovolt (10^3 volts), unidade de medida de tensão elétrica

λ – Lambda, comprimento de onda (m)

h – Constante de Planck – $4,136 \times 10^{-15}$ eV.s

f – Frequência de uma onda

c – Velocidade da luz no vácuo – $2,997 \times 10^8$ m/s

E_0 – Energia inicial da partícula

E_T – Energia transitória da partícula

E_F – Energia final da partícula

h_f – Energia do fóton

λ_L – Comprimento de onda do laser

E_L – Energia do laser

cm^{-1} – Unidade de contagem número de onda

θ – Ângulo de Bragg

2θ – Ângulo de difração

α – Fonte de raios-X

mA – Miliampere (10^{-3} A), unidade de medida de corrente elétrica

s – Segundo (unidade de medida de tempo)

R – Resistência elétrica

V – Potencial elétrico em um circuito

I – Corrente elétrica em um circuito

C – Concentração em mg/L

C_e – Concentração no equilíbrio em mg/L

q – Capacidade de adsorção

q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio

m – Massa

V – Volume

R_L – Fator de separação

K_L – Constante do modelo de isoterma de adsorção Langmuir

K_F – Constante do modelo de isoterma de adsorção Freundlich

K_{RP} – Constante do modelo de isoterma de adsorção Redlich-Peterson

D_e – Difusão molecular

D_K – Difusão Dknuksen

D_m – Coeficiente de difusão molecular

pH_{PZC} – Ponto de carga zero

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS GERAIS	29
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
1.3 JUSTIFICATIVA	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1 Adsorção	30
2.1.1 Fatores que influenciam na adsorção	31
2.1.2 Equilíbrio de Adsorção.....	33
2.1.3 Modelos de Isotermas de Adsorção	35
2.1.4 Cinética de adsorção.....	38
2.1.5 Modelos cinéticos de adsorção.....	41
2.2 Sisal.....	42
2.2.1 Estrutura	43
2.2.2 Composição química	44
2.2.3 Modificação superficial.....	45
2.3 Plasma.....	45
2.3.1 Temperatura de um plasma	47
2.3.2 Tipos de tratamentos obtidos pelos plasmas	47
2.4 Azul de metileno	49
2.5 Métodos de análises	50
2.5.1 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier	50
2.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)	53
2.5.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	55
2.5.5 Espectrofotômetro	57
2.5.6 Análise resistência mecânica	58
2.5.7 Difração de raios-X (DRX).....	62
3. METODOLOGIA	64
3.1 Materiais e métodos	64
3.1.1 Planejamento Composto Central (PCC).....	64
3.1.2 Soluções	65
3.1.3 Preparo das fibras	66
3.1.4 Tratamento usando plasma reativo.....	66
3.1.5 Adsorção.....	67

3.1.6	Lei de Lambert-Beer	68
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
4.2	Análise por microscopia de força atômica (AFM)	73
4.3	Análise por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) 75	
4.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	77
4.6	Difração de raios-X (DRX).....	79
4.7	Análises resistência mecânica.....	82
4.8	Estudo da otimização da remoção do azul de metileno empregando o PCC... 85	
4.9	Estudo Cinético.....	88
4.10	Isotermas de adsorção	92
4.11	Análise da remoção do corante azul de metileno	95
5	CONCLUSÕES.....	96
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

1. INTRODUÇÃO

Poluentes são descartados diariamente em locais proibidos e com isso causam um grande problema ambiental¹. Por esse motivo, a legislação exige cada vez mais que estes sejam tratados antes do descarte, pois dessa forma evita-se futuras contaminações². Desta forma, os avanços realizados através de pesquisas de modo a minimizar o impacto de poluentes são essenciais para o futuro do planeta³. Dentre os vários processos usados para a retirada de substâncias tóxicas dos efluentes está a adsorção, considerada como uma técnica eficiente e de razoável facilidade de resolução dos dilemas causados pela contaminação⁴.

A aplicação do processo de adsorção abrange diferentes substâncias, como por exemplo, metais pesados¹, corantes⁴, entre outras. A retirada de metais pesados em baixas concentrações pode ocorrer a partir uma turfa⁵ ou através de outras biomassas¹, bem como pela remoção de íons⁶.

De maneira análoga, corantes podem ser removidos através de poros contidos na fibra de celulose⁷. Corantes são usados nas indústrias para alteração de cor em determinados processos e alguns são considerados tóxicos⁸. Quando um corante é rejeitado em um lago, por exemplo, ele impede que a fotossíntese ocorra já que a luz não alcança a vegetação⁴, logo é de extrema importância que este tipo de substância seja retirada do efluente de descarte. Como materiais sorventes há uma vasta quantidade de espécies, além dos exemplos mencionados há o uso de bioamassa⁴, resíduos marinhos⁹ e também fibras naturais¹⁰. Contudo a maioria desses materiais necessitam de um pré-tratamento com reagentes químicos para ativar ou melhorar a eficiência de adsorção o que resulta em resíduos que podem ser prejudiciais à natureza^{11,12}.

Como uma alternativa ao uso de reagentes e processos químicos, destaca-se o uso do plasma frio reativo para tratamento superficial de materiais. Essa técnica é utilizada em diferentes estudos de modificação superficial, como nos exemplos de tratamento de algodão¹³, papéis¹⁴ e celulose¹⁵. Há também pesquisas direcionadas ao melhoramento de adsorção e não somente à modificação, como apresentados por Takan *et al*⁴ e Kan *et al*³, onde esse processo resultou numa melhora da adsorção de corantes.

O processo de tratamento a plasma é possível pois ocorre em uma atmosfera muito reativa contendo partículas energéticas, tais como íons, elétrons e radicais livres que ao

colidirem com a superfície do material podem causar mudanças das ligações químicas, alterando a superfície do mesmo¹⁴. Trata-se dessa forma de um procedimento eficiente com pequena geração de resíduos, uma vez que é realizado através da adição de misturas gasosas em pressões muito menores que a atmosférica¹³. Vale ressaltar que de acordo com os níveis de ionização de partículas de uma descarga de plasma a temperatura pode variar e assim este ser considerado “frio” quando comparado a plasmas que possuem níveis mais elevados de ionização considerados como plasmas “quentes”^{15,16}.

Um dos materiais compatíveis com o tratamento a plasma são as fibras naturais, tais como fibras de bambu¹⁷ e coco¹⁸. Dentre essas fibras, o sisal (*agave sisalana*) tem sido pesquisado por possuir facilidade de modificação superficial e uma boa adsorção de substâncias, além de ser um material biodegradável é facilmente encontrado no Brasil^{19,20,21}. Por esses requisitos e também ser economicamente viável, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor, o sisal é considerado um ótimo material adsorvente²¹.

Neste trabalho, serão apresentados resultados relacionados ao estudo da influência do tratamento de sisal usando plasma frio reativo nas propriedades de adsorção. Após o tratamento das fibras de sisal as modificações proporcionadas pelo tratamento serão analisadas para comparação com as fibras *in natura*, para isso as análises de morfologia e mudanças nas ligações químicas serão aplicadas. São exemplo destas análises: a caracterização pelas microscopias eletrônica de varredura (SEM) e de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (XRD) e análises de resistência mecânica. Assim, após o tratamento à plasma as fibras de sisal entrarão em contato com soluções contendo o corante azul de metileno. Decorrido o tempo de contanto entre adsorvente e adsorvato os estudos sobre a adsorção serão realizados, tais como, estudo da cinética de adsorção e ajustes em isotermas de adsorção. É válido ressaltar que os ensaios de adsorção também serão realizados para a fibra *in natura*, de modo que a comparação será executada ao final de todos os processos. O objetivo do trabalho é a investigação da eficiência do tratamento do plasma na modificação superficial do sisal para aplicação na remoção do corante, bem como, a averiguação de uma técnica de tratamento com pequena geração de resíduos contaminantes comparada às técnicas convencionais por rota química.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste estudo é investigar a eficiência do plasma na modificação superficial do sisal.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentre os objetivos específicos estão:

- Melhoramento da adsorção da fibra de sisal;
- Caracterização da fibra antes e após tratamento;
- Determinação do modelo de isoterma que melhor representa o processo de adsorção, usando o azul de metileno.

1.3 JUSTIFICATIVA

Colaborar com a ampliação do conhecimento sobre tratamentos de materiais usando plasmas frios reativos, indicando assim possibilidades de novas aplicações e otimização de técnicas já existentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Adsorção

O desenvolvimento tecnológico e industrial está intimamente relacionado à inserção de poluentes no ambiente¹. Uma das formas mais preocupantes de agressão ao meio ambiente é a contaminação química da água³. Infelizmente a maioria dos processos industriais geram resíduos que são descartados muitas vezes em efluentes⁴ sem nenhum tipo de tratamento. Exemplos como metais tóxicos, corantes, ânions, etc, demonstram como essa área ainda carece de melhorias. Dessa forma, observa-se atualmente o crescimento do número de estudos para desenvolver técnicas que consigam retirar essas substâncias das águas. Dentre os meios mais eficientes para tal, pode-se citar a técnica de adsorção, pois é capaz de fazer a separação e purificação dos efluentes de maneira eficiente¹.

Substâncias, tais como os adsorvatos, podem estar presentes em fluidos líquidos ou gasosos e ao entrarem em contato com algum sólido (adsorvente), podem se aderir ao mesmo provocando uma transferência de massa e bem como a sua separação, esse é o processo denominado adsorção²². Seguindo esse raciocínio, quanto maior a superfície de contato mais adsorção poderá ocorrer, isto é, mais favorável será o processo²². Sendo assim a porosidade presente na superfície do material contribui de forma importante para que ocorra a adsorção, de modo que o aumento desta superfície corrobora com a interação entre o adsorvente e o adsorvato²³.

Segundo Nascimento *et al*²³, existem três mecanismos diferentes que fundamentam o processo adsorvente de um material:

- Estérico: procedimento onde os poros do sólido adsorvente têm medidas similares às medidas do adsorvato, selecionando as moléculas que podem entrar e também excluindo outras substâncias;
- Equilíbrio: cada tipo de sólido pode adsorver diferentes tipos de adsorvatos;
- Cinético: a adsorção está relacionada às diferentes difusividades na superfície porosa de cada adsorvente.

Outro fator importante está relacionado a via de adsorção, por isso neste aspecto existem dois tipos de adsorção: química ou física. A quimissorção (via química) acontece quando as moléculas do adsorvato compartilham ou trocam elétrons com a camada

superficial do adsorvente, portanto, há a formação de uma ligação química²³. Por este motivo a adsorção de natureza química é considerada mais forte do que a fisissorção (via física)²⁴. Na fisissorção as interações entre adsorvato e adsorvente ocorrem através das forças de Van der Waalls, sendo assim consideradas mais fracas quando comparadas às interações para a formação de ligações químicas²⁵.

Dos pontos mais distintos entre os conceitos de quimissorção e fisissorção estão: (i) a alta especificidade da interação química, isto é, somente as superfícies que possuem sítios ativos adsorvem quimicamente o adsorvato, atuando como uma adsorção localizada²³. Entretanto, nem todas as moléculas são capazes de fazerem ligação com estes sítios²³. (ii) Na adsorção física o processo é considerado como inespecífico e assim pode acontecer por toda extensão superficial do adsorvente, ou seja, não localizada²⁶. Este processo também é considerado como reversível, uma vez que as forças intermoleculares existentes são fracas²⁶.

Apesar de ambos sistemas de adsorção (químico e físico) serem diferentes, estes não são independentes porque algumas vezes não é fácil realizar a distinção entre qual via de fato ocorreu em uma adsorção²³. Deste modo, na maioria dos casos é definido o caminho físico como o início do processo²⁴.

Quando comparadas características termodinâmicas das adsorções, a fisissorção possui menor calor em relação a quimissorção. Sendo assim, para processos físicos como a vaporização e/ou condesação o calor é de 10 kcal/mol, porém para processos químicos (reações químicas) o calor é de 20 kcal/mol²³. Por fim, no quesito velocidade a quimissorção varia conforma a energia de ativação e pode ser considerada mais rápida que a fisissorção, que apesar de ser veloz, a ocupação de um meio poroso pode torná-la lenta à medida que o processo ocorre²⁶.

2.1.1 Fatores que influenciam na adsorção

No processo de adsorção diversos fatores podem influenciar nos resultados, dentre os mais importantes estão: pH do meio, temperatura do sistema, características do adsorvente e adsorvato, entre outros²³. Neste estudo citaremos apenas os mais relevantes.

- Efeitos do pH da solução:

Segundo Yagub *et al*⁸, a variação do pH afeta o nível de ionização do adsorvente e as suas propriedades superficiais. O grau de distribuição das moléculas também é

afetado pelo pH, e conforme as cargas da superfície do adsorvente agem este efeito pode ser intensificado²⁵. Assim, a variação da composição superficial influencia nas cargas superficiais^{23,25}. O pH pode persuadir as cargas tornando-as mais positivas ou negativas, desde que a carga líquida do adsorvente seja nula, essa tendência de modificação de cargas superficiais é chamada de ponto de carga zero (pH_{PZC})²³.

De acordo com os valores dados ao pH_{PZC} juntamente com a carga da superfície é possível inferir se ânions ou cátions são adsorvidos²³. Se o pH é inferior ao pH_{PZC} há mais chances de adsorção de ânions, pois a carga da superfície é positiva²³. Entretanto para o contrário (pH superior ao pH_{PZC}) a adsorção de cátions é favorecida, já que a carga superficial é considerada negativa²⁴.

A constituição de íons determinantes está baseada em prótons (H^+) e hidroxilas (OH^-), referindo-se à teoria de determinação do ponto de carga zero²⁵. A presença destes íons em soluções aquosas assume que um adsorvente pode adsorvê-los²³. O pH da solução interfere na carga superficial das partículas, desta forma os grupos referentes aos sítios ativos superficiais alusivos ao adsorvente fazem com que haja a dissociação ou associação dos prótons da solução, de acordo com o pH da mesma e suas propriedades²⁴. Por conseguinte, a correlação entre sítio ativo e próton mostra uma superfície positivamente carregada (sob condições ácidas), enquanto que para uma correlação onde há a perda de prótons para a solução, a carga superficial se mostra negativa (sob condições alcalinas)^{8,23}.

- Temperatura:

Um dos principais pontos afetados pela temperatura é a velocidade de adsorção. Através da variação deste parâmetro, a energia cinética e a mobilidade das espécies oriundas do adsorvato sofrem um acréscimo, aumentando também a taxa de difusão entre as partículas do mesmo²³. Além disso, a temperatura pode causar alteração na solubilidade e no potencial químico do adsorvato provocando mudança na capacidade de adsorção²⁵.

Outras mudanças são motivadas pelo acréscimo de temperatura e do mesmo modo afetam propriedades do adsorvato²⁴. Entre estas estão o aumento da taxa de difusão das suas moléculas presentes na camada limite externa e interna dos poros do adsorvente, isso acontece pelo decréscimo da viscosidade da solução²³. A alteração da temperatura também afeta o estado de equilíbrio da adsorção para certo adsorvato²⁵.

Para o adsorvente o aumento deste parâmetro pode desobstruir os poros presentes no interior de sua estrutura, corroborando com a penetração de maiores moléculas do adsorvato²³.

É fato que a velocidade de diversos processos físico-químicos é aumentada a partir da influência da temperatura, uma vez que esta é dependente da constante de velocidade de adsorção²³. Por isso, essas constantes são encontradas por meio do acompanhamento da adsorção juntamente com o tempo em diferentes temperaturas²⁶.

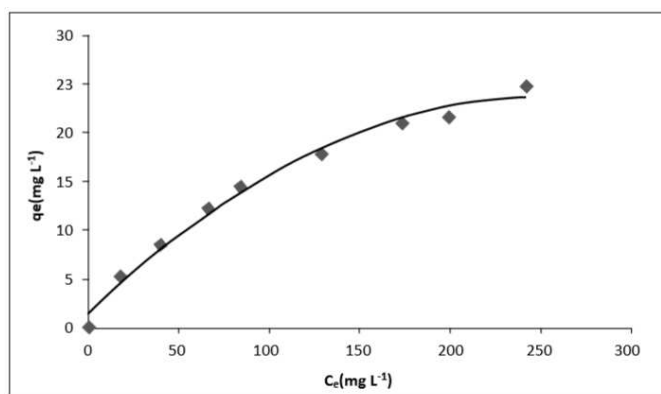
- Propriedades do Adsorvente e Adsorvato

Para que ocorra a adsorção as características dos materiais utilizados são importantes. Desta forma, os fatores que estão relacionados ao adsorvente são: a área superficial específica, porosidade (volume específico, distribuição e tamanho dos poros) e grupos funcionais atuantes na camada superficial do material^{2,23}. No adsorvato são referentes ao tamanho da espécie, pois atua no transporte intraparticular. Também são significativos a polaridade (questão de afinidade) e grupos funcionais presentes na superfície do material²³.

2.1.2 Equilíbrio de Adsorção

Quando o adsorvente entra em contato com o adsorvato a interação entre ambos se inicia e assim ocorre a adsorção. Ao longo deste processo é alcançado o equilíbrio, ponto onde a concentração de soluto na fase líquida permanece constante (C_e), sendo este momento necessário para que importantes variáveis sejam obtidas²⁷. A capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) também é definida e assim gráficos que possuem a relação entre (q_e) versus (C_e) podem ser feitos²³. A figura 1, mostra um exemplo desta relação.

Figura 1: Exemplo de isoterma de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al*, 2014 [²³].

A massa (m) de um adsorvente é colocada em contato com certo volume (V) de solução que contém o adsorvato em uma concentração inicial (C_o), então após essa interação ocorrer alcança-se uma concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e)²³. Desta maneira os dados para a construção do gráfico (q_e) versus (C_e) são calculados²⁴. Para encontrar (C_e) a análise da solução sobrenadante é utilizada²⁵. Cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria de absorção ou emissão, entre outros meios, são exemplos de métodos analíticos usados para essas análises. Dados matemáticos como balanço de massa indicam que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual a quantidade de adsorvato tirado da solução²⁴. A equação 1 demonstra como encontrar o valor de (q_e):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q_e : capacidade de adsorção;

C_o : concentração inicial;

C_e : concentração no equilíbrio;

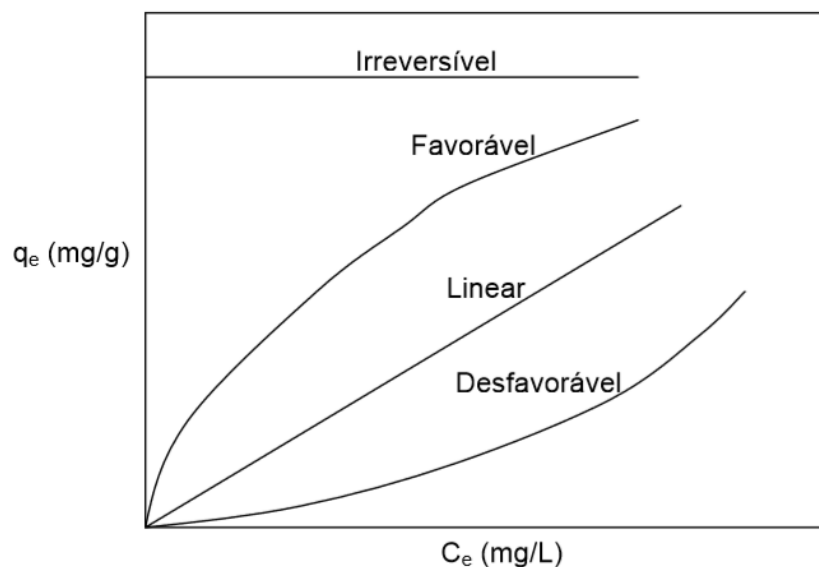
V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

Cabe ressaltar que as unidades das variáveis podem mudar de acordo com o estudo a ser realizado, entretanto é necessário que um sistema de unidades compatíveis seja seguido.

No eixo vertical são mostrados os valores de (q_e) e no eixo horizontal os valores encontrados para (C_e), assim é feita a construção do gráfico chamado de isoterma de adsorção²⁸. Esses dados apresentam o estudo de um ensaio feito à temperatura constante, por isso a definição de uma isoterma é dada como um diagrama contendo informações da variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida para determinada temperatura²³. A partir dessas informações são demonstradas as formas do mecanismo de adsorção na figura 2²⁹. De acordo com Nascimento *et al*²³, Alves²⁴ e Site²⁵:

Figura 2: Possíveis isotermas de adsorção.



Fonte: Alves, 2007 [24].

- **Favorável:** para uma baixa concentração no equilíbrio do adsorvente na fase fluida, a massa de adsorvato retida por unidade de massa é alta;
- **Linear:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- **Não favorável:** mesmo para uma alta concentração no equilíbrio do adsorvente na fase fluida, a massa de adsorvato retida por unidade de adsorvente é baixa;
- **Irreversível:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

2.1.3 Modelos de Isotermas de Adsorção

Em geral, para tentar obter informações sobre mecanismos de adsorção, modelos de isotermas são corriqueiramente utilizados.

Isotermas são conhecidas como análises que abrangem os dados de determinado sistema de adsorção ocorrendo em uma certa temperatura²⁵, assim os modelos de isotermas utilizados neste estudo são: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Os dois primeiros são comumente utilizados pois possuem menos parâmetros facilitando os cálculos, além do modelo de Langmuir prever sobre a capacidade máxima de adsorção e o modelo de Freundlich mostrar o comportamento dos dados experimentais²³.

- **Isoterma de Langmuir:**

O modelo de Langmuir é um dos mais usados na adsorção, pois possui um número definido de sítios que, por sua vez têm energia equivalente e assim as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras³⁰. Também é válido ressaltar que a adsorção acontece em monocamada, isto é, cada sítio suporta apenas uma molécula adsorvida²⁷. A equação 2 demonstra esse modelo no cálculo de (q_e).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L = constante de interação entre o adsorvato e adsorvente (L/mg);

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Um ponto importante desse modelo está ligado ao fator de separação (R_L), que é considerado um indicativo do grau de desenvolvimento do sistema de adsorção^{23,30}. Para calculá-lo é necessário o uso de K_L e $q_{máx}$ que são: a constante de adsorção de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$), relacionada com a energia de adsorção e a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$), respectivamente²³. A equação 3 mostra como calculá-lo.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

A classificação do R_L segue a tabela a seguir:

Tabela 1: Relação dos valores de R_L para adsorção.

R_L	Processo de Adsorção
>1	Não favorável
=1	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
=0	Irreversível

Fonte: Moreira, 2008 [²⁹], adaptado pelo autor.

- **Isoterma de Freundlich**

Considera-se este modelo como um dos pioneiros ao representar em uma equação a relação entre o material adsorvido e a sua concentração na solução^{23,31}. É utilizado em modelos considerados não ideais, superfícies heterogêneas e na adsorção ocorrida em mais de uma camada²⁴.

Para Moreira²⁹, neste tipo de isoterma aplica-se uma distribuição exponencial que distingue diferentes tipos de sítios de adsorção nos quais possuem distintas energias adsorptivas, por isso é considerado um sólido heterogêneo.

A representação do modelo se dá pela equação 4, a seguir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

K_F = Constante da capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$);

C_e = concentração de equilíbrio da solução (mg/L);

$1/n$ = constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

- **Isotermas de Redlich-Peterson**

Como existem diversos padrões na adsorção e com eles há a variação de parâmetros, a concentração da solução de adsorvato deve ser levada em consideração²⁴. Baseado nessa informação, o modelo de Redlich-Peterson é capaz de modelar o processo adsorptivo em grandes variações de concentração³². Isso é possível graças a um ajuste em sua equação, isto é, este modelo de isoterma possui uma função diferente da linear, ou melhor, uma função exponencial no denominador de sua fração e dependência linear no numerador^{23,33}. Portanto, pode ser usada tanto em processos homogêneos quanto heterogêneos²³. Na equação a seguir mostra-se o modelo.

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (5)$$

onde K_{RP} , α e β são constantes, ou parâmetros desse modelo de isoterma.

Muitas vezes há certa dificuldade em classificar o sistema no modelo de Langmuir ou de Freundlich, então faz-se uso do modelo de Redlich-Peterson, pois nesse modelo existe uma aproximação aos demais²³. Por exemplo, quando β é próximo a 1 existe uma maior aproximação ao modelo de Langmuir o que está relacionado com uma baixa concentração da solução que contém o adsorvato²³. Entretanto, se o β tende a zero o modelo aproxima-se mais de Freundlich indicando altas concentrações da solução de adsorvato²³.

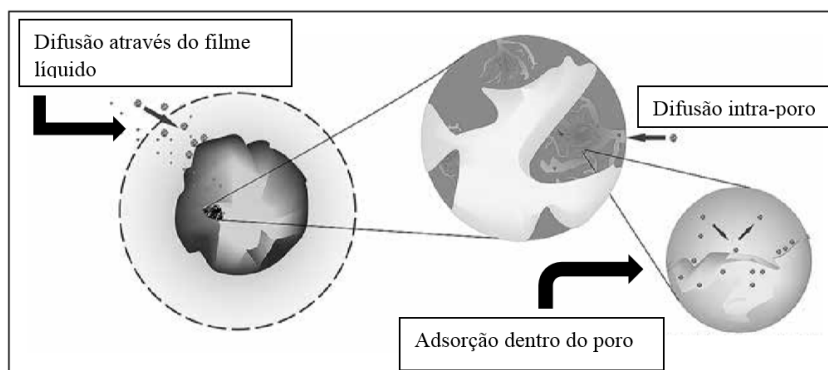
2.1.4 Cinética de adsorção

A velocidade em que o processo de adsorção ocorre é um importante fator, portanto através da cinética da adsorção a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida à medida que passa o tempo pode ser mensurada^{23,34}. Há ocorrência de transferência de massa dos componentes da parte externa para a parte interna do adsorvente, ou seja, há a passagem pelos macroporos até o interior da partícula³⁵. Segundo Nascimento *et al*²³, os fatores em agem neste mecanismo são:

- Transferência de massa externa, isto é, as moléculas são transferidas da fase fluida para a camada superficial mais externa do material adsorvente através de um fluido, ou melhor, a solução que contém o adsorvato;
- Difusão nos poros e superfície, ou seja, as moléculas se difundem por meio do fluido para o interior dos poros e isso está relacionado a difusão das mesmas na superfície do material adsorvente.

Na figura são demonstradas as etapas que ocorrem na cinética.

Figura 3: Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al*, 2014 [²³], adaptação do autor.

Existe na primeira etapa da adsorção a influência da concentração do adsorvato e também da agitação, por essa razão, o aumento da concentração do soluto é capaz de promover a aceleração da difusão do soluto para a superfície do sólido²⁴. Como mencionado, a capacidade máxima de adsorção é encontrada através da isoterma de adsorção no equilíbrio. Para adsorventes com microporos a próxima etapa (segunda etapa) é considerada como determinante³⁴.

Alguns fatores podem afetar a velocidade da adsorção, sendo eles: o pH, a temperatura, força iônica, agitação, concentração inicial do adsorvato, tamanho das partículas e dos poros presentes na superfície². Conseqüentemente existe uma relação entre a homogeneidade esférica de partículas adsorventes e a variação da concentração de espécies do adsorvato contidas na superfície do material²³. Desta forma, é possível inferir que o adsorvato pode difundir no interior da partícula do adsorvente, sendo esta a definição da Lei de Fick (modelo de difusão homogênea das partículas)²³. Esta é equação é dada a seguir.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (6)$$

Onde:

D_e : coeficiente de difusão efetivo ($m^2.s^{-1}$);

r : raio do poro (cm);

t : tempo;

q : concentração do adsorvato.

Existe uma preferência de adsorventes que possuam poros e por isso a distribuição e tamanho dessas estruturas pela superfície do material interferem nos mecanismos de difusão²⁴. De acordo com Nascimento *et al*²³, a difusão intrapartícula ocorre de duas maneiras: nos macroporos e nos microporos.

Para o primeiro caso há uma facilidade porque há diferenças nos tamanhos das partículas do soluto (adsorvato) e dos poros²⁵. Geralmente a taxa de difusão sofre influência pelos parâmetros de difusividade mútua (entre o soluto e o adsorvente), tamanho dos “pellets”, concentração do soluto e fator de tortuosidade²³. De acordo com os mecanismos de difusão têm-se: difusão molecular, difusão de Knudsen entre outros²³.

Ainda segundo Nascimento *et al*²³, as definições de difusão molecular e Knudsen são descritas a seguir:

- **Difusão molecular (D_m):**

Este tipo de difusão em poros ocorre das moléculas no fluido para o interior dos poros do adsorvente. Como características principais é possível observar poros considerados grandes e difusão de moléculas ocorrendo da mesma forma como se não existisse parede de poros. Nesta difusão existe a dependência dos fatores da matriz porosa, tais como, a porosidade ($\epsilon\rho$) e fator de tortuosidade ($\tau\rho$). Esta difusão está correlacionada a equação a seguir.

$$D_e = D_m \frac{\epsilon\rho}{\tau\rho} \quad (7)$$

O valor da distância percorrida pelo poro no interior dividida pelo diâmetro da partícula, é dado como fator de tortuosidade. Sendo assim, normalmente os valores para este parâmetro estão entre 2 e 6^{23,34}.

O coeficiente de difusão molecular é representado por D_m (cm².s⁻¹) e pode ser obtido a partir da correlação de Wilke-Chang apresentada adiante, lembrando que o valor 2,6 é relacionado ao solvente sendo este a água e também é considerado adimensional²³:

$$D_m = 7,4 \times 10^{-8} \left(\frac{2,6 M^{1/2} T}{\mu V_m^{0,6}} \right) \quad (8)$$

Onde:

M: massa molar do solvente (g.mol⁻¹);

V_m: volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição (cm³.mol⁻¹);

T: temperatura (K);

μ : viscosidade do solvente (cp).

- **Difusão de Knudsen (D_k):**

A difusão de Knudsen é relacionada às colisões das partículas do adsorvato e as paredes dos poros do adsorvente, porém estas colisões necessitam ser mais comuns do que as colisões entre as próprias moléculas. Frequentemente o diâmetro do poro do adsorvente pode estar próximo ao do adsorvato e assim acontece essa difusão. O

seu coeficiente de difusão não depende de parâmetros, como a pressão. O modelo é demonstrado pela equação:

$$D_K = 9700 r \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

na qual:

r: raio médio do poro (cm);

M: massa molar do adsorvato;

T: temperatura (K).

Em geral, as difusões moleculares e de Knudsen aparecem simultaneamente e assim a difusão dita como efetiva e dada pela equação²³:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_m} \quad (10)$$

2.1.5 Modelos cinéticos de adsorção

Os mecanismos controladores da adsorção são exemplificados como: (i) reações químicas, (ii) controle da difusão e (iii) transferência de massa, e podem ser avaliados a partir dos modelos cinéticos lineares²³. Os modelos mais utilizados são o de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, por isso são apresentados a seguir³⁵.

- Modelo de pseudo-primeiro ordem

Este primeiro modelo está baseado no quanto um sólido poderá adsorver um soluto de uma solução líquida^{23,25}. A equação a seguir representa o processo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Em que:

K_1 : constante de taxa de adsorção deste modelo (min^{-1});

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo (mg.g^{-1}).

Na integração da equação em parâmetros de contorno $t=0$ a $t=t$, sendo para x as mesmas condições, $q_t=0$ e $q_t=q_t$:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

Onde:

t: tempo de reação (min).

- Modelo de pseudo-segunda ordem

A principal diferença deste modelo para o de primeira ordem é que é considerado para análise todo o tempo de contato^{23,34}. Na equação a seguir é mostrado o modelo de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Onde:

K₂: constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹min⁻¹).

Integrando do mesmo modo ao modelo de primeira ordem, é obtido:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (14)$$

O estudo da cinética de adsorção é importante para obtenção de dados do sistema, tais como, o melhor tempo de adsorção, qual a melhor concentração para o processo de adsorção estudado entre outros. Logo, os modelos de cinética de adsorção são imprescindíveis para que estas informações sejam obtidas.

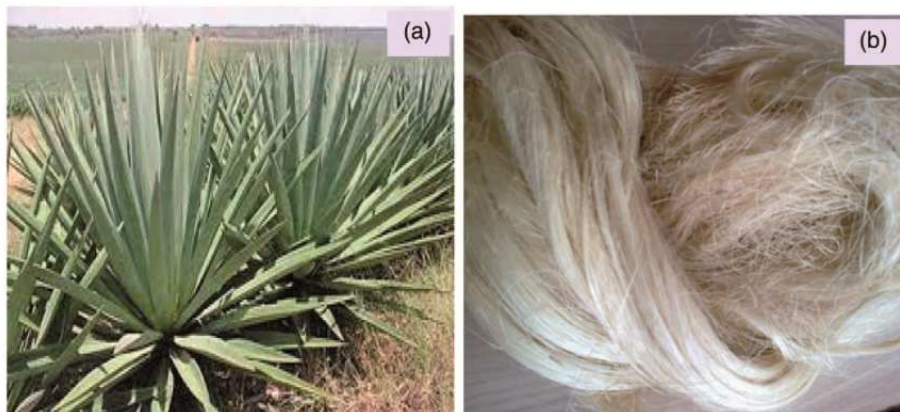
2.2 Sisal

O sisal é uma planta de boa adaptação, por isso há exemplares em diversos países como México, Estados Unidos, África e Brasil²¹. Os primeiros pés foram encontrados na Bahia no ano de 1903 e esta foi a primeira espécie desse gênero cultivada no país^{36,37}. Vale mencionar que o seu cultivo e extração gera diversos empregos na região onde ocorre, e pelo clima favorável, o Brasil é um dos principais produtores da fibra³⁷.

A partir das folhas de sisal, também conhecida como *Agave sisalana*, retiram-se as fibras²¹. As folhas possuem uma largura de 8 a 14 cm e 100 a 120 cm de comprimento. Somente 3 a 5% do peso são transformados em fibras o restante são produtos do resíduo do processamento, como por exemplo, adubo orgânico e ração animal²¹. A sua gama de aplicações é bastante abrangente podendo as fibras serem usadas desde artesanatos até

em compósitos de reforço presentes na engenharia civil³⁸. Existem dois tipos de procedimentos principais que são capazes de retirar essas fibras: método de ebulição e mecânico^{21,36}. No primeiro, as folhas são fervidas e depois de amolecidas são batidas para a extração da fibra^{23,38}. No segundo método as folhas são colocadas em uma máquina chamada raspador, onde é tirada a matéria prima²¹. A figura 4 mostra a planta *agave sisalana* já seca e na figura 5 o raspador.

Figura 4: Planta de sisal (a) e fibras de sisal (b).



Fonte: SAHU, P. & GUPTA, M. K., 2017 [21].

Figura 5: Raspador (a) e folhas da planta de sisal (b).



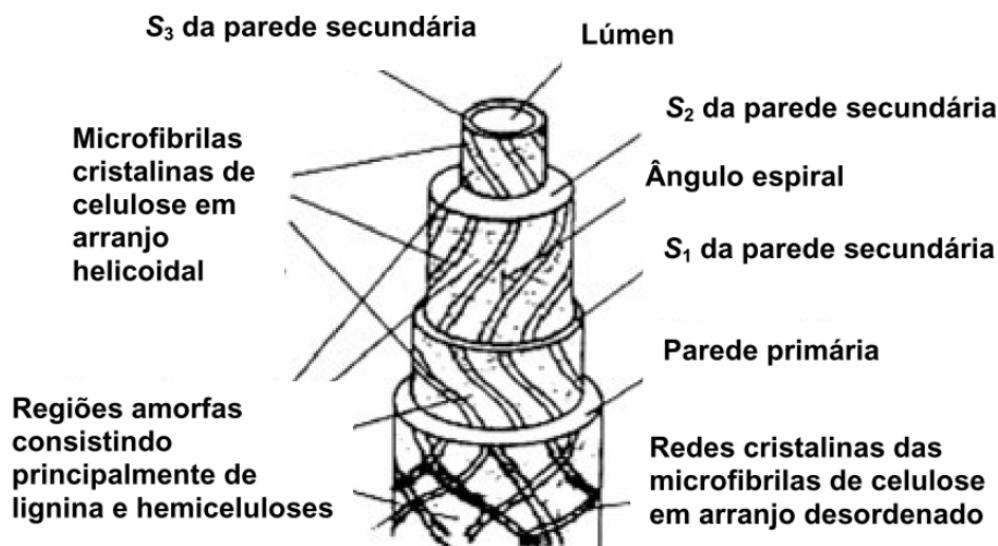
Fonte: SAHU, P. & GUPTA, M. K., 2017 [21].

2.2.1 Estrutura

Composta por várias paredes longitudinais, cada fibra possui quatro componentes: parede primária, parede secundária espessa, parede terciária e lúmen³⁷. Todas as paredes contém fibrilas com estrutura reticulada³⁷. O diâmetro médio da parede primária é de 23

μm , e a parede secundária está localizada dentro da primeira e as fibras estão dispostas num ângulo de espiral de 40° com inclinação de 18 a 25° ²¹. A terceira parede, que é a mais interna e mais fina, possui estrutura fibrilar paralela com um diâmetro médio de $11 \mu\text{m}$, além de envolver o lúmen²¹. A figura a seguir ilustra as camadas.

Figura 6: Estruturas que compõe as fibras de sisal.



Fonte: VIEIRA, 2013^[37].

2.2.2 Composição química

Como é considerada um polímero natural sua composição é formada por celulose, sendo o componente principal com 67 a 78%, hemicelulose, componente secundário com 10 a 14% e por fim lignina com 8 a 11%³⁹. A partir de seus componentes algumas funções exercidas pelos mesmos são citadas, como por exemplo, a celulose atua na resistência mecânica da fibra, no alto grau de polimerização e também ajuda no caráter hidrofílico da fibra de sisal³⁹. A hemicelulose atua como matriz da celulose e exerce influência no aumento da densidade e empacotamento da parede celular⁴⁰. Por fim a lignina é responsável por manter as fibras unidas e também opera como agente capaz de enrijecer as cadeias de celulose presentes na parede da fibra⁴¹. É importante ressaltar que o conhecimento da composição e estrutura do material a ser estudado, tais como as propriedades ligno-celulósicas da fibra de sisal, facilita o entendimento de todas as

possíveis modificações causadas pelos tratamentos físicos ou químicos utilizados para obtenção de mudanças em sua camada superficial³⁷.

2.2.3 Modificação superficial

Segundo Gupta²¹, diversos procedimentos podem ser realizados afim de modificar a estrutura química ou física superficial da fibra de sisal, já que esta fibra possui diversas aplicações e uma aceitação grande a mudanças. Dentre as principais mudanças buscadas por pesquisadores estão aquelas relacionadas as propriedades mecânicas, hidrofiliabilidade da fibra, adsorção e degradação térmica²¹. Diferentes métodos analíticos, como por exemplo, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier³⁶, microscopia eletrônica de varredura²¹, análise termogravimétrica⁴², dentre outras, são usados para esse tipo de estudo.

2.3 Plasma

Existem diversos meios de modificar superfícies, porém a maioria desses recursos podem trazer alguma desvantagem para a natureza, como por exemplo a geração de resíduos, uma vez que se faz necessário o uso de reagentes químicos no processo⁴. Como uma alternativa para esse efeito deletério ao meio ambiente, as descargas luminescentes, mais comumente chamadas de plasmas, têm sido usadas abundantemente quando se trata de tratamentos superficiais^{14,15}.

A matéria pode existir em cinco estados físicos diferentes, sendo eles: sólido, líquido, gasoso, plasma e condensado de Bose-Einstein⁴³. Ao encontrar uma substância no estado sólido é possível fornecer energia a mesma, e se esta energia for suficiente ela passará ao estado líquido^{44,45}. Já no estado líquido, se mais energia for cedida à substância esta alcança o estado gasoso⁴⁵. Se continuar ganhando energia ao ponto que suas moléculas se ionizem, isto é, sejam diferenciadas em íons e elétrons, há a formação do plasma⁴³. Desta forma, uma substância pode existir em mais de um estado físico, considerando apenas os três primeiros, sob condições de pressão e temperatura⁴⁵. A principal diferença entre o plasma e o estado gasoso é a quantidade de partículas energéticas que estão presentes no plasma, como por exemplo, elétrons, íons positivos, negativos, átomos, moléculas e também radicais livres⁴⁴. Apesar de possuir uma atmosfera bastante energética este sistema é considerado como neutro, porque há um equilíbrio entre partículas (íons) positivas e negativas⁴⁶. Os plasmas são encontrados na

natureza, como na aurora boreal, e também em sistemas manipulados pelo homem, como as lâmpadas fluorescentes e outros².

Segundo Smith⁴⁵, quatro passos são necessários para a formação desta descarga luminescente (Plasma): excitação e relaxação, ionização e recombinação. Tudo começa com energia sendo fornecida ao sistema através de uma fonte, tais como, por descarga contínua (DC), rádio frequência (RF) e emissão de micro-ondas^{13,16}. Neste estudo a fonte utilizada é a de micro-ondas e possui um magnetron com frequência de 2,4GHz e 1000W de potência.

Com o fornecimento de energia ao sistema dá-se início a uma aceleração do elétron pelo campo elétrico aplicado, e então este elétron acelerado pode colidir com um átomo neutro transferindo energia na colisão⁴⁷. Quando o átomo neutro absorve essa energia pode ocorrer a remoção de um elétron de sua camada mais energética (camada mais externa), resultando em elétrons livres e íon positivo⁴⁸. Este processo só é possível se a energia de ionização (potencial de ionização) for suficiente, uma vez que esta é a quantidade mínima de energia para ejetar um elétron⁴⁵. Outro ponto importante é que em gases não ionizados há a presença de algumas partículas carregadas⁴⁶. O processo continua e assim é mantido o plasma, sendo estes considerados os fenômenos de excitação e ionização⁴⁸.

Os processos de relaxação e recombinação são contrários a excitação e ionização, respectivamente⁴⁹. Sendo assim, os íons produzidos entram em contato com elétrons para formarem átomos neutros alterando a energia cinética do conjunto⁴⁵. Se este processo ocorresse em maior quantidade do que a ionização o plasma seria extinto, entretanto existe um equilíbrio entre a ionização e recombinação e assim o plasma continua⁴⁵.

Em resumo, íons e elétrons livres são produzidos após a aceleração fornecida pelo campo elétrico e assim há a colisão com outras moléculas, corroborando com a produção de novas ionizações, estes processos são chamados de excitação e ionização⁴⁵. Portanto, a condição da matéria no estado ionizado continua enquanto tenha o fornecimento de energia ao sistema¹⁶. As descargas luminescentes particulares ao plasma são causadas pela relaxação e recombinação, de modo que permitam que as moléculas retornem ao seu estado fundamental (original), e assim aconteça novas ionizações⁴⁵.

2.3.1 Temperatura de um plasma

As partículas ionizadas (elétrons e íons) receberam energia para alcançarem este estado, assim sua temperatura interna é maior que partículas neutras (átomos e moléculas), já que para estas não foi fornecida a mesma quantidade de energia⁴⁹. Assim, através do nível de ionização das partículas em uma descarga de plasma é possível estimar sua temperatura⁵⁰. Por isso, os plasmas frios são aqueles em que as partículas são menos ionizáveis⁵¹. Em contrapartida, os plasmas quentes são aqueles em que as partículas são mais ionizadas, quando comparado com plasmas frios¹⁵. A variação de temperatura de um plasma quente pode atingir de 4.000 a 20.000K, isto é, uma variação bem superior aos plasmas frios que vão desde 50 a 1.000°C¹⁶. Neste trabalho o plasma produzido é considerado frio por se enquadrar nas especificações desta definição.

2.3.2 Tipos de tratamentos obtidos pelos plasmas

Os sistemas de plasma são capazes de exercer diferentes modificações sobre as superfícies que tratam, por exemplo, o processo denominado PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) é uma técnica de deposição de filmes que ocorre graças a precursores presentes na fase gasosa que são ativados por descargas luminescentes⁴⁶. Já os sistemas considerados “etching” podem desgastar a superfície do material⁴⁷ e por fim os plasma reativos fazem modificações químicas⁴ nas superfícies que estão em contato com os gases e espécies do plasma. Além disso, os plasmas em geral são tipos de tratamento efetivos, limpos, de fácil realização e de baixo custo após construção do equipamento⁴³.

Neste trabalho o tipo de plasma utilizado foi o plasma reativo, entretanto a construção do equipamento permite também a realização de PECVD, alterando as combinações de gases usados durante o tratamento.

Na deposição de vapores químicos assistido por plasma (PECVD) o tratamento de matéria ocorre no interior de uma câmara com a utilização de vácuo. O vácuo é importante, pois, átomos não interessantes ao processo são retiradas, de modo que o ambiente de tratamento fique menos poluído, e o livre caminho médio de uma partícula a outra se torna maior⁴⁷. Desta maneira o percurso da colisão de partículas fica maior e promove maior energia⁵². É importante ressaltar que sem as colisões não há ionização e o plasma não é formado⁴⁵.

Além do vácuo, a pressão do sistema também é um fator determinante, porque em pressões altas o livre caminho médio não é suficiente para absorver energia do campo elétrico que impulsiona a aceleração das partículas para que haja as colisões⁵². Isso acontece pelo fato de que há muitas colisões sucessivas em sistemas com alta pressão⁵³. Por outro lado, em pressões baixas não existe tanto átomos para que ocorra essas colisões sucessivas, sendo assim a frequência de colisão se torna muito baixa para que seja mantido o plasma⁵². Então, a pressão é um parâmetro que deve ser meticulosamente estudado para obtenção de um plasma condizente para o tratamento necessário⁴⁸.

O trabalho realizado pelo campo elétrico para acelerar partículas é proporcional à energia cinética de um íon, de acordo com a equação apresentada a seguir:

$$W = \int_a^b \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -Q \int_a^b \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \quad (15)$$

Onde

W = trabalho realizado pelo campo elétrico para mover uma partícula;

Q = carga elétrica;

\mathbf{F} = vetor força;

\mathbf{E} = vetor campo elétrico.

A ionização de um gás é possível desde que seja fornecida energia suficiente, contudo em alguns casos há a necessidade de muita energia, por isso, é viável a utilização de meios para facilitar esse processo e assim alcançar a formação do plasma⁵⁴. Dentre as práticas usáveis que colaboram com o a geração do plasma estão: o uso de baixas pressões (vácuo parcial) juntamente com a utilização de um gás nobre⁴⁸. Embora esses gases precisem de maior energia de ionização (mostradas na tabela 2), a equação 15 mostra que a energia cinética do íon depende (está em função) do livre caminho médio, ou seja, a distância percorrida pelo átomo para que ocorra a colisão⁵⁴.

O livre caminho médio pode ser obtido através da equação mostrada a seguir:

$$\lambda = \frac{k.T}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \rho} \quad (16)$$

Onde:

λ = caminho médio;

σ = é a seção de choque;

ρ = pressão do sistema;

T= temperatura do gás;

K= constante de Boltzman.

Tabela 2: Energias de ionizações.

Gás	Energia de Ionização(eV)
Argônio (Ar)	15,8
Nitrogênio (N ₂)	15,6
Oxigênio (O ₂)	12,1
Dióxido de carbono (CO ₂)	13,8

Fonte: Adaptação dos autores: ATKINS e PAULA, 2017 [⁵⁴] e MACHUNO, 2017 [⁵⁵].

Ao analisar a última equação percebe-se que quanto maior o livre caminho médio (λ), menor é a seção de choque (σ), ou seja, existe uma proporcionalidade entre ambos⁴⁵. Deste modo, um estudo para alguns gases nobres, entre eles o argônio, mostra que para os mesmos parâmetros de temperatura e pressão o argônio exibe um maior livre caminho médio utilizando menor energia de excitação⁴⁵. Conseqüentemente, há uma maior instabilidade inicial necessária para a formação do plasma⁵³. Logo, a utilização deste gás para o tratamento do material no plasma é feita neste estudo, a fim de facilitar a geração do mesmo. Alguns valores da seção de choque de gases são demonstrados na tabela 3.

Tabela 3: Seção de choque de alguns elementos.

Gás	Seção de choque (nm⁻²)
Argônio (Ar)	0.36
Nitrogênio (N ₂)	0.43
Oxigênio (O ₂)	0.40
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.52

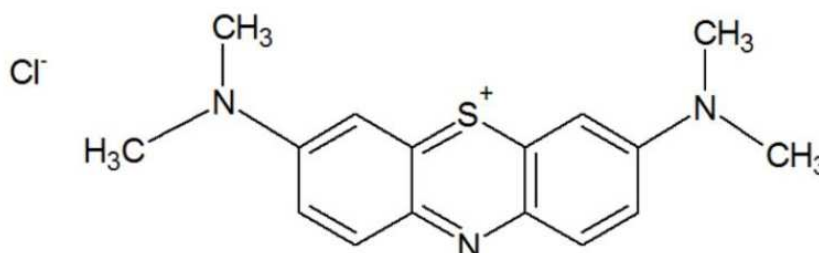
Fonte: Adaptação dos autores: ATKINS e PAULA, 2017 [⁵⁴] e MACHUNO, 2017 [⁵⁵].

2.4 Azul de metileno

Para que aconteça a adsorção é necessário que algum componente seja retirado da solução, no presente trabalho o corante azul de metileno é usado. Características como o comprimento de onda definido em 560 nm, ou seja, absorve na região do visível, também

possui forma catiônica, quanto, ao seu pH pode ser usado em ampla faixa de 1 a 11 sem alterar suas propriedades quando encontrado na sua forma protonada^{2,12}. Também é de fácil acesso na maioria dos laboratórios. A figura a seguir mostra a estrutura química do corante. Dentre as principais aplicações para este composto está o uso como corante em diversos setores industriais e também o uso como indicador químico em titulações redox⁷.

Figura 7: Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: ALMEIDA, 2016 [56].

2.5 Métodos de análises

Serão brevemente descritos a seguir as principais técnicas de análises utilizadas nesse trabalho para caracterização das fibras de sisal utilizadas como material adsorvente.

2.5.1 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier

As radiações eletromagnéticas capazes de interagir com a matéria, levando alterações entre os níveis de energia das moléculas e átomos, são dependentes da energia incidente correlacionada ao comprimento de onda da radiação⁵⁷. Sendo assim, estas interações são estudadas na espectroscopia e tem o objetivo de medir quantitativamente os grupos funcionais orgânicos, como, O-H, N-H, C-H e C=O, além de outros inorgânicos⁵⁸. A equação 17 representa a relação entre a energia incidente e o comprimento de onda é apresentada a seguir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \quad (17)$$

Onde:

$\bar{\nu}$: número de onda;

λ : comprimento de onda;

f: frequência da onda;

c: velocidade de luz no vácuo.

A região espectral do infravermelho onde é feita a espectroscopia possui comprimento de onda variando de $0,78\mu\text{m}$ a $1000\mu\text{m}$, e a partir destes valores é realizada a divisão do espectro em: infravermelho próximo (FTNIR) que possui comprimento de onda de 780 a 2.500nm, infravermelho médio (FTIR) com valores de 2.500 a 5.000nm para o seu comprimento de onda e infravermelho distante (FAR) que apresenta variação de 5.000 a 100.000nm para seu comprimento de onda⁵⁸. Neste trabalho foi usado o infravermelho considerado médio, com número de onda de 4.000 a 400cm^{-1} e frequência no intervalo de $1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}\text{Hz}$.

Para que ocorra a absorção de uma radiação infravermelha por uma molécula alguns fatores são necessários, tais como: o momento dipolo de uma molécula necessita ser alterado através de um movimento vibracional ou rotacional, (causado pelo campo elétrico), desta maneira, a interação entre a molécula e o campo elétrico alternado da radiação pode ocasionar alterações na amplitude de algum movimento da molécula⁵⁸. A diferença de carga e a distância entre dois centros de carga é o que define o momento dipolo⁵⁷.

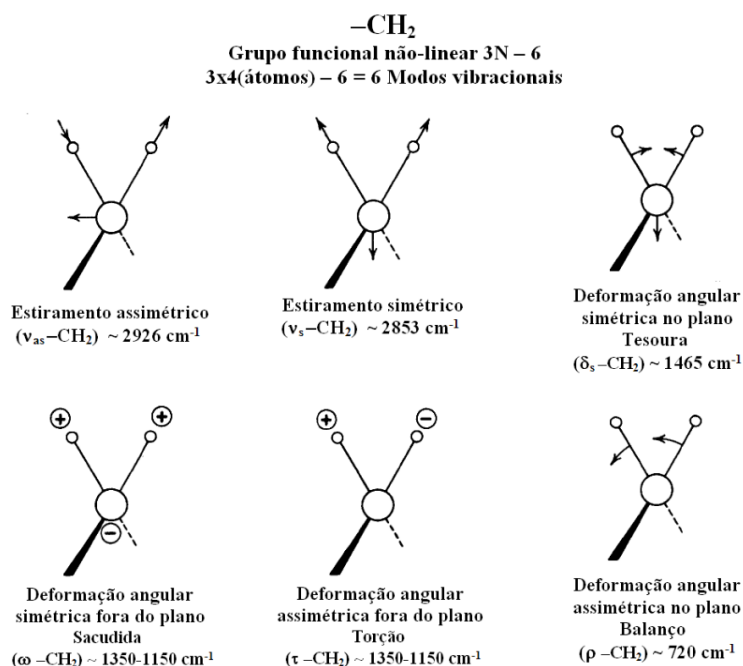
No decorrer de uma vibração ou rotação de espécies denominadas homonucleares (O_2 , N_2 ou Cl_2) não acontece alteração no momento dipolo, portanto este tipo de molécula é incapaz de absorver radiação no infravermelho⁵⁷. Contudo, ao ocorrer a variação regular do momento dipolar de moléculas dicotômicas (diatômicas heterogêneas) há o surgimento de um campo capaz de interagir com o campo elétrico relacionado a radiação incidente⁵⁸.

É possível relacionar as características de uma vibração atômica por um modelo mecânico, imaginando que a ligação existente entre dois átomos (massas) é realizada por uma mola, onde a frequência de vibração da mola é determinada pela Lei de Hooke⁵⁸ (indicada na equação 18). Desta forma, a geração de uma perturbação causada por um desses átomos (massas) pela extensão dessa mola tem como consequência uma vibração denominada de movimento harmônico simples⁵⁹.

$$F = k \cdot x \quad (18)$$

Existe uma classificação para o tipo de vibração molecular, sendo estes: vibração de deformação axial ou estiramento (stretching) e vibração de deformação angular (bending), sendo estas deformações consideradas assimétricas ou simétricas⁵⁸. Para as definições das deformações tem-se: as deformações de estiramento, que são causadas pelas oscilações radiais entre a distância de núcleos⁵⁷. Bem como as deformações angulares, que como está descrito no nome, compreendem as alterações dos ângulos entre o plano que a ligação está contida e um plano usado como referência⁵⁸. Dentro das vibrações angulares ainda existe a classificação em simétrica (scissoring) e assimétrica, as duas ocorrendo no plano (rocking), e simétrica (wagging) e assimétrica (twisting) ambas fora do plano⁵⁸. A imagem a seguir mostra a ilustração destas vibrações.

Figura 8: Modos vibracionais para o grupo funcional CH₂. Os sinais (+) e (-) indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.



Fonte: Adaptação de HAACK, 2010 [60].

As vibrações fundamentais são exibidas pelo espectro no infravermelho médio e tem como característica as bandas intensas e bastante definidas⁵⁷. São evidenciadas duas regiões nesse tipo de espectro, sendo a primeira entre 4.000 cm^{-1} e 1.400 cm^{-1} , onde as principais bandas de absorção dos grupos funcionais estão presentes⁶¹. E a segunda está no intervalo de 1.400 a 600 cm^{-1} , denominada como região de impressão digital, isto é, local no qual cada substância mostra um padrão específico de bandas de absorção⁵⁸.

As ondas eletromagnéticas podem causar alguns efeitos nas moléculas, dentre eles a interação da radiação eletromagnética com a matéria acontece por vias de absorção, reflexão ou espalhamento⁵⁸. Assim essas interações mostram as características dos átomos identificados em cada molécula de acordo com a região do espectro envolvido, possibilitando a identificação de compostos⁶¹.

A técnica de espectroscopia no infravermelho médio é bastante corriqueira em controle de qualidade de processos, bem como em produtos industriais e análises de modificações de ligações⁵⁹. Isso se dá pelo fato de ser uma técnica rápida, de fácil e simples preparação de amostras, além de usar pequenas quantidades de material⁵⁹. Colabora também com a determinação simultânea de parâmetros distintos e não é classificada como destrutiva, mas sim limpa, porque não faz uso de reagente agressivos e não há a geração de resíduos⁶¹.

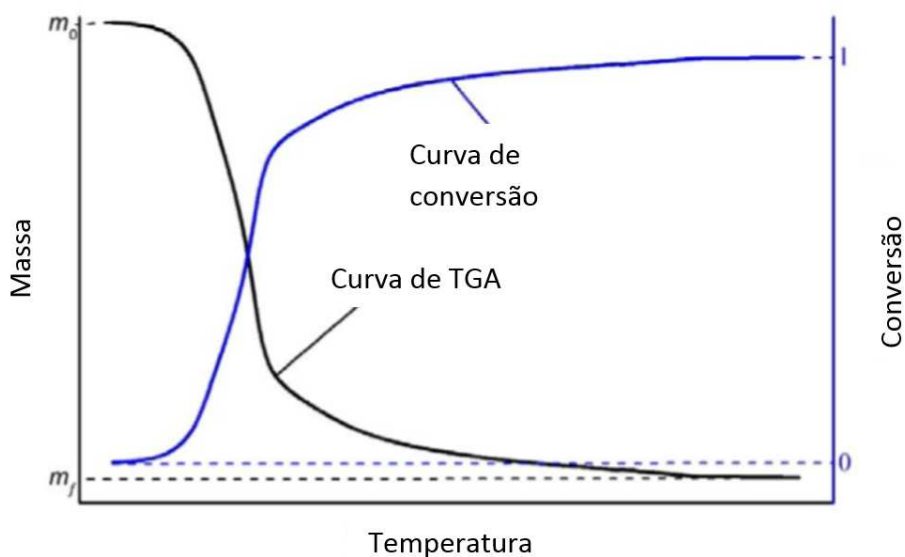
O equipamento utilizado neste trabalho é o FTIR modelo Agilent Technologies, Carry 600 Series FTIR Spectrometer com o auxílio do aparato ATR (*Attenuated Total Reflection*) da marca Pike Technologies, e está situado no laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma na Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

2.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de fornecer informações sobre a decomposição do material a análise termogravimétrica é realizada com o material dentro de um forno que possui uma balança que mede as mudanças de massa em função da temperatura devidamente controlada⁶². Vale mencionar que essa análise também oferece dados sobre estruturas químicas e algumas transições físicas⁶³.

Segundo Cai, J. *et al*⁶³, também é possível obter dados sobre combustíveis sólidos. Dentre as principais técnicas acopladas a este equipamento estão: o EGA, que consiste em uma análise com gás envolvido, também existe a junção com infravermelho (IV) e espectroscopia de massa (MS), entre outros^{62,63}. Portanto, é uma ferramenta muito abrangente que apoia diferentes linhas de estudo. Na figura 9 é possível observar um modelo de informações dados por esta análise. Cada pico observado nos gráficos dessas análises fornece indícios sobre qual substância presente no material sofre a degradação⁶⁴. Por isso, é considerada também uma análise de caracterização.

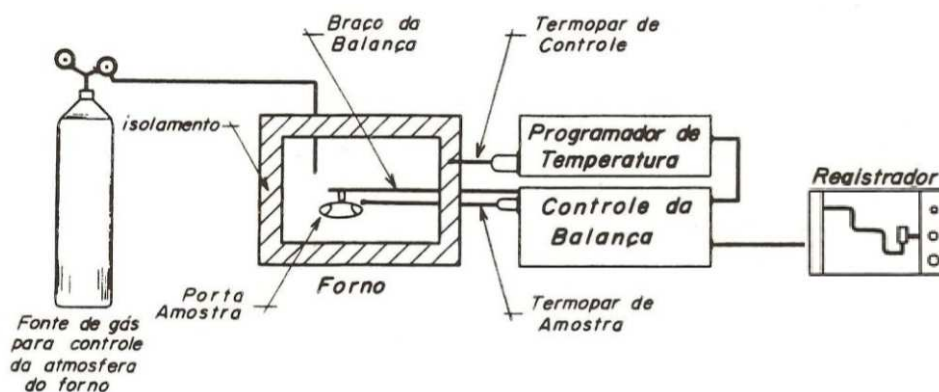
Figura 9: Modelo de dados oferecidos após análise termogravimétrica.



Fonte: Adaptação de CAI, J *et al*, 2018 [63].

Diversos fatores podem influenciar estas análises, dentre eles estão os fatores da amostra, ou seja, as características da mesma e também os fatores do equipamento, isto é, sensibilidade da balança, velocidade de aquecimento, entre outros⁶⁵. Na figura a seguir é mostrado um diagrama com detalhes do processo de análise.

Figura 10: Ilustração que demonstra o funcionamento de um equipamento de análise termogravimétrica.



Fonte: DENARI, 2013 [65].

Para as análises termogravimétricas desse projeto foi utilizado um equipamento de modelo DTG-60H, marca Shimadzu. Este equipamento está localizado no Laboratório Multiusuários de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia.

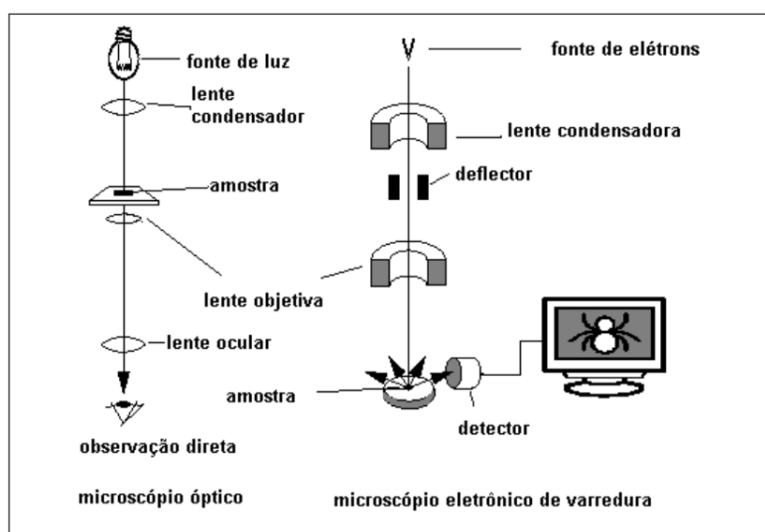
2.5.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Com o uso de um feixe de elétrons colimados e com certa energia cinética, em geral na faixa de kV, é possível fazer imagens topográficas de uma superfície, técnica essa chamada de microscopia eletrônica de varredura (MEV)⁶⁶. O MEV pode oferecer análises de características microestruturais, sobre a morfologia e elementos químicos, em amostras de materiais sólidos. Não poderia deixar de ser mencionado que tudo isso pode ser feito em uma imagem tridimensional, dependendo da forma como a medida é feita⁶⁶.

Desta forma, os átomos da amostra podem interagir com o feixe de elétrons acelerados oriundos de um filamento ou canhão emitindo elétrons característicos durante o processo de interação, resultando assim em uma imagem quando a varredura de superfície é feita^{66,67}. Os sinais emitidos podem variar, sendo os mais empregados para obtenção da imagem provindos dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados⁶⁷.

De modo geral os elétrons secundários possuem baixa energia (<50 eV) são provenientes da influência da amostra e o feixe eletrônico, e gerando imagens com alta resolução⁶⁶. Já os elétrons retroespalhados proporcionam imagens tanto da composição como topográficas, e dispõem de uma energia maior, variando de 50 eV até a energia do elétron primário⁶⁶. Estas são algumas das maneiras em que são obtidas as imagens. A figura a seguir mostra a diferença entre um microscópio eletrônico de varredura e o microscópio metalográfico.

Figura 11: Ilustração que difere o sistema do microscópio metalográfico e o MEV.



Fonte: DEDAVID, *et al*, 2007 [66].

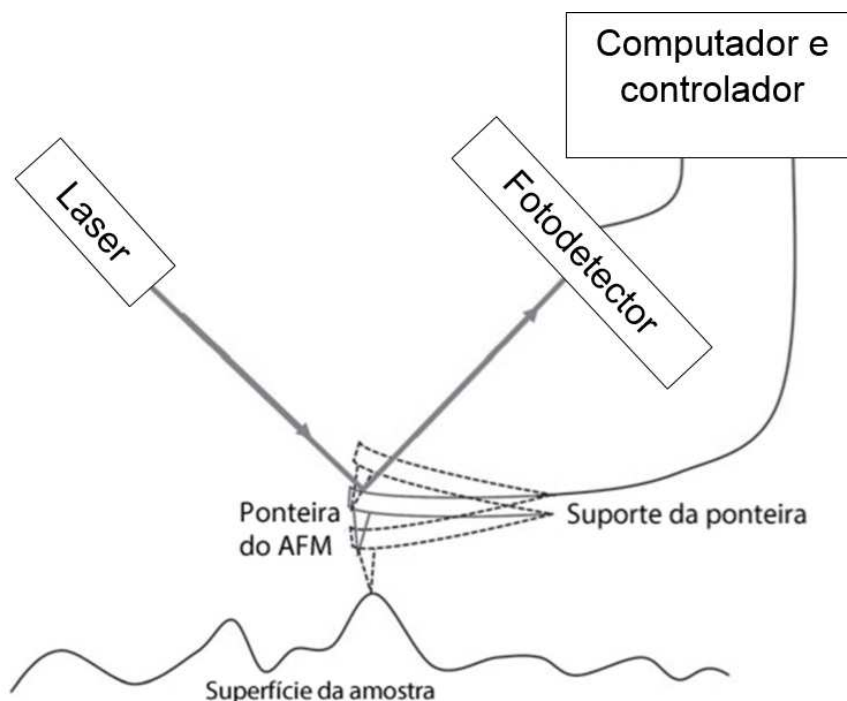
Todas as imagens realizadas para análises desse estudo foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura de modelo JEOL JSM-6010LA, utilizando o módulo de elétrons secundários. Este equipamento está localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, “LaPTec”, da Universidade Estadual Paulista, Campus de Sorocaba-SP.

2.5.4 Microscópio de força atômica (AFM)

Diferente de outros microscópios esse equipamento é capaz de realizar uma varredura na superfície da amostra através de uma sonda e assim detectar mudanças no relevo. Isso é possível graças a interação entre seu *cantilever* (ponteira) e a superfície do material a ser analisado⁶⁸.

Na microscopia óptica a imagem é resultante da reflexão ou transmissão da luz pela amostra, o que é diferente do que ocorre no microscópio de força atômica⁶⁹. No AFM, um feixe de laser incide no *cantilever* (ponteira) e por sua vez é refletido para um fotodetector⁶⁹. Se uma força age na ponteira ocorre uma deflexão, alterando assim a altura da mesma em relação ao ponto de referência, de modo que há também uma variação no local (ponto) onde o laser incide no fotorreceptor⁷⁰.

Figura 12: Ilustração do diagrama de funcionamento do AFM.



Fonte: Adaptação de MACHUNO, 2017 [55].

Portanto, a imagem digital é formada após várias medições efetuadas em diferentes pontos de uma área já demarcada⁵⁵. Em cada um dos pontos mensurados por estas varreduras, distintas alturas são registradas numa área (x versus y). Os modos de operação para execução de análises são de contato, contato intermitente e dinâmicos⁷¹.

Em resumo o modo de contato, como o próprio nome diz, há o contato entre a ponteira e o material medido, sendo assim, a ponteira é arrastada sobre a superfície da amostra⁶⁹. No modo de contato intermitente, entretanto, a ponteira não é arrastada pelo material. O que ocorre é que a ponteira abaixa até a amostra para que seja feita a leitura da altura e depois é levantada para que haja a mudança de direção e a medida da altura seja realizada novamente, isso ocorre repetidas vezes com uma frequência pré-estabelecida⁶⁹. Neste modo não há o desgaste da amostra e por isso é indicado o uso em amostras mais sensíveis, como amostras submersas líquidos⁶⁸. Por fim, no modo dinâmico não há o contato com o material a ser medido, o que ocorre é que a vibração da ponteira é ressoante como em um cristal no *cantilever*⁶⁹. Logo, forças atrativas entre a amostra e a ponteira alteram a frequência de vibração da ponteira e essa diferença faz com que seja possível calcular a força exercida através dessa variação⁵⁵.

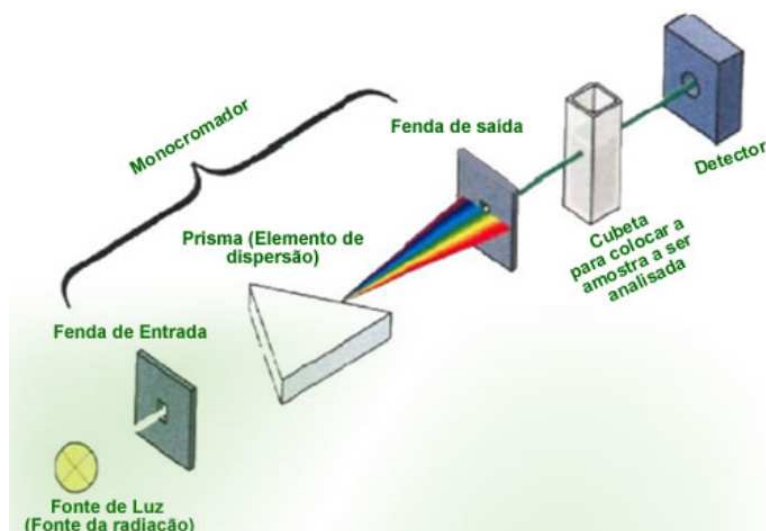
O microscópio de força atômica usado para esse trabalho é um Shimadzu SPM9700 operado no modo dinâmico. E está situado no laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma na Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

2.5.5 Espectrofotômetro

O espectrofotômetro é capaz de medir a quantidade de luz, ou energia radiante, que uma solução pode absorver⁷². Normalmente todo equipamento desse tipo tem um local em que se coloca o recipiente com a solução que se deseja medir a absorbância e este fica entre um detector de radiação e um seletor de comprimentos de onda capaz de indicar o comprimento de onda da luz que passa pela solução^{73,74}. Essa luz pode ser emitida por uma lâmpada incandescente, por exemplo, no caso de medidas na região do visível⁷³.

A espectrofotometria é uma técnica na qual é medida a intensidade da luz transmitida (provinda por um feixe) por uma amostra e o equipamento usado para esta medida é denominado espectrofotômetro⁷³. Na imagem a seguir é demonstrado o princípio de funcionamento do aparelho.

Figura 13: Estrutura interna do espectrofotômetro.



Fonte: MARTINEZ, 2018 [75].

Para este estudo foi utilizado o espectrofotômetro de UV-visível da marca Biospectro SP-22, usando o comprimento de onda 560 nm, para que assim fosse obtido os dados de absorvância para aferição das mudanças de concentrações nas soluções de azul de metileno após ensaios de adsorção. Este equipamento está temporariamente localizado no laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma na Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

2.5.6 Análise resistência mecânica

As propriedades mecânicas dos materiais são importantes para caracterização dos mesmos, uma vez que a partir desses dados é possível classificar se o material pode ser usado para determinado tipo de aplicação específica.

Um dos ensaios mais usados para obtenção de dados sobre a resistência mecânica dos materiais é o ensaio de tração. Nele uma carga uniaxial é aplicada em um corpo de prova específico, de modo que a carga seja aumentada até que se alcance a ruptura do material⁷⁶.

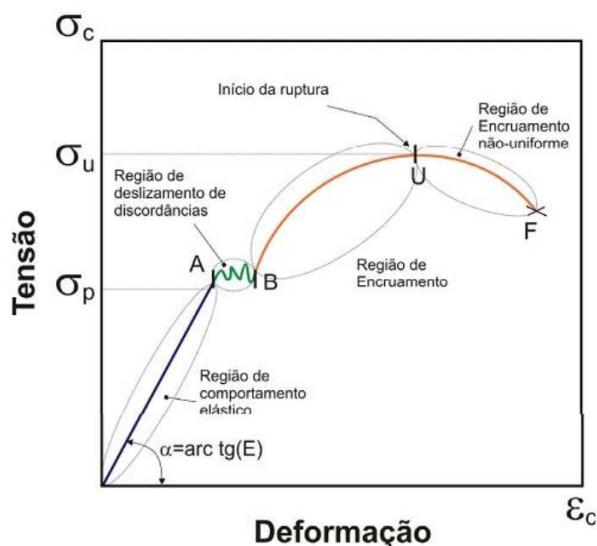
A carga é distribuída pelo corpo de prova uniformemente até o momento da ruptura, onde também é denominado, o momento de carga máxima⁷⁶. Através das deformações do material analisa-se sua uniformidade, porém essa característica termina na ruptura, pois a ruptura normalmente ocorre no local de menor uniformidade (região mais estreita) do corpo de prova⁷⁷. Ao longo do ensaio o aumento da carga é feito

lentamente para que se atinja a uniformidade das medidas, e deste modo o dado obtido seja mais satisfatório⁷⁷.

É válido ressaltar que a precisão do ensaio depende da maneira como o mesmo é conduzido, por isso, é possível obter maior exatidão da análise de tensão com deformações menores⁷⁷. Portanto, nestes tipos de ensaios geralmente a velocidade em que se aumenta a carga é realizada lentamente⁷⁶.

Com o início do ensaio de tração os dados entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ciclo são mostradas através de um gráfico. Um exemplo deste gráfico é mostrado a seguir na figura 14. Neste resultado informações sobre o tipo de deformação (plástica ou elástica) também são obtidas.

Figura 14: Demonstração da curva de tensão.



Fonte: DALCIN, 2007 [76].

Portanto, a tensão é considerada como a força aplicada pela a área da seção e segue o modelo de equação apresentado⁷⁷:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (19)$$

Para que haja a ruptura do material é necessário que este mesmo material tenha em algum momento um comportamento elástico⁷⁷. Por isso, a equação de Hooke para materiais é usada como referência para a deformação adequadas as tensões sobrepostas:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (20)$$

Onde:

E : é o módulo de elasticidade, ou módulo de Young.

ε : é a deformação do material.

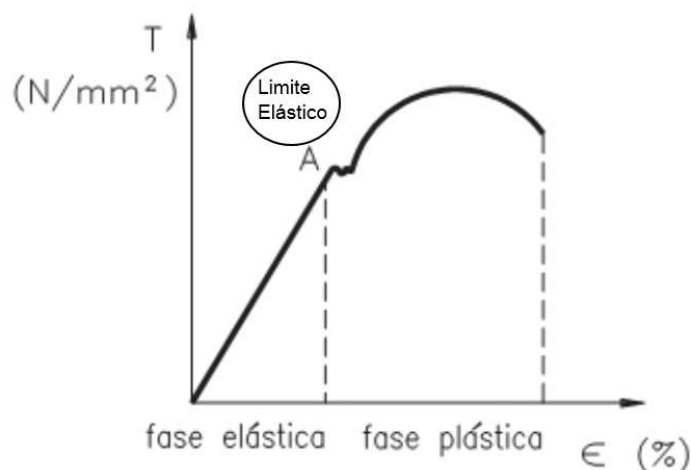
Segundo Dalcin⁷⁶, no decorrer de um período, a deformação elástica permanece constante se a aplicação da carga também for constante, por isso é assumido que uma deformação elástica independe do tempo. Da mesma forma, se a aplicação da carga é retirada a deformação é recuperada a sua forma inicial, isto é, regressa ao valor de zero⁷⁶. Portanto, estando os metais na fase elástica, os mesmos seguem a equação de Hooke para materiais (equação 19), mostrando que as deformações obtidas pelos mesmos são diretamente proporcionais às tensões aplicadas.⁷⁷.

Ao considerar que o módulo de Young dá uma medida sobre a rigidez do material, é possível assumir que a deformação resultante provinda de aplicação de uma tensão aumenta conforme o módulo⁷⁶. Isto é apresentado a seguir:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (21)$$

Em que, l_0 é o comprimento inicial e l o comprimento final para a carga aplicada⁷⁶. A figura a seguir mostra o momento de elasticidade.

Figura 15: Modelo de comportamento elástico.



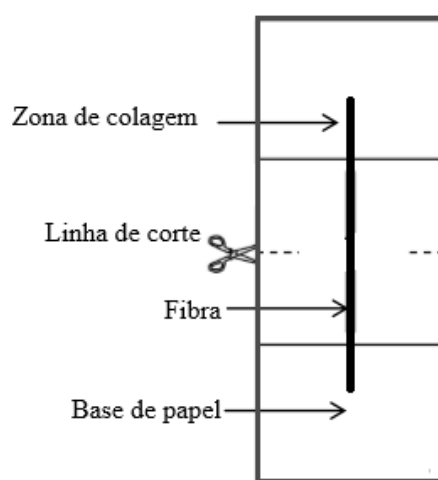
Fonte: Adaptação de DALCIN, 2007 [76].

O ponto A indica o limite elástico que segue a lei de proporcionalidade, isto é, neste ponto a deformação não é mais proporcional à força aplicada⁷⁷. Já o limite máximo

suportado pelo material para que não haja deformação é chamado de limite de elasticidade (representado pela letra E)⁷⁶.

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

Figura 16: Ilustração da fibra colada na base para ensaio de tração.



Fonte: Acervo do autor.

A caracterização das propriedades mecânicas das fibras de sisal foi obtida pelo ensaio de tração direta, seguindo o método adotado por Motta et al. (2010), para determinar a resistência à tração, deformação e módulo de elasticidade. A máquina de ensaios utilizada foi a Instron modelo 5982 e célula de carga de 5 kN. As bases de papel foram fixadas nas garras com uso de dispositivos de madeira com lixas nas superfícies para garantir melhor aderência. A deformação foi determinada pela relação entre o alongamento e o comprimento inicial da fibra. A área considerada para cálculo de tensão foi obtida por microscópio ótico e paquímetro. Após a fixação da base de papel na máquina, as laterais foram cortadas, para que o ensaio fosse realizado apenas na fibra. A velocidade de ensaio adotada foi de 2 mm/min (MOTTA *et al.*, 2010). Para cada condição de tratamento das fibras foram ensaiadas 30 amostras.

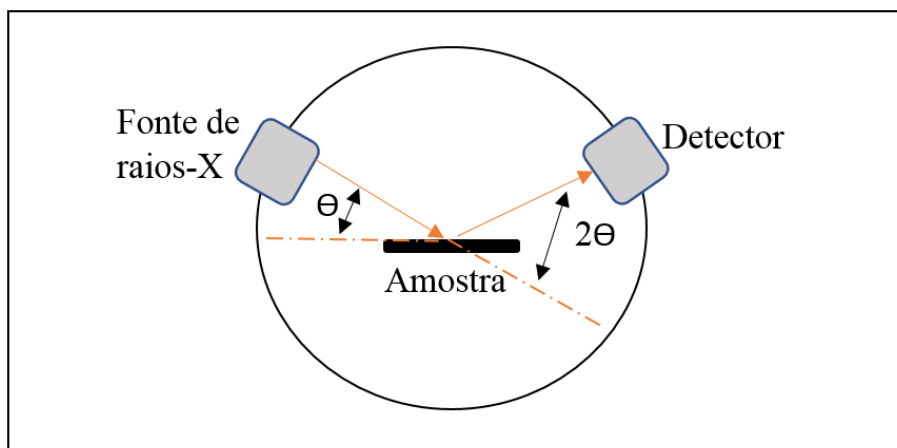
2.5.7 Difração de raios-X (DRX)

A análise da cristalinidade, dos parâmetros de rede de uma amostra e também o tamanho dos cristais é realizada a partir da difração de raios-X⁷⁸. Nesta análise há a incidência de raios-X provindos de um feixe, e o comprimento de onda possui a mesma ou menor ordem de grandeza que a distância entre os planos cristalinos⁷⁹.

A parte fixa do equipamento é denominada “canhão emissor de raios-X” e na parte móvel é encontrada a amostra. Assim, a amostra é capaz de girar (em relação ao seu plano) para realizar a varredura, em um ângulo Θ , também chamado de ângulo de Bragg⁸⁰. Enquanto a amostra faz esse movimento existe também a movimentação do detector de raios-X, em um ângulo 2Θ , numa circunferência centrada no material a ser analisado⁷⁹. O ângulo 2Θ mencionado é considerado como ângulo de difração⁷⁹.

Ambos ângulos de avanço (ângulo de amostra e o ângulo formado pelo detector) mantêm o mesmo sentido, desta forma a medida é feita com ângulo refratado, ou seja, com o mesmo ângulo de raio incidente com referência ao plano da amostra⁸⁰. Na figura a seguir pode-se observar todo o movimento mencionado.

Figura 17: Diagrama simplificado para análise de difração por raios-X.



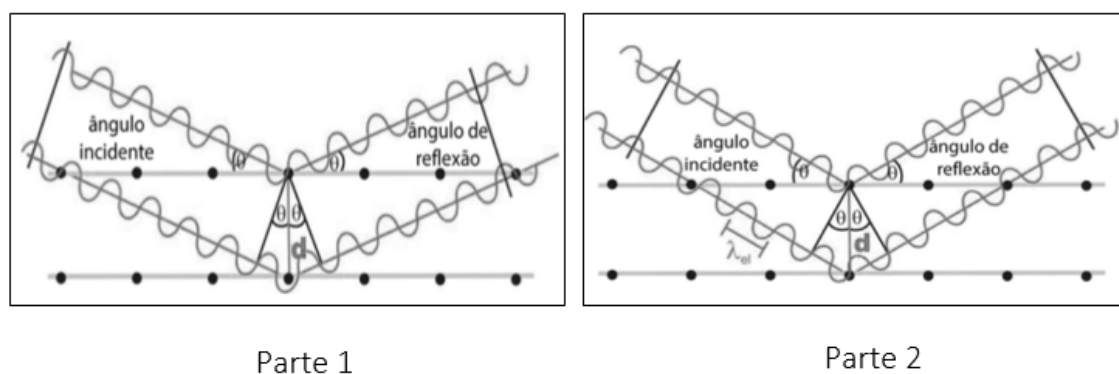
Fonte: Adaptação de MACHUNO, 2017 [⁵⁵].

Os raios-X são dispersos após colidirem com os átomos da amostra e podem sofrer interferências construtivas ou destrutivas, assim como acontece nos demais fenômenos ondulatórios⁸¹. Na interferência destrutiva a contagem de raios-X é muito baixa ou não é encontrada, já que a quantidade de raios desviados para o ângulo de difração pode ser

muito baixa neste ângulo⁸⁰. Entretanto, na interferência construtiva a contagem de raios-X é alta para que assim a identificação dos parâmetros seja realizada⁵⁵.

Na ilustração a seguir são apresentadas as interferências destrutivas (parte 1) e construtivas (parte 2). Assim, o caminho inferior da parte 2 demonstra que sua distância é 2λ maior do que a mesma distância na parte 1, deste modo é observado que as ondas se mantêm em fase ao alcançar o detector, gerando o pico de detecção^{55,79}.

Figura 18: Interferência construtiva (parte 1) e destrutiva (parte 2).



Fonte: Adaptação de MACHUNO, 2017 [55].

Segundo Lima, S. C.⁷⁹, a lei de Bragg é dada pela equação:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (22)$$

Onde:

d: distância entre os planos atômicos;

θ : ângulo de incidência em relação ao plano considerado;

n: é a ordem de difração.

As reflexões podem ser somadas apenas para alguns valores de θ , isto é, apesar da reflexão em cada plano ser especular, somente as reflexões dos planos paralelos podem ser somadas⁸². Sendo assim, de acordo com a Lei de Bragg a difração só é concretizada se o comprimento de onda for no máximo igual ao dobro da distância interplanar, ou melhor, $\lambda \leq 2d$ ⁷⁹.

Todas as medidas de DRX foram realizadas em um X-ray Diffractometer: Panalytical X'Pert Pro MPD, com as especificações: Cu-K α radiation ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$),

40 kV e 30 mA. Este equipamento localiza-se no Laboratório Multiusuários de Difração de Raios-X do departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e métodos

Dentre os materiais utilizados para a realização deste estudo estão:

- Fibras de sisal;
- Azul de metileno 100% (em concentração);
- Água destilada;
- Gás argônio 99,99%;
- Gás carbônico 99,99%.

3.1.1 Planejamento Composto Central (PCC)

O estudo do planejamento composto central (PCC) foi realizado antes dos ensaios visando otimizar as variáveis utilizadas e mostrar as melhores condições de trabalho para o intervalo de parâmetros sugerido. A temperatura do sistema foi escolhida como variável fixa, sendo mantida em 25°C, porém parâmetros como, massa de adsorvente, pH da solução de adsorvato e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato foram otimizados no PCC. A tabela 4 apresenta os pontos centrais escolhidos, os pontos +1, -1 e axiais para as tais variáveis.

Os valores codificados para os pontos axiais ($\pm\alpha$), são apresentados a seguir:

$$\pm\alpha = (2^k)^{1/4}$$

$$\pm\alpha = (2^3)^{1/4}$$

$$\pm\alpha = \pm 1,682$$

Os pontos axiais foram encontrados a partir do uso da equação 23:

$$X_i = \frac{\alpha_i - n_c}{\Delta X_i} \quad (23)$$

Onde:

ΔX_i = é o valor da escala ou incremento na variável;

α_i = representa o nível do processo;

n_c = é o ponto central usado no experimento;

k = número de variáveis do experimento.

Tabela 4: Pontos centrais, mínimos e máximos para o PCC.

Variáveis	$-a$	-1	<i>Ponto Central</i>	$+1$	$+a$
<i>pH</i>	6,32	7	8	9	9,68
<i>Massa (g)</i>	0,08	0,2	0,5	0,7	0,92
<i>Tempo (min)</i>	4,77	15	30	45	55,23

Fonte: Acervo do autor.

A disposição dos experimentos propostos pelo PCC está demonstrada na tabela 5.

Tabela 5: Ensaios propostos no planejamento composto central.

Ensaios	<i>pH</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>Tempo (min)</i>
1	9	0,7	45
2	9	0,7	15
3	9	0,2	15
4	9	0,2	45
5	7	0,7	15
6	7	0,2	45
7	7	0,2	15
8	7	0,7	45
9	8	0,08	30
10	8	0,92	30
11	8	0,5	4,77
12	8	0,5	55,23
13	6,32	0,5	30
14	9,68	0,5	30
15	8	0,5	30
16	8	0,5	30
17	8	0,5	30

Fonte: Acervo do autor.

3.1.2 Soluções

O preparo das soluções de azul de metileno partiu de uma solução padrão de 1000 mg/L. Essa solução foi preparada a partir de um reagente sólido com concentração de

100%. As soluções de trabalho usadas teste de adsorção possuíam um volume de 100 mililitros, seguindo a seguinte ordem de concentração: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 200, 250, 300, 400, 500, 750 e 1000 mg/L.

3.1.3 Preparo das fibras

As fibras de sisal (já passadas pelo processo de extração, lavagem e secagem) foram adquiridas da empresa Sisalsul Fibras Naturais (São Paulo – SP). Para o tratamento no sistema de plasma foram colocadas uma a uma no porta-amostras do equipamento para que o tratamento conseguisse atingir a maior área superficial possível. A figura 19 mostra a disposição das fibras no suporte.

Após o tratamento as fibras foram cortadas no mesmo tamanho (1 cm) para que todas entrassem em contato com a solução de azul de metileno.

Figura 19: Fibra disposta no porta-amostras do equipamento de plasma para tratamento superficial.

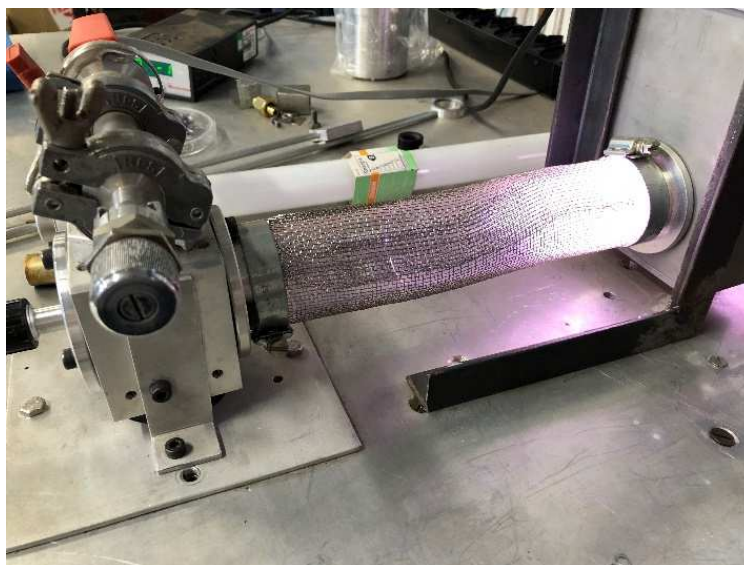


Fonte: Acervo do autor.

3.1.4 Tratamento usando plasma reativo

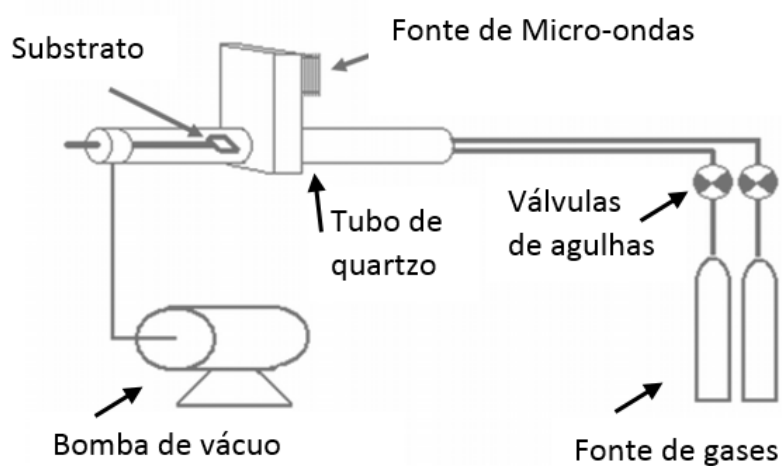
O tratamento foi realizado com a injeção dos gases argônio e carbônico, nas pressões de 4×10^{-1} e 2×10^{-1} Torr, totalizando 6×10^{-1} Torr, respectivamente, por cerca de 90 segundos em cada porção da fibra. As figuras 20 e 21 ilustram a câmara onde os tratamentos são feitos bem como um esquema simplificado do seu funcionamento.

Figura 20: Câmara de reação do plasma.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 21: Diagrama ilustrativo do sistema de plasma reativo utilizado neste estudo.



Fonte: Adaptação de CARVALHO *et al*, 2015 [83].

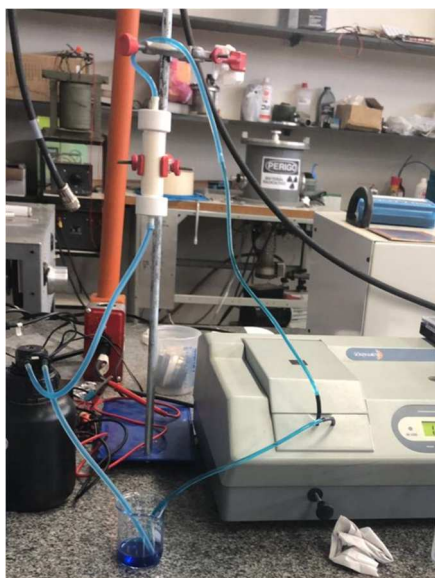
3.1.5 Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em leito fixo para que toda a fibra fosse atingida pela solução do corante. Nesse tipo de ensaio a medida da adsorção do experimento é realizada em tempo real, pois uma bomba peristáltica envia a solução em sentido ascendente passando pelas fibras que realizam a adsorção. Logo após o sentido do fluxo chegar na cubeta dentro do espectrofotômetro realiza-se a leitura da absorbância, esse caminho é percorrido repetidamente pela solução por todo o tempo do ensaio. Todos ensaios foram mantidos a uma temperatura constante de 25°C. A cada teste 0.636 gramas

do sisal foram inseridas no suporte de fibras e o volume total usado em cada teste foi de 40 mililitros de solução de azul de metileno por 60 minutos. O pH das soluções foi mantido no aquoso. A figura 22 demonstra o sistema de adsorção acoplado no espectrofotômetro.

Após o término, todas as absorbâncias finais foram coletadas com intuito de calcular as concentrações finais, isto é, as novas concentrações após a remoção do corante. Todos os testes foram realizados tanto para fibra tratada no plasma quanto para a fibra sem tratamento. Cabe ressaltar que as correções das concentrações após os ensaios de adsorção foram realizadas a partir da lei de Lambert-Beer. As correlações dessas leis são apresentadas a seguir.

Figura 22: Sistema de leito fixo.



Fonte: Acervo do autor.

3.1.6 Lei de Lambert-Beer

Através de Lambert analisa-se que há uma correlação da transmissão de luz passante e a espessura da camada do meio absorvente⁸⁴. Ao se incidir um feixe de luz monocromática através de um meio homogêneo, observa-se que há a absorção de uma fração de luz (que não depende da quantidade da luz que incida)⁸⁵. Deste modo a lei de Lambert estabelece que: “A intensidade de luz emitida decresce exponencialmente a medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente”⁸⁴. A equação 24 expõe essa lei.

$$I = I_0 \cdot 10^{-x \cdot l} \quad (24)$$

Onde:

I = Intensidade da luz transmitida;

I_0 = Intensidade da luz incidente;

x = constante do coeficiente de absorção (depende do meio absorvente usado);

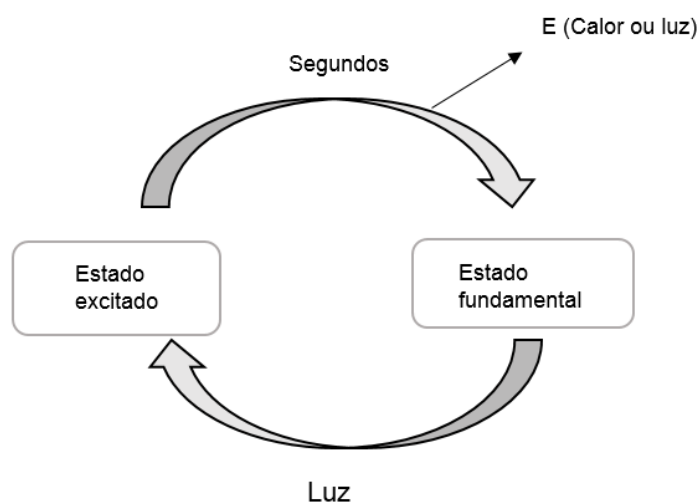
l = espessura do meio absorvente.

Beer afirma que há um vínculo entre a transmissão e a concentração do meio passante pelo feixe de luz⁸⁶. Sendo assim, há uma proporcionalidade entre a absorção de luz por uma solução e a sua concentração molecular do soluto⁸⁷. Desta maneira, a lei de Beer menciona que: “a intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente a medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente”⁸⁴. Essa lei é apresentada pela equação 25.

$$I = I_0 \cdot 10^{-kc} \quad (25)$$

Ressaltando que a intensidade de luz transmitida após passar pela amostra é denominada (I), (I_0) é a intensidade de luz incidente, (k) é a constante de coeficiente de absorção e por fim, a concentração do meio absorvente é dada por (C)⁸⁴. A figura 23 ilustra o processo de absorção de luz pela matéria.

Figura 23: Ilustração da absorção de luz pela matéria.



Fonte: Adaptação de MENDES, 2009 [84].

A partir de ambas leis citadas é possível fundamentar a espectrofotometria, onde a concentração de uma solução é medida através da quantidade de luz absorvida ou transmitida por ela mesma⁸⁸. A lei de Lambert-Beer é apresentada pela relação presente na equação 26.

$$T = e^{-a.l.C} \quad (26)$$

Onde:

T = transmitância;

a = constante;

l = espessura da solução;

C = concentração da solução (cor).

Vale ressaltar que a transmitância pode ser convertida para absorbância através de seu logaritmo (expresso na equação 27), que foi a unidade apresentada no espectrofotômetro utilizado neste trabalho. Em que a absorbância é dada como (A) e transmitância como (T).

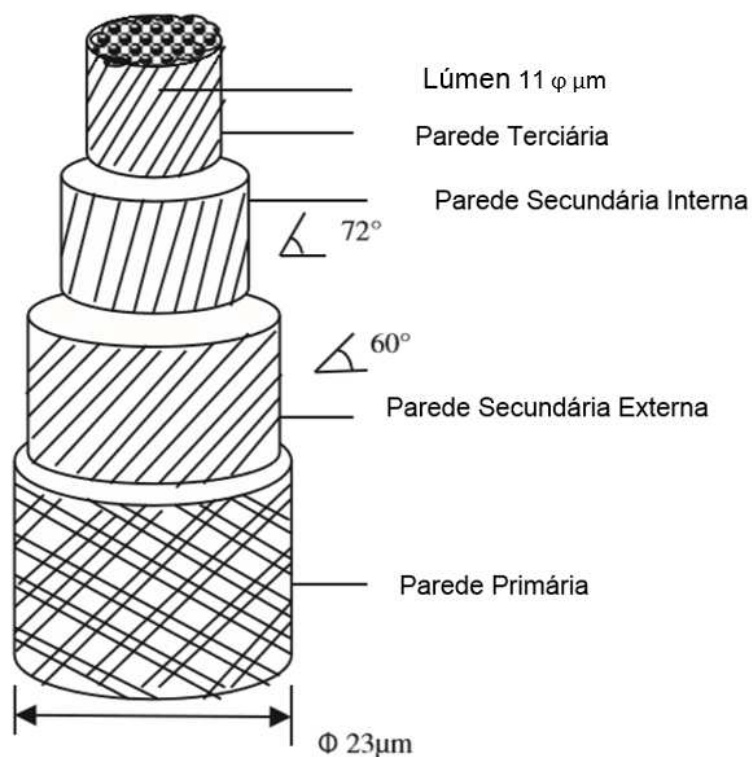
$$A = -\log T \quad (27)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram feitas nas fibras *in natura* (sem tratamento), bem como nas tratadas em plasma com a mistura gasosa de argônio (Ar) e dióxido de carbono (CO₂), que serão denominados a partir daqui como “tratadas”, (com as pressões de 4x10⁻¹ Torr do gás argônio e 2x10⁻¹ Torr do gás dióxido de carbono totalizando 6x10⁻¹ Torr). Desta maneira é possível entender um pouco sobre o efeito do plasma na morfologia das fibras. Segundo Sahu, P. & Gupta, M. K.²¹, a fibra de sisal possui multiestruturas internas longitudinais conhecidas como parede primária, secundária, terciária e lúmen, como demonstrado na figura 24.

Figura 24: Estrutura das paredes do sisal.



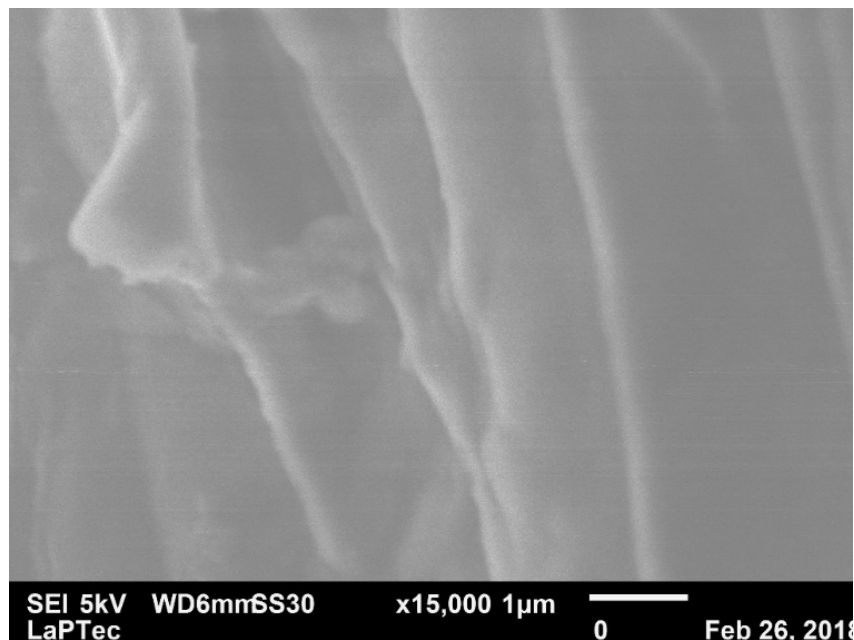
Fonte: Adaptação de VIEIRA, 2013 [37].

Como o plasma atinge a parte superficial da amostra é provável que a parede primária seja a estrutura onde o alcance das colisões de partículas energéticas presentes nas descargas luminescentes sejam mais fortes. Essas colisões podem chegar a atingir outras camadas mais internas. Os componentes principais da composição química do sisal são a celulose, lignina e hemicelulose²¹, sendo assim as espécies presentes na descarga atingem essas estruturas durante o tratamento na superfície.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), figuras 25 e 26, nota-se as diferenças entre a fibra tratada pelo plasma e a fibra *in natura* (sem tratamento). É possível observar que na fibra tratada houve a criação das microestruturas denominadas nanoporos enquanto na fibra sem tratamento a superfície está mais lisa e homogênea. Para que ocorresse a criação dos nanoporos no material houve a degradação em alguns pontos dessas camadas da fibra, permitindo que em sua formação os componentes da fibra de sisal fossem atingidos pelas espécies energéticas, tais como, O, C-O e C-H que podem ter reagido com as paredes da fibra.

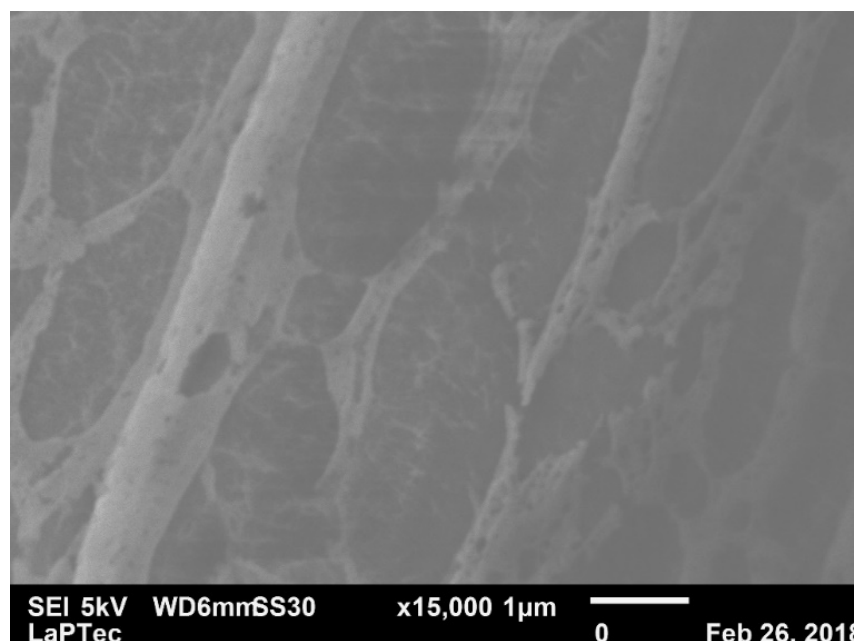
Essas estruturas podem facilitar o contato entre a fibra de sisal e o adsorvato contido na solução, corroborando com a adsorção. Sendo assim, a adsorção na fibra de sisal tratada pode ser mais facilitada pois há melhora no contato adsorvente/adsorvato.

Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fibra *in natura*.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da fibra após do tratamento com a mistura gasosa de argônio e dióxido de carbono.



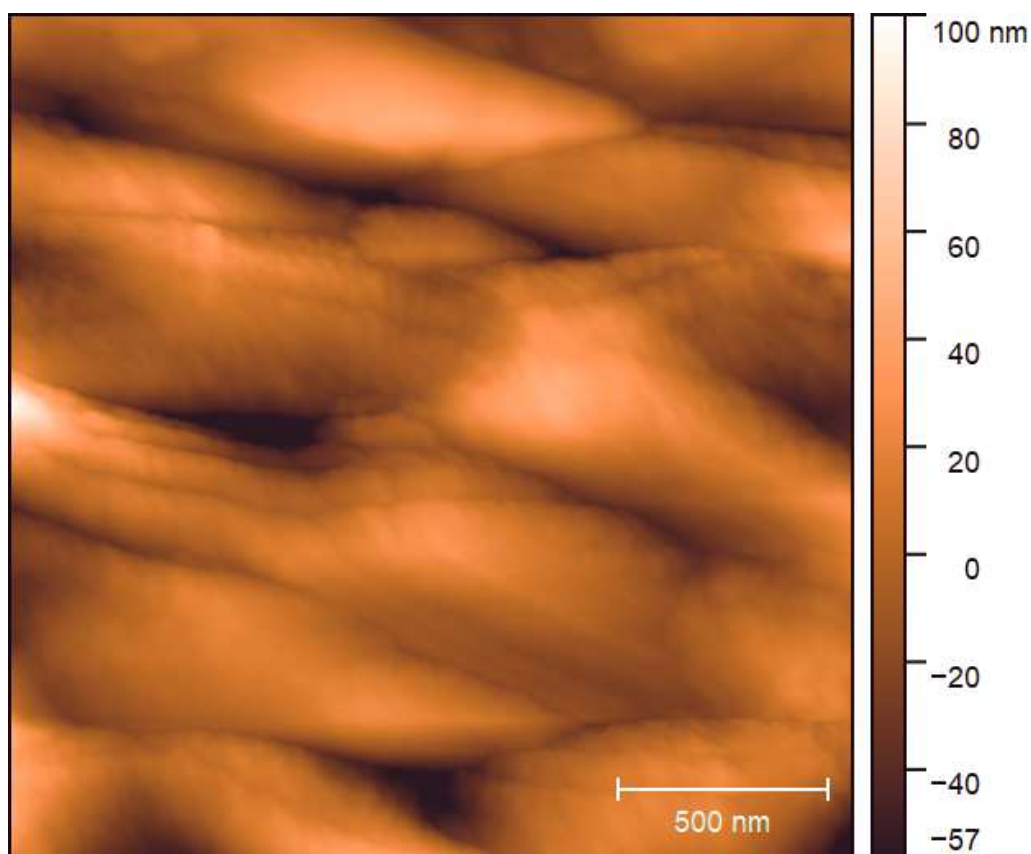
Fonte: Acervo do autor.

4.2 Análise por microscopia de força atômica (AFM)

As imagens realizadas no microscópio de força atômica (AFM) são mostrados nas figuras 27 e 28. A imagem da fibra *in natura* (sem tratamento) revela uma superfície mais lisa, no entanto após o tratamento há nítida diferença entre as superfícies. Quando comparadas a fibra tratada possui mais estruturas porosas por toda sua extensão, o que também é comprovado na análise por microscopia eletrônica de varredura.

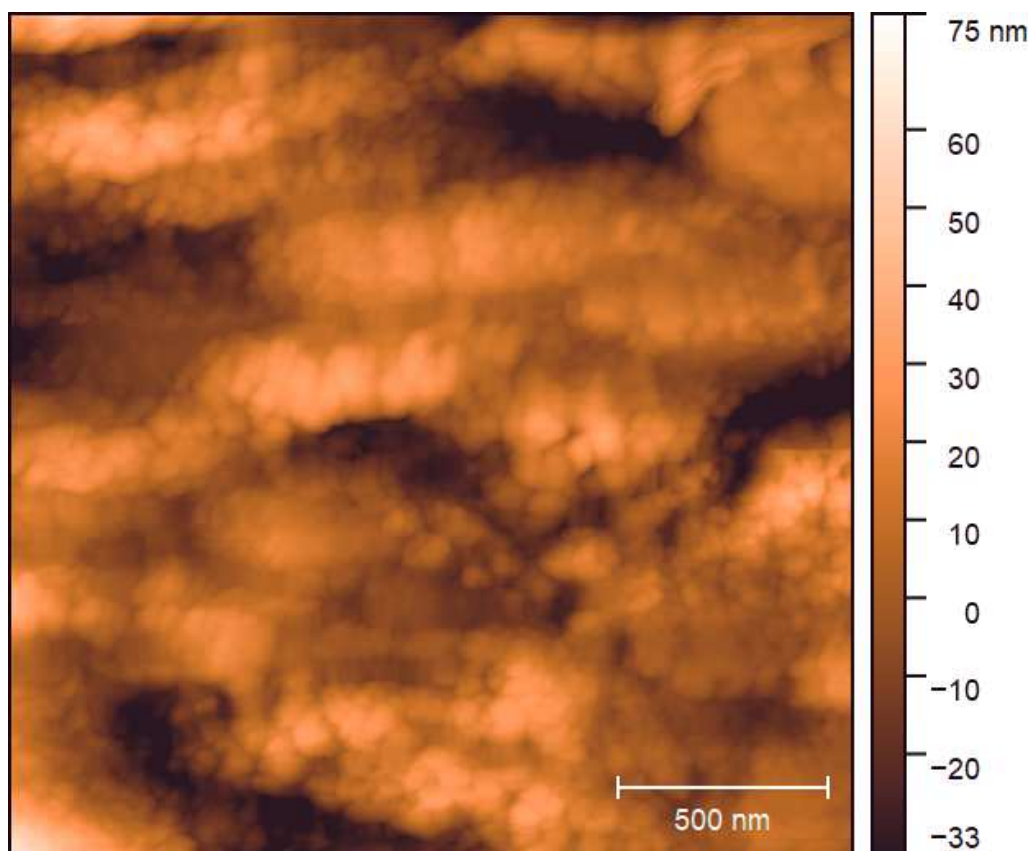
Em toda a superfície da fibra tratada pelo plasma ocorreu o aumento da rugosidade, e isto também está relacionado a criação dos nanoporos, muito provavelmente essas nanoestruturas formadas tenham algum efeito nos resultados de adsorção. Na figura 29 é feita uma comparação das imagens de microscopia de força atômica em modo 3D, sendo a fibra *in natura* (a) e a fibra tratada (b).

Figura 27: Imagem da fibra *in natura* obtida através de AFM usando modo dinâmico.



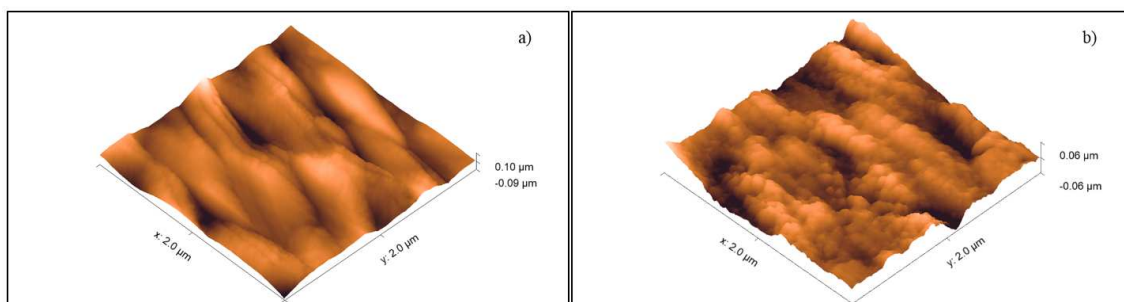
Fonte: Acervo do autor.

Figura 28: Imagem da fibra tratada no plasma obtida através de AFM usando o modo dinâmico.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 29: Comparação das imagens em modo 3D para a fibra de sisal *in natura* (a) e tratada pelo plasma (b).



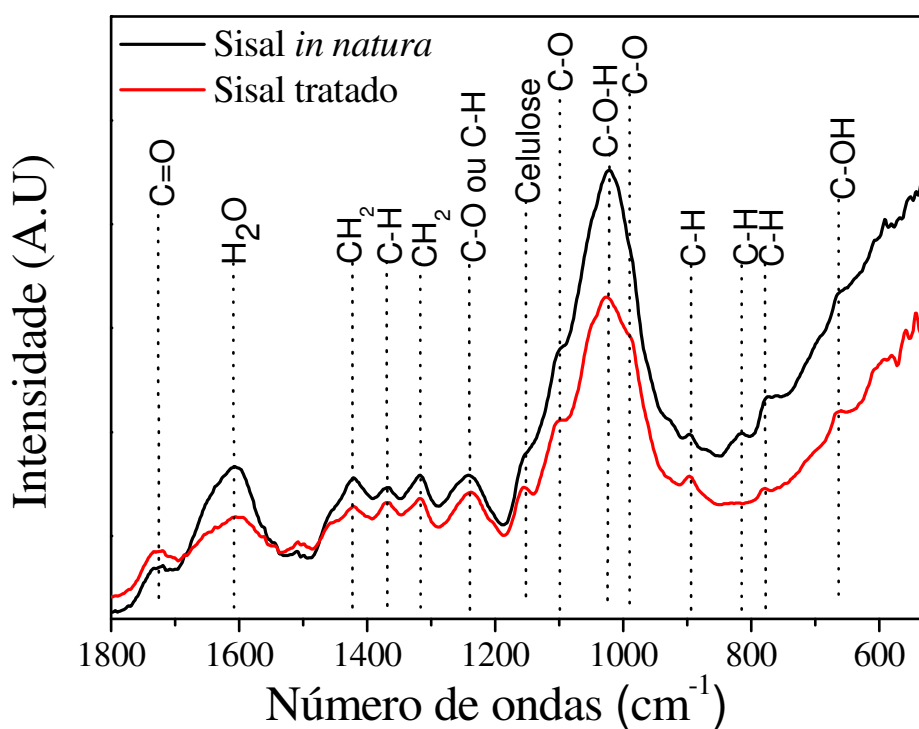
Fonte: Acervo do autor.

Por fim, as diferenças superficiais foram demonstradas com o intuito de apresentar os efeitos causados na fibra de sisal após o tratamento no plasma. Todas as imagens foram tratadas no software Gwyddion, o que tornou a qualidade das mesmas superior.

4.3 Análise por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é capaz de mostrar as diferenças na estrutura química da fibra de sisal. Dessa forma, a estrutura química do sisal *in natura* (sem tratamento) é comparado com a estrutura do sisal tratado no plasma, sendo as diferenças mostradas a seguir. A figura 30 mostra o espectro na faixa de 1.800 a 600 cm^{-1} e a figura 31 apresenta a faixa de 2.800 a 3.000 cm^{-1} , pois nestas regiões aparecem os principais picos de absorção no infravermelho relativos à fibra de sisal.

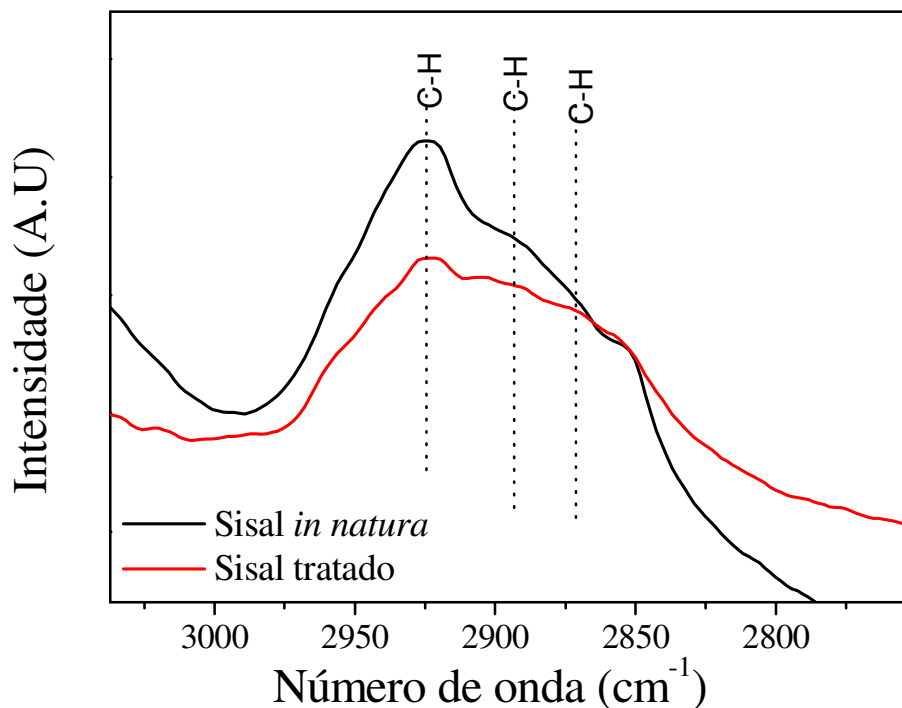
Figura 30: Espectros FTIR das fibras *in natura* e tratadas na região entre 1.800 e 600 cm^{-1} .



Fonte: Acervo do autor.

Os espectros apresentados são capazes de mostrar nítidas diferenças entre a fibra *in natura* (sem tratamento) e a fibra tratada. Na atmosfera altamente reativa em que ocorreu o processo de tratamento certamente as partículas energéticas presentes colidiram e influenciaram as mudanças nas ligações químicas da superfície do material.

Figura 31: Espectros FTIR das fibras *in natura* e tratadas na região entre 3.000 e 2.800 cm^{-1} .



Fonte: Acervo do autor.

As principais alterações na comparação entre a fibra de sisal tratada em relação a fibra *in natura* são: em 667 cm⁻¹ encontra-se o pico de flexão atribuído à ligação C-OH³⁶, em 777, 812 e 890 cm⁻¹ são relacionadas à vibração de C-H⁸⁹, as ligações referentes ao intervalo de 950 a 1100 cm⁻¹ estão relacionadas ao alongamento da ligação C-O⁵¹, em torno do número de onda 1017 cm⁻¹ sendo associadas a fortes ligações de hidrogênio ou vibrações na ligação C-O-H⁵¹, próximo à 1151 cm⁻¹ estão os valores característicos a celulose⁹⁰, para 1240 cm⁻¹ estão presentes os alongamentos da ligação C-O dos grupos acetil da celulose e lignina, porém poderia ser referente a ligação C-H presente na curvatura da lignina e hemicelulose³⁶. As bandas relacionadas ao comprimento de onda 1317 e 1362 cm⁻¹ demonstram as deformações simétricas fora do plano (*wagging*) para CH₂ e o estiramento (*stretching*) em C-H da celulose, respectivamente³⁶. A curvatura simétrica da hemicelulose CH₂ é coerente ao comprimento de onda 1420 cm⁻¹³⁶, em 1609 cm⁻¹ há a atribuição a absorção de água⁹⁰ e em 1730 cm⁻¹ é relacionado a ligação C=O (*stretching*) nos grupos de lignina⁹¹. Finalmente em 2924 cm⁻¹ representa as vibrações de alongamento (*stretching*) da ligação C-H⁹² e no intervalo de 2700 a 2900 cm⁻¹ as vibrações de estiramento (*stretching*) C-H referentes aos grupos de alquilas em ligações alifáticas dos componentes principais do sisal (celulose, lignina e hemicelulose)⁹³.

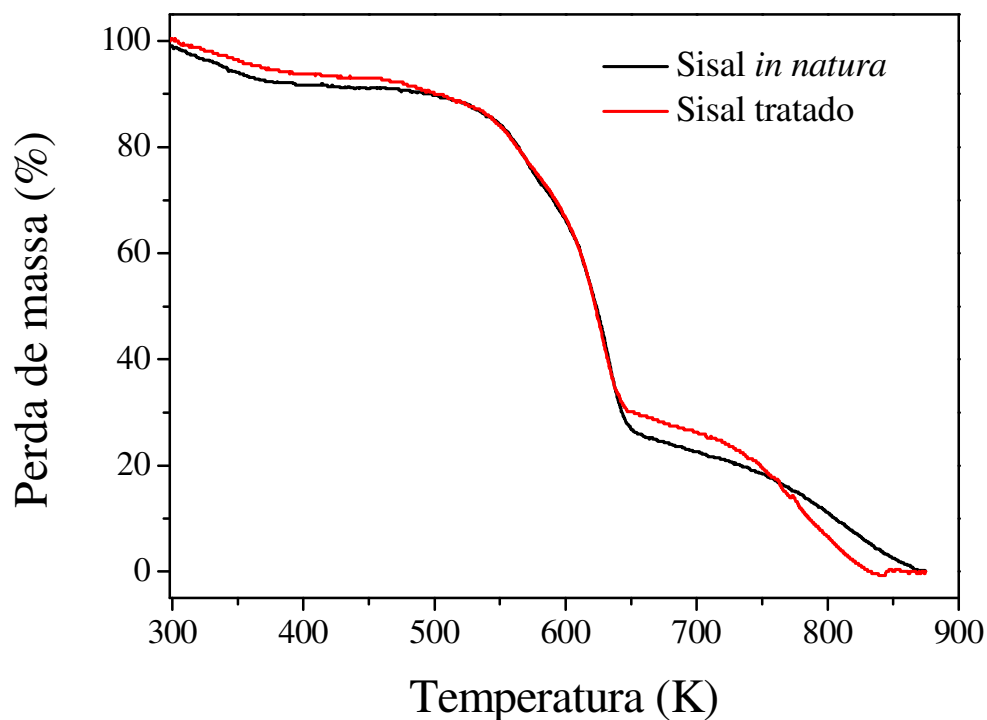
Algumas análises criteriosas nos espectros de infravermelho indicam modificações importantes nas fibras tratadas com plasma de CO₂. Dentre as modificações mais importantes detectadas destacam-se o aumento das bandas associadas as ligações de oxigênio e maior absorção de água na superfície, devido aos radicais livres induzidos na superfície pelo tratamento com plasma. Ao entrar em contato com o ar atmosférico esses radicais reagem com a água do ar fazendo surgir esses grupos. Outro efeito observado é a diminuição das ligações C-H em várias partes do espectro. Provavelmente o plasma de CO₂ além de ter aumentado os grupos vinculados a ligações CO e COH, promoveu também uma maior amorfização das estruturas da superfície, talvez em maior parte a lignina, formando uma estrutura mais reticulada e mais amorfa que a original, fazendo com que os picos mais bem definidos tenham sua intensidade diminuída. Isso pode ter também influenciado o aumento na definição do pico atribuído à celulose em torno de 1150 cm⁻¹, já que parte da estrutura da lignina pode ter sido degradada durante o tratamento.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados das análises termogravimétricas têm como objetivo mostrar a degradação da fibra, isto é, a perda de massa em função da temperatura⁹⁴. Diante dos dados obtidos apresentados na figura 32 é possível observar alguns estágios de degradação do material.

Segundo Ma, Z. *et al*⁹⁴, a primeira fase do processo de degradação térmica está relacionado a evaporação da água presente no material que pode variar de 300 a 412 K. Logo após, a degradação polimérica da celulose contida no material ocorre, podendo estar relacionada a desidratação ou a oxidação do material, iniciando em 365 K e podendo alcançar o máximo de degradação em até 638 K⁶⁴, este dado é observado onde existe a maior variação na comparação dos dados entre as fibras (*in natura* e tratadas), ou seja, é encontrado em torno de 640 K.

Figura 32: Resultados da análise termogravimétrica da fibra *in natura* e tratada.



Fonte: Acervo do autor.

Por fim, outro dado importante para essa estrutura encontra-se próximo a temperatura de 840 K e segundo Oliveira, *et al*⁹⁵, caracteriza um baixo teor de lignina. Todos os dados que comprovam a degradação de componentes do sisal são importantes porque estão relacionados com as modificações induzidas pelo tratamento com plasma de mistura gasosa (Ar e CO₂). Observa-se claramente uma maior perda de massa entre 650 e 750 K para as fibras tratadas em relação às fibras *in natura*. Provavelmente as interações entre as espécies ionizadas do plasma tenham causado danos à estrutura química da lignina conforme discutido nos resultados de infravermelho, propiciando uma maior facilidade à sua degradação nesse intervalo de temperatura.

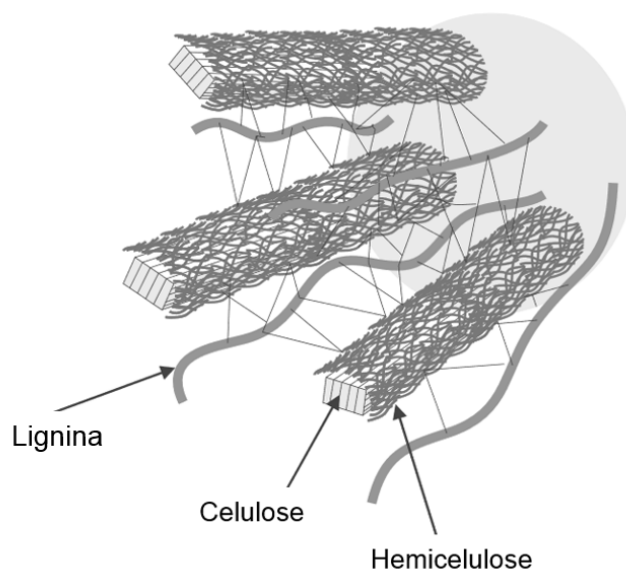
A degradação da lignina é interessante, uma vez que ela é responsável pelo caráter hidrofóbico da fibra de sisal²¹. Assim sendo, a diminuição do seu teor facilita a interação da fibra com a água, facilitando a adsorção com espécies presentes da mesma. Isso indica que esse tipo de material pode ter aplicações importantes relacionadas com mecanismos de adsorção em meios aquosos.

Entretanto, através da comparação dos dados da fibra *in natura* e tratada é possível observar que não há mudanças significativas ao longo do aumento da temperatura, indicando que o tratamento a plasma não ocasiona perdas comprometedoras das propriedades originais da fibra.

4.6 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X possibilita o exame sobre a cristalinidade do material e parâmetros de rede^{80, 81}. Do ponto de vista morfológico a fibra de sisal é composta por celulose, lignina e hemicelulose, sendo que a lignina e a hemicelulose são moléculas amorfas²¹, enquanto que a celulose pode ser cristalina, com um grau de cristalinidade que depende da densidade do seu empacotamento⁶⁴. A figura 33 mostra o ordenamento cristalino da celulose.

Figura 33: Ilustração da distribuição da celulose, lignina e hemicelulose.



Fonte: Adaptação de GUTIÉRREZ, T. J. & ALVAREZ, V. A., 2017 [40].

O grau (ou índice) de cristalinidade (I_c) das fibras celulósicas pode ser medido a partir do difratograma de raios-X, podendo ser calculado pelo método de Sehgal expresso na equação a seguir:

$$I_c = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \quad (28)$$

Onde I_{002} é a intensidade do pico de difração (002) e I_{am} é a intensidade da radiação espalhada na região amorfa do pico difratado (002), que é medida no início do ângulo de difração desse pico, em torno de $2\theta = 18,5^\circ$.

No entanto, essa expressão deve ser utilizada com muita reserva pois segundo as normas da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada)⁹⁶, a sua utilização é permitida quando as fases possuem a mesma constituição química e não são consideradas interfases, sendo assim esta expressão não é adequada para materiais lignocelulósicos⁹⁷. Apesar disto, o cálculo da cristalinidade foi realizado por essa expressão e resultou em 79% para as fibras *in natura* e em 75% para as fibras tratadas no plasma, ou seja, um resultado bastante próximo aos valores encontrados na literatura que estão entre 70 e 80%^{98,99}.

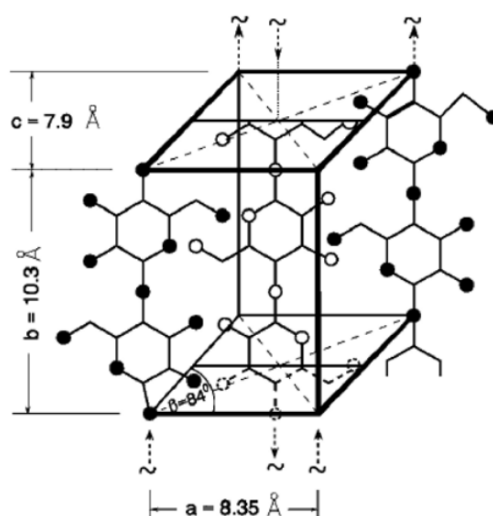
A técnica de difração de raios-X permitiu estimar o tamanho D dos cristalitos de celulose pela expressão de (Scherrer, 1918):

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (29)$$

com β sendo a largura angular à meia altura da intensidade máxima, θ o ângulo correspondente e $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ o comprimento de onda da radiação usada¹⁰⁰.

Usando a expressão acima para as análises das amostras da fibra de sisal (tratadas no plasma e *in natura*) obteve-se os dados para os tamanhos dos cristalitos nas direções cristalinas identificadas no espectro de raios-X. Os resultados são apresentados na tabela 6.

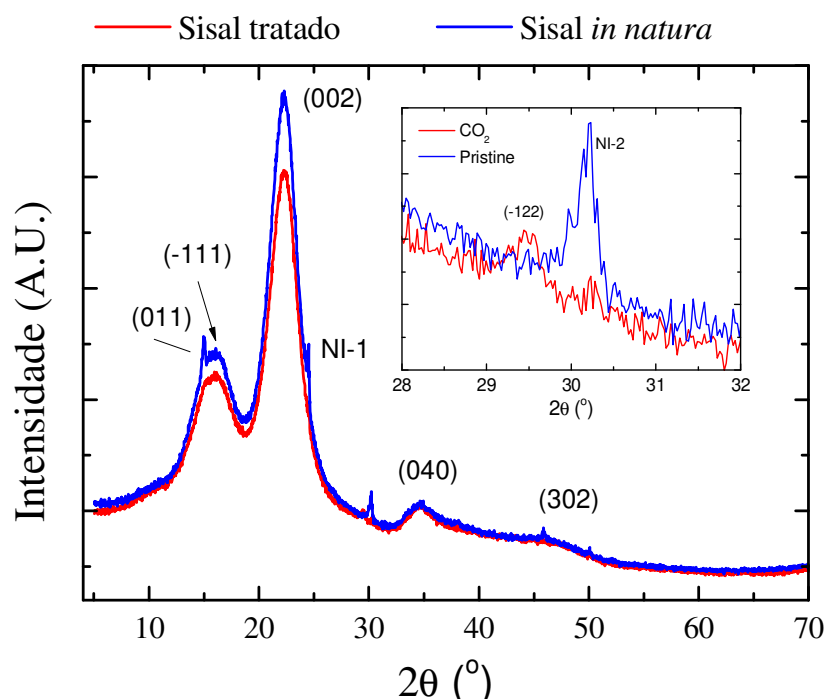
Figura 34: Ilustração do modelo de célula unitária da celulose segundo o modelo de Meyer-misch (1973).



Fonte: SILVA, D. de J. & D'ALMEIDA, M. L. O. *et al*, 2009 [101].

A celulose pode se estruturar na forma triclínica (conhecida como forma α ou celulose I) e na forma monoclínica (conhecida como celulose β ou celulose II). A indexação do difratograma abaixo (figura 35) foi realizada supondo a forma monoclínica, típica da celulose natural¹⁰¹. Na figura 34 é mostrado o modelo de célula unitária da celulose.

Figura 35: Dados obtidos através da difração de raios-X para fibra *in natura* e tratada.



Fonte: Acervo do autor.

De acordo com o difratograma, os principais efeitos causados pelo tratamento do plasma na fibra de sisal quando comparada com a fibra *in natura* foram: o desaparecimento dos picos (011) e (302), o pico (NI-1) é quase nulo, há o deslocamento do pico (-122) para a direita e o pico (NI-2) possui intensidade muito baixa.

De acordo com o ângulo de Bragg (2θ) observou-se que no difratograma as principais diferenças encontradas quando as fibras *in natura* e tratada são comparadas estão relacionadas aos ângulos (2θ) = 15° , 22° e 34° , estando esses atribuídos as variações dos planos cristalinos para materiais lignocelulósicos. O ângulo (2θ) = 22° é associado a região cristalina do sisal, ou seja, é referente ao índice de cristalinidade da

fibra. Por fim, todas alterações pertencentes a variação dos ângulos $(2\Theta) = 10$ a 20° são correlacionadas a região amorfa da fibra de sisal.

Observa-se através da tabela 6 que os maiores cristalitos são formados pelos planos (002), com cerca de 26 Å e pelos planos (040) variando de 24,3 a 30,3 Å, comparando a fibra tratada e *in natura*. Este resultado indica uma direção preferencial na formação dos planos cristalinos na direção longitudinal da fibra.

Tabela 6 : Tamanho dos cristalitos do sisal tratado pelo plasma e do sisal *in natura*.

Bandas e picos cristalinos	Sisal tratado no plasma	Sisal <i>in natura</i>
	Cristalitos Å	Cristalitos Å
<i>Banda (011)</i>	18,7	19,5
<i>Pico (002)</i>	26,6	26,1
<i>Banda (040)</i>	30,3	24,3
<i>Banda (302)</i>	7,6	7,8

Fonte: Acervo do autor.

Logo, os resultados alcançados mostram que após o tratamento da fibra no plasma com a mistura gasosa argônio (Ar) e dióxido de carbono (CO₂) houve pequenas alterações na cristalinidade da fibra de celulose, fato observado pela diminuição do índice de cristalinidade, atribuído ao decréscimo de intensidade do ângulo de Bragg de 22° . Assim, é possível que o plasma possa ter causado modificação no polímero que reveste a cadeia de celulose superficial, diminuindo assim a exposição da celulose ao feixe de raios-X. Portanto, o plasma não promove mudanças muito significativas na amostra e a fibra possui cristalitos muito pequenos, da ordem de 20 a 30 Å.

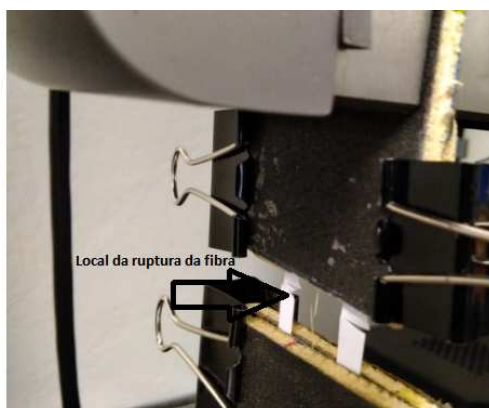
4.7 Análises resistência mecânica

As análises de resistência mecânica das fibras de sisal antes e após o tratamento à plasma tem o objetivo de apresentar as mudanças nas estruturas de resistência da fibra. Na figura 36 é ilustrado como foi realizado o ensaio. Através dessas medidas foi possível obter parâmetros mecânicos importantes que estão contidos na tabela 7 e na figura 37.

As informações expostas na tabela mostram que nas fibras de sisal tratadas em plasma apresentam um aumento significativo no módulo e na tensão quando comparados com os valores obtidos para as fibras *in natura* (sem tratamento). Os valores encontrados

para o módulo de elasticidade foram de 5.999,92 e 12.223,37 (ambos em MPa) para as fibras de sisal *in natura* e tratada, respectivamente. Para a tensão, a fibra tratada plasma alcançou 392,68 MPa e a fibra *in natura* 175,67 MPa. Porém para a deformação os valores não demonstraram uma grande variação. Todos os valores demonstrados na tabela foram determinados estatisticamente pelo método ANOVA com $p < 0,05$.

Figura 36: Ilustração do ensaio de tração das fibras de sisal e indicação do local em que a fibra sofre a ruptura.



Fonte: Acervo do autor.

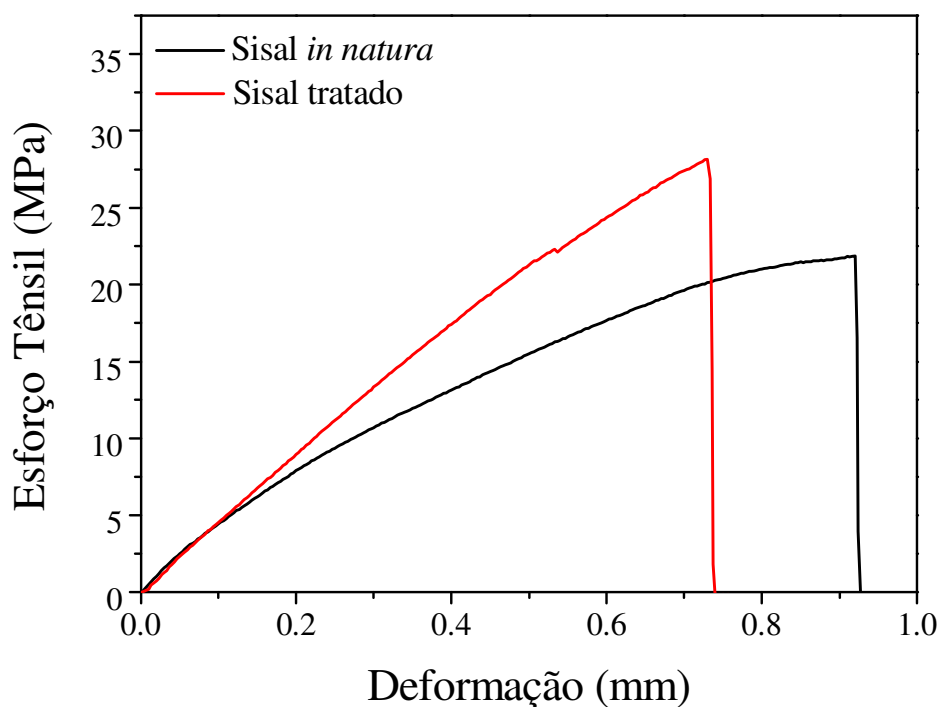
Tabela 7: Resultados obtidos para análises mecânicas.

	Módulo (MPa)	Tensão (MPa)	Deformação (%)
Sisal <i>in natura</i>	5.999,92	175,67	5,2
Sisal tratado	12.223,37	392,68	4,0

Fonte: Acervo do autor.

A partir dos dados de tensão versus deformação, que foram obtidos através do ensaio de tração, observa-se que as fibras (tratadas e *in natura*) possuem comportamento elástico. Observa-se que as suas deformações variam quase linearmente com a tensão aplicada até que haja a ruptura total. Também é possível notar que a fibra tratada pelo plasma com mistura gasosa de argônio e dióxido de carbono mostrou um maior valor de tensão aplicada quando comparada com a fibra *in natura*. Os valores obtidos foram de aproximadamente 20,0 MPa para a fibra *in natura* e 27,5 MPa para a fibra de sisal tratada em plasma. Assim, os dados apresentados no gráfico validam a confirmação dos valores mostrados na tabela, comprovando que as fibras tratadas obtiveram melhor resultado no módulo de elasticidade e tensão.

Figura 37: Esforço tênsil e deform o para a fibra *in natura* e fibra tratada.



Fonte: Acervo do autor.

Para os autores Chand, N. & Hashmi, S. A. R.¹⁰² e Greenberg *et al*¹⁰³, o  ndice de cristalinidade (I_c) está diretamente relacionado com a varia o da resistência   traço (tensão) e módulo de Young. Isso pode ser relacionado, pois o  ndice de cristalinidade é interpretado como a quantidade de celulose que está presente na fibra, sendo este o único componente da mesma que tem estrutura cristalina¹⁰⁴. Porém os resultados das análises mostram que não existe uma correla o direta entre o conteúdo de celulose das fibras e as propriedades de resistência   traço e o módulo de Young. De acordo Reddy, N. & Yang, Y.¹⁰⁵ e Tomaz, R. *et al*¹⁰⁶ as propriedades mecânicas da fibra estão correlacionadas com parâmetros estruturais, tais como, o ângulo ou orienta o das microfibrilas e cristais de celulose que compõem a fibra e também com o número, comprimento e largura das células unitárias.

Portanto os aumentos dos valores tanto para a resistência   traço e módulo de elasticidade, sugerem que o tratamento com o plasma (com mistura gasosa argônio e dióxido de carbono) atuaram de modo a organizar melhor as estruturas de celulose presentes nas fibras de sisal, colaborando com o aumento dos valores até o ponto de ruptura⁹⁸. É importante salientar que as análises de difrac o de raios-X demonstraram a

alteração dos cristalitos quando comparadas as fibras tratadas pelo plasma com as mesmas *in natura*.

Além dos parâmetros estruturais a celulose também está ligada diretamente a resistência da fibra pois atua em parceria com a matriz polimérica, isto é, a interação entre ambas proporciona melhor resistência mecânica para a fibra³⁶. Entretanto, normalmente existe uma baixa compatibilidade entre ambas, uma vez que a matriz possui caráter hidrofóbico²¹. Por isso, a degradação da lignina com uma possível formação de uma camada de filme amorfo com maior reticulação das cadeias, já relacionada em análises anteriores, promove o aumento dessa compatibilidade, já que este componente é responsável pela hidrofobicidade da fibra de sisal^{21, 95}.

Deste modo, os resultados demonstraram que a fibra de sisal tratada com plasmas de Ar e CO₂ apresenta melhoria em sua resistência no módulo de Young e na tensão, comprovando que o tratamento atuou de modo a melhorar os parâmetros relacionados a essa resistência. Sendo assim, novos tipos de aplicações podem surgir para esse material tendo em vista a melhoria das propriedades mecânicas.

4.8 Estudo da otimização da remoção do azul de metileno empregando o PCC

De acordo com o planejamento composto central (PCC) foram propostos os valores para as variáveis utilizadas no experimento, que são a massa, o tempo e o pH. Os valores sugeridos para os pontos centrais, mínimos (-1), máximos (+1), axiais, superiores (+ α) e inferiores (- α), já foram demonstrados na tabela 4. Vale ressaltar que a temperatura dos ensaios foi mantida em 25°C e a concentração inicial fixada em 100 mg.L⁻¹.

Após realizar a análises dos dados pelo PCC as melhores condições foram encontradas, sendo assim sugeridas: a massa de adsorvente com 0,636g, o pH de 8,57 e tempo de contato de 47,4 minutos. Todos os ensaios são mostrados na tabela 8.

No total, dezoito ensaios foram realizados para a adsorção, com a finalidade de verificar a orientação apresentada no PCC, sendo um ensaio com os parâmetros otimizados e os outros dezessete ensaios propostos pelo planejamento experimental. É importante mencionar que o PCC serve como uma direção para os ensaios, já que distintas variáveis são propostas e podem afetar todo o processo de adsorção.

Como resultado desses ensaios foi observado que a melhor faixa de atuação do pH esteve ao redor de 6,5, ou seja, nesta faixa de pH houve a melhor adsorção dos ensaios.

Sendo assim, através dos ensaios e da modelagem matemática foi observado que não há diferenças significativas no ajuste do pH, deste modo não foi necessário o ajuste do mesmo. A massa foi mantida e o tempo conforme valores encontrados na otimização.

Tabela 8: Resultados do planejamento experimental.

Ensaio	pH	Massa (g)	Tempo (min)	Eficiência de remoção (ABS)
1	9	0,7	45	0,235
2	9	0,7	15	0,288
3	9	0,2	15	0,395
4	9	0,2	45	0,313
5	7	0,7	15	0,213
6	7	0,2	45	0,294
7	7	0,2	15	0,416
8	7	0,7	45	0,186
9	8	0,08	30	0,812
10	8	0,92	30	0,185
11	8	0,5	4,77	0,407
12	8	0,5	55,23	0,227
13	6,32	0,5	30	0,230
14	9,68	0,5	30	0,226
15	8	0,5	30	0,194
16	8	0,5	30	0,201
17	8	0,5	30	0,195

Fonte: Acervo do autor.

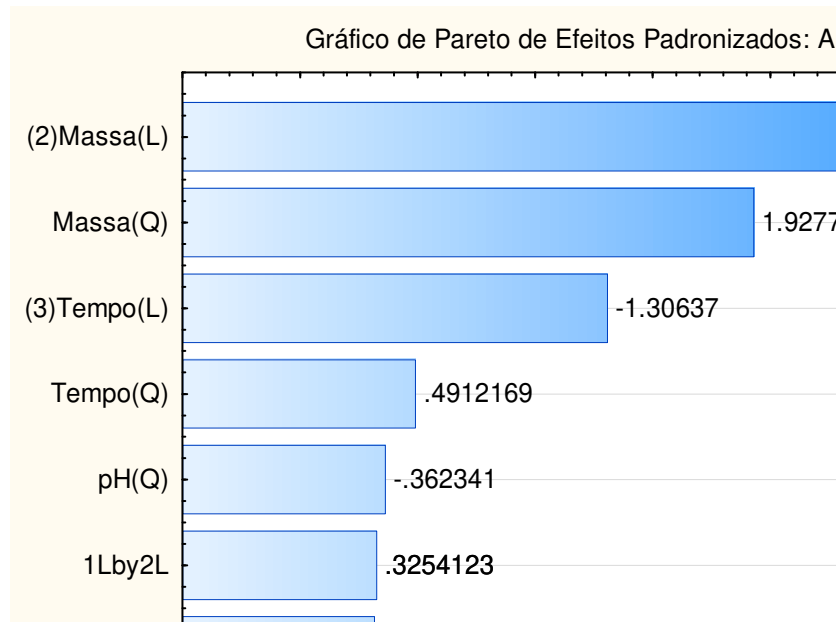
Os resultados obtidos foram tratados empregando o software *Statistica* 10.0, obtendo a relação das variáveis mostradas no gráfico de Pareto, apresentado na figura 38, de superfície de resposta, demonstrado na figura 39, e também do plano de superfície, mostrado na figura 40.

Todas as relações discorrem sobre a otimização das variáveis, mostrando em qual direção estão as melhores correlações do estudo. Vale ressaltar que essas direções podem ser alteradas pelo caminho conforme há necessidade.

A análise do gráfico de Pareto (figura 38) demonstra que a variável mais significativa do processo foi a massa, sendo considerada a variável linear. O valor da

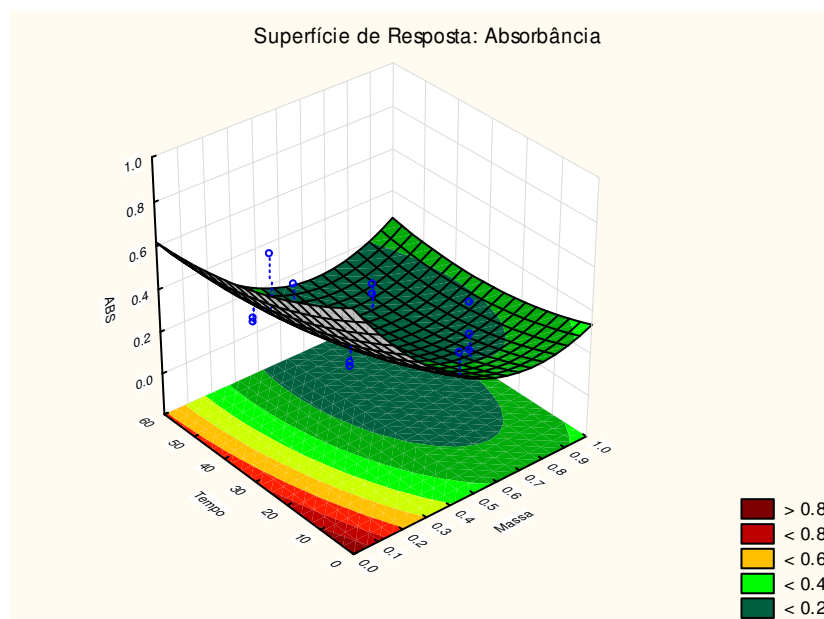
mesma é negativo, indicando que no seu aumento há a diminuição da resposta. Neste estudo esse resultado implica que a diminuição da resposta é a diminuição da absorvância, ou seja, quanto menor a absorvância mais azul de metileno foi adsorvido da solução.

Figura 38: Gráfico de Pareto para as variáveis analisadas no PCC.



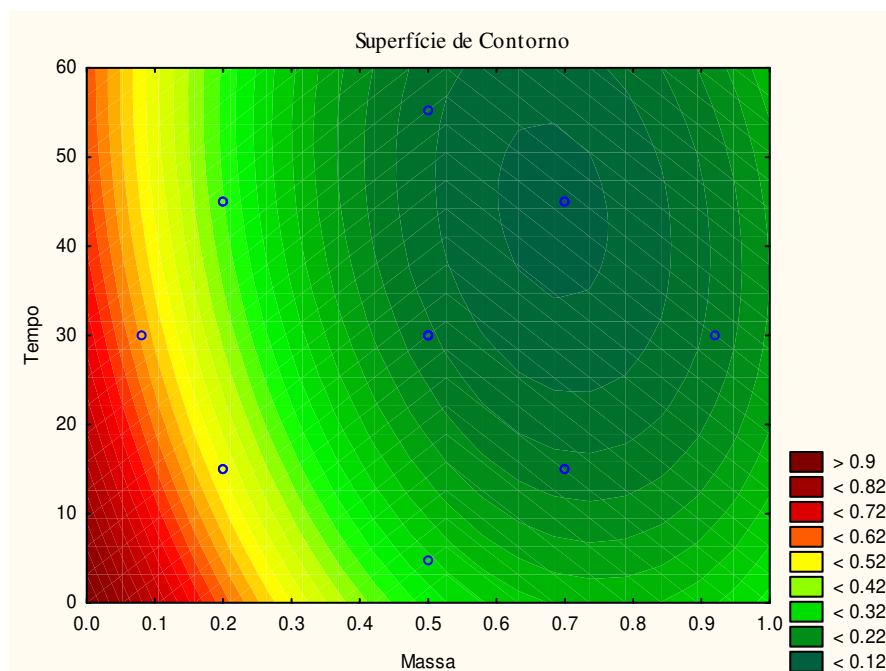
Fonte: Acervo do autor.

Figura 39: Superfície de resposta para variáveis analisadas através do PCC.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 40: Plano da superfície de resposta das variáveis analisadas pelo PCC.



Fonte: Acervo do autor.

Na figura 39 é apresentada a superfície de resposta para as variáveis estudadas no PCC, sendo estas a massa, o pH e o tempo de contato. Essa superfície de resposta mostra que no menor valor de absorvância estão relacionados os valores de tempo, pH e massa. Assim, o ponto mínimo está sendo utilizado como referência, pois, como já mencionado, o importante neste trabalho é o ponto de menor absorvância. A partir desses dados é possível observar as melhores condições do trabalho, também já descritas. Vale ressaltar que para que análises de superfície de resposta e gráfico de contorno fossem realizadas o pH foi fixado em (- α).

Através do plano de superfície de respostas da absorvância, figura 40, é apresentada a relação entre o tempo e a massa. Desta maneira é mais fácil observar o ponto mínimo dos dados, sendo esse considerado a parte mais verde escura do gráfico. Neste ponto é indicado o menor índice de absorvância, isto é, onde houve mais adsorção do corante.

4.9 Estudo Cinético

O estudo cinético de um sistema de adsorção permite que seja esclarecida a relação de afinidade entre o adsorvente e adsorvato³⁴. Bem como sobre a taxa de remoção do corante através da fibra natural ocorrendo na fase fluida ao longo de um tempo determinado²³. Por isso, é imprescindível que seja alcançado o equilíbrio do sistema, pois

somente neste momento é possível determinar o formato da isoterma e também obter dados sobre o tempo ótimo da interação entre adsorvente e adsorvato, que é o momento em que o sistema alcança a maior adsorção⁸.

O estudo cinético foi realizado para a fibra tratada no plasma e *in natura*, fixando a massa em 0,636 g. Não foi ajustado o pH, pois em testes anteriores verificou-se que este parâmetro não influencia no comportamento de adsorção do azul de metileno pelo sisal de maneira significativa, sendo mantido pH aquoso. Empregou-se para 40 mL de uma solução na concentração de 250 mg.L⁻¹ de azul de metileno, em sistema de leito fixo, com recirculação da solução acoplado ao espectrômetro de absorção molecular, com comprimento de onda ajusta para 560 nm, sendo possível o monitoramento em tempo real da absorbância no sistema, durante um período de 180 minutos.

Observa-se que o sistema começou atingir o equilíbrio próximo aos 40 minutos de recirculação, corroborando com os dados já obtidos anteriormente no estudo do PCC, no qual apontou como condição ideal 48 minutos de recirculação, para a fibra tratada em plasma. Entretanto, foi observado que apesar de pequena, até 60 minutos ainda houve pequenas variações de aumento da adsorção. Por isso, o tempo de contanto na adsorção foi alterado para 60 minutos.

A partir dos dados analíticos, foi determinado o valor de “q_e” que se refere à quantidade em massa de adsorvato retido por grama de adsorvente. O valor de (q_e), pode ser calculado conforme a equação 1 já apresentada²⁴. A figura 41 apresenta os dados cinéticos para adsorção.

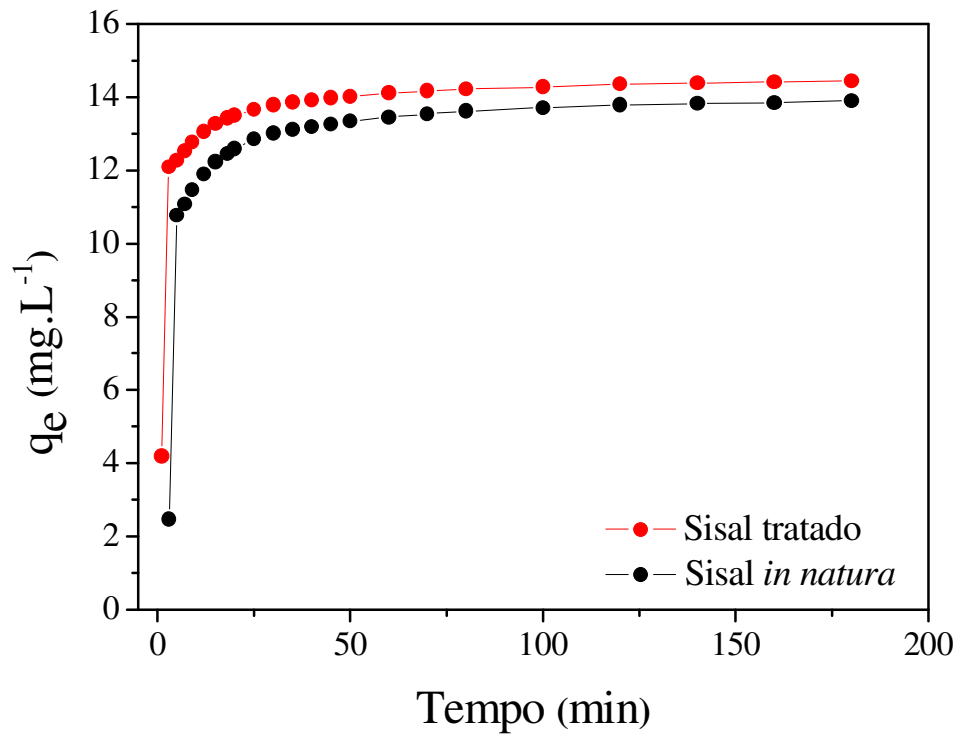
Após avaliação de ambos os dados (sisal tratado e sisal *in natura*) é possível afirmar que o processo segue a forma de uma isoterma com um sistema fortemente favorável, como é apresentado na figura 2, já mostrada. Do mesmo modo a partir do estudo cinético de equilíbrio pode-se avaliar qual o melhor modelo cinético de adsorção se encaixa neste sistema, e para tanto, foram testados os principais modelos.

Modelo Pseudo-primeira Ordem

Este tipo de modelo é usado para a análise de quanto um sólido pode adsorver de uma solução líquida^{23,25}. A equação 12 descreve este modelo. Vale lembrar que o parâmetro k₁ pode ser obtido através da análise da relação ln(q_e-q_t) *versus* t, e assim adquire-se a inclinação da curva²³.

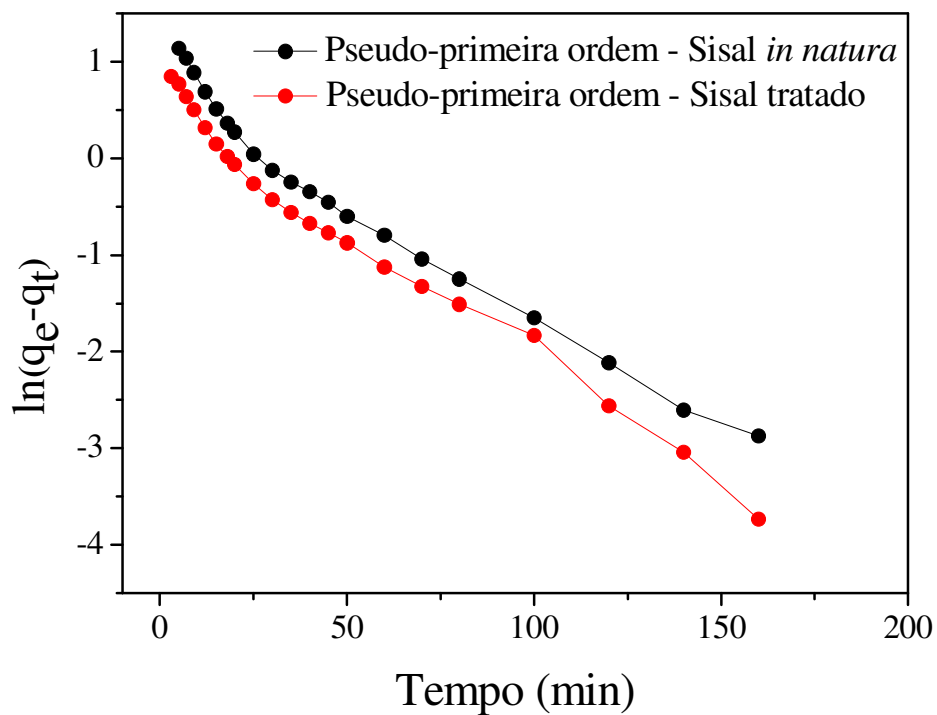
Os dados dos estudos deste modelo tanto para a fibra tratada quanto para a fibra *in natura* são exibidos nas figuras 42.

Figura 41: Dados obtidos pela cinética de adsorção para fibras (*in natura* e tratada pelo plasma).



Fonte: Acervo do autor.

Figura 42: Modelo cinético pseudo-primeira ordem para a fibra de sisal *in natura* e sisal tratado pelo plasma.



Fonte: Acervo do autor.

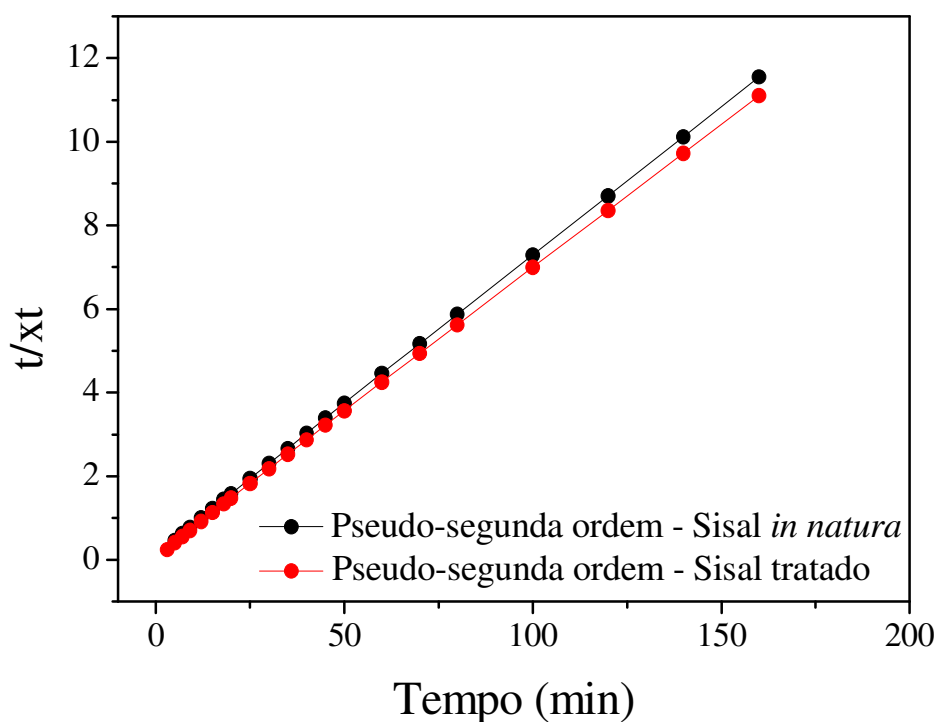
As correlações lineares encontradas para esta análise foram observadas através do coeficiente de determinação (R^2), que indica o quanto há de correlação entre duas variáveis e quanto estas estão relacionadas²³. Os valores de R^2 para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem da fibra *in natura* foi de 0,9706 e 0,9801 para a fibra tratada em plasma. Portanto, de acordo com o coeficiente de determinação o modelo não forneceu um ajuste ideal para ambas as fibras de sisal (tratada e *in natura*), pois quanto mais próximo de 1 maior a correlação entre as variáveis^{23,107,108,109}.

Modelo Pseudo-segunda Ordem

Para esse modelo também é feita a análise de adsorção do sólido em relação a solução líquida, entretanto os modelos se diferem no ponto em que na pseudo-segunda ordem o tempo de contato é levado em consideração^{23,34}, de acordo com a equação 13 mostrada anteriormente.

Do mesmo modo o parâmetro k_2 pode ser obtido pelo intercepto e inclinação do gráfico (t/xt) versus t . Vale ressaltar que na plotagem deste gráfico a relação (t/xt) versus t deve apresentar linearidade próxima a 1^{23} . Os dados obtidos para este modelo são exibidos na figura 43 para a fibra tratada e *in natura*.

Figura 43: Modelo cinético pseudo-segunda ordem para a fibra de sisal *in natura* e sisal tratado pelo plasma.



Fonte: Acervo do autor.

Os coeficientes de determinação para a análise do modelo de pseudo-segunda ordem foram de 1 para ambas as fibras (*in natura* e tratada), mostrando que ambas fibras de sisal respondem melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem quando comparadas ao modelo de pseudo-primeira ordem.

4.10 Isotermas de adsorção

Frequentemente, resultados de processos de adsorção são analisados e preditos para algum modelo de isotermas, pois neste tipo de análise obtêm-se os dados comportamentais da adsorção levando em consideração uma temperatura fixa e concentrações após o equilíbrio da interação (podendo ser física ou química) entre adsorvente e adsorvato.

Para a análise de qual melhor modelo de isoterma de adsorção se adequa a adsorção deste estudo foram empregados os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, como já mencionado. Por isso os ensaios de adsorção foram mantidos a uma temperatura de 25°C (temperatura ambiente).

Langmuir

Neste modelo a energia dos sítios são equivalentes, e assim as moléculas adsorvidas não são capazes de interagir entre si após a adsorção^{23,30}. Todo o processo de adsorção ocorre em monocamada, de modo que a molécula adsorvida interage apenas com um sítio¹¹⁰. A equação 2, exibida anteriormente, mostra os parâmetros desse modelo.

Um ponto importante desse modelo está ligado ao fator de separação (R_L), sendo este considerado um indicativo do grau de desenvolvimento do sistema de adsorção^{23,30}. Para calculá-lo é necessário o uso de (K_L) e ($q_{máx}$) que são: a constante de adsorção de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$), relacionada com a energia de adsorção e a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$), respectivamente²³. De acordo com seu valor é observado se a isoterma é favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$) ou irreversível ($R_L = 0$)^{22,29}.

Redlich-Peterson

Por fim o modelo de isoterma de Redlich-Peterson pode ser utilizado em diferentes e variadas concentrações numa ampla faixa de valores, pois há um ajuste neste modelo diferente do modelo linear, ou seja, uma função linear no numerador e exponencial no denominador da equação^{23,33}. Assim, é interessante fazer o uso da análise

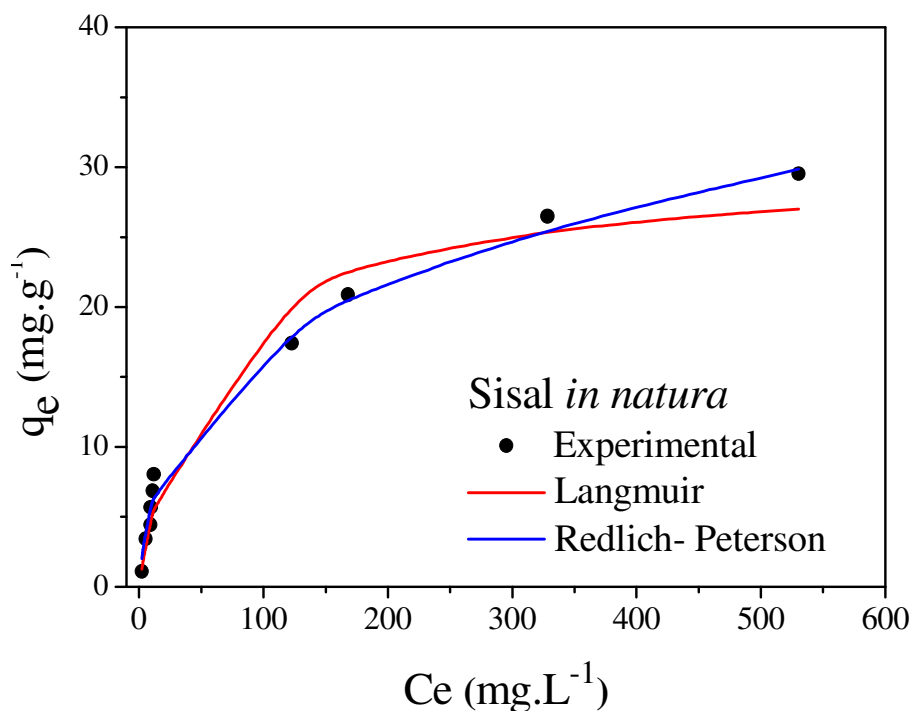
de isoterma para este modelo, uma vez que pode ser usada tanto para sistemas de adsorção homogêneos quanto heterogêneos^{23,32}. A equação 5, já mencionada, descreve o modelo.

Os dados das isotermas para análise de melhor modelo de adsorção foram analisados para a fibra de sisal *in natura* e tratada pelo plasma e são apresentados nas figuras 44 e 45.

Os valores dos parâmetros encontrados de ambos modelos (Langmuir e Redlich-Peterson) para as fibras de sisal *in natura* e tratada são apresentados nas tabelas 9 e 10.

Segundo os dados encontrados o melhor modelo de isoterma ajustado para a fibra de sisal tratada em plasma foi o de Langmuir, com valor do coeficiente de determinação (R^2) superior ao modelo de isoterma de Redlich-Peterson. O valor obtido para esse coeficiente foi de 0,9919. Porém, para a fibra *in natura* o melhor modelo de isoterma ajustado foi o de Redlich-Peterson, com o coeficiente de determinação de 0.9961.

Figura 44: Comparação entre os dados experimentais e os modelos de isoterma para a fibra de sisal *in natura*.

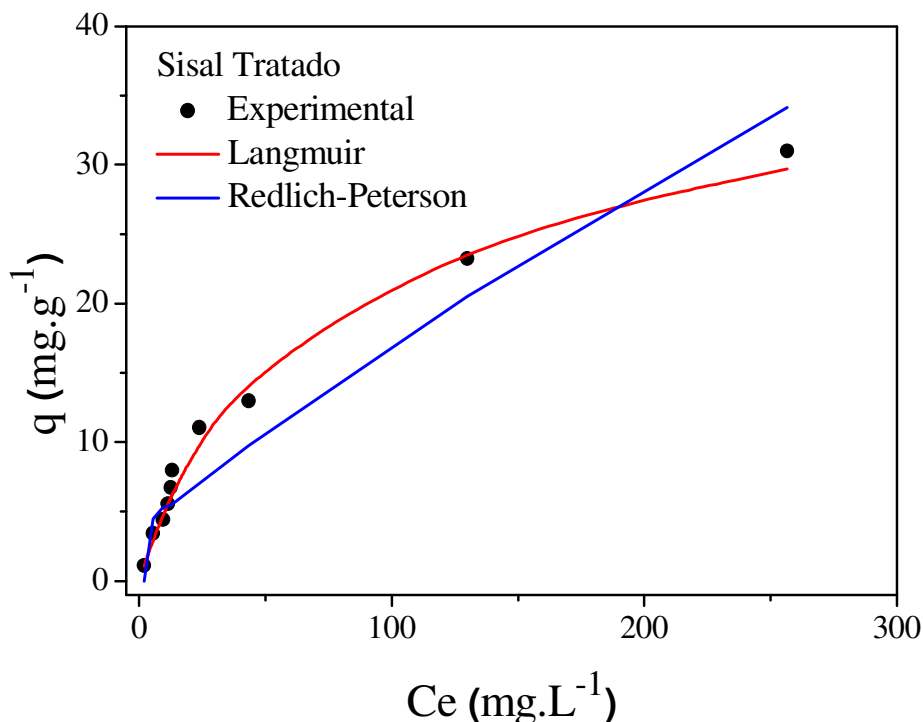


Fonte: Acervo do autor.

Diante dos resultados apresentados na figura 44, pode se inferir que a fibra de sisal *in natura* (ajustado pelo método de Redlich-Peterson) juntamente com ajuste de cinética pseudo-segunda ordem como melhor modelo demonstra que houve uma natureza quimioadsorvente no processo^{111,112}.

No caso da fibra de sisal tratada em plasma, os resultados da figura 45 que indicam como melhor modelo de isoterma o de Langmuir apresentam adsorção ocorrida em monocamadas, que juntamente com o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem ao processo de adsorção pode indicar um sistema regido por quimissorção^{113,114}.

Figura 45: Comparação entre os dados experimentais e os modelos de isoterma para a fibra de sisal tratada.



Fonte: Acervo do autor.

O fator de separação (R_L) relaciona quanto a adsorção pode ou não ser favorável²³, resultou em valores entre 0 e 1^{22,23}, contendo mínimos de 0,7651 e 0,7148 e um valor máximo de 0,07992 e 0,04773, respectivamente para sisal *in natura* e sisal tratado, indicando que para ambas as fibras o processo de adsorção foi favorável.

Tabela 9: Parâmetros do modelo de isoterma Langmuir.

Langmuir		
Parâmetros	Sisal <i>in natura</i>	Sisal tratado
K_L	0,01995	0,01535
q_{max}	29,57	37,26
R^2	0,9825	0,9919

Fonte: Acervo do autor.

Tabela 10: Parâmetros do modelo de isoterma Redlich-Peterson.

Redlich-Peterson		
Parâmetros	Sisal <i>in natura</i>	Sisal tratado
K_{RP}	1,3026	0,0004
a_{RP}	0,229	-1,00104
c	0,7288	-0,00086
R^2	0,9961	0,9547

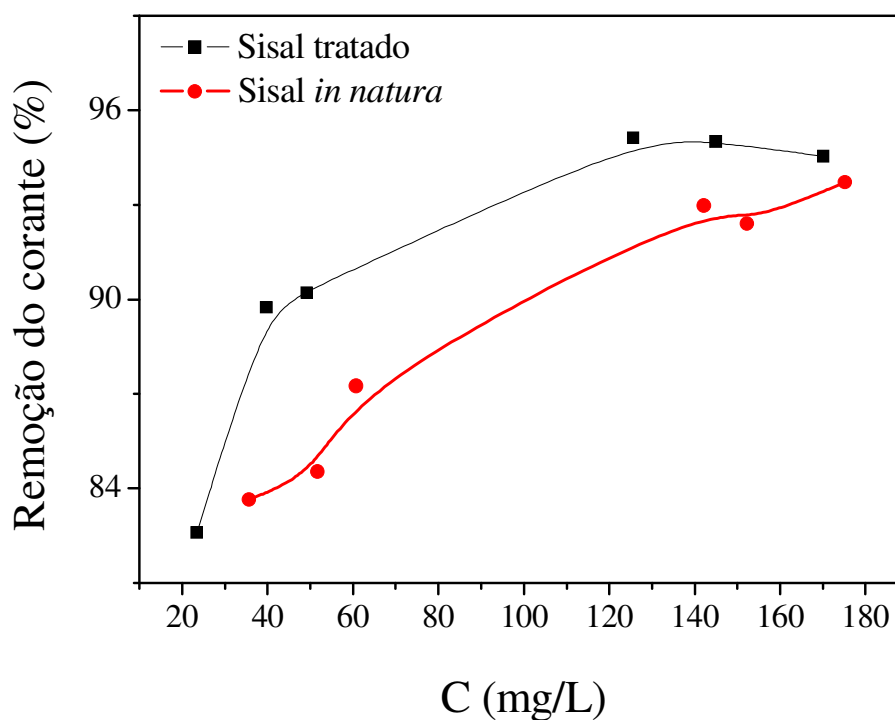
Fonte: Acervo do autor.

4.11 Análise da remoção do corante azul de metileno

O sisal já é conhecido por ser uma fibra orgânica com boa capacidade de adsorção²¹. No entanto, o tratamento no plasma frio reativo com a mistura gasosa de argônio e dióxido de carbono se mostra bastante eficiente, uma vez que otimizou ainda mais a sua capacidade de remoção do corante azul de metileno.

Na figura 46 são apresentadas as porcentagens de adsorção das fibras *in natura* (sem tratamento) e tratadas pelo plasma nas mesmas condições de ensaio.

Figura 46: Comparação do percentual de remoção do azul de metileno por adsorção nas fibras de sisal *in natura* e tratadas em plasma.



Fonte: Acervo do autor.

Observa-se que o sisal tratado mostra uma maior remoção, chegando próximo de 96%, e assim comprova a efetividade do tratamento. Também é válido observar que na concentração em torno de 50 mg/L a diferença de adsorção chega ao valor de 6%, para a fibra de sisal *in natura* e tratada em plasma de mistura de Ar e CO₂.

5 CONCLUSÕES

Nesse estudo foi evidenciada a eficiência do tratamento usando plasma frio reativo com misturas gasosas de argônio e dióxido de carbono por 90 segundos. O tratamento rápido com a mistura de gases foi capaz de alterar a superfície da fibra criando microestruturas porosas e também retirando componentes hidrofóbicos que ajudaram a melhorar sua capacidade de adsorção.

Para as análises de resistência mecânicas a fibra tratada demonstrou superioridade no módulo de Young e tensão quando comparada com a fibra *in natura*. Isso foi possível graças aos efeitos do tratamento do plasma que auxiliaram na organização das estruturas de celulose e também na sua adesão à matriz polimérica da lignina mais ramificada pela interação com as espécies energéticas contidas na descarga de plasma. Provavelmente ocorreu uma maior amorfização da lignina com produção de uma estrutura mais resistente que a sua precursora, que atuou como um filme de proteção externa da estrutura cristalina da celulose com grupos químicos que melhoraram o processo de adsorção química do azul de metileno. Por fim todas análises morfológicas mostraram que após o plasma todas as propriedades originais são mantidas, porém as superfícies das amostras tratadas se mostraram mais rugosas que as das fibras *in natura*.

Os resultados da remoção do corante azul de metileno foram elevados, alcançando valores próximos a 96% na fibra tratada nas maiores concentrações dessa partícula. A cinética de adsorção da fibra de sisal juntamente com as análises de isotermas de adsorção, mostraram que ambas as fibras apresentam processo de adsorção favorável por quimissorção. Com relação aos modelos de isoterma, observou-se que a fibra *in natura* foi mais bem ajustada ao modelo de Redlich-Peterson enquanto que a tratada ajustou-se ao modelo de Langmuir, indicando que o processo ocorreu em monocamada.

A combinação do uso de materiais orgânicos, tais como o sisal, e o emprego de tratamentos não geradores de resíduos, tal qual o plasma, pode ser em fator importante para que se possa alcançar o equilíbrio do homem com a natureza nos processos

industriais. Portanto, o plasma não só colabora com a “química verde” como se mostra uma técnica eficiente na modificação superficial.

Como perspectiva de trabalhos futuros, o plasma pode ser utilizado para tratamentos superficiais de outras fibras naturais, usando diferentes gases para adsorção de outros contaminantes. Esse material tratado em plasma pode vir a ser aplicado em equipamentos de remoção, tais como filtros. Deste modo, há diversas oportunidades para que a sua utilização seja empregada buscando sempre a melhoria de processos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Majumdar, S. S. *et al.* A study on lead adsorption by *Mucor rouxii* biomass. *Desalination* **251**, 96–102 (2010).
2. Saatkamp, R. H. Adsorção de azul de metileno em serragem de eucalipto in natura e pós tratamento por plasma frio. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2016).
3. Kan, C. wai, Cheung, H. fu & Kooh, F. ming. An investigation of color fading of sulfur-dyed cotton fabric by plasma treatment. *Fibers Polym.* **18**, 767–772 (2017).
4. Takam, B., Acayanka, E., Kamgang, G. Y., Pedekwang, M. T. & Laminsi, S. Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 16958–16970 (2017).
5. Kalmykova, Y., Str, A. & Steenari, B. Adsorption of Cd , Cu , Ni , Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. *Hazard. Mater.* **152**, 885–891 (2008).
6. Majumdar, S. S. *et al.* Adsorption behavior of copper ions on *Mucor rouxii* biomass through microscopic and FTIR analysis. *Colloids and Surfaces* **63**, 138–145 (2008).
7. Shen, D., Wen, C., Adebajo, M. O., Chen, G. & Hua, W. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose- derived carbon /

- montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **161**, 256–264 (2018).
8. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **209**, 172–184 (2014).
 9. A. Agrawal, et al. Systematic studies on adsorption of lead on sea nodule residues. *Int. Sociol.* **28**, 495 (2013).
 10. Tabesh, S., Davar, F. & Loghman-Estarki, M. R. Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions. *J. Alloys Compd.* **730**, 441–449 (2018).
 11. Zhang, C., Sun, Y., Yu, Z., Zhang, G. & Feng, J. Simultaneous removal of Cr(VI) and acid orange 7 from water solution by dielectric barrier discharge plasma. *Chemosphere* **191**, 527–536 (2018).
 12. Selim, M. M., EL-Mekkawi, D. M. & Ibrahim, F. A. Innovative synthesis of black zeolites-based kaolin and their adsorption behavior in the removal of methylene blue from water. *J. Mater. Sci.* **53**, 3323–3331 (2018).
 13. Prabhu, S., Vaideki, K. & Anitha, S. Effect of microwave argon plasma on the glycosidic and hydrogen bonding system of cotton cellulose. *Carbohydr. Polym.* **156**, 34–44 (2017).
 14. Sdrobiş, A., Ioanid, G. E., Stevanovic, T. & Vasile, C. Modification of cellulose/chitin mix fibers with N-isopropylacrylamide and poly(N-isopropylacrylamide) under cold plasma conditions. *Polym. Int.* **61**, 1767–1777 (2012).
 15. Mahmoud, K. H. Optical properties of hydroxyethyl cellulose film treated with nitrogen plasma. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **157**, 153–157 (2016).
 16. Ren, Y. et al. Influence of DBD plasma pretreatment on the deposition of chitosan onto UHMWPE fiber surfaces for improvement of adhesion and dyeing properties. *Appl. Surf. Sci.* **396**, 1571–1579 (2017).
 17. Xu, X. et al. Effects on surface properties of natural bamboo fibers treated with atmospheric pressure argon plasma. *Surf. Interface Anal.* **38**, 1211–1217 (2006).

18. Kocaman, S., Karaman, M., Gursoy, M. & Ahmetli, G. Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials. *Carbohydr. Polym.* **159**, 48–57 (2017).
19. Martin, A. R., Manolache, S., Denes, F. S. & Mattoso, L. H. C. Functionalization of sisal fibers and high-density polyethylene by cold plasma treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* **85**, 2145–2154 (2002).
20. Mukhopadhyay, S., Pal, R., Narula, V. & Mayank, M. A study of interface behavior in sisal fibre composites - Single fibre pull out test. *Indian J. Fibre Text. Res.* **38**, 87–91 (2013).
21. Sahu, P. & Gupta, M. K. Sisal (*Agave sisalana*) fibre and its polymer-based composites: A review on current developments. *J. Reinf. Plast. Compos.* **36**, 1759–1780 (2017).
22. Ghosal, P. S. & Gupta, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *J. Mol. Liq.* **225**, 137–146 (2017).
23. Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q. & Raulino, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)* (2014). doi:10.13140/RG.2.1.4340.1041
24. Alves, A. C. M. Ii-104 - avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre por adsorção em carvão ativado. (Universidade Federal do Alagoas, 2007).
25. Site, A. D. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent / Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants . *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 2001 (2000).
26. Claudino, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2003).
27. Vieira, J. C., Soares, L. C. & Froes-Silva, R. E. S. Comparing chemometric and Langmuir isotherm for determination of maximum capacity adsorption of arsenic by a biosorbent. *Microchem. J.* **137**, 324–328 (2018).
28. Chung, H. K. *et al.* Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* **28**, 241–246 (2015).

29. Moreira, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. (Universidade Federal de Alagoas, 2008).
30. Jeppu, G. P. & Clement, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *J. Contam. Hydrol.* **129–130**, 46–53 (2012).
31. Elbana, T. A. *et al.* Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma* **324**, 80–88 (2018).
32. Kumar, K. V. & Castro, M. M. De. A continuous site energy distribution function from Redlich – Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **492**, 187–192 (2010).
33. Baghdadi, M. UT (University of Tehran) isotherm as a novel and useful adsorption isotherm for investigation of adsorptive removal of pollutants. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 1906–1919 (2017).
34. Largitte, L. & Pasquier, R. Chemical Engineering Research and Design A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* **109**, 495–504 (2016).
35. Sen, S. & Bhattacharyya, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials : A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **162**, 39–58 (2011).
36. González, J. T. C., Dillon, A. J. P., Pérez-pérez, A. R. & Fontana, R. Enzymatic Surface Modification of Sisal Fibers (Agave Sisalana) by Penicillium echinulatum Cellulases. **16**, 2112–2120 (2015).
37. Vieira, L. M. G. Efeito Do Tratamento Químico E Da Adição De Nano Sílica Em Compósitos Híbridos De Sisal. (Universidade Federal de São João Del-Rei, 2013).
38. Kalia, S. & Vashista, S. Surface Modification of Sisal Fibers (Agave sisalana) Using Bacterial Cellulase and Methyl Methacrylate. *J. Polym. Environ.* **20**, 142–151 (2012).
39. Zuccarello, B. & Scaffaro, R. Experimental analysis and micromechanical

- models of high performance renewable agave reinforced biocomposites. *Compos. Part B Eng.* **119**, 141–152 (2017).
40. Gutiérrez, T. J. & Alvarez, V. A. Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: a review. *Polym. Bull.* **74**, 2401–2430 (2017).
 41. Gallos, A., Paës, G., Allais, F. & Beaugrand, J. Lignocellulosic fibers: A critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites. *RSC Adv.* **7**, 34638–34654 (2017).
 42. Milanese, A. C., Cioffi, M. O. H. & Voorwald, H. J. C. Thermal and mechanical behaviour of sisal/phenolic composites. *Compos. Part B Eng.* **43**, 2843–2850 (2012).
 43. Kuo, Y., Watson, I. B. M. T. J., Box, P. O. & Heights, Y. Plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride as a gate dielectric film for amorphous silicon thin film transistors—a critical review. *Vacuum* **51**, 741–745 (1998).
 44. Scalici, T., Fiore, V. & Valenza, A. Effect of plasma treatment on the properties of *Arundo Donax* L. leaf fibres and its bio-based epoxy composites: A preliminary study. *Compos. Part B Eng.* **94**, 167–175 (2016).
 45. Smith, D. L. ‘Thin film technology’, in *thin-film deposition: principles and practice*. 1 ed., S. S. Chapman, Ed. Boston, MA: McGraw-Hill, 1995, pp. 1–3.
 46. Meyyappan, M. A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, (2009).
 47. B. D. Ratner, A. Chilkoti, and G. P. Lopez, “Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications,” in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, 1st ed., R. D’Agostino, Ed. San Diego, CA: Academic Press, Inc., 1990, pp. 498–505.
 48. D. J. Griffiths, “O trabalho feito para movimentar uma carga,” in *Eletrodinâmica*, 3rd ed., São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011, p. 64.
 49. Benetoli, L. O. de B. Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2011).

50. Yuan, Xiaowen; Jayaraman, Krishnan; Bhattacharyya, D. Plasma treatment of sisal fibres and its effects on tensile strength and interfacial bonding. *Adhes. Sci. Technol.* **16**, 703–727 (2002).
51. Barra, B. N. *et al.* Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. *Ind. Crop. Prod.* **77**, 691–702 (2015).
52. D. B. Fraser and W. D. Westwood. *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, depositions and surface interaction*. (Eds. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publications, 1989).
53. B. Chapman, “Gas phase collision processes,” in *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*, 1st ed., New York: Wiley-Interscience, 1980, pp. 21–46.
54. P. Atkins and J. de Paula, “Molecular collisions,” in *Elements of physical chemistry*, 7th ed., Oxford: Oxford University Press, 2017, pp. 19–21.
55. Machuno, L. B. Funcionalização de multicamadas de grafeno com plasmas frios usando diferentes misturas gasosas. (Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 2017).
56. Almeida, A. L. S. Tratamento de meios coloridos: estudo comparativo da adsorção sobre carvão ativado e argila virgem. (UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE, 2016).
57. B. Schrader, “General survey of vibrational spectroscopy,” in *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, 1ed ed., B. Schrader, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995, pp. 13–34.
58. Lengowski, E. C. Caracterização E Predição Da Cristalinidade De Celulose Através De Espectroscopia No Infravermelho E Análise Multivariada. *Universidade Federal do Paraná* (Universidade Federal do Paraná, 2012).
59. Dendisová, M. *et al.* The use of infrared spectroscopic techniques to characterize nanomaterials and nanostructures: A review. *Anal. Chim. Acta* **1031**, 1–14 (2018).
60. Haack, M. de S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro

- do sistema de gestão de qualidade conforme abnt nbr iso/iec 17025.
(UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2010).
61. Alves, O. L. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. *Unicamp- Instituto de Química - Laboratório de Química do Estado Sólido* 1–21
Disponível em:
http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_me Protec_espec_fourier.pdf.
(Acesso em: 28 Outubro 2018)
 62. Liu, J. Da & Bian, C. Thermogravimetric Analysis of Arson Evidence. *Procedia Eng.* **211**, 456–462 (2018).
 63. Cai, J. *et al.* Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82**, 2705–2715 (2018).
 64. M. Mariano, R. Cercená, V. S. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fiber using acid hydrolysis. *Inflamm. Res.* **44**, 454–462 (1995).
 65. Denari, G. B., Cavalheiro, E. T. G. Contribuições ao Ensino de Análise Térmica. (Universidade de São Paulo, 2013).
 66. Dedavid, B. A., Gomes, C. I. & Machado, G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. *Dados Int. Cat. na Publicação* 60 (2007).
doi:10.1017/CBO9781107415324.004
 67. L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of image formation and microanalysis, 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. 68.
 68. Pinto, E. P., R., Filho, G. Q., F. & Duarte, H. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. *Estação Científica (UNIFAP)* **3**, 41–50 (2015).
 69. S. I. Zanette. *Introdução à microscopia de força atômica*. 1 ed. Livraria da Física, 2010, pp. 112.
 70. Zhang, H. *et al.* Corrigendum to “Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review”. *Opt. Commun.* **421**, 134 (2018).

71. Liu, Shaoyang; Wang, Y. A review of the application of atomic force microscopy (AFM) in food science and technology. in *Application of AFM in food* **11**, 173–175 (Elsevier Inc., 2017).
72. Jain, R. *et al.* Novel UV spectrophotometer methods for quantitative estimation of metronidazole and furazolidone using mixed hydrotrophy solubilization. *Arab. J. Chem.* **10**, 151–156 (2017).
73. Lepot, M. *et al.* Calibration of UV/Vis spectrophotometers: A review and comparison of different methods to estimate TSS and total and dissolved COD concentrations in sewers, WWTPs and rivers. *Water Res.* **101**, 519–534 (2016).
74. Wang, Z., Wang, H., Zhang, T. & Xu, C. Investigation on absorption performance between cement and emulsified asphalt with UV–Vis spectrophotometer. *Constr. Build. Mater.* **136**, 256–264 (2017).
75. Martinez, M. Espectrofotômetro. Disponível em: <https://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/>. (Acesso em: 30 Outubro 2018)
76. Dalcin, G. B. Ensaaios dos materiais. (Universidade Regional Integrada do alto Uruguai e das missões, 2007).
77. Rahman, Rozyanty; Zhafer, Syed; Putra, F. S. 5 - Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (ed. Engineering, W. P. S. in C. S. and) 81–102 (2019).
78. Cheng, H. *et al.* Synchrotron radiation X-ray powder diffraction techniques applied in hydrogen storage materials - A review. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **27**, 66–73 (2017).
79. Lima, S. C. Estudo da técnica de difração de raios-X. (Universidade Estadual Feira de Santana, 2006).
80. Å. Kvik, X-Ray Diffraction, Materials Science Applications, in J. C. Lindon *et al.* (Ed) *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, Elsevier, 2017 pp. 648-655. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00198-9>.

81. Lo et al., The Contribution of Synchrotron X-Ray Powder Diffraction to Modern Zeolite Applications: A Mini- review and Prospects, *Chem* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.04.018>
82. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* 786–794 (1958).
83. Carvalho, F. H. O., Vaz, A. R., Moshkalev, S. & Gelamo, R. V. Synthesis of carbon nanostructures near room temperature using microwave PECVD. *Mater. Res.* **18**, 860–866 (2015).
84. Mendes, M. F. A. *Práticas de Laboratório de Bioquímica e Biofísica, 1 ed., Ed. Guanabara Koogan, Compri-Nardy M., Stella M.B., Oliveira C.* (2009), pp. 212.
85. Singh, W. S. & Srilatha, N. Design and Analysis of Shock Absorber : A Review. *Mater. Today Proc.* **5**, 4832–4837 (2018).
86. Muhammad, R. *et al.* Absorbable versus non-absorbable tacks for mesh fixation in laparoscopic ventral hernia repair: A systematic review and meta-analysis. *Int. J. Surg.* **53**, 184-192 (2018).
87. Sheik-ali, S. & Guets, W. Absorbable vs non absorbable sutures for wound closure. Systematic review of systematic reviews. *Wound Med.* **23**, 35-37 (2018).
88. Machado, D. S. Estudos do meio reacional da síntese de polianilina e poli-*o*-toluidina. (Universidade de São Carlos, 2007).
89. Smith, A. L. & Anderson, D. R. Vibrational spectra of Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$, $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$, and their deuterated analogs. *Appl. Spectrosc.* **38**, 822–834 (1984).
90. K, A. K., Jose, C., Rohith, K. R. & George, K. E. Sisal nanofibril reinforced polypropylene / polystyrene blends : Morphology , mechanical , dynamic mechanical and water transmission studies. *Ind. Crop. Prod.* **71**, 173–184 (2015).
91. Mohan, T. P. & Kanny, K. Chemical treatment of sisal fiber using alkali and clay method. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **43**, 1989–1998 (2012).
92. Rocha, S. *et al.* Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber –

- matrix bond in cement based systems. *Constr. Build. Mater.* **101**, 730–740 (2015).
93. Orue, A., Jauregi, A., Labidi, J., Eceiza, A. & Arbelaiz, A. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal / poly (lactic acid) interface adhesion. *Compos. Part B Eng.* **73**, 132–138 (2014).
94. Ma, Z. *et al.* Comparison of the thermal degradation behaviors and kinetics of palm oil waste under nitrogen and air atmosphere in TGA-FTIR with a complementary use of model-free and model-fitting approaches. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **134**, 12–24 (2018).
95. de Oliveira, F., da Silva, C. G., Ramos, L. A. & Frollini, E. Phenolic and lignosulfonate-based matrices reinforced with untreated and lignosulfonate-treated sisal fibers. *Ind. Crops Prod.* **96**, 30–41 (2017).
96. Meille, S. V. *et al.* Definitions of terms relating to crystalline polymers (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **83**, 1831–1871 (2011).
97. Slomkowski, S. *et al.* Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **83**, 2229–2259 (2011).
98. Martin, A. R., Martins M.A., Mattoso, L.H.C., Silva, O. R. R. . Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave sisalana. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **19**, 40–46 (2009).
99. Hajiha, H., Sain, M. & Mei, L. H. Modification and Characterization of Hemp and Sisal Fibers. *J. Nat. Fibers* **11**, 144–168 (2014).
100. Scherrer, P. Determination of the size and the internal structure of colloidal particles Using X-rays. *News from Gesellschaft der Wissenschaften* **2**, 98–100 (1918).
101. Jesus, D. De, Luiza, M. & Almeida, O. D. Nanocristais de celulose. *O Pap.* **70**, 34–52 (2009).
102. Chand, Navin; Hashmi, S. A. R. Mechanical properties of sisal fibre at elevated temperatures. *Mater. Sci.* **28**, 6724–6728 (1993).

103. GREENBERG, Alan R.; MEHLING, Ann; LEE, Michele; BOCK, J. H. Tensile behaviour of grass. *Mater. Sci.* **24**, 2549–2554 (1989).
104. Rowell, R. M.; Young, R. A. & Rowell, J. K. *Paper and Composites from Agro-Based Resources*. 1 Ed., Lewis Publishers, (1997), pp. 464.
105. Reddy, N. & Yang, Y. Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks. **46**, 5494–5500 (2005).
106. Tomaz, R. M. A. G.; Bittencourt, E.; Sabino, N. P. & Kondo, J. I. Determinação dos Índices de Cristalinidade. (Universidade de Campinas, 1994).
107. Kurozawa, L. E., El-aouar, Â. A. & Murr, F. E. X. Obtenção de isothermas de dessorção de cogumelo. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **25**, 828–834 (2005).
108. Costa, Lílian Moreira. Resende, Osvaldo. Oliveira, D. E. C. Determination of Hygroscopic Equilibrium Isotherms of Crambe Fruit By Dynamic Method. *Bioscience Journal*, **31**, 382–391 (2015).
109. Suszek Gonçalves, M., Bettin, J. P., Santos da Silva Junior, L. C., Sampaio, S. C. & Dal Bosco, T. C. Adequação Dos Modelos De Langmuir E Freundlich Na Adsorção De Cobre Em Solo Argiloso Do Sul Do Brasil. *Holos* **4**, 37 (2013).
110. Araújo, C. S. T. *et al.* Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchem. J.* **137**, 348–354 (2018).
111. Meili, L. *et al.* MgAl-LDH / Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Appl. Clay Sci.* **168**, 11–20 (2019).
112. Belkhiri, L., Bollinger, J., Bouzaza, A. & Assadi, A. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin : Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* **153**, 38–45 (2018).
113. Ruíz-baltazar, Á. D. J. *et al.* Eco-friendly synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles: Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by Kinetic adsorption models. *Results Phys.* **12**, 989–955 (2019).
114. Shi, C., Tao, F. & Cui, Y. Evaluation of nitriloacetic acid modified cellulose film on adsorption of methylene blue. *International Journal of Biological*

Macromolecules. **114**, 400–407 (2018).