

Universidade Federal de Ouro Preto

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Ciências

Dissertação

**Microtubo de fibra vegetal
revestida com polímero
condutivo para sensoriamento
de amônia**

Mariana Tainná Silva Souza

Ouro Preto
2023



Mariana Tainná Silva Souza

**MICROTUBO DE FIBRA VEGETAL REVESTIDA COM POLÍMERO
CONDUTIVO PARA SENSORIAMENTO DE AMÔNIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências: Física de Materiais FIMAT- UFOP, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr Rodrigo Fernando Bianchi

Coorientadora: Prof. Dra. Giovana Ribeiro Ferreira

OURO PRETO

2023

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S729m Souza, Mariana Tainna Silva.

Microtubo de fibra vegetal revestida com polímero condutivo para sensoramento de amônia. [manuscrito] / Mariana Tainna Silva Souza. Mariana Tainná Silva Souza. - 2023.

94 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi.

Coorientadora: Profa. Dra. Giovana Ribeiro Ferreira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências.

Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Fibra vegetal. 2. Polianilina. 3. Sensoriamento. I. Souza, Mariana Tainná Silva. II. Bianchi, Rodrigo Fernando. III. Ferreira, Giovana Ribeiro. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS/FÍSICA
DE MATERIAIS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Mariana Tainná Silva Souza

Microtubo de fibra vegetal revestida com polímero condutivo para sensoriamento de amônia

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovada em 25 de agosto de 2023.

Membros da banca

Dr. Rodrigo Fernando Bianchi - Orientador (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Ana Paula Moreira Barboza - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Mirela de Castro Santos - (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais)

Rodrigo Fernando Bianchi, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 19/09/2023



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Cristina Moreira Souza, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO**, em 19/09/2023, às 15:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Fernando Bianchi, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/09/2023, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0591850** e o código CRC **93D83DDB**.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados pais,
Claudio e Lourdes, com todo o meu amor e gratidão.

Just keeping the faith,
putting one foot in front of the other,
and keeping your eyes on the goal...

S. Bueher, Editor-in-chef
Semiconductor Magazine, 2, SEP, p. 6 (2001)

“Mas agora, assim diz o SENHOR que te criou, [...], e que te formou, [...]:
Não temas, porque eu te remi; chamei-te pelo teu nome, tu és meu.
Quando passares pelas águas estarei contigo, e quando pelos rios, eles não te
submergirão; quando passares pelo fogo, não te queimarás, nem a chama arderá em ti.
Porque eu sou o Senhor teu Deus, o Santo de Israel, o teu Salvador.”

Bíblia Sagrada - Isaías 43:1-3

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor por Sua bondade e misericórdia, por me proteger sob Suas fortes mãos, por me guiar em Seus caminhos e por constantemente me lembrar que não há o que temer, pois todas as coisas cooperam para o meu bem, mesmo que eu não as compreenda.

Agradeço ao meu orientador, Rodrigo Bianchi, por este período de intenso crescimento. Ao longo desses dois anos, aprendi e cresci muito, não apenas como profissional, mas como pessoa. Agradeço pela paciência, gentileza, cuidado e orientação. Pelos momentos compartilhados, pelas risadas, pelo apoio e até mesmo pelas conversas mais profundas. Você é um grande exemplo para mim, professor, e levarei seus ensinamentos sempre comigo. Foi um imenso privilégio ser orientada por ti.

Agradeço aos profissionais da UFOP pela prontidão e gentileza em sempre oferecer ajuda, especialmente à Ana Paula e à Vânia do NanoLab pelo apoio com AFM e MEV. Também agradeço à Mariana, secretária do FIMAT, por todo o suporte, bem como aos meus professores pelo valioso ensinamento ao longo do curso.

Também sou grata à minha coorientadora Giovana e ao meu antigo orientador e amigo Marlon, por me apoiarem e encorajarem nos momentos de dúvida.

Agradeço também ao professor Alexey Sergeev, por sua gentileza em compartilhar suas belíssimas capturas.

Expresso minha gratidão à minha família, começando pelos meus pais, que com tanto amor e determinação me guiaram até aqui. Agradeço especialmente pelo exemplo que vocês sempre foram. Vocês nunca se pouparam e, por isso, estou aqui hoje. Amo vocês infinitamente, são meu maior orgulho e motivo de gratidão. Agradeço também à minha irmã, cujo apoio foi fundamental. Fa, você é um exemplo de força para mim! Obrigada pelas risadas, pelos puxões de orelha e por estar ao meu lado nos momentos difíceis. Agradeço também ao João, que sempre esteve pronto para socorrer e pirraçar em todas as situações.

Agradeço a minha família amarantinense, rs. Tios, tias, primos, primas, sobrinha e irmãos, sem vocês, com certeza eu não teria chegado até aqui com minha saúde mental preservada. Obrigada por tudo.

Agradeço aos amigos que tornaram essa fase da minha vida tão mais fácil e bonita, especialmente aqueles que conheci ao longo dessa jornada. A Solis e o Lauro, meus fiéis irmãos, que estiveram ao meu lado nos momentos de alegria e tristeza, contendo e me protegendo, como bons irmãos. Ao Gilton e a Barbara, por tornarem o ambiente de pesquisa um local muito agradável. Ao Douglas pela companhia virtual em grande parte desse processo e por encher de beleza o meu caminho. Ao Mane, Edu, Gal, Ana e Reulison, que com leveza e risadas me ajudaram imensamente nestes últimos meses. Obrigada!

Por fim, agradeço à CAPES, INEO, CNPq, FAPEMIG e FIMAT, pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	09
LISTA DE FIGURAS.....	10
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	17
1.2 Descrição da qualificação	18
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Fibras	19
2.2 Fibras vegetais	20
2.2.1 Janaúba (<i>Calotropis Procera</i>)	21
2.2.1.1 Emprego da Janaúba.....	23
2.2.2 Fibras vegetais na produção de compósitos	24
2.3 Polímeros condutivos	25
2.3.1 Polianilina	25
2.3.2 Amônia	27
2.3.3 Sensoriamento de amônia	28
2.3.4 Considerações finais da Revisão Bibliográfica	30
Capítulo 3 - EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	31
3.1 Coleta e tratamento das fibras de Janaúba	31
3.1.1 Obtenção das fibras	31
3.1.2 Métodos de tratamento das fibras	32
3.2 Síntese e deposição da polianilina	33
3.3 Caracterização morfológica e estrutural das fibras	35

3.3.1	Microscopias	35
3.3.2	Espectroscopia no infravermelho	36
3.3.3	Molhabilidade	36
3.3.4	Adesão e fragilidade mecânica	37
3.3.5	Medidas elétricas em corrente contínua	38
3.4	Considerações Finais da Metodologia	40
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES		41
4.1	Caracterização das fibras virgens e tratadas superficialmente	41
4.1.1	Caracterização morfológica	41
4.1.2	Caracterização estrutural	52
4.1.3	Molhabilidade	58
4.2	Caracterização das fibras, virgens e tratadas revestidas com PANI	62
4.2.1	Caracterização morfológica	63
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho	67
4.2.3	Adesão da polianilina e fragilidade mecânica das fibras	68
4.3	Resposta elétrica em corrente contínua	72
4.3.1	Considerações finais dos Resultados e Discussões.....	80
Capítulo 5 - CONCLUSÕES		83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		85

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC – corrente alternada
ACGIH – *American Conference of Governmental Industrial Hygienists Average*
AFM – microscopia de força atômica
ATR – Attenuated Total Reflection
CNPq – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DC – corrente contínua
DOI – Identificador de Objeto Digital
E/D – relação comprimento/diâmetro
FJ – fibras de Janaúba
FVs – fibras vegetais
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
ICEB – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
LAPPEM – Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas dos Materiais
LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MO – Microscopia Óptica
ONU – Organização das Nações Unidas
PANI – polianilina
ppm – partes por milhão
 R_F – Resistência final
 R_0 – Resistência inicial
S – sensibilidade elétrica
UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto
2D – duas dimensões
3D – três dimensões

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema representativo como proposta de produção de elemento ativo para nariz eletrônico por FJ/PANI	17
Figura 2.1. Distribuição geográfica da Janaúba ao longo do mundo.....	22
Figura 2.2. Fruto de Janaúba maduro, dispersando suas sementes	23
Figura 2.3. Dopagem da base esmeraldina, por protonação para sal de esmeraldina.....	26
Figura 3.1. Procedimentos adotados para execução dos objetivos	31
Figura 3.2. Fibras de Janaúba (a) antes e (b) após a remoção de sementes e impurezas, por limpeza manual	32
Figura 3.3. Esquema da síntese química da PANI	34
Figura 3.4. Processo de deposição da polianilina via polimerização <i>in situ</i>	35
Figura 3.5. Esquema representativo da metodologia adotada no ensaio de adesão/fragilidade	38
Figura 3.6. Aparato utilizado para realização de medidas elétricas	39
Figura 4.1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a FJ <i>in natura</i> em diferentes ampliações.....	42
Figura 4.2. Histograma de distribuição dos diâmetros das FJ <i>in natura</i> , demonstrando a distribuição normal.....	43
Figura 4.3. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície da fibra de Janaúba <i>in natura</i>	44
Figura 4.4. Micrografias das fibras de Janaúba tratadas	46
Figura 4.5. Micrografias ampliadas das extremidades das fibras de Janaúba tratadas ...	46
Figura 4.6. AFM das fibras de Janaúba (a) <i>in natura</i> , tratadas com (b) solução de Extran, (c) álcool isopropílico e acetona à quente, (d) solução diluída de água régia, (e) NaOH (%) e (f) método RCA	51

Figura 4.7. Espectro de transmissão no infravermelho das fibras de Janaúba <i>in natura</i> e após tratamento químico	54
Figura 4.8. Sobreposição dos espectrogramas demonstrando a variação da intensidade dos picos característicos das fibras tratadas com relação à fibra <i>in natura</i>	55
Figura 4.9. Intensidade relativa dos picos de absorção característicos da presença de lignina e hemicelulose para as FJ tratadas em comparação com a bruta (<i>in natura</i>)	56
Figura 4.10. Ensaio de molhabilidade entre a FJ <i>in natura</i> e (a) água destilada (b) anilina destilada	58
Figura 4.11. Ensaio de molhabilidade com água das FJ tratadas	59
Figura 4.12. Ensaio de molhabilidade com anilina das FJ tratadas	60
Figura 4.13. Ângulo de contato médio verificado entre as gotas de anilina e água, para cada tratamento realizado	61
Figura 4.14. Comparação macroscópica das FJ revestidas por PANI	63
Figura 4.15 Microscopia óptica das FJ/PANI	64
Figura 4.16. Microscopia Eletrônica de Varredura das FJ/PANI.....	66
Figura 4.17. FTIR da PANI, das FJ/PANI e da FJ bruta	68
Figura 4.18. Micrografias ópticas da superfície adesiva utilizada no ensaio de adesão das fibras das FJ/PANI	70
Figura 4.19. Percentual de ruptura das FJ/PANI obtidas para os diferentes tratamentos realizados	71
Figura 4.20. Resistência elétrica por unidade de comprimento para as fibras tratadas e recobertas por PANI.....	73
Figura 4.21. Resposta elétrica dos elementos FJ/PANI em função da concentração de gás amônia (0 a 30 ppm), obtidas por diferentes tratamentos superficiais	75
Figura 4.22. Funções matemáticas ajustadas aos conjuntos de dados elétricos obtidos .	77

Figura 4.23. Sensibilidade resistiva por unidade de concentração do gás dos elementos ativos submetidos a cada tratamento.....	79
Figura 4.24. Classificação das principais características verificadas para os compósitos FJ/PANI em função do método de tratamento	81

RESUMO

O desenvolvimento sustentável tornou-se uma questão mundial e, por isso, têm crescido a utilização de matérias primas naturais para o desenvolvimento de produtos tecnológicos. Este trabalho teve como objetivo principal preparar e empregar a fibra de Janaúba (FJ), recoberta com polianilina (PANI), como elemento ativo de sensoriamento de gás amônia, na faixa de 0 a 30 ppm. Para tal foram realizadas etapas desde a limpeza física e química das fibras até a caracterização elétrica do sistema. Os resultados obtidos mostraram a eficácia do compósito FJ/PANI como elemento ativo de sensoriamento de gás amônia na faixa estudada, apresentando sensibilidade de até 37 k Ω /ppm, destacando sua capacidade de reter a informação sobre a concentração do gás. Em termos estruturais, as técnicas aplicadas permitiram caracterizar as fibras, confirmando seu aspecto liso e tubular, com diâmetro médio inicial de (24 ± 6) μ m e parede de espessura inferior a 1 μ m. Ademais, as técnicas evidenciaram as alterações na conformação, diâmetro e rugosidade das fibras após tratamentos químicos, permitindo traçar uma relação entre esses efeitos e o recobrimento da fibra pelo polímero. Apesar dos tratamentos com álcool e acetona e soluções ácidas e alcalinas promoverem a aderência de um filme de PANI mais uniforme e espesso, foram as fibras não tratadas ou tratadas com água destilada e solução de Extran, à quente, que apresentaram maior sensibilidade ao gás, sendo justificada pela facilidade em alterar a quantidade de caminhos de percolação. Esses resultados promissores indicam o potencial dos sistemas FJ/PANI como sensores de gás de baixo custo, de fácil fabricação, de baixo impacto ambiental e alto valor agregado. Portanto, este estudo contribui para o desenvolvimento de materiais tecnológicos, utilizando matérias-primas naturais negligenciadas, como a FJ, para a criação de sensores efetivos e acessíveis. Os resultados obtidos abrem caminho para futuras pesquisas e aplicações práticas na área de monitoramento de gases, fornecendo uma alternativa viável e ambientalmente amigável para a detecção de amônia em diversos contextos industriais.

Palavras-chave: Fibra vegetal, polímero condutivo, polianilina, sensoriamento, amônia.

ABSTRACT

Sustainable development has become a global issue and, as a result, the use of natural raw materials to develop the use of natural raw materials for the development of technological products. The main objective of this work was to prepare and employ Janaúba fiber (FJ), coated with polyaniline (PANI), as an active element for ammonia gas sensing, in the range of 0 to 30 ppm. For this purpose, steps were taken from the physical and chemical cleaning of the fibers to the electrical characterization of the system. The results obtained showed the effectiveness of the FJ/PANI composite as an active element for ammonia gas sensing in the studied range, presenting a sensitivity of up to 37 k Ω /ppm, highlighting its ability to retain information about the gas concentration. In structural terms, the techniques applied allowed to characterize the fibers, confirming their smooth and tubular aspect, with an initial average diameter of (24 ± 6) μ m and wall thickness of less than 1 μ m. In addition, the techniques evidenced the changes in the conformation, diameter, and roughness of the fibers after chemical treatments, allowing to trace a relationship between these effects and the coating of the fiber by the polymer. Although the treatments with alcohol and acetone and acid and alkaline solutions promote the adhesion of a more uniform and thick PANI film, it was the untreated fibers or treated with distilled water and Extran solution, hot, that showed greater sensitivity to gas, being justified by the ease in changing the amount of percolation paths. These promising results indicate the potential of FJ/PANI systems as low-cost gas sensors, easy to manufacture, with low environmental impact and high added value. Therefore, this study contributes to the development of technological materials, using neglected natural raw materials such as FJ, for the creation of effective and affordable sensors. The results obtained pave the way for future research and practical applications in the area of monitoring, providing a viable and environmentally friendly alternative for ammonia detection in various industrial contexts.

Keywords: Plant fiber, conductive polymer, polyaniline, sensing, ammonia.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a preocupação com o desenvolvimento sustentável tem desencadeado em empresas, entidades e órgãos governamentais a busca de soluções para problemas socioambientais [1, 2]. Assim, a utilização de materiais alternativos e ambientalmente sustentáveis, tais como as fibras naturais, tem se tornado referência no desenvolvimento científico e tecnológico [3, 4]. Tais fibras podem ter origem vegetal, mineral e animal, cada qual possuindo características e aplicações específicas [5]. Para aplicações de engenharia, por exemplo, as fibras vegetais (FVs) vêm se destacando por serem renováveis, abundantes, diversas e disponíveis em todos os continentes [4]. Para o Brasil, em particular, a diversidade da flora constitui potencial para tornar as FVs destaque da economia por meio da aplicação de processos de agregação de valor. É o caso, por exemplo, do uso de fibras de coco e sisal no setor automobilístico [6].

Atualmente, porém, há inúmeras fibras ainda pouco exploradas ou mesmo ignoradas pelo setor produtivo e tecnológico, principalmente nas regiões de baixos indicadores sociais [4]. Esse é o caso da planta Janaúba (*Calotropis Procera*) que se destaca como arbusto invasor e perene [7, 8] encontrado abundantemente no norte de Minas Gerais e no semiárido brasileiro [9], cujas fibras, aderidas às suas sementes, são de fácil extração, além de possuírem diâmetro micrométrico e estrutura tubular [10]. Essas duas últimas constatações, atreladas a facilidade de obtenção dessa fibra, tornam o potencial da Janaúba ainda maior, pois podem originar novas aplicações de baixo custo que requerem, por sua vez, estrutura bem definida e até mesmo tubulares.

Não obstante, diversos produtos à base de FVs como reforço estrutural em compósitos estão sendo desenvolvidos, sendo essa utilização uma das aplicações mais difundidas e relevantes na literatura [11], pois contribuem para o melhoramento das propriedades mecânicas, térmicas, microfluídicas e acústicas do compósito. Como motivação científica e tecnológica, a associação das FVs à polímeros semicondutores, por exemplo, permite a obtenção de novos materiais com propriedades físicas específicas. Tais propriedades estão associadas às características mecânicas (flexibilidade e leveza) das fibras e à natureza óptica e elétrica desses polímeros [12]. Ademais, o uso de FVs com estrutura tubular constitui uma nova proposta de desenvolvimento sustentável de

materiais e dispositivos tecnológicos de elevado valor agregado, capazes de impulsionar, dentre outras vantagens econômicas e sociais, a economia local.

Por outro lado, dentre os polímeros condutivos, a PANI [13] destaca-se como um dos mais promissores para fabricação de compósitos com FVs, pois apresenta baixo custo, facilidade de síntese e processamento, além de estabilidade térmica e elétrica e variação reversível de condutividade elétrica em várias ordens de grandeza, por meio de sua exposição a ácidos e bases de Brönsted [14]. Na literatura [15-26] são descritos diversos usos das fibras vegetais associadas à PANI, desde a remoção de poluentes em águas industriais residuais [15-18], até a produção de eletrodos [19-20] e sensores [21-26]. Porém, ainda há poucos relatos de aplicações com fibras vegetais tubulares, como é o caso da fibra vegetal de Janaúba (FJ). Sua estrutura oca e tubular surge como um diferencial da aplicação dessas fibras em compósitos com PANI, FVs/PANI. Tal sistema pode viabilizar novos estudos e aplicações até então desconhecidas, tais como, por exemplo, os microtubos condutores produzidos pelo enrolamento de nanomembranas orgânicas e híbridas, desenvolvidos por um grupo de pesquisadores no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNNano/CNPEM), com aplicações na produção de novos transistores e memoristores [27, 28].

A produção e estudo de compósitos de FJ/PANI com condutividade variável para fabricação de sensores, sobretudo para o sensoriamento de gases tóxicos, tal como a amônia [29], torna-se, portanto, de interesse científico e tecnológico, tanto para a compreensão das propriedades físicas de tais sistemas elétricos, como também para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas.

A título de ilustração, a Figura 1.1 mostra o esquema proposto para desenvolvimento deste trabalho, cujo foco é o processamento, caracterização e aplicação do compósito FJ/PANI para o sensoriamento de amônia. Tal esquema apresenta desde a etapa de obtenção da fibra da natureza, até a etapa de caracterização do compósito exposto à amônia, passando pela etapa de revestimento superficial da fibra pelo polímero condutivo.

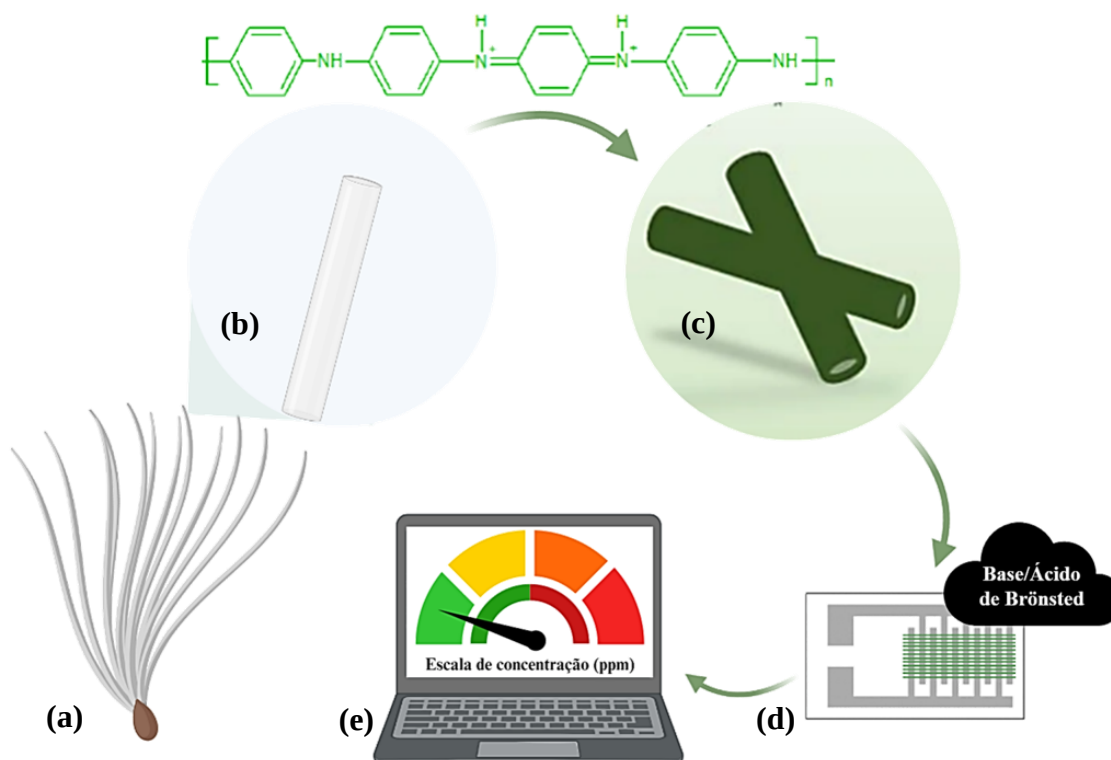


Figura 1.1 - Esquema representativo das etapas propostas de produção de elemento ativo para sensoriamento de amônia via composto FJ/PANI. (a) Fibra vegetal de Janaúba; (b) ampliação da fibra demonstrando sua estrutura tubular; (c) fibras após recobrimento por PANI; (d) sensor de ácidos e bases de Brønsted formado pelas fibras recobertas por PANI, dispostas sobre eletrodo; (e) determinação da concentração do gás a partir da resposta elétrica do dispositivo.

Portanto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de compósitos FJ/PANI para emprego como elemento ativo de sensores de gás amônia.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver e caracterizar microfibras de Janaúba recobertas com uma fina camada de polianilina, FJ/PANI, para sensoriamento de gás amônia na faixa relevante para segurança de trabalhadores e animais - 0 a 30 ppm.

Para atingir este objetivo, foram realizadas as seguintes etapas intermediárias:

1.1.1 Preparo e caracterização de fibras vegetais de Janaúba, por meio da coleta e tratamento das FJ por diferentes métodos químicos e da caracterização morfológica e

estrutural das fibras de Janaúba em sua forma *in natura* e tratada por diferentes métodos químicos;

1.1.2 Preparo das fibras de Janaúba recobertas por PANI via polimerização *in situ* e caracterização morfológica, estrutural e elétrica dos microtubos recobertos com PANI;

1.1.3 Avaliação do desempenho elétrico dos microtubos recobertos por PANI na presença de amônia por meio da avaliação da resposta elétrica dos microtubos de FJ/PANI como função de diferentes concentrações de amônia.

1.2 Descrição da dissertação

Os assuntos abordados nesta Dissertação estão organizados da seguinte forma. O Capítulo 1 introduz e justifica o tema em questão. Já no Capítulo 2 é realizada uma revisão da literatura abordando tópicos relevantes para a compreensão do trabalho, como fibras vegetais, compósitos com polímeros condutores, especialmente a PANI, e sua aplicação em sensores de amônia. O Capítulo 3 descreve os sistemas, equipamentos e métodos utilizados na pesquisa. Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4. Por fim, as conclusões obtidas estão no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados desde as origens, definições, características e propriedades das fibras, principalmente vegetais, até a importância do sensoriamento de gás de amônia em ambientes em que humanos e animais são expostos, passando ainda pelo estudo dos polímeros, em especial dos polímeros semicondutores. Ênfase é dada à importância do desenvolvimento de compósitos, baseados em fibras vegetais, para o desenvolvimento tecnológico de alto valor agregado.

2.1 Fibras

Definidas como unidades de matéria caracterizadas pela alta relação entre comprimento e espessura, as fibras têm sido amplamente utilizadas em aplicações técnicas ao longo dos anos devido, principalmente, à sua versatilidade.

Com relação à sua origem, elas podem ser naturais ou sintéticas [11], sendo as fibras sintéticas produzidas a partir de polímeros à base de petróleo. Essas têm ótima relação entre resistência mecânica e densidade e elevada durabilidade, por isso, rapidamente dominaram setores industriais, estruturais, automobilísticos e aeroespaciais, sendo aplicadas comumente como reforço em materiais compósitos [30]. Como resultado, tais fibras têm causado impactos ambientais devido ao seu uso, ao descarte contínuo e insustentável, e a elevada resistência à degradação, para a qual foram projetadas, dando origem a um estado de alerta global [31]. Em resposta a esses impactos houve um crescimento da conscientização socioambiental nos últimos anos. Isso impulsionou o desenvolvimento industrial e tecnológico por meio da adoção de políticas de substituição desses materiais por outros biodegradáveis e ambientalmente sustentáveis, como as fibras naturais [4]. Sua abundância, diversidade, baixa densidade, baixo custo e não abrasividade, associadas à evolução científico-tecnológica que vem resolvendo as dificuldades encontradas na sua utilização ao longo do tempo, favorecem o uso desses materiais em diversas aplicações [4, 30]. Nos últimos anos tem sido realizada, portanto, a mudança dos compósitos convencionais à base de fibras sintéticas para compósitos à base de fibras naturais em diversos setores industriais [30], amparada por políticas

públicas e empresariais, como, por exemplo, as induzidas pelos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, propostos pela ONU [1].

A classificação das fibras naturais se dá de acordo com sua origem, podendo ser vegetal, animal ou mineral [11]. As fibras minerais, como o amianto, são derivadas de rochas e são constituídas majoritariamente por silicatos, e sua inalação constitui risco à saúde humana [32]. Já aquelas de origem animal, podem ser obtidas de pelos, como a lã, ou de secreções glandulares, como a seda. A obtenção de tais fibras, entretanto, está associada à polêmicas da exploração animal. Por fim, as fibras vegetais (FVs) podem ser obtidas de diversas partes de plantas, como caule, folhas, frutos e sementes [11], podendo ser obtidas, muitas vezes, sem afetar a subsistência da planta. Vale citar que cada uma dessas classes apresenta vantagens e desvantagens, mas também aplicações específicas e de interesse econômico [11].

A seguir são apresentadas as características, propriedades e composição das fibras vegetais, que são o foco deste trabalho.

2.2 Fibras vegetais

As fibras vegetais têm sido especialmente utilizadas devido à abundância e diversidade de espécies vegetais que garantem as mais variadas propriedades químicas e físicas, passíveis de serem pesquisadas e aplicadas em materiais de elevado valor científico e tecnológico [5]. Essas fibras, também conhecidas como lignocelulósicas, são consideradas compósitos, visto a sua formação baseada em fibrilas de celulose confinadas por uma matriz de lignina e hemicelulose, que serve, dentre outras aplicações como proteção mecânica e à degradação química e biológica [33].

A celulose, principal componente das fibras vegetais, é um polissacarídeo linear formado por resíduos de glicose unidos por ligações β -1,4 [34]. As cadeias interagem entre si por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals, podendo conformar-se de maneira cristalina ou amorfa. As regiões cristalinas são ricas em ligações de hidrogênio, o que confere a insolubilidade da celulose em diversos solventes, além de resistência mecânica às fibras [35].

Essas estruturas interagem com as hemiceluloses, que, devido às suas ramificações, garantem maior estabilidade e flexibilidade ao agregado [36]. As macromoléculas deste grupo são heteropolissacarídeos complexos formados por diferentes unidades de açúcar. Sua classificação é dada de acordo com seu principal constituinte, e as diferentes categorias possuem distintas funções nas células. Dentre as quais vale citar a estabilização da parede celular, por meio das pontes de hidrogênio, formadas com a celulose, e das ligações covalentes, formadas com a lignina [37].

Por fim, a lignina, heteropolímero extremamente abundante, é um complexo molecular tridimensional amorfo e hidrofóbico, que por sua disposição altamente reticulada auxilia na rigidez da parede e na aglutinação de células das fibras com as fibrilas da parede [38], produzindo estruturas resistentes ao impacto e à compressão.

As propriedades das fibras vegetais estão intimamente relacionadas com a quantidade e morfologia de cada um destes elementos e dependem da espécie vegetal, da idade, das condições locais de cultivo e da parte da planta em que a fibra foi obtida [34]. Deste modo, o Brasil, país que possui uma das maiores biodiversidades do planeta, detém uma infinidade de fibras, muitas das quais têm sido pouco exploradas, ou mesmo ignoradas, pelos setores produtivos e tecnológicos [39]. Destaca-se, nesse cenário, as regiões de baixos indicadores sociais, como o semiárido, onde são vastamente encontradas plantas da espécie *Calotropis Procera*, também conhecida como Janaúba, espécie muito resistente, frequentemente considerada indesejada [9] e foco deste trabalho.

Na secção a seguir são apresentadas informações a respeito das características, propriedades e aplicações da Janaúba.

2.2.1 Janaúba (*Calotropis Procera*)

Calotropis Procera é um arbusto perene de madeira macia, pertencente à família *Apocynaceae* e subfamília *Asclepiadaceae* [7]. Nativa do norte da África e do sul da Ásia, pode ser encontrada em diversos locais do globo, geralmente em ambientes áridos ou semi-áridos na Austrália, América Central, América do Sul e Sul da África [8]. No Brasil, é popularmente conhecida de diversas formas, em especial como Janaúba e Algodão de Seda [40, 41]. A título de informação, a Figura 2.1 mostra a distribuição da Janaúba ao

redor do globo, como espécie nativa ou exótica; bem como uma foto desta espécie vegetal, em detalhe.

Destaca-se que, embora seja considerada uma espécie invasora, a Janaúba apresenta a vantagem de se disseminar facilmente em diferentes climas, sendo encontrada em regiões com baixo índice de pluviosidade, normalmente, em condições desfavoráveis para o cultivo de outras espécies vegetais comercialmente viáveis. Se desenvolvem sem dificuldade em terrenos baldios, calçadas, às margens de estradas e rodovias e quaisquer terrenos abandonados e/ou degradados [42], além de possuírem um robusto mecanismo de regeneração [40]. Essa característica amplia o potencial da fibra de Janaúba como matéria-prima viável em várias regiões carentes ao redor do mundo, permitindo seu cultivo e exploração sem comprometer a segurança hídrica dessas localidades.

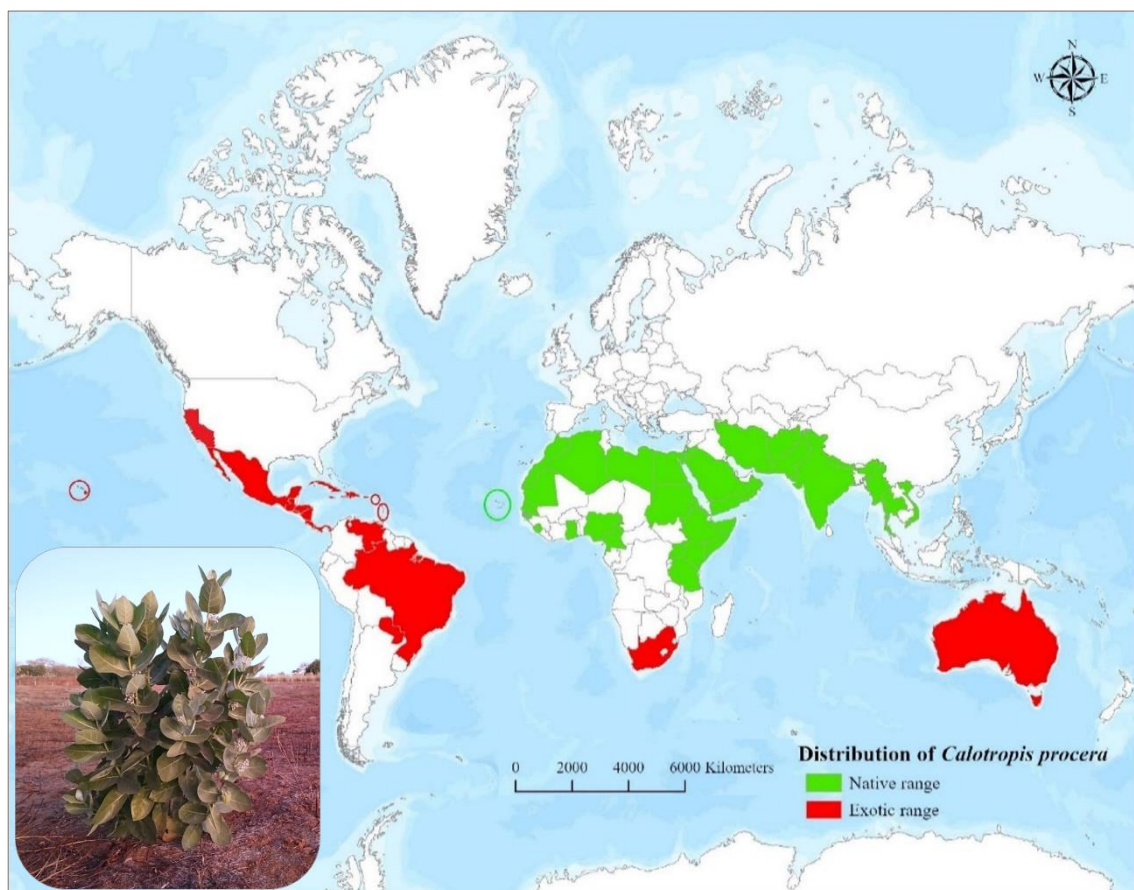


Figura 2.1 - Distribuição geográfica da Janaúba ao longo do mundo. Adaptado de [8]. Foto da planta em detalhe.

Durante os meses mais quentes do ano, a Janaúba passa por um período de frutificação abundante [43]. No interior de seus frutos, encontra-se um compartimento que armazena de 350 a 500 sementes marrons, achatadas, com aproximadamente 6 mm de comprimento. Essas sementes possuem uma porção de fibras brancas e sedosas na extremidade, que podem chegar a até 5 cm de comprimento [44]. Essas fibras desempenham um papel importante na disseminação das sementes, já que facilitam o transporte pelo vento e pela água [44]. A Figura 2.2 ilustra um exemplo de um fruto de Janaúba em processo de deiscência, revelando as sementes em seu interior.

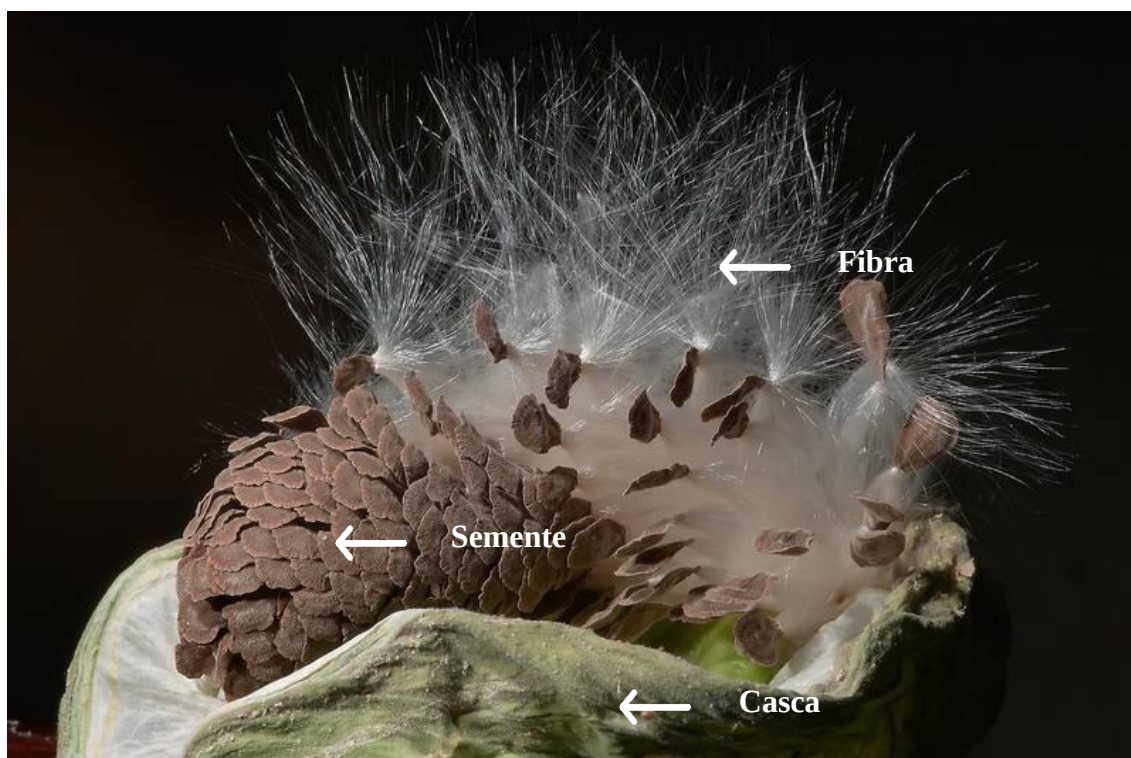


Figura 2.2 - Fruto de Janaúba maduro, dispersando suas sementes [45].

2.2.1.1 Emprego da Janaúba

A Janaúba vem sendo utilizada nos mais diversos setores desde a antiguidade [7, 46 - 52]. Como exemplo, pode-se citar o uso com fins farmacológicos [7, 51-52], de fitorremediação de solos [46-48], na produção de biocombustíveis [49,50].

No Brasil, devido ao rápido estabelecimento e disponibilidade contínua, a planta tornou-se uma alternativa na alimentação de ruminantes na região semiárida [53]. Na agricultura, o uso de extratos obtidos das folhas de *C. Procera* demonstra-se promissor

no combate a nematoides causadores de grandes impactos econômicos [54]. Diversos outros estudos vêm sendo conduzidos no país, como o emprego das fibras das sementes como agente antibacteriano alternativo, quando revestidos por polímero conjugados [10], como bioissorvente de óleos contaminantes em água [55], e na área de construção civil, sendo aplicado na preparação de compósitos com potencial de isolamento térmico [56].

Apesar da biodisponibilidade, facilidade de cultivo, diversidade de pesquisas e as variadas aplicações existentes para as diversas partes dessa planta, seu uso no Brasil concentra-se na alimentação animal, sendo investido muito pouco em pesquisas para sua aplicabilidade tecnológica. Tal incentivo poderia contribuir, por exemplo, para o desenvolvimento socioeconômico das regiões em que essa matéria prima é encontrada em abundância.

2.2.2 Fibras vegetais na produção de compósitos

As fibras vegetais têm ganhado espaço na produção de materiais compósitos, visando melhoramento das propriedades mecânicas, acústicas e térmicas, principalmente de matrizes poliméricas [11]. Recentemente, compósitos de polímeros com capacidade condutiva têm emergido para aplicações industriais, em especial na produção de dispositivos eletrônicos orgânicos, devido a facilidade de processamento e economia associadas [57]. Uma das grandes vantagens na fabricação desses compósitos é a obtenção de materiais com propriedades combinadas, com a morfologia, flexibilidade e leveza das fibras junto à condutividade dos polímeros [12].

Assim, diversas aplicações em potencial já foram identificadas para os mais variados tipos de fibras vegetais revestidas com polímeros condutivos. Por exemplo, na remoção de poluentes de águas residuais de processos industriais [15-17], na redução de populações de bactérias [10], e no desenvolvimento de aplicações tecnológicas como eletrodos [19,20], placas de dissipação eletrostática e blindagem de interferências eletromagnéticas [58], supercapacitores [59] e sensores, desde os colorimétricos [23] de sensoriamento de pH, a eletrônicos, de sensoriamento de pressão [21,24], radiação [60, 61] e gases [25,26].

Na subsecção a seguir são apresentadas a definição, as características e as propriedades dos polímeros condutivos. Ênfase será dada à polianilina que é o polímero utilizado ao longo deste trabalho.

2.3 Polímeros condutivos

Polímeros são moléculas extensas de alto peso molecular, formadas pela repetição sucessiva de unidades estruturais menores, denominadas meros, e podem possuir caráter orgânico ou inorgânico [62]. A descoberta do primeiro polímero condutivo por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, em 1977 [63], impulsionou uma diversidade de pesquisas no desenvolvimento, melhoramento e caracterização das propriedades elétricas dessas macromoléculas com propriedades semicondutivas [64]. Esses materiais são normalmente caracterizados pela alternância de ligações duplas e simples [65], estrutura à qual são atribuídas suas propriedades elétricas e ópticas.

As propriedades elétricas, ópticas e mecânicas, associadas à facilidade de processamento, fazem desses materiais foco do interesse de muitos pesquisadores. Dentre os polímeros mais explorados na literatura, destacam-se a polianilina (PANI), o polipirrol (PPy), o politiofeno (PTh) e seus derivados [66].

As características e propriedades da polianilina, tema deste trabalho, são apresentadas a seguir.

2.3.1 Polianilina

Dentre os polímeros condutivos, a polianilina (PANI) tem se destacado devido, sobretudo, às suas propriedades elétricas, baixo custo, facilidade de síntese e estabilidade elétrica elevada [13]. Como resultado, esse polímero já é empregado em diversas aplicações [14], como na produção de baterias recarregáveis [67], dosímetros de radiação ionizante [68], microeletrônicos [69] e de sensores químicos e bioquímicos [70].

Existem diversos métodos para obtenção da polianilina, sendo o químico um dos mais comuns. Esse método promove a polimerização de alto rendimento, permitindo a obtenção de grandes quantidades do polímero na forma de pó [14], e consequentemente facilitando a obtenção de diferentes soluções para fabricação de filmes ultrafinos, finos e espessos, bem como o recobrimento de diferentes substratos e materiais. Pode-se citar os

Artigos [71,72], Teses [73,74] e Dissertações [75-78] publicados pelo Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas dos Materiais (LAPPEM), do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), como exemplos de trabalhos nesse contexto.

O estado base esmeraldina da PANI é um estado de oxidação intermediário, que possui em sua estrutura a mesma quantidade de nitrogênios amina e imina. Tanto a forma de base quanto a forma de sal desse polímero pode ser encontrada, sendo essa alteração obtida por meio da exposição a ácidos ou bases de Brönsted [79]. O estado de oxidação esmeraldina é aquele em que a polianilina alcança a maior condutividade após dopada [14].

Esses processos, denominados dopagem e desdopagem, respectivamente, alteram drasticamente as propriedades físicas do material, sejam elas elétricas, ópticas, magnéticas ou mecânicas [80]. Na Figura 2.3 é apresentado o processo de dopagem da base esmeraldina para sal esmeraldina pela protonação dos nitrogênios imina. Nesse processo o polímero passa da cor azul para a cor verde assumindo sua forma condutora [14].

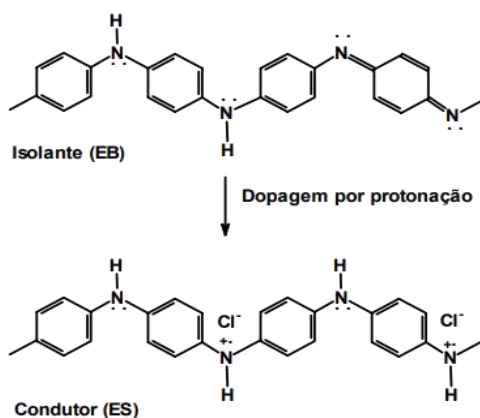


Figura 2.3 - Dopagem da base esmeraldina, por protonação, para sal de esmeraldina [81].

A variação da condutividade a partir dos processos de dopagem e desdopagem é a propriedade que torna a PANI passível de ser utilizada no sensoriamento de compostos que atuem como ácidos ou bases de Brönsted [82], como por exemplo, a amônia. Neste sentido, a seção a seguir apresenta dados importantes sobre este gás e da importância de monitorá-lo.

2.4 Amônia

A amônia (NH_3) é uma substância cuja síntese industrial contribuiu significativamente para a sobrevivência da humanidade. Utilizada principalmente na fabricação de fertilizantes, a amônia permitiu a expansão da agricultura de modo a atender a demanda mundial de alimentos [83]. Com o tempo, essa substância foi ganhando espaço em outros setores, sendo utilizada abundantemente nas indústrias nos processos de refrigeração [84]. Contudo, apesar de ser de grande importância para a indústria, quando não controlado, esse gás pode provocar sérios danos, seja por vazamento acidental [85], seja em setores de produção animal, como na produção de frango para corte, cuja ocorrência desta substância é natural, devido à presença dos excrementos dos animais, criando situações insalubres para trabalhadores e animais [86].

A amônia é um gás tóxico e representa ameaça à vida quando inalado em grandes concentrações, mesmo em casos de breve exposição [87]. Em humanos a exposição ao gás, mesmo em baixas concentrações, causa lesões oculares, além de problemas respiratórios e cutâneos [87]. Nos animais, a exposição contínua é extremamente danosa e tem como consequências a redução no ganho de peso, na produção de ovos e o aumento da incidência de doenças e da mortalidade [88].

No Brasil o limite de exposição do funcionário à amônia é de até 20 ppm, para uma jornada de trabalho de 48 h semanais, conforme estabelecido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, pela NR15 [89]. Tradicionalmente, o limite de exposição tolerado em outros países é de 25 ppm para jornadas de 40 h semanais ou 35 ppm para exposição de no máximo 15 min, conforme estabelecido pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists Average* (ACGIH) [90]. Com relação à saúde dos animais, não existem normas regulamentadoras, apenas manuais de manejo que estabelecem os níveis máximos aceitáveis de concentração dos gases. Para as aves a concentração não deve ultrapassar 10 ppm de amônia [91]. A Tabela 2.1 apresenta, de forma concisa, as concentrações de amônia regulamentadas ou recomendadas para humanos e aviários em determinado período de exposição.

Espécie	Nível	Tempo de exposição	Referência
Humana	25 ppm	40 h/sem	[90]
Humana	35 ppm	15 min	[90]
Humana	20 ppm	48 h/sem	[89]
Aviária	10 ppm	-	[91, 92]

Tabela 2.1 – Regulamentações/recomendações existentes acerca da exposição ao gás amônia [89-92].

Desta maneira, verifica-se a necessidade de monitoramento constante nesses ambientes. Atualmente, entretanto, não existem métodos padronizados para mensuração das taxas de emissão do gás ou mesmo do monitoramento das concentrações encontradas no interior dos galpões de criação de frangos [86]. Contudo, a implementação de tais procedimentos permitiriam a avaliação e controle da quantidade de amônia no ambiente, otimizando a produção e aumentando a segurança dos trabalhadores e animais.

Na secção a seguir, são apresentados os avanços recentes em sensoriamento de amônia, em especial, dos dispositivos baseados em polímeros condutores, foco deste trabalho.

2.5 Sensoriamento de amônia

Recentemente houve um aumento no interesse pelo sensoriamento e detecção de gás amônia para uma diversidade de aplicações, além das citadas no item 2.4, como em setores alimentares, automotivos, ambientais e médicos [93]. Isso tem impulsionado a busca por novos métodos e pela otimização dos sensores já existentes. Pode-se citar uma variedade de técnicas de detecção para o NH_3 , dentre as quais está a detecção via estado sólido [94]. O princípio de funcionamento desses dispositivos está na transferência de carga que ocorre entre o gás e o elemento ativo, provocando a alteração da condutividade elétrica [93]. Como exemplos de sensores de estado sólido podemos citar aqueles à base de óxido metálico e de polímeros condutores, sendo um dos diferenciais desses últimos a capacidade de operarem à temperatura ambiente [94].

Dentre as diversas investigações de elementos ativos para sensoriamento de amônia baseados em polímeros, têm se destacado aqueles que fazem uso da PANI, tendo em vista a facilidade de síntese de grandes quantidades desse polímero, da possibilidade de dopagem e do elevado desempenho de detecção devido às interações ácido-base entre a PANI e a amônia [93]. Os primeiros elementos ativos para detecção de amônia baseados em PANI foram obtidos no início da década de 1990 na forma de filmes finos obtidos via técnica eletroquímica sobre substratos rígidos [95,96]. Mais tarde, Kukla e colaboradores [97], desenvolveram um dispositivo baseado em um filme de PANI depositado sobre um chip de silício, capaz de realizar medidas entre 1 e 2000 ppm. Os dispositivos obtidos demonstraram boa repetibilidade de medição, alta estabilidade ambiental e operabilidade em temperatura ambiente.

Sistemas de monitoramento de gás amônia tem sido desenvolvidos no LAPPEM/UFOP na forma de filmes finos e ultrafinos baseados em polianilina, fabricados por técnicas de deposição potenciais para produção de dispositivos em larga escala, como impressão a jato de tinta [73], rotogravura [71, 78], *wirebar coating* [75] e *Layer-by-layer* [76, 77], devido à facilidade de preparação de soluções estáveis. Tais deposições são realizadas sobre diferentes tipos de substratos, em geral flexíveis e de baixo custo, como papel [75], poliestireno [76] e polietileno de alta densidade [78]. Com o objetivo de otimizá-los, o grupo de pesquisadores do LAPPEM tem caracterizado eletricamente os dispositivos tanto pelo método de corrente contínua (DC), quanto corrente alternada, AC, encontrando a faixa de operação de melhor desempenho do elemento ativo [72, 78].

Uma das abordagens para melhorar o desempenho dos sensores de gás baseados em polímeros condutores é a de sua morfologia. Recentemente, tem havido um interesse por sistemas com dimensões nano e micrométricas para o sensoriamento de gases, principalmente na forma de fibras, devido ao seu desempenho superior em comparação com outras morfologias [98]. Para obter esses materiais, uma técnica adotada é a deposição do polímero sobre as superfícies das fibras, como as FVs, durante o processo de síntese. Essa técnica é conhecida como deposição *in situ* e é uma técnica promissora para desenvolvimento desses elementos ativos, pois requer apenas uma etapa de fabricação, consome baixa energia e possui baixo custo de produção.

2.6 Considerações finais da Revisão Bibliográfica

Em resumo, a revisão bibliográfica apresentada neste capítulo destacou a relevância das fibras vegetais e dos compósitos de fibra vegetal com polímeros condutores no desenvolvimento de materiais tecnológicos. Além disso, foi ressaltada a capacidade da PANI ser utilizada para o sensoriamento de amônia, um gás tóxico de grande preocupação para seres humanos e animais a ele expostos. Com base nesses fundamentos, a seguir serão descritos os detalhes da metodologia experimental adotada para preparar e caracterizar os compósitos FJ/PANI, bem como para realizar as medidas elétricas e o sensoriamento de amônia. Essa seção fornecerá informações detalhadas sobre os procedimentos e equipamentos utilizados, permitindo uma compreensão clara das etapas experimentais e dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 3

EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e métodos de limpeza, fabricação e caracterização de fibras de Janaúba sem e com recobrimento de polianilina. Com relação aos métodos, foram realizados desde a aquisição das fibras até a caracterização elétrica após recobrimento com polianilina. A Figura 3.1 apresenta o esquema dos procedimentos utilizados para alcance dos objetivos.

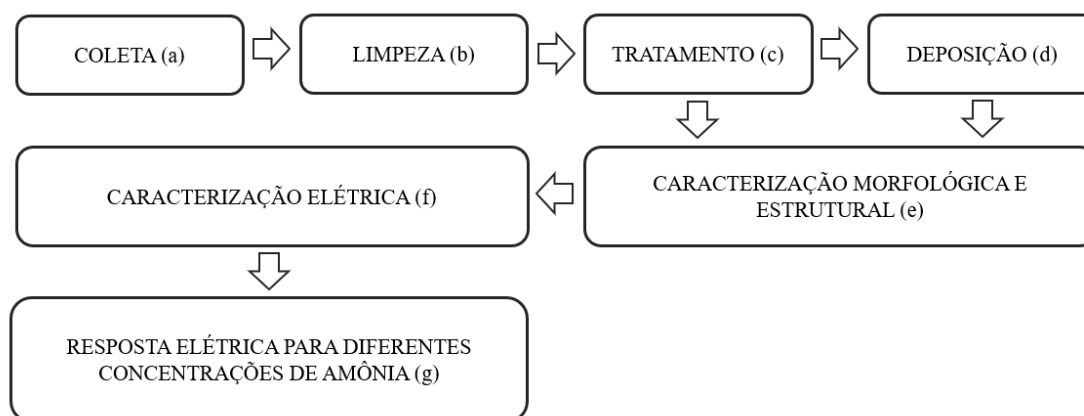


Figura 3.1 - Procedimentos adotados para execução dos objetivos desta Dissertação, sendo: (a) coleta das FJ, (b) remoção de sementes e impurezas por limpeza manual, (c) tratamento químico das superfícies por diferentes metodologias, (d) revestimento das FJ com PANI via polimerização *in situ*, (e) caracterização morfológica e estrutural, por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia de Força Atômica, Espectroscopia no Infravermelho, molhabilidade à água e anilina, adesão da camada polimérica e fragilidade mecânica das fibras, (f) caracterização elétrica em corrente contínua (dc) das FJ/PANI e (g) avaliação da resposta elétrica dos compósitos frente a diferentes concentrações de amônia.

3.1 Coleta e tratamento das fibras de Janaúba

Nesta secção são descritas as metodologias adotadas para coleta e limpeza macro e microscópica das fibras das sementes de Janaúba.

3.1.1 Obtenção das fibras

As fibras de Janaúba utilizadas foram obtidas no período de deiscência dos frutos em um terreno baldio, com coordenadas geográficas: 15°47'32.1"S 43°19'13.2"O, na cidade de Janaúba, localizada na região norte de Minas Gerais, Brasil. Retiradas dos

frutos e armazenadas em sacos plásticos, as fibras foram transportadas ao LAPPEM/UFOP, onde realizou-se a separação manual das sementes e impurezas macroscópicas, conforme apresentado na Figura 3.2.

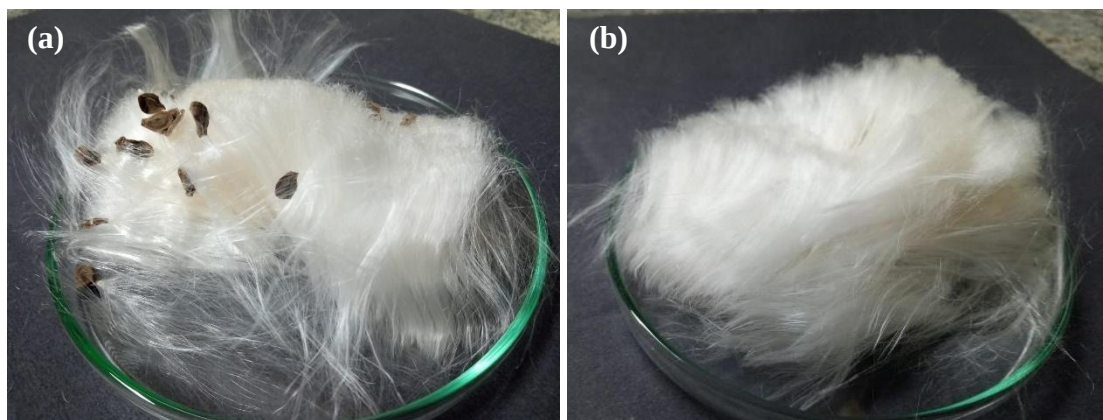


Figura 3.2 - Fibras de Janaúba (a) antes e (b) após a remoção de sementes e impurezas, por limpeza manual.

3.1.2 Métodos de tratamento das fibras

A limpeza da superfície do substrato faz-se fundamental para obter maior eficiência e uniformidade na deposição do polímero, contribuindo para a padronização das propriedades elétricas do sistema. Foram selecionados tratamentos simples como lavagem com água destilada, com detergente comercial e com álcool isopropílico e acetona. Ainda, foram utilizados tratamentos químicos destacados na literatura na limpeza de substratos para deposição de filmes poliméricos, como o tratamento ácido em solução de água régia diluída e tratamento alcalino seguido por tratamento ácido, proposto pelo método RCA, tradicionalmente utilizados neste grupo de pesquisa. Por fim, um tratamento alcalino próprio para fibras vegetais, utilizando solução de NaOH, também foi realizado. Os tratamentos aos quais as fibras foram submetidas são descritos a seguir.

- Água destilada - As fibras foram submetidas a lavagem em água destilada por 15 minutos, sob agitação, à 45 °C.
- Extran - As fibras foram submetidas a lavagem em solução 2% (v/v) de detergente de uso profissional Extran MA01 Merck, sob agitação, por 15 minutos à 45 °C.

- Álcool isopropílico e acetona - As fibras foram submetidas à lavagem em álcool isopropílico por 2 minutos à 72 °C, sendo submetidas em seguida à lavagem em acetona por 2 minutos à 80 °C.
- Água régia diluída - As fibras foram submetidas a 15 min de tratamento em banho ultrassom em solução 20:1:1, em volume, de água destilada (H₂O), ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃), respectivamente. Sendo posteriormente lavada com água destilada em abundância.
- RCA - Método desenvolvido para limpeza de lâminas de silício e dióxido de silício pela *Radio Corporation of Americ* [99]. As fibras foram imersas em solução 1:1:5 (em volume) de hidróxido de amônio (NH₄OH) 28%, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30%, e água destilada por 15 min a 75 °C. Subsequentemente, os substratos foram retirados e lavados abundantemente com água destilada, sendo imersos, a seguir, por 15 min em uma solução 1:1:6 (em volume) de ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e água destilada (H₂O), aquecida à 70 °C. Por fim, foi realizada a lavagem em água destilada abundante.
- NaOH - Método proposto na literatura [100], que tem por objetivo alterar as propriedades superficiais das fibras vegetais, melhorando a adesão com a matriz. Para tal, as fibras foram tratadas em solução de hidróxido de sódio em etanol, 10 g/L, por 2h a 78 °C. Sendo posteriormente lavada com água destilada em abundância.

Após tratamento, todas as amostras foram submetidas a secagem em estufa à vácuo, a 40 °C por 8h, então, as amostras foram submetidas aos processos de caracterização e deposição conforme apresentados nas secções a seguir.

3.2 Síntese e deposição da polianilina

Na realização dessa pesquisa foram adotados quatro procedimentos, sendo eles: destilação do monômero, polimerização, lavagem e secagem.

Na primeira etapa, o monômero, anilina, da empresa Neon, foi purificado por destilação fracionada visando a eliminação das moléculas oxidadas. O procedimento foi realizado à vácuo e o monômero obtido armazenado ao abrigo da luz à 4°C. Nesse

processo a anilina não destilada é inserida em balão volumétrico e aquecida em banho maria de glicerina. O vapor sobe pela coluna de destilação e é resfriado ao passar pelo condensador, que possui um sistema de resfriamento por circulação de água. Neste procedimento, é realizada a separação da cabeça, primeiros 20 mL, e da cauda.

Para o processo de polimerização foi adotada a metodologia proposta por McDiarmid e Epstein [101], onde é descrita a síntese química da PANI. Para preparo das soluções foram utilizados HCl 37% da marca Alphatec e persulfato de amônio anidro da marca Proquímios. Foram preparadas duas soluções, sendo uma do monômero em meio ácido (Fig. 3.3.a₁) e outra do agente oxidante em meio ácido (Fig. 3.3.a₂). A solução ácida utilizada, HCl 1 M, e o agente oxidante, persulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈, foram resfriadas a 0°C. Sob agitação constante e em banho de gelo, o agente oxidante foi lentamente adicionado à solução contendo o monômero e as FJ a ser revestidas (Fig. 3.3.b), que rapidamente atingiu uma coloração arroxeada e posteriormente azul escura. As condições de síntese foram mantidas por duas horas, obtendo ao fim do processo, um líquido verde escuro e os microtubos recobertos por um filme fino de PANI, como ilustrado pela Figura 3.4. Após a lavagem com acetona, filtração à vácuo e secagem, as amostras foram submetidas aos processos de caracterização morfológica, estrutural e mecânica.

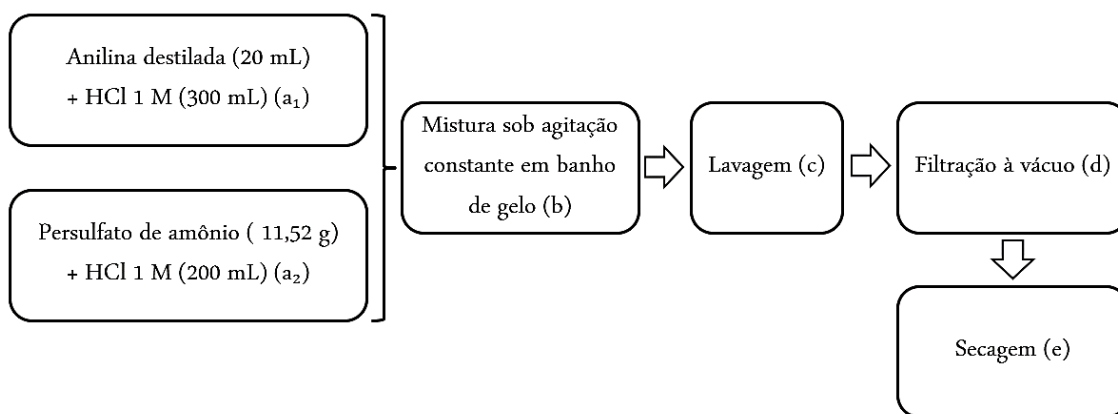


Figura 3.3 - Esquema da síntese química da PANI. A (a₁) solução do monômero em meio ácido e a (a₂) solução do agente oxidante em meio ácido, ambos resfriados à 0°C (b) foram lentamente misturados sob agitação constante, em banho de gelo e mantidos nessas condições por 2 h, quando o material foi retirado, (c) lavado com acetona, (d) filtrado à vácuo e seco em dessecadora por 6 h.

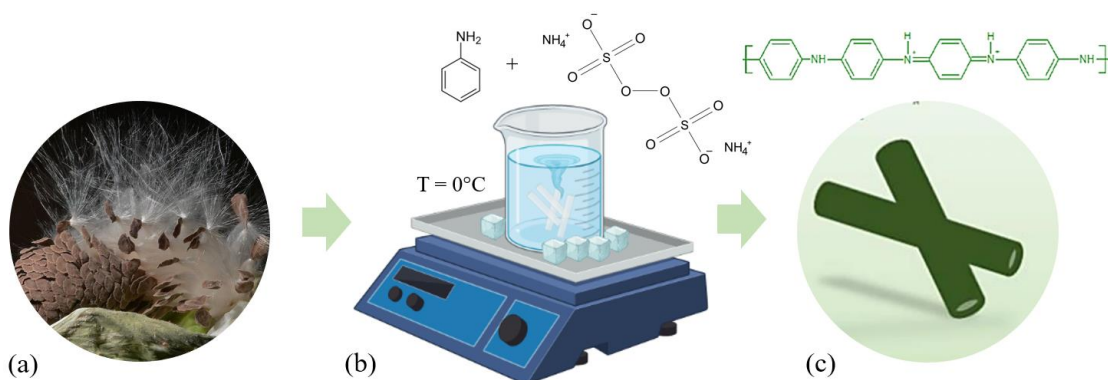


Figura 3.4 - Processo de deposição da PANI via polimerização *in situ*: (a) Fibras de Janaúba (b) imersão em solução ácida de anilina e persulfato de amônio à 0°C. (c) Após 2 h de síntese, sob agitação, as fibras recobertas são retiradas, lavadas com acetona e secas em dessecadora a vácuo por 6 h.

3.3 Caracterização morfológica e estrutural das fibras

Nesta seção são descritos os equipamentos e métodos utilizados para a caracterização morfológica, estrutural e mecânica das fibras *in natura* e tratadas quimicamente, antes e após a deposição de PANI.

3.3.1 Microscopias

O presente tópico aborda as diferentes técnicas de microscopia utilizadas neste estudo, visando a caracterização detalhada e a análise morfológica das amostras.

A metodologia utilizada para a caracterização por Microscopia Óptica (MO) envolveu o uso do Microscópio Óptico Leica DM 4500P. A MO é uma técnica de imagem que utiliza luz visível para análise das amostras. Para tal, foi utilizado o microscópio Leica DM 4500P para a observação das amostras, permitindo a análise das características morfológicas e estruturais das mesmas, além de examinar qualitativamente a deposição do polímero.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a obtenção de imagens de alta resolução e detalhamento da superfície das amostras, auxiliando a avaliação da morfologia e topografia dos materiais estudados. Para tal, foi utilizado o Microscópio Eletrônico VEGA3, sendo empregado o modo de detecção de elétrons

secundários. A aceleração dos elétrons foi ajustada para 20kV em vácuo. Previamente a análise, as amostras foram recobertas por uma fina camada de carbono.

Ademais, para a Microscopia de Força Atômica (AFM), foi utilizado o modo tapping, com uma sonda NSC35AIBS com frequência de ressonância de 150kHz em um Microscópio de Força Atômica Park XE7. O modo tapping envolve a oscilação da sonda próxima à superfície da amostra, permitindo a obtenção de informações sobre sua topografia. Enquanto a superfície da amostra é escaneada pela sonda, as variações na oscilação são mensuradas e interpretadas como imagem de alta resolução em três dimensões, fornecendo informações detalhadas sobre a superfície estudada.

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho

Cada tipo de ligação química é capaz de absorver radiação em uma pequena faixa na região do infravermelho, convertendo-a em vibrações moleculares. A técnica de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), utilizando deste princípio, é capaz de indicar a natureza das ligações químicas presentes em uma amostra baseada nos comprimentos de onda absorvidos pelo material [95]. O espectro de absorção obtido pelo equipamento em função do número de onda, serve como uma impressão digital molecular do material.

Com a finalidade de verificar as alterações químicas e estruturais sofridas pelas superfícies das fibras, devido aos tratamentos e recobrimento por PANI, foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por absorção, utilizando-se do equipamento *Agilent Cary 630 FTIR* com o acessório ATR (Attenuated Total Reflection) de diamante, com resolução nominal de 8 cm^{-1} , na região do espectro de 4000 a 650 cm^{-1} .

Ainda, com o objetivo de avaliar o efeito das alterações químicas nas propriedades superficiais das fibras foi realizado o ensaio de molhabilidade, descrito no tópico a seguir.

3.3.3 Molhabilidade

Para avaliar a influência dos tratamentos na energia de superfície e consequentemente na adsorção da PANI sobre as fibras, foi realizado o ensaio de

molhabilidade. Esse ensaio consiste em um teste simples e rápido, baseado na análise do ângulo de contato estabelecido entre o substrato e o líquido.

Entretanto, a medição do ângulo de contato em fibras naturais é extremamente desafiadora, principalmente devido ao tamanho, à rugosidade e geometria da superfície das fibras [102]. Portanto, neste trabalho, um aparato para medida de ângulo de contato foi desenvolvido baseado na captura de imagem por um microscópio óptico Zeiss STEMI 2000-C, horizontalmente posicionado. Foi inspecionada a molhabilidade das fibras *in natura* e tratadas. As amostras foram preparadas pelo firme alinhamento dos fios em placas de vidro com fita dupla face, cobrindo uma área de aproximadamente 3 cm². Posteriormente, gotas de água e anilina de aproximadamente 5 µL foram dispostas sobre as fibras com o auxílio de uma seringa. Finalmente, as medições foram registradas perpendicularmente à orientação da fibra. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas com gotículas diferentes. O aparato utilizado para realização das medidas foi montado no interior de uma câmara de vidro para evitar a contaminação das amostras com partículas de poeira.

3.3.4 Adesão e fragilidade mecânica

Com o objetivo de analisar a eficiência do ancoramento do filme polimérico na fibra e de obter dados comparativos com relação à adesão da PANI nas diferentes superfícies, foi realizado o ensaio de adesão. Nesse ensaio, cinquenta fios de FJ/PANI foram dispostos entre as superfícies colantes de duas tiras de fita adesiva (Fig. 3.5.a-b). Quando realizada a separação (Fig. 3.5.c) parte do revestimento e das fibras (Fig. 3.5.d) foi removido. O ensaio de adesão foi planejado com a finalidade de avaliar qualitativamente a resistência na interface fibra/polímero, visto que a aderência é uma propriedade de interface, contudo, as forças envolvidas no processo foram suficientes para promover o rompimento de parte das fibras analisadas, desse modo, por meio do mesmo procedimento foi avaliada a fragilidade das FJ/PANI frente aos diferentes tratamentos à que foram submetidas. Após a aplicação do método, foi realizada a análise, em microscópio óptico Leica DM 4500P, das fitas adesivas (Fig. 3.5.e). O ensaio foi realizado em triplicata e forneceu informações qualitativas para a adesão e aumento da fragilidade mecânica.

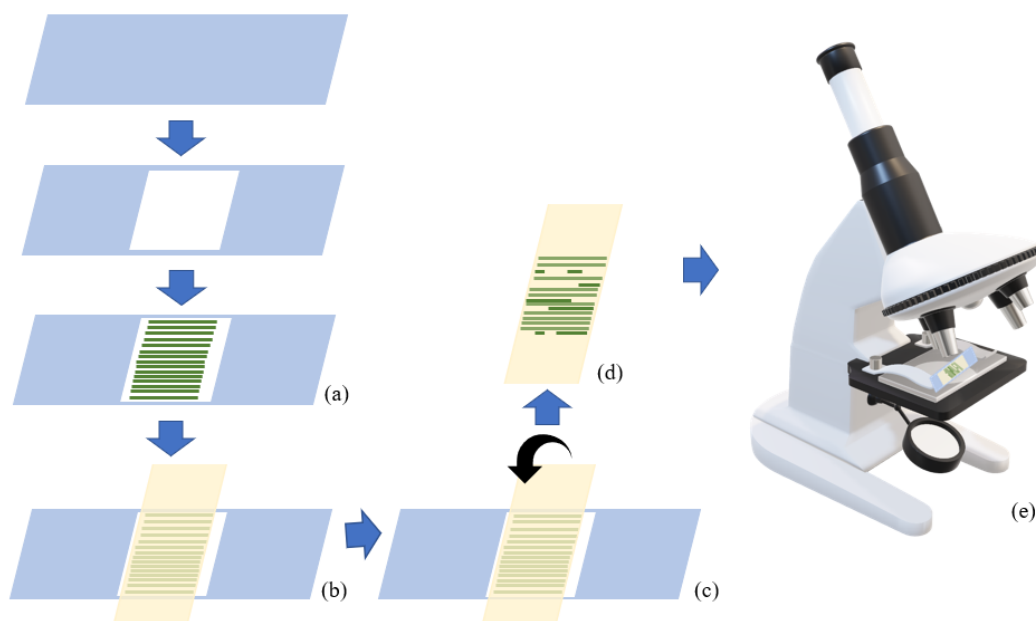


Figura 3.5 - Esquema representativo da metodologia adotada no ensaio de adesão/fragilidade. (a) Disposição das FJ/PANI sobre superfície colante; (b) aplicação de fita adesiva sobre as fibras; (c) remoção da fita; (d) fita adesiva com porções de fibra e revestimento polimérico; (e) aquisição dos dados de aderência e fragilidade por análise da fita adesiva em microscópio óptico.

3.3.5 Medidas Elétricas em corrente contínua

Nesta secção da metodologia, são apresentados os procedimentos adotados para a realização das medidas elétricas, que foram fundamentais para a caracterização dos sensores desenvolvidos. Foram realizadas duas análises principais: a avaliação da resistência inicial dos elementos e a investigação da variação da resistência em função da concentração de gás. Essas medidas forneceram informações cruciais sobre o desempenho dos sensores e sua capacidade de detectar e quantificar a presença do gás-alvo. A seguir, são descritos os detalhes experimentais dessas análises, incluindo a montagem do circuito elétrico, as condições de teste e os equipamentos utilizados.

A montagem do aparato de sensoriamento envolveu a fixação de um cordão de fibras recobertas com PANI, de aproximadamente 3 mm de diâmetro, sobre seis eletrodos soldados em um soquete, como ilustrado na Figura 3.6.a. Os eletrodos foram posicionados a uma distância de 2 mm, permitindo a realização de até cinco medidas em cada dispositivo. Essa disposição dos eletrodos foi essencial para facilitar a obtenção dos dados de resistência elétrica para a caracterização dos elementos ativos de sensoriamento.

Durante as medidas, foram aplicadas tensões específicas e registradas as correntes correspondentes, permitindo a análise da resistência inicial e a variação da resistência em resposta à exposição ao gás amônia em diferentes concentrações.

Para a realização das medidas elétricas, foi utilizado o eletrômetro *Keithley 6517b Electrometer/High Resistance Meter*. Esse dispositivo é especialmente projetado para medições de alta resistência e possui a capacidade de aplicar uma tensão desejada e analisar a corrente elétrica resultante. Com uma tensão de 3V aplicada ao dispositivo, foi possível obter leituras precisas das propriedades elétricas das fibras recobertas. O eletrômetro Keithley 6517b é amplamente reconhecido por sua alta sensibilidade e baixo ruído, o que o torna uma ferramenta confiável para medições de resistência em dispositivos eletrônicos em desenvolvimento.

Para investigar o impacto do gás amônia nas propriedades elétricas dos compósitos, foram conduzidas medidas elétricas em regime de corrente contínua (DC) nas amostras de FJ/PANI, conforme mencionado anteriormente. Para controlar a concentração de amônia, as medidas foram realizadas dentro de uma câmara de gás, representada na Figura 3.6.b.

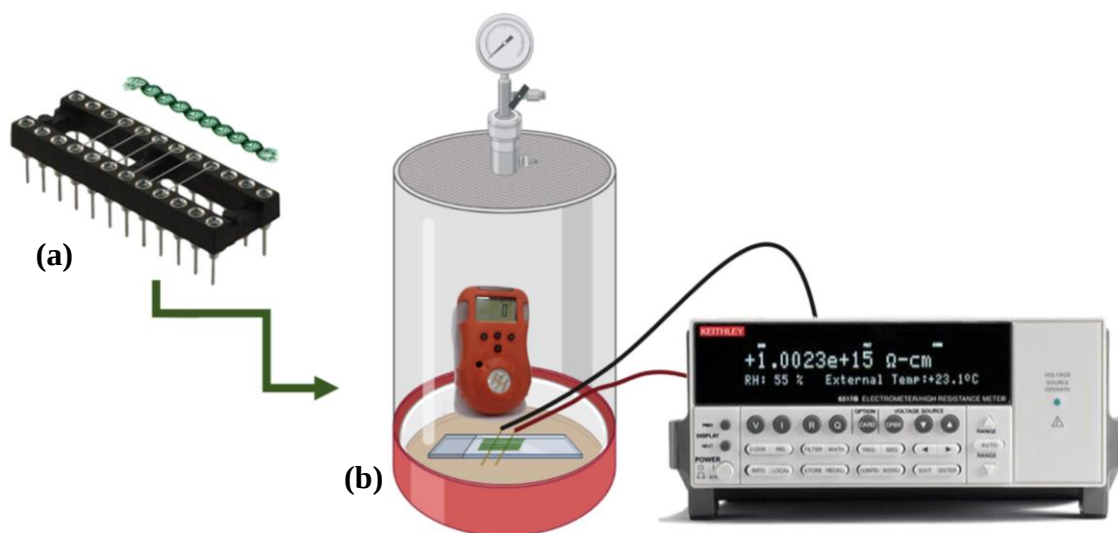


Figura 3.6 - Aparato utilizado para realização das medidas elétricas. (a) Eletrodo e cordão FJ/PANI, (b) câmara de gás utilizada para simulação do ambiente contaminado com gás de amônia.

Nessa configuração, o gás foi introduzido de forma cumulativa, permitindo o monitoramento do efeito da concentração de amônia nas propriedades elétricas do compósito. A câmara de gás está equipada com uma válvula para entrada e saída do gás,

bem como um par de conexões elétricas para a realização das medidas. A fim de determinar a concentração de amônia no interior da câmara, foi utilizado um detector de amônia digital portátil, fabricado pela Instrutherm, modelo DG-200. Esse dispositivo é capaz de medir concentrações de amônia na faixa de 0 a 100 ppm, com uma precisão de 1 ppm. A utilização desse detector proporcionou a quantificação precisa da concentração de amônia durante as medidas elétricas, permitindo a análise do comportamento das amostras sob diferentes níveis de exposição ao gás.

3.4 Considerações finais da Metodologia

Neste capítulo, foram descritos os procedimentos e técnicas utilizados para a realização deste estudo. Foram empregadas diversas abordagens, como MO, MEV, AFM e FTIR que permitiram a análise das características morfológicas e estruturais das amostras, indicando as modificações ocasionadas por cada tratamento químico aplicado, bem como suas consequências na deposição do filme polimérico sobre a superfície das fibras. Por fim, as medidas elétricas indicaram a influência dessas modificações na sensibilidade do dispositivo de sensoriamento ao gás amônia.

Cada etapa desempenhou um papel fundamental no avanço deste estudo, fornecendo dados importantes para a compreensão dos materiais investigados. No próximo capítulo, serão apresentados os resultados e discussões decorrentes dessas análises, aprofundando ainda mais o entendimento sobre as características dos materiais investigados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações morfológicas, estruturais e elétricas das fibras de Janaúba recobertas e não recobertas com polianilina (PANI). Ênfase é dada às alterações promovidas pelos tratamentos superficiais, propostos no item 3.1.2 desta dissertação, nas características químicas e morfológicas e conseqüentemente aos seus efeitos no recobrimento das FJ com PANI.

4.1 Caracterização das fibras virgens e tratadas superficialmente

As FJ foram submetidas a diferentes tratamentos químicos, usualmente utilizados em laboratórios de produção de filmes poliméricos, com a finalidade tanto de promover a limpeza de impurezas oriundas do processo de crescimento ou armazenamento desse material, no geral, bem como para propiciar possíveis alterações superficiais que promovam, dentre outras características, a melhor adesão física e/ou química da PANI na superfície das FJ. Para investigar as influências de tais tratamentos, as fibras foram caracterizadas por técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ângulo de contato, como descrito no item 3.3 desta dissertação.

4.1.1 Caracterização morfológica

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para análise das características morfológicas, determinação das dimensões dos microtubos e avaliação da uniformidade das dimensões das fibras não revestidas. As microscopias das FJ *in natura*, i. e., sem qualquer tratamento, são apresentadas na Figura 4.1, para diferentes níveis de ampliação. As microscopias obtidas revelam a estrutura das FJ como cilíndricas e ocas (Figs. 4.1b-d), com paredes finas da ordem de 1 μm , cuja superfície é lisa e brilhante, de aspecto regular e sem torções (Figs. 4.1.a-b). Utilizando-se do software *Imagej*, a partir da medida de cerca de 200 microtubos, foi estimado um diâmetro externo médio de $(24 \pm 6) \mu\text{m}$, sendo o comprimento médio de $(4,2 \pm 0,6) \text{ cm}$. Foram registradas ocorrências

de fibras com comprimento variando entre 3,3 e 4,9 cm e diâmetro variando entre 12 e 39 μm , arranjados em uma distribuição normal, como representada na Figura 4.2 e comprovada pelo teste estatístico Shapiro-Wilk, com intervalo de 95% de confiança [138].

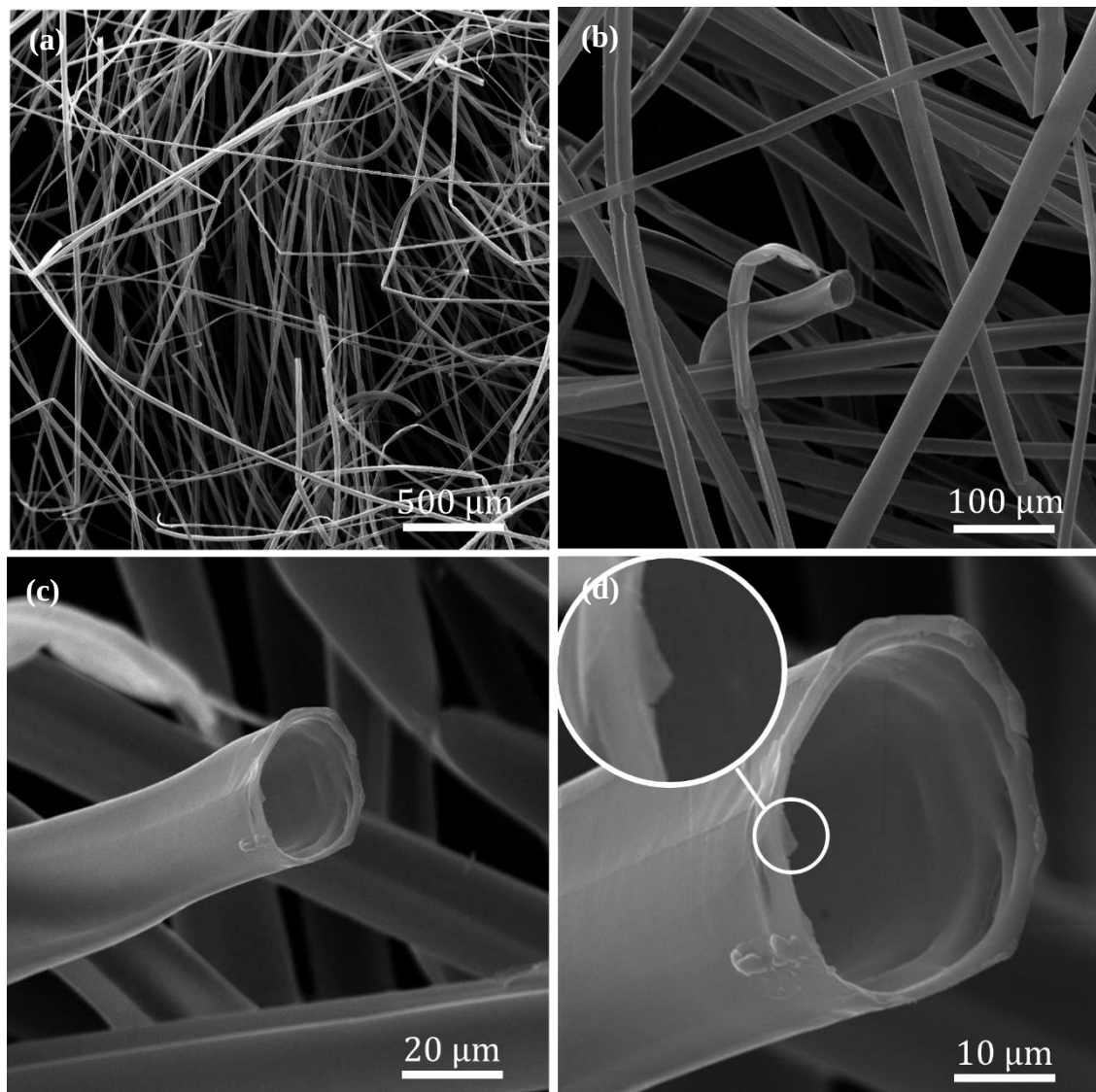


Figura 4.1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a FJ *in natura* em diferentes ampliações (a) 100x, (b) 500x, (c) 2000x e (d) 5000x. Projeção da camada cerosa, em detalhe.

Segundo a literatura, é comum a presença de ceras recobrindo a superfície de fibras vegetais, sendo atribuídas a elas a capacidade de conferir a esses materiais as características hidrofóbicas-oleofílicas apesar da sua constituição celulósica, como apontado por Cao e colaboradores [103] ao estudarem fibras originárias de taboas (*Typha*

spp.), frutos da sumaúma (*Ceiba pentandra*) e do algodão (*Gossypium hirsutum*). Assim, analisando as micrografias sugere-se que há uma fina camada de cera cobrindo uniformemente toda a superfície das fibras, tendo em vista a projeção de uma película na extremidade da fibra, em alguns pontos como o apresentado em detalhe na Fig. 4.1.d.

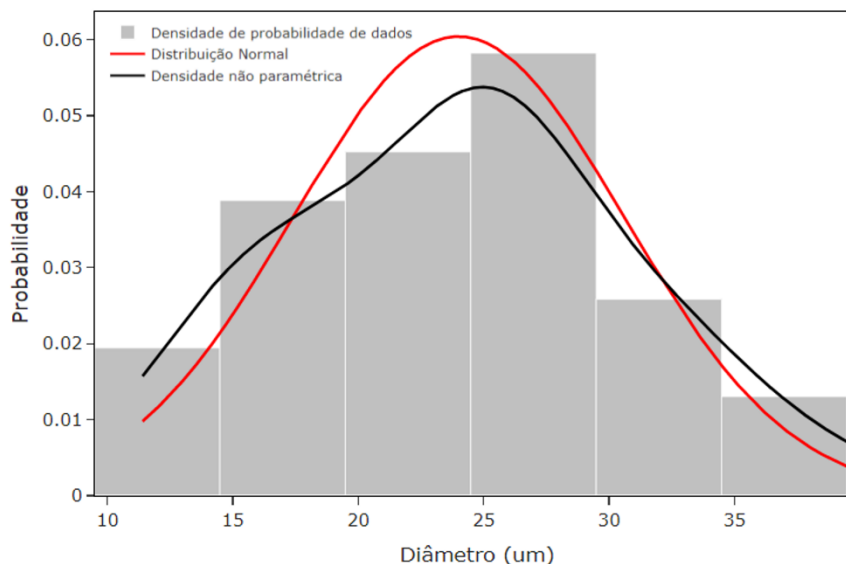


Figura 4.2 - Histograma de distribuição dos diâmetros das FJ *in natura*, demonstrando a distribuição normal.

A ocorrência de variações nas propriedades e estrutura de fibras vegetais, ainda que da mesma espécie, são naturais, tendo em vista a influência de diversos fatores nas características do material. Tais fatores, como condições de solo, umidade e temperatura da área de crescimento, bem como a idade da planta e fase de maturação do fruto, são destacados por Bledzki e Gassan [34] como importantes determinantes na composição e estrutura final das fibras. Podemos citar, por exemplo, o estudo de Ibrahim e colaboradores [104] com relação as características das fibras dos frutos de *C. Procera* que apontaram, em condições normais, um diâmetro médio de $\sim 46 \mu\text{m}$, mas, que em condições de amadurecimento forçado, apresentou queda no diâmetro médio e variação na composição da fibra com relação ao teor de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos. Entretanto, de modo geral, as características morfológicas observadas por meio da MEV corroboram com as características mencionadas na literatura [10, 55, 105]. A faixa de diâmetros encontradas para as FJ na Fig. 1 corroboram com os resultados para fibras obtidas na região norte do Brasil, cujos diâmetros variaram entre 13 e $42 \mu\text{m}$ [105]. Tais resultados

também estão de acordo com os diâmetros externos das FJ coletadas em Giza, no Egito, que variaram entre 22 e 38 μm [106]. Com relação ao diâmetro externo médio, o obtido nesse trabalho assemelha-se aos $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ descritos por dos Santos e colaboradores [10] e aos $\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ relatados para as fibras obtidas na região de Riad, na Arábia Saudita [107]. Logo, como resultado preliminar, as caracterizações de morfologia, tamanho e presença de cera estão de acordo com os dados e resultados disponíveis na literatura para FJ obtidas em diferentes laboratórios e regiões do planeta.

A fim de realizar uma análise mais detalhada das características superficiais das FJ *in natura*, foram obtidas imagens topográficas dessas superfícies por AFM, conforme ilustrado na Figura 4.3. A Figura 4.3.a mostra uma imagem bidimensional que revela a irregularidade topográfica das fibras, com elevações representadas por regiões claras e sulcos por regiões mais escuras, distribuídas ao longo da superfície. Para uma compreensão mais completa dessas observações, a Figura 4.3.b apresenta uma imagem tridimensional que mostra a topografia da superfície das fibras. Essa imagem confirma a presença de microestruturas com topo arredondado e formas variadas, que se elevam de forma irregular e estão dispostas em fileiras paralelas alinhadas longitudinalmente em toda a área analisada.

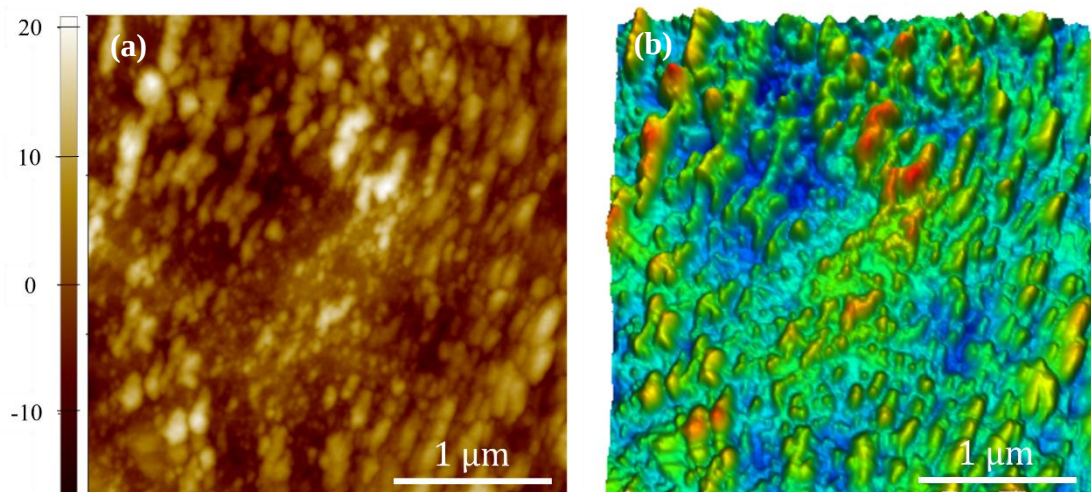


Figura 4.3 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície da fibra de Janaúba *in natura*. Imagem (a) 2D (b) 3D. Escala de cores em nm.

Assim como as microestruturas encontradas nas folhas de lótus (*Nelumbo nucifera*), que são extensivamente estudadas devido à sua super-hidrofobicidade, essas

microestruturas são associadas à presença de ceras [108]. Nas folhas de lótus, entretanto, são encontradas microestruturas cerosas de forma cônica, as quais são revestidas por nanoestruturas tubulares também compostas por ceras [109].

De acordo com Barthlott e colaboradores [108], as ceras epicuticulares, que são encontradas na superfície de estruturas vegetais, exibem uma ampla diversidade de características microscópicas e podem ser classificadas de acordo com sua forma. Em geral, essas ceras podem ser caracterizadas com relação a estrutura do filme que cobre a superfície e pela formação de protuberâncias com aspectos específicos. No caso das FJ, seguindo as terminologias propostas pelos autores, observa-se a presença de um filme fino, difícil de ser visualizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que não apresenta fissuras e é composto, provavelmente, por poucas camadas moleculares. Além disso, também são observadas protuberâncias cristaloides planas, paralelamente ordenadas, amplamente encontradas em todos os grupos de plantas. As ceras que levam a formação dessas estruturas, são, segundo os autores, majoritariamente constituídas por álcoois primários de cadeias longas.

Os tratamentos químicos foram realizados com o objetivo de remover impurezas da superfície das fibras, uniformizar suas propriedades bem como promover alterações morfológicas e químicas capazes de otimizar o processo de deposição de PANI. Portanto, era esperado que os tratamentos químicos das superfícies provocassem algum tipo de alteração nas FJ, tal como citado na literatura [110]. Contudo, o grau de tais alterações era até então desconhecidos. Para ilustrar esses efeitos, a Figura 4.4 apresenta as imagens obtidas por MEV para as fibras tratadas, pelos métodos propostos no item 3.1.2 desta dissertação, revelando algumas das alterações geradas nas características das fibras com reflexos macroscópicos. Dentre as principais alterações observadas, pode-se citar a mudança na estrutura da fibra pela presença de dobras, torções e sulcos, em especial para as amostras tratadas em soluções alcalinas. Ademais, foi possível verificar a diminuição dos diâmetros médios e mudança na rugosidade para todos os tratamentos aplicados.

Imagens de MEV dessas amostras também são apresentadas com maior grau de ampliação na Figura 4.5, focando nas extremidades dos microtubos, regiões significativamente afetadas, permitindo a análise mais detalhada das alterações morfológicas e estruturais desencadeadas pelos tratamentos.

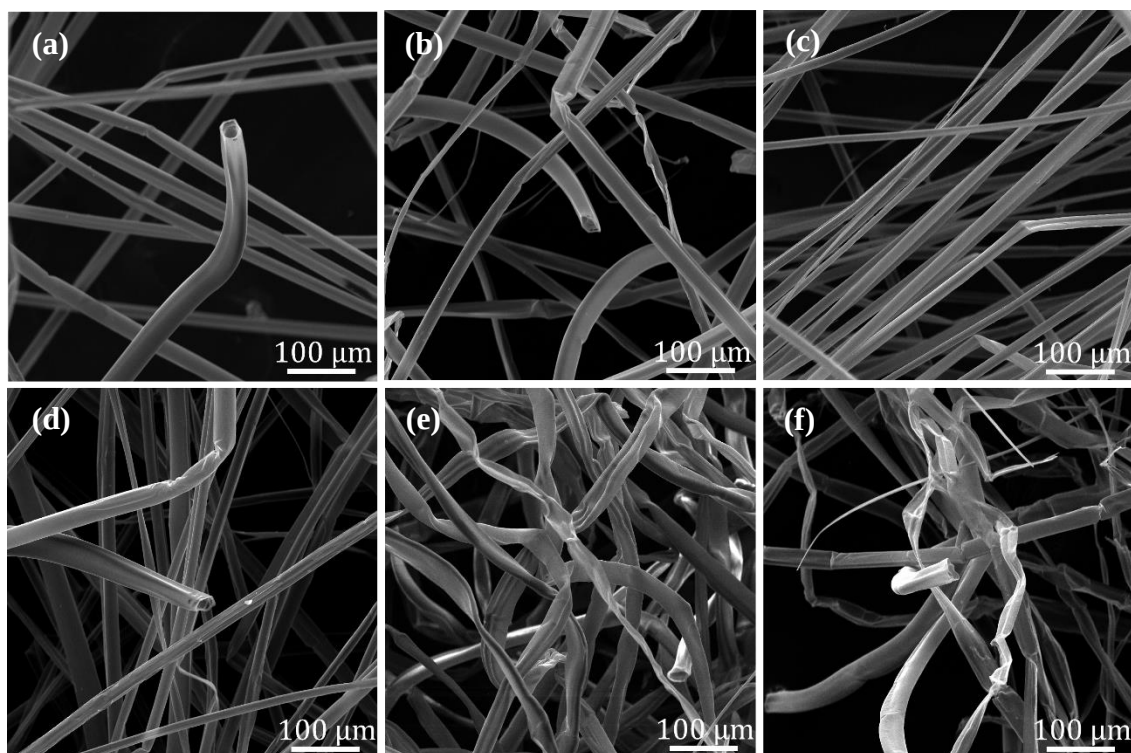


Figura 4.4 - Micrografias das FJ tratadas com (a) água destilada, (b) solução de Extran, (c) álcool isopropílico e acetona, (d) água régia, (e) NaOH e (f) pelo método RCA.

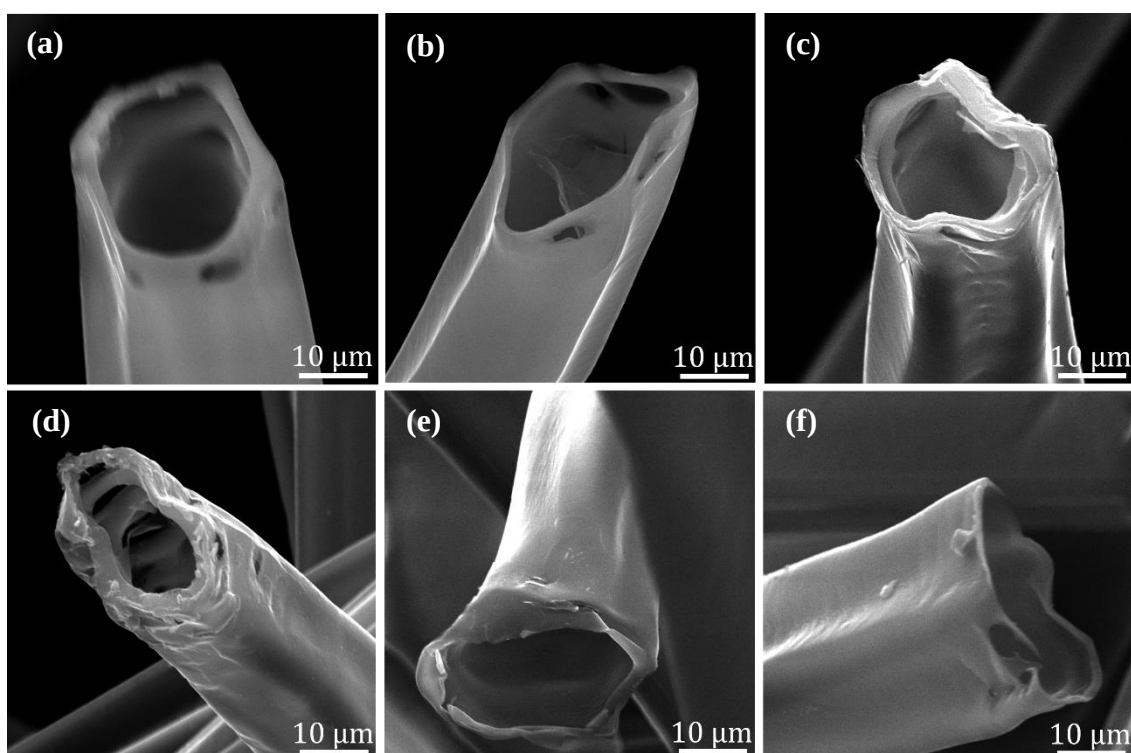


Figura 4.5. Micrografia ampliada das FJ tratadas com (a) água destilada, (b) solução de Extran, (c) álcool isopropílico e acetona, (d) água régia, (e) NaOH e (f) pelo método RCA.

Nas imagens apresentadas nas Figs. 4.4.a e 4.5.a pode-se observar o surgimento de orifícios nas extremidades das fibras tratadas em água destilada à quente (45 °C por 2 min). O diâmetro médio das fibras submetidas a este tratamento foi de $(22 \pm 6) \mu\text{m}$, com variações entre 10 e 40 μm . O tratamento das superfícies de fibras vegetais com água quente é menos agressivo que tratamentos químicos com soluções alcalinas [111], uma vez que ele não causa deterioração da parede celular primária e atua na remoção de componentes não celulósicos de baixa temperatura de degradação, além de não gerar subprodutos tóxicos, prejudiciais ao meio ambiente. Na investigação desenvolvida por Santos e colaboradores [111], é possível observar os efeitos positivos do tratamento em água destilada a 75 °C na remoção de impurezas da superfície das fibras. Os autores observaram ainda que as fibras começaram a apresentar indícios de desfibrilação para longos períodos de tratamento (24h). Katsimpouras e colaboradores [112] observaram que a lavagem em água a 175°C da biomassa residual da madeira de Faia reduz o teor de hemicelulose, pela clivagem dos grupos acetil dos oligossacarídeos. Entretanto, não provoca alterações significativas na estrutura e teor de celuloses, devido a sua maior cristalinidade.

As fibras tratadas com solução de detergente Extran, cujas microscopias são apresentadas nas Figs. 4.4.b e 4.5.b, apresentaram aumento na ocorrência de achatamentos, dobras e sulcos com relação às fibras *in natura*. Foi verificada, também, a redução dos diâmetros que apresentaram média de $(20 \pm 9) \mu\text{m}$, para valores que variaram entre 6 e 35 μm . A solução Extran a 2% utilizada apresentou um pH alcalino, e os efeitos observados na estrutura da fibra foram discretos, porém consistentes com os resultados obtidos nos tratamentos alcalinos utilizando NaOH e RCA. Na literatura, é comum o uso do detergente Extran no pré-tratamento de fibras, por isso, em geral não são relatados seus efeitos específicos no material. No entanto, é conhecido que esse tratamento tem a capacidade de remover impurezas da superfície das fibras, como gorduras, óleos, saponinas e compostos similares [113]. Essa informação é corroborada pela identificação do desprendimento de uma camada, possivelmente cerosa, da parede interna das fibras (Fig. 4.5.b). Além disso, a formação de orifícios próximos às extremidades dos microtubos sugere a remoção de compostos estruturais, como hemiceluloses e celuloses [114].

No tratamento com álcool isopropílico e acetona à quente (Fig. 4.4.c), observou-se a conservação do padrão linear, liso e sem torções das fibras, apesar da redução significativa dos diâmetros observados, de 6 a 24 μm com média de $14 \pm 4 \mu\text{m}$. Os indícios da formação de orifícios nas extremidades das fibras associados às películas encontradas nessa região (Fig. 4.5.c) sugerem a degradação do material por descamação, resultado da quebra das ligações entre hemiceluloses e ligninas, configuração que garante a estruturação do material. A literatura aponta o efeito positivo do tratamento com álcool isopropílico a quente na remoção de compostos não celulósicos, como ceras vegetais, hemiceluloses, ligninas e pectinas, como demonstrado por Li e Yu [115] por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura, FTIR e Raios-X de fibras de Rami tratadas com isopropanol. Ainda, com o objetivo de modificar material lignocelulósico para otimização da hidrólise enzimática, pesquisadores analisaram o efeito do tratamento com acetona em biomassa residual de madeira de Faia [112]. O ensaio realizado em atmosfera inerte, rica em oxigênio, a 175 °C, resultou na redução do teor de lignina das amostras. Os autores observaram ainda que na presença de água há o desencadeamento da hidrólise de hemiceluloses e clivagem das ligações lignina-hemicelulose, ampliando a remoção de lignina e hemicelulose nas amostras. Vale citar que a atmosfera oxidativa não apresentou efeito na remoção de lignina da polpa.

Não obstante aos resultados apresentados, há dois tipos de tratamentos químicos apontados na literatura como principais no melhoramento da aderência de polímeros em fibras vegetais, sendo aqueles realizados com soluções ácidas e alcalinas [110]. Diante disso, foram realizados tratamentos em solução ácida, alcalina e combinando os dois tratamentos, a fim de investigar as modificações na superfície das fibras a serem recobertas com a PANI.

Acerca das amostras tratadas com solução ácida de água régia diluída pode-se observar uma intensa descamação na extremidade da fibra e a formação mais acentuada de orifícios com relação as amostras submetidas aos demais tratamentos (Fig. 4.5.d). Observa-se ainda a conservação da estrutura linear das fibras, com algumas ocorrências de dobras e torções (Fig. 4.4.d). Com relação do diâmetro, as medidas variaram entre 7 e 44 μm , com média de $(20 \pm 7) \mu\text{m}$. A hidrólise ácida tem sido utilizada no tratamento de fibras vegetais de Janaúba para dispersão e separação de nanofibras e nanocristais de celulose [106]. O tratamento aqui realizado, baseado na diluição de ácido clorídrico e

ácido nítrico em água (6:1:1), entretanto, não é relatado na literatura com relação a seus efeitos em fibras vegetais. Portanto, são apresentados relatos do uso isolado de soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico e seus efeitos, a seguir.

Tais observações microscópicas (Figs. 4.4d e 4.5d) corroboram com as encontradas por Soatthiyanon e Crosky [116] ao tratarem fibras de kenaf com solução concentrada (60%) de ácido nítrico (HNO_3) a 80 °C por 30 min, sendo relatadas pelo autor microcompressões, orifícios, dobras, descamações e quebras. Cipriano e colaboradores [117] avaliaram o efeito do tratamento de fibras vegetais de cana-de-açúcar com ácido clorídrico 2,5 M à 100 °C por 5, 10, 30, 120 e 240 min. Os autores identificaram, por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), a remoção de hemiceluloses e celulosas desordenadas logo após os primeiros minutos de tratamento. Observaram ainda que para longos períodos de exposição a celulose cristalina começa a apresentar indícios de degradação, diferindo das ligninas que resistem ao ataque ácido, não sofrendo degradação. O efeito da intensa hidrólise dos açúcares de hemicelulose, associada a leve degradação da celulose levou, segundo os autores, a desconstrução da estrutura lignocelulósica, resultando na remoção das camadas superficiais das fibras, bem como, na formação de orifícios pela maior degradação de regiões com maior conteúdo de hemicelulose e celulose amorfa. Esses resultados corroboram com as observações realizadas para os microtubos de Janaúba tratados com solução de água régia diluída. Vale ressaltar ainda, que a baixa eficiência do tratamento ácido na remoção de ligninas é uma justificativa para a conservação da estrutura linear das fibras [118].

As amostras tratadas com soluções alcalinas, entretanto, tornaram-se mais rígidas, frágeis e quebradiças que as demais. Essas foram as que apresentaram mudanças mais significativas em sua conformação, assumindo um aspecto irregular e curvado. Nessas fibras são abundantemente encontrados achatamentos, dobras, torções e estreitamentos, bem como, é possível observar o aumento do aspecto rugoso tanto das fibras tratadas com NaOH quanto das tratadas pelo método RCA, representadas pelas Figuras 4.2.e e 4.2f, respectivamente. Nas fibras tratadas com RCA, é possível observar ainda a formação de orifícios, bem como para as fibras tratadas por água régia diluída.

Ao aplicar o tratamento alcalino, com NaOH em diferentes concentrações, em fibras secas de coco [119], foi observada uma queda na tensão de ruptura das fibras

diretamente proporcional à concentração de NaOH. Tal efeito é explicado pelo autor como resultado da extração de ligninas, principal responsável pela coesão das camadas de celulose. Por meio da microscopia eletrônica de varredura o autor observou a presença de orifícios e rugosidades antes imperceptíveis, resultando na ampliação da área superficial. Vale citar que o tempo de tratamento adotado foi significativamente superior, justificando a maior degradação das fibras utilizadas nessa pesquisa, com relação às deste trabalho. Ao realizar o tratamento com solução de NaOH em fibras de piaçava, foi observado o aumento da rigidez, a redução dos diâmetros das fibras e indícios de ruptura dos feixes de microfibrilas, ocasionando o aumento na rugosidade das fibras [111].

Duan e colaboradores [118], ao realizarem o tratamento superficial das fibras de *C. Procera* com NaClO₂, com o objetivo de remover ceras e impurezas da superfície das fibras, identificaram a alteração de sua conformação de linear para encurvada, observação associada a deslignificação parcial das fibras, devido a sua importância na conferência de resistência e rigidez a esses materiais. Essa observação justifica as alterações na estrutura das fibras tratadas com NaOH e pelo método RCA, que estão diretamente associadas a solubilização e degradação de hemiceluloses e ligninas, por serem tratamentos alcalinos.

A associação do tratamento ácido ao alcalino promove um aumento na rugosidade devido a remoção de nanocristais e/ou nanofibras de celulose, como observado por Santana e colaboradores [120] ao analisarem a capacidade de extração de nanocristais de celulose de fibras de algodão por meio de tratamento ácido de HCl, antes e após o tratamento das fibras com solução alcalina. De modo geral, os resultados mostraram que o tratamento prévio em solução de NaOH foi essencial para obtenção dos nanocristais, sendo justificado pelo intumescimento da estrutura devido a alteração da conformação das celulosas de cristalina para amorfa durante tratamento alcalino, aumentando o acesso do ácido às hidroxilas das cadeias de celulose, proporcionando maior eficiência da hidrólise das cadeias do material. Outro fator importante na alteração das estruturas lignocelulósicas é que em soluções alcalinas, ainda que em baixas concentrações, as hemiceluloses são solubilizadas e as ligninas sofrem hidrólise e posterior solubilização [110].

De modo geral, as imagens microscópicas das fibras permitiram identificar e qualificar as alterações morfológicas suscitadas pelos tratamentos realizados. Foi

verificado que as modificações químicas promovidas pelos tratamentos na estrutura das fibras lignocelulósicas afetam diretamente suas dimensões, morfologia e rugosidade. Onde a última, segundo a literatura [110], influencia diretamente na capacidade de recobrimento e adesão do filme polimérico. Para melhor avaliar essas modificações, foram obtidas imagens da topografia dos materiais pela técnica de AFM, para as fibras tratadas, as quais são apresentadas na Figura 4.6.

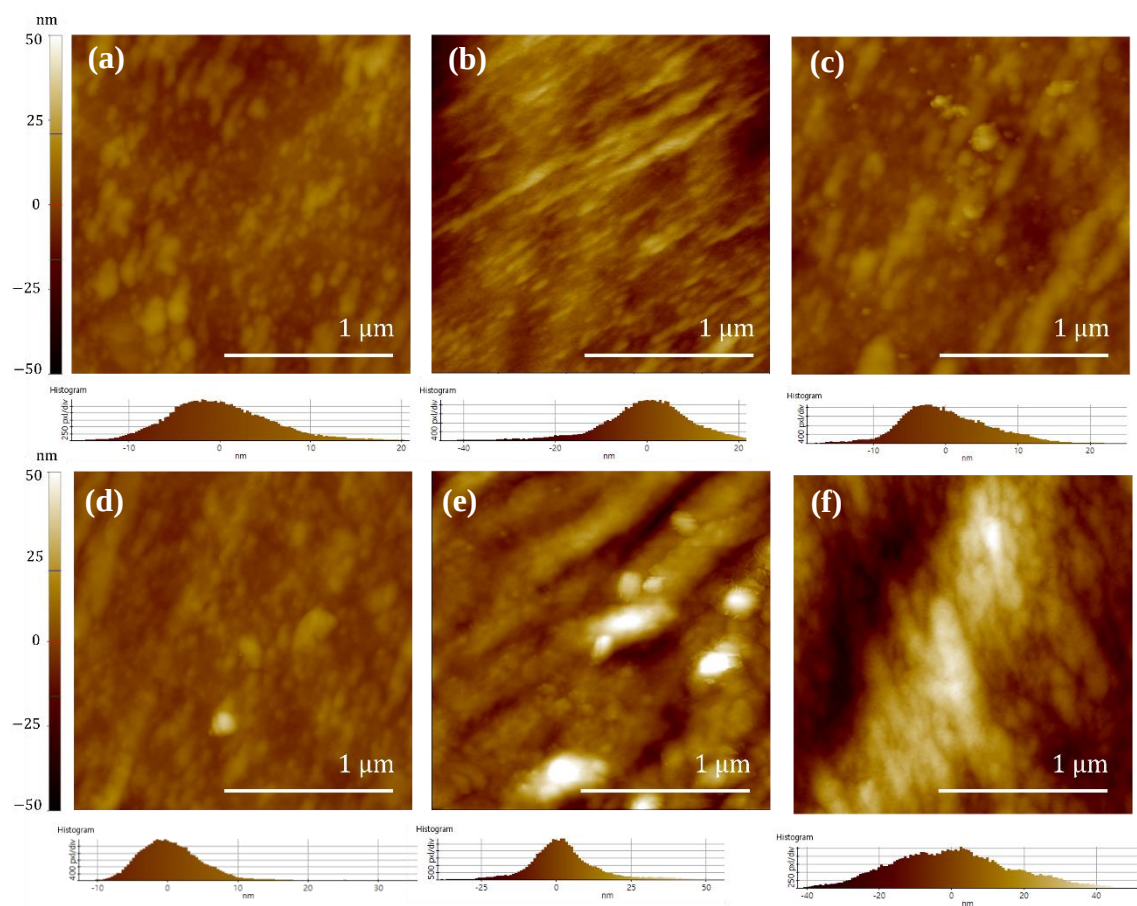


Figura 4.6 - AFM das fibras de Janaúba (a) *in natura*, tratadas com (b) solução de Extran a 2%, (c) álcool isopropílico e acetona à quente, (d) solução diluída de água régia, (e) NaOH (%) e (f) método RCA. Escala de cores em nm.

O formato cilíndrico das fibras representa um desafio para a medida de rugosidade pela técnica de AFM. No entanto, mesmo com essa limitação, foi possível realizar o imageamento de uma pequena região do topo da fibra para obter informações sobre a rugosidade. A análise das imagens permite identificar o grau de modificação da estrutura da fibra, uma vez que todas as figuras estão apresentadas na mesma escala de cores. O

contraste observado entre as cores das imagens evidencia o aumento da amplitude de picos e vales nas superfícies estudadas, em especial para as fibras tratadas em soluções alcalinas (Figs. 4.6.e e 4.6.f). Esses resultados indicam que o tratamento alcalino teve um efeito mais significativo na modificação da superfície das fibras, tornando-a mais rugosa, corroborando com os resultados de MEV.

Dentre todas as observações, uma das mais importantes observadas pelas microscopias foi a alteração da rugosidade das fibras, tendo em vista sua importância na molhabilidade da fibra e consequentemente no recobrimento e adesão do material ao polímero condutor. Outro fator que influencia diretamente nessa propriedade é a modificação química da superfície, portanto, com a finalidade de investigar tais alterações, foram obtidos os espectros de transmissão no infravermelho para todas as amostras.

4.1.2 Caracterização estrutural

A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho foi realizada com o objetivo de identificar os distintos grupos funcionais e os diferentes tipos de ligações químicas presentes nas fibras, identificando as modificações sofridas no tratamento das amostras, favorecendo a compreensão dos efeitos do tratamento no recobrimento da fibra pelo polímero.

A Figura 4.7 apresenta os espectrogramas obtidos para as fibras de Janaúba não revestidas, tanto em sua forma *in natura* quanto tratadas pelos métodos propostos no item 3.1.2 desta dissertação. Os picos de absorção identificados nos espectros por linhas verticais são característicos de grupos funcionais, encontrados na composição de materiais lignocelulósicos, que sofreram alteração na intensidade devido às modificações químicas acarretadas pelos tratamentos. É possível observar, que a lavagem com álcool isopropílico e acetona à frio após os tratamentos com água régia, RCA alcalino e RCA (completo) ocasionaram uma redução suave na intensidade dos picos, indicando a remoção de resíduos orgânicos eventualmente gerados pelos tratamentos.

Da análise das curvas apresentadas na Figura 4.7 destacam-se as bandas centradas em 3329, 2919, 1733, 1600, 1245 e 1036 cm^{-1} , características da composição de fibras

vegetais. Segundo a literatura [121,122], os picos de absorção compreendidos entre 3350 e 3000 cm^{-1} são característicos da presença de ligações OH, encontradas em álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos presentes na composição da fibra. A grande concentração de grupos OH com diferentes vizinhanças presentes nos materiais lignocelulósicos conferem uma característica larga a esta banda de absorção. Por sua vez, as bandas centradas próximo a 2919 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de ligações entre carbono e hidrogênio, presentes na celulose, hemicelulose e lignina, bem como em ceras vegetais [122, 123]. Já os picos característicos da presença de grupos carbonila (C=O), com estiramentos e vibrações associadas a aldeídos alifáticos, ésteres e cetonas podem ser encontrados próximos a 1730 cm^{-1} , fazem referência, principalmente, a presença de hemiceluloses [124]. As absorções na região de 1650 cm^{-1} são atribuídas a carbonila conjugada tipicamente presente em ligninas [125]. Bem como, vibrações de alongamento CO no grupo acetila, também encontradas nessas macromoléculas, podem ser identificadas pelas bandas de absorção centradas próximas a 1245 cm^{-1} [121, 124]. Os modos vibracionais característicos de ligações CO podem ser identificados pela presença de picos centrados entre 1125 e 895 cm^{-1} e estão relacionados à presença de celulosas e hemicelulosas [126]. Os picos de absorção verificados para a fibra estudada confirmam a composição baseada em celulosas, hemicelulosas e ligninas; e convergem com os achados para tais fibras na literatura [10, 126-128].

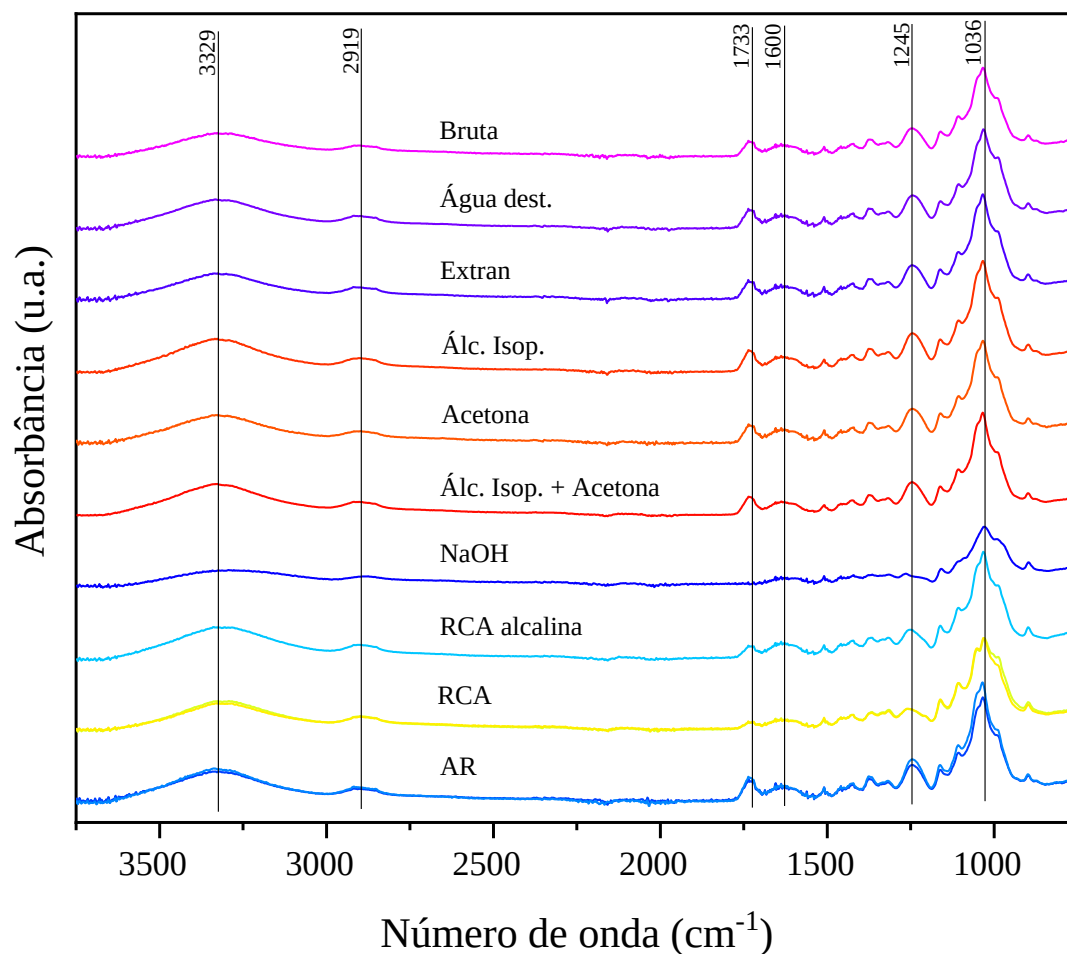


Figura 4.7 - Espectro de transmissão no infravermelho das fibras de Janaúba *in natura* e após tratamento químico com água destilada a 45°C, solução de Extran a 45°C, álcool isopropílico a 75°C (Álc. Isop.), acetona a 80°C, álcool isopropílico seguido de acetona a temperatura ambiente e aquecidos, NaOH, RCA alcalina (RCA B), RCA completo e em solução diluída de água régia, com e sem lavagem posterior com álcool isopropílico e acetona à temperatura ambiente.

Por meio da sobreposição das curvas, apresentadas na Figura 4.8, pode ser observada a redução de intensidade de absorção de vários picos característicos, como 3329, 1733, 1600, 1245 e 1033 cm^{-1} , sendo esses associados a presença de álcoois, ácidos graxos e carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres encontrados na composição da fibra, mas também em menor quantidade nas ceras vegetais [129], podendo, portanto, essas alterações relacionarem-se também a remoção da camada de cera externa à fibra. Nessa Figura, os espectrogramas das fibras tratadas com água, solução de Extran, álcool isopropílico e acetona são apresentados em contraste com àquele da fibra bruta, revelando

a redução na intensidade de absorção, em vários números de onda, devido às alterações estruturais oriundas desses processos de limpeza. Analogamente, na Figura 4.8b são apresentados os espectrogramas das fibras tratadas quimicamente por soluções ácidas e alcalinas, em contraste com o espectrograma da fibra bruta, onde reduções mais acentuadas são observadas na intensidade das bandas de absorção.

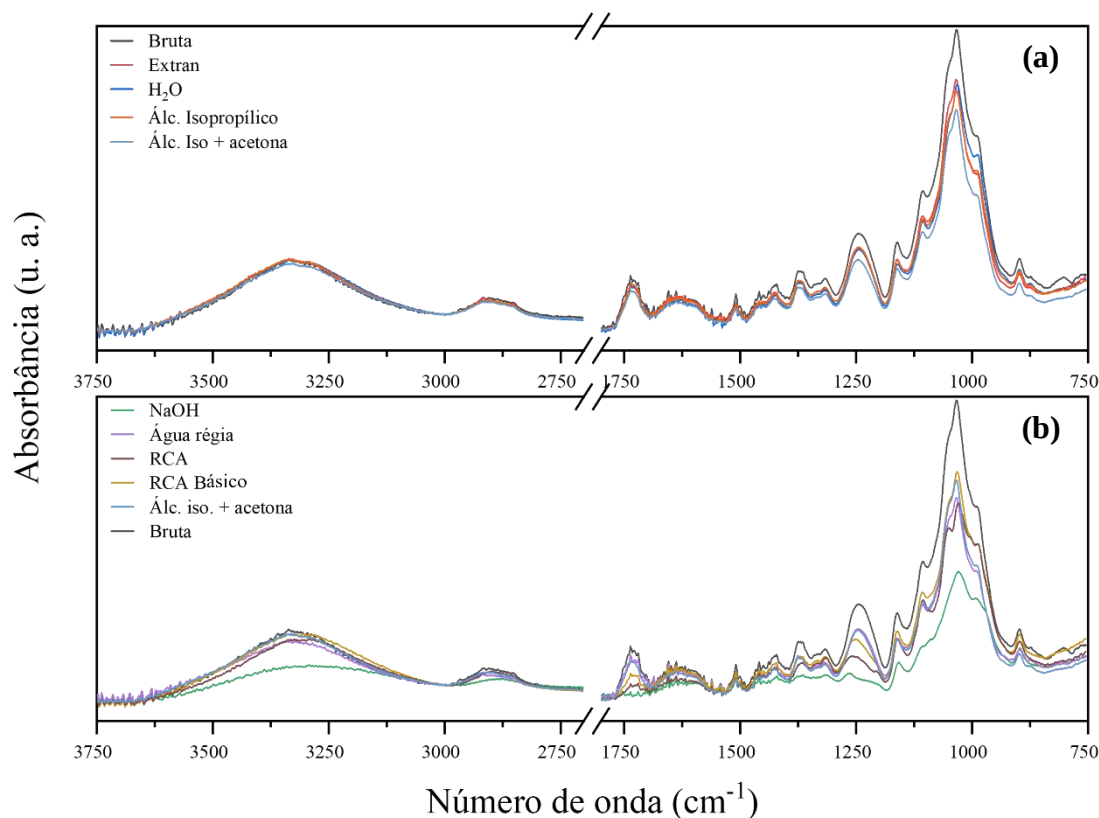


Figura 4.8 - Sobreposição dos espectrogramas demonstrando a variação da intensidade dos picos característicos das fibras tratadas com relação à fibra *in natura*, sendo: (a) espectrogramas das fibras tratadas com água destilada, solução de Extran, álcool isopropílico e tratamento com álcool isopropílico seguido por acetona, ambos à quente; (b) espectrogramas das fibras tratadas com solução de NaOH, Água régia diluída, RCA alcalino, RCA completo.

A interpretação dos espectros de infravermelho de materiais lignocelulósicos é bastante complexa, pois a presença de polissacarídeos com natureza química semelhante, mas estruturas diferentes, juntamente com moléculas complexas de lignina, lipídeos, ácidos graxos e assim por diante, tornam a atribuição inequívoca de bandas uma tarefa desafiadora [102]. Entretanto, para a análise mais detalhada do efeito dos tratamentos na modificação das fibras foram calculadas as intensidades relativas das bandas centradas em 1730 e 1245 cm^{-1} , as quais são especialmente associadas a presença de hemiceluloses

e ligninas, com relação ao pico correspondente no espectrograma da fibra bruta (*in natura*). Tal análise é possível, visto que variações no teor de uma macromolécula específica acarretam alterações na intensidade de seus picos característicos no seu espectro de absorção. Tais dados são apresentados pelo gráfico na Figura 4.9.

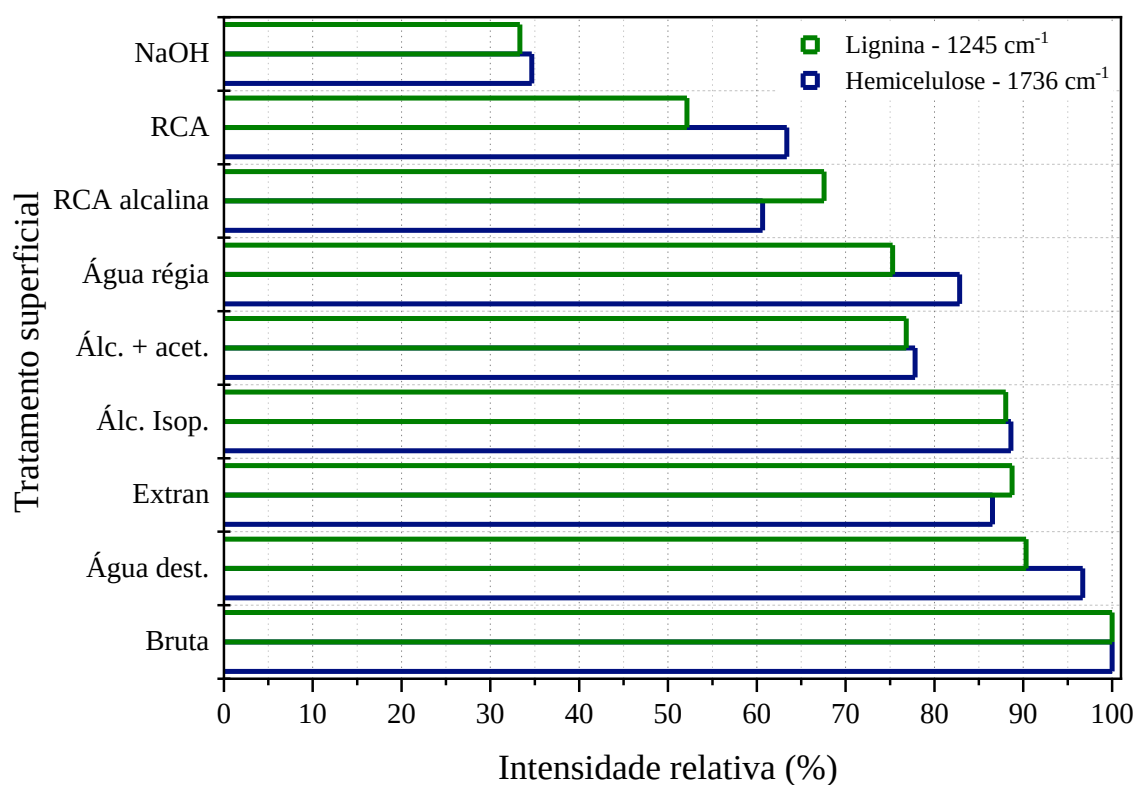


Figura 4.9 - Intensidade relativa dos picos de absorção característicos da presença de lignina e hemicelulose para as FJ tratadas em comparação com a bruta (*in natura*).

Para os tratamentos com água destilada, solução de Extran e álcool isopropílico, reduções sutis foram identificadas, sendo de até 15%. Vale citar que parte nessa redução de intensidades pode estar associada a remoção de ceras e impurezas. É possível observar a amplificação do efeito do tratamento com álcool isopropílico pelo tratamento em acetona à quente, ampliando para cerca de 25% a intensidade dos picos associados às macromoléculas avaliadas. Com relação ao tratamento ácido com solução de água régia diluída é possível identificar uma menor redução do pico relacionado a lignina em detrimento das FJ tratadas com soluções alcalinas. Os tratamentos alcalinos promoveram redução extremamente significativa na intensidade das bandas analisadas evidenciando a magnitude dos seus efeitos sobre as fibras vegetais. Em especial para o tratamento com

NaOH, o qual ocasionou a redução de cerca de 65% na intensidade desses picos, corroborando com o encontrado na literatura acerca da solubilização de hemiceluloses e ligninas em tratamentos alcalinos, em especial pelo maior tempo de exposição com relação aos demais tratamentos.

Os tratamentos químicos realizados pelos autores citados na subsecção de caracterização morfológica (item 4.1.1) promoveram alterações específicas na concentração das macromoléculas na composição da fibra. Para as fibras tratadas com água uma redução no teor de ceras e hemiceluloses do material foi observada, entretanto, não houve alteração significativa nos teores de celulose e lignina [111,112]. Por outro lado, nas fibras tratadas com solução de Extran efeitos na remoção de impurezas são observados. Ademais, o surgimento dos orifícios sugere a degradação e remoção de hemicelulose e celulose amorfa [117], além disso, a modificação da estrutura lisa e retilínea da fibra sugere a remoção de ligninas [118], como observado para as fibras tratadas em soluções alcalinas. O tratamento com álcool isopropílico [115] aponta para a remoção de compostos não celulósicos tais quais as ceras, hemiceluloses e ligninas. Por outro lado, o tratamento com acetona à quente, apenas reflete em uma sutil redução do teor de lignina [112]. Já em soluções ácidas o efeito esperado nas fibras vegetais é a remoção acentuada da hemicelulose e a degradação da celulose em regiões amorfas, em geral, as ligninas são mais resistentes ao ataque ácido, não sofrendo grande impacto com o tratamento [117]. Por outro lado, em soluções alcalinas, ainda que em baixas concentrações, as hemiceluloses e ligninas são solubilizadas após hidrólise [110, 129]. Tais observações corroboram com a redução na intensidade das bandas respectivas, como pode ser visualizado nas Figs. 4.8 e 4.9.

De modo geral, um decréscimo na intensidade da banda centrada em 1735 cm^{-1} está associado à redução das hemiceluloses, indicando uma remoção efetiva desses componentes da fibra. Da mesma forma, uma diminuição na intensidade do pico em 1245 cm^{-1} sugere uma redução no teor de ligninas, evidenciando a eficácia dos tratamentos em remover esse componente da fibra vegetal. No entanto, é importante destacar que a interpretação dos picos no FTIR deve levar em consideração outros fatores, como possíveis sobreposições espectrais e outras contribuições moleculares presentes na amostra. A análise aqui realizada tem a finalidade exclusiva de facilitar a associação da remoção e degradação desses compostos com os efeitos citados na literatura.

Tais modificações químicas, bem como as morfológicas, refletem na interação entre a superfície das fibras com substâncias que a cercam, podendo ter efeitos significativos em sua molhabilidade e consequentemente na uniformidade e aderência de filmes poliméricos sobre as fibras. A fim de avaliar esses efeitos, foi realizada a análise da molhabilidade das FJ, antes e após tratamentos químicos, por água destilada e anilina.

4.1.3 Molhabilidade

A molhabilidade da superfície é um fator determinante na qualidade do recobrimento. A fim de investigar o efeito dos diferentes tratamentos sobre a superfície das FJ, em sua afinidade pela água e pela anilina, foi realizado o ensaio, do qual foram obtidas as imagens para medição dos ângulos de contato, conforme descrito no item 3.3.3 desta dissertação. A Figura 4.10 mostra as gotas de água e anilina, respectivamente, sobre a superfície das FJ *in natura*, onde ambas foram repelidas, conservando o formato esférico e não molhando a superfície. Os dois líquidos possuem caráter polar e a sua repelência confirma o caráter fortemente hidrofóbico do material. Ademais, o resultado obtido corrobora com a literatura, no qual as FJ demonstraram sua hidrofobicidade devido ao alto ângulo de contato [41, 105]. Complementarmente, esses estudos confirmam o caráter oleofílico das mesmas, pela forte atração por petróleo e derivados.

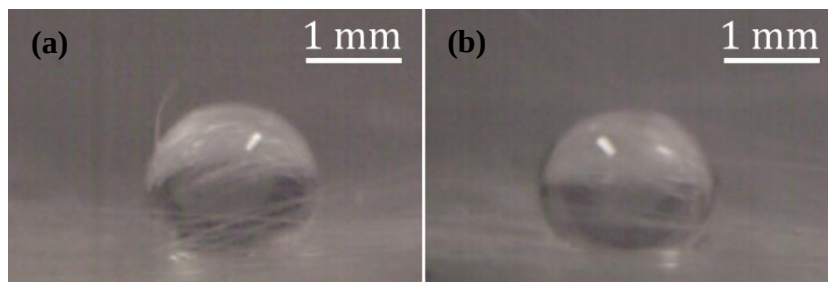


Figura 4.10 - Ensaio de molhabilidade entre a FJ *in natura* e (a) água destilada (b) anilina destilada.

Na Figura 4.11, por sua vez, são apresentadas fotos das gotas de água dispostas sobre as FJ após tratamentos com água destilada a quente (Fig. 4.11.a), solução de Extran a 2% (Fig. 4.11.b), lavagem em álcool e acetona à quente (Fig. 4.11.c), tratamento com solução de NaOH em etanol à quente (Fig. 4.11.d), água régia diluída e RCA (Figs. 4.11.e e 4.11.f, respectivamente). As imagens revelam a conservação do caráter hidrofóbico das

fibras mesmo após os tratamentos superficiais. Apesar de observadas alterações na rugosidade, pela técnica de AFM, e composição das fibras, pelo FTIR, as fibras não sofreram modificações suficientemente significativas para suprimir seu caráter hidrofóbico.

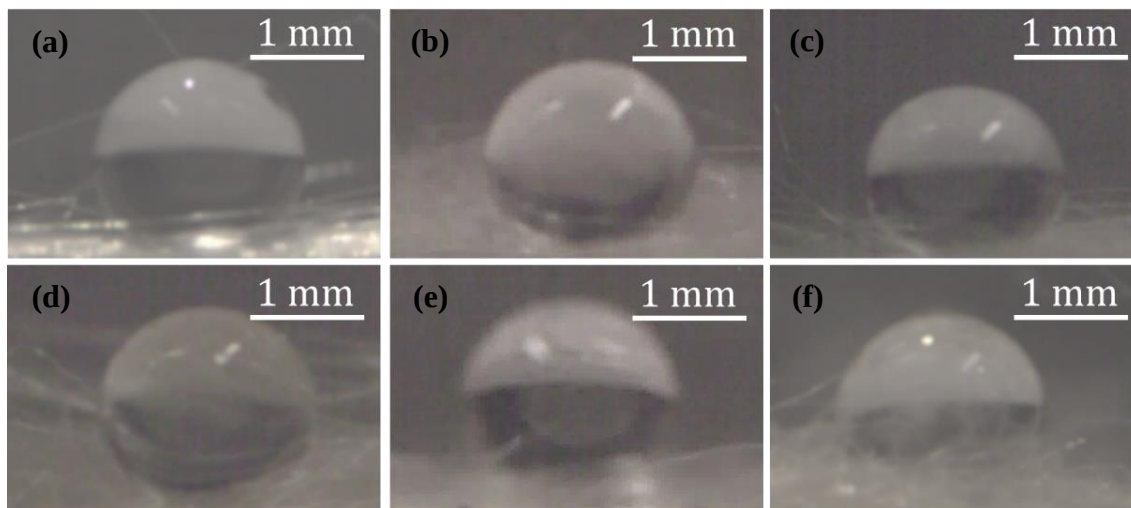


Figura 4.11 - Ensaio de molhabilidade com água das FJ tratadas com (a) água destilada, (b) solução de Extran, (c) álcool isopropílico e acetona, (d) água régia, (e) NaOH e (f) pelo método RCA.

Uma justificativa é que além da remoção das ceras, houve também, em muitos casos a remoção de hemiceluloses, moléculas responsáveis por promover a afinidade com a água nas fibras vegetais, como observado por Wang e colaboradores [130], que também relataram a conservação do caráter hidrofóbico para fibras vegetais tratadas em soluções alcalinas e ácidas respectivamente

Segundo a literatura as FJ são constituídas por cerca de 45% de celulose, 35% hemicelulose, 12% lignina e 9% extrativos [106]. Sua hidrofobicidade é associada a presença de extrativos, na forma de ceras e lipídeos, como ocorre para outras fibras vegetais [103, 108], entretanto, a presença e proporção da lignina encontrada em sua estrutura contribui significativamente para sua hidrofobicidade, tendo em vista o caráter repelente e insolúvel desta macromolécula [131]. Em geral, as FJ têm menor afinidade com a água que as fibras advindas de outras espécies vegetais que possuem maior proporção de celulose e menor teor de lignina, como o algodão.

Em contrapartida, foi verificado que os tratamentos superficiais levaram a redução do ângulo de contato com a anilina, como apresentado na Figura 4.12. Apenas as fibras tratadas com água destilada (Fig. 4.12.a) e solução de Extran 2% à quente (Fig. 4.12.b) conservaram a repulsão a esse líquido. Os demais tratamentos promoveram o aumento da sua energia de superfície, levando à molhabilidade das fibras. A fim de facilitar a visualização, foram demarcados os contornos das gotas nas Figs. 4.12.c-f.

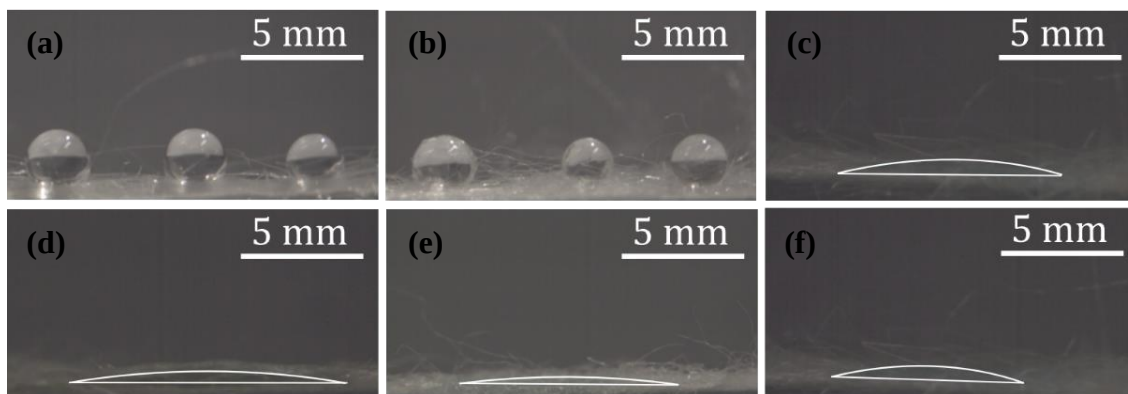


Figura 4.12 - Ensaio de molhabilidade com anilina das FJ tratadas com (a) água destilada à quente, (b) solução de Extran, (c) álcool isopropílico e acetona à quente, (d) solução diluída de água régia, (e) solução NaOH/etanol e (f) pelo método RCA.

Para melhor análise, foram coletados os ângulos de contato entre os líquidos e as superfícies, os quais estão apresentados na Figura 4.13. O valor médio do ângulo entre as gotas e as fibras em estado bruto corrobora com os achados de Silva [105] e Coelho [41], que observaram ângulo de contato de 123° e 108° respectivamente, entre as FJ não revestidas e a água. Quando tratado pelos métodos alcalinos as fibras tiveram seu ângulo de contato com a água aumentado, esse resultado é justificado pela remoção/degradação das hemiceluloses próximas à superfície, como verificado por meio da espectroscopia no infravermelho (FTIR). A remoção de hemiceluloses pelo tratamento de fibras vegetais promove o aumento da hidrofobicidade, devido a diminuição da principal responsável pelas características hidrofílicas nas fibras. O aumento da hidrofobicidade verificado para as fibras tratadas em solução ácida corrobora com os resultados encontrados por Wang e colaboradores [130] após tratar fibras de Sumaúma.

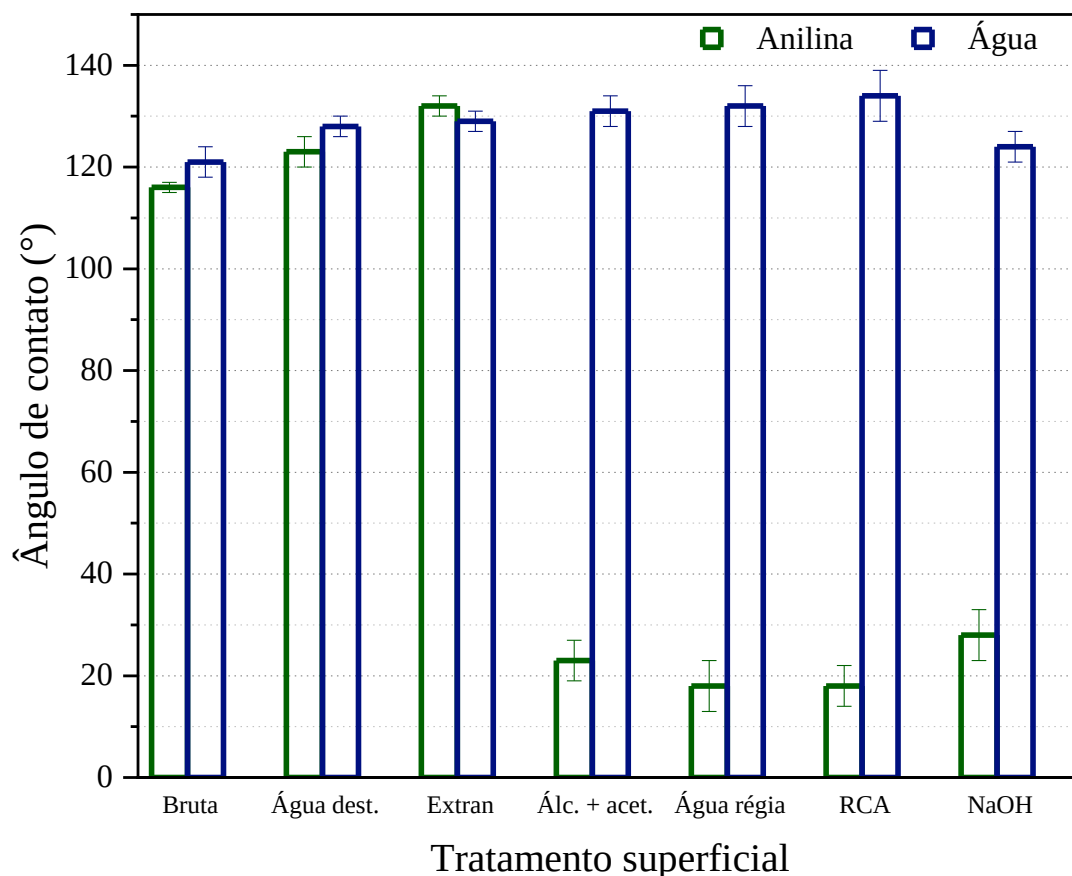


Figura 4.13 - Ângulo de contato médio verificado entre as gotas de anilina e água, para cada tratamento realizado.

Com relação a molhabilidade com a anilina apenas as fibras tratadas com água e solução de Extran mantiveram-se não molháveis. Os baixos ângulos de contato verificados entre as demais fibras tratadas e a anilina podem ser associadas a remoção das ceras, a modificação química da superfície e o aumento da rugosidade. Vale ressaltar, no entanto, que o líquido, ao entrar em contato com o material, se dispersou entre os microfios, o que significa que o ângulo de contato observado pode ter sido influenciado pela natureza da superfície do porta-amostras. Portanto, não é possível considerar o ângulo de contato dessas amostras de forma quantitativa.

Ambos os líquidos apresentam caráter polar e em condições naturais (*in natura*) não molham a superfície das FJ. No entanto, após a realização dos tratamentos com álcool e acetona e soluções ácidas e alcalinas, propostas no item 3.1.2 desta Dissertação, as fibras molharam-se com a anilina, que possui tensão superficial ~40% menor do que a água, sendo 43,4 mN/m e 72,8 mN/m à 22 °C, respectivamente [132]. Sabe-se que a

molhabilidade de um sólido por um líquido depende tanto da tensão superficial do líquido quanto da energia de superfície do sólido, bem como das interações entre eles. Quando a tensão superficial do líquido com o ar é menor do que a tensão superficial do sólido com o ar e as interações intermoleculares líquido-sólido são favoráveis, o líquido se espalha sobre a superfície sólida, resultando em um baixo ângulo de contato e, conseqüentemente, uma alta molhabilidade.

De modo geral, a promoção da afinidade entre o monômero e as superfícies pelos tratamentos prevê uma maior eficiência no recobrimento das fibras [133]. Na próxima secção, serão apresentados os efeitos específicos desses tratamentos no recobrimento das fibras.

4.2 Caracterização das fibras virgens e tratadas revestidas com PANI

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados experimentais da caracterização morfológica e estrutural das fibras de Janaúba revestidas por PANI. Para tal, foram realizadas técnicas como MO, MEV, FTIR, e medidas elétricas DC.

A presença das microfibras durante o processo de síntese da polianilina promoveu a adesão do polímero nessas estruturas, fato observado pela alteração da coloração original das fibras. A Figura 4.14 apresenta as FJ obtidas após os tratamentos químicos, a polimerização, lavagem e secagem, descritos detalhadamente no item 3.2 desta Dissertação. Visualmente é possível identificar a diferença na qualidade do recobrimento com o polímero entre as amostras, portanto, para obter informações efetivas a respeito da deposição, foi realizada a caracterização morfológica pelas técnicas de MO em Microscópio Óptico Eletrônico Leica DM 4500P e a MEV em Microscópio Eletrônico de Varredura VEGA3, por detecção de elétrons secundários.

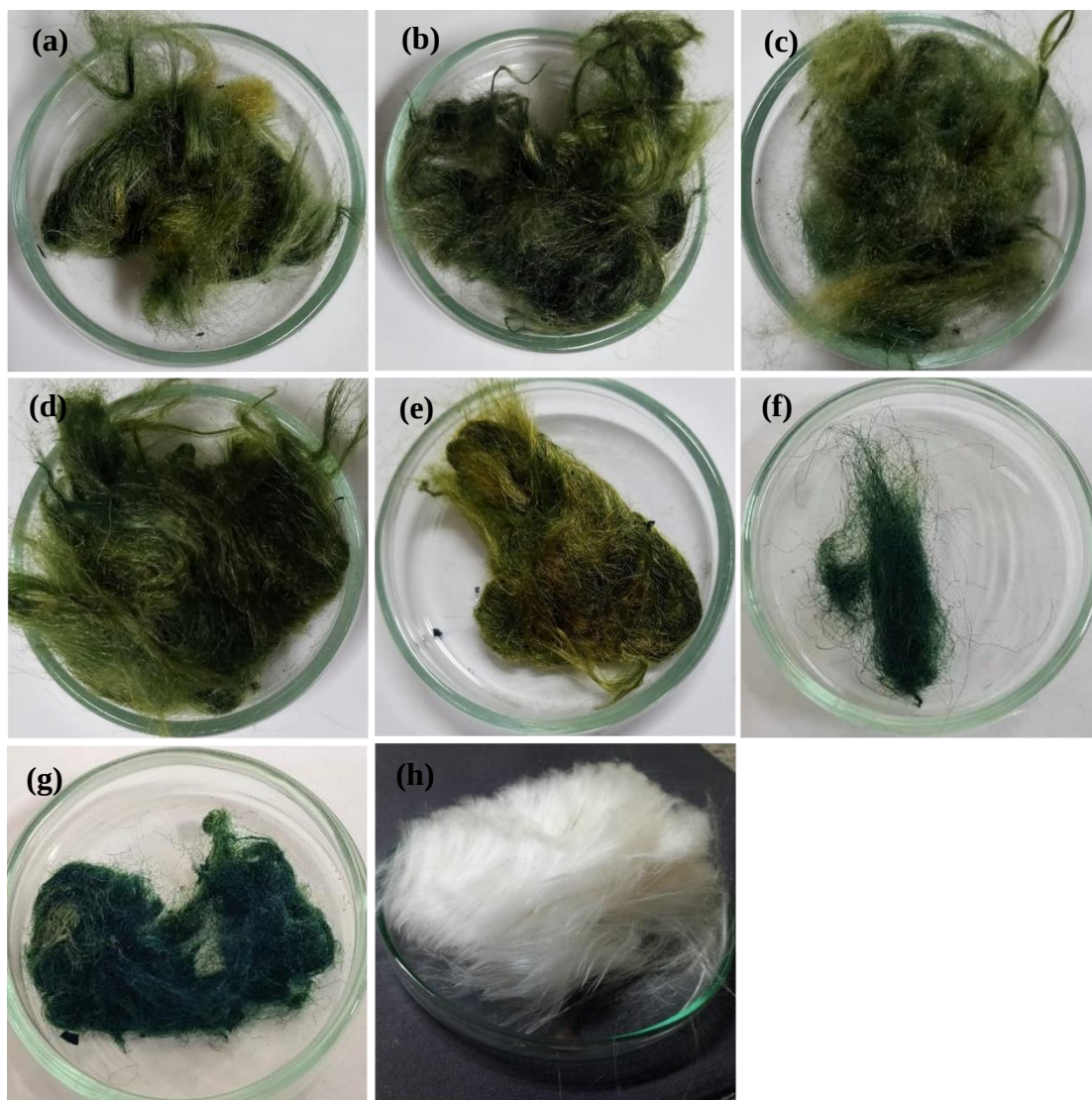


Figura 4.14. Comparação macroscópica das FJ revestidas por PANI (FJ/PANI). Sendo: (a) Fibra bruta, tratada em (b) água destilada à quente, (c) solução de Extran à quente, (d) álcool isopropílico e acetona à quente, (e) solução de NaOH, (f) solução diluída de água régia e (g) soluções RCA. (h) FJ não revestidas

4.2.1 Caracterização morfológica

Para uma avaliação abrangente da efetividade e das características da deposição da PANI sobre o material, foi utilizada uma abordagem combinada de técnicas de imagem. A microscopia óptica forneceu informações sobre a coloração e características microscópicas da fibra após a deposição da PANI, como apresentado na Figura 4.15. Tais imagens permitiram a associação com as propriedades visíveis a olho nu. Em seguida, a MEV foi utilizada para obter imagens de alta resolução da fibra, possibilitando uma

visualização mais precisa da morfologia e da distribuição da PANI, como apresentado na Figura 4.15. Com essa técnica, foi possível identificar características como espessura, uniformidade de revestimento e presença de aglomerados.

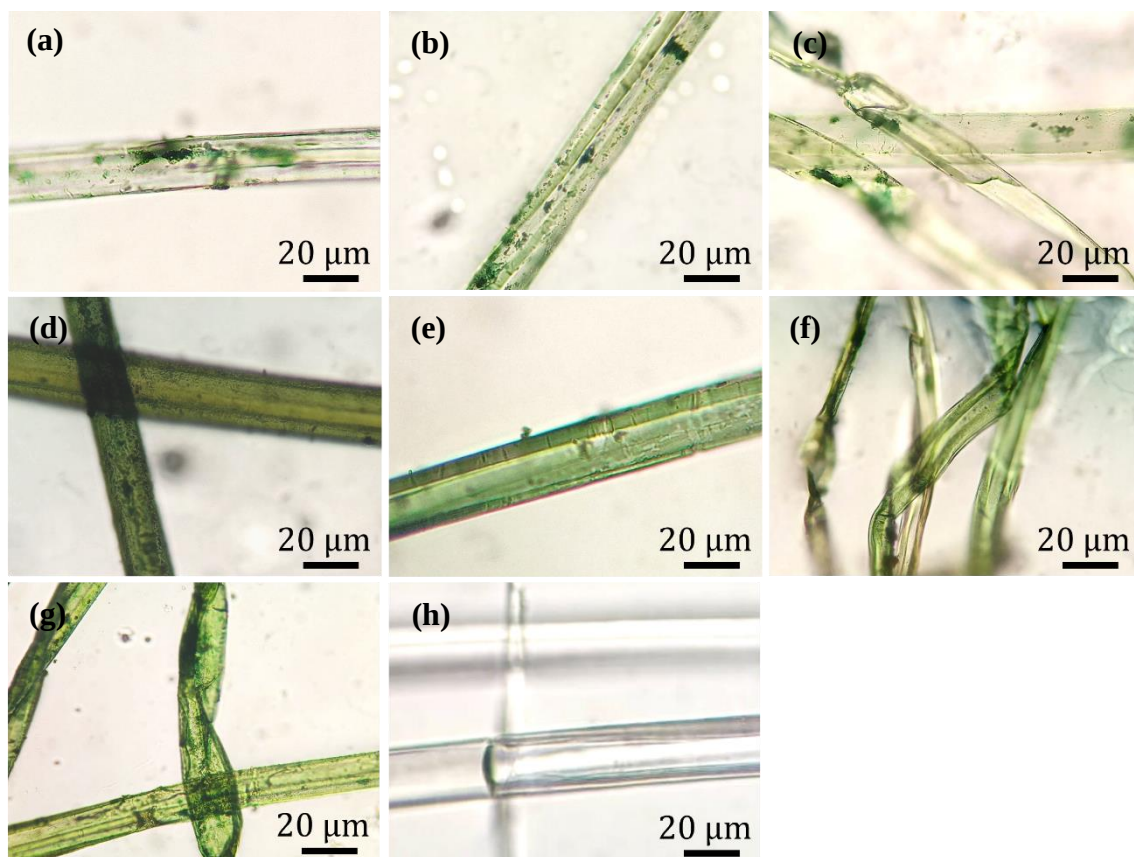


Figura 4.15. MO das FJ/PANI. Sendo: (a) Fibra bruta, e tratada com (b) água destilada à quente, (c) solução de Extran à quente, (d) álcool isopropílico e acetona à quente, (e) água régia diluída, (f) NaOH e (g) método RCA. (h) MO da FJ *in natura*.

A análise das micrografias comprovou a deposição de uma fina camada polimérica ao longo do comprimento da fibra, com a presença de agregados de PANI em algumas regiões. Ao comparar as Figuras 4.15.a e 4.1.6a com as demais, é evidente a melhora na uniformidade da distribuição do filme polimérico após os tratamentos realizados. Nas imagens, é possível observar o revestimento irregular das fibras não tratadas, com a formação de agregados de PANI em regiões específicas e a presença de uma camada extremamente fina ao longo do comprimento da fibra, perceptível pela sutil alteração na coloração do material. A irregularidade na distribuição do filme polimérico nessa amostra pode ser atribuída à presença de ceras vegetais, conforme apontado na

literatura [134]. Essas ceras atuam como pontos de ancoragem para os monômeros de anilina, direcionando o crescimento do polímero a partir deles e resultando nos aglomerados observados [10].

As micrografias permitem verificar que as fibras não tratadas (Figs. 4.15.a e 4.16.a), assim como aquelas tratadas com solução de Extran (Figs. 4.15.c e 4.16.c), apresentaram pior qualidade de recobrimento, embora uma melhora sutil tenha sido observada para a fibra tratada. A lavagem com água destilada aquecida (Figs. 4.15.b e 4.16.b) resultou em uma melhora perceptível, porém, foram os tratamentos com álcool isopropílico e acetona aquecidos (Figs. 4.15.d e 4.16.d), juntamente com os tratamentos com soluções ácidas e alcalinas (Figs. 4.15.e-g e 4.16.e-g) que permitiram alcançar maior uniformidade na deposição e um aumento substancial na espessura do filme de PANI.

A efetividade dos recobrimentos foi verificada nas fibras tratadas com álcool isopropílico e acetona (Figs. 4.15.d e 4.16.d) e nas tratadas com soluções ácidas e alcalinas (Figs. 4.15.e-g e 4.16.e-g), evidenciada pelo aumento na uniformidade da deposição. De forma geral, observou-se que o recobrimento resultou em uma superfície com aspecto granular de “partículas” de PANI, com poucas ocorrências de agregados ao longo do comprimento das fibras. Embora um filme uniforme tenha sido formado nas fibras tratadas com NaOH, foi perceptível a presença de uma grande quantidade de agregados e uma menor quantidade de polímero aderido à fibra, corroborando com a observação macroscópica descrita pela Figura 4.14.e.

Segundo a literatura [10], a inexistência de uma estrutura de apoio faz com que o processo de polimerização resulte na concepção de agregados de polianilina, contudo, a inserção de “suportes” durante este processo impele o crescimento do polímero em uma morfologia específica, sobre essa estrutura. Esse crescimento orientado, assim como verificado nesse trabalho, foi identificado para o polipirrol em fibras de *Calotropis Gigantea* [135]. Os resultados obtidos neste estudo corroboram com a literatura, que também destaca a importância da modificação da superfície da fibra e da melhora da interação interfacial para o sucesso do recobrimento polimérico [12, 110].

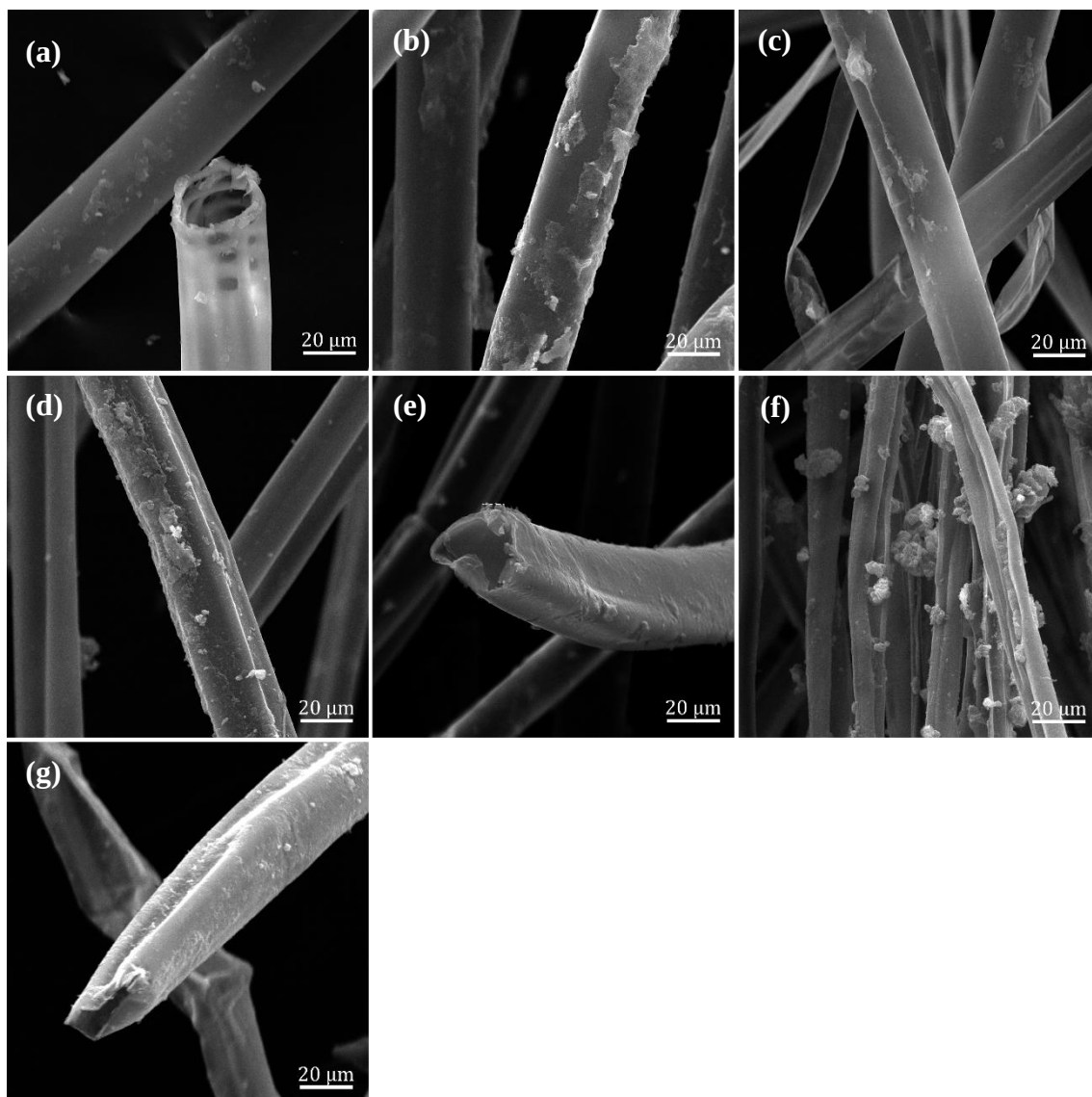


Figura 4.16 - MEV das FJ/PANI. Sendo: (a) Fibra bruta, e tratadas com (b) água destilada à quente, (c) solução de Extran à quente, (d) álcool isopropílico e acetona à quente, (e) solução de água régia diluída, (f) solução de NAOH e (g) pelo método RCA.

De modo geral, a combinação dessas técnicas de imagem permitiu obter uma compreensão mais completa da eficácia do processo de deposição e das características do filme polimérico depositado. Entretanto, com a finalidade de confirmar a presença da PANI na forma de sal esmeraldina sobre as fibras, foi realizada a técnica de FTIR para essas amostras.

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A análise por FTIR foi realizada nas amostras de FJ/PANI para investigar a presença de grupos funcionais e características estruturais do polímero depositado. Essa técnica fornece informações sobre as interações químicas e a formação do filme polimérico sobre as fibras. Nesta secção, serão apresentados os principais resultados obtidos, destacando os picos relevantes e suas atribuições, a fim de compreender a estrutura do recobrimento de PANI nas fibras.

Os espectros de absorção da PANI, da FJ *in natura* e dos compósitos FJ/PANI resultantes de cada tratamento foram obtidos por meio da técnica FTIR, como mostrado na Figura 4.17, para a região de interesse, entre 1800 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , onde são esperadas alterações devido à incorporação da PANI nas fibras. Ao comparar os espectros FTIR das amostras da fibra *in natura* com as amostras recobertas e tendo em mãos o espectro da PANI, é possível identificar a presença do polímero e a ocorrência das assinaturas dos anéis quinóides e benzenóides da PANI em números de onda próximos a 1570 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, os picos de absorção em torno de 1290 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} indicam o modo de estiramento do anel benzenóide, conforme esperado [136].

Observa-se ainda que as bandas de absorção características da PANI, sofrem um deslocamento quando depositada sobre as fibras. Uma possível explicação para esse deslocamento é a interação interfacial entre a PANI e as fibras, o que pode levar a mudanças na estrutura eletrônica do polímero e na conformação molecular, afetando os comprimentos de onda de absorção. Esses resultados corroboram com estudos anteriores, que demonstraram a influência da interação interfacial na modificação dos espectros de absorção.

Ao comparar os espectros de absorção, é possível verificar a atenuação dos picos característicos da composição da fibra, em especial aquele localizado em 1036 cm^{-1} , após o recobrimento com a PANI. A fibra tratada com NaOH apresentou uma menor redução desse pico, indicando um menor recobrimento da fibra. Além disso, seu espectro de absorção indica que uma quantidade relativamente menor de polímero aderiu à fibra, evidenciada pela presença discreta dos picos característicos da PANI. Por outro lado, as bandas características da PANI surgiram de maneira notável nas amostras tratadas com álcool isopropílico, acetona, solução de água régia diluída e RCA, confirmando a

deposição do polímero em maior quantidade em comparação às fibras não tratadas, tratadas com água destilada e com solução de Extran.

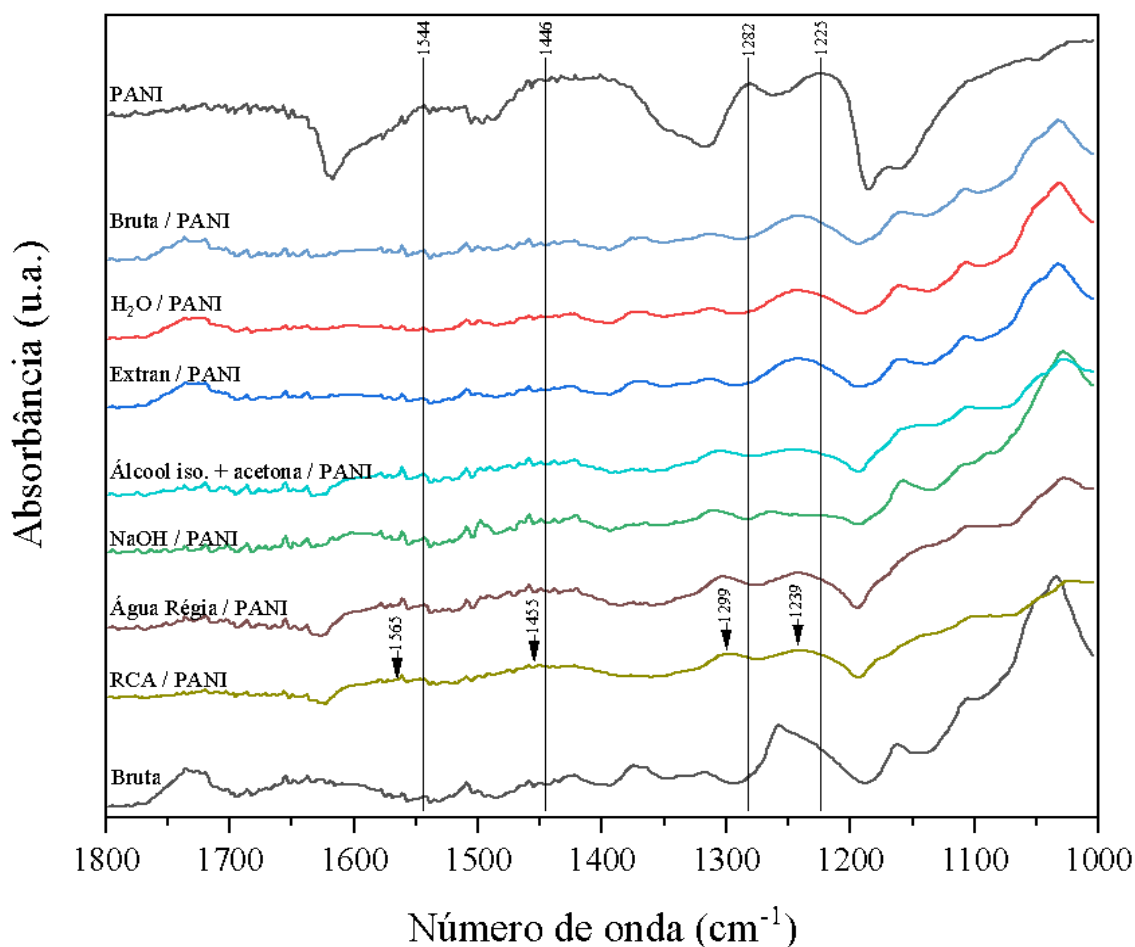


Figura 4.17 - Espectro de absorção no infravermelho da PANI, das FJ/PANI e da FJ bruta.

Fica evidente, portanto, o recobrimento das fibras com a PANI e a influência dos diferentes tratamentos na eficiência desse processo. No entanto, outro aspecto que deve ser avaliado é a adesão do polímero às fibras. Essa análise detalhada da adesão será abordada no próximo tópico, o qual fornece uma visão mais completa sobre a interação entre a PANI e as fibras tratadas.

4.2.3 Adesão da polianilina e fragilidade mecânica das fibras

A adesão da PANI na superfície da FJ é um fator chave para a obtenção de um revestimento efetivo e duradouro. Nesta análise, o teste de adesão foi realizado para qualificar a força de ligação entre a PANI e as fibras tratadas com diferentes solventes e

agentes químicos. A avaliação se dá por meio da análise microscópica das fitas adesivas utilizadas, observando a remoção do polímero das fibras, bem como, os danos provocados pelo ensaio.

A Figura 4.18 exibe as micrografias do material adesivo utilizado para realização do teste. Nestas imagens podem ser observadas tanto a porção de filme polimérico desprendido da superfície das fibras como uma amostra da fibra após o processo de remoção, a qual permite a visualização do estado final do recobrimento.

Da análise, observa-se que a fibra recoberta sem tratamento prévio (Fig. 4.18.a) apresentou uma adesão mínima, tendo praticamente toda a camada polimérica removida pela fita adesiva. Esse resultado provavelmente se deve à deposição do polímero sobre a camada de cera, em vez de diretamente sobre a fibra.

Analogamente, as imagens das fibras tratadas em água destilada aquecida, revelaram a baixa adesão da PANI à amostra, sendo uma porção significativa da camada polimérica removida durante o ensaio, como pode ser observado na Fig. 4.18.b. Isso sugere que a interação entre a PANI e a superfície dessas fibras não foi suficientemente forte para garantir uma adesão adequada. Por outro lado, como pode ser visto na Fig. 4.18.c, as fibras tratadas com solução Extran mostraram uma maior capacidade de reter uma parte significativa da PANI em sua superfície.

Para as fibras submetidas a tratamentos com álcool isopropílico e acetona (Fig. 4.18.d), água régia diluída (4.18.e), NaOH (4.18.f) e RCA (4.18.g), a adesão foi ainda maior, com a observação do desprendimento de uma pequena porção do polímero da superfície das fibras, apenas. Uma justificativa para esse resultado é o ancoramento mais eficiente da PANI devido ao aumento da rugosidade e da molhabilidade da superfície à anilina, promovidas pela degradação/remoção de celulose, hemicelulose e lignina, como previsto na literatura [34]. Ademais, foi observado para essas amostras o rompimento longitudinal das fibras, indicando uma forte aderência do polímero à fibra, mas também, a redução das suas propriedades mecânicas. Para avaliar esse efeito, foi analisado o percentual de rompimento das fibras durante o ensaio de adesão.

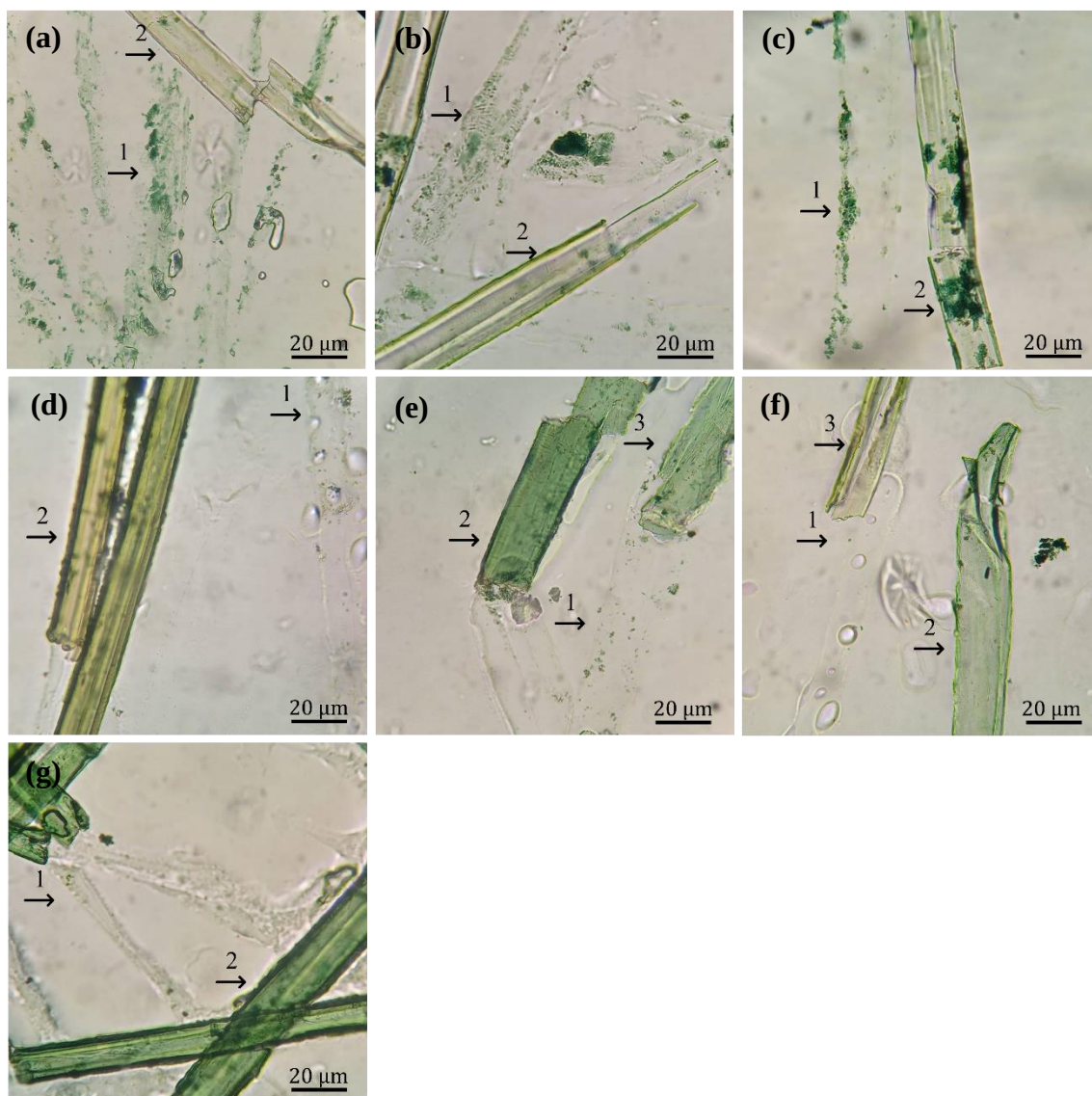


Figura 4.18 - Micrografias ópticas da superfície adesiva utilizada no ensaio de adesão das fibras das FJ/PANI (a) sem tratamento, tratadas em (b) água destilada à quente, (c) solução de Extran à quente, (d) álcool isopropílico e acetona à quente, (e) solução de NaOH (f) solução diluída de Água Régia e (g) pelo método RCA. As setas destacam: (1) porção de polianilina removida da superfície das fibras (2) FJ resultante pós ensaio de adesão e (3) porção inferior da fibra aderida à fita após ruptura longitudinal.

O percentual de ruptura das fibras foi determinado através da contagem de microfios rompidos em pelo menos um ponto, após a realização do ensaio de adesão. O procedimento foi realizado em triplicata, sendo avaliados 50 microfios em cada etapa. Os resultados foram apresentados no gráfico da Figura 4.19, permitindo uma análise qualitativa do impacto dos diferentes tratamentos na fragilidade das FJ.

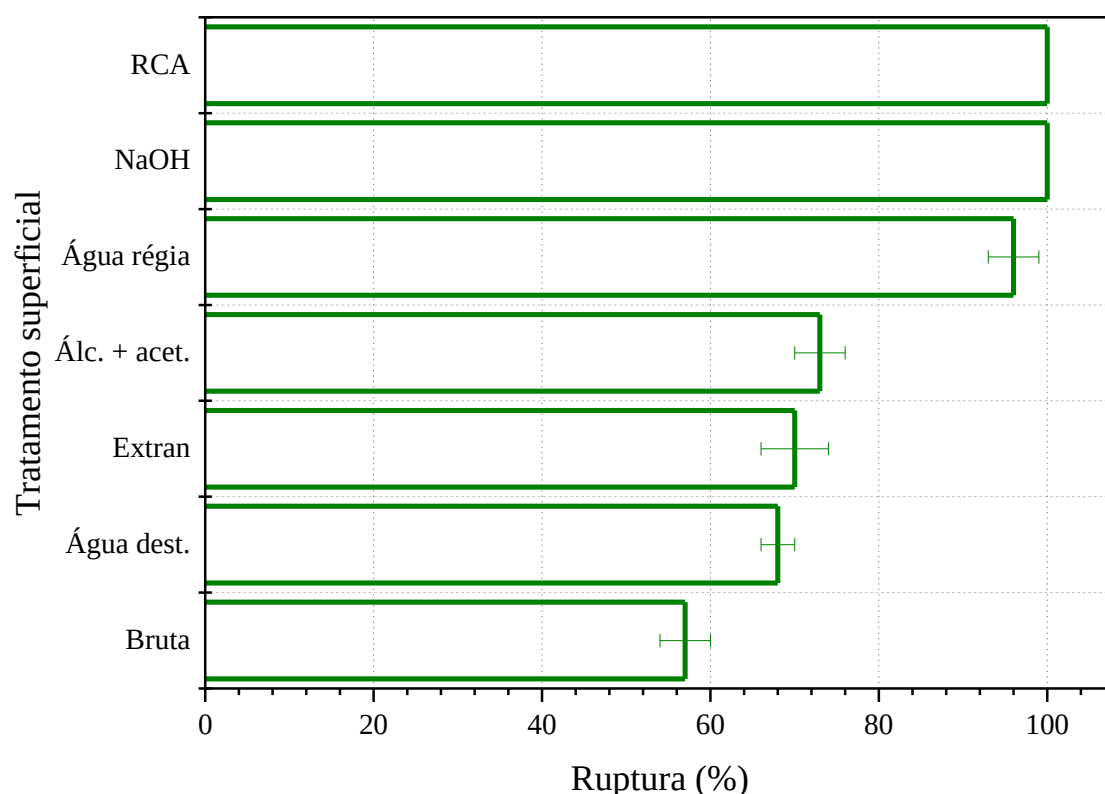


Figura 4.19 - Percentual de ruptura das FJ/PANI obtidas para os diferentes tipos de tratamentos superficiais.

De maneira geral, os resultados indicam um aumento na fragilidade mecânica das fibras quando submetidas aos tratamentos, independentemente do tipo de tratamento aplicado. As FJ/PANI obtidas sem nenhum tratamento prévio (bruta) demonstraram maior resistência em comparação com as outras amostras. As fibras tratadas com água destilada, solução de Extran e álcool isopropílico e acetona à quente apresentaram um aumento menos expressivo na fragilidade que as amostras submetidas a tratamento ácido e alcalino. Essas mostraram uma maior fragilidade mecânica, sendo extremamente suscetíveis à ruptura.

A justificativa para a "piora" da propriedade mecânica está relacionada à que explica o aumento da adesão do filme de PANI. Essa explicação é corroborada pelos resultados obtidos por FTIR, os quais indicam a remoção parcial e/ou degradação da celulose e lignina, macromoléculas responsáveis pela resistência mecânica das fibras vegetais. As observações realizadas demonstram a relação entre os tratamentos aplicados às fibras e suas propriedades mecânicas. As alterações químicas decorrentes dos

tratamentos exercem influência tanto na adesão do polímero quanto na resistência das fibras, o que enfatiza a importância de considerar esses fatores ao desenvolver revestimentos poliméricos em fibras vegetais. Os resultados obtidos evidenciam a relevância dos diferentes tratamentos realizados nas fibras para obter uma adesão adequada da PANI. Enquanto alguns tratamentos resultaram em baixa adesão e remoção significativa do polímero, outros demonstraram maior eficácia em reter o revestimento polimérico na superfície das fibras. A análise visual proporcionada pela microscopia permitiu uma avaliação qualitativa da adesão entre a PANI e as fibras, contribuindo para uma compreensão abrangente do processo de recobrimento.

Uma consequência direta do recobrimento das FJ por PANI é a alteração de suas propriedades elétricas. Essa mudança de condutividade é um fator de extrema importância, abrindo caminho para a aplicação dessas fibras em dispositivos eletrônicos, sensores ou outras aplicações que demandem materiais condutores. A fim de explorar essa propriedade e os efeitos dos tratamentos sobre ela, além de investigar a aplicabilidade do material para sensoriamento de amônia, foram realizadas medidas elétricas DC dos diferentes elementos ativos, FJ/PANI, obtidos.

4.4 Resposta elétrica em corrente contínua

É esperado um efeito direto entre a quantidade de PANI depositada nas FJ sobre sua condutividade. Inicialmente, a influência da quantidade de PANI na resistência elétrica do compósito foi investigada para determinar a relação entre o aumento da quantidade de polímero e a melhoria da condução elétrica. Os resultados são apresentados na Figura 4.20, a qual revela que o aumento na uniformidade do filme e quantidade de PANI resultou em uma redução correspondente na resistência elétrica dos microtubos. Explica-se tal resultado pela formação de uma rede condutora contínua ao longo da superfície das fibras, como explicado pela teoria de percolação. Para realização dessas medidas, foi utilizada uma porção de FJ/PANI de aproximadamente 3 mm de espessura.

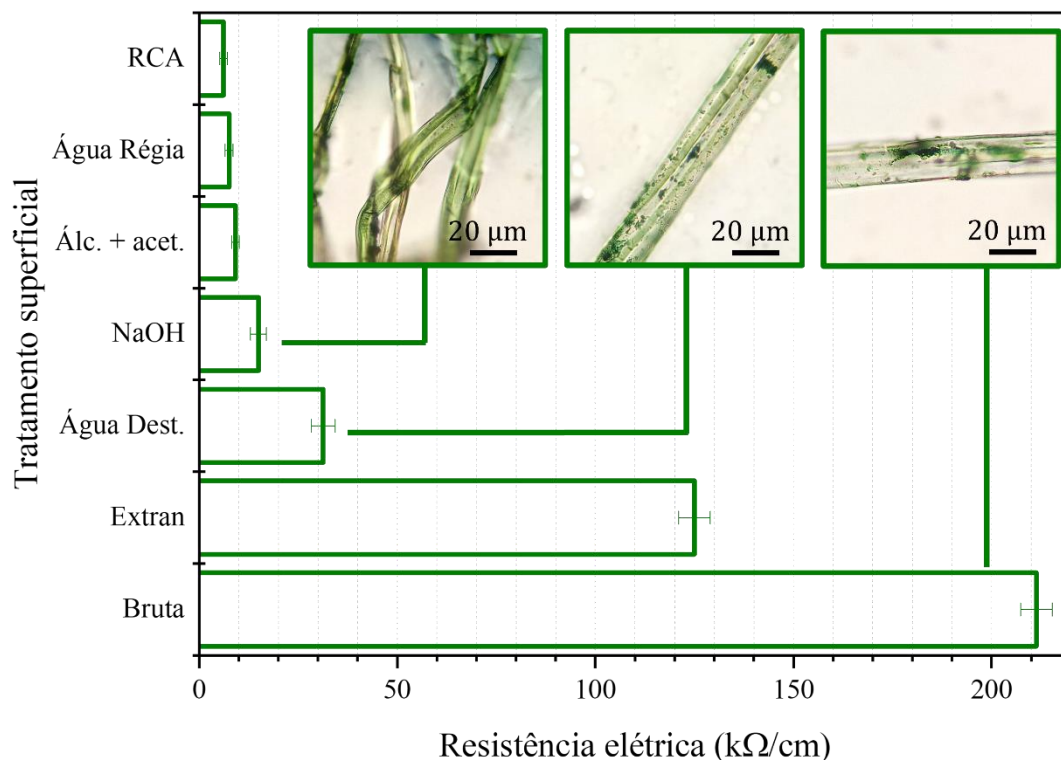


Figura 4.20 - Resistência elétrica por unidade de comprimento para as fibras tratadas e recobertas por PANI.

As medidas da resistência elétrica inicial estão em concordância com a qualidade da deposição observada pela técnica de microscopia. Foi observada uma resistência elétrica elevada nas amostras em que um baixo e irregular recobrimento foi alcançado. Em contraste, nas amostras em que o polímero formou um filme uniforme, houve uma redução significativa na resistência elétrica do material, o que pode ser justificado pela formação de caminhos condutivos contínuos.

Os resultados obtidos neste estudo estão em concordância com os princípios discutidos por Strümpfer e Glatz-Rechenbach [137] em relação à influência da quantidade de partículas condutoras na condutividade de compósitos poliméricos condutores. De acordo com suas observações, a quantidade e distribuição do polímero condutor depositado nas fibras vegetais afeta diretamente as propriedades elétricas do material. Quando a quantidade de partículas condutoras é baixa, observa-se uma limitação da condutividade, o que pode ser comparado às amostras em que um baixo recobrimento de PANI foi alcançado. No entanto, quando a concentração de partículas condutoras é

adequada e forma-se uma rede contínua de caminhos condutores, ocorre a percolação elétrica, resultando em um aumento significativo da condutividade. Essa mudança na condutividade é conhecida como o limiar de percolação elétrica, em que pequenas variações na quantidade de partículas condutoras podem levar a mudanças drásticas na condutividade. Além disso, em concentrações ainda mais altas, ocorre a formação de uma rede tridimensional de caminhos condutores, o que leva a um aumento adicional na condutividade e reduz a sensibilidade a pequenas variações na concentração de partículas. Portanto, os resultados obtidos nesta pesquisa estão em consonância com os conceitos estabelecidos por Strümpfer e Glatz-Rechenbach [137] no tocante à relação entre a quantidade de partículas condutoras e a condutividade em compósitos poliméricos condutores.

Ademais, um compósito cuja condutividade se deve a presença de PANI pode ter sua condutividade alterada pela presença de substâncias específicas. Essa característica torna-o passível de ser aplicado em dispositivos de sensoriamento dessas substâncias, a saber, aquelas que se comportam como ácidos ou bases de Bronsted [138 – 140]. A fim de avaliar a aplicabilidade dos microtubos condutivos obtidos para o sensoriamento de amônia, foi avaliada a resposta elétrica desses materiais em diferentes concentrações deste gás. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 4.21, por meio de curvas de variação da resistência elétrica pela concentração de amônia para as FJ /PANI quando expostas a concentrações variáveis entre 0 e 30 ppm de gás amônia, mediante a aplicação de 3 V sobre os terminais do sistema. Os valores de resistência elétrica foram monitorados continuamente, em função da concentração de amônia no interior da câmara, onde o gás foi injetado de maneira cumulativa até atingir a concentração final. Em detalhe são apresentadas as curvas resposta dos elementos que apresentaram uma menor amplitude de variação da resistência. Como pode ser observado, a alteração da resistência elétrica das fibras quando expostas ao gás confirma a aplicabilidade desses compósitos como elemento ativo no sensoriamento da amônia.

De modo geral, a mudança da resistência elétrica das fibras não foi linear com relação a concentração de gás. Em todos os casos estudados a resistência sofreu menor variação para concentrações baixas, apresentando resposta mais acentuada a partir de determinada concentração do gás, a qual variou para cada tratamento realizado. Observou-se uma relação direta entre essa característica e a uniformidade e quantidade

de PANI distribuída sobre a fibra em cada caso. A baixa variação da resistência elétrica do compósito FJ/PANI para concentrações mais baixas pode indicar que a quantidade de partículas condutoras atingiu um limiar de percolação, formando uma rede condutora contínua. Assim, para concentrações relativamente baixas, o material apresenta uma condutividade estável devido à grande quantidade de caminhos condutores interligados, em concordância com o conceito de percolação discutido por Strümpfer e Glatz-Reichenbach [137]. Ademais, quanto maior a quantidade de caminhos de percolação formados, maior deve ser a concentração de amônia para alcançar a região limiar e obter uma alta taxa de variação da resistência elétrica com relação à concentração de gás.

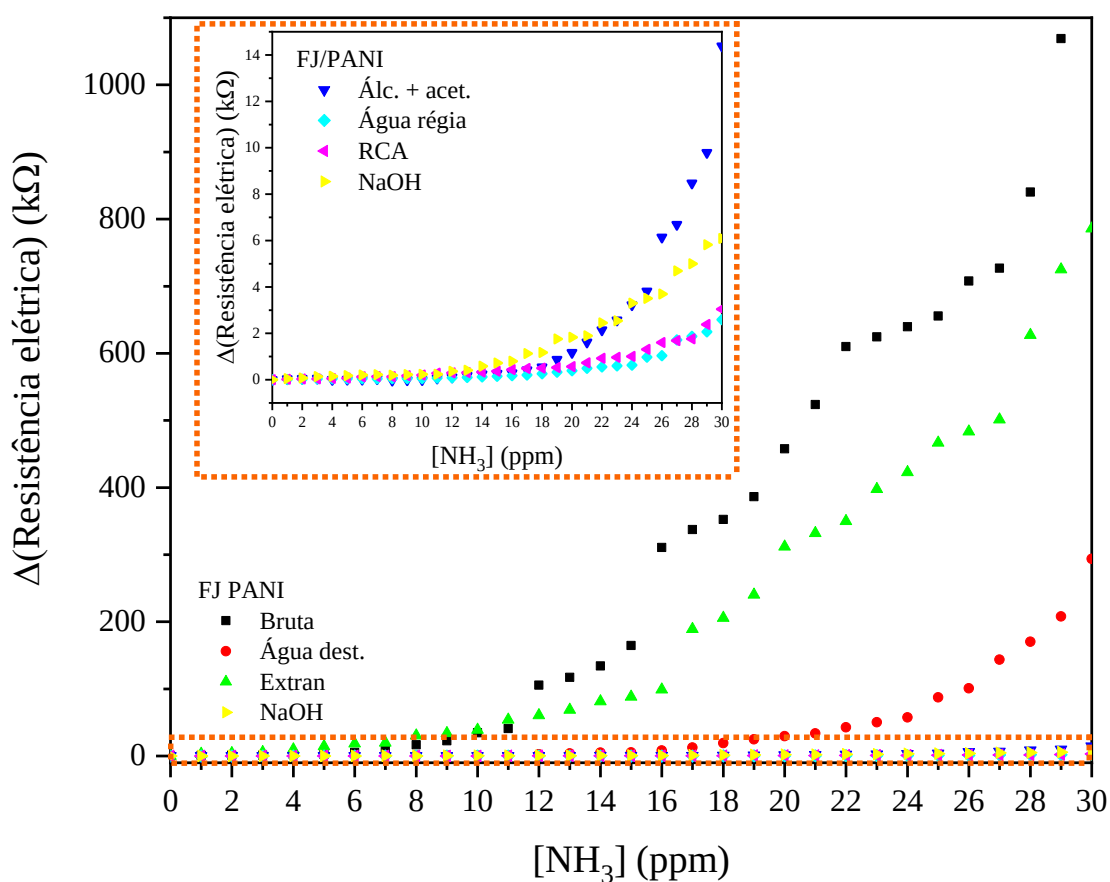


Figura 4.21 - Resposta elétrica dos elementos FJ/PANI em função da concentração de gás amônia (0 a 30 ppm), obtidas por diferentes tratamentos superficiais. Em detalhe, ampliação da resposta elétrica para os tratamentos de menor sensibilidade.

Ainda com relação às curvas resposta apresentadas na Fig.4.21, é possível observar que as amostras com menor recobrimento, a saber, bruta e lavadas em água destilada ou solução de Extran, à quente, apresentaram uma maior variação na resistência

elétrica dentro do intervalo avaliado. Isso indica que essas amostras são mais sensíveis a variações na concentração do gás em comparação com aquelas de maior recobrimento. Essa maior sensibilidade pode ser atribuída à menor quantidade de polímero condutor presente nas amostras de menor recobrimento, o que resulta em uma maior resposta elétrica às mudanças na concentração do gás. Essa relação entre o recobrimento das amostras e sua sensibilidade destaca a importância do controle da deposição de polímero condutor na fabricação de elementos ativos para sensores.

Para que um elemento ativo possa ser aplicado na detecção e monitoramento de gases faz-se necessário o estabelecimento de uma relação matemática entre a resposta elétrica e a concentração do gás. Neste trabalho, foi realizada a modelagem matemática por meio do ajuste exponencial, pelo método dos mínimos quadrados não lineares, utilizando-se do software Origin. Além disso, o coeficiente de determinação (R^2) foi utilizado em parceria com a análise do gráfico para validar o ajuste da função exponencial aos dados experimentais, fornecendo uma medida da qualidade da descrição da concentração do gás em função da resistência elétrica.

A aplicação do método permitiu a obtenção de uma relação matemática para cada compósito FJ/PANI, as quais estão apresentados na Figura 4.22, onde $[NH_3]$ representa a concentração do gás e ΔR a resistência elétrica, juntamente com a curva ajustada para cada amostra. Neste trabalho, as medidas elétricas têm caráter exploratório, permitindo, apenas, a avaliação do comportamento, o qual provavelmente está associado a variação da mobilidade eletrônica no material ou com a lei de difusão de primeira ordem, sendo necessários estudos para a sua compreensão.

Após realizar a análise comparativa entre as curvas teóricas e os dados experimentais, constatou-se um bom ajuste entre ambos. As curvas obtidas a partir de um modelo matemático adequado, demonstraram-se capazes de descrever a resposta elétrica em função da concentração do gás estudado. Esses resultados são encorajadores, pois indicam que funções matemáticas confiáveis podem ser desenvolvidas e utilizadas para o monitoramento eficiente dos gases em questão, desde que seja possível padronizar a quantidade de microfibras condutivas utilizadas para o monitoramento, garantindo a repetibilidade e confiabilidade dos dados.

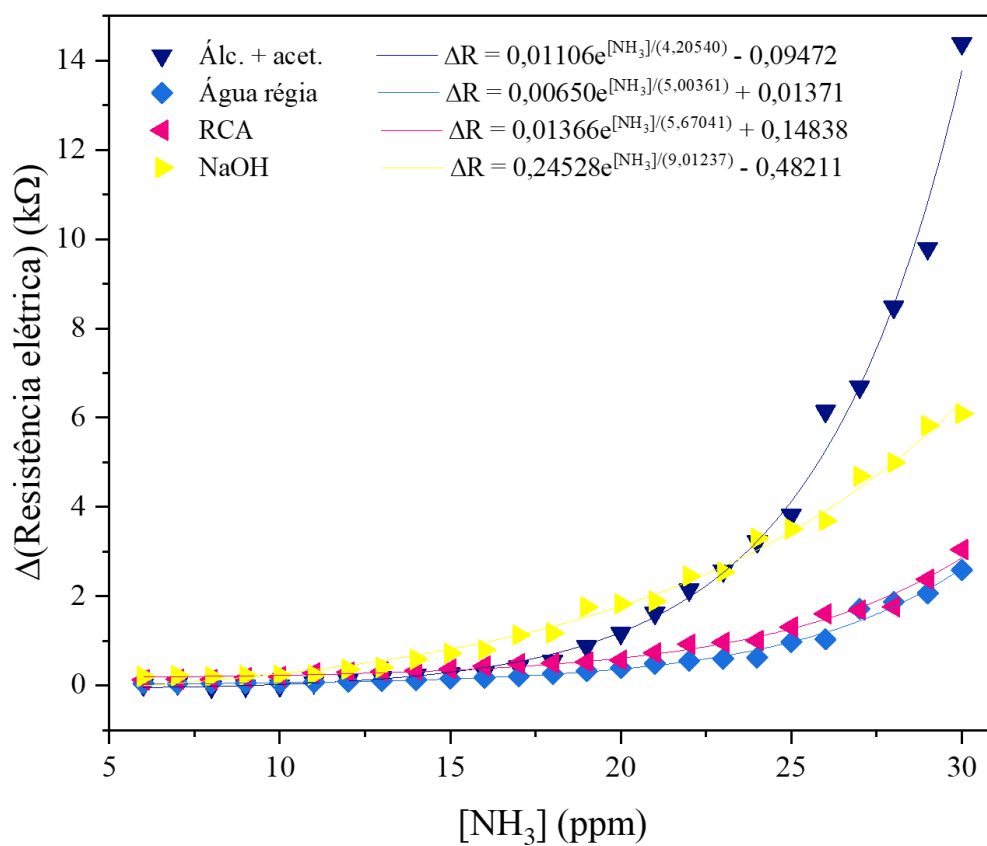
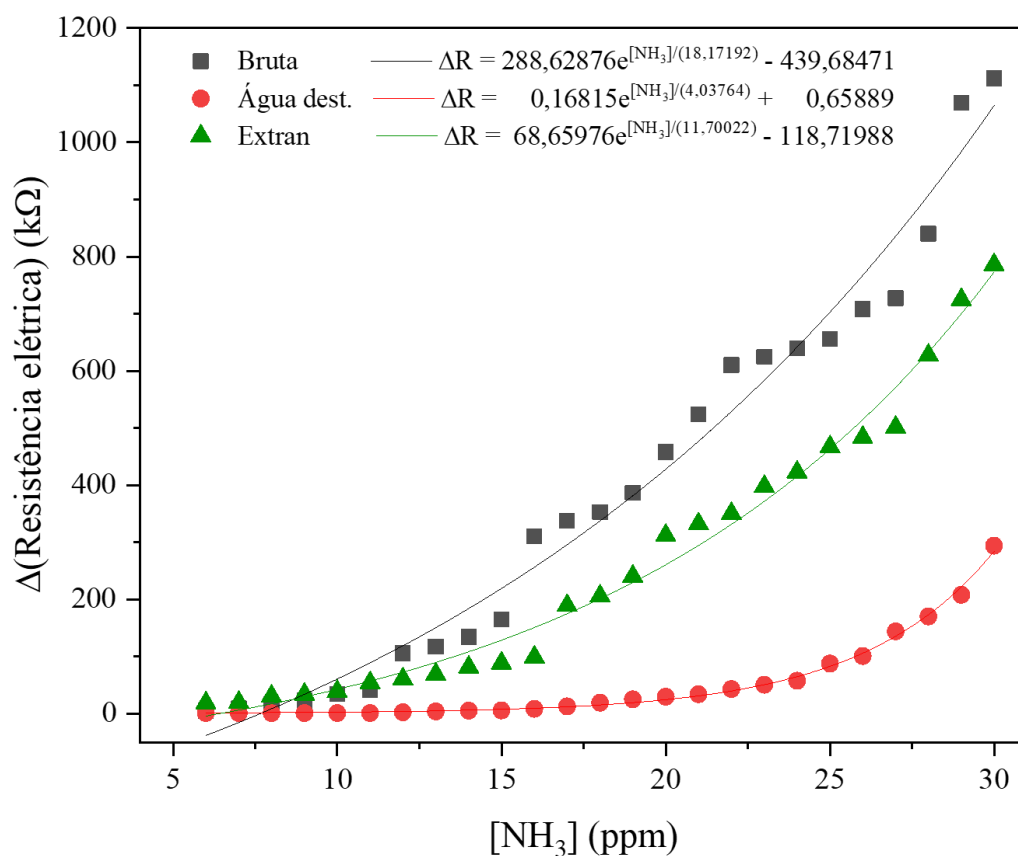


Figura 4.22 - Funções matemáticas ajustadas aos conjuntos de dados elétricos obtidos.

Para avaliar quão sensível é, em média, um elemento ativo a uma determinada substância, é realizado um cálculo que leva em conta a variação total da resistência do elemento quando exposto a uma determinada concentração de gás. A expressão para o cálculo de sensibilidade média é apresentada na Equação 4.1. Dividindo este valor pela amplitude de concentração do gás avaliada (30 ppm) podemos obter em média o quanto o elemento ativo tem a sua resistência elétrica alterada por unidade de concentração de amônia (ppm). A Figura 4.22 apresenta esses valores para os tratamentos realizados. Em detalhe são apresentados aqueles de menor sensibilidade elétrica para a faixa analisada.

$$\bar{S} = \frac{\Delta R}{\Delta[\text{NH}_3]} \quad , \quad \text{Equação 4.1.}$$

Dos dados apresentados na Fig. 4.23 observa-se que as amostras de menor recobrimento apresentaram maior sensibilidade, sendo, portanto, as mais indicadas para aplicação em sensores, devido a sua capacidade de responder de forma mais acentuada e rápida às mudanças na concentração de amônia. Como explicado anteriormente nesta seção, a maior sensibilidade das amostras de menor recobrimento é atribuída à quantidade diminuta de caminhos condutivos presentes nos compósitos. Nessas condições, os efeitos da incorporação de amônia são observados mais rapidamente e de maneira mais expressiva, levando a uma significativa variação na resistência elétrica. Quanto maior a sensibilidade do elemento ativo, maior será a acurácia nas medições.

É possível inferir que as amostras que apresentaram revestimento por PANI mais efetivo e uniforme são indicadas para monitoramento de maiores concentrações de amônia, uma vez que para o regime estudado elas não se aproximaram da região limiar de percolação. Nessa região, marcada pela variação expressiva da resistência elétrica para uma pequena variação na quantidade de partículas condutoras, há um aumento significativo da sensibilidade elétrica do material.

Um outro aspecto importante a ser investigado no desenvolvimento de um sensor é a sua reversibilidade. Na literatura, são apontados diversos trabalhos de investigação de amônia por PANI nos quais após determinado período ocorre a dessorção do gás, levando a condutividade do material ao valor inicial. Entretanto, neste trabalho, a condutividade foi avaliada após 2h, 10h, 24h e 48h, permanecendo sem alteração significativa do valor final para todas as amostras. A natureza não reversível é, portanto, uma característica

distintiva dos elementos ativos estudados, o que pode ser considerado uma desvantagem em termos de reutilização direta. No entanto, essa particularidade também oferece uma vantagem notável. O sensor tem a capacidade de reter e armazenar informações precisas sobre a mais alta concentração de amônia à qual foi exposto. Essa capacidade de registro permite uma análise detalhada da situação de insalubridade para os indivíduos expostos, proporcionando informações valiosas para intervenções e melhorias no ambiente afetado.

Embora não seja reutilizável em sua forma original, o elemento ativo, FJ/PANI, se destaca pela sua capacidade de fornecer dados cruciais para tomadas de decisão informadas e ações corretivas eficazes.

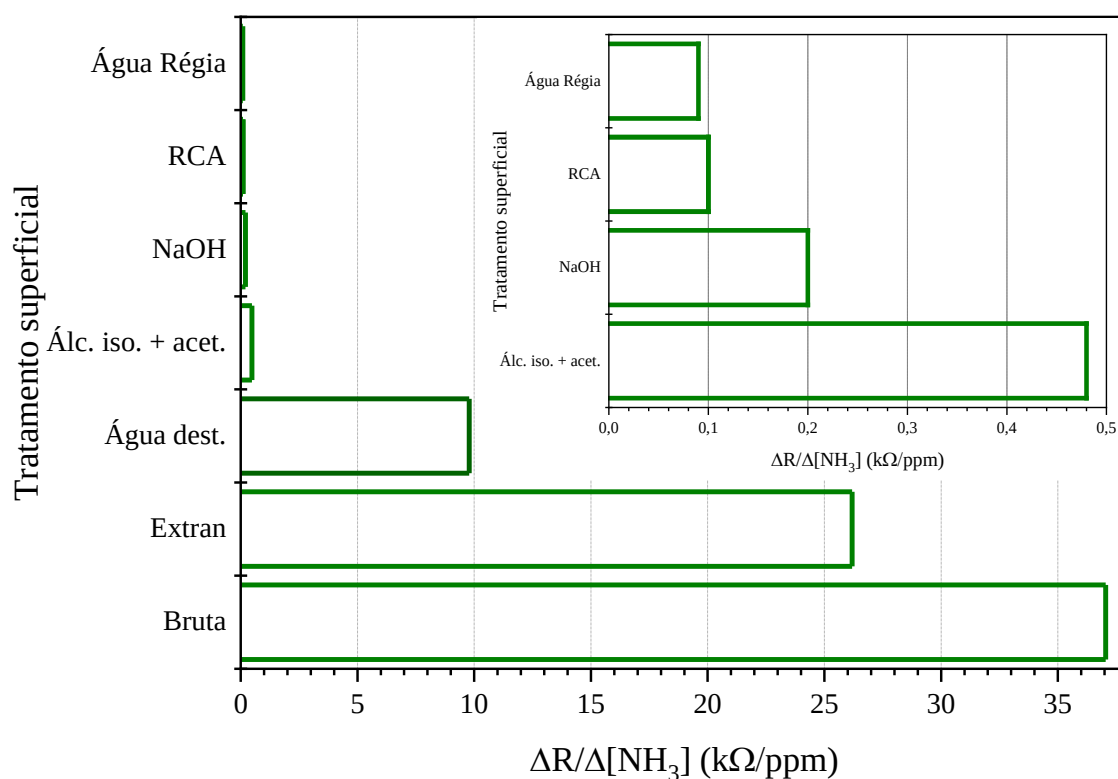


Figura 4.23 - Sensibilidade resistiva por unidade de concentração do gás dos elementos ativos submetidos a cada tratamento.

Mesmo assim, a literatura [95-97] sugere explorar um sistema de aquecimento para acelerar o processo de dessorção do gás, o que apresenta uma possibilidade promissora para futuras pesquisas, caso a reversibilidade seja uma característica desejada. Além disso, é importante investigar a causa da retenção de amônia no polímero, que pode estar relacionada tanto a modificações químicas e conformacionais da cadeia polimérica,

como a simples morfologia do filme. O deslocamento dos picos característicos da PANI quando depositados sobre as FJ, conforme observado no FTIR, sugerem alterações no material que podem estar associadas a este comportamento. Essas investigações são cruciais para a compreensão mais aprofundada do fenômeno e podem abrir caminho para estratégias de mitigação efetivas.

A faixa de operação selecionada para avaliar o elemento ativo foi escolhida com uma estratégia específica, levando em consideração a finalidade do dispositivo em desenvolvimento: o monitoramento da concentração de amônia em ambientes de criação animal. Essa faixa de operação (0 - 30 ppm) foi especialmente selecionada para garantir o monitoramento preciso da exposição de animais e trabalhadores. Quando o valor excede esse limite, ele serve como um fator de alerta crítico, indicando a necessidade de intervenção.

Em suma, os resultados obtidos nesta secção demonstram o desempenho promissor dos elementos ativos baseados em PANI para aplicações de monitoramento de gases. Os dispositivos apresentaram respostas elétricas sensíveis, instantâneas e consistentes em relação às variações na concentração do gás alvo. Além disso, a não reversibilidade da resposta elétrica torna o elemento ativo interessante para aplicações em que o armazenamento da informação sobre a mais alta concentração de amônia à qual o dispositivo foi exposto. Esses resultados confirmam o potencial dos sensores de PANI como uma ferramenta eficaz no monitoramento de gases, podendo ser aplicado em diferentes cenários, tendo em vista a modificação da resposta elétrica com a espessura do filme, isso é, com o tratamento realizado. Com base nesses resultados promissores, as próximas etapas consistem no desenvolvimento de dispositivos e na realização de testes em condições mais próximas das aplicações reais, a fim de avaliar seletividade e tempo de resposta, aprimorando ainda mais o desempenho e a confiabilidade dos sensores.

4.4 Considerações finais dos Resultados e Discussões

Os resultados obtidos são de grande relevância e demonstram aspectos muito interessantes. A Figura 4.24 apresenta, resumidamente em uma tabela, uma classificação das principais características verificadas, e discutidas nesta subsecção, para os compósitos

FJ/PANI em função do método de tratamento aplicado. A escala vai de muito bom, todos os círculos preenchidos, a ruim, apenas um círculo preenchido.

Os elementos ativos FJ/PANI, independentemente do tratamento aplicado, apresentaram resposta elétrica à exposição ao gás, revelando a eficácia do material como sensor. No entanto, foi observado que as fibras que passaram por tratamentos mais simples ou nenhum tratamento mostraram maior sensibilidade dentro da faixa avaliada. Essa descoberta é notável, uma vez que indica a possibilidade de reduzir os custos de produção do dispositivo, tornando-o mais competitivo no mercado. Além disso, é importante ressaltar que esses tratamentos mais suaves são ecologicamente amigáveis em comparação com aqueles que envolvem soluções ácidas e alcalinas, contribuindo para uma abordagem mais sustentável. Essas considerações reforçam ainda mais o potencial dos elementos ativos FJ/PANI como sensores de gás de amônia.

Tratamento	<i>In natura</i>	Água destilada	Solução de Extran	Álc. isop. + acet.	Água Régia	NaOH	RCA
Recobrimento	● ○ ○	● ○ ○	● ○ ○	● ● ○	● ● ●	● ● ●	● ● ●
Adesão	● ○ ○	● ○ ○	● ● ○	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●
Resistência mecânica	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ○ ○	● ○ ○	● ○ ○
Resposta elétrica	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ○	● ● ○	● ● ○	● ● ○
Sensibilidade elétrica	● ● ●	● ● ○	● ● ●	● ○ ○	● ○ ○	● ○ ○	● ○ ○
Simplicidade	● ● ●	● ● ●	● ● ●	● ● ○	● ○ ○	● ○ ○	● ○ ○

Figura 4.24 - Classificação das principais características verificadas para os compósitos FJ/PANI em função do método de tratamento aplicado.

Por meio de técnicas de MO, MEV e AFM foram avaliadas as modificações morfológicas ocorridas nas fibras pelos tratamentos, confirmando alterações na forma e rugosidade das fibras. A análise de FTIR foi utilizada a fim de investigar as modificações químicas promovidas pelos tratamentos, a qual confirmou a degradação e remoção das macromoléculas presentes no material, como celulose, hemicelulose e lignina. Tais modificações conduziram a alteração da molhabilidade de algumas fibras à anilina, como demonstrado pelo teste de molhabilidade. A molhabilidade pelo monômero precursor da

PANI acarreta a promoção de um recobrimento mais efetivo e uniforme no material, como verificado pelas técnicas de microscopia aplicadas para as FJ/PANI.

A polimerização *in situ* mostrou ser um método simples, efetivo e de baixo custo para a modificação das fibras, incorporando em sua superfície a PANI. Permitindo a obtenção de microtubos de FJ funcionalizados por esse polímero. Além disso, foi verificado que o tratamento das superfícies consiste em uma etapa fundamental para a obtenção de compósitos com recobrimento mais espesso e uniforme. Essas observações foram confirmadas pelas técnicas de microscopia e FTIR. A adesão do filme de PANI também foi avaliada e tal qual para o recobrimento, o ancoramento do filme foi muito mais efetivo para as fibras submetidas aos tratamentos químicos.

Quanto à resposta elétrica, foram analisadas as resistências iniciais dos microtubos, as quais corroboraram com as análises de qualidade do recobrimento, e observadas as respostas elétricas dos elementos em relação à concentração de amônia. Essa análise permitiu identificar a sensibilidade dos elementos ativos aos gases e relacionar essa propriedade à quantidade de caminhos condutivos disponíveis.

De modo geral, os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do uso das microfibras de Janaúba para fabricação de sensores para a detecção de amônia por meio do recobrimento com PANI. Através das diferentes etapas do trabalho, foi possível caracterizar as propriedades morfológicas, estruturais e elétricas dos materiais utilizados, além de avaliar sua resposta frente à exposição ao gás amônia. A sensibilidade dos microtubos de FJ/PANI aos diferentes níveis de concentração de amônia mostrou-se promissora, evidenciando o potencial desses elementos ativos para aplicações de monitoramento de gases.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Através da análise abrangente das propriedades morfológicas, químicas e elétricas dos compósitos de fibras de Janaúba recobertos com polianilina (PANI), é possível concluir que este trabalho alcançou resultados significativos e promissores. As diferentes etapas do estudo permitiram uma compreensão aprofundada das transformações ocorridas nas fibras, desde a modificação da estrutura morfológica até as alterações químicas induzidas pelos tratamentos. Através das técnicas de microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM), foi possível confirmar as mudanças morfológicas, enquanto a análise de FTIR validou as modificações químicas ocorridas no material. A utilização da polimerização *in situ* demonstrou ser um método eficaz para funcionalizar as fibras com PANI, proporcionando a obtenção de microtubos condutores. Além disso, as medidas elétricas realizadas evidenciaram a sensibilidade dos microtubos de FJ/PANI à concentração de amônia, o que reforça o potencial desses compósitos como sensores de gás.

Ademais, vale citar que as mudanças químicas e morfológicas resultantes dos tratamentos realizados nas fibras de Janaúba proporcionaram um aumento na área efetiva da superfície disponível, aprimorando a interação interfacial entre a fibra e o filme polimérico. Além disso, a observação da capacidade de retenção da informação da mais alta concentração de gás à qual o elemento ativo foi exposto, pode estar associada a morfologia do filme, a conformação das cadeias de PANI ou à interação entre o substrato e o polímero. Isso pois tais fatores influenciam a resposta elétrica do compósito diante de estímulos, uma vez que a resposta do material é governada pelo equilíbrio entre a cinética de adsorção e dessorção do gás, a disponibilidade de sítios de ligação e difusão da amônia na PANI.

Um aspecto positivo a ser destacado é a simplicidade de fabricação dos dispositivos, especialmente com as fibras não tratadas e tratadas com solução de Extran, as quais apresentaram maior sensibilidade elétrica. Além disso, o detergente Extran, declarado ambientalmente sustentável pelos fornecedores, mostrou-se benéfico ao melhorar a adesão do filme sem comprometer de maneira significativa a fragilidade mecânica das fibras. A aplicação do tratamento além de contribuir para a robustez e

durabilidade do compósito, pode ser entendida como auxiliadora na uniformidade dos compósitos produzidos em diferentes lotes, favorecendo a repetibilidade dos resultados em detrimento da produção de compósitos com fibras não tratadas.

Considerando os resultados obtidos, conclui-se que este estudo contribui para o avanço da pesquisa sobre materiais compósitos condutores baseados em fibras vegetais, abrindo novas possibilidades para aplicações práticas e sustentáveis no campo do sensoriamento de gases. Entretanto, é importante ressaltar que ainda existem oportunidades para aprimoramento e desenvolvimento futuro. Por exemplo, a otimização dos processos de tratamento das fibras, a fim de maximizar a sensibilidade dos sensores, bem como a exploração de diferentes técnicas de deposição e recobrimento para melhorar a aderência do PANI às superfícies das fibras. Além disso, estudos adicionais podem ser conduzidos para avaliar a seletividade dos sensores em relação a outros gases e interferentes.

Em suma, este trabalho proporcionou uma base para o desenvolvimento de sensores de amônia baseados em microfibras de Janaúba recobertas com PANI. Os resultados obtidos contribuem para a compreensão das propriedades e características desses sensores, abrindo caminho para futuras aplicações no monitoramento de gases em ambientes como galpões de criação de animais, onde a detecção de amônia é de extrema importância para a saúde e bem-estar dos animais e dos trabalhadores envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Organização das Nações Unidas, Brasil (2015). AGENDA 2030 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Nações Unidas Brasil. Disponível em: <<http://www.agenda2030.com.br/>>. Acesso em: 10/08/2022.
- [2] HLADIKA, M. Management accounting of the environment in the context of corporate social responsibility. *International journal of multidisciplinary in business and science*, vol. 8, br. 13, 2022, str. 27-35. DOI: doi.org/10.56321/IJMBS.8.13.27.
- [3] GONÇALVES, F. A. C., AMARAL, E. L. S., LOPES JR, J. L., LOPES, B. L. S., RIBEIRO JR, L. S., BRABO, D. R., AMARANTE, C. B. Fibras Vegetais: Aspectos Gerais, Aproveitamento, Inovação Tecnológica e uso em Compósitos. **Revista Espacios**; v. 39, n. 0798, p. 1015, 2018.
- [4] KARIMAH, A., RIDHO, M. R., MUNAWAR, S. S., ADI, D. S., DAMAYANTI, R., SUBIYANTO, B., FATRIASARI, W., FUDHOLI, A. A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite: Characteristics, and utilizations. **Journal of Materials Research Technology**. v. 13, 2442–2458, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.014>.
- [5] MARINELLI, A. L. MONTEIRO, M. R., AMBRÓSIO, J. D., BRANCIFORTI, M. C., KOBAYASHI, M., NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, p. 92-99, 2008.
- [6] SALAZAR, V. L. P. **Estudo da biodegradação das fibras de coco e de sisal visando às aplicações na indústria automotiva**. 2005. XVII, 146 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, 2005.
- [7] AL-ROWAILY, S. L., ABD-ELGAWAD, A. M., ASSAEED, A. M., ELGAMAL, A. M., GENDY, A. E. N. G. E., MOHAMED, T. A., DAR, B. A., MOHAMED, T. K., ELSHAMY, A. I. Essential Oil of *Calotropis procera*: Comparative Chemical Profiles, Antimicrobial Activity, and Allelopathic Potential on Weeds. **Molecules**, v. 25, p. 5203, 2020. DOI: doi.org/10.3390/molecules25215203.
- [8] RAHMAN, M. A.; WILCOCK, C. C. A taxonomic revision of *Calotropis* (Asclepiadaceae). **Nordic Journal Botany**, v. 11, n. 3, p. 301-308, 1991. DOI: doi.org/10.1111/j.1756-1051.1991.tb01408.x.
- [9] LEÃO, T., DE ALMEIDA, W. R., DE SÁ DECHOUM, M., ZILLER, S., LEÃO, T. C., ZILLER, S. R. **Espécies exóticas invasoras no nordeste do Brasil: Contextualização, manejo e políticas públicas**. Recife: Cepan, p. 99, 2011.
- [10] DOS SANTOS, M. R., DA SILVA, F. A. G., FERRAIS, P. P., DE LIMA, R. S., DA COSTA, M. M., DE OLIVEIRA, H. P. Polyaniline-coated *Calotropis procera* L. hollow tubular fibers with remarkable antibacterial activity. **SN Applied Sciences**. v. 2, n. 1550, 2020. DOI: doi.org/10.1007/s42452-020-03345-2.
- [11] NJOKU, C. E., ALANEME, K. K., OMOTOYINBO, J. A., DARAMOLA, M. O. Natural fibers as viable sources for the development of structural, semi-structural, and technological materials – A Review. **Advanced Materials Letters**, v. 10, n. 10, p. 682-694. ISSN 0976-3961. 2019. DOI: doi.org/10.5185/amlett.2019.9907.
- [12] AL-OQLA, F. M. SAPUAN, S. M., ANWER, T., JAWAID, M., HOQUE, M. E. Natural Fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. **Synthetic Metals**, v. 206, p. 42-54, 2015. DOI: doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.014.

- [13] FEAST, W. J., TSIBOUKLIS, J., POUWER, K. L., GROENENDAAL, L., MEIJER, E. W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. **Polymer**, v. 37, n. 22, p. 5017-5047, 1996. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00439-9.
- [14] MATTOSO, L. H. C. Polyanilines: synthesis, structure and properties. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [15] NOREEN, S. BHATTI, H. N., IQBAL, M., HUSSAIN, F., SARIM, F. M.. Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 439-452, 2020. DOI: doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.257.
- [16] KHADIR, A., NEGARESTANI, M., GHIASINEJAD, H. Low-cost sisal fibers/polypyrrole/polyaniline biosorbent for sequestration of reactive orange 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103956, 2020. DOI: doi.org/10.1016/j.jece.2020.103956.
- [17] NIU, B., YU, M., SUN, C., WANG, L., NIU, Y., HUANG, H., & ZHENG, Y. A comparative study for removal of perfluorooctanoic acid using three kinds of N-polymer functionalized Calotropis gigantea fiber. **Journal of Natural Fibers**, v. 19, n. 6, p. 2119-2128, 2022. DOI: doi.org/10.1080/15440478.2020.1798848.
- [18] ZHENG, Y.; LIU, Y.; WANG, A. Kapok fiber oriented polyaniline for removal of sulfonated dyes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 30, p. 10079-10087, 2012. DOI: dx.doi.org/10.1021/ie300246m.
- [19] JINITHA, T. V., SAFNA HUSSAN, K. P., S. H., SUBAIR, N., SHANIBA, V., BALAN, A. K., PURUSHOTHAMAN, E. Polyaniline modified lignocellulosic fibers from sago seed shell powder for electrochemical devices. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 8, n. 60, p. 34388-34396, 2018. DOI: 10.1039/c8ra05774e.
- [20] MASOOD, A., SHOUKAT, Z., YOUSAF, Z., SANA, M., FAISAL IQBAL, M., REHMAN, A. R., SULTANA, I., RAZAQ, A. High capacity natural fiber coated conductive and electroactive composite papers electrode for energy storage applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 13, p. 47282, 2019. DOI: 10.1002/app.47282.
- [21] SOUZA JR, F. G. D., PICCIANI, P. H. S., ROCHA, E. V., OLIVEIRA, G. E. Study on mechanical and electrical properties of curaua fibers modified with polianiline. **Polímeros**, v. 20, p. 377-382, 2010. DOI: doi.org/10.1590/S0104-14282010005000058.
- [22] SOUZA JR, F. G., OLIVEIRA, G. E., RODRIGUES, C. H., SOARES, B. G., NELE, M., PINTO, J. C.. Natural Brazilian amazonic (Curauá) fibers modified with polyaniline nanoparticles. **Macromolecular materials and engineering**, v. 294, n. 8, p. 484-491, 2009. DOI: doi.org/10.1002/mame.200900033.
- [23] SOUZA JR, F. G., OLIVEIRA, G. E., ANZAI, T., RICHA, P., COSME, T., NELE, M., RODRIGUES, C. H. M., SOARES, B. G., PINTO, J. C. A sensor for acid concentration based on cellulose paper sheets modified with polyaniline nanoparticles. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 11, p. 739-748, 2009. DOI: 10.1002/mame.200900111.
- [24] MERLINI, C., BARRA, G. M., SCHMITZ, D. P., RAMÔA, S. D., SILVEIRA, A., ARAUJO, T. M., PEGORETTI, A. Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. **Polymer Testing**, v. 38, p. 18-25, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.06.005.
- [25] EL JAOUHARI, A., JADI, S. B., EL GUERRAF, A., BOUABDALLAOUI, M., AOUZAL, Z., BAZZAOU, E. A., MARTINS, J. I., BAZZAOU, M. Synthesis and spectroscopic characterization of

- polypyrrole PPy coating on flax fibers and its behaviour toward trimethylamine vapor. **Synthetic Metals**, v. 245, p. 237-244, 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.09.014.
- [26] PHUKAN, K., CHUTIA, S., CHUTIA, G. P., & SEN SARMA, N. Fabrication of Conducting Polyaniline–Betel Nut Fiber Filaments with Potential Ammonia Gas Sensing Behavior. **Journal of Natural Fibers**, v. 19, n. 16, p. 13694-13710, 2022. DOI: doi.org/10.1080/15440478.2022.2104776.
- [27] NAWAZ, A. MERCES, L., DE ANDRADE, D. M., DE CAMARGO, D. H., BOF BUFON, C. C. Edge-driven nanomembrane-based vertical organic transistors showing a multi-sensing capability. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 841, 2020. DOI: doi.org/10.1038/s41467-020-14661-x.
- [28] ALBANO, L. G. S., VELLO, T. P., DE CAMARGO, D. H., DA SILVA, R. M., PADILHA, A. C., FAZZIO, A., BUFON, C. C. Ambipolar Resistive Switching in an Ultrathin Surface-Supported Metal–Organic Framework Vertical Heterojunction. **Nano Letters**, v. 20, n. 2, p. 1080-1088, 2020. DOI: doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04355.
- [29] INDARIT, N. KIM, Y. H., PETCHSANG, N., JAISUTTI, R. Highly sensitive polyaniline-coated fiber gas sensors for real-time monitoring of ammonia gas. **Royal Society Chemistry Advances**, v. 9, n. 46, p. 26773-26779, 2019. DOI: doi.org/10.1039/C9RA04005F.
- [30] AKTER, M., UDDIN, M. H., TANIA, I. S. Biocomposites based on natural fibers and polymers: A review on properties and potential applications. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 41, n.17-18, p. 705-742, 2022. DOI: 10.1177/07316844211070609.
- [31] STONE, C., WINDSOR, F. M., MUNDAY, M., DURANCE, I. Natural or synthetic—how global trends in textile usage threaten freshwater environments. **Science of the Total Environment**, v. 718, p. 134689, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134689.
- [32] MENDES, R. Asbesto (amianto) e doença: revisão do conhecimento científico e fundamentação para uma urgente mudança da atual política brasileira sobre a questão. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, n. 1, p. 07-29, 2001. DOI: doi.org/10.1590/S0102-311X2001000100002.
- [33] MARTÍNEZ, Á. T., SPERANZA, M., RUIZ-DUEÑAS, F. J., FERREIRA, P., CAMARERO, S., GUILLÉN, F., MARTÍNEZ, M. J., GUTIÉRREZ, A., RÍO, J. C. Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. **International Microbiology**, p. 195-204, v. 8, n. 3, 2005.
- [34] BLEDZKI, A. K., GASSAN, J. Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. **Progress in Polymer Science**, 24, 221-274, 1999. DOI: doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5.
- [35] ATALLA, R. H., HACKNEY, J. M., UHLIN, I., THOMPSON, N. S. Hemicelluloses as structure regulators in the aggregation of native cellulose. **International Journal Biological Macromolecules**, p. 109-112, v. 15, 1993. DOI: 10.1016/0141-8130(93)90007-9.
- [36] RAMOS, P. A. B., GUERRA, A. R., GUERREIRO, O., FREIRE, C. S., SILVA, A. M., DUARTE, M. F., SILVESTRE, A. J. Lipophilic extracts of *Cynara cardunculus* L. var. *altilis* (Dc): A source of valuable bioactive terpenic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, p. 8420-8429, v. 61, n. 35, 2013. DOI: doi.org/10.1021/jf402253a.
- [37] WYMAN, C. E., DALE, B. E., ELANDER, R. T., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. R., LEE, Y. Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment Technologies. **Bioresource Technology**, p. 1959-1966, v. 96, 2005. DOI: doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.010.

- [38] MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press. Boca Raton, 2005. DOI: [dx.doi.org/10.1201/9780203508206](https://doi.org/10.1201/9780203508206).
- [39] SILVA, O. R. R. F. D., BELTRÃO, N. E. D. M. O Agronegócio do Sisal no Brasil. EMBRAPA. 1. ed. p.204, ISBN: 85-7383-051-4, 1999.
- [40] KAUR, A., BATISH, D. R., KAUR, S., CHAUHAN, B. S. An overview of the characteristics and potential of *Calotropis procera* from botanical, ecological, and economic perspectives. **Frontiers in Plant Science**, v. 12, p. 690806, 2021. DOI: [10.3389/fpls.2021.690806](https://doi.org/10.3389/fpls.2021.690806).
- [41] COELHO, M. P. G. **Avaliação do potencial das fibras de *Ceiba Pentandra* (Kapok) e *Calotropis Procera* como adsorventes de petróleo**. 88f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- [42] VERMA, S. *Calotropis procera* (Asclepiadaceae): A Review. **International Journal of Scientific Research in Science and Technology**, p. 487-490, v. 2, n. 6, 2016.
- [43] MENGE, E. O., GREENFIELD, M. L., MCCONCHIE, C. A., BELLAIRS, S. M., LAWES, M. J. Density-dependent reproduction and pollen limitation in an invasive milkweed, *Calotropis procera* (Ait.) R. Br.(Apocynaceae). **Austral Ecology**. p. 61–71, v. 42, n. 1, 2017. DOI: [10.1111/aec.12401](https://doi.org/10.1111/aec.12401).
- [44] AL SULAIBI M. A. M., THIEMANN C., THIEMANN T. Chemical constituents and uses of *Calotropis procera* and *Calotropis gigantea*—a review (Part I—the plants as material and energy resources). **Open Chemistry**. V. 7, p. 1–15, 2020. DOI: [10.2174/1874842202007010001](https://doi.org/10.2174/1874842202007010001).
- [45] FRUTO DE CALOTROPIS PROCERA. Disponível em: <Photo 1043-22: Dehiscent seedpod (follicle) releasing seeds...Compound, Abu Hamour area. Doha, Qatar (asergeev.com)>.
- [46] ALMEHDI, A., EL-KEBLAWY, A., SHEHADI, I., EL-NAGGAR, M., SAADOUN, I., MOSA, K. A., ABHILASH, P. C. Old leaves accumulate more heavy metals than other parts of the desert shrub *Calotropis procera* at a traffic-polluted site as assessed by two analytical techniques. **International Journal of Phytoremediation** v. 21, n. 12, p. 1254–1262, 2019. DOI: [10.1080/15226514.2019.1619164](https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1619164).
- [47] ULLAH, R., MUHAMMAD, S. Heavy metals contamination in soils and plants along with the mafic-ultramafic complex (Ophiolites), Baluchistan, Pakistan: Evaluation for the risk and phytoremediation potential. **Environ. Technol. Innov.**, v.19, p. 100931, 2020. DOI: [10.1016/j.eti.2020.100931](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100931).
- [48] HUSSAIN, M. I., EL-KEBLAWY, A., ELWAKIL, A. S. Aluminum influence on *Calotropis procera* seedling growth, nutrient accumulation and electrochemical attributes. **Flora**, v. 248, p. 34–42, 2018. DOI: [10.1016/j.flora.2018.08.012](https://doi.org/10.1016/j.flora.2018.08.012).
- [49] KUMAR, A. Alternative biomass from semiarid and arid conditions as a biofuel source: *Calotropis procera* and its genomic characterization, in **Biofuels: Greenhouse Gas Mitigation and Global Warming: Next Generation Biofuels and Role of Biotechnology**. p. 241–269, 2018. DOI: [10.1007/978-81-322-3763-1_14](https://doi.org/10.1007/978-81-322-3763-1_14).
- [50] DE SOUSA, L. V., SANTOS, A. P. B., DI SOUZA, L., SANTOS, A. G. D., BEATRIZ, A. Evaluation of the properties of *Calotropis procera* oil aiming the production of biodiesel. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 147-152, 2018. DOI: [dx.doi.org/10.17807/orbital.v10i2.1061](https://doi.org/10.17807/orbital.v10i2.1061).
- [51] BRONZO, D. K. **Estudo do potencial citotóxico da *Morinda citrifolia* e da *Calotropis procera* frente as linhagens tumorais HCT-116, PC-3 e SNB-19**. Monografia - Universidade Rural do Semiárido. 2018.

- [52] RABELO, A. C. S. **Avaliação do efeito antitumoral de *Calotropis procera* (Alton) Dryand (Apocinaceae) in vitro e in vivo**. 133 p. Tese (Doutorado) -Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2020.
- [53] COSTA, R. G., DE MEDEIROS, A. N., ALVES, A. R., DE MEDEIROS, G. R. Perspectivas de utilização da flor-de-seda (*Calotropis procera*) na produção animal. Universidade Federal Rural do Semi-Árido Mossoró, Brasil. **Revista Caatinga**, v. 22, n. 1, p. 1-9, 2009.
- [54] COSTA, N. J. F. **Efeito de *Calotropis procera* no controle de *Meloidogyne incognita* e aspectos biológicos do nematoide em tomateiro**. 85 f. Dissertação de Mestrado em Fitotecnia - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- [55] HILÁRIO, L. S. **Avaliação da fibra *Calotropis procera* modificada para remoção de petróleo na superfície da água**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2019.
- [56] SILVA, L. T. A. **Estudo das fibras de *Calotropis Procera* e de sua aplicabilidade como isolante térmico**. Monografia (Graduação), Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2021.
- [57] BALINT, R., CASSIDY, N. J., CARTMELL, S. H. Conductive Polymers: Towards a Smart Biomaterial for Tissue Engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015.
- [58] AUSTAD, A., NAYAN, N., RAZAK, S. Conductive kenaf/polyaniline sheets for electrostatic dissipation and electromagnetic interference shielding packaging. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 51, p. 83-89, 2017.
- [59] YANG, M., CHENG, B., SONG, H., CHEN, X. Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 23, p. 7021-7027, 2010. DOI: doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.077.
- [60] RAMALHO, K. S. **Desenvolvimento de material compósito contendo fibras de *Calotropis Procera* e P3HT para aplicação em sensores colorimétricos de radiação**. Monografia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2019.
- [61] SILVA, D. L. R. **Avaliação da aplicabilidade de compósitos baseados em fibras têxteis e polímeros conjugados como sensores de radiação**. Monografia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2019.
- [62] CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, v. 5, p. 189-250, 2002.
- [63] CHIANG, C. K., FINCHER JR, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Phys. Rev. Let.** v. 39, p. 1098, 1977.
- [64] NALWA, H. S. **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**. John Wiley & Sons, v. 4, p. 220-350, 1997.
- [65] JAISWAL, M.; MENON, R. Polymer Electronic Materials: a Review of Charge Transport. **Polymer Internation**, v. 55, p. 1371-1384, 2006. DOI: doi.org/10.1002/pi.2111.
- [66] MEDEIROS, E. S., Oliveira, J. E., Consolin-Filho, N., Paterno, L. G., Mattoso, L. H. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, p.62 -77, v.7.2, 2012. ISSN 1809-8797.
- [67] KANEKO, M. em: NALWA, H. S. (ed), **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**. John Wiley & Sons, v. 4, ch. 13, p. 661, 1997.

- [68] AZEVEDO, W. M., LIMA, A. P. C., ARAUJO, E. S. Radiation Induced Effects on Electrical Properties of Polyaniline. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, n. 1-4, p. 77-82, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032802>.
- [69] JOB, A. E., GIACOMETTI, J. A., HERRMANN JR, P. S., MATTOSO, L. H. Doping of polyaniline by corona discharge. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 8, p. 3878-3882, 2000. DOI: 10.1063/1.372428.
- [70] MYLER, S., COLLYER, S. D., BRIDGE, K. A., HIGSON, S. P. J. Ultra-thin-polysiloxane-film-composite membranes for the optimization of amperometric oxidase enzyme electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 17, n. 1-2, p. 35-43, 2002. DOI: [doi.org/10.1016/S0956-5663\(01\)00265-2](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(01)00265-2).
- [71] SANTOS, M. C., BIANCHI, A. G. C., USHIZIMA, D. M., PAVINATTO, F. J., BIANCHI, R. F. Ammonia gas sensor based on the frequency-dependent impedance characteristics of ultrathin polyaniline films, **Sensors and Actuators A: Physical**, p. 156-164, v. 253, 2017, ISSN 0924-4247. DOI: 10.1016/j.sna.2016.08.005.
- [72] SANTOS, M. C., HAMDAN, O. H. C., VALVERDE, S. A., GUERRA, E. M., BIANCHI, R. F. Synthesis and characterization of V₂O₅/PANI thin films for application in amperometric ammonia gas sensors, **Organic Electronics**, Volume 65, 2019, Pages 116-120, ISSN 1566-1199. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.11.013.
- [73] BARBOSA, A. D. **Filmes e dispositivos de polímeros eletrônicos isolantes e semicondutores impressos via sistema de injeção eletrônica**. 2014. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.
- [74] GOLIN, A. F. **Estudo das propriedades elétricas de filmes finos de PANI em substrato flexível de PEAD sob deformação mecânica**. 2019. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.
- [75] SOUZA, W. M. de. **Sensor de amônia à base de polímero eletrônico impresso em papel: desenvolvimento e caracterização**. 2019. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.
- [76] KELMER, A. C. **Filmes ultrafinos de polianilina em substratos flexíveis como elemento ativo de sensores orgânicos**. 2020. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2020.
- [77] SANTOS, M. de C. **Preparação e caracterização elétrica de filmes ultrafinos de polianilina/poli (vinil sulfato de sódio) PANI/PVS**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- [78] CALHEIRO, D. S. **Ajuste do limite de detecção elétrica de compósitos condutivos para melhorar o desempenho de sensores híbridos**. 2019. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.
- [79] STEJSKAL, J., GILBERT, R. G. Polyaniline. preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 857-867, 2002. DOI: doi.org/10.1351/pac200274050857.
- [80] GENIÈS, E.M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS, C., Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, v 36, p 139-182, 1990. DOI: [doi.org/10.1016/0379-6779\(90\)90050-U](https://doi.org/10.1016/0379-6779(90)90050-U).
- [81] BARROS, R. A., **Síntese, caracterização e aplicação de polianilina obtida através de uma nova rota fotoquímica**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, 95 f. 2006.

- [82] BITTENCOURT, J. C., **Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. 2017.
- [83] CHAGAS, A. P. The ammonia synthesis: some historical aspects. **Química Nova**, p. 240-247, v. 30, 2007. DOI: doi.org/10.1590/S0100-40422007000100039.
- [84] MULLER, D. G. **Vazamento De Amônia Em Sistemas De Refrigeração De Indústrias De Pescado**. Tese de Doutorado - Centro Tecnológico da Terra e do Mar, Universidade do Vale do Itajaí. São José. 2008.
- [85] **BRÁSÍLIA. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO**. Nota técnica nº 03/2004: refrigeração industrial por amônia. Brasília: Secretaria de Inspeção do Trabalho, 31 p., 2005. Disponível em: <http://www.segurançanotrabalho.eng.br/manuais_tecnicos/pub_cne_refrigeracao.pdf>.
- [86] OLIVEIRA, M. D. **Inventário de emissão de amônia gerada pela avicultura de corte em instalações híbridas na zona da mata mineira utilizando PMU**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 57 f, 2021.
- [87] **QUIMITEC**. Ficha De Informações De Segurança De Produto Químico – FISPQ 01– Amônia (NH₃). 2016. Disponível em: <https://quimitec.com.br/downloads/amonia-anidra.pdf>
- [88] LOTT, B., DONALD, J. Amônia: Grandes perdas mesmo quando você não percebe. **Avicultura Industrial**. 2003. Disponível em: <<https://www.aviculturaindustrial.com.br/imprensa/amonia/20030711-113203-0098>> Acesso em 04 de janeiro de 2023.
- [89] **BRASIL**. Ministério do Trabalho. Limite de Tolerância. Portaria 3214 de 08 de junho de 1978 – NR15 – anexo 11, 1978.
- [90] CINCINNATI: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). **Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices**. 2022.
- [91] COBB. Manual de manejo de frangos de corte. 2018. Disponível em: <www.cobb-vantress.com/assets/Cobb-Files/df5655a7e9/Broiler-Guide-2019-POR-WEB.pdf-Guide-2019-POR-WEB.pdf (cobb-vantress.com)>
- [92] ROSS. Manual de manejo de matrizes. 2018. Disponível em: <www.aviagen.com>
- [93] TANGUY, N. R., THOMPSON, M., YAN, N. A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 1044-1064, 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.008.
- [94] KWAK, D., LEI, Y., MARIC, R. Ammonia gas sensors: A comprehensive review, **Talanta**, ISSN 0039-9140, v. 204, p. 713-730, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.06.034.
- [95] LUBENTSOV, B. Z., TIMOFEEVA, O. N. Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H₂O, PANI-NH₃. **Synthetic metals**, p. 235-240, v. 45, n. 2, 1991. DOI: doi.org/10.1016/0379-6779(91)91808-N.
- [96] KRUTOVERTSEV, S. A., SOROKIN, S. I., ZORIN, A. V., LETUCHY, Y. A., ANTONOVA, O. Y. Polymer film-based sensors for ammonia detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, p. 492-494, v. 7, n. 1-3, 1992. DOI: doi.org/10.1016/0925-4005(92)80350-7.
- [97] KUKLA, A. L., SHIRSHOV, Y. M., PILETSKY, S. A. Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, p. 135-140, v. 37, n. 3, 1996. DOI: doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80128-1.

- [98] HUANG, J., VIRJI, S., WEILLER, B. H., KANER, R. B. Nanostructured polyaniline sensors. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 6, p. 1314-1319, 2004. DOI: 10.1002/chem.200305211.
- [99] KERN, W. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. **Semiconductor International**, v. 7, n. 4, p. 94-99, 1984.
- [100] BALEY, C., BUSNEL, F., GROHENS, Y., SIRE, O. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, p. 1626-1637, v. 37, n. 10, 2006. DOI: doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.10.014.
- [101] MacDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline, **Sinthetic Metals**, v. 69, n. 1-3, p. 85-92, 1995. doi.org/10.1016/0379-6779(94)02374-8.
- [102] ABBASS, A., PAIVA, M. C., OLIVEIRA, D. V., LOURENÇO, P. B., FANGUEIRO, R. Insight into the effects of solvent treatment of natural fibers prior to structural composite casting: Chemical, physical and mechanical evaluation. **Fibers**, p. 54-72, v. 9, n. 9, 2021. DOI: doi.org/10.3390/fib9090054.
- [103] CAO, S., DONG, T., XU, G., WANG, F. Study on structure and wetting characteristic of cattail fibers as natural materials for oil sorption. **Environmental Technology**, v. 37, n. 24, p. 3193–3199, 2016. DOI:10.1080/09593330.2016.1181111.
- [104] IBRAHIM, A.H., AL-ZAHRANI, A.A., WAHBA, H. H. The effect of natural and artificial fruit dehiscence on floss properties, seed germination and protein expression in *Calotropis procera*. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 38, n. 15, 2016. DOI: 10.1007/s11738-015-2033-2.
- [105] SILVA, A. P. **Fibra de *Calotropis procera*: uma alternativa eficaz na remoção de Hidrocarbonetos de Petróleo em meio Salino como Bioadsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- [106] OUN, A.A., RHIM, J.W. Characterization of nanocelluloses isolated from Ushar (*Calotropis procera*) seed fiber: Effect of isolation method. **Materials Letters**, p.146–150, v. 168, 2016.
- [107] THAMER, B. M., AL-ENIZI, A., ALTALEB, H. A., ALANAZI, N. B., UBAIDULLAH, M., EL-NEWEHY, M. H. Hollow carbon fibers and flakes derived from *Calotropis procera* as adsorbents for dye removal from aqueous solutions. **Materials Chemistry and Physics**, ISSN 0254-0584, v. 279, p. 125752, 2022. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.125752.
- [108] BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C., CUTLER, D., DITSCH, F., MEUSEL, I., THEISEN, I., WILHELM, H. Classification and terminology of plant epicuticular waxes, **Botanical Journal of the Linnean Society**, p. 237–260, v. 126, n. 3, 1998. DOI: 10.1111/j.1095-8339.1998.tb02529.x.
- [109] KOCH, K., BHUSHAN, B., JUNG, Y. C., BARTHLOTT, W. Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. **Soft Matter**, p. 1386, v. 5, n. 7, 2009. DOI: 10.1039/b818940d.
- [110] ALBINANTE, S. R., PACHECO, E. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y. A review on chemical treatment of natural fiber for mixing with polyolefins. **Quimica Nova**, p. 114-122, v. 36, 2013.
- [111] SANTOS, E. B. C., MORENO, C. G., PEREIRA BARROS, J. J., DE MOURA, D. A., FIM, F. D. C., RIES, A., WELLWN, R. M. R., DA SILVA, L. B. Effect of Alkaline and Hot Water Treatments on the Structure and Morphology of Piassava Fibers. **Materials Research**, v. 21, n. 2, 2018. DOI: doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0365.
- [112] KATSIMPOURAS, C., KALOGIANNIS, K. G., KALOGIANNI, A., LAPPAS, A. A., TOPAKAS, E. Production of high concentrated cellulosic ethanol by acetone/water oxidized pretreated beech wood. **Biotechnology for biofuels**, p. 1-16, v. 10, n. 1, 2017. DOI: doi.org/10.1186/s13068-017-0737-9.

- [113] MILÉO, P. C., LEÃO, R. M., LUZ, S. M., ROCHA, G. J., GONÇALVES, A. R. Typical Brazilian Lignocellulosic Natural Fibers as Reinforcement of Thermosetting and Thermoplastics Matrices. **Lignocellulosic Polymer Composites**, p. 103–124, 2014. DOI: 10.1002/9781118773949.ch6.
- [114] IOZZI, M. A., MARTINS, G. S., MARTINS, M. A., FERREIRA, F. C., JOB, A. E., MATTOSO, L. H. Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica. **Polímeros**, v. 20, p. 25-32, 2010. DOI: doi.org/10.1590/S0104-14282010005000003.
- [115] LI, Z.; YU, C. Effect of peroxide and softness modification on properties of ramie fiber. **Fibers and Polymers**, p. 2105-2111, v. 15, 2014. DOI: doi.org/10.1007/s12221-014-2105-8.
- [116] SOATTHIYANON, N., CROSKY, A. Characterization of elementary kenaf fibres extracted using HNO₃ and H₂O₂/CH₃COOH. **Fibers**, v. 10, n. 8, p. 63, 2022. DOI: 10.3390/fib10080063.
- [117] CIPRIANO, D. F., GONÇALVES, G. R., CUNHA, A. G., SCHETTINO JR, M. A., CHINELATTO JR, L. S., DE MENEZES, S. M. C., DE FREITAS, J. C. C. Aplicação da RMN de ¹³C no Estado Sólido ao Estudo dos Teores de Lignina e Carboidratos em Amostras de Bagaço de Cana Submetidas a Tratamento Ácido. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 3, 2020. DOI: 10.21577/1984-6835.20200051.
- [118] DUAN, W., XIAO, W., WANG, N., NIU, B., ZHENG, Y. Removal of Three Fluoroquinolone Antibiotics by NaClO₂-modified Biosorbent from Fruit Fiber of *C. Procera*. **Journal of Natural Fibers**, p. 1–11, 2019. DOI:10.1080/15440478.2019.1584080.
- [119] GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials & Design**, v. 30, n. 9, p. 3931–3934, 2009. DOI:10.1016/j.matdes.2009.01.035.
- [120] SANTANA, M. S., DE SOUSA, M. M., YAMASHITA, F. M., MOREIRA, B. C., DE ALMEIDA, J. M., DE CARVALHO TEIXEIRA, A. V. N., DE JESUS SILVA, D. Cellulose nanocrystal production focusing on cellulosic material pre-treatment and acid hydrolysis time. **O Papel**, v. 80, p. 59-66, 2019.
- [121] CÉLINO, A., GONÇALVES, O., JACQUEMIN, F., FRÉOUR, S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 163–170, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.023.
- [122] YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007. DOI: doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [123] BONI, H. T., DE OLIVEIRA, D., ULSON DE SOUZA, A. A., ULSON DE SOUZA, S. M. A. G. Bioadsorption by sugarcane bagasse for the reduction in oil and grease content in aqueous effluent. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 4, p. 1169-1176, 2016. DOI: doi.org/10.1007/s13762-016-0962-y.
- [124] BELTRAMI, L. V. R., SCIENZA, L. C., ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de Curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, v. 24, n. 3, 2014. DOI: doi.org/10.4322/polimeros.2014.024.
- [125] ELAMMARAN, J., SININ, H., SOON, K. H., MD REZAUR, R., KHUSAIRY, M., BAKRI, B., AKSHAY, K. The effect of natural fibres mercerization on natural fibres/polypropylene composites: A study of thermal stability, morphology and infrared spectrum. **Aust. J. Basic Appl. Sci**, v. 8, p. 332-340, 2014.
- [126] YOGANANDAM, K., GANESHAN, P., NAGARAJAGANESH, B., RAJA, K. Characterization studies of *Calotropis procera* fibers and their performance as reinforcements in epoxy matrix. **Journal of Natural Fibers**, v. 17, 2019. DOI: 10.1080/15440478.2019.1588831.

- [127] RENGASAMY, R. S., DAS, D., KARAN, C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 526 – 532, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.031.
- [128] FERRAIS, P. P. **Síntese de um compósito de gesso com fibra obtida da *Calotropis procera* para o uso como biomaterial**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Vale do São Francisco, 2017.
- [129] FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood: chemistry ultrastructure reactions**. Walter de Gruyter. Berlin, p. 319-342, 1989.
- [130] WANG, J., ZHENG, Y., WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. **Industrial crops and products**, v. 40, p. 178-184, 2012. DOI: doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.002.
- [131] SPENCE, K. L., SPENCE, K. L., VENDITTI, R. A., ROJAS, O. J., HABIBI, Y., & PAWLAK, J. J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, v. 17, n. 4, p. 835–848, 2010. DOI: doi.org/10.1007/s10570-010-9424-8.
- [132] SURFACE TENSION. Acessado em: abril de 2023. Disponível em: < <http://www.surface-tension.de>>
- [133] PIRES, E. N. **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**. 2009. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 58 p. 2009.
- [134] PEREIRA V. R., ISLOOR, A. M., BHAT, U. K., ISMAIL, A. F. Preparation and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes with polyaniline (PANI) nanofibers and hydrolysed PSMA (H-PSMA) as additives. **Desalination**, v. 351, p. 220–227, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.desal.2014.08.002
- [135] CAO, E., DUAN, W., WANG, F., WANG, A., ZHENG, Y. Natural cellulose fiber derived hollow-tubular-oriented polydopamine: in-situ formation of Ag nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, p. 44-50, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.12.004.
- [136] HINDI, S. S. *Calotropis procera*: the miracle shrub in the Arabian Peninsula. **International Journal of Science Engineering Investigations**, v. 2, n. 16, p. 48–57, 2013.
- [137] STRÜMLER, R., GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymers composites. **Journal of Electroceramics**, p. 329-346, v. 3, n. 4, 1999. DOI: 10.1023/A:1009909812823.
- [138] SHAPIRO, S. S., WILK, M. B., An analysis of variance test for normality (complete samples), **Biometrika**, Volume 52, Issue 3-4, December 1965, Pages 591–611, DOI: 10.1093/biomet/52.3-4.591.

