



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Linha de Pesquisa: Produtos e Coprodutos

Priscila Barbosa de Oliveira

**Preparação e Caracterização de Blendas à Base de
Lignina Kraft Oxipropilada e Amido**

Uberlândia – MG

2021

Priscila Barbosa de Oliveira

**Preparação e Caracterização de Blendas à Base de
Lignina Kraft Oxipropilada e Amido**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Biocombustíveis, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Professor Orientador: Dr. Daniel Pasquini

Professor Co-orientador: Dr. Luís Carlos de Moraes

Uberlândia – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

O48 2021	<p>Oliveira, Priscila Barbosa de, 1990- Preparação e Caracterização de Blendas à Base de Lignina Kraft Oxipropilada e Amido [recurso eletrônico] / Priscila Barbosa de Oliveira. - 2021.</p> <p>Orientador: Daniel Pasquini. Coorientador: Luís Carlos de Moraes. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.42 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Biocombustível. I. Pasquini, Daniel ,1974-, (Orient.). II. Moraes, Luís Carlos de,1966-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 662.756</p>
-------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em
Biocombustíveis

Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 / 4208 - www.iq.ufu.br - ppbic@iqufu.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 043, PPBIC				
Data:	22 de outubro de 2021	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	11:20
Matrícula do Discente:	11722PGB01011				
Nome do Discente:	Priscila Barbosa de Oliveira				
Título do Trabalho:	Preparação e Caracterização de Blendas à Base de Lignina Kraft Oxipropilada e Amido				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Produtos e coprodutos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	FAPEMIG Edital 002/2017 - Programa Pesquisador Mineiro - PPM XI - Processo N.: CEX - PPM-00645-17: Utilização De Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Biocombustíveis e Materiais Poliméricos de Valor Agregado				

Reuniu-se em ambiente virtual, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Universidade Federal de Uberlândia; Joyce Rover Rosa, da UNIFASC; e Daniel Pasquini, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/10/2021, às 11:16, 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 **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/10/2021, às 11:19, 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 **JOYCE ROVER ROSA, Usuário Externo**, em 22/10/2021, às 11:19, 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 https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3067868** e o código CRC **C21804F5**.

Referência: Processo nº 23117.063190/2021-05

SEI nº 3067868

*Ao meu querido pai Genoncione (**in memoriam**), cujo empenho em me educar sempre veio em primeiro lugar. Aqui estão os resultados dos seus esforços. Com muito amor e gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela excelente orientação e confiança depositada, além dos ensinamentos transmitidos tanto acadêmicos quanto pessoais;

Ao Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes, pela co-orientação, o auxílio em pesquisas e execução de experimentos;

À minha mãe Elza e meu pai Genoncione, por estar sempre presente com muito amor, carinho, amizade, educação e apoio, fundamentais nesta trajetória;

Aos meus colegas e companheiros de laboratório, pelo companheirismo e paciência durante todo esse percurso;

Em especial, ao meu esposo Fernando, pelo apoio, incentivo e carinho;

Aos técnicos do Instituto de Química;

À comissão examinadora por dedicarem seu tempo à leitura e estudo deste trabalho.

“Você é mais valente do que pensa. Mais forte do que parece. E mais inteligente do que acredita.”

Winnie the Pooh – Alan Alexander Milne

RESUMO

A implementação e desenvolvimento de processos de biorrefinarias é de grande importância e constitui a base para o estabelecimento de uma economia baseada em biorecursos. Neste contexto, estudos visando o aproveitamento de resíduos gerados nas indústrias estão sendo realizados. O presente trabalho descreve a produção e caracterização de blendas de amido de milho e lignina Kraft em pó, oriunda do processo de produção de celulose de eucalipto da Empresa Suzano S.A, oxipropilada, e avaliação de possível aplicação das mesmas. Inicialmente realizou-se a oxipropilação da lignina Kraft, através de uma reação com óxido de propileno e hidróxido de potássio em Reator Par, onde o produto das reações (lignina oxipropilada - OP4) foi utilizado para a preparação de misturas das blendas com amido de milho *in natura*, em diferentes proporções e temperaturas, MAN1: 1:1 a 60°C, MAN2: 1:1 a 120°C, MAN3: 2:1 a 120°C. A partir de ensaios de MEV foi possível verificar a necessidade de se realizar a gelatinização do amido a fim de se obter misturas homogêneas livres de grânulos. Após o amido ser gelatinizado (AG PURO) realizou-se novamente as misturas com OP4, desta vez, obtendo as blendas em misturas homogêneas (MAG1, MAG2, MAG3). A caracterização dos insumos utilizados e das misturas obtidas se deu por espectroscopia de infravermelho (FTIR), para avaliar sua composição química, por análises térmicas (TGA e DSC) para avaliar suas estabilidades térmicas e outras transições, por microscopia (MEV) para avaliação morfológica, por ensaios de absorção de umidade para avaliar suas propriedades absorventes, por medidas de ângulo de contato para avaliar as energias de superfície dos materiais obtidos e por testes de solubilidade. Para a confecção dos fios, utilizou-se pipetas de Pasteur de vidro como moldes, e posteriormente executou-se a queima dos mesmos em duas etapas, sendo primeiramente a estabilização em temperatura de 250°C por 1h, e a carbonização sob atmosfera inerte em temperatura de 900°C por 10h. Verificou-se que as blendas produzidas apresentaram característica molecular polar. Verificou-se ainda que os produtos resultantes dos processos térmicos dos fios, resultou em fibras de carbono com baixa resistência mecânica, pois as mesmas ficaram frágeis e quebradiças. Outro ponto observado, foi a presença de poros nas estruturas das blendas e dos fios, após a carbonização. A quantidade e o tamanho dos poros podem estar relacionados com a proporção de lignina oxipropilada utilizada, sendo que quanto maior a massa de OP4 maior a quantidade de poros. Verificou-se que os materiais produzidos, não podem ser utilizados para

aplicações de fibras de carbono, porém apresentam potencial para utilização em outras aplicações, como por exemplo materiais catalizadores e/ou adsorventes.

ABSTRACT

The implementation and development of biorefinery processes is of great importance and constitutes the basis for the establishment of an economy based on bioresources. In this context, studies aiming at the use of waste generated in industries are being carried out. The present work describes the production and characterization of blends of corn starch and powdered Kraft lignin, derived from the production process of eucalyptus pulp by the company Suzano S.A, oxypropylated, and evaluation of their possible application. Initially, the oxypropylation of Kraft lignin was carried out, through a reaction with propylene oxide and potassium hydroxide in a Par Reactor, where the product of the reactions (oxypropylated lignin - OP4) was used for the preparation of blends of blends with corn starch in natura, in different proportions and temperatures, MAN1: 1:1 to 60°C, MAN2: 1:1 to 120°C, MAN3: 2:1 to 120°C. From SEM tests, it was possible to verify the need for gelatinization of starch in order to obtain homogeneous mixtures free of granules. After the starch was gelatinized (PURE AG), the mixtures were made again with OP4, this time, obtaining the blends in homogeneous mixtures (MAG1, MAG2, MAG3). The characterization of the inputs used and the mixtures obtained was done by infrared spectroscopy (FTIR), to assess their chemical composition, by thermal analysis (TGA and DSC) to assess their thermal stability and other transitions, by microscopy (MEV) for morphological evaluation, by moisture absorption tests to assess their absorbent properties, by contact angle measurements to assess the surface energies of the materials obtained, and by solubility tests. To make the wires, glass Pasteur pipettes were used as molds, and later they were fired in two steps, firstly, stabilization at a temperature of 250°C for 1h, and carbonization under an inert atmosphere at a temperature of 900°C for 10h. It was found that the blends produced presented a polar molecular characteristic. It was also verified that the products resulting from the thermal processes of the threads resulted in carbon fibers with low mechanical resistance, as they became fragile and brittle. Another point observed was the presence of pores in the structures of blends and threads, after carbonization. The amount and size of pores can be related to the proportion of oxypropylated lignin used, with the greater the mass of OP4, the greater the amount of pores. It was found that the materials produced cannot be used for carbon fiber applications, but have potential for use in other applications, such as catalyst and/or adsorbent materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas dos álcoois cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III).....	19
Figura 2: Estrutura química da lignina (esquerda) e seus precursores (direita): (I) álcool p -coumaril (unidade 4 -hidroxifenil, H); (II) álcool coniferílico (unidade guaiacil, G); (III) álcool sinapílico (unidade siringil, S).....	21
Figura 3: Mecanismo de reação entre os substratos hidroxilados e óxido de propileno, para a produção de polióis.....	23
Figura 4: Representação estrutural da amilopectina (a) e da amilose (b).....	25
Figura 5: Amostras em moldes para modelagem dos fios.....	40
Figura 6: Sistema para entrada de gás nitrogênio no forno.....	41
Figura 7: Amostra sendo carbonizada em atmosfera inerte.....	42
Figura 8: Produtos das reações de oxipropilação da lignina kraft.....	43
Figura 9: Espectros no FTIR da lignina e dos polióis.....	44
Figura 10: Produto das misturas de amido <i>in natura</i> e OP4.....	46
Figura 11: Imagem da amostra de amido <i>in natura</i>	47
Figura 12: Imagem da amostra MAN1.	48
Figura 13: Imagem da amostra MAN2.....	48
Figura 14: Imagem da amostra MAN3.....	49
Figura 15: AG PURO.....	50
Figura 16: Imagem da superfície do filme de AG PURO.....	51
Figura 17: Imagem da região de fratura de AG PURO.....	52
Figura 18: Filme das misturas de amido gelatinizado mais poliol: a) MAG1 2:1; b) MAG2 3:1 ; c) MAG3 5:1; d) AG PURO.....	53
Figura 19: Imagens das superfícies das misturas MAG1, MAG2 e MAG3.....	54
Figura 20: Imagens das regiões de fratura das misturas MAG1, MAG2 e MAG3.....	55
Figura 21: Espectros no FTIR das amostras AG PURO (a) ; lignina (b) ; OP4 (c) ; MAG1 (d) ; MAG2 (e) ; MAG3 (f)	57
Figura 22: Curvas de TGA.....	59
Figura 23: Curvas de DTG.....	59

Figura 24: Curvas de DSC da 1ª varredura para o Polioli, AG PURO e para as blendas.....	62
Figura 25: Curvas de DSC da 2ª varredura para o Polioli, AG PURO e para as blendas.....	62
Figura 26: Gráfico de porcentagem de ganho de massa das amostras para avaliação de absorção de umidade, em função do tempo.....	65
Figura 27: Ângulo de contato dinâmico com água.....	66
Figura 28: Gráfico de porcentagem de solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de MAG1.....	69
Figura 29: Gráfico de porcentagem de solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de MAG2.....	70
Figura 30: Gráfico de porcentagem de solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de MAG3.....	71
Figura 31: Amostras em molde para formação dos fios.....	72
Figura 32: Fio formado após retirar do molde.....	72
Figura 33: Produtos da Carbonização.....	73
Figura 34: Imagens da superfície de AG PURO após carbonização.....	74
Figura 35: Imagens da região de fratura de AG PURO após carbonização.....	74
Figura 36: Imagens da superfície de MAG1 após carbonização.....	75
Figura 37: Imagens da região de fratura de MAG1 após carbonização.....	76
Figura 38: Imagens da superfície de MAG2 após carbonização.....	77
Figura 39: Imagens da região de fratura de MAG2 após carbonização.....	77
Figura 40: Imagens da superfície de MAG3 após carbonização.....	78
Figura 41: Imagens da região de fratura de MAG3 após carbonização.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos componentes utilizados nas reações de oxipropilação da lignina.....	31
Tabela 2 – Quantidades dos componentes utilizados nas misturas de Polioliol e Amido <i>in natura</i> , e as respectivas temperaturas aplicadas em cada mistura.....	32
Tabela 3 – Razão Amido:Polioliol das misturas.....	33
Tabela 4 – Massas de OP4 utilizadas nas misturas.....	34
Tabela 5 – Dados referentes às tensões superficiais de cada solvente.....	37
Tabela 6 - Massas das amostras (MAG1, MAG2, MAG3) para cada solvente com seus respectivos valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ), obtidos no Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, 1983.....	38
Tabela 7 - Faixas de temperatura de degradação.....	60
Tabela 8 - Resultados de ganho de massa em gramas de cada amostra para avaliação de absorção de umidade.....	64
Tabela 9 - Ângulos de contato com diferentes solventes e energias de superfície obtidas.....	67
Tabela 10 - Porcentagem de solubilidade das amostras em cada solvente.....	68

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	17
2- REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1-Lignina.....	19
2.2- Oxipropilação.....	21
2.3- Amido.....	24
2.4- Blendas.....	26
2.5- Fibras de Carbono.....	28
3- OBJETIVOS.....	30
3.1- Objetivos Gerais.....	30
3.2- Objetivos Específicos.....	30
4- MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1- Obtenção de Polioliol por reação de oxipropilação.....	31
4.2- Estudo preliminar da produção das misturas de amido <i>in natura</i> com o polioliol.....	32
4.3- Gelatinização do amido.....	33
4.4- Produção de Blendas.....	33
4.4.1- Mistura de amido gelatinizado com polioliol.....	33
4.5- Caracterizações dos materiais obtidos.....	34
4.5.1- Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR.....	34
4.5.2- Análise Termogravimétrica - TGA.....	34
4.5.3- Calorimetria Exploratório Diferencial - DSC.....	35
4.5.4- Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	35
4.5.5- Absorção de umidade.....	35
4.5.6- Ângulo de contato.....	36
4.5.7- Teste de solubilidade.....	38
4.6- Produção dos fios.....	40
4.7- Queima dos fios.....	40
5-RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1- Obtenção de Polioliol por reação de oxipropilação.....	43

5.1.1- Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier dos Polioís.....	44
5.2- Estudo preliminar da produção das misturas de amido <i>in natura</i> com o poliol.....	45
5.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura do amido <i>in natura</i>	46
5.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura das misturas do OP4 e amido <i>in natura</i>	47
5.3- Gelatinização do amido.....	50
5.3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra AGPURO.....	51
5.4- Produção de Blendas.....	52
5.4.1- Mistura de amido gelatinizado com o poliol.....	52
5.4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura das blendas de AGPURO e OP4.....	53
5.5- Caracterizações dos materiais obtidos.....	57
5.5.1- Infravermelho FTIR.....	57
5.5.2- Análise Termogravimétrica TGA.....	59
5.5.3- Calorimetria Exploratório Diferencial	61
5.5.4- Absorção de umidade.....	63
5.5.5- Ângulo de contato dinâmico com água.....	66
5.5.6- Teste de Solubilidade.....	68
5.6- Produção dos fios.....	72
5.7- Queima dos fios.....	73
5.7.1- Microscopia Eletrônica de Varredura dos fios carbonizados.....	73
6- CONCLUSÕES	80
7- PERSPECTIVAS FUTURAS	81
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1- INTRODUÇÃO

Dentro de uma sociedade sustentável, espera-se que a biomassa se torne um dos principais recursos renováveis para a produção de alimentos, ração para gado, materiais, produtos químicos, combustíveis, energia e calor. Nessa vertente, um pacote combinado de medidas coerentes é necessário, ou seja, um aumento na eficiência energética global, um consumo reduzido de matérias-primas, e uma diminuição dos custos de bens, permitindo a transição em grande escala para uma economia sustentável baseada em biomassa.

O desenvolvimento e implementação de processos de biorrefinação é de extrema importância e constitui o alicerce para o estabelecimento de uma economia baseada em biorrecursos. No entanto, contrariamente aos petro-recursos, dos quais as variações de natureza e composição são relativamente limitadas, os de fonte renováveis possuem composição complexa. Assim, um conjunto completo de tecnologias específicas deve ser desenvolvido para se converter tão inteligentemente quanto possível cada fração. Isso implica, entre outros, a elaboração de muitos processos com base na catálise. Estes últimos constituem as principais tecnologias que serão implementadas nas chamadas biorrefinarias do futuro (ARESTA et al., 2012).

Biorrefinaria é uma instalação que engloba processos que convertem biomassa em biocombustíveis, materiais, alimentos, insumos químicos e energia, sendo seu objetivo principal, otimizar o uso de recursos renováveis, minimizando os efluentes e maximizando os lucro e benefícios gerais. O seu conceito ainda está em desenvolvimento, com isto, não há modelos e padrões definidos, contudo, algumas biorrefinarias podem ser citadas como exemplos de que esta prática funciona, como as fábricas de óleo, rações, biodiesel e diversos outros derivados a partir da soja, a indústria papelreira e as usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade a partir da cana-de-açúcar (EMBRAPA, 2011).

Para provar que é possível a criação de tais tecnologias, temos o biocombustível, que hoje é utilizado na geração de energia na forma de calor, através da queima da biomassa e/ou seus derivados e como combustível para automóveis. No Brasil, a matéria-prima mais utilizada é a cana-de-açúcar, que de acordo com estudos cada tonelada de cana, gera cerca de 270 a 290 kg de bagaço seco. Aproximadamente 10 a 40% é utilizado como cogeração de energia, nas caldeiras das próprias usinas. Mesmo que uma parte ainda seja vendida como energia para terceiros, ainda resta um excedente

que fica estocado a céu aberto, gerando muitos problemas ambientais e sociais (SOUZA, 2006), além de riscos de incêndio, e com o aumento da produção de açúcar, ocorre conjuntamente o aumento da quantidade dessa biomassa gerada. O bagaço da cana-de-açúcar pode ter um aproveitamento com elevado ganho tecnológico, principalmente quando se trabalha com as partes isoladas dos componentes que compõem essa biomassa, como a celulose, hemiceluloses e lignina (MACRELLI et al., 2012).

Indústrias de papel e celulose também possibilitam tais tecnologias, na qual o resíduo gerado nestas é totalmente queimado, sendo que o mesmo possui riquezas que podem ser exploradas e transformadas em novos produtos, agregando valor à indústria papeleira.

Atualmente, a biomassa de origem vegetal ou lignocelulósica, é considerada uma das melhores fontes de energia renovável, podendo substituir diversos combustíveis fósseis, já que é abundante na natureza, e armazena grande quantidade de energia, carbono, oxigênio e hidrogênio (JOHNSON et al., 2004). Estima-se que ela represente 14% do consumo mundial de energia primária, sendo que em países em desenvolvimento, pode representar até 34% e chegar até 60% na África. Há uma previsão de aumento do uso da biomassa nos próximos anos devido ao crescimento populacional, urbanização e melhoria do padrão de vida da população.

Embora o uso das matrizes lignocelulósicas como fonte energética seja bastante viável, estão sendo desenvolvidos outros materiais e compostos utilizando essa biomassa. Pode-se exemplificar o uso em materiais poliméricos, adesivos, acústica, dentre outros (BOERIU et al., 2004).

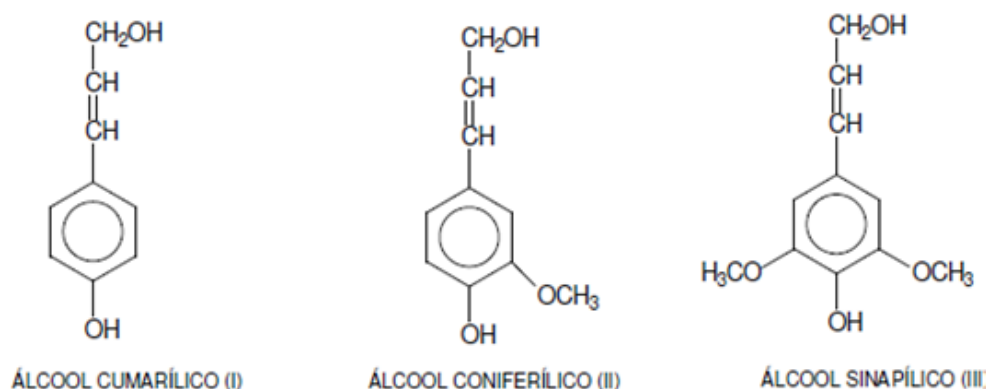
A presente dissertação de mestrado tem como proposta destacar alternativas para a destinação de um subproduto da indústria de celulose e papel, a lignina, e contribuir para os processos de biorrefinaria envolvendo este setor industrial. Para tal, foram produzidas blendas de amido de milho e lignina Kraft oxipropilada, e a partir destes materiais avaliou-se o potencial dos mesmos com a fabricação de fibras de carbono.

2- REVISÃO DE LITERATURA

2.1-Lignina

A lignina é um dos principais componentes da biomassa vegetal, podendo ser considerada como um material macromolecular amorfo formado pela polimerização desidrogenativa de três álcoois: cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III), apresentados na Figura 1. O processo de biossíntese da lignina leva a um crescimento aleatório de uma macromolécula com diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, principalmente do tipo éter e carbono-carbono (PASQUINI, 2000).

Figura 1: Estruturas dos álcoois cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III).



Fonte: PASQUINI, 2000

A lignina possui uma função estrutural, o que lhe permite ser misturada com diversos materiais como polímeros, fibras, resinas, etc., visando à melhoria das propriedades desses materiais (BOERIU et al., 2004). É o segundo biopolímero mais abundante e o mais abundante contendo aromáticos. Normalmente, as ligninas representam 15-35% dos constituintes das plantas e atuam como adesivos para combinar os outros dois polímeros de construção (celulose e hemiceluloses) preenchendo o espaço entre eles, para formar um complexo lignina-carboidrato (OGATA, 2013).

Pesquisadores estão buscando novas abordagens para utilizar ligninas como recursos de produtos de alto valor agregado, incluindo produtos químicos e novos materiais

(BOERIU et al., 2004), como por exemplo, a fabricação de fibras de carbono, com a lignina atuando como precursor para obtenção da fibra, em substituição a utilização de poliacrilonitrila, o piche e o rayon (SOUTO et al., 2015).

A riqueza em sistemas compostos contendo aromáticos (anéis benzênicos) torna interessante o estudo da lignina, já que ela pode representar uma fonte alternativa não só de compostos aromáticos, que normalmente são derivados do petróleo, mas também de outros derivados utilizados como insumos nas indústrias químicas. Embora em pequena proporção, a lignina também é utilizada para a produção de emulsificantes, dispersantes, lignossulfonatos, vanilina, sequestrantes de metais, aglomerantes, adesivos, correagentes fenólicos, etc. (CURVELO et al., 1992). Entretanto, por razões técnicas e econômicas, a lignina não é extraída dos licores de cozimento, sendo queimada nos fornos de recuperação de reagentes inorgânicos necessários ao próprio processo de polpação.

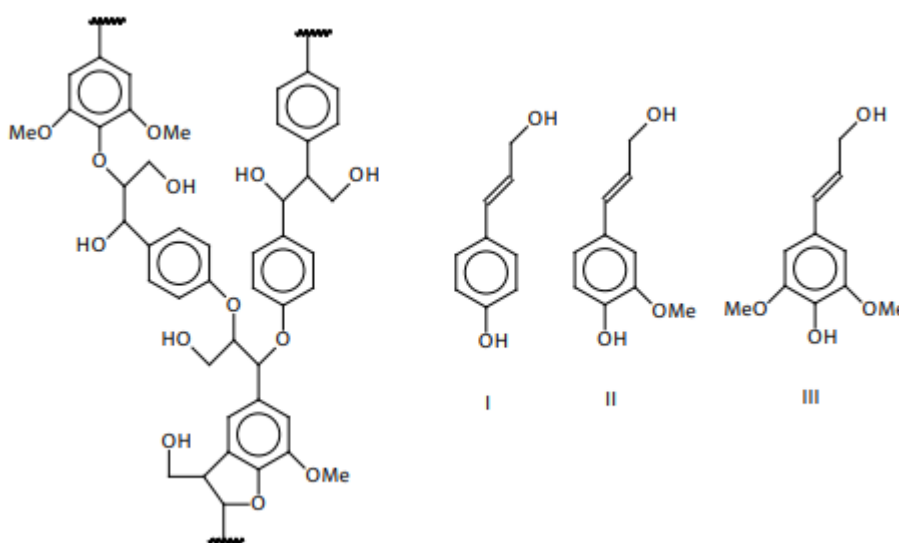
A distribuição dos grupos funcionais existentes na lignina pode variar de acordo com a região morfológica da planta, com a espécie da planta e com o método de isolamento, já que a lignina precisa ser fragmentada para que possa ser retirada da planta e dependendo dos reagentes utilizados no processo de isolamento podem ser gerados diferentes tipos de grupos funcionais (BALOGH, 1993).

Este biopolímero pode ser extraído por diferentes processos, como o Kraft, soda, organosolve e explosão de vapor, dentre outros. Durante esses processos, as ligações entre ligninas e carboidratos são quebradas devido a produtos químicos, alta temperatura ou alta pressão, de modo que as ligninas são isoladas da biomassa. Várias condições de tratamento levam às diversas propriedades das ligninas e diferentes possibilidades de fabricação de materiais tais como filmes, fibras de carbono a base de lignina e filmes de amido termoplástico a base de lignina modificada.

A lignina Kraft é a mais abundante em todo o mundo e a matéria-prima dominante utilizada nos estudos de fibras de carbono de lignina. Durante o processo Kraft, a biomassa lenhosa é tratada a 140-180 °C com uma solução de mistura aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto sódio (também conhecido como "licor branco") a um pH elevado (≈ 13) por 2-4 h. Devido ao ambiente alcalino, as ligações entre as unidades de lignina (especialmente ligações de éter tais como β -O-4) são rompidas, resultando em degradação de lignina. Este tratamento severo rompe drasticamente a estrutura da lignina nativa. Ligninas Kraft contêm mais grupos fenol e uma estrutura mais condensada (formada por estruturas com ligações C-C) (FANG et al., 2017).

As ligninas são biossintetizadas via polimerização de três monômeros fenilpropanóides (Figura 2). Estes monômeros apresentam estruturas que variam entre si apenas no grau de metoxilação dos carbonos 3 e 5. São eles os álcoois p -coumarílico (ausência de grupamentos metoxílicos), coniferílico (metoxilação no C3) e sinapílico (metoxilação em C3 e C5) (Fukushima et al., 2003). A presença desses monolignóis, ou unidades 4-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), variam de acordo com a planta.

Figura 2: Estrutura química da lignina (esquerda) e seus precursores (direita): (I) álcool p -coumaril (unidade 4 -hidroxifenil, H); (II) álcool coniferílico (unidade guaiacil, G); (III) álcool sinapílico (unidade siringil, S).



Fonte: VAZ JR., 2020

2.2- Oxipropilação

O polioliol é um álcool contendo múltiplos grupos hidroxila, que são utilizados, sobretudo na química de polímeros. Uma das rotas possíveis para obtenção de polióis da biomassa se dá a partir de uma reação chamada oxipropilação.

A oxipropilação total ou parcial de polímeros naturais é um método que tem como objetivo aumentar a funcionalidade dos grupos hidroxila do material de partida, movendo-os para o final da cadeia e tornando-os mais acessíveis para outras reações (SERRANO et al, 2010). Esta reação é relativamente simples, tendo em vista que não necessita de um solvente de processo de separação, sendo que todo o material de partida (substrato) é convertido em produto final (EVTOUGUINA et al, 2002).

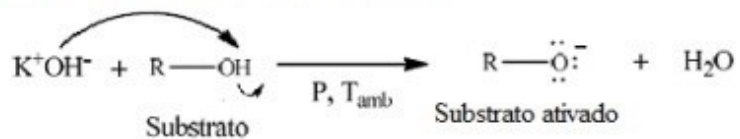
Oxipropilação de polímeros naturais consiste em uma abordagem muito diferente para a exploração da biomassa. Celulose e amido foram modificados industrialmente por anos para obtenção dos derivados hidroxipropilados correspondentes. (ROSA, 2014).

Esta tecnologia e os materiais associados a elas estão bem estabelecidos, constitui na ativação das hidroxilas funcionais dos resíduos por uma base forte de Bronsted, as quais são protonadas e são deslocadas da molécula para formar água, um bom grupo de saída, comparado à hidroxila, assim gerando os íons alcoxilados correspondentes, que atuam como sítios iniciantes da reação de propagação dos oxiranos, pois eles atacam o carbono menos impedido estericamente do epóxido (óxido de propileno), abrindo a cadeia do oxirano e formando uma hidroxila, agora mais acessível para outras reações, que pode ser observado na Figura 3. (ROSA, 2014).

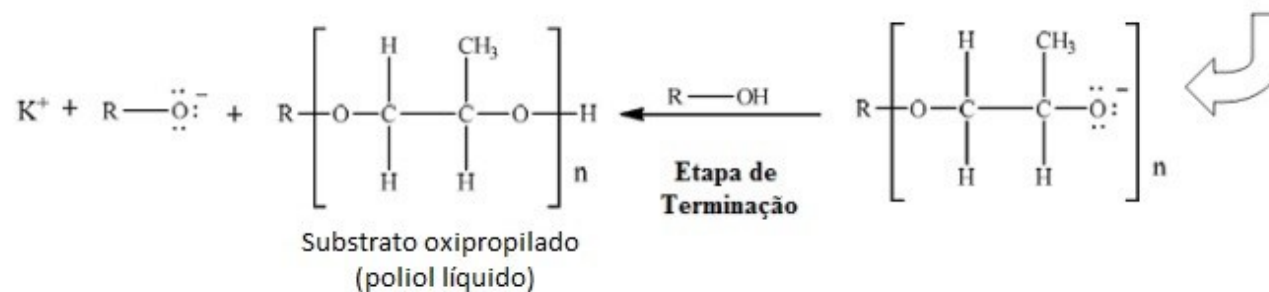
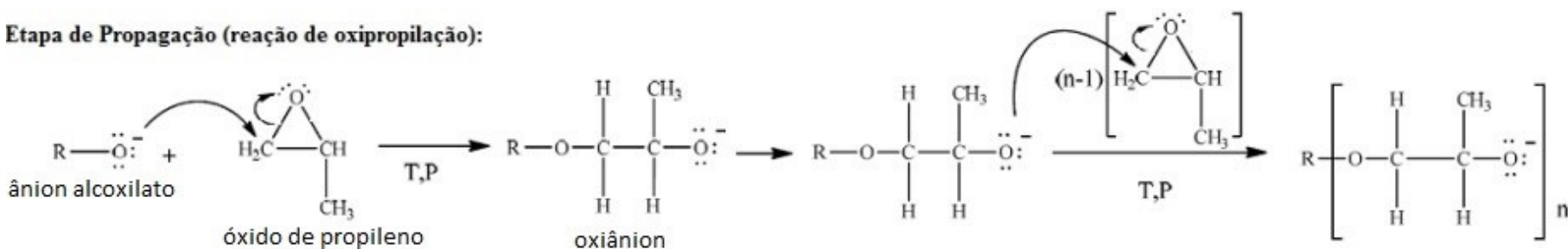
Ambos os óxidos de etileno (OE) e propileno (OP) respondem eficientemente a esse tipo de polimerização, a qual acontece sob vácuo, alta temperatura e alta pressão (ROSA, 2014).

Figura 3: Mecanismo de reação entre os substratos hidroxilados e óxido de propileno, para a produção de polióis.

Etapa de Iniciação (pré-funcionalização):



Etapa de Propagação (reação de oxipropilação):



Fonte: ROSA, 2014

A oxipropilação parcial de substratos vem sendo obtida com sucesso, isto é, a reação ocorre somente em uma camada fina superficial das partículas dos substratos preservando a morfologia e propriedades originais, assim uma camada termoplástica é formada permitindo o processamento de um compósito simples-monocomponente por um tratamento térmico simples como pressurização a quente para produção de filmes (ROSA, 2014).

2.3- Amido

O amido é uma das principais fontes de carboidratos na alimentação dos seres humanos, onde representa cerca de 90% dos polissacarídeos da dieta (WHO/FAO, 1998). Pode ser encontrado de forma ampla em várias espécies vegetais como carboidrato de reserva, leguminosas, tubérculos e frutas imaturas ou verdes (LAJOLO et al., 2006).

Pode-se dizer que o amido é o principal contribuinte para várias propriedades de textura em alimentos, sendo utilizado como espessante, agente gelificante e de volume, estabilizador de colóides, na retenção de água, dentre outros, o que o torna o grande responsável por atribuir propriedades tecnológicas a maioria dos produtos processados (SINGH et al., 2003).

Assim como a celulose, o amido é uma das fontes mais abundantes de carboidratos, que fica armazenado na forma de grânulos nas plantas, e suas características como forma, associações, tamanho e composição dependem de sua origem botânica (VALDEJÃO et al., 1996; TESTER et al., 2004).

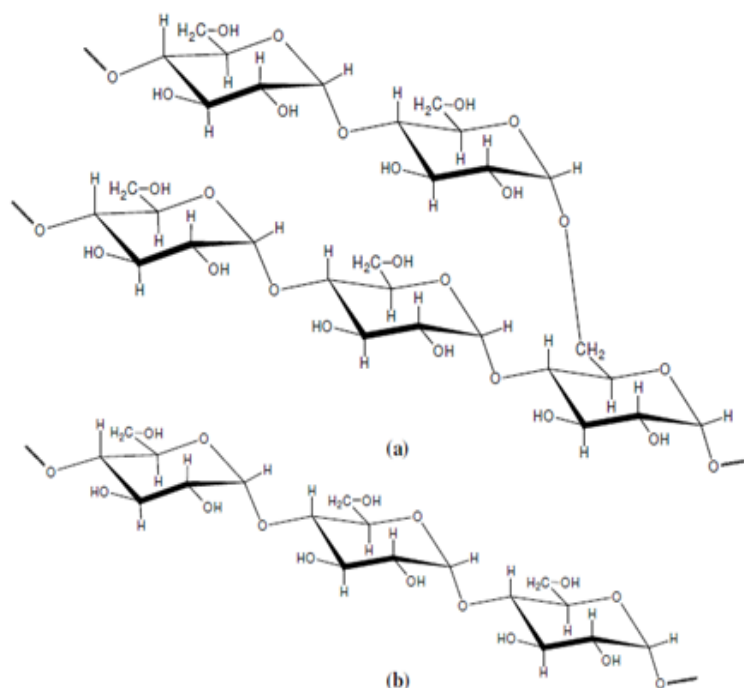
Os amidos são formados por moléculas de amilose e amilopectina que são homopolímeros, constituídos de repetições de unidades de anidro glicose, podendo ser extraído a partir de diversas fontes, tais como, milho, mandioca, aveia, batata, arroz, ervilha, entre outras. A proporção de amilose e amilopectina determinam diferenças nas propriedades estruturais e químicas destes homopolímeros (VASQUES, 2007).

A amilose é formada por unidades de α -D-glucopiranoses ligadas entre si por ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4) caracterizando a parte não ramificada. As moléculas de amilose são formadas por cerca de 200 a 700 unidades de glicose, o que geralmente confere a esta uma forma mais alongada. Embora ilustrada tipicamente por uma estrutura linear de cadeia, a amilose de fato é frequentemente helicoidal. As moléculas de amilose tendem a enrolar-se de forma rígida formando uma única hélice ou ainda

podem formar zonas de junção de duplas hélices paralelas ainda mais rígidas. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio, permitindo que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com iodo (VASQUES, 2007).

A amilopectina é constituída de unidades α -D-glucopiranoses também ligadas umas às outras por ligações α (1 \rightarrow 4), porém, essas cadeias estão unidas entre si por ligações α (1 \rightarrow 6) responsável pela parte ramificada do amido (VASQUES, 2007). Na Figura 4 pode-se observar uma representação das estruturas da amilopectina e amilose, respectivamente.

Figura 4: Representação estrutural da amilopectina (a) e da amilose (b).



Fonte: VASQUES, 2007

O grânulo do amido não solubiliza em água fria devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amilose e amilopectina unidas. Entretanto, na presença de água e aquecimento, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo, processo este conhecido como gelatinização. A temperatura de ocorrência deste processo é chamada de temperatura de gelatinização (T_{gel}), a qual é também dependente da origem botânica do amido (entre 60° C a 75° C). Com a gelatinização, há um aumento da viscosidade do meio a qual atinge o seu máximo na T_{gel} e os grânulos são

totalmente quebrados e as regiões cristalinas desaparecem (COULTATE, 2002; PENG et al., 2007).

O amido granular não possui característica termoplástica. No entanto, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180°C e na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido. Nesse estado fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado (AVÉROUS, 2004).

2.4- Blendas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem reação química intencional entre os componentes, com interação molecular entre as cadeias poliméricas, predominantemente do tipo secundária (LUNA et al., 2015; BARLOW et al., 1981), que podem ser miscíveis ou imiscíveis dependendo do nível de interação termodinâmica entre os mesmos, e podem ser divididas em três categorias:

- Imiscíveis: apresentam morfologia com separação de fase, além de alta tensão interfacial e fraca adesão entre as fases, resultando em baixas propriedades;
- Compatibilizadas: blendas imiscíveis que apresentam propriedades físicas macroscopicamente uniformes, devido à interação química forte (mas sem reação) entre os polímeros que compõe a blenda, proporcionando uma forte adesão entre as fases;
- Miscíveis: apresentam apenas uma fase em sua estrutura (BIZI, 2007).

Se diferem dos compósitos poliméricos, pois os mesmos são materiais constituídos por dois ou mais materiais de natureza diferente, normalmente uma matriz polimérica e pelo menos um material de reforço (inorgânico ou orgânico) que formam fases.

A partir do ano 1960 as misturas poliméricas começaram a ser desenvolvidas, até então, a indústria buscava novos polímeros para suprir a demanda da população,

porém a viabilização comercial de novos polímeros começou a se tornar cada vez mais difícil. O fato é que a opção pelas misturas permite, encurtar o tempo de desenvolvimento de novos materiais, pois a síntese de um novo polímero e o seu desenvolvimento comercial geralmente exigem anos, em contrapartida, uma nova mistura pode ser desenvolvida com um tempo médio bem inferior ao desenvolvimento de um novo polímero, além disso, a combinação de polímeros permite uma adequação mais fina do material às condições específicas de utilização (ROBESON, 2007).

Outra vantagem é a possibilidade de dispensar a construção de novas instalações de polimerização, uma vez que as misturas são obtidas a partir de polímeros já existentes, tornando assim uma estratégia interessante do ponto de vista do custo dos produtos (LIU, 2013), deste modo é possível obter uma gama específica de propriedades, partindo das características individuais dos componentes (KIM et al., 1987).

Pode se destacar algumas razões para a utilização de blendas poliméricas, tais como: melhora de propriedades; promover melhor estabilidade dimensional; reduzir custo do produto; melhora de processabilidade; possibilidade de reaproveitamento de resíduos de polímeros; melhorar a resistência à chama; ajustar a composição da blenda às necessidades do produto final; dentre outros (BIZI, 2007).

Portanto, as blendas poliméricas são uma alternativa tecnológica para se obter materiais poliméricos a um custo relativamente baixo, com as mais diversas especificações, através de combinações de polímeros com as propriedades de interesse (KOOI et al., 2011), com isso, as mesmas se tornaram de grande importância ao setor industrial/comercial, principalmente devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento da síntese de novos polímeros (DESIDERÁ, 2007).

Alguns fatores são importantes e devem ser considerados ao selecionar polímeros para a produção de blendas, pois, o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos dependem dos mesmos, são eles: a miscibilidade e a compatibilidade. Sendo assim, não podem ser utilizados quaisquer materiais, pois, podem ocorrer incompatibilidade e problemas de processamento, não gerando o efeito sinérgico desejado, e as propriedades finais da blenda podem ser inferiores àquelas dos polímeros puros constituintes.

2.5- Fibras de Carbono

Outra vertente de aplicação da lignina é na produção de fibras de carbono a base de lignina, onde vários estudos relacionados buscam por uma fibra que não utilize de derivados de petróleo em sua composição.

As fibras de carbono são materiais de carbono com alta resistência mecânica e funcionalidade para aplicações em construção, eletrônica, transporte e aviação. Atualmente, a maioria destes materiais são produzidos a partir de poliacrilonitrilo, um material a base de petróleo, produto químico não renovável de preço relativamente alto, enquanto a lignina é barata, um recurso altamente acessível e renovável.

As fibras são formadas através de métodos de fiação, incluindo a fiação por fusão, a rotação húmida, a centrifugação a seco e a eletrofiação. Em seguida, ocorre o processo de estabilização, onde as fibras são oxidadas, reticuladas e estabilizadas termicamente para a pirólise. Após a carbonização e/ou processos adicionais (ativação e grafitação), obtêm-se as fibras de carbono à base de lignina (FANG et al., 2017).

As ligninas foram estudadas pela primeira vez para avaliar a sua habilidade em fusão em 2013 por Awal e Sain. Em suas pesquisas, as ligninas obtidas pela polpação soda de madeira foram secas a 160 ° C durante 45 minutos para eliminar substâncias voláteis e depois misturadas com polióxido de etileno para obter fiação. Uma patente de Sjöholm et al.(2013) descreveu um método de produção de fibras de carbono a base de lignina (LFC) a partir de ligninas de soda, mas os detalhes não foram apresentados. As LFCs baseados em ligninas de soda foram desenvolvidas no estudo de Liu et al.,1954, que optou por empregar um novo método de rotação conhecido como "gel-spinning".

Com o desenvolvimento rápido de nanofibras de carbono a base de lignina (LCNFs), foram relatadas novas técnicas de produção, novos foram sintetizados por Xu et al., 2014. Catalisadores, por exemplo, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou PdCl_2 , foram adicionados a soluções eletrofiação (2% em peso em relação à massa total da lignina).

Para a produção de nanofibras de carbono a base de lignina, FANG, et al., 2017, traz em seu artigo que, o primeiro passo é o pré-tratamento de ligninas: purificação, refinação, modificação adicional e a mistura. As ligninas pré-tratadas são transformadas em fibras através de abordagens de extrusão, incluindo a fiação por fusão, a rotação húmida, rotação a seco. Posteriormente, as fibras de lignina são estabilizadas em temperatura de 200-280 °C sob atmosfera de ar ou oxigênio, resultando em mais estruturas reticuladas. As fibras obtidas são livres de fusão ou fusão entre si na

subsequente carbonização passo que atinge a temperatura $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob uma atmosfera inerte. Após a carbonização, elementos de impurezas dentro das fibras (como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) são removidos e estruturas mais condensadas são formadas, levando a materiais com alta resistência mecânica.

3- OBJETIVOS

3.1- Objetivos Gerais

O presente trabalho têm como objetivo a produção e caracterização de blendas de amido de milho e lignina Kraft oxipropilada.

3.2- Objetivos Específicos

- Realizar a oxipropilação da lignina;
- Obter a blenda de poliol e amido;
- Avaliar a produção de fios a partir da blenda obtida;
- Promover a pirólise dos fios obtidos;
- Caracterizar os materiais por FTIR, MEV, TGA, DSC, ângulo de contato, solubilidade e poder de umedecimento.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Obtenção de Polioli por reação de oxipropilação

Para este procedimento utilizou-se, lignina Kraft em pó, oriunda do processo de produção de celulose de eucalipto da Empresa Suzano S.A.; hidróxido de potássio (KOH) da marca SIGMA ALDRICH com $\geq 85\%$ de pureza; óxido de propileno $\geq 99\%$ de pureza, da marca SIGMA ALDRICH; e o equipamento responsável pela realização da reação foi o Reator Parr Mod. 4848.

A reação de oxipropilação realizou-se com a mistura da lignina, o óxido de propileno e o hidróxido de potássio, sendo os mesmos adicionados ao copo do reator ao mesmo tempo, sem nenhum tratamento prévio. Em seguida, após o equipamento ser fechado corretamente, iniciou-se a reação com temperatura programada de 200 °C e registrou-se os valores de temperatura e pressão a cada 10 min. Cada reação teve duração média de 1h e 40 min, sendo o final da reação indicado pela pressão igual a zero.

O procedimento foi realizado utilizando o teor de KOH fixo (10% em massa), proporcional ao teor de lignina, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores dos componentes utilizados nas reações de oxipropilação da lignina.

Reações	Lignina (g)	Óxido de propileno (mL)	Hidróxido de potássio (g)	Pressão máxima atingida (bar)	Temperatura máxima atingida (°C)
OP1	15,03	75	1,53	54	370
OP2	22,50	75	2,30	25	310
OP3	30,00	75	3,01	26	311
OP4	37,68	75	3,84	26	296
OP5	42,25	75	4,60	9	213

Fonte: O Autor

As quantidades de cada componente para a obtenção do polioli foram estabelecidas seguindo dados de pesquisa realizada por ROSA, 2014.

Realizou-se a caracterização por FTIR dos produtos das reações a fim de se obter a confirmação de ocorrência da reação química.

4.2- Estudo preliminar da produção das misturas de amido *in natura* com o polioli.

Para este procedimento utilizou-se, amido de milho *in natura*, polioli OP4, resultante da reação 4 de oxipropilação, Tabela 1, o equipamento responsável pela realização da mistura foi o Reator Parr Mod. 4848.

Primeiramente testou-se adicionar o amido *in natura* ao polioli obtido da reação 4 de oxipropilação, Tabela 1, (OP4), a fim de verificar a textura e aparência do material, com a finalidade de confecção de filmes e fios.

As misturas aconteceram no Reator Parr, o mesmo utilizado na reação de oxipropilação, porém, não houve o controle de pressão, sendo as válvulas afrouxadas, para a saída de vapores. Foi utilizado o sistema de homogeneização e aquecimento do equipamento, sendo realizadas três misturas com diferentes quantidades de amido e polioli, além de diferentes temperaturas, descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidades dos componentes utilizados nas misturas de Polioli e Amido *in natura*, e as respectivas temperaturas aplicadas em cada mistura.

Mistura	Temperatura (°C)	Amido (g)	Polioli (g)	Razão amido:polioli (g/g)
MAN1	60	10,00	10,00	1:1
MAN2	120	10,00	10,00	1:1
MAN3	120	20,00	10,00	2:1

Fonte: O Autor

Cada mistura permaneceu sob temperatura controlada (citada na Tabela 2) por aproximadamente 30 minutos. Sabe-se que o amido decompõe-se à temperatura de 200 °C, com isto, definiu-se uma temperatura abaixo. Em seguida as misturas foram depositadas em placa de pétri, levadas à estufa a 60 °C para secagem, para retirada do excesso de água e posteriores caracterizações.

4.3- Gelatinização do amido

A gelatinização do amido se deu, com a mistura de amido de milho *in natura* e água em béquer, onde sob temperatura de aproximadamente 150 °C em chapa de aquecimento, obteve-se o amido gelatinizado (AG PURO). Utilizou-se 20 g de amido de milho, adicionados a 75 mL de água, sendo a mistura aquecida durante 30 min.

Fez se necessário esta etapa a fim de se promover uma mistura mais homogênea possível evitando a presença dos grânulos do amido inteiros, proporcionando melhor eficiência na fabricação dos filmes e fibras.

4.4-Produção de Blendas

4.4.1-Mistura de amido gelatinizado com poliol

Nas misturas do AG PURO com OP4, os materiais utilizados foram o poliol (OP4) e a amostra de amido de milho gelatinizado (AG PURO). As misturas ocorreram no Reator Parr, o mesmo utilizado na reação de oxipropilação, porém, não houve o controle de pressão, sendo as válvulas afrouxadas, para a saída de vapores. Foram utilizados os sistemas de homogeneização e aquecimento do equipamento, sendo realizadas três misturas (MAG1, MAG2, MAG3) com diferentes proporções de amido e poliol, à aproximadamente 100° C, como descrito na Tabela 3:

Tabela 3 – Razão Amido:Poliol das misturas.

Mistura	Razão Amido:Poliol (g/g)
MAG1	2:1
MAG2	3:1
MAG3	5:1

Fonte: O Autor

Cada mistura permaneceu sob temperatura controlada de 100°C por aproximadamente 40 minutos, em seguida as mesmas foram submetidas a ultrassom por 6h em temperatura ambiente, com o propósito de eliminar bolhas de ar nas amostras, e por fim foram depositadas em placas de pétri, levadas a estufa por 12 horas a 60°C para secagem.

Pode-se observar na Tabela 4, as massas em gramas de OP4 utilizadas em cada mistura.

Tabela 4 – Massas de OP4 utilizadas nas misturas.

Mistura	Massa de Poliols (g)
MAG1	10,00
MAG2	7,50
MAG3	5,00

Fonte: O Autor

4.5- Caracterizações dos materiais obtidos

Os materiais utilizados e produzidos neste trabalho foram caracterizados por técnicas espectroscópicas para avaliar sua composição química (amido, lignina, blendas e polióis), por análises térmicas para avaliar suas estabilidades térmicas e outras transições (amido, lignina, blendas e polióis), por microscopia para avaliação morfológica (amido, blendas, polióis e fibras), absorção de umidade (amido e blendas), ângulo de contato e testes (amido e blendas) de solubilidade (amido e blendas).

4.5.1- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros vibracionais no infravermelho foram registrados no equipamento FTIR Frontier da marca PerkinElmer, modo ATR (*Attenuated Total Reflection*) com detector de CsI, utilizando alguns miligramas de amostra suficientes para cobrir a superfície de análise. A quantidade de varreduras para cada espectro foi de 16 acumulações, com velocidade de varredura 0,2 cm s⁻¹ na região de 4000 a 500 cm⁻¹.

4.5.2- Análise Termogravimétrica -TGA

A análise de TGA/DTG foi realizada no Laboratório de equipamentos multiusuários do Pontal do ICENP, da Universidade Federal de Uberlândia, no Campus Ituiutaba. As amostras foram analisadas em atmosfera de Nitrogênio (N₂) com fluxo de 50 mL/min., com variação de temperatura de 25 °C a 600 °C, e taxa de aquecimento de

10 °C/min. O equipamento utilizado foi o TGA 55, da TA Instruments, sendo utilizados aproximadamente seis miligramas de cada amostra nos ensaios.

4.5.3- Calorimetria Exploratório Diferencial - DSC

Pesou-se cerca de 6,00 mg de amostra em um porta amostra de alumínio, sendo a referência utilizada, um porta amostra vazio. Em seguida, o material foi submetido à programação de temperatura, sendo utilizadas duas varreduras, a primeira variando da temperatura de -70 °C à 175 °C (para o poliol foi de -70 °C a 100 °C), e a segunda, de -70 °C à 200 °C. Empregou-se N₂ como atmosfera com fluxo de 50 mL/min., e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta análise foi realizada no laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

4.5.4- Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As micrografias para as amostras foram registradas no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétron secundário e tensão de aceleração 5,0 Kv.

As amostras foram colocadas sobre a fita adesiva dupla face de carbono incorporada na base do suporte metálico do microscópio eletrônico e recobertas com fina camada de ouro, sendo as leituras realizadas nas regiões de superfície e fratura.

4.5.5- Absorção de umidade

Para realizar a análise de absorção de umidade, foi utilizado um ambiente com aproximadamente 94% de umidade, onde preparou-se uma solução saturada de Nitrato de Potássio (KNO₃), com 50 ml de água e 16,0608g de KNO₃, observando o coeficiente de solubilidade do nitrato de potássio e em seguida, a solução foi colocada dentro de placa de pétri, que foi acomodada no fundo de um dessecador. Fechou-se o dessecador com a tampa, sendo que o mesmo permaneceu lacrado por 24 h para obtenção de um ambiente com a umidade desejada. A temperatura do local onde foi realizado o experimento foi estabilizada para 20°C.

As amostras foram maceradas com o auxílio de almofariz e pistilo e levadas à estufa com temperatura de 60°C por 24 h, para retirada do excesso de umidade. Após a secagem o material foi pesado em uma balança analítica de precisão em duplicata e colocado em um separador de materiais de plástico. Após a pesagem, as amostras foram inseridas no dessecador com umidade de 94%.

Verificou-se a massa das amostras, a primeira vez após 16 h, a segunda vez com 48 h, em sequência um dia sim outro não, até totalizar 15 dias, a fim de verificar o ganho de massa relativo a absorção de umidade em função do tempo. Por fim, aplicou-se a seguinte equação para obtenção dos resultados finais:

Equação 1

$$\% = \frac{m.final - m.inicial}{m.inicial} \cdot 100$$

LEGENDA: %: porcentagem de absorção de umidade

m. final: massa final

m. inicial: massa inicial

4.5.6- Ângulo de contato

Foram preparados filmes das misturas (MAG1, MAG2, MAG3) e do AG PURO e as medições dos ângulos de contato foram realizadas depositando gotas dos diferentes solventes sobre a superfície dos filmes. Os solventes de diferentes polaridades utilizados, foram: água, etileno glicol, dimetilsulfóxido (DMSO) e N,N-dimetilformamida (N,N-DMF). O equipamento utilizado foi o medidor de ângulo de contato DataPhysics OCA, e software SCA- 20.

Utilizando as imagens gravadas, o software determina o ângulo de contato ajustando uma expressão matemática ao formato da gota (Young-Laplace) e calculando a inclinação da tangente à gota na interface líquido-sólido-vapor.

As energias de superfície das amostras foram determinadas a partir do modelo descrito por Owens e Wendt (OWENS et al., 1969). Na Equação 2, pode-se observar a equação de Owens-Wendt.

Equação 2

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}}$$

LEGENDA: γ_L : tensão superficial do líquido puro

γ_S^d : energia de superfície do sólido (componente dispersiva)

γ_L^d : tensão superficial do líquido (componente dispersiva)

γ_S^p : energia de superfície do sólido (componente polar)

γ_L^p : tensão superficial do líquido (componente polar)

Θ : ângulo de contato

Foram realizadas cinco medidas para cada amostra com cada solvente, totalizando 10 ângulos medidos. Então, os valores dos ângulos apresentados nos resultados são uma média de 10 valores. São dois ângulos de cada gota (lado direito e esquerdo).

Os dados das tensões superficiais dos solventes usados nos cálculos da equação podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados referentes às tensões superficiais de cada solvente.

Solvente	Tensão Superficial (mN/m)		
	γ^p	γ^d	γ
Água	51,0	21,8	72,8
Etileno Glicol	19,0	29,0	48,0
N,N-DMF	11,2	24,0	35,2
DMSO	8,0	36,0	44,0

Fonte: O Autor

LEGENDA: γ^p = componente polar

γ^d = componente dispersivo

γ = energia de superfície

4.5.7- Teste de solubilidade

Para testar a solubilidade das amostras tomou-se como base a Teoria de Hildebrand, bem como os parâmetros de solubilidades propostos pelo mesmo.

Inicialmente realizou-se a maceração das amostras com auxílio de grau e pistilo, em sequencia, pesou-se e misturou-se, em béquer de 100 mL, quantidades de aproximadamente 0,5000 g de cada amostra (MAG1, MAG2, MAG3) com 50 mL de cada solvente, estes que foram selecionados na tabela de parâmetros de solubilidade de Hildebrand. Os dados de massas de cada amostra para cada solvente utilizado estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Massas das amostras (MAG1, MAG2, MAG3) para cada solvente com seus respectivos valores de parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ), obtidos no Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, 1983.

Amostra	Massa (g)	Solvente	δ (Mpa)
MAG1	0,5012	n-hexano	7,24
MAG2	0,5028		
MAG3	0,5030		
MAG1	0,5033	�gua	23,5
MAG2	0,5024		
MAG3	0,5013		
MAG1	0,5007	Tolueno	8,91
MAG2	0,5012		
MAG3	0,5003		
MAG1	0,5001	Glicerol	21,10
MAG2	0,5009		
MAG3	0,5001		
MAG1	0,5024	Acetona	9,77
MAG2	0,5020		
MAG3	0,5012		
MAG1	0,5005	�lcool	12,92

MAG2	0,5016	etílico	
MAG3	0,5000		
MAG1	0,5020	Etilenoglicol	16,30
MAG2	0,5009		
MAG3	0,5018		
MAG1	0,5001	Álcool	14,28
MAG2	0,5018	metílico	
MAG3	0,5006		
MAG1	0,5004	Piridina	10,61
MAG2	0,5009		
MAG3	0,5007		
MAG1	0,5010	Isopropanol	11,5
MAG2	0,5004		
MAG3	0,5012		

Fonte: O Autor

Os béqueres com as misturas (amostra + solvente) foram colocados em agitador magnético durante 24 h em temperatura ambiente, a fim de garantir maior dissolução das amostras no respectivo solvente. Realizou-se então a filtragem da mistura em cápsula de porcelana previamente “tarada” por meio de funil analítico, papel de filtro e algodão. Colocou-se então, este material na estufa em temperatura de 105° C por 12 h. Após secagem, realizou-se a pesagem das cápsulas para determinar a massa final de amostra dissolvida. Por fim, realizou-se os cálculos de porcentagem de solubilidade de cada amostra por solvente. Abaixo pode-se observar a equação utilizada:

Equação 3

$$X = \frac{(PR \cdot 100)}{PA}$$

LEGENDA: PA: peso, em gramas, da amostra utilizada.

PR: peso, em gramas, do material resultante após secagem.

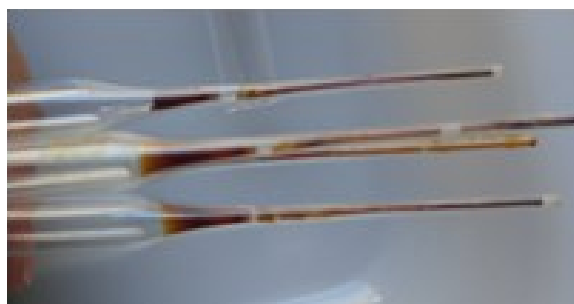
X: porcentagem de solubilidade das amostras em cada solvente.

O parâmetro de solubilidade é um valor numérico que indica o comportamento relativo da solvência de um solvente específico, onde o mesmo é derivado da densidade de energia coesiva do solvente, que por sua vez é derivado do calor de vaporização.

4.6- Produção dos fios

Para a produção dos fios preparou-se as misturas de OP4 mais AG PURO, descritos previamente na Tabela 4, seguindo procedimento descrito no tópico 4.4.1. Ao serem retiradas do reator as amostras foram reservadas e posteriormente adicionadas, com o auxílio de uma seringa, à pontas de pipetas de Pasteur de vidro, que serviram como molde, deixando os fios modelados até secagem do material, como pode-se observar na Figura 5.

Figura 5: Amostras em moldes para modelagem dos fios



Fonte: O Autor

A secagem do material ocorreu de forma natural sem a utilização de processo térmico ou ambiente controlado.

4.7- Queima dos fios

Para o processo de queima das fibras, primeiramente retirou-se as amostras dos moldes com o auxílio de uma pinça, em seguida as mesmas foram colocadas em cápsulas de porcelana. A queima dos fios foi dividida em duas etapas, estabilização, para garantir a infusibilidade do material, e carbonização.

Na estabilização, as cápsulas com as amostras foram colocadas dentro do forno mufla EDG 3000, e aquecidas 5°C por min. Até atingir 250°C sendo mantidas nesta temperatura por 1h.

Na segunda e última etapa, denominada carbonização, as fibras após serem termoestabilizadas, foram novamente colocadas no forno, o qual foi adaptado para se obter uma atmosfera inerte, sendo utilizado um tubo de quartzo que foi inserido dentro do sistema de aquecimento, para exercer a função de canalizar o gás nitrogênio no interior do equipamento, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6: Sistema para entrada de gás nitrogênio no forno.



Fonte: O Autor

As amostras foram carbonizadas uma a uma, sendo que as mesmas foram colocadas dentro do tubo de quartzo, a fim de se garantir que as fibras estivessem em ambiente inerte, como pode ser observado na Figura 7. A taxa de aquecimento nesta etapa foi de 20 °C por min. Até 900 °C, sendo mantida nessa temperatura por 10 h.

Observa-se na literatura uma faixa de carbonização mais alta, porém estabeleceu-se a máxima temperatura como 900 °C, pois o equipamento utilizado atinge temperatura máxima de 900 °C.

Figura 7: Amostra sendo carbonizada em atmosfera inerte.



Fonte: O Autor

As taxas de temperaturas e tempos de cada etapa foram estabelecidas seguindo dados de pesquisa realizada por SOUTO et al., 2015.

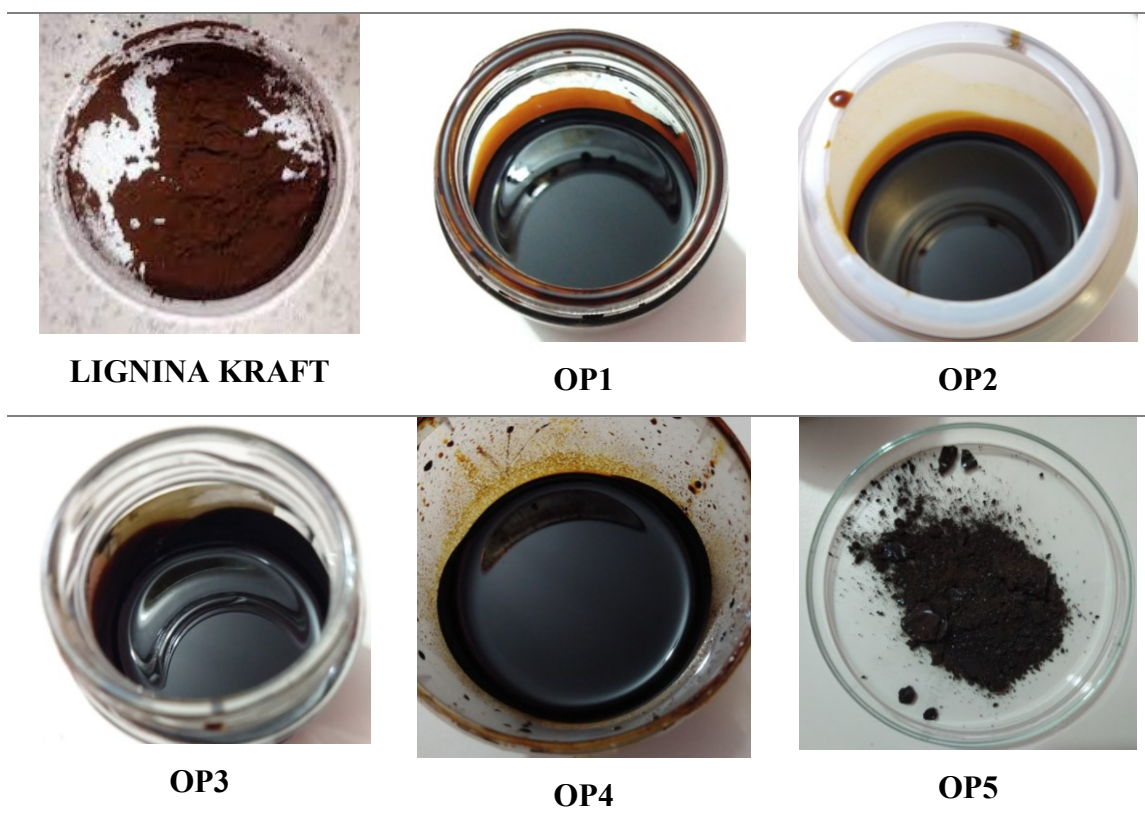
O material resultante da carbonização foi submetido à Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para se obter informações morfológicas das fibras.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Obtenção do Polioli por reação de oxipropilação

Testou-se a mistura dos componentes da reação até que se obteve um produto com aspecto viscoso, sem total endurecimento, após total reação da lignina. Ao todo, foram realizadas cinco reações, que podem ser visualizadas na Figura 8, utilizando diferentes valores de massas de lignina Kraft, óxido de propileno e hidróxido de potássio, os quais foram destacados na Tabela 1, na seção Materiais e Métodos.

Figura 8: Produtos das reações de oxipropilação da lignina kraft.



Fonte: O Autor

Das reações OP1 a OP4 observou-se o produto com característica líquida, porém à medida que se aumentava a quantidade de lignina, aparentemente, mais viscoso ficava o polioli produzido. Testou-se aumentar mais ainda a proporção de lignina na reação OP5, porém, obteve-se um material mais endurecido, seco, pulverizado, semelhante a lignina de sofrer a reação de oxipropilação.

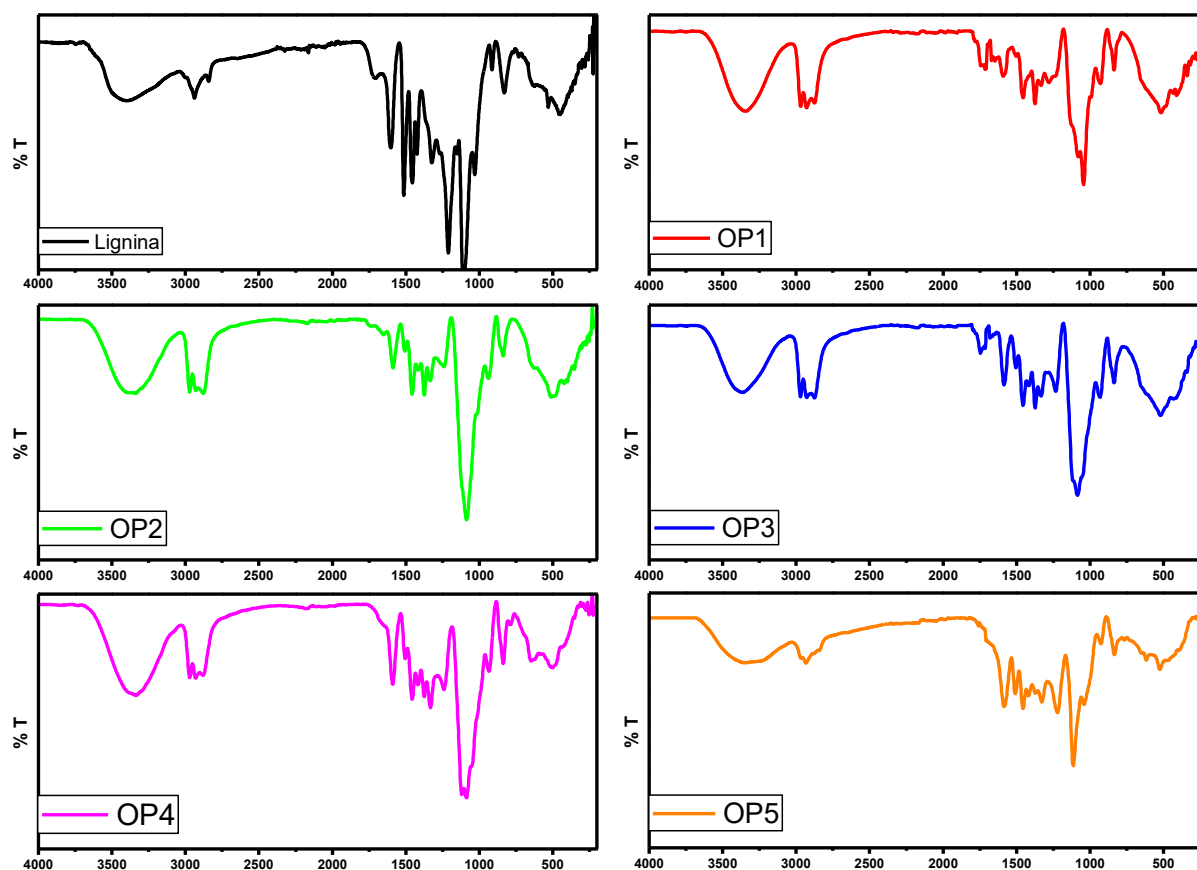
Com isso, as misturas com amido foram todas realizadas com o poliol resultante da reação OP4, pois foi a que resultou em um material líquido de aparência viscosa e com maior teor de lignina dentre os polióis obtidos.

O poliol resultante das reações de oxipropilação da lignina Kraft realizadas neste trabalho consiste basicamente de polióxido de propileno e lignina oxipropilada.

5.1.1- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier dos Polióis

Realizou-se a caracterização por FTIR da lignina Kraft e dos produtos das reações OP1, OP2, OP3, OP4 e OP5 a fim de se obter a confirmação de ocorrência da reação química, os quais podem ser observados na Figura 9.

Figura 9: Espectros no FTIR da lignina e dos polióis



Fonte: O Autor

LEGENDA: Eixo y: % T

Eixo x: número de ondas (cm⁻¹)

Os espectros de FTIR observados na figura 9 revelaram características relevantes do processo de oxipropilação, em todas as amostras testadas, tais como: aumento da intensidade do estiramento de CH alifático ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) e aparecimento de novos picos em torno de 2970 cm^{-1} e $1375-1450\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao grupo metila do poliol incorporado ao material.

Observou-se a presença dos homopolímeros formados durante a reação de oxipropilação devido à presença do pico em torno de 2931 cm^{-1} , além do aumento e mudança na região de absorção do estiramento C-O ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$) relacionado à função éter proveniente da reação de polimerização (SERRANO et al., 2010; MENEZES et al., 2009).

Após análise dos dados verificou-se que a reação de oxipropilação ocorreu nas amostras analisadas, tendo como evidência, na comparação do espectro da lignina e as cinco amostras de poliol, a mudança na estrutura física e a alteração dos espectros.

5.2- Estudo preliminar da produção das misturas de amido *in natura* com o poliol

Nesta etapa, adicionou-se amido *in natura* ao poliol, buscando encontrar uma mistura com características termoplásticas com as composições apresentadas na Tabela 2. Na Figura 10, pode-se observar as imagens do amido *in natura*, de OP4 e dos produtos das misturas.

Figura 10: Produto das misturas de amido *in natura* e OP4.



Amido *in natura*



OP4



MAN1: 1:1 / 60°C



MAN2: 1:1 / 120°C



MAN3: 2:1 / 120°C

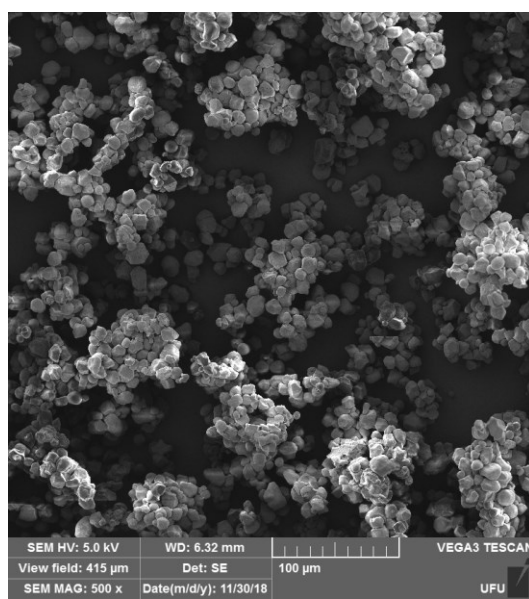
Fonte: O Autor

As duas primeiras (MAN1 e MAN2) apresentaram aparência viscosa, porém bem consistente, já a terceira (MAN3) resultou em um material pulverizado. Não foi possível obter filme homogêneo a partir de nenhuma das três misturas.

5.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura do amido *in natura*

Na Figura 11 pode-se observar a imagem da amostra de amido *in natura*, em ampliação de 500x, obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 11: Imagem da amostra de amido *in natura*.



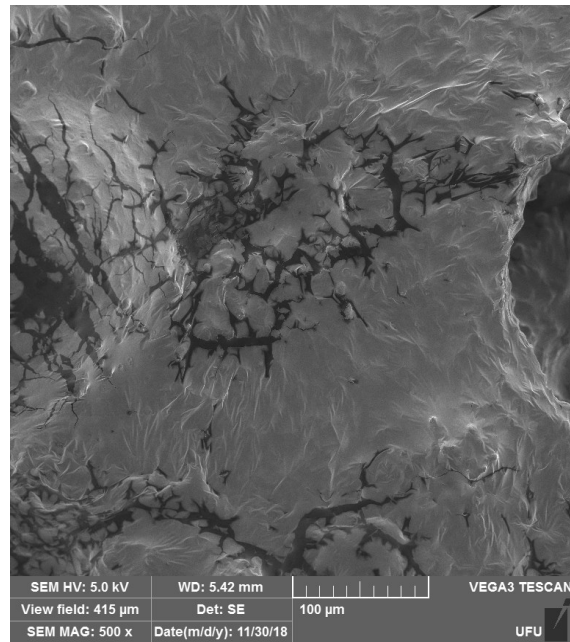
Fonte: O Autor

Através da análise da imagem pode-se observar a estrutura do amido, formada por grãos de formas e tamanhos próximos uns dos outros, onde os mesmos encontram-se agrupados, formando vários aglomerados. Esta imagem é de extrema importância para o estudo, pois é necessário conhecer a estrutura do material utilizado nas pesquisas, sendo que o objetivo para se obter um produto satisfatório é que todos estes grânulos do amido sejam desestruturados o que possibilita melhor homogeneidade dos componentes das misturas preparadas.

5.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura das misturas de OP4 e amido *in natura*

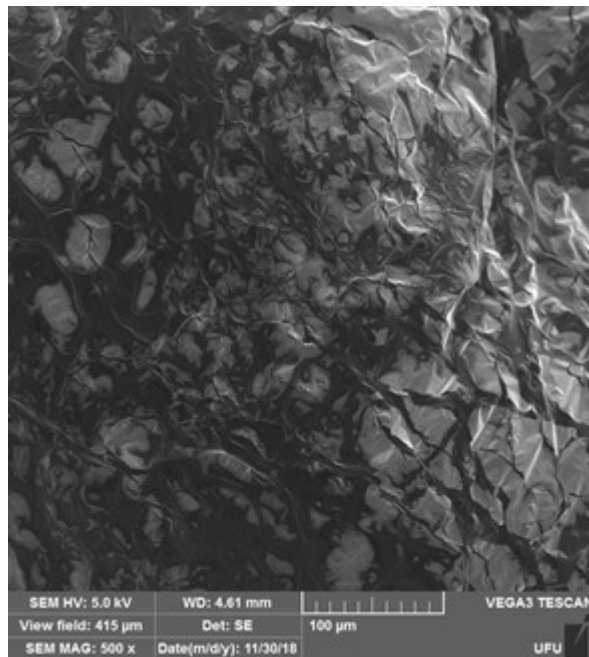
Na Figura 12 pode-se observar a imagem da superfície da primeira mistura de OP4 e amido *in natura* (MAN1), na Figura 13 pode-se observar a imagem da superfície da segunda mistura de OP4 e amido *in natura* (MAN2) e na Figura 14 pode-se observar a imagem da superfície da terceira mistura de OP4 e amido *in natura* (MAN3), todas em ampliações de 500x, obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 12: Imagem da amostra MAN1.



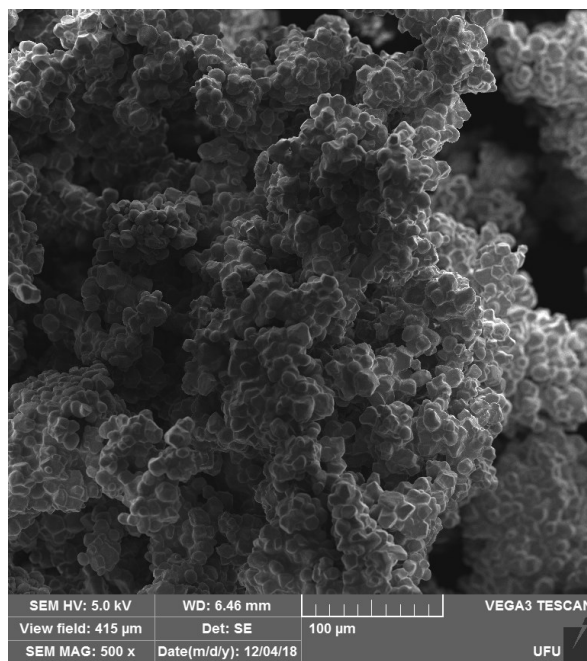
Fonte: O Autor

Figura 13: Imagem da amostra MAN2.



Fonte: O Autor

Figura 14: Imagem da amostra MAN3.



Fonte: O Autor

Após observar a imagem de MAN1, verifica-se que não houve total mistura dos componentes, pois é possível avistar grãos de amido inteiros. Na imagem pode-se ver nitidamente estruturas aparentemente idênticas as observadas no amido *in natura*, Figura 11. Isto indica que apesar de utilizar a proporção de amido mais poliol 1:1 (g/g), à temperatura de 60°C por 30 minutos, não foi possível adquirir um produto totalmente homogêneo e com características ideais para a produção dos filmes e fios.

A diferença entre MAN1 e MAN2 é basicamente a temperatura aplicada no momento da realização da mistura. Em MAN2 observa-se que houve a diminuição da aparência de estruturas de grão de amido, mas mesmo assim é possível identificar uma ou outra em algumas regiões das imagens. Outro ponto observado foi que, apesar de se utilizar a mesma proporção nas duas misturas, o aumento da temperatura em MAN2 provocou mudanças na superfície da amostra, onde é possível observar um certo "enrugamento", tornando a mesma menos lisa e uniforme.

As características observadas nos indicam que apesar de utilizar a proporção de amido mais poliol 1:1 (g/g), em temperatura mais elevada (120°C) por 30 minutos, não foi possível adquirir um produto totalmente homogêneo e com características ideais para a produção dos filmes e fios.

A imagem de MAN3, Figura 14, mostra vários grãos de amido aglomerados, demonstrando o que já se vê a olho nu, uma mistura saturada de amido, onde a proporção utilizada entre amido mais poliol tornou o produto inviável para a utilização na pesquisa, sendo que a textura e características estruturais observadas estão totalmente fora do desejado.

Com isso, a partir da literatura SOUTO et al., 2015, concluiu-se que as características observadas indicam que apesar de utilizar a proporção de amido mais poliol 2:1 (g/g), à temperatura de 120°C por 30 minutos, mais uma vez, não foi possível adquirir um produto totalmente homogêneo e com características ideais para a produção dos filmes e fios.

Após analisar as imagens de MEV das 3 misturas iniciais, viu-se a necessidade da desestruturação do amido, provocando a quebra dos grãos do mesmo, antes de ser misturado ao poliol, pois mesmo com a aplicação de diferentes temperaturas verificou-se que os grãos continuavam inteiros após as misturas, utilizando esses parâmetros de processo.

5.3- Gelatinização do amido

Após aquecimento da mistura do amido de milho *in natura* com água obteve-se a amostra de amido gelatinizado (AG PURO), para posterior adição ao poliol, como pode ser observado na Figura 15.

Figura 15: AG PURO



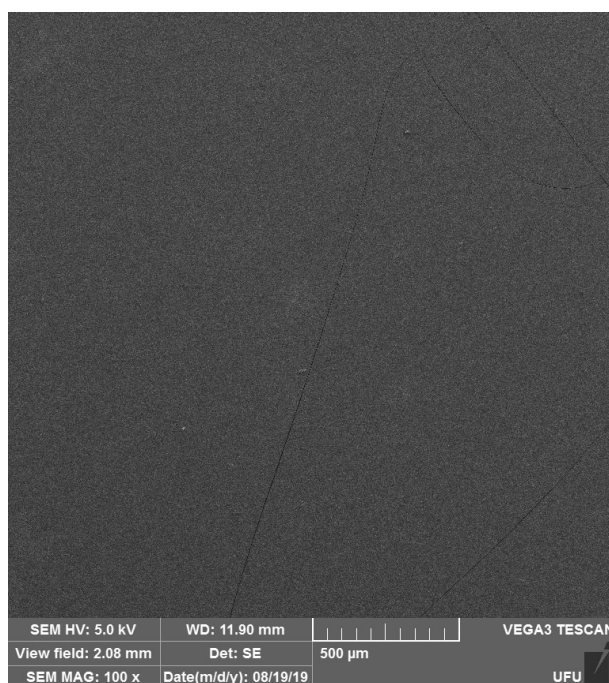
Fonte: O Autor

O material resultante da gelatinização do amido foi submetido à Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para se obter informações morfológicas do mesmo.

5.3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra AG PURO

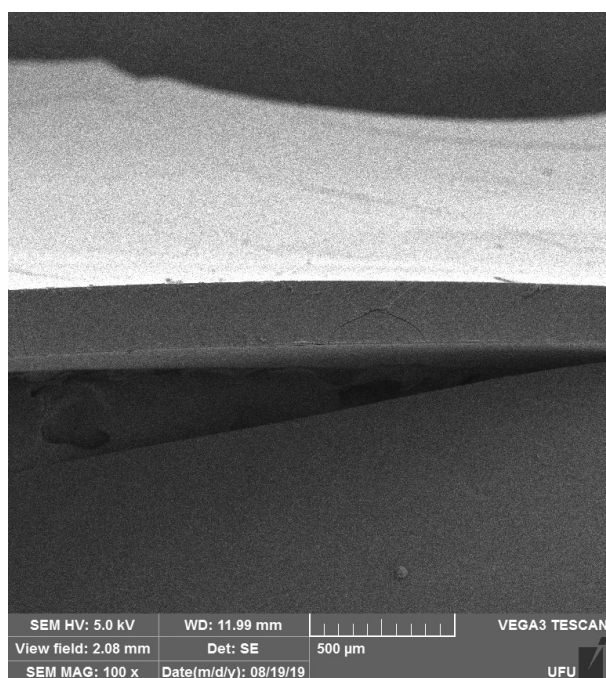
Na Figura 16 pode-se observar as imagens da superfície do filme de AG PURO, em ampliações de 100x, e na Figura 17 pode-se observar as imagens da região de fratura, 100x, obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 16: Imagem da superfície do filme de AG PURO.



Fonte: O Autor

Figura 17: Imagem da região de fratura de AG PURO.



Fonte: O Autor

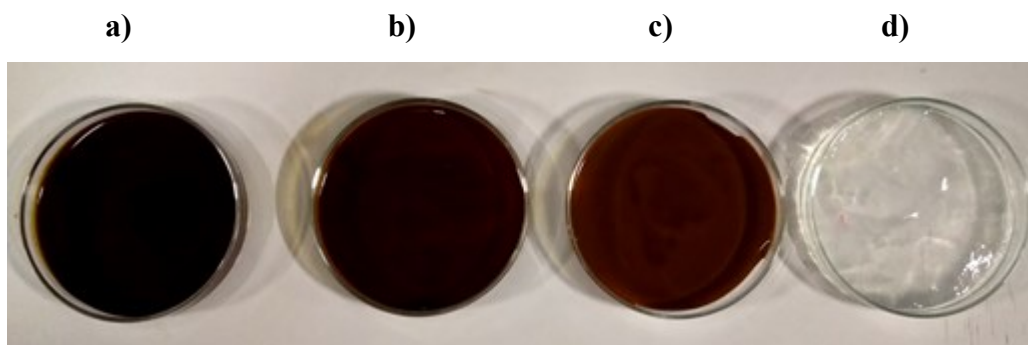
Analisando as imagens de MEV da amostra AG PURO, após comparação com literatura, SILVA et al., 2009, pode-se observar que não há presença de grânulos de amido, confirmando assim, a total gelatinização do mesmo, tornando possível a partir deste material dar continuidade às misturas com OP4 a fim de se obter um produto homogêneo.

5.4- Produção de Blendas

5.4.1-Mistura de amido gelatinizado com poliol

Misturou-se o OP4 com de amido gelatinizado (AG PURO) em diferentes proporções, conforme descrito na Tabela 3, as quais podem ser observadas na Figura 18.

Figura 18: Filme das misturas de amido gelatinizado mais poliol: **a)** MAG1 2:1 **b)** MAG2 3:1; **c)** MAG3 5:1; **d)** AG PURO.



Fonte: O Autor

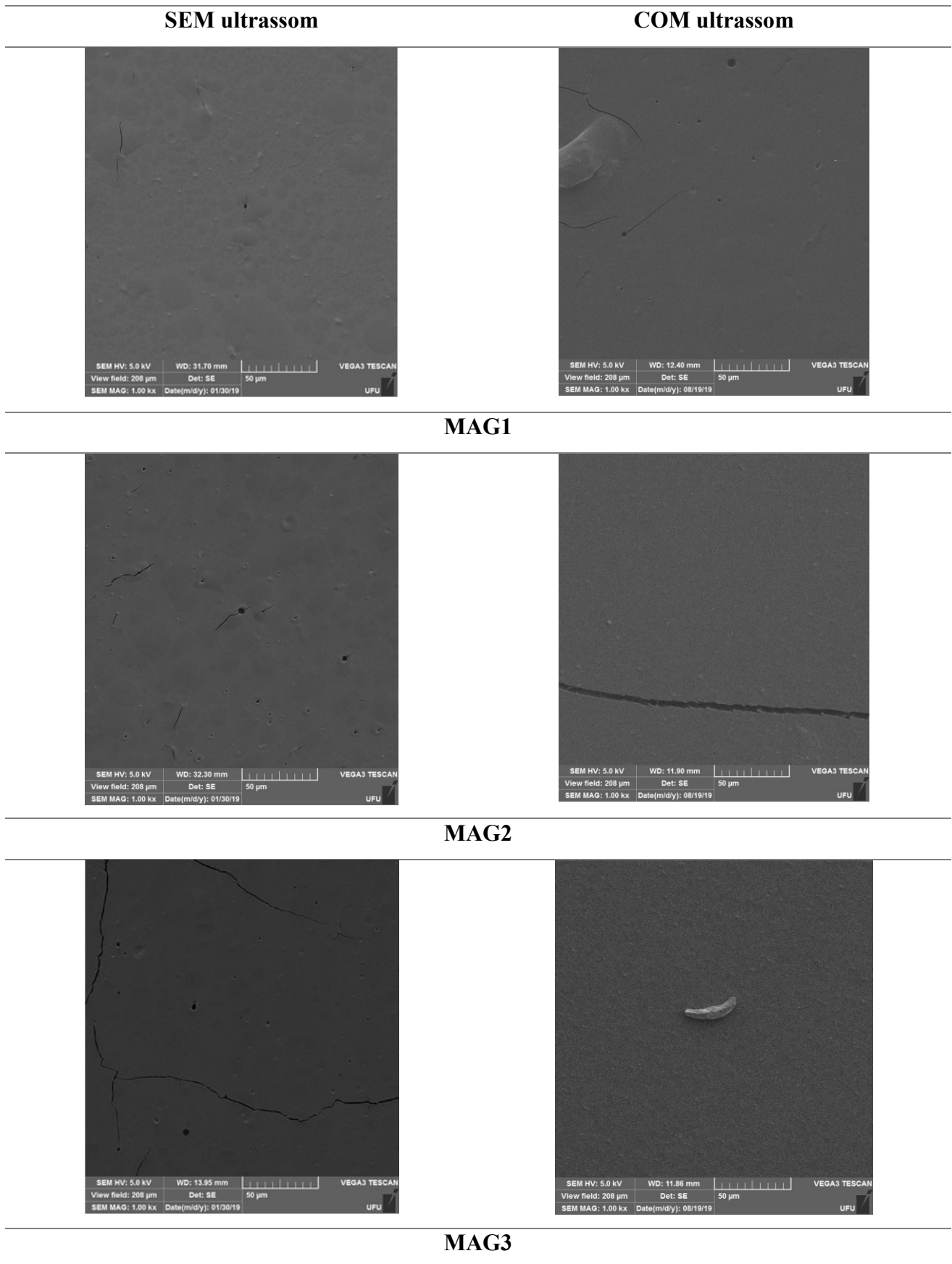
Observou-se na Figura 18, uma gradativa diminuição do tom da cor castanho, sendo a amostra a), mais escura, onde a proporção entre amido e poliol é 2:1 e, c) mais clara, onde a proporção entre amido e poliol é 5:1. Deste modo, notou-se que a cor das amostras está ligada a quantidade, ou concentração de lignina (poliol) presente nas mesmas, sendo que a mais escura possui maior quantidade de poliol e a mais clara, menor.

5.4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura das blendas de AG PURO e OP4

Em uma primeira etapa, realizou-se o MEV das três amostras e observou-se em todas elas a presença de poros, quando analisadas as imagens da região de fratura. Com isso, a fim de excluir a possibilidade de que esses poros fossem formados a partir da possível formação de bolhas no ato da mistura, após a realização do preparo das amostras, submeteu-se as mesmas ao banho ultrassônico para eliminar quaisquer bolhas, antes da fabricação dos filmes. Quando o banho de ultrassom é utilizado em líquidos, ocorre um o fenômeno denominado cavitação, as radiações eletromagnéticas transmitidas no meio, criam ciclos de compressão e de rarefação. A partir daí, as ondas ultrassônicas geram pequenas bolhas de vácuo no líquido, que crescem no decorrer dos ciclos, até as bolhas implodirem, pois atingem um volume no qual não podem mais absorver energia (GOGATE, 2008).

Na Figura 19 pode-se observar as imagens de superfície da mistura MAG1, MAG2 e MAG3 sem passar pelo banho de ultrassom e após passar pelo banho de ultrassom, com magnitudes de 1000x obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 19: Imagens das superfícies das misturas MAG1, MAG2 e MAG3.

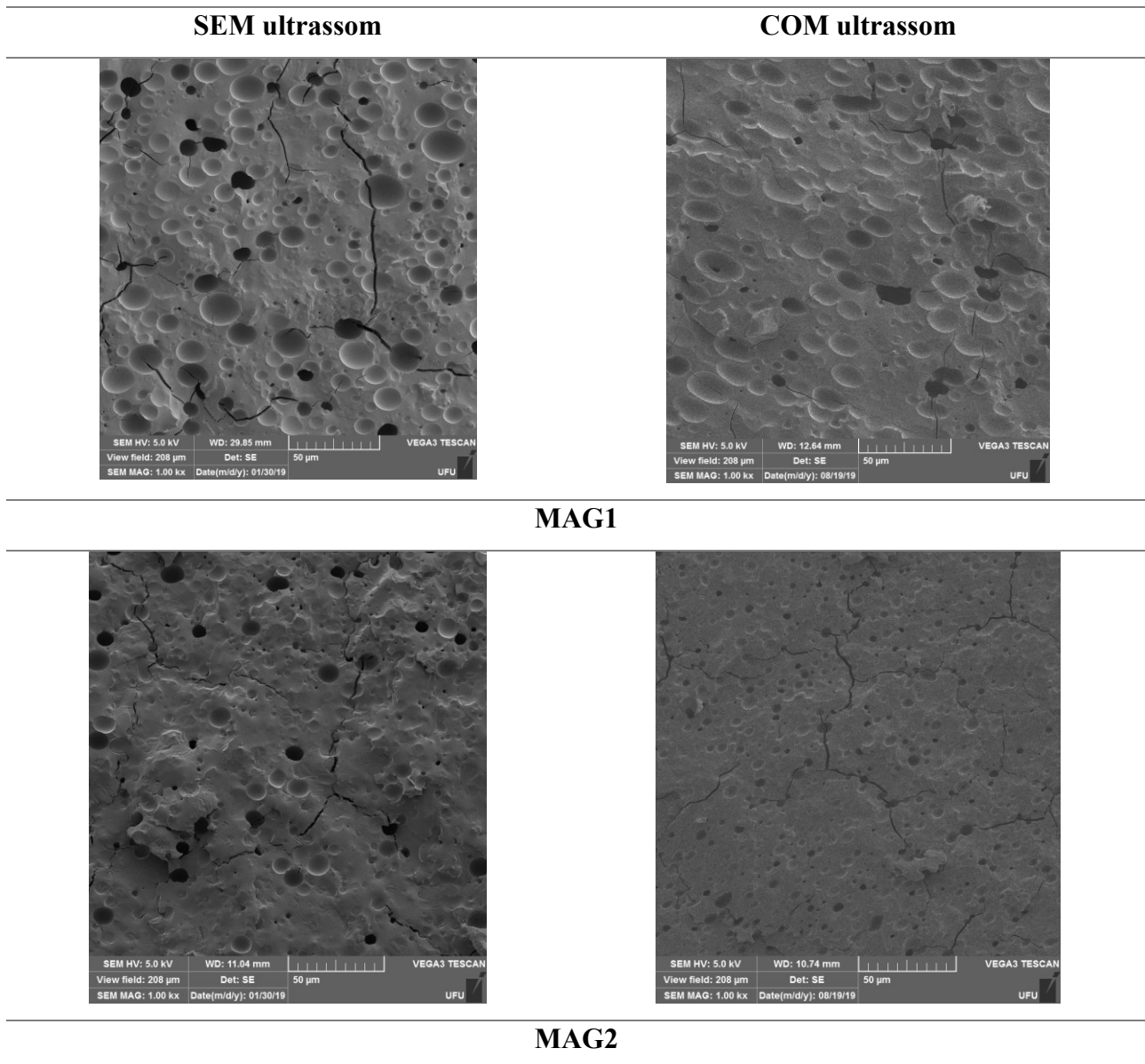


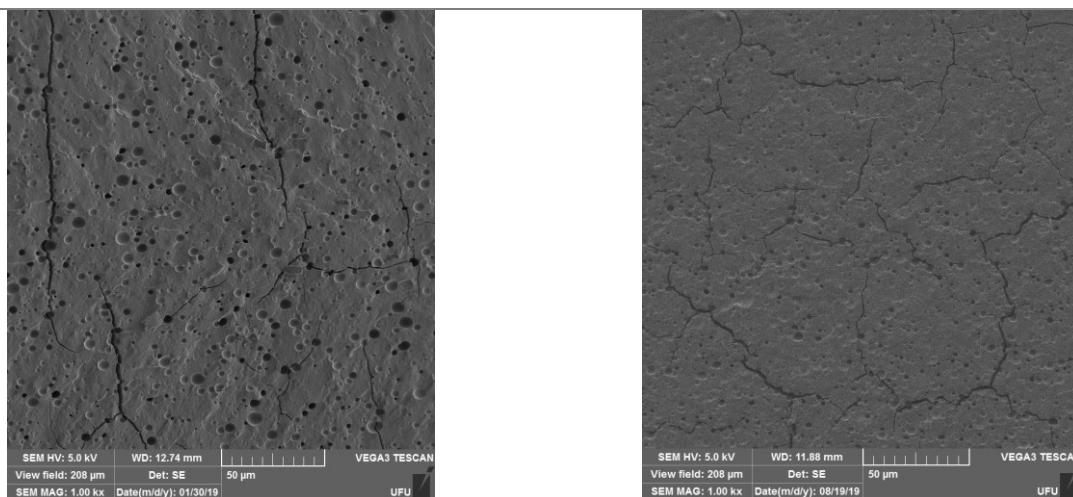
Fonte: O Autor

É possível verificar na Figura 19 que após o banho de ultrassônico, as amostras apresentam superfície mais lisa em comparação com as amostras que não passaram pelo processo de ultrassom.

Na Figura 20 pode-se observar as imagens de fratura de MAG1, MAG2 e MAG3 sem passar pelo banho de ultrassom e após passar pelo banho de ultrassom, com magnitudes de 1000x obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 20: Imagens das regiões de fratura das misturas MAG1, MAG2 e MAG3.





MAG3

Fonte: O Autor

Observa-se nas imagens de fratura das 3 amostras, na Figura 20, tanto sem banho de ultrassom quanto com o banho, a presença dos poros, o que exclui a hipótese de os mesmos terem sido formados no momento da mistura de amido e poliol.

Após análise das imagens de MEV, observou-se que as misturas MAG1, MAG2 e MAG3 não apresentam nenhuma estrutura semelhante aos grânulos de amido, o que nos indica que a gelatinização do amido ocorreu e a mistura de ambas as substâncias foi realizada.

Verificou-se ainda que mesmo com o tratamento no banho de ultrassom as três amostras apresentaram poros, sendo descartada a hipótese de que os mesmos poderiam ter sido atribuídos à presença de bolhas de ar aprisionadas durante as misturas dos materiais.

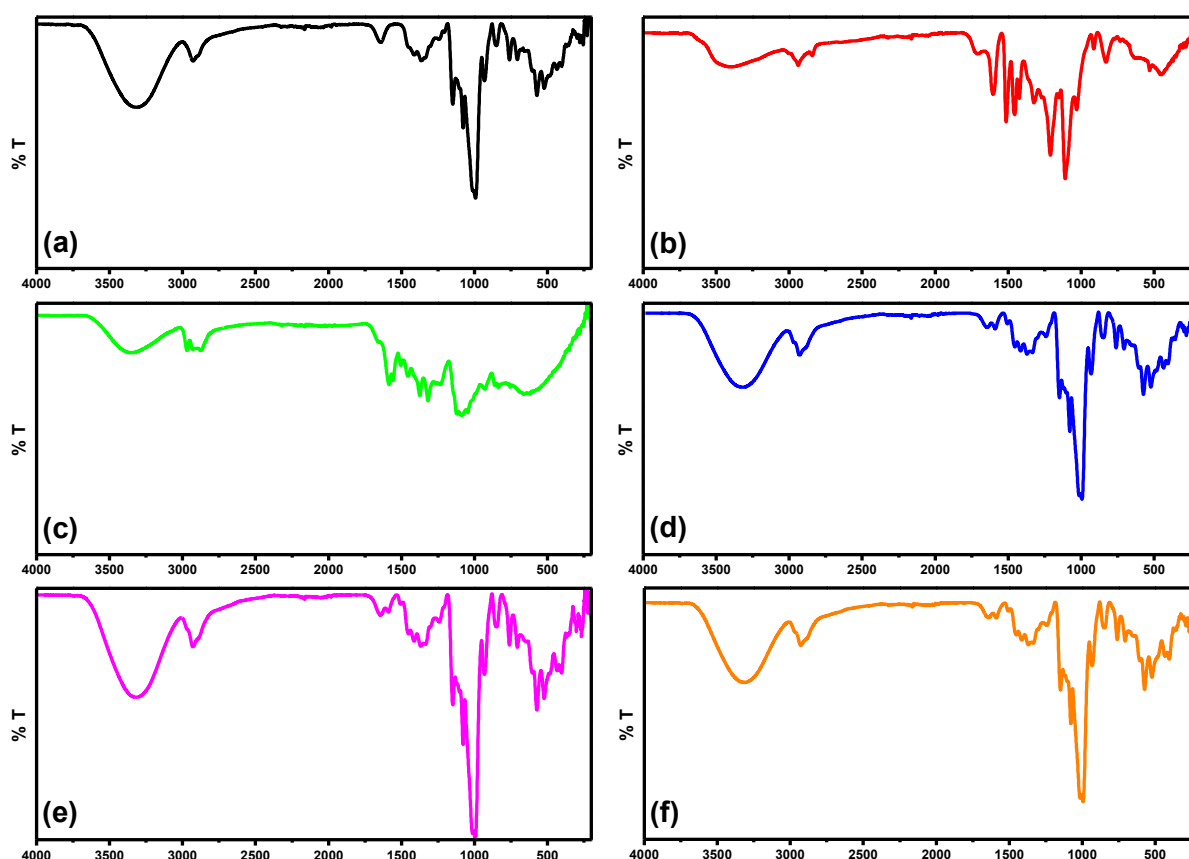
Nota-se então, locais com a presença de espaços vazios, parecidas com poros, sendo que estes poros são mais presentes e maiores em MAG1, diminuindo em MAG2 e MAG3. Considerando que a amostra MAG1 (20:10) (10,00g) possui maior teor de poliol em comparação com MAG2 (22,5:7,5) (7,50g) e MAG3 (25:5) (5,00g), pode-se atribuir os tamanhos dos poros à presença de diferentes quantidades de poliol.

5.5- Caracterização dos materiais obtidos

5.5.1- Infravermelho FTIR

Visando avaliar a composição química das misturas MAG1, MAG2 e MAG3 foram realizados ensaios por FTIR-ATR. A análise foi realizada por meio da comparação dos espectros dos biopolímeros com os do AG PURO e da lignina. Na Figura 21 são apresentados os espectros do AG PURO, da lignina, do OP4 e das misturas formadas (MAG1, MAG2 e MAG3).

Figura 21: Espectros no FTIR das amostras AG PURO (a); lignina (b); OP4 (c); MAG1 (d); MAG2 (e); MAG3 (f).



Fonte: O Autor

LEGENDA: Eixo y: % T

Eixo x: número de ondas (cm⁻¹)

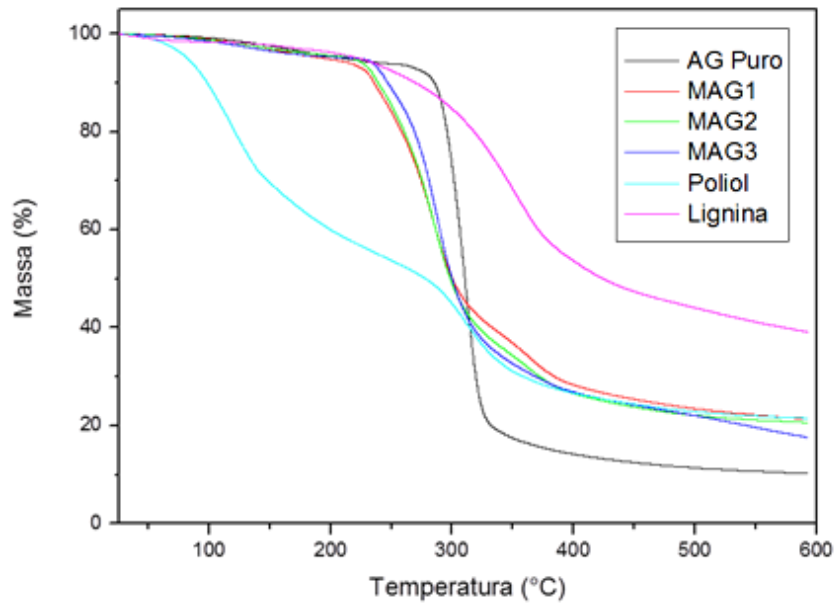
Na região de $\approx 3350 \text{ cm}^{-1}$, em todos os espectros, é possível observar estiramentos atribuídos à deformação axial $\nu(\text{O-H})$ causado pelos grupos fenólicos e álcoois. Além disso, o alargamento do pico pode ser atribuído a presença de água nas amostras, principalmente para a amostra de lignina e OP4. Entre 3000 a 2925 cm^{-1} , observa-se vibrações relacionadas aos estiramentos axial $\nu(\text{C-H})$ dos grupos metilenos. Na região entre 1740 a 500 cm^{-1} , há a presença de picos semelhantes à todas as amostras, esses atribuídos as deformações ocorridas nos anéis benzil presentes em todos. Porém, vale ressaltar que há algumas contribuições diferentes para cada, por exemplo, de 1472 a 1258 cm^{-1} , temos deformações axial das ligações $\nu(\text{C=C})$ do anel, mas para o amido há a formação de uma “banda” nessa região, devido a deformação angular simétrica no plano do CH_2 , que encobre as mesmas. Para a lignina temos um pico característico em 1215 cm^{-1} , que está atribuída a de formação axial assimétrica de $\nu(\text{C-O-C})$ dos éteres. O polioliol tem dois picos característicos referentes ao grupo alqueno presente na estrutura, notando assim, uma deformação axial acoplada $\nu(\text{C=C-C=C})$ simétrica em 1660 cm^{-1} e assimétrica em 1592 cm^{-1} , também há a presença de uma banda intensa próxima de 886 a 600 cm^{-1} , que resultam da deformação angular fora do plano das ligações (C-H) do anel.

A principal evidência da presença da lignina no polioliol foi a presença dos modos vibracionais referentes à deformação axial do anel aromático $\nu(\text{C=C})$ nas regiões de 1600 e 1258 cm^{-1} e, em $\approx 1324 \text{ cm}^{-1}$, há a presença de um pico característico de fenol, presente na lignina, que aparentemente resulta da interação entre a deformação angular de (O-H) e a deformação axial de (C-O). Em $\approx 1020 \text{ cm}^{-1}$ temos a presença de uma deformação axial simétrica $\nu(\text{C-O-C})$ de forte intensidade, relacionada ao aumento da ligação (C-C) e a contração da ligação (C-O) nos anéis glicosídicos, presente na estrutura do amido. Desse modo, podemos evidenciar um aumento na intensidade desse pico, seguindo a ordem $\text{MAG1} < \text{MAG2} < \text{MAG3}$, com isso, podemos avaliar o teor de amido presente nas misturas, ou seja, o aumento da intensidade do pico é proporcional ao aumento do teor de amido nas misturas, consecutivamente, uma diminuição no teor de lignina. Portanto, os dados de FTIR estão de acordo com as composições de amido:lignina utilizadas na preparação das misturas.

5.5.2- Análise Termogravimétrica TGA

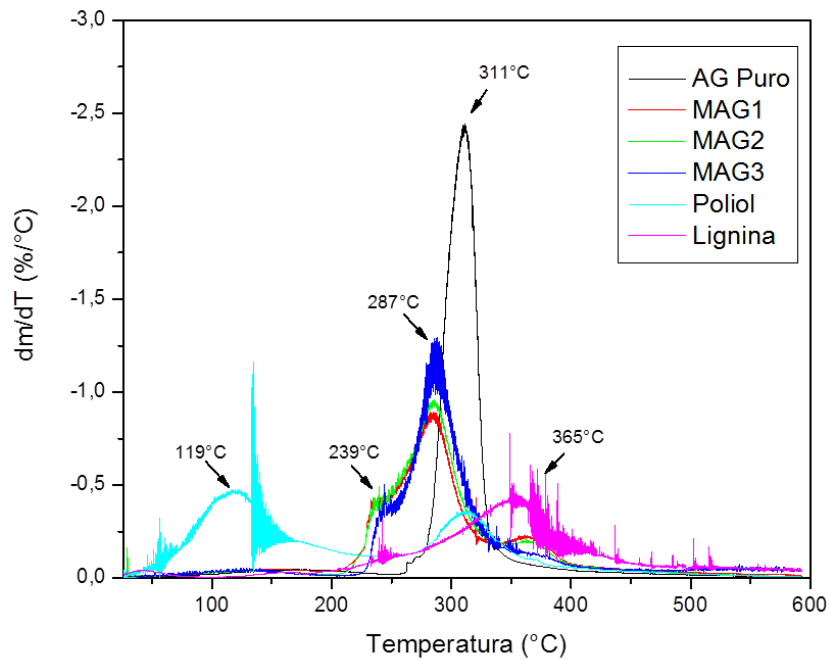
Os gráficos de TGA e DTG podem ser observados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

Figura 22: Curvas de TGA.



Fonte: O Autor

Figura 23: Curvas de DTG.



Fonte: O Autor

Na Tabela 7 pode-se observar as principais faixas de degradação de cada amostra analisada.

Tabela 7 - Faixas de temperatura de degradação.

Faixas de temperatura de degradação (°C)	
AG PURO	260 – 410
Poliol	60 – 230 e 270 – 360
Lignina	220 – 470
MAG 1	210 – 330
MAG 2	215 – 330
MAG 3	230 – 390

Fonte: O Autor

Observando-se as curvas TG e DTG da amostra AG Puro, verifica-se que o amido apresenta uma única etapa de decomposição principal ocorrendo com um máximo em torno de 311°C, e esta etapa se refere a decomposição dos carboidratos presentes no amido, amilose e amilopectina (BENINCA, 2008).

Considerando a amostra do polioliol produzido a partir da oxipropilação da lignina, pode-se verificar que o mesmo apresenta duas etapas principais de degradação, sendo que sua estabilidade térmica é reduzida quando comparada com a lignina. Verifica-se que a primeira etapa de degradação atinge um máximo em torno de 119°C, sendo que esta etapa corresponde a decomposição da fração de polióxido de propileno gerado na reação de oxipropilação. Já a segunda etapa, que possui seu máximo de degradação ocorrendo em torno de 315°C, refere-se à decomposição da lignina presente no polioliol.

Já a amostra de lignina, pode-se observar que a mesma possui uma ampla faixa de degradação, que se inicia por volta de 220°C e termina em torno de 470°C, com pico máximo de degradação em torno de 355°C. De acordo com Kim et al. (2014), a degradação térmica da lignina Kraft ocorre em um amplo intervalo de temperatura, a partir de cerca de 154 °C, estendendo-se até temperaturas bastante elevadas, o que nos mostra que o comportamento térmico da lignina se encontra de acordo com a literatura.

Considerando as misturas MAG1, MAG2 e MAG3, verifica-se um efeito sinérgico entre o amido e o polioliol, sendo que estas amostras apresentam três eventos térmicos, sendo que temos dois eventos térmicos acontecendo muito próximos, com máximos de degradação em torno de 239°C e 287°C, e um evento ocorrendo em torno

de 365°C, os quais estão relacionados ao polióxido de propileno, ao amido e à lignina, respectivamente.

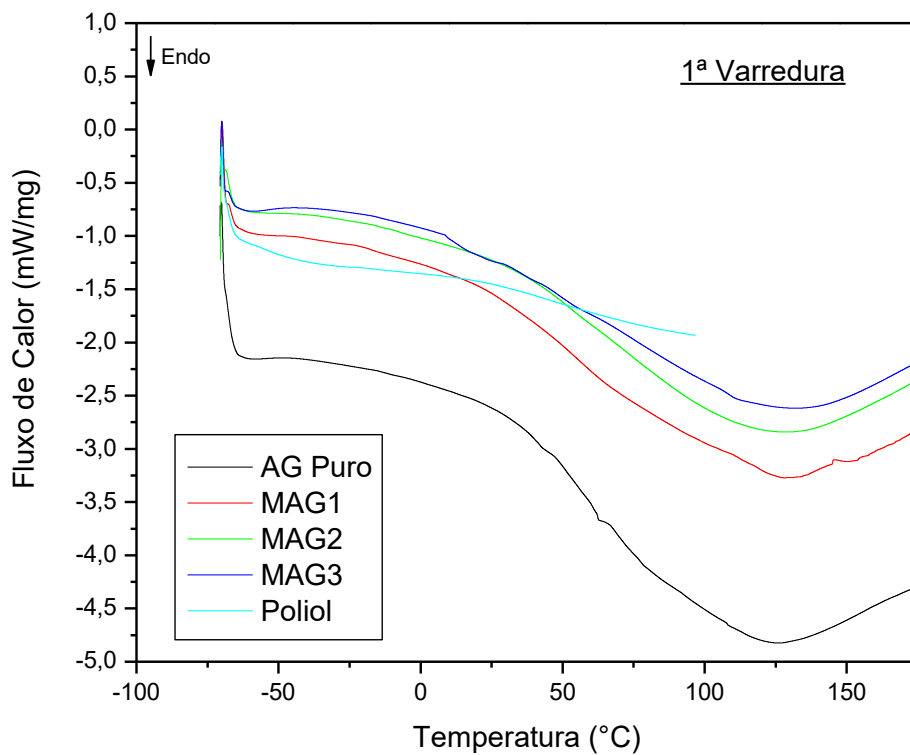
Este efeito sinérgico que leva à mudança nas temperaturas de degradação das misturas resulta em um aumento de estabilidade frente ao polioliol e uma redução de estabilidade em relação ao amido. Porém, como resultado há a produção de misturas com razoável estabilidade térmica.

Comparando-se entre as três misturas, a amostra MAG1 que possui maior teor de polioliol apresenta um leve deslocamento na curva TG para temperaturas iniciais de degradação menor, sendo que o oposto ocorre com a amostra MAG3, que possui maior teor de amido. Já amostra MAG2 que possui uma composição de amido e polioliol intermediária apresenta uma estabilidade entre as duas outras misturas. Portanto, pode-se concluir que a composição da mistura afeta a estabilidade das mesmas, porém, considerando a grande variação nas composições de amido e polioliol, as variações na estabilidade térmica são pequenas.

5.5.3- Calorimetria Exploratória Diferencial DSC

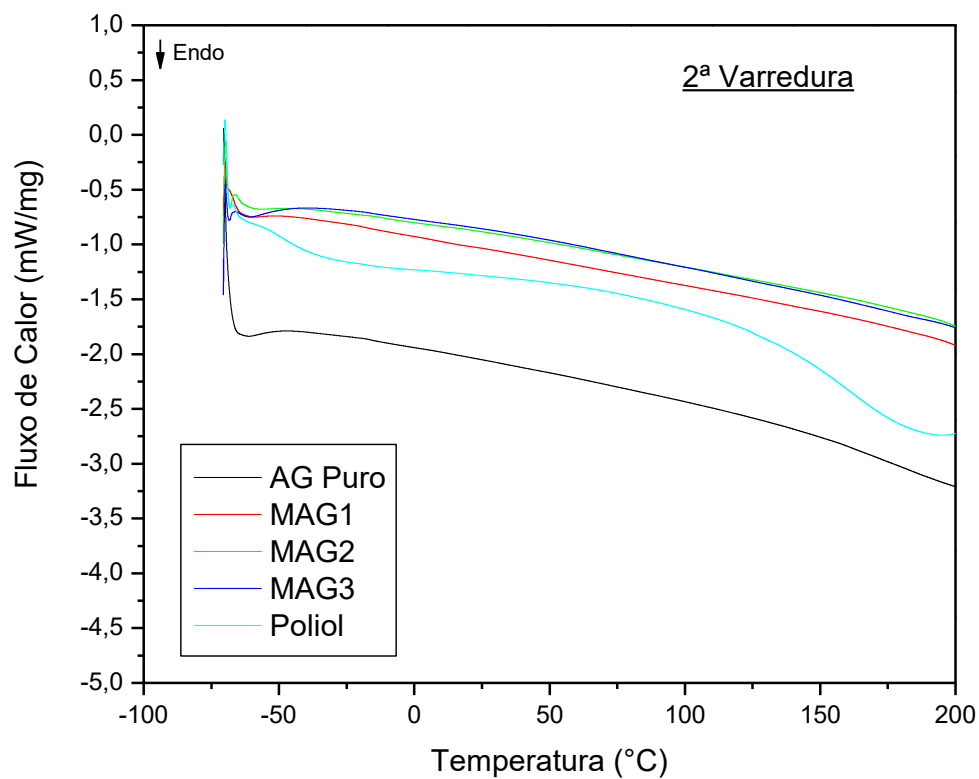
Os termogramas resultantes das análises de DSC da 1ª e 2ª varreduras podem ser observados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

Figura 24: Curvas de DSC da 1ª varredura para o Polioli, AG Puro e para as blendas.



Fonte: O Autor

Figura 25: Curvas de DSC da 2ª varredura para o Polioli, AG Puro e para as blendas.



Fonte: O Autor

Observando-se as curvas de DSC da primeira e segunda varredura, podem-se observar poucos eventos térmicos ocorrendo. Alguns eventos são verificados na primeira varredura, que posteriormente não são mais observados na segunda varredura, como é o caso do pico endotérmico em torno de 140°C para a amostra AG Puro. Este pico pode ser atribuído a eliminação de água do material ocorrida durante a primeira varredura, e por este motivo não aparece na segunda varredura. Também há a formação de um pico endotérmico nas amostras MAG1, MAG2 e MAG3 em torno de 160°C na primeira varredura que não aparece na segunda varredura. Tal qual a amostra AG Puro, estes picos podem estar relacionados à perda de água ($\Delta H = 540 \text{ cal/g}$ à 100 °C).

Como podemos verificar no termograma de 1ª varredura o poliol foi aquecido apenas até a temperatura de 100 °C, pois de acordo com o TGA realizado observou-se que o mesmo se degrada aproximadamente nesta temperatura, deste modo não foi observado nenhum evento aparente de transição vítrea do poliol. Já no termograma de 2ª varredura observa-se uma curva leve em torno de -40°C que pode ser considerado uma transição vítrea da amostra de OP4. Outro pico pode ser observado na curva do poliol em aproximadamente 180°C, que pode ser devido a fusão do material (MONTEIRO et al., 2001).

Apesar de o OP4 apresentar um pico sugestivo de transição vítrea as amostras MAG1, MAG2 e MAG3 não apresentaram. Por se tratarem de misturas de AG PURO e OP4, é possível que a quantidade utilizada de poliol nas blendas não foi o suficiente para causar um evento de transição vítrea em tais materiais, podendo verificar então que os mesmos apresentam características amorfas assim como o amido, pois não foram observados picos sugestivos de fusão nestas amostras.

5.5.4- Absorção de umidade

Na Tabela 8 podem-se verificar todas as medidas de ganho de massa das amostras analisadas durante o período de 15 dias, sendo que como a análise foi realizada em duplicata, os valores discriminados abaixo consistem nas médias aritméticas das massas de cada amostra.

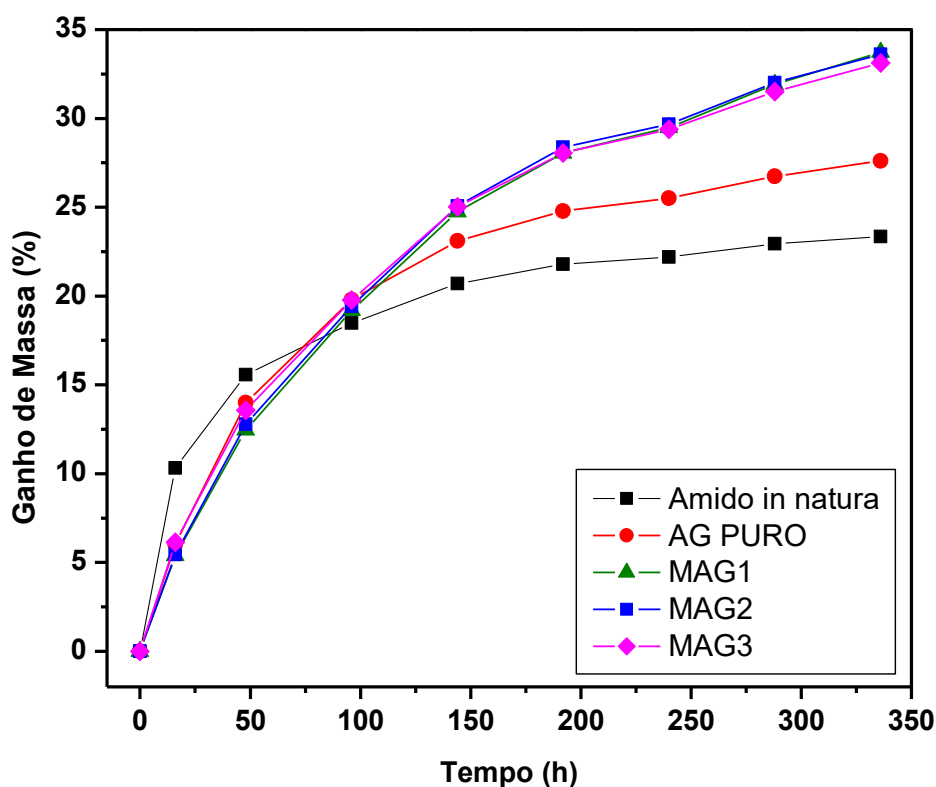
Tabela 8 - Resultados de ganho de massa em gramas de cada amostra para avaliação de absorção de umidade.

Amostra	t=0 hora	t=16 horas	t=48 horas	t=96 horas	t=144 horas	t=192 horas	t=240 horas	t=288 horas	t=336 horas
Amido <i>in natura</i>	1,0018	1,1052	1,1578	1,1868	1,2093	1,2202	1,2241	1,2317	1,2357
AG PURO	1,0030	1,0634	1,1433	1,2015	1,2347	1,2516	1,2589	1,2712	1,2799
MAG1 2:1	1,0014	1,0554	1,1262	1,1936	1,2492	1,2823	1,2967	1,3209	1,3392
MAG2 3:1	1,0026	1,0573	1,1308	1,1974	1,2539	1,287	1,3000	1,3235	1,3395
MAG3 5:1	1,0028	1,0643	1,1389	1,2011	1,2537	1,2842	1,2974	1,3187	1,335

Fonte: O Autor

A partir dos valores coletados de ganho de massa pode-se construir o gráfico, que permite melhor visualização dos dados, onde é possível detectar que houve um aumento significativo na massa das amostras testadas, que pode ser observado na Figura 26.

Figura 26: Gráfico de porcentagem de ganho de massa das amostras para avaliação de absorção de umidade, em função do tempo.



Fonte: O Autor

Verifica-se no gráfico que ocorreu um aumento de massa gradativo em todas as amostras, sendo que o ganho de massa nas três misturas (MAG1, MAG2 e MAG3) foi praticamente igual, já as amostras de amido absorveram menos umidade. O amido *in natura* foi o que menos absorveu água no período total de realização do ensaio, porém observa-se que em $t=16$ h, foi a amostra com maior porcentagem de ganho de massa, totalizando 10% ao mesmo tempo em que as outras amostras apresentaram um aumento de massa em torno de 5%. Isto se deve provavelmente a estrutura granular do amido *in natura*, onde inicialmente o mesmo se liga facilmente as moléculas de vapor de água, preenchendo praticamente todos os espaços entre um grânulo e outro, sendo assim à medida que o tempo transcorre, a taxa de absorção diminui, pois, a amostra já absorveu grande quantidade de água nas primeiras horas de ensaio.

A importância desta medida para o estudo em questão é a observação do comportamento dos materiais expostos a um ambiente controlado com umidade de 94%. Neste contexto, verificou-se a absorção de água das amostras, pois, a mesma pode alterar as propriedades do material produzido, tornando-o flexível. A água funciona

como plastificante do amido, pois, o mesmo possui características higroscópicas, então conforme a amostra absorve umidade, as propriedades mecânicas das blendas podem mudar (DA ROZ et al., 2006). Além disso, a verificação deste dado, traz, o quanto o material está se tornando hidrofóbico ou hidrofílico com a incorporação do poliol.

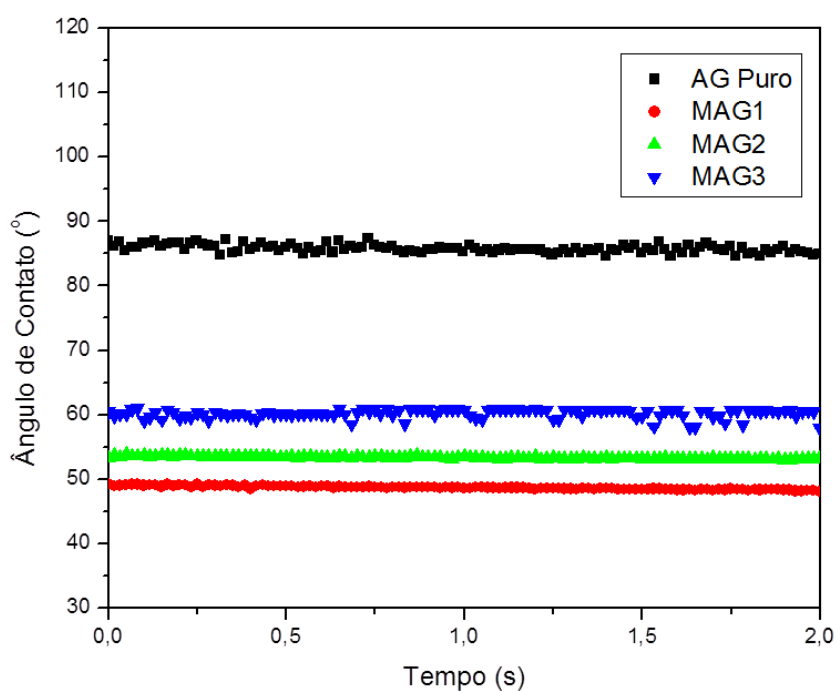
Observou-se, então que quando adicionado o poliol, a absorção de umidade aumenta, pois, apesar da lignina ser mais apolar, o poliol é polar, mais especificamente a parte do polióxido de propileno, o que provoca a maior absorção da água.

Pode ser observado na Figura 26, que as misturas MAG1, MAG2 e MAG3 tiveram um ganho maior de água em comparação com as amostras de amido, tanto *in natura*, quanto o gelatinizado, provavelmente pela presença do poliol que é apolar. Porém, quase não há alterações entre as misturas (MAG1, MAG2 e MAG3) com diferentes proporções amido:poliol, observando então um equilíbrio de ganho de umidade, entre as blendas.

5.5.5- Ângulo de contato dinâmico com água

Nesta medida, verificou-se o ângulo de contato com água em função do tempo. Como resultado, obtivemos a Figura 27.

Figura 27: Ângulo de contato dinâmico com água.



Fonte: O Autor

Verifica-se que o ângulo de contato inicial da amostra de AG Puro (86 graus) é maior que as demais amostras (MAG1 = 49 graus, MAG2 = 53 graus, MAG3 = 60 graus). Isto implica que o amido possui um caráter mais hidrofóbico que as misturas com poliol. Também podemos verificar que aumentando o teor de poliol (de MAG3 – menor teor a MAG1 – maior teor), temos uma diminuição progressiva dos valores de ângulo de contato com a água, mostrando que a incorporação de poliol leva a produção de uma mistura com características mais polares. Isto se deve ao fato de que o poliol é formado por lignina oxipropilada, onde é inserido na estrutura da lignina o polióxido de propileno, que possui caráter mais polar que o amido.

Outro ponto a se destacar nesta análise dinâmica, é que a água não é absorvida por nenhuma amostra durante o período avaliado, o que pode ser constatado pela não variação dos ângulos de contato com o tempo. Portanto, mesmo as misturas com maiores teores de poliol e que tornaram o material mais polar, não houve alteração na capacidade de absorção de água que poderia ser esperado devido a alteração na polaridade. Através das medidas de ângulo de contato, conforme descrito na parte experimental, foi possível determinar as energias de superfície das amostras estudadas, as quais são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Ângulos de contato com diferentes solventes e energias de superfície obtidas.

Amostra	Ângulos de Contato (°)				Energias de Superfície (mN/m)		
	Água	Etileno Glicol	N,N-DMF	DMSO	γ^p	γ^d	γ
AG PURO	86	70	21	52	8,89	31,95	40,84
MAG1	49	51	21	38	40,76	8,12	48,88
MAG2	53	50	25	39	36,00	9,36	45,36
MAG3	60	69	26	39	28,16	9,86	38,02

Fonte: O Autor

Podemos verificar que houve alterações nos valores das energias, podendo-se destacar a mudança dos valores das partes polares e dispersivas, mostrando que com a adição do poliol nas misturas, o material possui um caráter predominantemente polar, enquanto que o amido possuía predominância da parte dispersiva. Também pode-se verificar que o caráter polar aumenta de acordo que se aumenta o teor de poliol nas

misturas. Por outro lado, pode-se verificar que com o aumento do poliol nas misturas, há uma redução nas energias da parte dispersiva. Os dados de energia de superfície refletem e confirmam o observado nas medidas de ângulo de contato dinâmico, ou seja, que a adição de poliol na mistura aumenta a polaridade do material resultante. Adicionalmente, os dados de absorção de umidade também apontam que as misturas são mais polares.

5.5.6- Teste de solubilidade

Após realização dos cálculos de porcentagem de solubilidade de cada amostra por solvente, aplicando a equação 3 obteve-se os resultados descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Porcentagem de solubilidade das amostras em cada solvente.

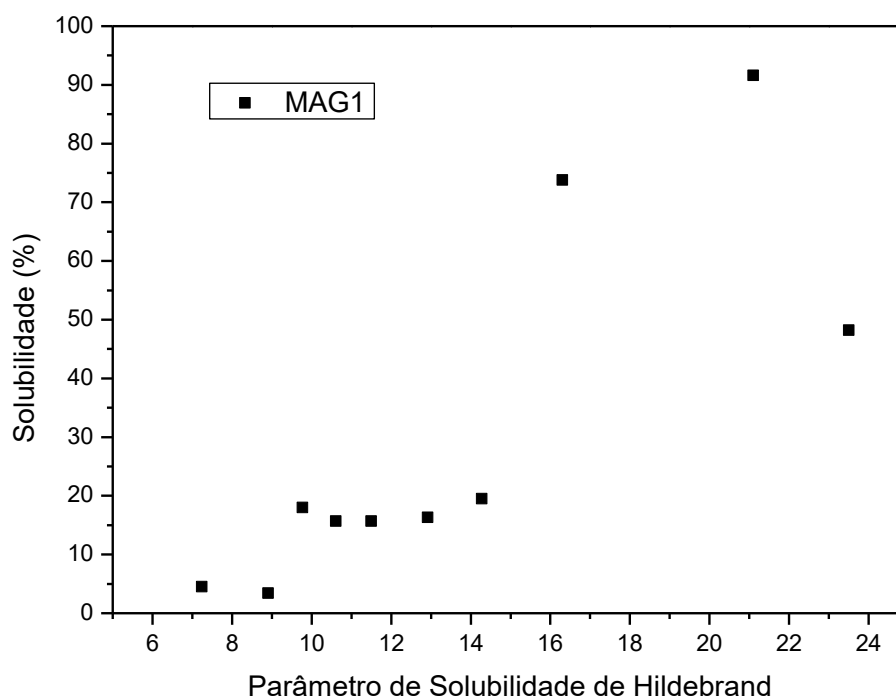
Amostra	%	Solvente	δ (Mpa)
MAG1	4,5	n-hexano	7,24
MAG2	0,20		
MAG3	0,24		
MAG1	48,2	Água	23,5
MAG2	54,5		
MAG3	59,6		
MAG1	3,4	Tolueno	8,91
MAG2	0,84		
MAG3	8,9		
MAG1	91,6	Glicerol	21,10
MAG2	28,5		
MAG3	31,9		
MAG1	18	Acetona	9,77
MAG2	13,5		
MAG3	6,8		
MAG1	16,3	Álcool etílico	12,92
MAG2	5,3		
MAG3	22,8		
MAG1	73,8	Etilenoglicol	16,30

MAG2	72,1		
MAG3	84,4		
MAG1	19,5	Álcool metílico	14,28
MAG2	13		
MAG3	8,8		
MAG1	15,7	Piridina	10,61
MAG2	17,5		
MAG3	43,7		
MAG1	15,7	Isopropanol	11,5
MAG2	1,9		
MAG3	5,0		

Fonte: O Autor

A partir dos dados obtidos construiu-se os gráficos de porcentagem de solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand das misturas MAG1, MAG2 e MAG3, para melhor verificação dos dados obtidos, que podem ser observados nas Figuras 28, 29 e 30, respectivamente.

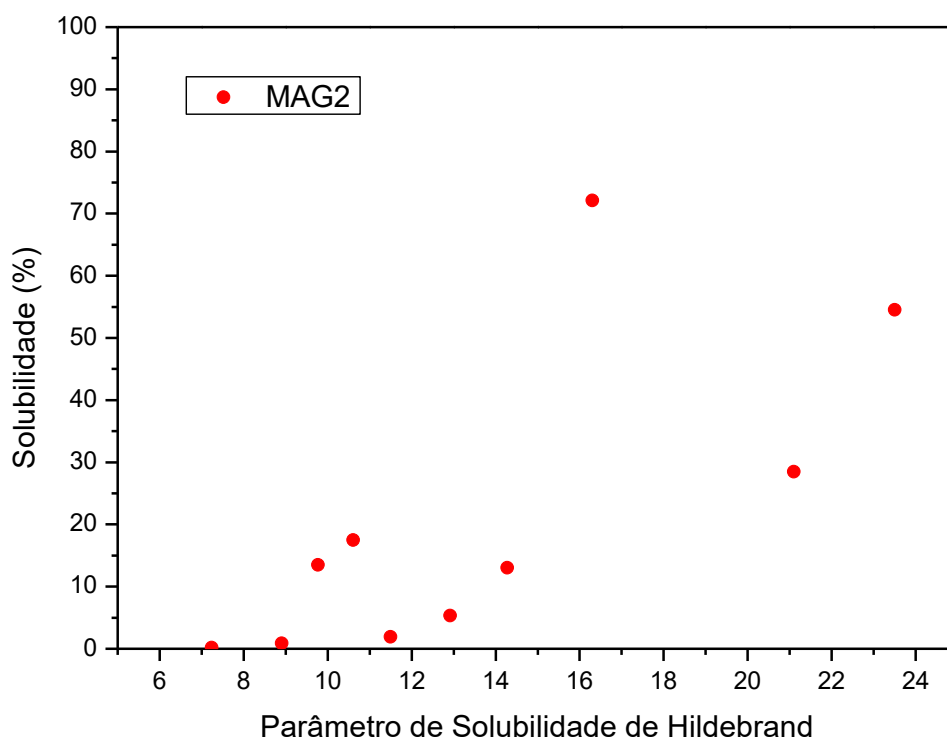
Figura 28: Gráfico de porcentagem de solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de MAG1.



Fonte: O Autor

A partir da visualização da Figura 28, pode-se verificar três picos de elevação de porcentagem de solubilidade, sendo o primeiro próximo a 16,4 MPa, o segundo em 21 MPa e o terceiro em 23,5 MPa. Apesar de a amostra apresentar três picos de aumento de solubilidade, pode-se afirmar que a região de maior solubilidade de MAG1 é representada pelo segundo pico observado no gráfico, onde a mesma atingiu 91,6% de solubilidade com a utilização do solvente glicerol.

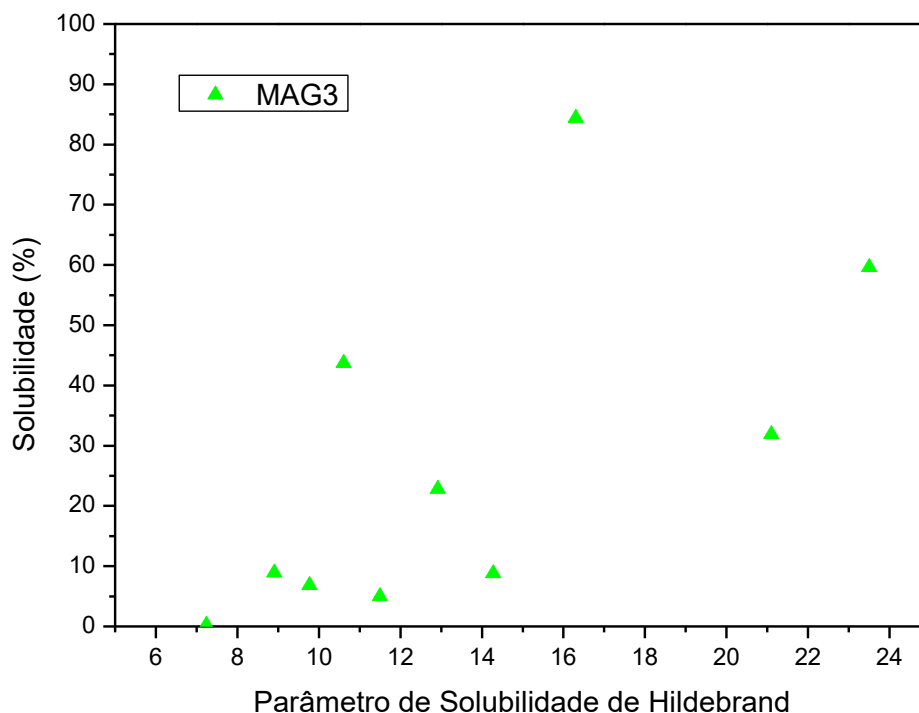
Figura 29: Gráfico de porcentagem de solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de MAG2.



Fonte: O Autor

A partir da visualização da Figura 29, pode-se verificar três picos de elevação de porcentagem de solubilidade, sendo o primeiro próximo a 16,2 MPa, o segundo em 21 MPa e o terceiro em 23,5 MPa. Apesar de a amostra apresentar três picos de aumento de solubilidade, pode-se afirmar que a região de maior solubilidade de MAG2 é representada pelo primeiro pico observado no gráfico, onde a mesma atingiu 72,1% de solubilidade com a utilização do solvente etilenoglicol.

Figura 30: Gráfico de porcentagem de solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand de MAG3.



Fonte: O Autor

A partir da visualização da Figura 30, pode-se verificar cinco picos de elevação de porcentagem de solubilidade, sendo o primeiro próximo a 10,8 MPa, o segundo em 13 MPa o terceiro em 16,1 MPa, o quarto em 21,0 MPa e o quinto em 23,2 MPa. Apesar de a amostra apresentar cinco picos de aumento de solubilidade, pode-se afirmar que a região de maior solubilidade de MAG3 é representada pelo terceiro pico observado no gráfico, onde a mesma atingiu 84,4% de solubilidade com a utilização do solvente etilenoglicol.

O teste de solubilidade é um parâmetro físico-químico realizado nas amostras, importante para descobrir em qual solvente o material é mais solúvel ou não, para realização de misturas. Este parâmetro também é de extrema importância para aplicações que necessitem dissolver o material como por exemplo a realização de eletrofiação para produção de nanofibras de carbono, ou outra aplicação que utilize um método por meio de solubilidade. Com isso, o estudo do parâmetro de solubilidade possibilita se ter uma noção de qual a região ou, qual caráter de solvente deve-se usar para solubilizar as blendas produzidas. Além disso, a região solúvel é importante para

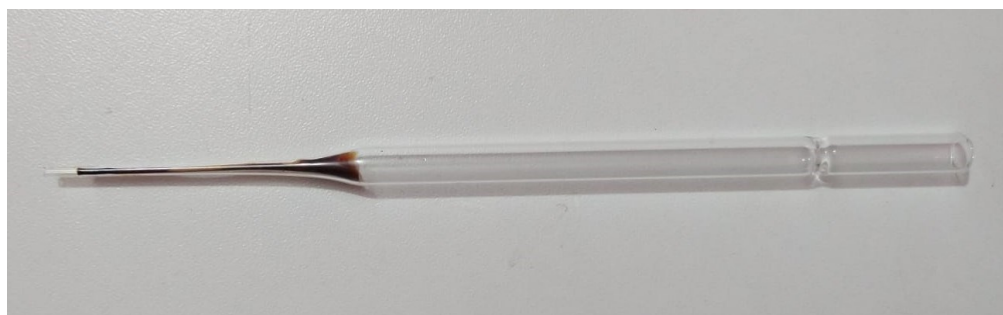
aplicação em forma de blenda onde a mesma entraria em contato com outra substância, evitando que o material seja exposto a solventes que solubilizem o mesmo.

Observou-se que o teste de solubilidade vem seguindo a mesma linha dos resultados obtidos nos testes de absorção de umidade, de ângulo de contato e o de energia de superfície, sendo que, onde se tem maior quantidade de amido a mistura se torna menos polar, de forma geral, pois o poliol apresenta característica mais polar em relação ao amido, então os deslocamentos para parâmetros de solubilidade menores observados, são justificados por se tratar de materiais mais apolares. Então mudando a composição dos materiais, observa-se um seguimento nas características de polaridade em comparação aos materiais de origem das misturas.

5.6- Produção dos fios

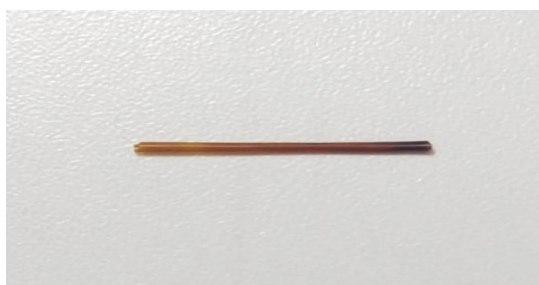
Com a utilização de pipetas de Pasteur de vidro, foi possível produzir os fios, de forma que o material aderido à ponta da pipeta foi moldado até sua secagem para posterior queima, como pode ser observado nas Figuras 31 e 32.

Figura 31: Amostras em molde para formação dos fios.



Fonte: O Autor

Figura 32: Fio formado após retirar do molde.

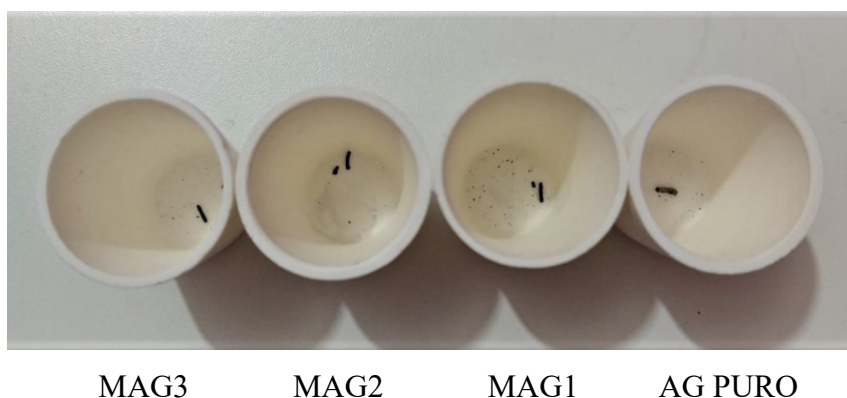


Fonte: O Autor

5.7- Queima dos fios

Após a queima dos fios, observou-se nas três amostras um material resultante quebradiço, com características incompatíveis com a utilização do produto como fibras de carbono, pois sua estrutura se tornou muito frágil, como pode ser observado na Figura 33.

Figura 33: Produtos da Carbonização.

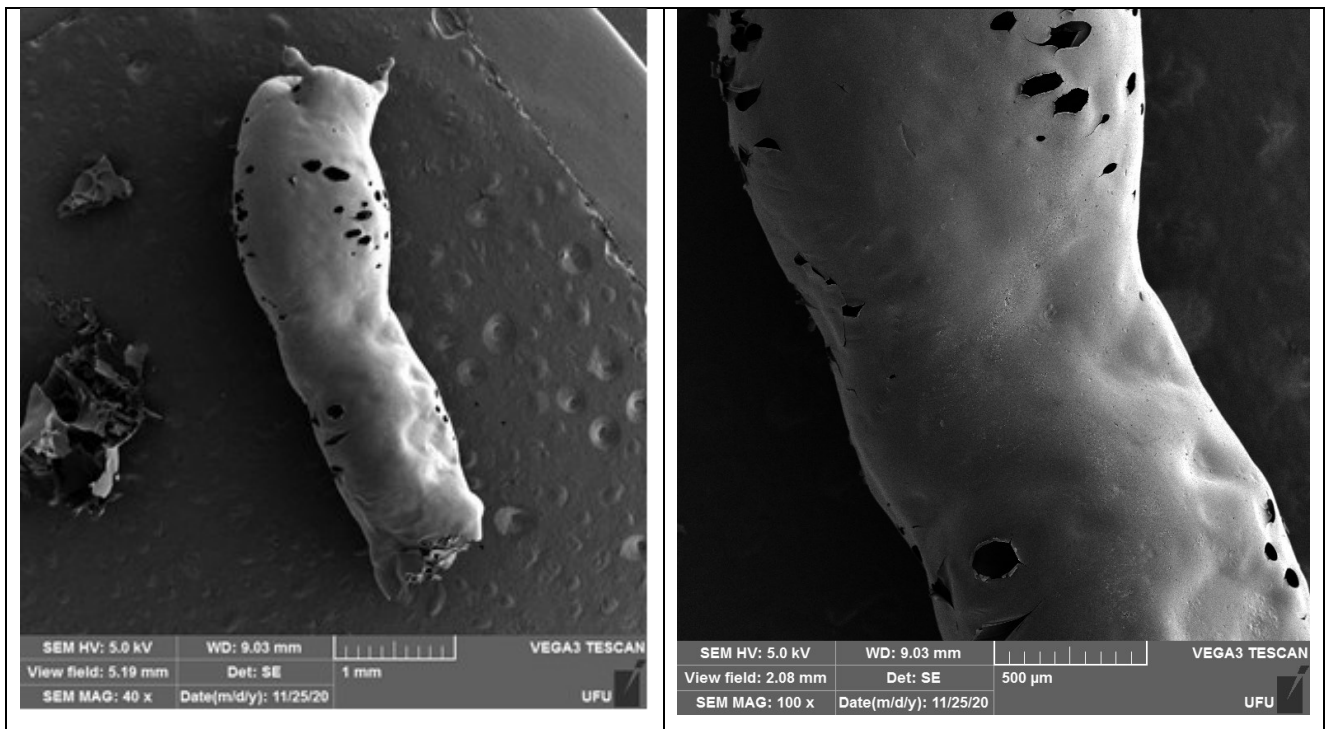


Fonte: O Autor

5.7.1- Microscopia Eletrônica de Varredura dos fios carbonizados

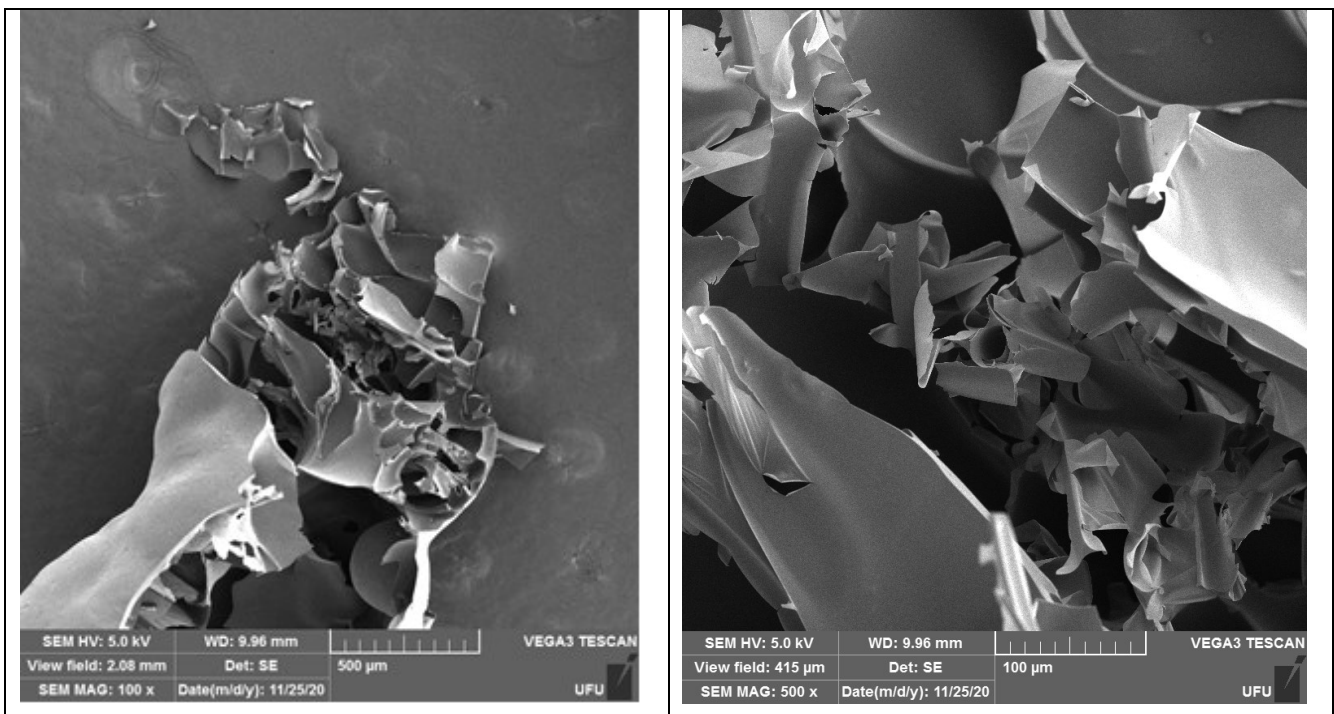
Na Figura 34 pode-se observar a imagem da superfície do AG PURO após carbonização, em ampliação de 40x e 100x, e na Figura 35 pode-se observar a imagem da região de fratura do AG PURO após carbonização, em ampliação de 100x e 500x, ambas obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 34: Imagens da superfície de AG PURO após carbonização.



Fonte: O Autor

Figura 35: Imagens da região de fratura de AG PURO após carbonização.



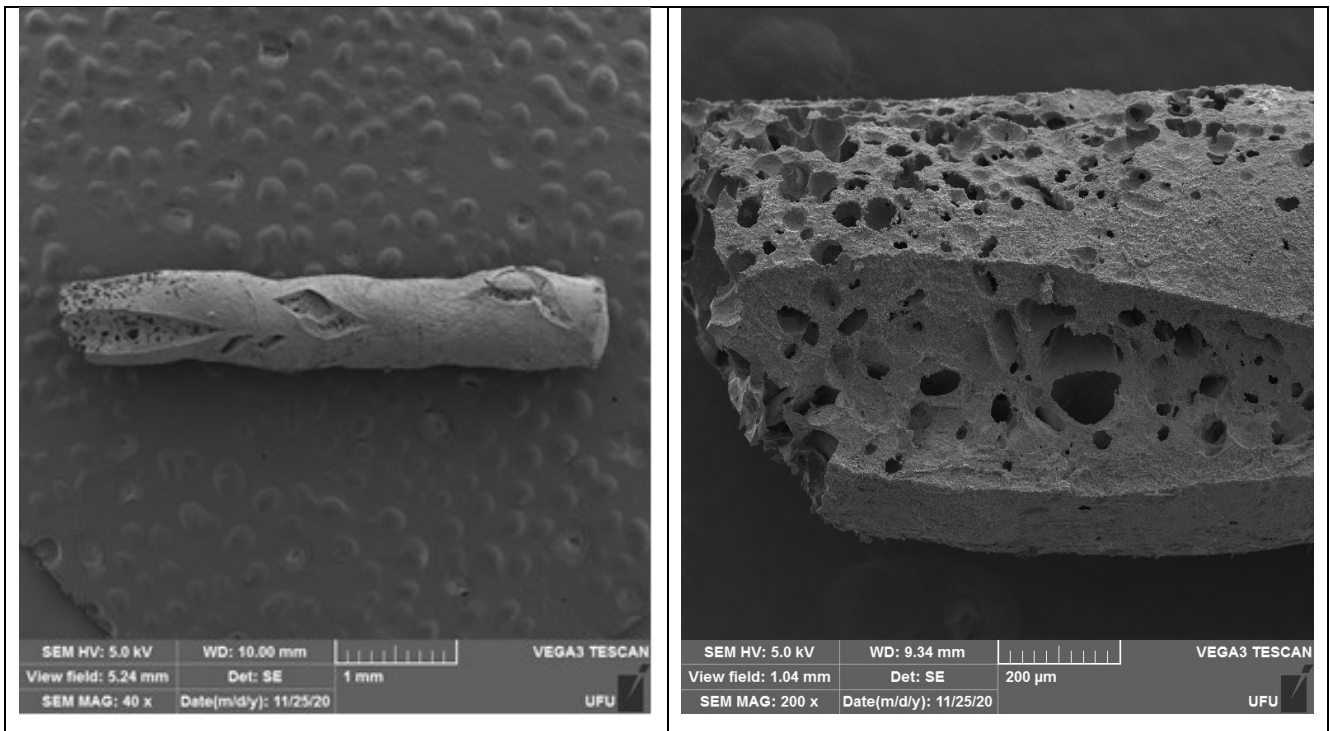
Fonte: O Autor

Analisando as imagens de MEV da amostra AG PURO após carbonização, pode-se observar um material de superfície parcialmente lisa, podendo visualizar alguns

pontos com buracos, estes provavelmente causados pela queima da fibra que se tornou frágil e quebradiça após tal procedimento. Na região de fratura, observa-se uma estrutura que se partiu em vários fragmentos, onde, com o corte realizado na fibra para visualização da área de fratura, a mesma não se manteve “inteira”, sugerindo uma baixa resistência do material.

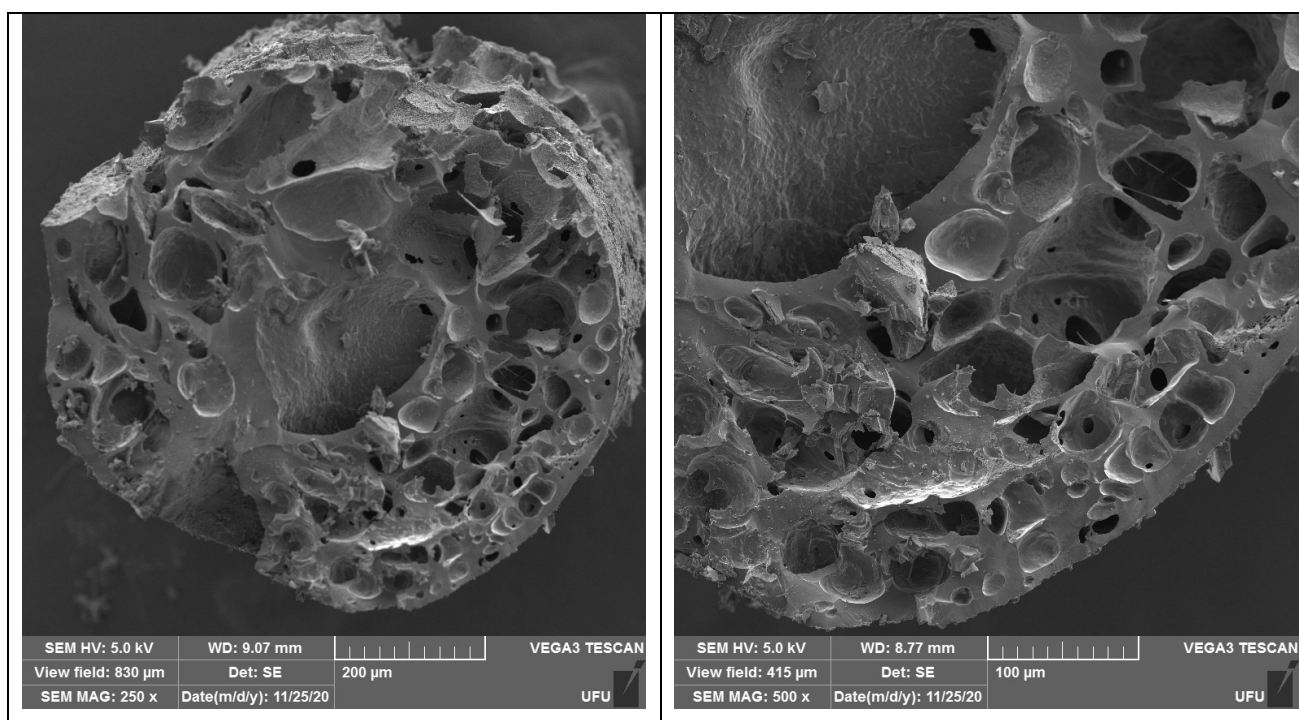
Na Figura 36 pode-se observar a imagem da superfície do MAG1 após carbonização, em ampliação de 40x e 200x, e na Figura 37 pode-se observar a imagem da região de fratura do MAG1 após carbonização, em ampliação de 250x e 500x, ambas obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 36: Imagens da superfície de MAG1 após carbonização.



Fonte: O Autor

Figura 37: Imagens da região de fratura de MAG1 após carbonização.

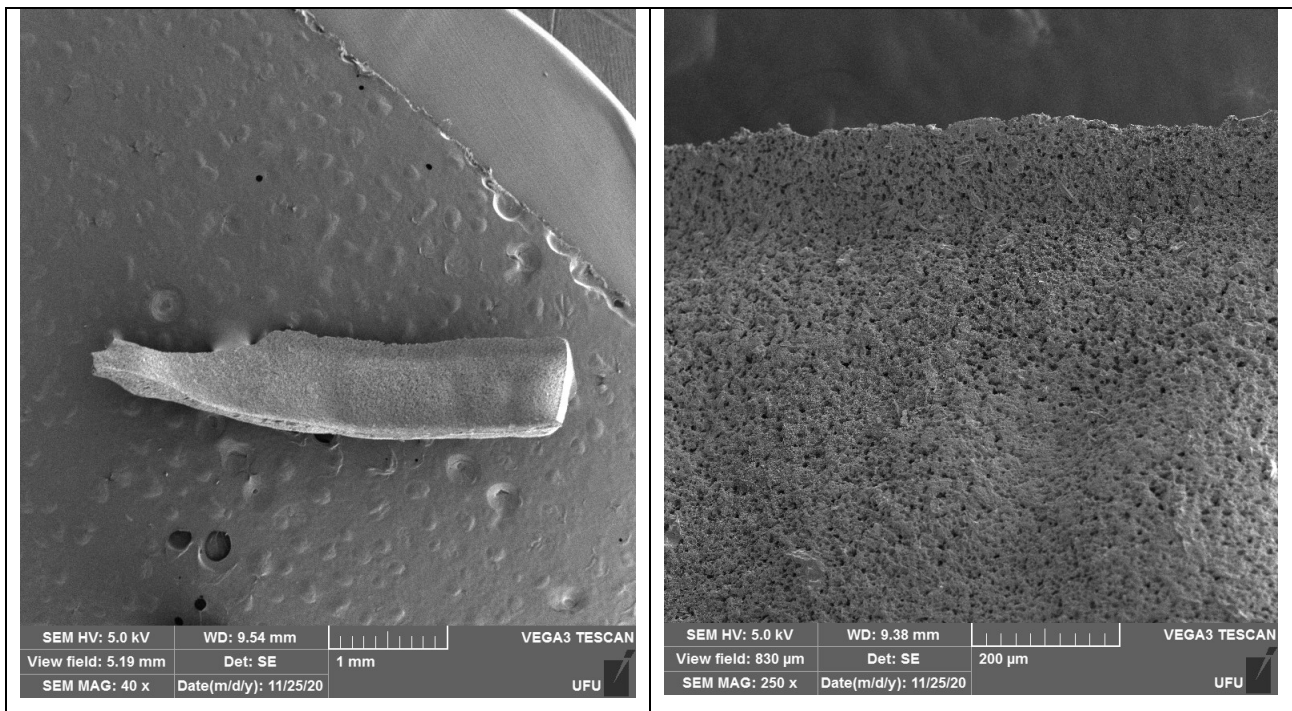


Fonte: O Autor

Analisando as imagens de MEV da amostra MAG1 após carbonização, pode-se observar a presença de poros, tanto na região da superfície quanto na de fratura, porém com o corte realizado na fibra para visualização da área de fratura, pode-se observar que a mesma se manteve “inteira”, ou seja, não se partiu em vários fragmentos como na amostra de amido, o que provavelmente se implica por se tratar de um material mais resistente em comparação ao AG PURO, devido a mistura do poliol ao mesmo. Para a comprovação desta hipótese um estudo mais especializado deve ser realizado, para confirmação de sua resistência mecânica.

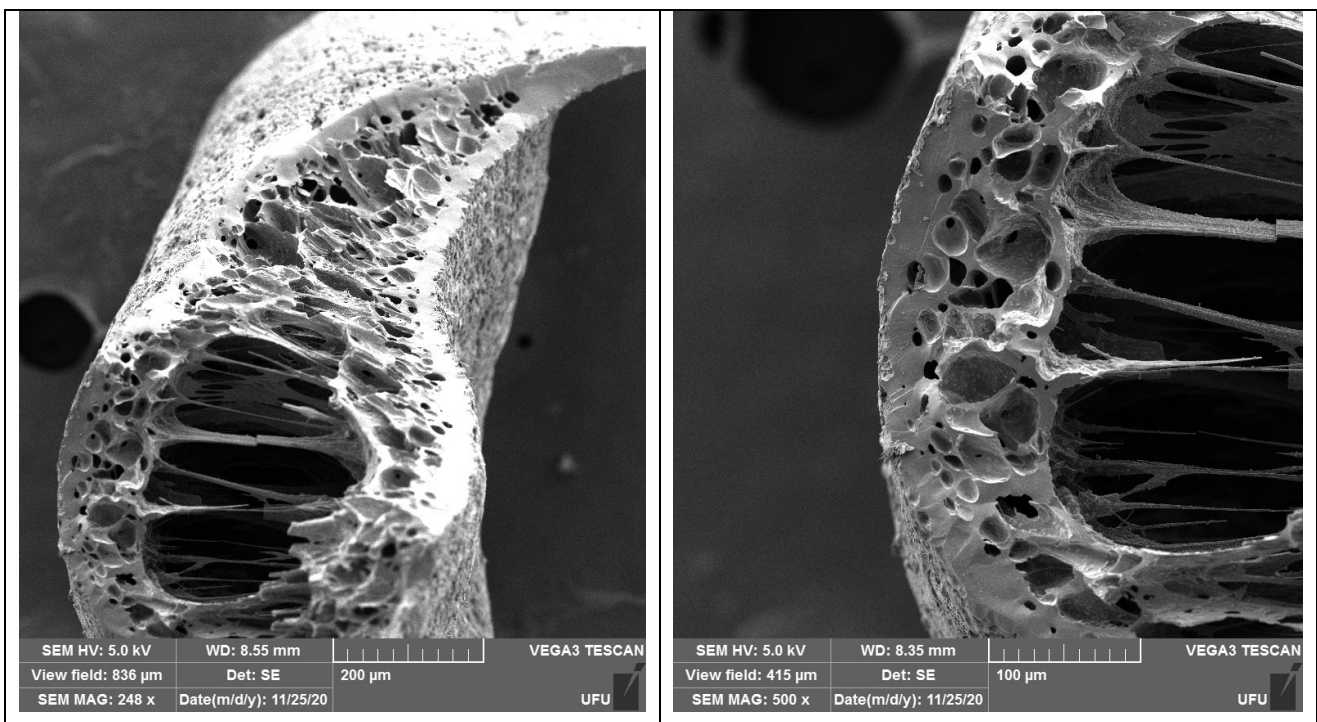
Na Figura 38 pode-se observar a imagem da superfície do MAG2 após carbonização, em ampliação de 40x e 250x, e na Figura 39 pode-se observar a imagem da região de fratura do MAG2 após carbonização, em ampliação de 248x e 500x, ambas obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 38: Imagens da superfície de MAG2 após carbonização.



Fonte: O Autor

Figura 39: Imagens da região de fratura de MAG2 após carbonização.



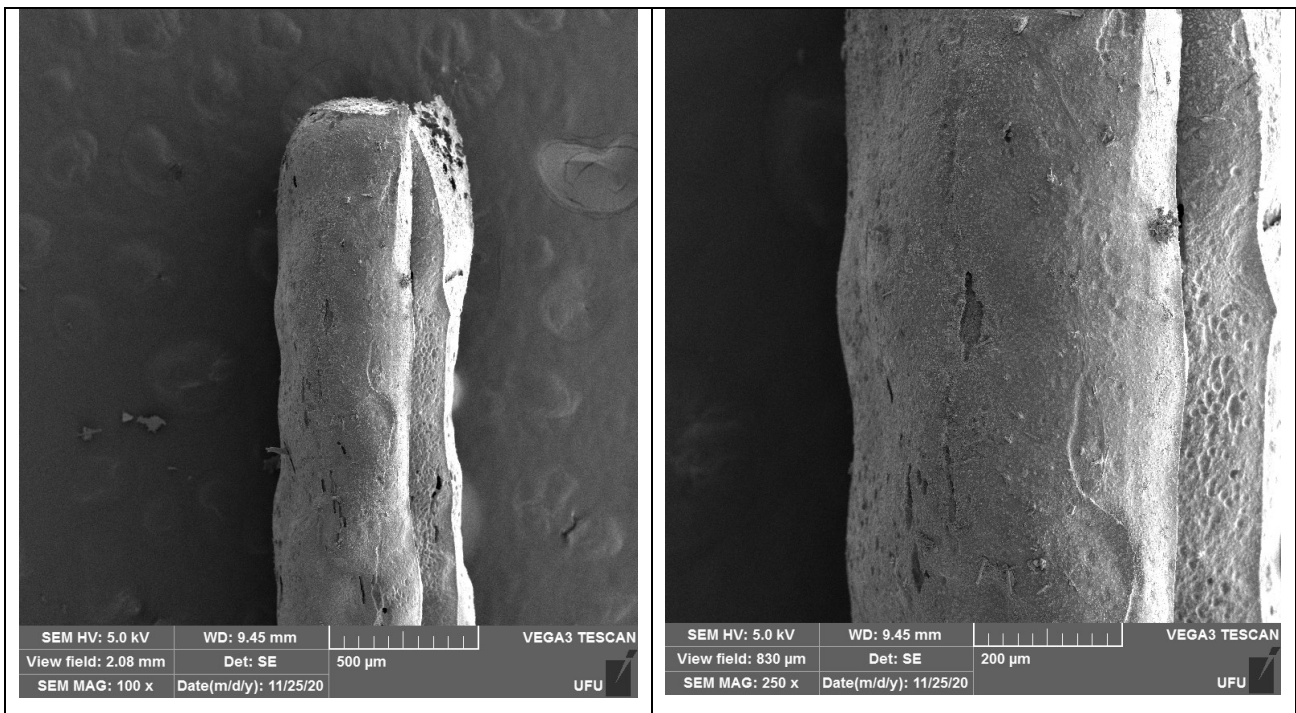
Fonte: O Autor

Analisando as imagens de MEV da amostra MAG2 após carbonização, assim como em MAG1, pode-se observar a presença de poros, tanto na região da superfície

quanto na de fratura. Na região de fratura observou-se ainda a presença de um espaço vazio dando a impressão que o material está “oco” por dentro. Acredita-se que este possível espaço vazio no meio da amostra se deu no momento da fabricação do fio, onde provavelmente entrou ar durante a sucção do material para o molde. Entretanto, comparando AG PURO, MAG1 e MAG2 no momento do corte realizado na fibra para visualização da área de fratura, pode-se observar que a mesma também se manteve “inteira”, assim como MAG1, e apresentou maior firmeza do material em relação a AG PURO. Como mensurado anteriormente para a comprovação desta hipótese um estudo mais especializado deve ser realizado, para confirmação de sua resistência mecânica.

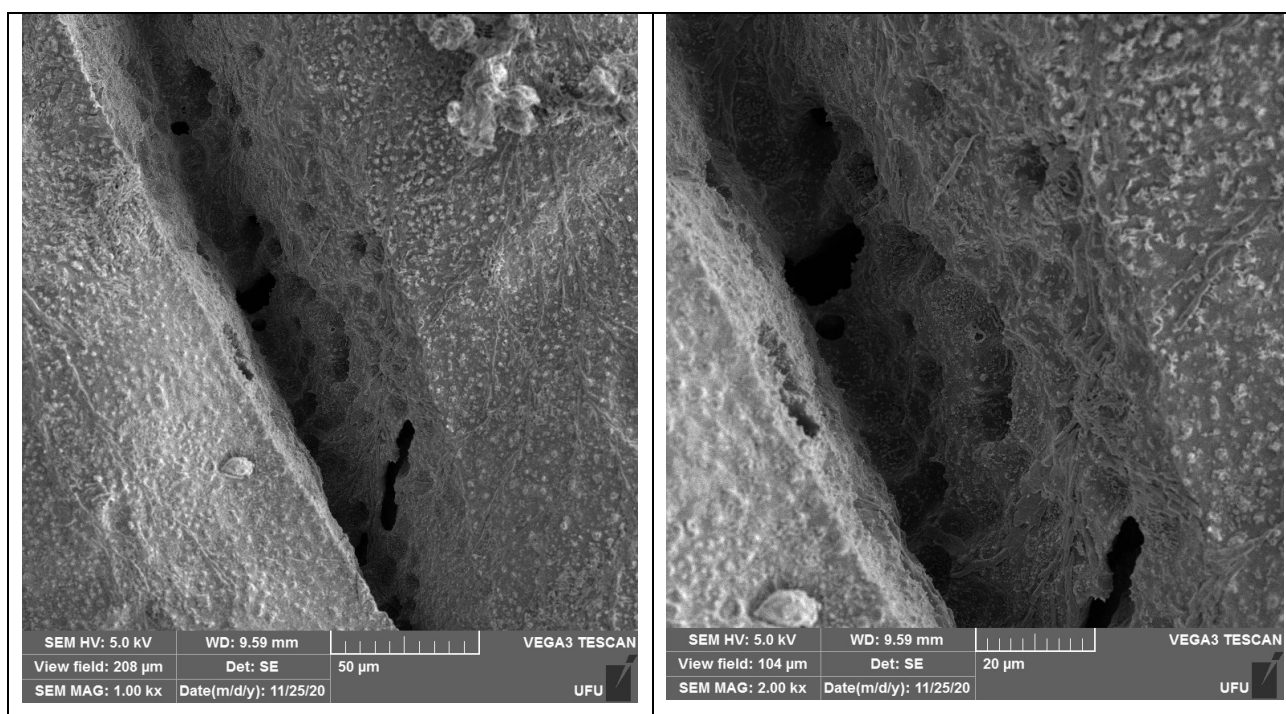
Na Figura 40 pode-se observar a imagem da superfície do MAG3 após carbonização, em ampliação de 100x e 250x, e na Figura 41 pode-se observar a imagem da região de fratura do MAG3 após carbonização, em ampliação de 1000x e 2000x, ambas obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 40: Imagens da superfície de MAG3 após carbonização.



Fonte: O Autor

Figura 41: Imagens da região de fratura de MAG3 após carbonização.



Fonte: O Autor

Analisando as imagens de MEV da amostra MAG3 após carbonização, pode-se observar a presença de poros na região de fratura, já na região da superfície não foi observado a presença de poros como em MAG1 e MAG2. Comparando AG PURO, MAG1, MAG2 e MAG3 no momento do corte realizado na fibra para visualização da área de fratura, pode-se observar que a mesma também se manteve “inteira”, assim como em MAG1 e MAG2, e apresentou maior firmeza do material em relação a AG PURO.

Após análise geral das imagens de MEV, verificou-se que a porosidade observada nas blendas se mantem nas fibras após a queima das mesmas, além disso, observou-se uma maior resistência em MAG1, MAG2 e MAG3, em comparação ao AG PURO, com isso, nota-se que este fator se deve provavelmente a mistura do polioliol ao amido.

6- CONCLUSÃO

Pode-se concluir que é possível através da obtenção de polioliol, com a oxipropilação da lignina e gelatinização do amido, produzir blendas de amido e lignina Kraft oxipropilada. Foi possível encontrar a proporção adequada de amido e polioliol para a fabricação dos filmes, sendo que se verificou através de ensaios de caracterização (MEV) que para se obter uma total homogeneidade faz-se necessário a desestruturação do amido antes de realizar a mistura com OP4. Além disso, no ensaio de TGA verificou-se que a composição das misturas afeta a estabilidade das mesmas, porém, considerando a grande variação nas composições de amido e polioliol, as variações na estabilidade térmica são pequenas. Já nos ensaios de DSC verificou-se a ausência de transições térmicas, porém, como consequência, pode-se concluir que os materiais (MAG1, MAG2 e MAG3) em estudo são compostos amorfos. Os dados de energia de superfície refletem e confirmam o observado nas medidas de ângulo de contato dinâmico, e solubilidade, ou seja, que a adição de polioliol nas misturas aumenta a polaridade do material resultante. Foi possível ainda, produzir fios do material das blendas, onde os mesmos após a queima, seguiram com características semelhantes aos filmes. Porém, verificou-se que as misturas produzidas não podem ser utilizadas para fins aplicáveis de fibras de carbono, devido principalmente a sua fragilidade e presença de poros por toda a sua estrutura. Conclui-se então que os materiais produzidos possuem potencial para utilização em outras aplicações, como por exemplo, material adsorvente e/ou catalizadores, porém, faz se necessário a continuidade da caracterização das fibras produzida.

7- PERSPECTIVAS FUTURAS

- Testes / caracterização do material para comprovação de aplicações como catalisador, adsorvente ou peneira molecular.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; DUMEIGNIL, F. Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels. Edited by Aresta, Dibenedetto and DumeigniL, 2012.

<https://doi.org/10.1515/9783110260281>

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science-Polymer*, [S. l.], v. C24, p. 231-274, 2004.

<https://doi.org/10.1081/MC-200029326>

BALOGH, D. T. Efeito de variáveis de processo na deslignificação organossolve de *Eucalyptus grandis*. São Carlos, 1993.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Polymer Blends and Alloys a Review of Selected Considerations. *Polymer Engineering & Science*, v. 21, n. 15, p. 985-996, 1981.

<https://doi.org/10.1002/pen.760211502>

BARTON, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters*, CRC Press, 1983.

BENINCA, C. Dissertação de Mestrado: Emprego de técnicas Termoanalíticas na Análise de Amidos nativos e Quimicamente Modificados de Diferentes Fontes Botânicas. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2008.

BIZI, C. M. P. Efeito das Condições de Processamento e da Adição de Borracha Trans-Polioctenileno nas Propriedades de Blendas de Borracha Natural/Estireno Butadieno. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BOERIU, C.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R.J.A., DAM, G.J.E.G.V. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products*, v. 20, p. 205-218, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>

COULTATE, T. P. Food: The chemistry of its components. London: Royal Society of Chemistry, 2002.

CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, R. A. M. C. “Processos Organossolve de Polpação”: Avaliação tecnológica e possibilidades de aproveitamento da lignina liberada. São Carlos, IFQSC, 1992. (Relatório de projeto de prestação de serviços firmado entre a Companhia Vale do Rio Doce e o Grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Física e Química de São Carlos).

DA ROZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. Carbohydrate Polymers, [Birmingham], v. 63, p.417-424, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.017>

DESIDERÁ, C. Blendas de Poliamida Reciclada e Polietileno Proveniente da Recuperação de Embalagens Multicamadas. Tese de Doutorado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

EMBRAPA. Biorrefinarias. Folder, 2011.

EVTOUGUINA, M.; BARROS-TIMMONS, A.; CRUZ-PINTO, J. J.; PASCOAL NETO, C.; BELCAGEM, M. N.; GANDINI, A. Oxypropilation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. Biomacromoleculas, 3 p. 57-62. 2002.

<https://doi.org/10.1021/bm010100c>

FANG, W.; YANG, S.; WANG, X.; YUAN, T.; SUN, R. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCF_s) and lignin-based carbon nanofibers (LCNF_s). Received 2016; Accepted 2017.

<https://doi.org/10.1039/C6GC03206K>

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Nuclear magnetic resonance spectra of two types of lignin. 2003.

GOGATE, P. R. Cavitation reactors for process intensification of Chemical processing applications: a critical review. *Chemical Engineering Science*, v. 47, n.4, p. 515-527, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.09.014>

JOHNSON, T. L.; KEITH, D. W. Fossil electricity and CO₂ sequestration: how natural gas prices, initial conditions and retrofits determine the cost of controlling CO₂ emissions. *Energy Policy*, 32, 367-382, 2004.

[https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(02\)00298-7](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(02)00298-7)

KIM, J.; HWANG, H.; OH, S.; KIM, Y.; KIM, U.; CHOI, J.W. Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 66, p. 57 -65, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.013>

KIM, W N.; BURNS, C. M. Thermal Behavior, Morphology, and the Determination of the Flory–Huggins Interaction Parameter of Polycarbonate-Polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 34, n. 3, p. 945-967, 1987.

<https://doi.org/10.1002/app.1987.070340307>

KOOI, O. S.; HASHIM, A. S. Effect of Polystyrene-Modified Natural Rubber as High Molecular Weight Modifier in Polypropylene Based Binary Blends. *International Journal of Engineering & Technology*, v. 11, n. 4, p. 39-48, 2011.

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Carbohidratos em alimentos regionales Iberoamericanos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.usp.br/item/001598356/>>.

LIU, H. C.; CHIEN, A. T.; NEWCOMB, B. A.; LIU, Y. D.; KUMAR, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2015, 3, 1943–1954.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00562>

LIU, Y. Polymerization-induced phase separation and resulting thermomechanical properties of thermosetting/reactive nonlinear polymer blends: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 5, p. 3279-3292, 2013.

<https://doi.org/10.1002/app.38721>

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. Compatibilização e Reaproveitamento da Borracha SBR no Processo de Tenacificação do Poliestireno. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 7, n. 1, p. 29-36, 2015.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with sugarbased ethanol process. *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, p. 22, 2012.

<https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-22>

MENEZES, A. J.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; GANDIDI, A. Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers. *Carbohydrate Polymers*, 76, p. 437–442. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.006>

MONTEIRO, E. E. C.; SOARES, B. G.; LUCAS, E. F. *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, 2001.

OGATA, Bruna Harumi; BAPTISTA, Antonio Sampaio. *Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias*. 2013. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-13112013-143039/> >.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, p. 1741-1747, 1969.

<https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>

PASQUINI, D. Dissertação de Mestrado: Estudo de Filmes de Langmur de Ligninas de Bagaço de Cana-de-açúcar. Universidade de São Paulo, 2000. Disponível em: < <https://repositorio.usp.br/item/001099502/> >.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J., F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. *Carbohydrate Polymers*, [Birmingham], v. 68, p. 360-366, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.11.021>

ROBESON, L. M. *Polymer Blends: A Comprehensive Review*. 1º ed. Londres: Hanser Library, 2007.

<https://doi.org/10.3139/9783446436503>

ROSA, J. R. Tese de Doutorado: Oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos e oxipropilação parcial de celulose bacteriana para produção de polióis e obtenção de material bifásico monocomponente. Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

<http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17523/1/OxipropilacaoTotalParcial.pdf>

SERRANO, L.; ALRIOLS, M. G.; BRIONES, R.; MONDRAGÓN, I.; LABIDI, J. Oxypropilation of rapeseed cake residue generated in the biodiesel production process. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 49, p. 1526-1529. 2010.

<https://doi.org/10.1021/ie9016732>

SILVA, L. P.; DENARDINI, C. C. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.39, n.3, p.945-954, mai-jun, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0103-84782009005000003>

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, v.81, n.219-231, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00416-8)

SOUZA, R. R. de. Panorama, oportunidades e desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR., N. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. Revista Matéria. Rio de Janeiro, 2015.

<https://doi.org/10.1590/S1517-707620150001.0012>

TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. Journal of Cereal Science, London, v. 39, p. 151-161, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>

VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papelreira. O Papel, São Paulo, p. 50-61, agosto, 1996.

VASQUES, C. T. Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial. Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Química para a obtenção do grau de Doutor em Química. 2007.

<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/89917>

VAZ JR., S.; MAGALÃES, W.; COLNAGO, L. A.; LEAL, W. G. O. Metodologia de Caracterização Físico-Química de Lignina Kraft. Embrapa Agroenergia. Brasília, DF 2020.

WHO/FAO. Carbohydrates in human nutrition. Rome: FAO, 1998, (FAO food and nutrition paper no. 66).