



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



GABRIELA CIRIBELLI SANTOS POMPÊU

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE
BLENDAS DA LIGNINA CARBOXIMETILADA E ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

UBERLÂNDIA - MG

2023



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



TESE DE DOUTORADO

GABRIELA CIRIBELLI SANTOS POMPÊU

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE BLENDAS DA LIGNINA CARBOXIMETILADA E ÁLCOOL POLIVINÍLICO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis, da Universidade Federal de Uberlândia / Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini.

Coorientação: Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero e Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

UBERLÂNDIA – MG

2023

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

P788 2023	<p>Pompêu, Gabriela Ciribelli Santos, 1993- PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE BLENDA DA LIGNINA CARBOXIMETILADA E ÁLCOOL POLIVINÍLICO [recurso eletrônico] / Gabriela Ciribelli Santos Pompêu. - 2023.</p> <p>Orientador: Daniel Pasquini. Coorientador: Reinaldo Ruggiero. Coorientador: Luís Carlos de Moraes. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.623 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Biocombustível. I. Pasquini, Daniel ,1974- (Orient.). II. Ruggiero, Reinaldo , - , (Coorient.). III. Moraes, Luís Carlos de,1966-, (Coorient.). IV. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. V. 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
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



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@iqfu.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 023, PPBGBIOCOM				
Data:	06 de outubro de 2023	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:15
Matrícula do Discente:	11913PGB006				
Nome do Discente:	Gabriela Ciribelli Santos Pompêu				
Título do Trabalho:	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE BLENDA DA LIGNINA CARBOXIMETILADA E ÁLCOOL POLVINÍLICO				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Produtos e co-produtos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	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 pelos Professores Doutores: Rosana Maria Nascimento de Assunção e Osmando Ferreira Lopes, da Universidade Federal de Uberlândia; Carlos Eduardo Driemeier, do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais; Patrícia Gontijo de Melo Matias, do Instituto Federal do Triângulo Mineiro; 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 Doutor.

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

Dedico este trabalho à minha família, em especial meus pais e meu irmão,
que nunca mediram esforços para que eu alcançasse meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por se fazer presente nos momentos mais difíceis e conceder sabedoria e persistência para seguir em frente.

Aos meus pais e meu irmão, Alecssandra, Daniel e Fabiano, por todo o amor, carinho, incentivo, paciência e suporte dedicados a mim. Obrigada por serem meu exemplo e por sempre acreditarem em mim.

Agradeço ao meu orientador e coorientadores Dr. Daniel Pasquini, Dr. Reinaldo Ruggiero e Dr. Luís Carlos de Moraes, pela oportunidade, confiança e por todos os ensinamentos compartilhados durante os anos de pesquisa.

A todos meus amigos de vida, que sempre me recebem de braços abertos nas alegrias e tristezas, que são parte da minha vida pessoal, como família. Destaco primordialmente, aqueles que durante a pesquisa, se preocuparam em me mandar mensagens positivas nos dias difíceis e que não me deixaram desanimar, mesmo com as dificuldades vividas no período de pandemia: Lucas Henrique, Érica Karoline, Júlia Queiroz, Valdeir Junior, Gislaine Caroline, Robert Costa, Karoline Ribeiro, Nathália Hirth e Bruna Gabrielle.

A todos os meus amigos e companheiros do Laboratório de Reciclagem de Polímeros (LABREPOL), pela amizade, apoio, convivência, cafezinhos e por se disponibilizarem a me ajudar ao longo dessa caminhada, em particular aqueles que estão comigo todos os dias (seja de forma presencial ou online) desde o início: Patrícia Oliveira, Anderson Corrêa, Thiago Silva e Bárbara Nascimento.

Aos meus amigos e colegas de caminhada do programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis/Química, especialmente minhas amigas Izabella Lima e Flávia Clemente, que independente da distância, dividiram comigo não só aulas, projetos e estudos, como diversos momentos de acolhida e apoio.

Aos meus familiares, que se mantiveram na torcida para que eu concluísse mais uma etapa da minha vida acadêmica, sempre me encorajando nos dias difíceis, sobretudo, aos meus tios que perdi durante essa caminhada, mas que sempre olharam por mim, tia Neuzinha, tio Hélio e tia Nem.

Aos membros da banca Dr. Carlos Driemeier, Prof.^a Dra. Patrícia Gontijo Melo, Prof.^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes, por prontamente aceitarem o convite, por toda atenção e colaboração enriquecedoras.

A todos os professores da Pós-Graduação em Biocombustíveis/Química, que, de algum modo, contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal, em especial os professores

Dr. Anizio Marcio de Faria, Dra. Harumi Otaguro, Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes, Dra. Milla Alves Baffi.

Ao Laboratório de Pesquisa em Polímeros, Nanotecnologia e Aplicações, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), pela contribuição nas etapas de aprendizado da eletrofição, essencialmente ao professor Dr. Luís Carlos, e aos colegas Altamiro, Camila e Gabriel, pela hospedagem e amizade.

Aos funcionários e colaboradores da Universidade Federal de Uberlândia, sobretudo às equipes da Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP), Laboratório Multiusuário do Instituto de Física (INFIS), Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), Laboratório da Embrapa Instrumentação (UFSCar), pela atenção na execução de toda a parte experimental, bem como a utilização dos laboratórios e equipamentos. Aos técnicos Flaysner Magayver, Roni Marcos, José Faleiro, Guilherme de Lima Fernandes, Gabriel Rezende, Carolina Martins e João Malafatti, por todo o auxílio nas análises, explicações e disposição em sempre colaborar em solucionar as dúvidas.

Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro e à CAPES pela bolsa concedida, e todo apoio financeiro durante a realização deste projeto.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram, cada um à sua maneira, sempre com a mesma importância, na realização deste estudo e na caminhada até aqui, minha eterna gratidão.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

- Marie Curie

RESUMO

A lignina, apesar da complexidade de sua estrutura, tem um potencial considerável para aplicação em novos produtos com alto valor agregado, especialmente na produção de fibra de carbono. O processo kraft, predominante no setor de papel e celulose, resulta em grandes quantidades de lignina como resíduo industrial mundialmente. Várias metodologias para aplicação de misturas de lignina com polímeros termoplásticos vêm sendo estudadas, principalmente, quando se aplicam modificações químicas para melhorar sua compatibilidade em matriz polimérica. Neste contexto, a lignina resultante do processo kraft foi modificada quimicamente, através da reação de carboximetilação (gerando a carboximetil lignina de sódio - CML-Na) para ser utilizada na formação de blendas, com álcool polivinílico (PVAI), em concentrações de 5, 10, 15, 20% de CML-Na (v/v), o que em porcentual mássico (g/g) corresponde respectivamente à 45,5, 62,5, 71,4 e 76,9%. Assim, determinou-se a quantidade máxima de lignina carboximetilada ideal para a produção de blendas poliméricas com PVAI e CML-Na, visto que as eletrofições com soluções de concentração 25% (v/v) não foram efetivas. As blendas preparadas foram eletrofiadas sob condições controladas de tensão 15 kV, vazão 0,5 mL h⁻¹ e distância do coletor e a ponta da agulha de 10 cm. As fibras formadas foram visualizadas com auxílio do MEV, evidenciando a existência dos fios, sendo que nas concentrações de 10 e 15% foram obtidas fibras mais homogêneas. Além disso, as blendas eletrofiadas também foram caracterizadas por análises térmicas (TGA e DSC) e estruturais (FTIR), validando-as como materiais precursores de qualidade para produção das fibras de carbono. A partir dos resultados obtidos, as nanofibras eletrofiadas PVAI/CML-Na 5, 10 e 15% foram selecionadas por apresentarem melhores propriedades físico-químicas (melhor estabilidade térmica, morfologia e fiação homogêneas), e submetidas aos processos de termoestabilização (atmosfera oxidante) e carbonização (atmosfera inerte), respectivamente. As fibras carbonizadas foram avaliadas quanto às características morfológicas (MEV), superficiais (AFM) e estruturais (Raman). Após o processo de carbonização, observou-se um aumento na porosidade na superfície das fibras, decorrente do rompimento de algumas fibras superficiais durante o processo de carbonização. Por meio das análises estruturais, identificou-se a ocorrência da modificação na estrutura das fibras durante a etapa de carbonização, confirmando a conversão das fibras de PVAI/CML-Na em fibras de carbono, através das estruturas químicas representativas dos materiais de carbono apresentados nos espectros de Raman. O trabalho demonstra o potencial do uso da lignina modificada como precursor adequado para a preparação de fibra de carbono, nas diversas aplicações tecnológicas importantes e necessárias para a

redução do impacto ambiental, e especial, na valorização da lignina como matéria-prima sustentável e de origem renovável para fins mais nobres.

Palavras-chaves: Lignina. Carboximetilação. Blendas. PVAI. Eletrofição. Fibra de Carbono.

ABSTRACT

Lignin, despite the complexity of its structure, has considerable potential for application in new products with high added value, especially in the production of carbon fiber. The kraft process, which is prevalent in the pulp and paper industry, results in large amounts of lignin as industrial waste worldwide. Several methodologies for the application of lignin mixtures with thermoplastic polymers have been studied, especially when chemical modifications are applied to improve their compatibility in a polymeric matrix. In this context, the lignin resulting from the kraft process was chemically modified through the carboxymethylation reaction (generating sodium carboxymethyl lignin - CML-Na) to be used in the formation of blends, with polyvinyl alcohol (PVAI), at concentrations of 5, 10, 15, 20% of CML-Na (v/v), which in mass percentage (g/g) corresponds respectively to 45.5, 62.5, 71.4 and 76.9%. Thus, the maximum amount of carboxymethylated lignin was determined to produce polymeric blends with PVAI and CML-Na since electrospinning with solutions of 25% concentration (v/v) was not effective. The prepared blends were electrospun under controlled conditions of 15 kV voltage, 0.5 mL h⁻¹ flow rate, and distance from the collector and the needle tip of 10 cm. The fibers formed were visualized with the aid of SEM, evidencing the existence of the threads, and at the concentrations of 10 and 15% more homogeneous fibers were obtained. In addition, the electrospun blends were also characterized by thermal (TGA and DSC) and structural (FTIR) analyses, validating them as quality precursor materials to produce carbon fibers. From the results obtained, the electrospun nanofibers PVAI/CML-Na 5, 10, and 15% were selected for their physicochemical properties (better thermal stability, homogeneous morphology, and spinning), and submitted to the processes of thermostabilization (oxidizing atmosphere) and carbonization (inert atmosphere), respectively. The carbonized fibers were evaluated for morphological (SEM), superficial (AFM), and structural (Raman) characteristics. After the carbonization process, an increase in the porosity on the surface of the fibers was observed, due to the rupture of some surface fibers during the carbonization process. By means of structural analyses, it was identified the occurrence of modification in the structure of the fibers during the carbonization stage confirmed the conversion of PVAI/CML-Na fibers into carbon fibers through the chemical structures representative of the carbon materials presented in the Raman spectra. The work demonstrates the potential of the use of modified lignin as a suitable precursor for the preparation of carbon fiber in the various technological applications important

and necessary for the reduction of environmental impact, especially in the valorization of lignin as a sustainable raw material of renewable origin for nobler purposes.

Keywords: Lignin. Carboxymethylation. Blends. PVAI. Electrospinning. Carbon Fiber.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	16
LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE TABELAS	20
CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO LICOR PRETO PROVENIENTE DAS INDÚSTRIAS DE CELULOSE E MODIFICAÇÃO QUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE CARBOXIMETIL LIGNINA DE SÓDIO (CML-Na).....	22
1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1.1 Potencialidades e composição da Lignina	23
1.1.2 Licor Preto e Lignina Kraft	27
1.1.3 Modificação química para a produção de carboximetil lignina de sódio.....	29
1.2 OBJETIVOS.....	32
1.2.1 Objetivo geral	32
1.2.2 Objetivos específicos.....	32
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
1.3.1 Obtenção e lavagem do material lignocelulósicos	33
1.3.2 Carboximetilação da lignina.....	33
1.3.3 Caracterização da lignina pura e da lignina carboximetilada.....	34
1.3.3.1 Determinação do teor de Na ⁺ incorporados na lignina antes e depois da reação de carboximetilação.....	34
1.3.3.2 Análise elementar	35
1.3.3.3 Determinação do teor de cinzas.....	35
1.3.3.4 Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia.....	35
1.3.3.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	36
1.3.3.6 Acetilação das Ligninas para análises de RMN	36
1.3.3.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
1.3.3.8 Determinação Teórica da Fórmula Mínima das Ligninas	37
1.3.3.9 Análise Termogravimétrica (TGA)	37
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
1.4.1 Ocorrência da reação de Carboximetilação	38
1.4.2 Teor de Na ⁺ presente nas amostras das ligninas LP e CML-Na.....	39
1.4.3 Análise Elementar e Teor de Cinzas.....	39

1.4.4 Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia.....	40
1.4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
1.4.6 Ressonância Magnética Nuclear.....	44
1.4.7 Análise Térmica.....	53
1.5 CONCLUSÕES.....	56
CAPÍTULO 2 - ELETROFIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA DE LIGNINA MODIFICADA E ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVAI).....	57
2.1 INTRODUÇÃO.....	58
2.1.1 Álcool Polivinílico.....	58
2.1.2 Blandas Poliméricas.....	60
2.1.3 Nanofibras e Eletrofiação.....	62
2.2 OBJETIVOS.....	67
2.2.1 Objetivos gerais.....	67
2.2.2 Objetivos específicos.....	67
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
2.3.1 Blandas de lignina modificada e álcool polivinílico (PVAI).....	68
2.3.2 Construção do equipamento para eletrofiação.....	68
2.3.3 Eletrofiação das blandas.....	69
2.3.4 Caracterização dos fios eletrofiados.....	70
2.3.4.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	70
2.3.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	71
2.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	71
2.3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
2.4.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	72
2.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	74
2.4.3 Análises Térmicas.....	76
2.4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	77
2.4.3.2 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	82
2.5 CONCLUSÕES.....	84

CAPÍTULO 3 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO, USANDO COMO MATÉRIA-PRIMA AS BLENDA ELETROFIADAS DE LIGNINA MODIFICADA E PVAI	86
3.1 INTRODUÇÃO.....	87
3.1.1 Fibra de Carbono	87
3.1.2 Termoestabilização	89
3.1.3 Carbonização	91
3.1.4 Aplicações da Fibra de Carbono.....	94
3.2 OBJETIVOS	96
3.2.1 Objetivos gerais	96
3.2.2 Objetivos específicos.....	96
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	97
3.3.1 Fluxograma do Processo de Produção das Fibras de Carbono.....	97
3.3.2 Produção das Fibras de Carbono	97
3.3.3 Caracterização das fibras de carbono	99
3.3.3.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	99
3.3.3.2 Microscópio de Força Atômica (AFM).....	99
3.3.3.3 Espectroscopia Raman.....	100
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	101
3.4.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	101
3.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	103
3.4.3 Análise Raman.....	106
3.5 CONCLUSÕES	108
3.6 PERSPECTIVAS FUTURAS	109
REFERÊNCIAS	110

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM – Microscópio de Força Atômica	KBr – Brometo de potássio
C₂H₃ClO₂ – Ácido Monocloroacético	LP – Lignina pura
CHN – Análise Elementar	MEV – Microscopia eletrônica de varredura
CML-Na – Carboximetil lignina sódio	NaOH – Hidróxido de Sódio
CO₂ – Dióxido de carbono	Na₂O – Óxido de sódio
DQO – Demanda química de oxigênio	Na₂S – Sulfeto de sódio
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial	η – Rendimento
DTG – Termogravimetria Derivada	OH – Hidroxila
EDS – Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia	Ox – Atmosfera oxidativa
FC – Fibra de Carbono	pH – Potencial hidrogeniônico
FTIR – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	PVAI – Álcool polivinílico
G – Guaiacila	Ra – Rugosidade média
H – p-hidroxifenila	RMN – Ressonância magnética nuclear
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico	RMS – Rugosidade média quadrática
IC – Índice de Cristalinidade	S – Siringila
	TGA – Análise termogravimétrica
	Tg – Temperatura de transição vítrea
	Tm – Temperatura de fusão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais unidades aromáticas presentes na lignina.	23
Figura 2 – Estrutura referencial das unidades C ₉ da lignina.....	24
Figura 3 - Proposta de estrutura para a molécula de lignina de <i>softwood</i> , de acordo com suas principais ligações.	25
Figura 4 - Processo LignoBoost para isolamento de lignina kraft.	29
Figura 5 – Reação de carboximetilação: a) formação do álcali de lignina; b) reação do C ₂ H ₃ ClO ₂ ; c) formação da CML-Na.	31
Figura 6 – Curva de calibração da análise de espectrometria de emissão de chama.....	34
Figura 7 – Aparência visual dos materiais utilizados no estudo a) ligninas sem e com modificação; b) CML-Na sólida e solubilizada em água.	38
Figura 8 – Mapa das composições elementares das amostras a) LP e b) CML-Na.	41
Figura 9 – Espectro na região do infravermelho da lignina pura e da CML-Na.	42
Figura 10 - Espectro de RMN ¹³ C da lignina pura não acetilada.	45
Figura 11 - Espectro de RMN ¹³ C da lignina carboximetilada não acetilada.....	45
Figura 12 – Representação teórica dos espectros de RMN ¹³ C da lignina pura;.....	49
Figura 13 – Representação teórica dos espectros de RMN ¹³ C da lignina carboximetilada ...	50
Figura 14 - Espectro de RMN ¹³ C da lignina pura acetilada, com suas respectivas integrações.	51
Figura 15 – Espectro de RMN ¹³ C da CML-Na acetilada, com suas respectivas integrações.	52
Figura 16 – Curvas de TGA da lignina pura e modificada.....	54
Figura 17 – Temperatura de degradação térmica das ligninas.	55
Figura 18 – Estruturas moleculares a) álcool vinílico e b) poli (álcool vinílico) PVAI.	58
Figura 19 – Reação de obtenção do PVAI.....	59
Figura 20 – Esquema representando o Cone de Taylor.....	63
Figura 21 – Esquema de sistema de eletrofiação.....	63

Figura 22 – Esquema de preparo das blendas PVAI/CML-Na.....	68
Figura 23 – Sistema de eletrofição montado no LABREPOL.....	69
Figura 24 – Detalhamento do sistema de eletrofição: a) interior da câmara de isolamento; b) fonte de alta tensão.	69
Figura 25 – Processo de eletrofição da PVAI/CML-Na.	70
Figura 26 – Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na nas concentrações de a) 5 %; b) 10 %; c) 15 % e d) 20 %.	72
Figura 27 – MEV das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na (coletor rotatório) nas concentrações de a) 5 %; b) 10 %; c) 15 % e d) 20 %.....	73
Figura 28 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de PVAI e CML-Na	74
Figura 29 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina.	75
Figura 30 – Curvas de PVAI (filme) e CML-Na (sólido): a) TGA e b) DTG.....	77
Figura 31 - Curvas de TGA das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina em atmosfera oxidante.	78
Figura 32 – Curvas de TGA das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina, com destaque para os eventos térmicos.	79
Figura 33 – DTG das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina.....	80
Figura 34 – Curvas de TGA das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina em atmosfera inerte.	81
Figura 35 – Resultados de DSC a partir das nanofibras eletrofiadas com diferentes concentrações de lignina.....	82
Figura 36 – Representação gráfica: a) das aplicações da lignina; b) da demanda de mercado para fibra de carbono nos próximos anos.	88
Figura 37 – Mecanismo de algumas reações precursoras derivadas de lignina/PAN durante a estabilização a) ciclização; b) oxidação.....	90
Figura 38 – Aplicações de fibras de carbono em diferentes setores industriais.	94
Figura 39 – Fluxograma de Processo da Produção de Fibra de Carbono à base de lignina e álcool polivinílico.....	97

Figura 40 – Forno tubular de alta temperatura.	98
Figura 41 – Rampa de aquecimento para a produção de fibra de carbono.....	99
Figura 42 - Microscópio de Força Atômica.....	100
Figura 43 - Imagens de MEV das fibras de carbono a) PVAI/CML-Na 5%; b) PVAI/CML-Na 10%; c) PVAI/CML-Na 15% e d) comercial.....	101
Figura 44 – Imagens de MEV das fibras de carbono a) FC-PVAI/CML-Na 5%; b) FC-PVAI/CML-Na 10% e c) FC-PVAI/CML-Na 15%;	102
Figura 45 – Espectros de Raman das fibras de carbono.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção de diferentes tipos de ligação entre unidades fenilpropanóides.....	25
Tabela 2 – Composição lignocelulósica de algumas biomassas.....	26
Tabela 3 – Características do licor preto (sem enxofre).....	27
Tabela 4 – Composição quantitativa das ligninas pura e carboximetilada.....	39
Tabela 5 – Composição semiquantitativa das ligninas pura e carboximetilada.....	40
Tabela 6 - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas.....	43
Tabela 7 – Atribuições dos sinais dos espectros de RMN C ¹³ para as ligninas não acetiladas (LP e CML-Na) e acetiladas (LP/A e CML-Na/A).....	47
Tabela 8 - Teor de metoxilas, acetilas ligadas a hidroxilas e carbonila (por C9) obtidas por RMN ¹³ C.....	52
Tabela 9 – Fórmulas C9 para as ligninas pura e modificada.....	53
Tabela 10 - Atribuições físicas do PVAI puro.....	59
Tabela 11 – Parâmetros do processo de eletrofiação.....	65
Tabela 12 - Atribuições das bandas vibracionais apresentados nas amostras de PVAI/CML-Na.....	76
Tabela 13 - Propriedades térmicas das nanofibras eletrofiadas, obtidas a partir do TGA e DTG.....	80
Tabela 14 – Propriedades térmicas das nanofibras eletrofiadas, obtidas a partir do DSC.....	83
Tabela 15 – Processos de termoestabilização em fibras de lignina.....	91
Tabela 16 – Influência de alguns parâmetros no processo de carbonização das fibras de carbono.....	92
Tabela 17 – Métodos de Preparação de Fibra de Carbono à Base de Lignina.....	93
Tabela 18 – Valores de rugosidade média e rugosidade RMS determinado nas áreas de cada amostra.....	106

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho foi dividido em três capítulos:

Capítulo 1: Caracterização da lignina extraída do licor preto proveniente das indústrias de celulose e modificação química para a produção de carboximetil lignina sódio (CML-Na).

Neste capítulo foi estudado a viabilidade da reação de carboximetilação da lignina kraft, para que esse novo material, denominado carboximetil lignina de sódio, pudesse ser utilizado no processo de eletrofiação de blendas poliméricas.

Capítulo 2: Eletrofiação e caracterização das blendas de lignina modificada e álcool polivinílico (PVAI).

Nesta etapa, estudou-se a produção e caracterização de blendas poliméricas da lignina modificada no capítulo 1, com álcool polivinílico, em diferentes proporções. Essas blendas foram eletrofiadas, em condições de tensão, vazão e distância da agulha e coletor pré-definidas, e assim, obteve-se as fibras com propriedades térmicas e mecânicas adequadas para dar continuidade à produção de fibra de carbono.

Capítulo 3: Produção e caracterização das fibras de carbono, usando como matéria-prima as blendas eletrofiadas de lignina modificada e PVAI.

Neste último capítulo estudou-se a produção e caracterização das fibras de carbono, através do processo de carbonização em atmosfera inerte, utilizando as fibras eletrofiadas do capítulo 2 como matéria-prima. A comparação da fibra de carbono comercial com a produzida pela pesquisa será essencial para corroborar com a demonstração da qualidade, viabilidade e resistência do material obtido. Além disso, salientar as aplicabilidades da fibra de carbono produzida, como por exemplo, no seu uso para construção das estruturas de automóveis e aeronaves, fazendo com que eles se tornem mais leves, gastando menos combustíveis, afetando positivamente os impactos ambientais.

**CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO LICOR PRETO
PROVENIENTE DAS INDÚSTRIAS DE CELULOSE E MODIFICAÇÃO QUÍMICA
PARA A PRODUÇÃO DE CARBOXIMETIL LIGNINA DE SÓDIO (CML-Na)**

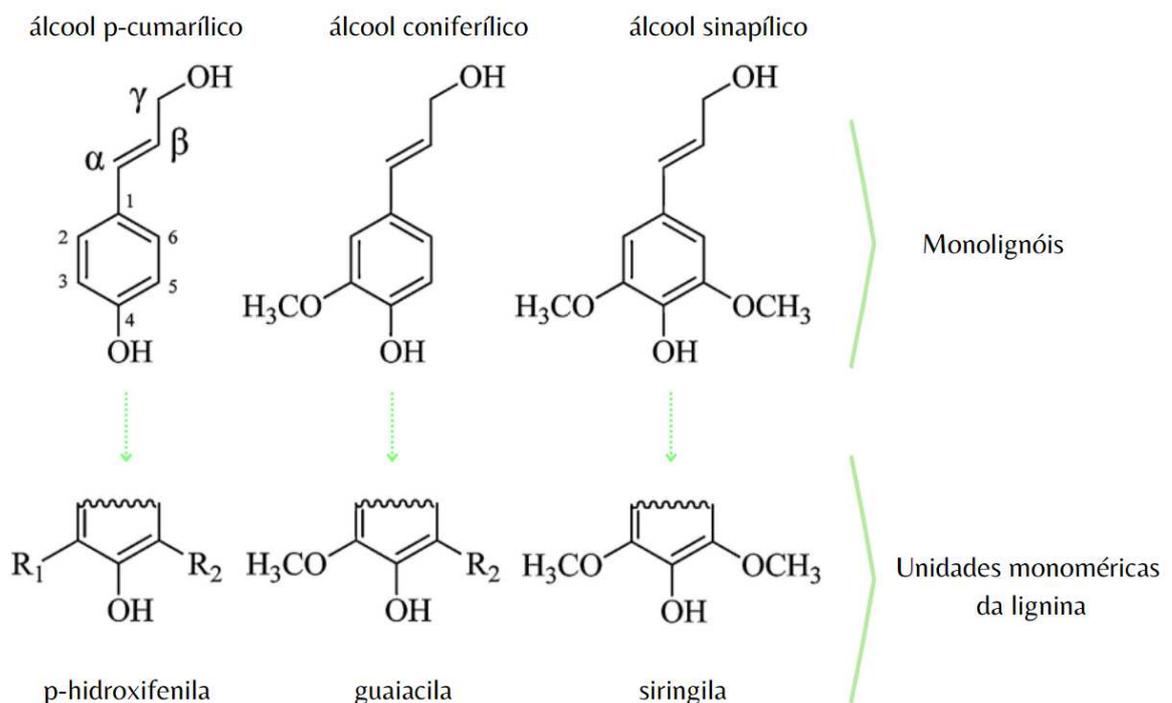
1. INTRODUÇÃO

1.1.1 Potencialidades e composição da Lignina

Na busca de inovações no campo de pesquisa das biomassas, a lignina vem ganhando destaque cada vez maior. Na verdade, sua estrutura aromática, sua abundância natural e sua alta funcionalização, tornam-na uma candidata ideal para a aplicação na produção de novos produtos de alto valor agregado. Segundo Curmi *et al.* (2021), o grande desafio ainda está na sua extração e despolimerização, devido à complexidade de sua estrutura e heterogeneidade.

Estruturalmente, a lignina é uma macromolécula amorfa tridimensional, biossintetizada devido à polimerização radicalar de álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, produzindo respectivamente unidades guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H). Essas unidades, demonstradas na Figura 1, são responsáveis pela diferenciação no grau de metoxilação dos anéis aromáticos e se combinam em diferentes proporções formando uma estrutura de lignina complexa, sendo R_1 e R_2 ligações com outras unidades monoméricas (SHAKEEL *et al.*, 2022).

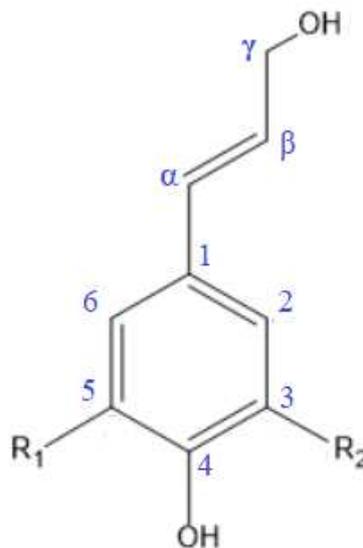
Figura 1 - Principais unidades aromáticas presentes na lignina.



Fonte: elaborado pela autora 2023.

A lignina é composta por unidades fenilpropanóides denominadas C_6C_3 , ou simplesmente, unidades C_9 , repetidas de forma irregular. Este sistema pode ser referenciado da seguinte maneira: o carbono da cadeia alifática que está ligado ao anel aromático é chamado de α , e os demais de β e γ os demais carbonos na sequência. Os carbonos de anel aromático são numerados de 1 a 6, iniciando-se do carbono ligado à cadeia alifática (Figura 2) (MOREIRA, 2018).

Figura 2 – Estrutura referencial das unidades C_9 da lignina.



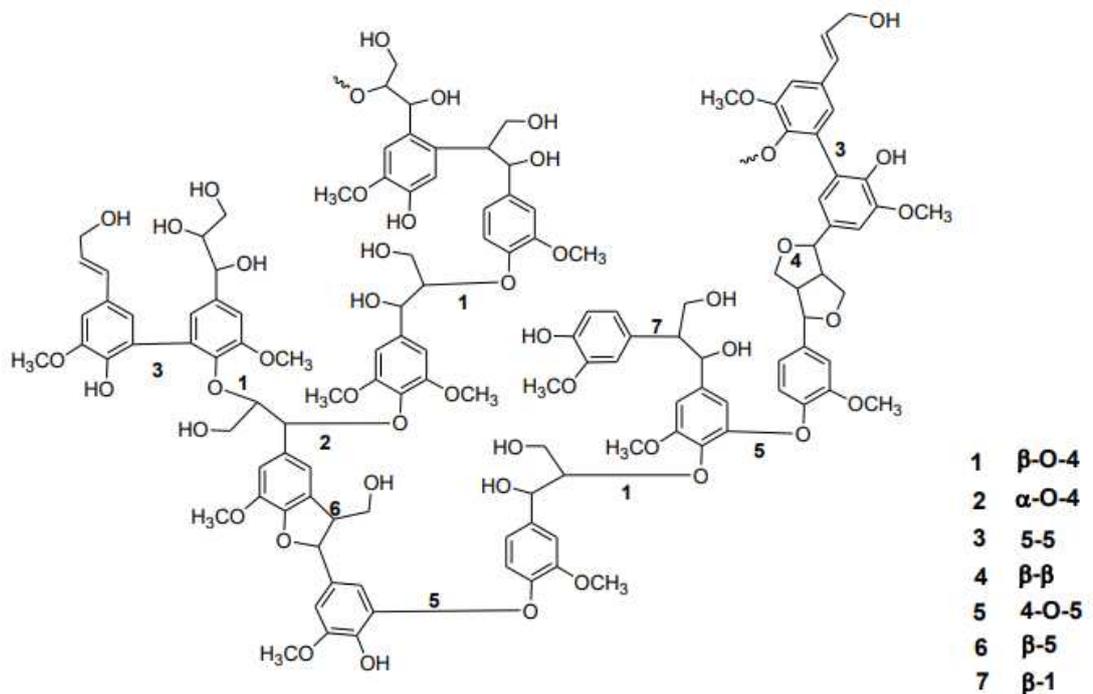
Fonte: elaborado pela autora 2023.

As quantidades de G, S e H na lignina, assim como toda a sua estrutura, variam de espécie para espécie, e dependem também das condições ambientais impostas, como tipo de cultivo, solo, clima, natureza da madeira que são extraídas, e podem variar até mesmo em regiões diferentes da mesma planta. Isso determina propriedades distintas para cada uma delas no processo de extração. Contudo, com o desenvolvimento das novas tecnologias para caracterização dos materiais é possível identificar quais tipos de ligação são mais comuns em determinadas estruturas da lignina, Tabela 1, e assim, traçar um modelo provável da estrutura da lignina estudada (Figura 3) (SOUTO *et al.*, 2015; MOREIRA, 2018; DEMUNER *et al.*, 2019).

Tabela 1 - Proporção de diferentes tipos de ligação entre unidades fenilpropanóides.

Tipo de ligação	Estrutura do Dímero	Percentual aproximado (%)
β -O-4	Fenilpropano β -aril éter	45-50
α -O-4	Fenilpropano α -aril éter	6-8
β -5	Fenilcumarina	9-12
5-5	Bifenil	18-25
4-O-5	Diaril éter	4-8
β -1	1,2-Diaril propano	7-10
β - β	Estruturas β - β	3

Fonte: Moreira, 2018.

Figura 3 - Proposta de estrutura para a molécula de lignina de *softwood*, de acordo com suas principais ligações.Fonte: DEMUNER *et al.*, 2019.

Analisando os componentes das biomassas, a lignina é considerada o terceiro maior constituinte disponível no planeta Terra, compreendendo cerca de 10–30% da biomassa total.

A Tabela 2 mostra a composição de algumas biomassas contendo as porcentagens de celulose, hemiceluloses e lignina em cada uma, e assim, comprovando sua alta disponibilidade e estabelecendo sua importância para novas aplicações (SINGHANIA *et al.*, 2021).

Tabela 2 – Composição lignocelulósica de algumas biomassas.

Biomassa	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)
Caule de mostarda	39,0 – 42,0	22,3 – 23,5	20,8 – 22,0
Sorgo	35,0 – 39,0	22,5 – 25,0	20,8 – 24,5
Palha de arroz	37,8 – 42,5	15,0 – 22,5	13,6 – 16,2
Caule de algodão	38,3 – 42,0	18,7 – 20,0	28,7 – 30,0
Palha de trigo	35,2 – 43,5	19,0 – 28,3	5,7 – 20,5
Talo de milho	35,0 – 45,7	15,8 – 17,0	14,1 – 17,0
Bagaço de cana-de-açúcar	35,5 – 43,2	15,5 – 32,9	15,0 – 32,0
Eucalipto	39,4 – 40,2	11,6 – 14,0	35,4 – 37,0
Resíduo de palma	16,8 – 17,0	42,5 – 44,5	29,0 – 30,0

Fonte: Singhanian *et al.*, 2021.

No atual cenário, a lignina vem se destacando como matéria-prima no processo de produtos com alto valor agregado e contrastando com seu destino principal, queima e geração de energia. Atualmente, cerca de 98% da lignina produzida mundialmente é destinada a geração de energia, configurando um uso de baixo valor econômico, e os 2% restante tem usos mais nobres como aditivos, surfactantes, ligantes e dispersantes. Segundo Teixeira *et al.* (2020), o aumento da produção de celulose nos últimos anos, traz, por consequência, um crescimento amplo deste subproduto, e as fábricas não conseguem realizar toda sua conversão em energia, devido à capacidade limitada das caldeiras de recuperação. Assim, a extração de lignina do licor preto, além de representar uma solução para o atual desperdício, também possibilita uma abertura para potenciais usos da lignina no desenvolvimento de produtos com maior valor agregado, principalmente pela desconstrução molecular que propiciam a produção de fibras de carbono, biopolímeros, resinas entre outros (TEIXEIRA *et al.*, 2020, SANTOS *et al.*, 2018).

De acordo com Zhou *et al.* (2022), a valorização da lignina é crucial para maximizar a utilização das biomassas e reduzir a geração de resíduos, além da lucratividade do ponto de vista das biorefinarias.

1.1.2 Licor Preto e Lignina Kraft

O setor brasileiro de polpa celulósica e papel contribui de forma expressiva para o desenvolvimento socioeconômico do país. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ (2022), em 9 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil, cerca de 36% são destinadas ao segmento de celulose e papel.

O processo kraft é atualmente o mecanismo industrial predominante na produção de papel e celulose em todo o mundo, e que promove maior fonte potencial de lignina através da sua remoção por hidrólise alcalina, utilizando hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (CURMI *et al.*, 2021).

Esse processo se destaca por apresentar algumas vantagens comparado aos demais: flexibilidade com relação às espécies de madeira utilizadas, cozimentos mais curtos, as polpas branqueadas podem alcançar altos níveis de alvura, menor degradação das fibras e recuperação do licor resultante do cozimento (SENAI-Celulose, 2013).

A polpação kraft consiste em submeter os cavacos de madeira aquecidos a um processo de solubilização ou remoção da lignina por meio de produtos químicos, NaOH e Na₂S, em uma temperatura de 170 °C. Essa deslignificação resulta em um resíduo de solução aquosa conhecida como licor preto, rico em produtos químicos e lignina, e é destinada ao sistema de recuperação química e caldeira. A lignina presente no licor preto é precipitada pela redução controlada de pH. Neste processo Kraft, observa-se uma alta taxa de modificação na estrutura da lignina, uma vez que 70–75% dos grupos hidroxilas são sulfonados no decorrer do processo padrão de polpação. Assim, para que se reduza tal taxa, podem ser aplicados alguns pré-tratamentos, melhorando essa conversão (SENAI-Celulose, 2013; MOREIRA, 2018).

Na Tabela 3, pode-se observar as principais características do licor preto (sem enxofre), apresentadas no estudo de Curmi *et al.* (2021), na qual o teor de lignina foi avaliado após sua recuperação por centrifugação e liofilização, em seguida acidificação com ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Tabela 3 – Características do licor preto (sem enxofre).

Principais características do licor preto	
pH	13,6
Densidade (g cm ⁻¹)	1,11

Teor de matéria seca (%)	19,4	
Teor de lignina (% de licor preto seco)	31,0	
Teor de cinzas a 800 °C (% de licor preto seco)	41,0	
conteúdo do elemento principal de cinzas (mg kg ⁻¹) método: ICP / AES NF EN ISO 16967	Na	203.000,0
	Ca	1.620,0
	K	1.240,0
	Si	324,0
	Mg	116,0
	Al	97,0

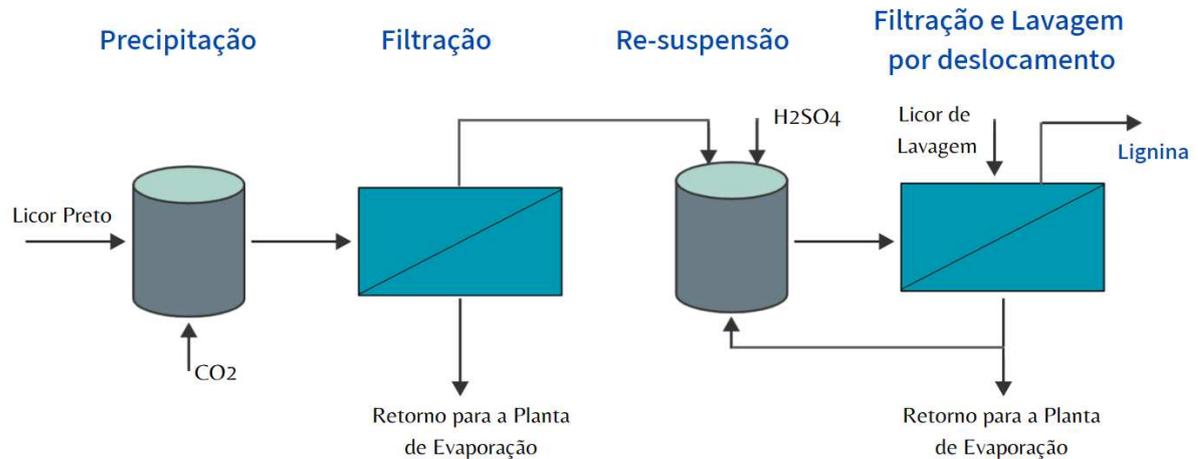
Fonte: Curmi *et al.*, 2021.

O licor preto representa 10 a 15% (por volume) no total dos resíduos das indústrias de papel e celulose, mas quase 90% da poluição total como demanda de oxigênio químico (DQO). Normalmente o licor preto concentrado é queimado em caldeiras de recuperação, para produzir energia e recuperar produtos químicos. Mas ele também pode ser usado para produzir novos materiais renováveis em aplicações industriais e substituir alguns combustíveis e materiais comerciais (JIAN *et al.*, 2021).

Para Xu *et al.* (2020), o licor preto tem se mostrado eficaz na promoção de biomassa lignocelulósica para a produção de biometano no pré-tratamento da palha do milho. Já para Siddhu *et al.* (2016), o licor preto pode atuar como um álcali orgânico aumentando a digestão anaeróbica do lodo e promovendo sua solubilização durante o pré-tratamento térmico, melhorando o rendimento de metano, agindo como um co-substrato durante o processo.

O isolamento da lignina do licor preto é uma etapa importante para a conversão da indústria de papel e celulose em uma biorrefinaria lignocelulósica. Vários métodos foram avaliados para a separação e purificação da lignina, para que ela seja extraída de maneira fácil, simples, sendo produzida com maior rendimento e livre de contaminantes. Atualmente, o processo comercialmente utilizado para recuperar a lignina do licor preto é conhecido como “*LignoBoost*”, demonstrado na Figura 4. Neste processo, o licor preto sai da polpação extremamente básico, com pH por volta de 13–14. Sendo assim, ele é acidificado com dióxido de carbono (CO₂) até atingir um pH entre 9,0 a 10,0, em uma temperatura de 80 °C. Neste pH a lignina começa a ser precipitada, e é filtrada. O filtrado passa por uma suspensão em ácido sulfúrico com pH controlado até 2 a 4, chegando ao máximo da precipitação. A lignina resultante é então filtrada e lavada (DEMUNER *et al.*, 2019).

Figura 4 - Processo LignoBoost para isolamento de lignina kraft.



Fonte: elaborado pela autora (2023), adaptado de Gouvêia *et al.*, 2012.

O conceito de biorrefinaria lignocelulósica necessita de implementações estratégicas para gerenciar melhor o uso das ligninas e seus subprodutos, o que é essencial para estabelecer uma viabilidade econômica dos processos e potencializar o valor agregado dos novos produtos (DEMUNER *et al.*, 2019).

1.1.3 Modificação química para a produção de carboximetil lignina de sódio

A lignina kraft tem sido reconhecida como potencial matéria-prima de novos produtos com alto valor agregado, em razão da sua grande produção mundial. Suas aplicações industriais ainda são limitadas devido a sua baixa solubilidade em água. No entanto, alguns estudos foram conduzidos na preparação de lignina alcalina solúvel em água por meio de modificações químicas, como sulfonação, oxidação e copolimerização, porém essas reações não foram aplicadas por não serem economicamente viáveis. Contudo, novas técnicas mais eficazes vêm sendo adotadas, como por exemplo a carboximetilação (KONDURI *et al.*, 2015).

A reação de carboximetilação é altamente difundida nos processos de modificações químicas para conferir às matérias-primas escolhidas, características específicas como: solubilidade em água, efeitos espessantes e/ou estabilizantes de emulsão. Assim, em razão de suas propriedades físico-químicas, as ligninas carboximetiladas já foram aplicadas em diversas áreas de estudos encontrados na literatura, como estabilizante de suspensão na síntese de

materiais cerâmicos (CERRUTTI *et al.*, 2012), biopolímeros baseados em nanopartículas para biomedicina e fármacos (SINGH *et al.*, 2018) e aditivo multifuncional para a indústria do petróleo (MOREIRA, 2018).

Normalmente a carboximetil lignina de sódio é obtida por meio da reação da lignina alcalina intumescida com hidróxido de sódio aquoso e excesso de solvente orgânico, como isopropanol ou etanol, e ácido monocloroacético. Esses processos de eterificação necessitam de temperaturas entre 40–80 °C e tempo de reação de aproximadamente 6 horas. Esses parâmetros são de extrema importância para o desenvolvimento da conversão, minimizando a ocorrência colateral de outras reações e para não afetar o rendimento da produção (RAMOS, 2018; SANTOS *et al.*, 2015).

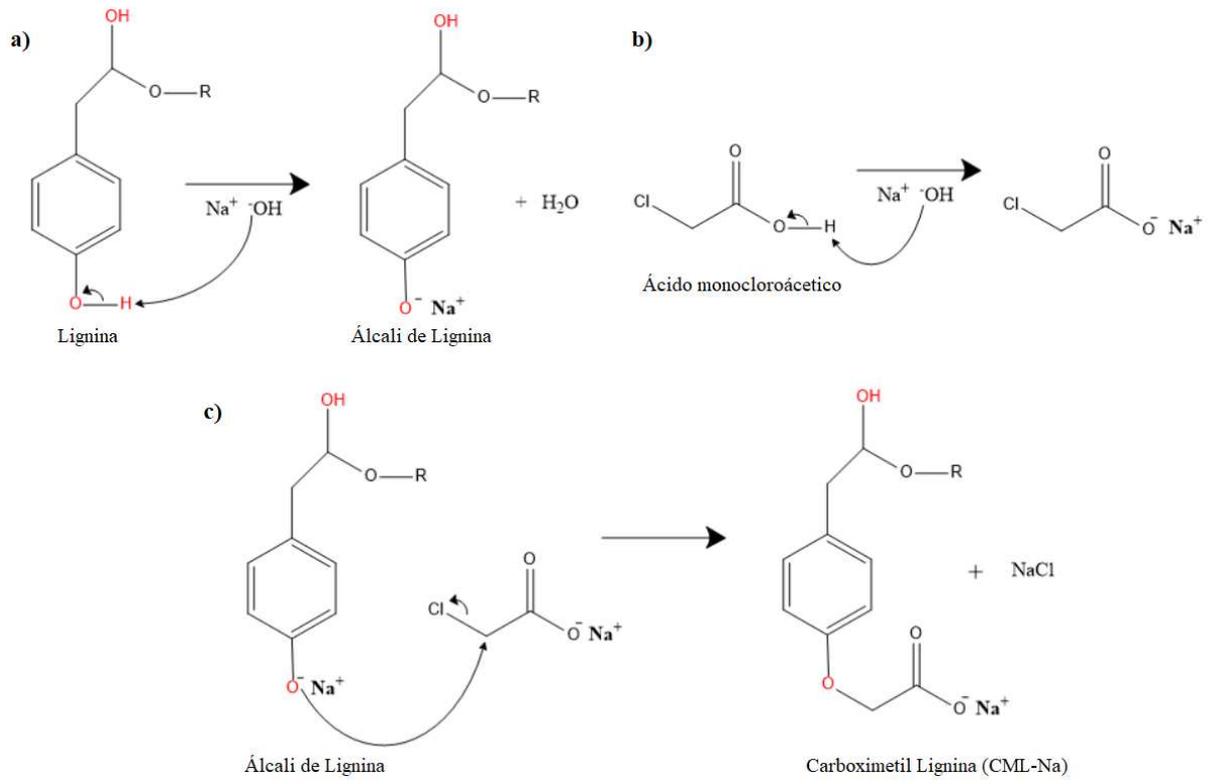
No decorrer da ativação da lignina pelo NaOH, ocorre um inchamento e quando ela é intumescida, o hidrogênio das hidroxilas alifáticas e fenólicas são afastadas do oxigênio gerando o nucleófilo ($-O^-$) que é mais reativo que as próprias hidroxilas. Assim o íon do metal alcalino (Na^+) é incorporado às macromoléculas da lignina formando um produto intermediário: Álcali de Lignina (SOUZA, 2006).

A segunda etapa de reação consiste na carboximetilação, ocorrendo preferencialmente nos grupos fenolatos, em virtude de sua maior acidez. Nesta fase é adicionado o ácido monocloroacético, agente eterificante, ocorrendo a substituição nucleofílica, formando a lignina carboximetilada (CML-Na). O produto final passa a se comportar como um fluido menos viscoso. Após finalizar a eterificação, o material é então precipitado em mistura água/álcool, e purificado com sucessivas lavagens. Com isso, obtêm-se uma substância cujas propriedades diferem significativamente da lignina de partida (PEREZ, 2017; SILVA, 2014).

De fato, existe uma versatilidade do uso da reação de carboximetilação para obter múltiplos substratos em razão da modificação química, atribuindo a eles novas propriedades e aplicações em diversas áreas do conhecimento. Atualmente, a carboximetilação da lignina, mesmo que ainda pouco estudada, vem sendo observada nas recentes pesquisas, das quais espera-se que além de solúvel em água, a lignina carboximetilada possa ser empregada em novas aplicações (MOREIRA, 2018).

Em resumo, a reação de carboximetilação é dada em duas etapas, a primeira representada na Figura 5 a., é do tipo ácido/base, em que as hidroxilas fenólicas da lignina (ácido fraco) reagem com uma base forte (NaOH) produzindo sal (álcali de lignina) e água. A segunda etapa, observada na Figura 5 c., ocorre em sequência, onde o álcali de lignina formado reage com o ácido monocloroacético (ou sal monocloroacético de sódio Figura 5 b.), sob condições controladas, formando a CML-Na e cloreto de sódio (KONDORI *et al.*, 2015).

Figura 5 – Reação de carboximetilação: a) formação do álcali de lignina; b) reação do $C_2H_3ClO_2$; c) formação da CML-Na.



Fonte: elaborado pela autora (2022), adaptado de PEREZ, 2017;
KONDORI *et al.*, 2015; SOUZA, 2006.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Produzir a carboximetil lignina de sódio (CML-Na), a partir da lignina kraft obtida do licor preto proveniente da indústria de papel e celulose.

1.2.2 Objetivos específicos

- Modificar quimicamente a lignina kraft para a produção da carboximetil lignina de sódio (CML-Na), visando assim, a produção de novos materiais, como a fibra de carbono no capítulo 3.
- Caracterizar as ligninas, com e sem modificação, através das análises de teor de sódio, cinzas, CHN, EDS, FTIR, RMN e TGA.

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Obtenção e lavagem do material lignocelulósicos

A lignina isolada, resultante do processo de produção da indústria de celulose, utilizada neste trabalho, foi fornecida pela indústria Suzano Papel e Celulose. A lignina foi lavada com água destilada a 80 °C para remover resíduos, e em seguida, secada em estufa a 105 °C.

1.3.2 Carboximetilação da lignina

A reação de carboximetilação da lignina foi realizada segundo a metodologia de Souza (2006), com modificações no tempo de decantação para melhor rendimento do material obtido. 10 g de lignina pura foi suspenso em 270 mL de etanol (72% v/v) sob agitação mecânica e contínua; 27 mL de uma solução aquosa de NaOH (40% m/v) foram adicionados gota a gota na reação, em temperatura ambiente, por um período de 30 minutos. Deixou-se agitando cerca de 90 minutos; e, em seguida, foram adicionados 12 g de ácido monocloroacético gradualmente ao longo de 30 minutos, e essa mistura foi agitada durante 210 minutos, aumentando a temperatura para 55 °C. A solução ficou em decantação por 24 horas, em temperatura ambiente, e depois filtrada à vácuo. O sólido retido foi lavado com etanol 90% para remoção de impurezas. Após esse processo, o produto foi colocado em estufa à 60 °C para secar, até peso constante. O produto aqui obtido, foi denominado CML-Na.

Ao final do processo anterior, foi feito um cálculo de rendimento mássico em porcentagem, determinado pela razão da massa após o término de reação e a massa antes do processo, conforme apresentado na Equação 1 (OLIVEIRA, 2015).

$$\eta_{\%} = \frac{m_F}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde " $\eta_{\%}$ " corresponde ao rendimento mássico da carboximetilação em porcentagem; " m_F " é a massa final da CML-Na produzida e seca; " m_i " é a massa da lignina inicial.

1.3.3 Caracterização da lignina pura e da lignina carboximetilada

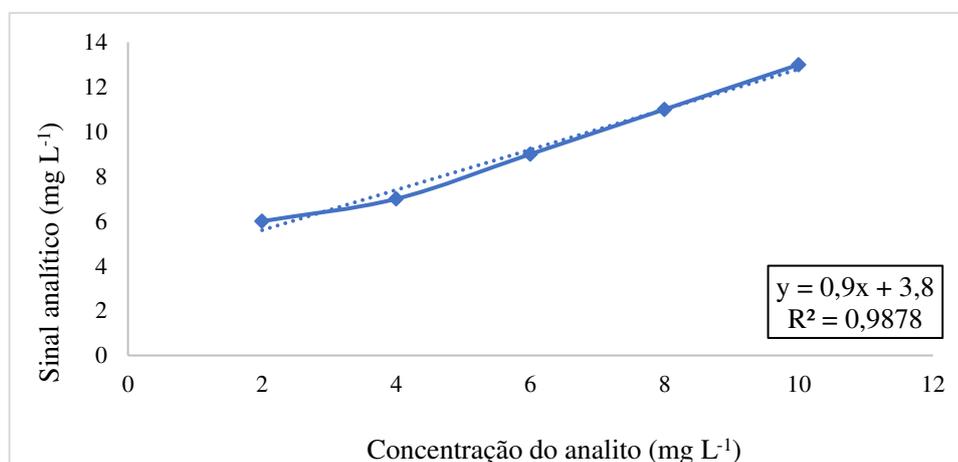
1.3.3.1 Determinação do teor de Na⁺ incorporados na lignina antes e depois da reação de carboximetilação

A quantidade de sódio presente nas amostras das ligninas LP e CML-Na foi determinada pela técnica de espectrometria de emissão atômica, através do Fotômetro de Chama Analyser. Foi empregada uma solução padrão de sódio de 100 mg L⁻¹ para a construção da curva de calibração, preparando a partir dela, diferentes concentrações com valores de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹ de sódio em água.

Para garantir a leitura de sódio efetiva das ligninas, elas foram colocadas em uma mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, com proporção de 3:1, também conhecida como “solução piranha”. Em cada 0,01 g de lignina foram adicionados 2 mL de solução piranha, com agitação magnética até a solubilização total do material. Em seguida, utilizou-se 1 mL desse material solubilizado, para ser diluído em 10 mL de água, e assim, fazer as análises dos teores de sódio presente das amostras, através da técnica de fotometria em chama.

A quantidade de íons Na⁺ presente nas amostras LP e CML-Na foi obtida por análise de espectrometria de emissão de chama, em duplicata para cada uma delas. Inicialmente, construiu-se uma curva de calibração, com soluções padronizadas de sódio (Figura 6), e através da equação da reta, calculou-se a concentração do analito de acordo com o sinal analítico feito na leitura do equipamento. As concentrações obtidas em unidade de mg L⁻¹ foram convertidas para porcentagem mássica (% m/m).

Figura 6 – Curva de calibração da análise de espectrometria de emissão de chama



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

1.3.3.2 Análise elementar

A determinação da quantidade de carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras, foi realizada por meio do equipamento de análise elementar da marca PerkinElmer, Series II 2400, e para isso, foram necessários cerca de 2 mg de cada uma das amostras de ligninas.

1.3.3.3 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado em duplicata, pelo método validado por Gouveia *et al.* (2009), na qual foi colocado em um cadinho de porcelana, uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra previamente seca à 105 °C. O conjunto foi acondicionado em um forno mufla em temperatura de 800 °C por 2 horas. Em seguida, o sistema (cadinho + amostra calcinada) foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O conteúdo de cinzas foi determinado considerando a porcentagem de massa da amostra após a calcinação com relação a massa inicial de amostra seca. Assim, o teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação 2:

$$Tc (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_3} * 100 \quad (2)$$

Onde “ Tc ” é o teor de cinzas, “ m_1 ” massa inicial (cadinho + amostra calcinada) e “ m_2 ” massa do recipiente e “ m_3 ” massa inicial da amostra.

1.3.3.4 Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia

Esta análise de Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS) foi feita nas amostras LP e CML-Na, no intuito de avaliar de modo semiquantitativo a composição química mineralógica das amostras. Para isso, utilizou-se o Detector por microanálise EDS, marca Oxford, modelo INCA X-ACT, acoplado ao MEV.

1.3.3.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, na proporção de 1:100, e analisadas em um equipamento de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier Shimadzu IR Prestige-21, na região de 400 a 4500 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 32 varreduras. Assim que as pastilhas foram preparadas, elas foram colocadas na estufa à 105 °C por 24 horas, para que o material estivesse totalmente seco antes da leitura dos espectros, garantindo uma maior qualidade nos espectros gerados.

1.3.3.6 Acetilação das Ligninas para análises de RMN

Para o processo de acetilação, pesou-se 1 grama de cada tipo de lignina, dissolveu-se em 30 mL de piridina e adicionou-se 30 mL de anidrido acético. Após 48 horas de agitação magnética em temperatura ambiente, adicionou-se 60 mL de etanol para decompor o anidrido em excesso e cessar a reação. O acetato de etila formado, o etanol e a piridina foram evaporados sob pressão reduzida em estufa à 115 °C, até a secura. Em seguida, as amostras foram lavadas com 60 mL de etanol (75 °g/L) e colocadas novamente para secagem com pressão reduzida em na estufa à 105 °C, sendo repetida essa lavagem por 7 vezes, a fim de garantir a eliminação total da piridina (PASQUINI, 2000).

1.3.3.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C), uni e bidimensionais, foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo Ascend 400. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos por partes por milhão (ppm) e as amostras LP e CML-Na (iniciais e acetiladas) foram diluídas em dimetilsulfóxido deuterado, concentração 200 mg por 1,5 mL, em um tubo de 5 mm de diâmetro, seguindo a metodologia descrita por Pasquini (2000). Determinou-se também a previsão empírica dos espectros de RMN ^{13}C interativo, através de uma ferramenta de espectroscopia de RMN virtual (nmrdb.org), disponível pela *Universidad del Valle da Colômbia*.

1.3.3.8 Determinação Teórica da Fórmula Mínima das Ligninas

Através dos valores das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, obtidos por meio da análise elementar, e dos teores de metoxilas calculados por ^{13}C RMN, determinou-se a fórmula mínima para as ligninas pura e modificada. Segundo o Freudenberg e Neish (1968), ela pode ser representada pela fórmula geral $\text{C}_9\text{H}_X\text{O}_Y(\text{OCH}_3)_Z$, sendo X, Y e Z dados pelas Equações 3, 4 e 5:

$$X = \frac{277 (\% \text{H}) - 27 (\% \text{OCH}_3)}{2,584 (\% \text{C}) - (\% \text{OCH}_3)} \quad (3)$$

$$Y = \frac{17,45 (\% \text{O}) - 9 (\% \text{OCH}_3)}{2,584 (\% \text{C}) - (\% \text{OCH}_3)} \quad (4)$$

$$Z = \frac{9 (\% \text{OCH}_3)}{2,584 (\% \text{C}) - (\% \text{OCH}_3)} \quad (5)$$

1.3.3.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

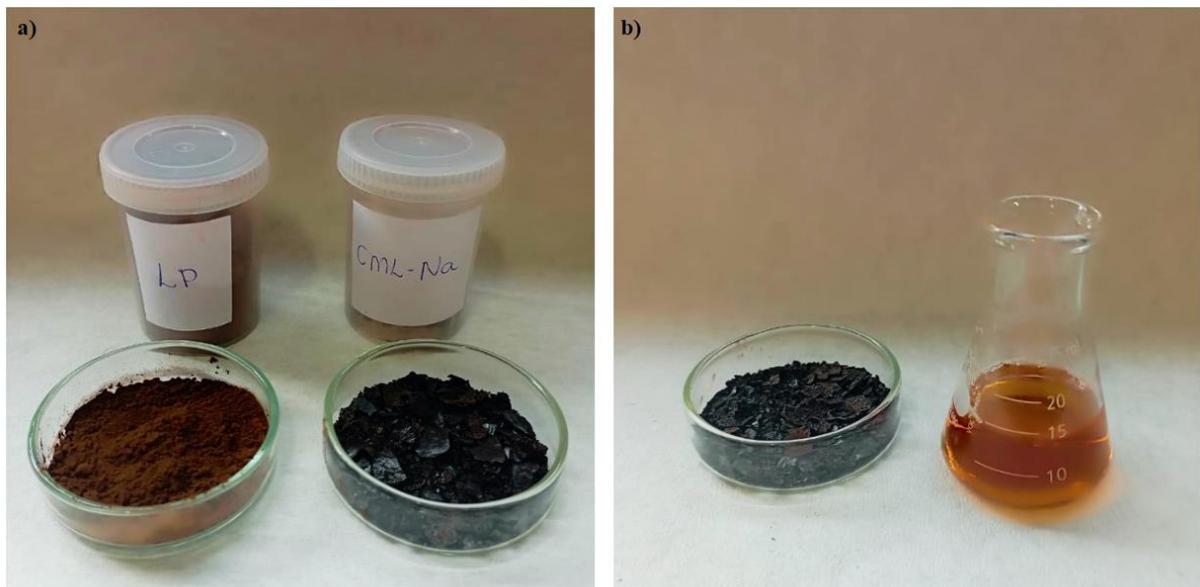
As análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento TA-INSTRUMENTS, marca TA Instruments, da série DISCOVERY modelo TGA 55, Laboratório de Química de Materiais (UFU - Campus Pontal). Para isso, usou-se 7 mg de cada amostra, aquecidas em cadinhos de alumina até 1000 °C, na velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte a 50 cm³ min⁻¹.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.4.1 Ocorrência da reação de Carboximetilação

No mecanismo da reação de carboximetilação, observa-se que em condições alcalinas, o hidróxido de sódio reage com o grupo hidroxila do anel aromático da lignina, gerando um forte nucleófilo. O íon alcóxido da lignina alcalina ataca o cloroacetato por meio de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), resultando na carboxilação éter metil de lignina (KONDORI *et al.*, 2015). O grau de carboximetilação depende do número de substituições de grupos hidroxila por grupos carboximetila. Um indicativo importante para a confirmação positiva da reação é a solubilidade em água da CML-Na, como verificou-se na Figura 7.

Figura 7 – Aparência visual dos materiais utilizados no estudo a) ligninas sem e com modificação; b) CML-Na sólida e solubilizada em água.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

Ao final do processo de carboximetilação, seguido da lavagem e secagem de todo material produzido, foi feito um cálculo de rendimento mássico na qual obteve-se aproximadamente 60% de aproveitamento da produção total da CML-Na.

1.4.2 Teor de Na⁺ presente nas amostras das ligninas LP e CML-Na

O teor médio de sódio encontrado para a lignina pura foi de 0,11%, enquanto para a lignina carboximetilada foi de 4,75% (m/m), na qual pode-se observar um acréscimo de sódio na amostra da lignina modificada, sendo uma forte evidência da efetivação da reação de carboximetilação e produção da CML-Na.

1.4.3 Análise Elementar e Teor de Cinzas

A composição quantitativa das ligninas em relação às quantidades de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e teor de cinzas, podem ser observadas na Tabela 4. Nela também podem-se observar os teores de oxigênio (O), que foram calculados pela diferença, e os teores de cinzas obtidos na metodologia validada por Gouveia *et al.* (2009).

Tabela 4 – Composição quantitativa das ligninas pura e carboximetilada.

	% C	% H	% N	% O	% Na	% Cinzas
LP	60,71	5,87	0,10	33,21	0,11	0,23 ± 0,14
CML-Na	37,83	4,29	0,03	53,10	4,75	10,88 ± 1,41

Fonte: a autora, 2022.

A porcentagem média de carbono em lignina é de aproximadamente 60% em relação aos monômeros característicos em sua estrutura, o que é confirmado na análise da amostra da lignina pura. Já para a lignina modificada, o teor de carbono cai quase pela metade, 37,83%, o que pode ser justificado pelas substituições nucleofílicas realizadas, sendo que este fato também foi evidenciado na análise de EDS, na Tabela 5. Outro ponto observado, é a porcentagem de hidrogênio que também diminuiu para a lignina modificada, em decorrência da carboximetilação. Segundo Li *et al.* (2016), a introdução de grupos carboximetil reduz as proporções de massa entre C/O e H/O. Esse fato se deve em razão da massa atômica do oxigênio ser maior, enquanto os grupos carboximetil possui as mesmas quantidades molares de carbono, hidrogênio e oxigênio. Além disso, a lavagem ácida remove heteroátomos presentes nas

amostras, como Na, Cl e S, e, o que aumenta a porcentagem de oxigênio na soma total (LI *et al.*, 2016; KONDURI *et al.*, 2015; CERRUTTI, 2010).

Em relação à análise de teor de cinzas, observou-se uma variação entre as amostras, cujos valores obtidos foram de 0,1% para a LP e 9,57% para CML-Na. Esse aumento está relacionado com a adição dos componentes inorgânicos durante a reação de carboximetilação, como o sódio, por exemplo, provavelmente em formato de óxido de sódio (Na₂O).

1.4.4 Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia

Por meio da análise composicional por EDS, foi possível observar as porcentagens atômicas das amostras de ligninas apresentadas na Tabela 5 e Figura 8. Nesta técnica, verifica-se a composição mineralógica das amostras através da geração de espectros de energia e mapas elementares. Sendo assim, notou-se a predominância dos elementos carbono (C) e oxigênio (O) em ambas as amostras, sendo essa uma característica da composição da lignina por se tratar de uma molécula orgânica, e a variação significativa entre os teores dos componentes, que pode ser justificada pelas substituições ocorridas no decorrer da reação (EMBRAPA, 2020).

Tabela 5 – Composição semiquantitativa das ligninas pura e carboximetilada.

	C %	O %	Na %	Cl %	S %	Ca + Fe %
LP	75,54	23,50	0,08	-	0,84	0,04
CML-Na	40,06	38,81	16,84	2,78	1,39	0,12

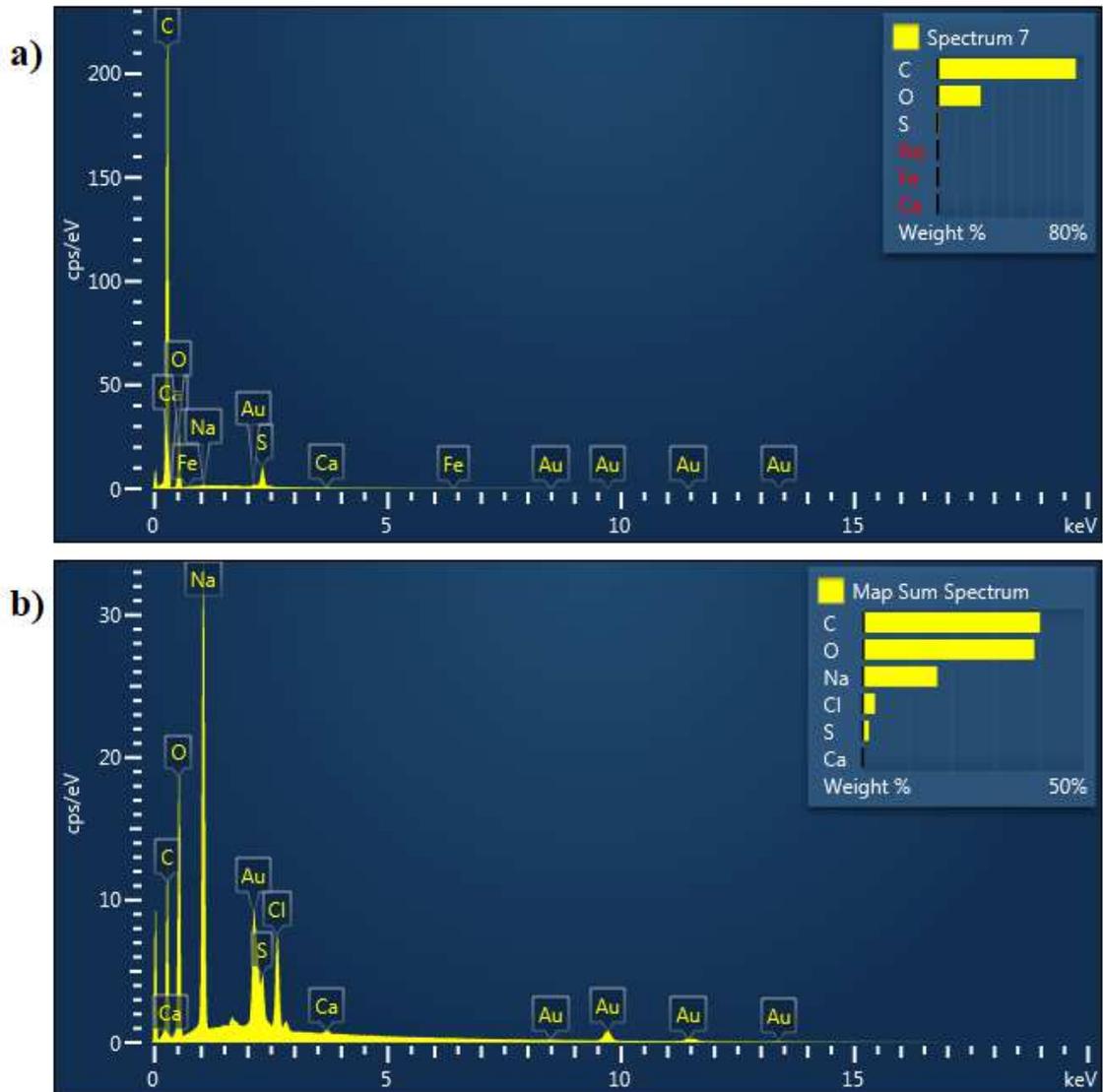
Fonte: a autora, 2022.

Em relação ao sódio, podemos observar um aumento considerável em sua composição, da LP para a CML-Na, em razão da reação de carboximetilação, o que corrobora positivamente com a efetividade do produto obtido, assim como o teor de cloro presente apenas na CML-Na, que foi adicionado na reação através do ácido monocloroacético.

Comparando as Tabelas 4 e 5, em uma relação dos valores de carbono e oxigênio, podemos observar um mesmo perfil de variação dos elementos químicos, sendo uma diminuição na quantidade de carbono e aumento de oxigênio.

Na Figura 8, percebe-se também a presença de cálcio (Ca) e ferro (Fe), com valores praticamente insignificantes, provavelmente relacionados a resíduos inorgânicos do processamento kraft da madeira de eucalipto utilizada.

Figura 8 – Mapa das composições elementares das amostras a) LP e b) CML-Na.



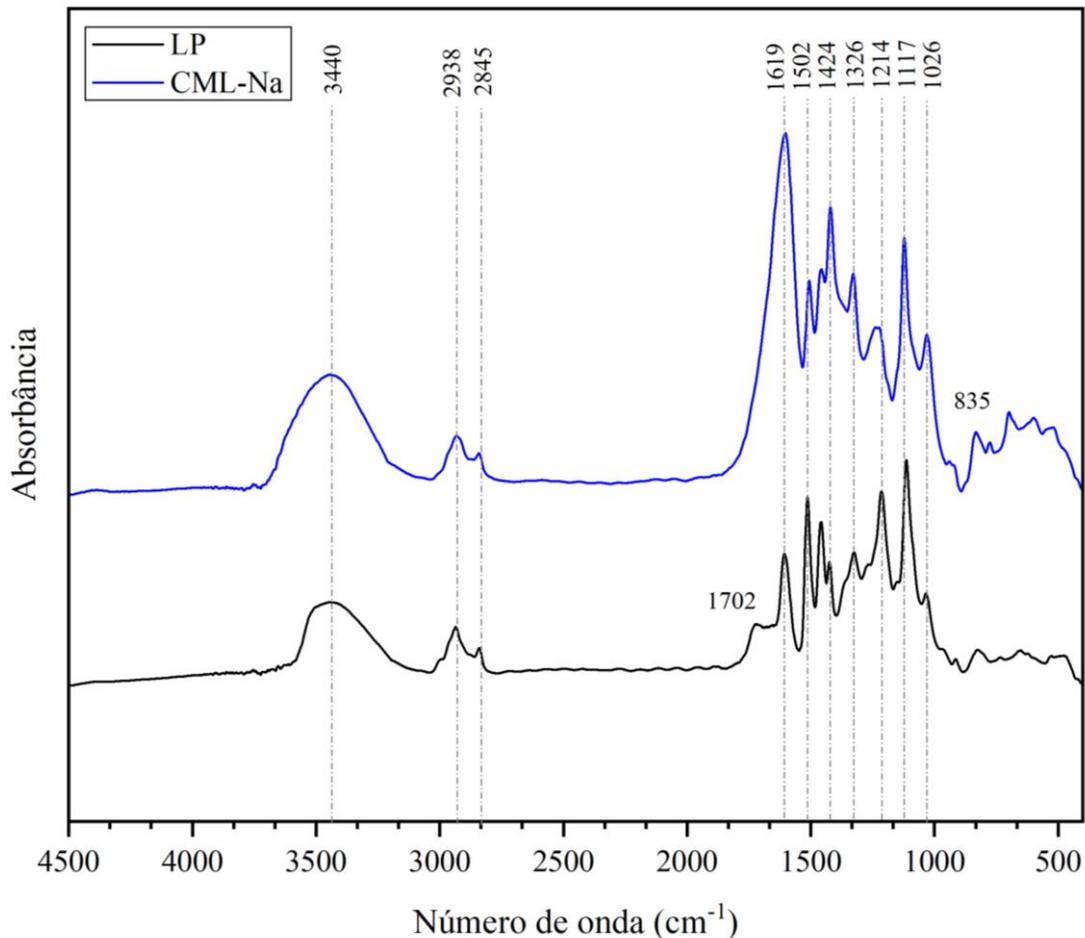
Fonte: elaborado pela autora, 2022.

1.4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos por FTIR para as ligninas pura e modificada podem ser observados na Figura 9. Por esta técnica, foi possível verificar as modificações químicas estruturais das amostras, uma vez que se notou diferenças nos espectros, confirmando que houve a formação de um novo produto após a reação de carboximetilação. Esta afirmação é validada através dos seguintes eventos observados nas bandas: deslocamento, desaparecimento e/ou diminuição da intensidade, surgimento e/ou da intensidade de bandas.

As principais bandas referentes às ligninas aparecem em torno de 1502 cm^{-1} , referente a vibrações do anel aromático, em 1424 cm^{-1} , das vibrações da estrutura aromática e deformação de C-H no plano, estiramento O-H em 3440 cm^{-1} , deformação de C-O em 1088 cm^{-1} , e 1026 cm^{-1} deformações no plano C-H aromáticos (guaiacilas) e álcoois primários.

Figura 9 – Espectro na região do infravermelho da lignina pura e da CML-Na.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Quando se analisa comparativamente o espectro da lignina pura e o espectro da lignina modificada é possível verificar alterações nos perfis dos espectros, como por exemplo a redução na intensidade dos picos 1214 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} , no espectro da CML-Na em relação a LP, certamente devido à carboximetilação da lignina. Essa mesma redução pode ser observada no estudo de Melo (2015), onde a lignina de macaúba também foi modificada por uma reação semelhante de carboximetilação. Outro ponto importante e que corrobora a efetividade desta reação, é em relação ao aumento da intensidade do pico 1619 cm^{-1} , originário da banda de estiramento (C=O) do grupo carbonila, atribuído ao pico de absorção característico do ácido carboxílico (–COOH). Esta afirmação pode ser confirmada, uma vez que antes da leitura dos espectros, as pastilhas foram submetidas à secagem de toda água, 24 horas antes, e assim, pode-se referenciar que através da carboximetilação da lignina ocorreu a introdução do grupo carboxilato, aumentando a quantidade de grupos carbonila presentes na amostra, indicando forte indício que foi produzida a CML-Na (MELO, 2015; GAN *et al.*, 2013).

No estudo feito por Konduri *et al.* (2015), foi realizado uma reação de carboximetilação da lignina kraft de madeira dura para produzir um produto aniônico solúvel em água, e em seguida, ser aplicada como dispersante em uma suspensão de argila. Os espectros de FTIR também foram usados como confirmação da reação, identificando um aumento na intensidade de pico em 1600 , 1263 e 1030 cm^{-1} correspondentes à introdução do grupo carboxilato na posição para dos anéis aromáticos na lignina modificada.

Na Tabela 6, observa-se as principais frequências no infravermelho estabelecidas na literatura para ambas as amostras de ligninas. Assim, os resultados do FTIR confirmam que houve a introdução do grupo carboxilato na lignina modificada devido à carboximetilação da lignina.

Tabela 6 - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas.

Número de Onda (cm^{-3}) para as amostras		Atribuições das absorções
LP	CML-Na	
3440	3440	Estiramento O-H em ligações de hidrogênio
2938	2938	Estiramento assimétrico C-H alifático
2845	2843	Estiramento simétrico C-H alifático
1702	-	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1619 (f)	1619 (F)	Estiramento C=O da carbonila conjugada

1502 (f)	1502 (f)	Vibrações nos anéis aromáticos C=C
1430	1424	Vibrações nos anéis aromáticos C=C
1326	1325	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila
1265	1257	Deformação anel guaiacila
1214	1211	Estiramento de C-C e C-O sensível a substituição do anel aromático
1117 (M)	1117 (M)	Deformação (no plano) de C-H (típico de anel siringílico)
1088	1086	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático
1026	1025	Deformação C-H aromática no plano e deformação C-O de álcool primário
835	834	Deformação C-H aromática fora do plano

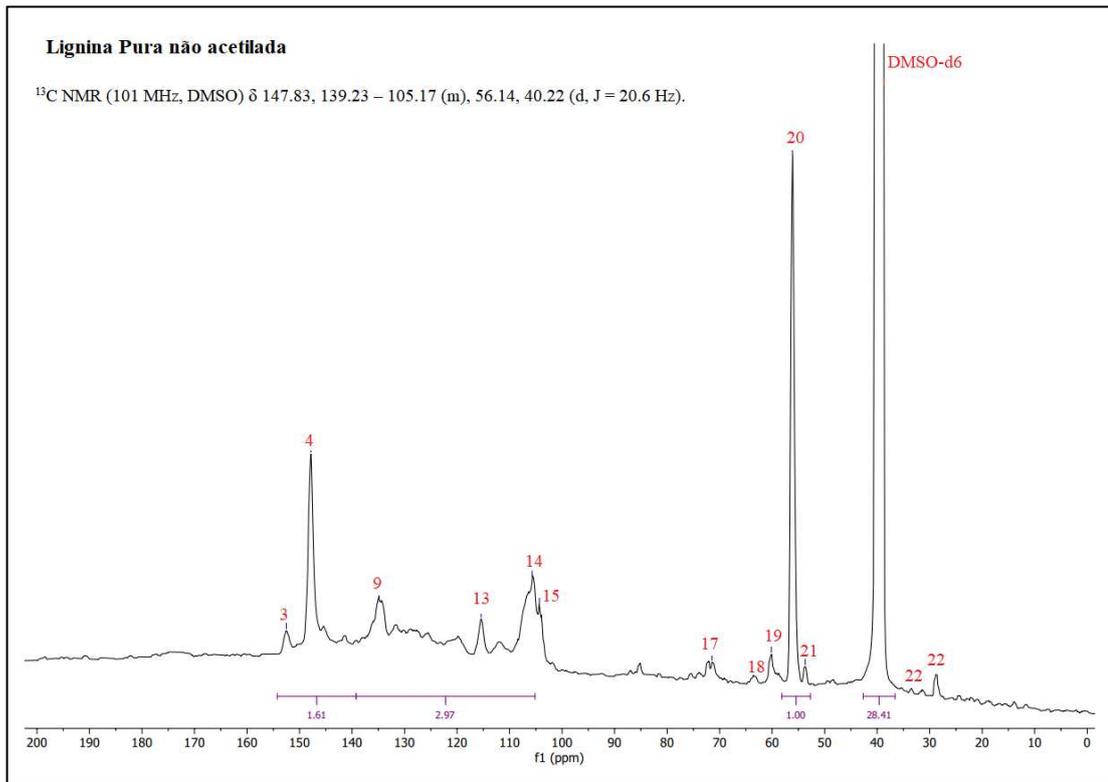
* Intensidade das bandas: (f) fraca, (M) média, (F) forte. Fonte: a autora, 2022

1.4.6 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^{13}C para as ligninas não acetiladas podem ser observadas nas Figuras 10 e 11. A modificação estrutural introduzida pela carboximetilação pode ser observada comparando as diferenças entre os espectros de ^{13}C em ambas as amostras. Conforme pode-se observar, houve o aparecimento de dois novos sinais em δ 75,8 ppm e δ 71,7 ppm na Figura 11 que são atribuídos a átomos de carbono de grupos metileno carboximetil ($-\text{CH}_2\text{COOH}$), o que indica que existem duas posições de substituição diferentes na estrutura CML-Na. O grande sinal apresentado nos espectros, em 39,6 ppm, é devido ao solvente deuterado DMSO- d_6 , mas que aparece em uma região onde não são apresentados sinais significativos de lignina (Lin e Dence, 1992).

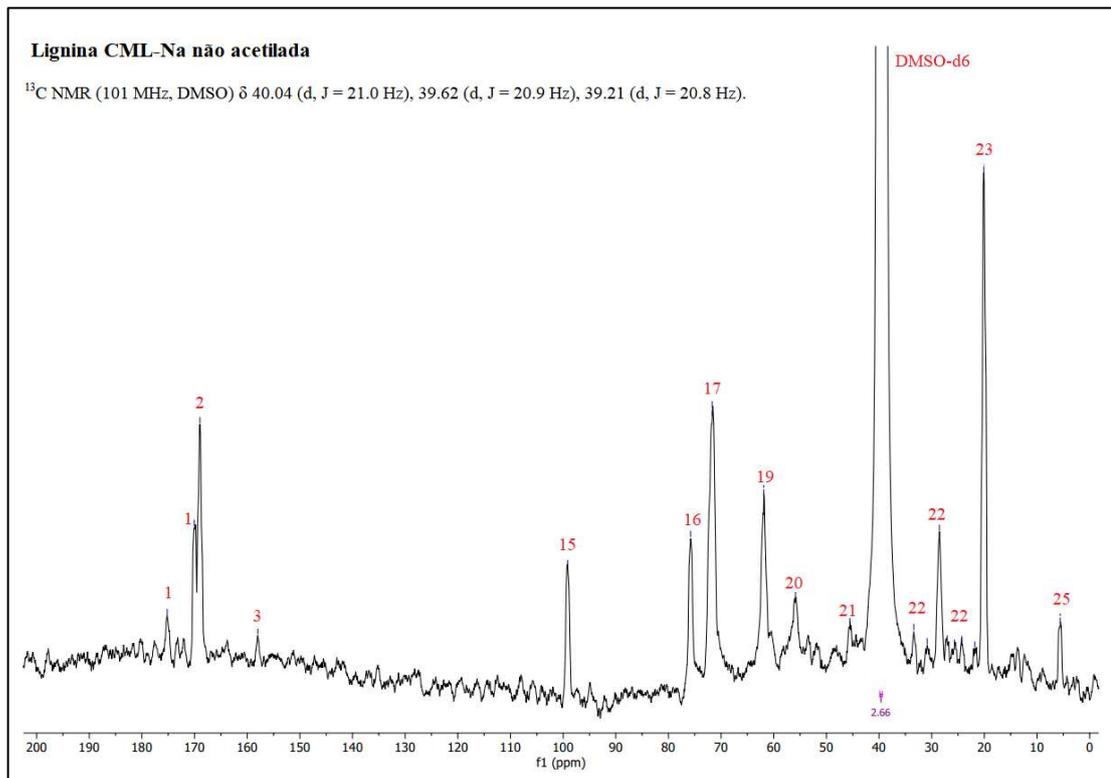
Além disso, observa-se também os picos em δ 175,2 e δ 170,7 ppm que se originaram do átomo de carbono de $-\text{COOH}$. Segundo Gan *et al.* (2013), estas observações confirmam não só a existência e efetividade reação de carboximetilação, mas também evidenciam os dois sítios ativos distintos substituídos por grupos carboximetila.

Figura 10 - Espectro de RMN ^{13}C da lignina pura não acetilada.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Figura 11 - Espectro de RMN ^{13}C da lignina carboximetilada não acetilada.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Conforme EMBRAPA (2020), os espectros das análises de RMN possuem atribuições relacionadas a grupamentos em função do deslocamento químico, vistas da seguinte maneira e validados pela Tabela 7:

- 0 – 45 ppm: Carbono alifático não substituído devido aos grupamentos metil -terminais;
- 45 – 65 ppm: Carbono associado a N-alquílico, como em proteínas, e C-metoxílico;
- 60 – 110 ppm: Carbono associado ao Oxigênio alifático;
- 110 – 140 ppm: Carbono aromático não -substituído e alquil -substituído;
- 110 – 160 ppm: Carbono aromático total relacionado a grupamento não-substituído, alquil -substituído e fenólico;
- 140 – 160 ppm: Carbono fenólico.
- 165 – 185 ppm: Carbonilas (presentes em maior quantidade nas amostras acetiladas)

Tabela 7 – Atribuições dos sinais dos espectros de RMN C^{13} para as ligninas não acetiladas (LP e CML-Na) e acetiladas (LP/A e CML-Na/A).

Sinal	Referência*	LP	CML-Na	LP/A	CML-Na/A	Atribuições**
1	175 – 170	-	175,2	172,2	175,6	–COO–, acetila alifática
			170,0	170,7	170,8	
2	167 - 165	-	169,0	168,8	163,3	–COO–, ésteres de CA
3	152,1	152,5	158,0	152,3	152,9	C3/C5 em β -O-4 de S <u>e</u>
4	148,2	147,8	-	148,5	-	C3/C5 em S, C4 em G <u>e</u> , C3 em G
5	145,8	-	-	145,8	145,9	C α em ésteres de CA, C4 em G
6	143,4	-		141,0	141,7	C4/C4' em 5-5, <u>e</u>
					140,1	
7	138,0	-	-	138,9	138,7	C1 em β -O-4 de S <u>e</u>
8	135,4	-	-	136,7	136,0	C4 em S <u>e</u> e <u>ne</u> , C1 em G
9	133,3	134,8	-	132,1	-	C1 em G, S e H
10	129,4	-	-	128,4	128,6	C2/C6 em H
11	126,4	-	-	124,6	124,5	C1 em ésteres de CA
12	120,3	-	-	122,9	122,8	C6 em G <u>e</u> e <u>ne</u>
				121,3	120,3	

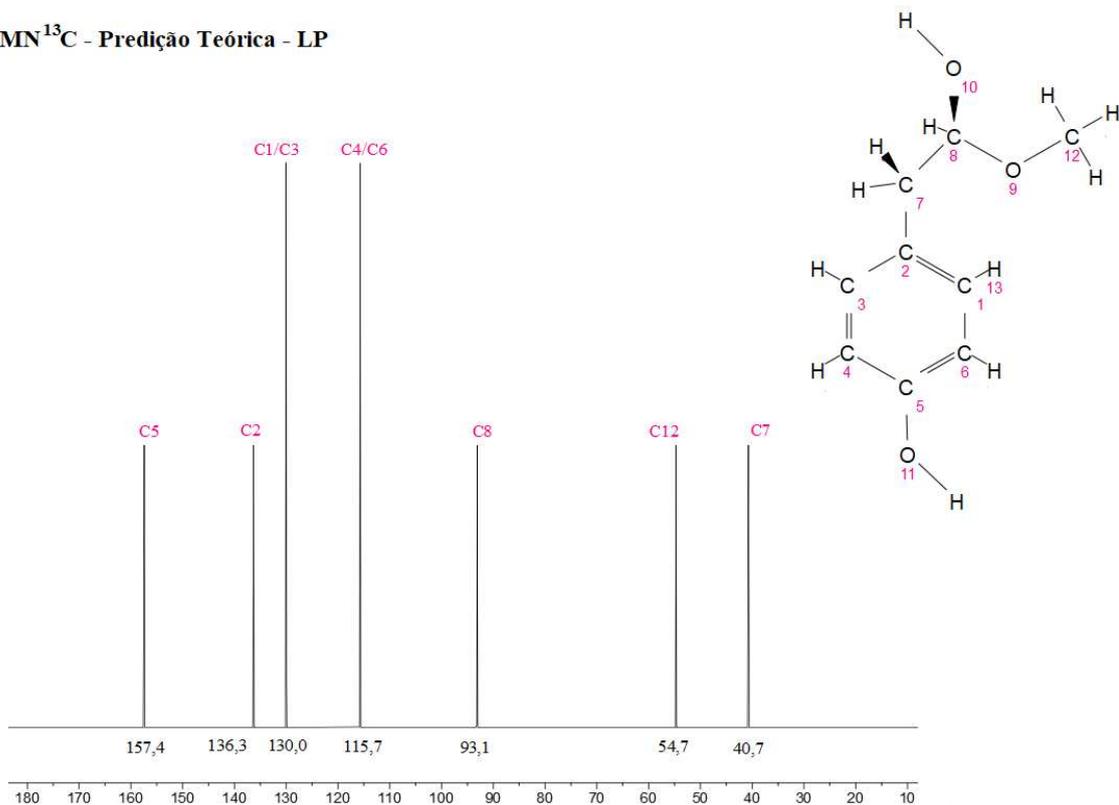
13	116,6	115,4	-	116,0	-	C3/C5 em ésteres de CA, C3/C5 em H, C5 em G <u>e</u> e <u>ne</u>
14	107 – 106,8	105,7	-	108,2 106,0	105,8	C2/C6 em S com α C=O ou α C=C
15	103,6	104,3	99,1	104,9	-	C2/C em β - β
16	73,3	-	75,8	72,6	72,9	C α em β -O-4
17	71,2	71,5	71,7	-	-	C γ em β - β
18	63,7	63,2	-	63,4	63,8	C α em β -5 e C γ esterificado para CA
19	61,3	60,1	61,9	60,7	60,8	C γ em β -O-4
20	56,4	56,1	55,9	56,9	56,6	OCH ₃
21	53,1	53,7	45,6	48,4	48,4	C β em β -5
22	40 – 20	33,2 – 28,7	33,4 – 21,8	31,6 – 29,2	29,3 – 21,3	-CH ₃ e -CH ₂ saturados alifáticos
23	20,0	-	20,1	20,7	18,8	-CH ₃ de grupos acetilas
24		-		14,2	14,4	-CH ₃ saturados alifáticos
25		-	5,6	-	6,2	-CH ₃ saturados alifáticos

* Referências: PASQUINI (2000); LIN, DENCE (1992). **CA: ácido p-cumárico; G: guaiacila; S: siringila; H: p-hidroxifenila; e: eterificada; ne: não eterificada. Fonte: a autora, 2022.

Para uma melhor visualização e confirmação da análise feita, utilizou-se uma predição de um espectro de RMN interativo de carbono 13, obtido para cada uma das estruturas químicas propostas no mecanismo de reação, e assim compará-los. Nas Figuras 12 e 13, observam-se os espectros teóricos para as amostras de lignina sem e com modificação, correlacionando os sinais dos espectros às suas respectivas ligações de carbonos.

Figura 12 – Representação teórica dos espectros de RMN ^{13}C da lignina pura;

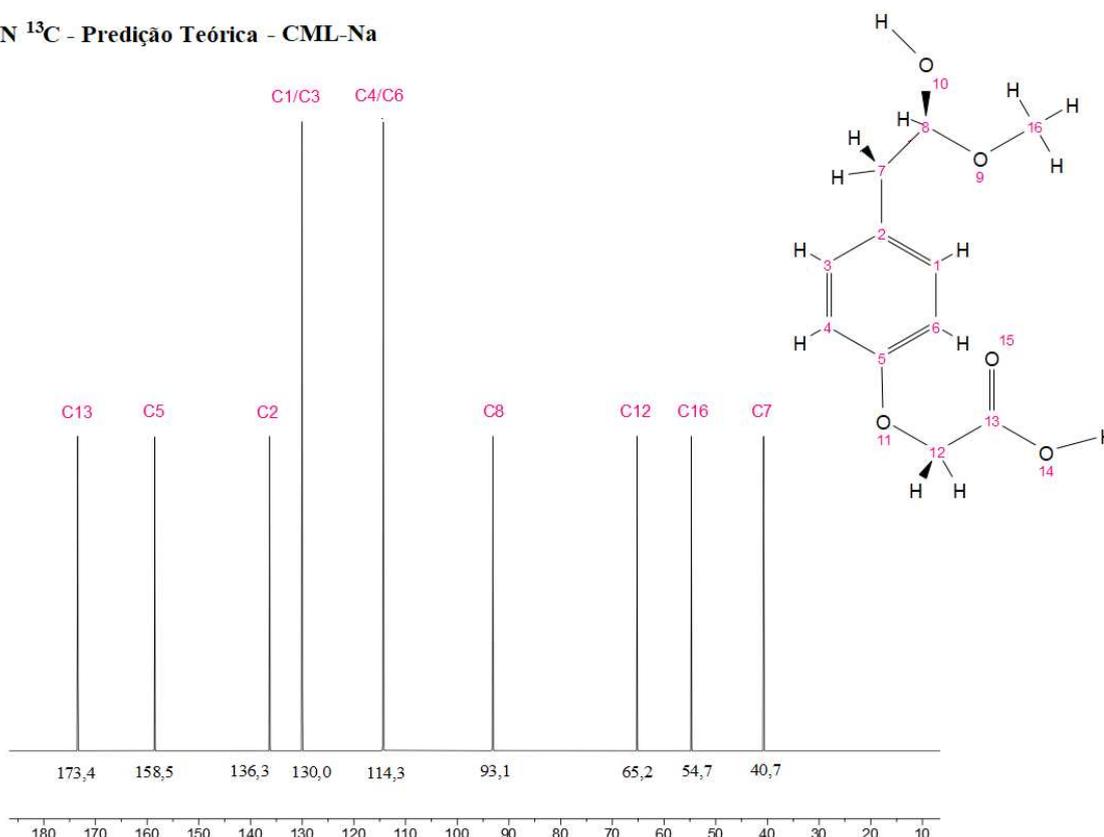
RMN ^{13}C - Predição Teórica - LP



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

Figura 13 – Representação teórica dos espectros de RMN ^{13}C da lignina carboximetilada

RMN ^{13}C - Predição Teórica - CML-Na



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

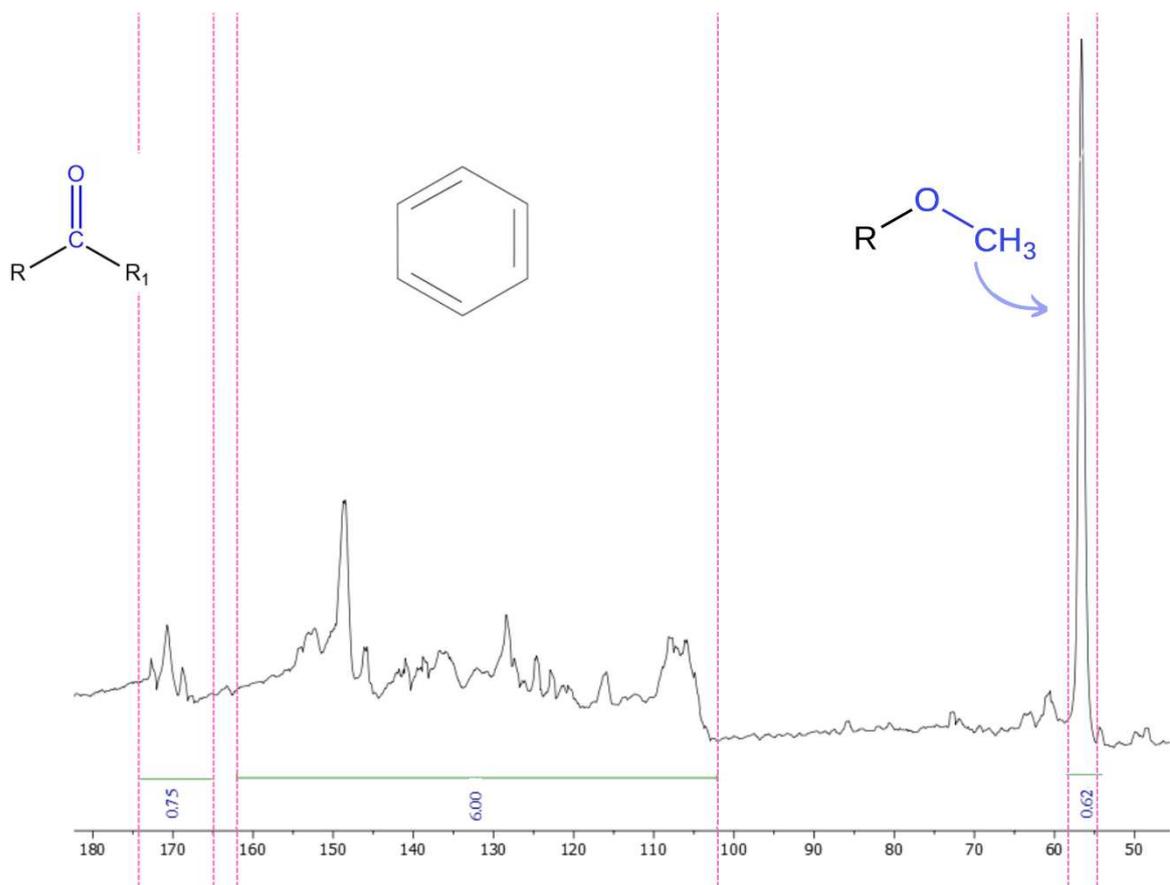
Essas representações demonstram uma efetividade positiva entre a análise feita em laboratório com a teoria, principalmente em relação à lignina modificada, pois seus espectros apresentam-se em posições semelhantes do que foi dado teoricamente, com alguns deslocamentos. Os espectros das ligninas (empíricas e teóricas) mostram sinais semelhantes, como por exemplo, nas regiões próximas a δ 158, δ 136, δ 130 a δ 113, δ 94, δ 55 e δ 40 ppm, referentes aos carbonos O – C = C, C =, anel aromático (carbonos centrais), COH, OCH₃ e –CH₂, respectivamente. A principal diferença estrutural entre as ligninas com e sem modificação, tanto na representação empírica quanto teórica, é justamente a presença do sinal na região das carbonilas na CML-Na, que confirma a efetividade da modificação realizada, demonstrada pela adição do grupo carboximetil (δ 165 a δ 173 ppm).

O processo de acetilação, descrito na subseção 1.3.3.6, foi empregado, sobretudo, como estudo quantitativo realizado através de integrações das áreas dos sinais de interesse, visando possibilitar o cálculo do teor de hidroxilas presente nas ligninas. Para determinar a quantificação das porcentagens de dos grupos funcionais fez-se a integração das áreas dos sinais

na região de carbonilas (185 a 175 ppm) das amostras acetiladas, Figura 14, sendo que estes valores também foram utilizados para calcular as hidroxilas (fenólicas e alifáticas) (PASQUINI 2000, Pasquini *et al.*, 2005).

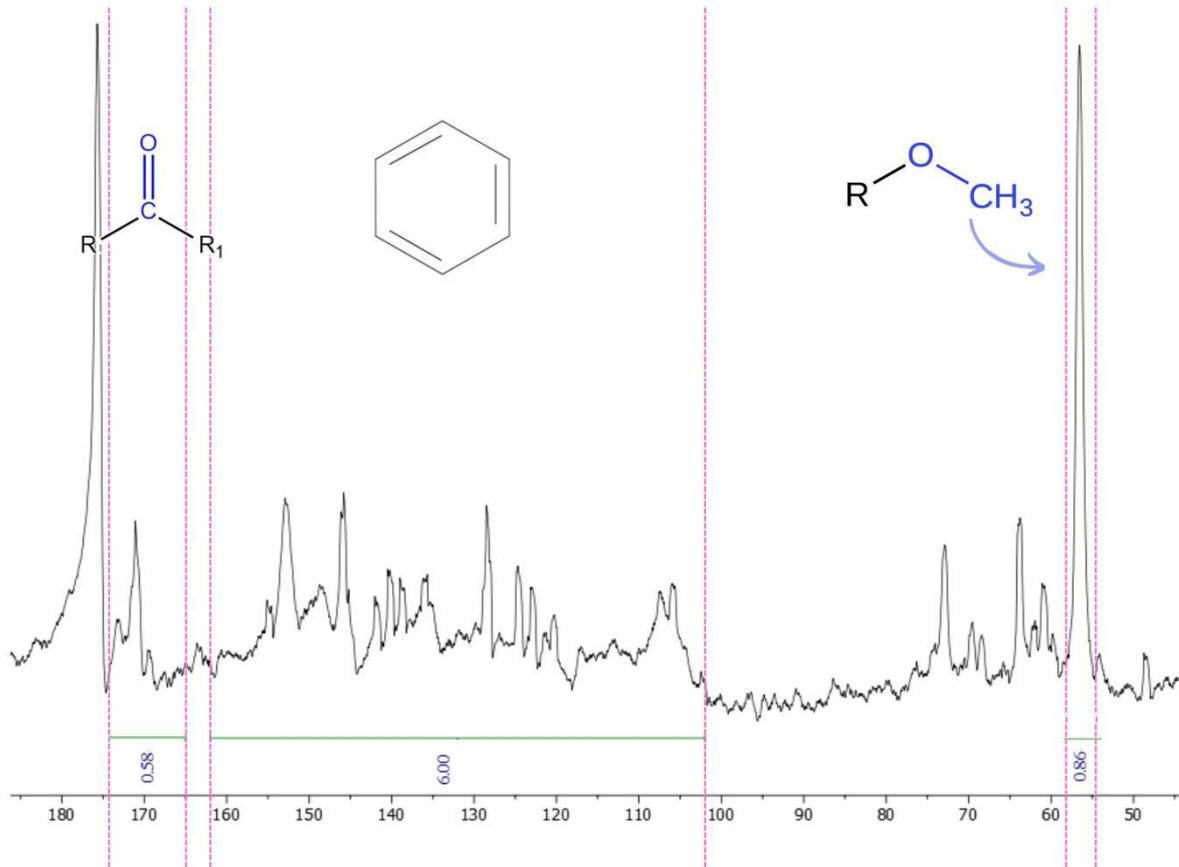
As integrações para a quantificação foram realizadas fixando o valor 6 para a região correspondente aos seis carbonos do anel aromático e assim, conseguiu-se determinar a quantidade de hidroxilas (integração de 167 a 171,5 ppm) e metoxilas (integração 57 a 54,5 ppm). Os teores de metoxilas, acetilas ligadas a hidroxilas alifáticas e fenólicas, estão descritos na Tabela 9 (MENDES, 2020).

Figura 14 - Espectro de RMN ^{13}C da lignina pura acetilada, com suas respectivas integrações.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

Figura 15 – Espectro de RMN ^{13}C da CML-Na acetilada, com suas respectivas integrações.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

A partir dos resultados obtidos, foram calculados os teores de acetilas ligadas a hidroxilas alifáticas e fenólicas, o teor de metoxilas e o teor de CH_3 acetila, como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 - Teor de metoxilas, acetilas ligadas a hidroxilas e carbonila (por C9) obtidas por RMN ^{13}C .

Lignina	OCH_3	Acetila ligada a OH_{alif}	Acetila ligada a OH_{fen}	Carbonila
	56 ppm	175,7 a 172,0 ppm	172,0 a 168,2 ppm	185-165 ppm
LP/A	0,62	0,35	0,39	1,73
CML-Na/A	0,86	0,64	0,36	2,65

Fonte: a autora, 2023.

Dessa forma, utilizando os valores obtidos na análise elementar (CHN), vistos na Tabela 4, e os teores de OCH₃, determinou-se a fórmula mínima para cada amostra de lignina, apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Fórmulas C9 para as ligninas pura e modificada.

Ligninas	Fórmula C9
LP	$C_9H_{8,92}O_{3,23}(OCH_3)_{0,62}$
CML-Na	$C_9H_{10,47}O_{9,53}(OCH_3)_{0,86}$

Fonte: a autora, 2023.

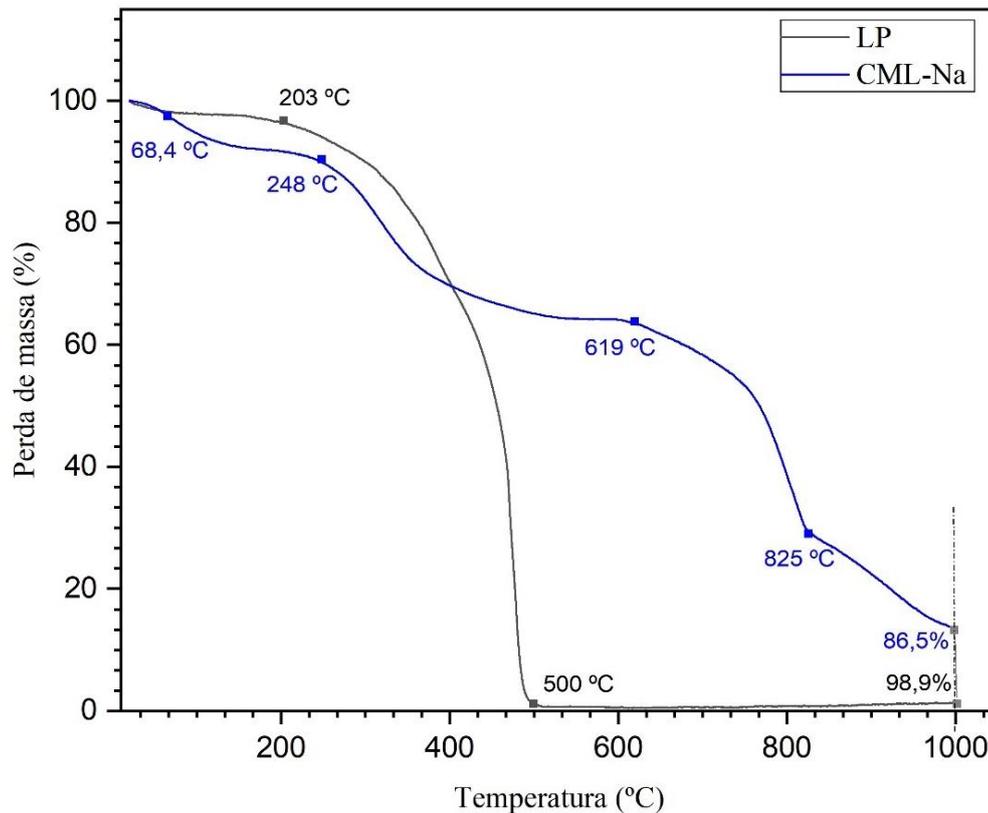
1.4.7 Análise Térmica

Na Figura 16, pode-se observar a sobreposição dos termogramas obtidos a partir da lignina pura e lignina modificada, os quais fornecem o percentual de massa em função do aumento da temperatura, ou seja, é possível acompanhar a perda de massa com o aquecimento.

Inicialmente, observa-se uma perda de massa maior para a CML-Na em comparação com a LP, em temperaturas abaixo de 200 °C, que segundo Konduri *et al.* (2015), este fato pode ser explicado em razão de uma maior hidrofiliçidade da lignina carboximetilada, atribuído à introdução do grupo carboxilato em sua estrutura. Outro ponto observado por meio dos termogramas, é que a 600 °C, a lignina carboximetilada ainda apresenta 36% em peso do material, enquanto a lignina não modificada já está praticamente toda decomposta. O que demonstra uma maior estabilidade térmica para a CML-Na.

As porcentagens de perda de massa das amostras após o processo de aquecimento a 1000 °C foram 98,9% e 86,5% para LP e CML-Na, respectivamente, e por consequência, uma taxa de resíduos (cinzas) de 0,5% e 13,5%. Também é possível destacar os principais eventos térmicos individuais para cada uma delas, sendo: lignina pura em 203 e 500 °C e lignina modificada em 248, 619 e 825 °C. Ainda sobre a Figura 16, é possível notar que a CML-Na não chega ao máximo de sua degradação térmica, atingindo o equilíbrio, ou seja, ela ainda apresenta um decaimento em relação à perda de massa em função do aumento da temperatura. A continuação da análise foi interrompida devido a limitação do equipamento, que não atinge temperaturas acima de 1000 °C, porém, isso não invalida os resultados obtidos pela técnica utilizada em nosso estudo.

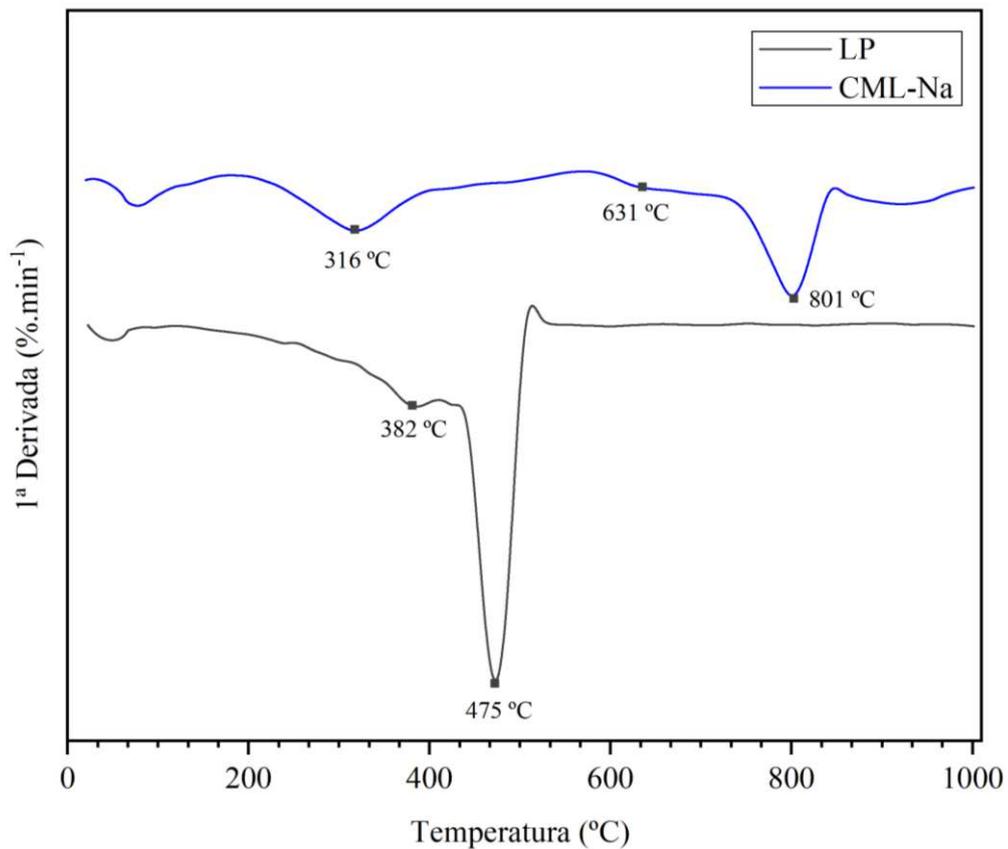
Figura 16 – Curvas de TGA da lignina pura e modificada.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Na Figura 17, é possível observar o gráfico da DTG demonstrando a temperatura de degradação de cada uma das amostras. A degradação das ligninas ocorre em uma faixa ampla, que pode ser explicado devido à complexidade da sua estrutura, constituída por grupos hidroxilas, fenólicos, benzílicos e carbonílicos. De modo geral, as duas ligninas praticamente começam a degradação no mesmo ponto, entretanto, a CML-Na apresenta uma degradação em frações, ou seja, tem uma decomposição mais lenta, em etapas, o que leva a um aumento visível da estabilidade térmica do material, dado possivelmente, pela incorporação do sódio e pela presença das ligações éter formadas durante a carboximetilação (MELO, 2015; KONDURI *et al.* 2015).

Figura 17 – Temperatura de degradação térmica das ligninas.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Na primeira derivada das curvas termogravimétricas, atribui-se em ambas as amostras a degradação de álcoois alifáticos, ácidos e éteres, indicando a presença de tais grupos, nos picos em 382 °C para LP e 316 °C para CML-Na (EMBRAPA, 2020). A lignina pura também apresenta um pico bem acentuado em 475 °C, devido à decomposição de anéis aromáticos (KIM *et al.*, 2014). Segundo Melo (2015), em temperaturas mais elevadas (acima de 400 °C), transcorrem reações de decomposição e condensação dos anéis aromáticos durante o processo de degradação das ligninas modificadas. Devido às quebras de ligações C-O-C e C=O nas ligninas, é liberado CO₂ e CO em temperaturas bastante elevadas, no caso da CML-Na em 801 °C, em razão da descarboxilação (CERRUTI, 2010).

1.5 CONCLUSÕES

Conclui-se, a partir dos resultados obtidos pelas técnicas analíticas, espectroscópicas e térmicas aqui aplicadas, que:

- A lignina pura (LP) foi efetivamente transformada em lignina carboximetilada (CML-Na), através da reação de carboximetilação, com rendimento mássico de 60% em sua produção total.
- As caracterizações comprovam que houve a reação de carboximetilação da lignina, podendo ser observado através do aumento no teor de sódio na fotometria em chama, bem como as diferenças encontradas nos espectros de FTIR, RMN, EDS e CHN.
- Nas análises de TGA, observou-se uma melhora na estabilidade térmica para a lignina carboximetilada e que ambas apresentaram comportamentos térmicos distintos devido a modificação química realizada.
- Os resultados mostraram viabilidade do uso da lignina kraft para o desenvolvimento da modificação química, em busca de novos produtos de alto valor.
- Através de cálculos teóricos baseados nos resultados das integrações de RMN C¹³, propôs-se a fórmula C₉ das ligninas e os teores de metoxilas presentes.
- O estudo corrobora a capacidade de modificação química da lignina, apresentando melhorias no material para que possa ser aplicado em novos materiais, como estabilidade térmica e solubilidade em água. Esses fatores ampliam seu uso e a deixam apta para ser incorporada como blendas poliméricas, que serão discutidas no Capítulo 2.

**CAPÍTULO 2 - ELETROFIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS DE
LIGNINA MODIFICADA E ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVAI)**

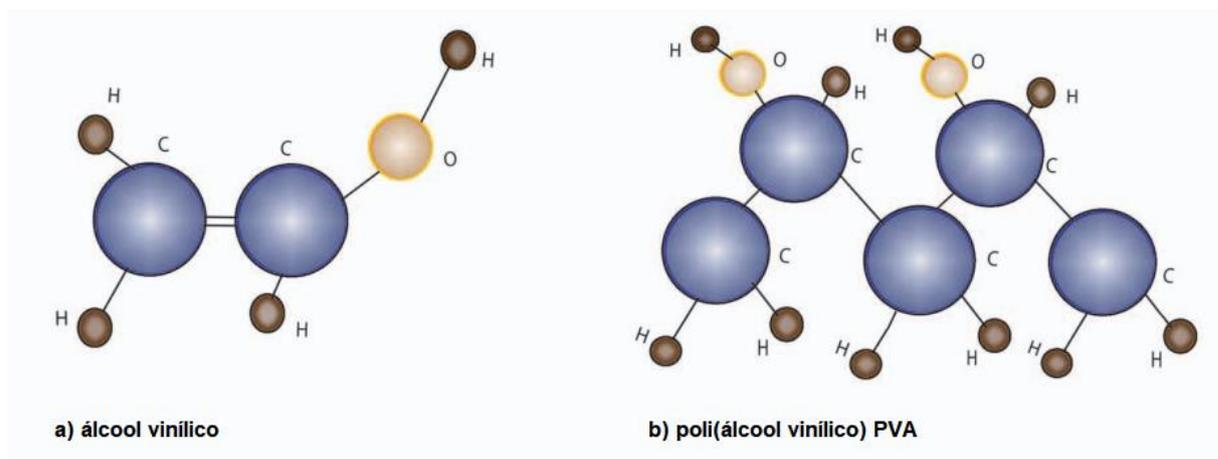
2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Álcool Polivinílico

Os polímeros são a base de diversas aplicações do nosso dia a dia, seja nas casas, nos meios de comunicação, nos meios de transporte e na engenharia civil. Estão presentes nos nossos corpos, como os polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos. Possuem versatilidade, eficiência e características físicas e químicas desejáveis para funcionalidade a ser executada. Definitivamente, estão presentes em todas as atividades que realizamos (GOIS, 2020).

O álcool polivinílico (PVAI) é um polímero sintético linear, produzido através da hidrólise do poli (acetato de vinila) para remover os grupos acetato (Figura 18). Sua primeira síntese ocorreu em 1924, por Herrman e Haehnel, por uma reação de hidrólise do poli (acetato de vinila) em etanol, com hidróxido de potássio (BAKER *et al.*, 2012).

Figura 18 – Estruturas moleculares a) álcool vinílico e b) poli (álcool vinílico) PVAI.

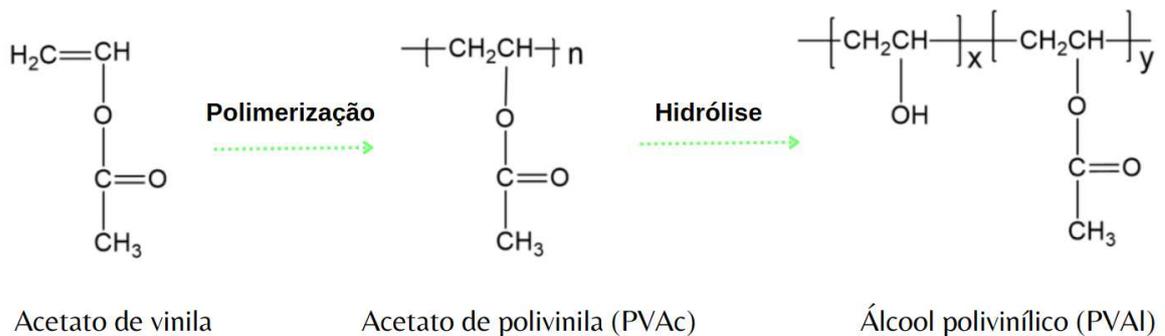


Fonte: Baker *et al.*, 2012.

Comercialmente o PVAI produzido tem como matéria-prima básica para a polimerização o acetato de vinila, como monômero, e sua alcalinidade parcial deve ser controlada, pois no decorrer da reação o grupo éster do acetato de vinila é parcialmente substituído pelo grupo hidroxila, em um ambiente de hidróxido de sódio aquoso (Figura 19). A

solubilidade do PVAI vai depender do tamanho das moléculas e da quantidade de Grupos –OH que permanecem livres na molécula. Outro ponto variável na sua reação é em função do grau de hidrólise, que pode variar entre 70 e 99%, e que influencia diretamente no grau de polimerização, ponto de fusão e taxa de dissolução em água. Ou seja, o tempo de duração da reação de saponificação determina o grau de hidrólise do PVAI, sendo este parâmetro determinante para as características fundamentais do PVAI, como massa molecular, ponto de fusão, viscosidade, pH, solubilidade, entre outros (ASLAM *et al.*, 2018; JULINOVÁ; VAŇHAROVÁ; JURČA, 2018).

Figura 19 – Reação de obtenção do PVAI.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

O PVAI apresenta características como flexibilidade, aparência esbranquiçada, insípido, inodoro, atóxico, biocompatível, termoestável, de baixo custo e propriedades ópticas singulares, como grande rigidez dielétrica e uma notável capacidade de armazenamento de carga. Além disso, está amplamente disponível no mercado consumidor, inclusive em diferentes graus de viscosidade e hidrólise (SATHIDEVI, 2020). Outros aspectos físicos do PVAI podem ser observados na Tabela 10:

Tabela 10 - Atribuições físicas do PVAI puro.

Propriedades físicas	Atribuições
Aparência	Esbranquiçado, granulado ou em pó
Densidade aparente	641 kg m ⁻³
Densidade	1,19 – 1,31 g cm ⁻³

Ponto de fusão	230 °C quando totalmente hidrolisado 180 – 190 °C quando parcialmente hidrolisado
Ponto de ebulição	228 °C
Tg	75 – 85 °C
Calor específico	1,5 J g ⁻¹ K ⁻¹

Fonte: Sekisui, 2022.

Em razão de suas vantagens de natureza não tóxica, fácil processabilidade, biocompatibilidade, boas propriedades mecânicas, baixo impacto ambiental e solubilidade em água, o PVAI é de grande interesse nas aplicações industriais, em especial para a produção de nanofibras através da técnica de eletrofiação, uma vez que possui peso molecular elevado, característica ideal para o processo (WANG; GE; FENG, 2015).

2.1.2 Blendas Poliméricas

A modificação de polímeros por meio da formação de blendas é uma tecnologia consolidada e que foi desenvolvida em 1960. Essa técnica se destaca por apresentar vantagens na mistura, como modificação da temperatura de transição vítrea, aumento da resistência a fraturas, flexibilidade, melhoria das propriedades ópticas, eficácia e aprimoramento do polímero puro a baixo custo. Um dos principais objetivos da utilização das blendas é reunir o máximo de desempenho dos polímeros combinados, sem alterar drasticamente as propriedades dos seus componentes (IMRE *et al.*, 2014; D'AMICO *et al.*, 2016).

As blendas poliméricas obtidas por meio da mistura física de dois ou mais polímeros, são feitas sem que seja necessário utilizar reações químicas intencionais entre as substâncias. As misturas podem ser moldadas por solução e por mistura mecânica no estado fundido. Algumas características são essenciais para a miscibilidade das blendas, tais como condições de processamento, interações interfaciais, composições e propriedades dos componentes (CAVALCANTE, OLIVEIRA, 2021; GAO *et al.*, 2017).

Segundo Zarrintaj *et al.* (2020), a miscibilidade é um dos fatores de extrema importância na mistura dos polímeros. Quando se tem polímeros imiscíveis, eles se tornam propensos à separação de fases e afetam a topologia da superfície das blendas. Desse modo, os

materiais utilizados devem ser biocompatíveis e/ou não tóxicos, e nesse perfil, se enquadram os polímeros derivados da natureza, também conhecidos como biopolímeros. Eles apresentam biocompatibilidade aceitável, no entanto, possuem baixas propriedades mecânicas. Para compensar tal particularidade, eles são misturados com polímeros sintéticos, apresentando resultados satisfatórios em relação as técnicas de compatibilização.

A miscibilidade e compatibilidade são termos muito confundidos na literatura e que recebem várias interpretações diferentes. Para Ana e Moraes (2020), a miscibilidade é governada pelos aspectos termodinâmicos da mistura, ou seja, é uma característica intrínseca do sistema. Embora, muitos sistemas poliméricos de interesse são imiscíveis, apresentando mais de uma fase, o que pode representar como bom aspecto na relevância principal do comportamento final do material. Já a compatibilidade pode ser definida quando ocorre a mistura ou modificação de dois polímeros atingindo determinadas propriedades físicas desejadas, ou seja, a compatibilidade é um aspecto tecnológico (ANA e MORES, 2020; QUENTAL *et al.*, 2010).

O uso de biopolímeros de lignina tem crescido devido às melhorias que as novas tecnologias proporcionam, além das diversas propriedades que esse material apresenta: alta estabilidade térmica, antioxidante, biodegradável e atuação em diversas áreas industriais e químicas. Assim, esses materiais são considerados alternativas ambientalmente seguras para o desenvolvimento de novas misturas poliméricas (NASSEM *et al.*, 2016).

A mistura de lignina com polímeros sintéticos ou naturais melhoraria suas propriedades viscoelásticas, além de ser um método fácil e de baixo custo. A principal dificuldade na eletrofiação para a utilização da lignina é imposta pela distribuição de peso molecular, ligações cruzadas durante o processamento e interação intermolecular dentro da sua estrutura. Segundo Kubo *et al.* (2003), a mistura de lignina com polímeros ou plastificantes facilita o emaranhamento de polímeros, interrompendo as interações intermoleculares e alterando suas propriedades viscoelásticas que, por sua vez, melhoram sua capacidade de ser eletrofiado (KHAN *et al.*, 2021; HOSSEINAEI *et al.*, 2017).

No entanto, combinação entre lignina e polímeros não é tão simples, em razão da complexidade de sua estrutura e polaridade das suas moléculas, o que resulta em fortes auto-interações, dificultando a miscibilidade completa entre os materiais. Alguns trabalhos já comprovaram miscibilidade parcial entre lignina e álcool polivinílico, observando inclusive uma combinação de parâmetros de solubilidade e interações polímero-polímero estreitamente correspondentes. Contudo, as modificações químicas da lignina fazem parte do conjunto das novas abordagens que vêm sendo desenvolvidas para aumentar essa compatibilidade, formando

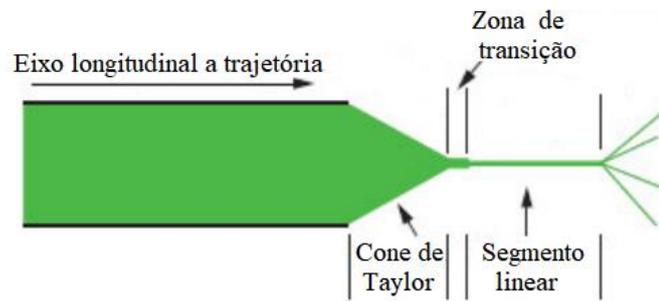
blendas poliméricas de maior qualidade. Essas aplicações se mostram potenciais e promissoras na abordagem de perspectivas futuras em novas tecnologias, principalmente nas áreas da nanotecnologia. Para Harahap *et al.* (2023), a modificação da lignina pelo processo de acetilação foi realizada para aumentar a miscibilidade da lignina na matriz polimérica do PVA, na produção de nanofibras de carbono, apresentando uma ótima qualidade, morfologia lisa e alta estabilidade térmica (PARIT, JIANG, 2020; KUN, PUKÁNSZKY, 2017; CIEMNIECKI, GLASSER, 1988).

2.1.3 Nanofibras e Eletrofiação

Nanofibras são materiais de escala nanométrica que apresentam pequenos poros conectados às camadas de fibras aleatoriamente depositadas. Elas fazem parte de uma nova classe de matérias-primas utilizadas em diversas aplicações com alto valor agregado, principalmente por apresentarem características como elevada razão entre área superficial e volume, baixa densidade, poros de tamanhos reduzidos e interconectados, morfologia de superfície ajustáveis, entre outros. Estes atributos são importantes e podem ser facilmente controlados, atendendo assim, requisitos específicos nas áreas de sensores, catálise e compósitos. Majoritariamente, essas nanofibras, com aspectos diferenciados e diâmetros específicos, são obtidas a partir de soluções poliméricas mediante o processo de eletrofiação (CAVALCANTI; OLIVEIRA, 2021).

A técnica de eletrofiação é utilizada na produção das nanofibras, através de uma fonte de alta tensão. O sistema consiste na deposição de fibras poliméricas em uma placa coletora de metal. As forças de repulsão eletrostática prevalecem sobre a tensão superficial da solução, formando uma gota esférica de biopolímero na ponta da agulha que se deforma em um formato cônico, chamado de cone de Taylor (Figura 20). A gota que se forma na solução é afetada por dois tipos de forças: uma repulsão eletrostática entre as cargas que possuem sinais iguais e que estão fluindo na superfície do líquido, e outra forte atração entre as cargas de sinais opostos, (cargas da agulha e cargas da placa coletora), devido ao campo elétrico gerado por uma diferença de potencial (ΔV) no aparato (RASKA *et al.*, 2021; SOUZA, 2016).

Figura 20 – Esquema representando o Cone de Taylor.

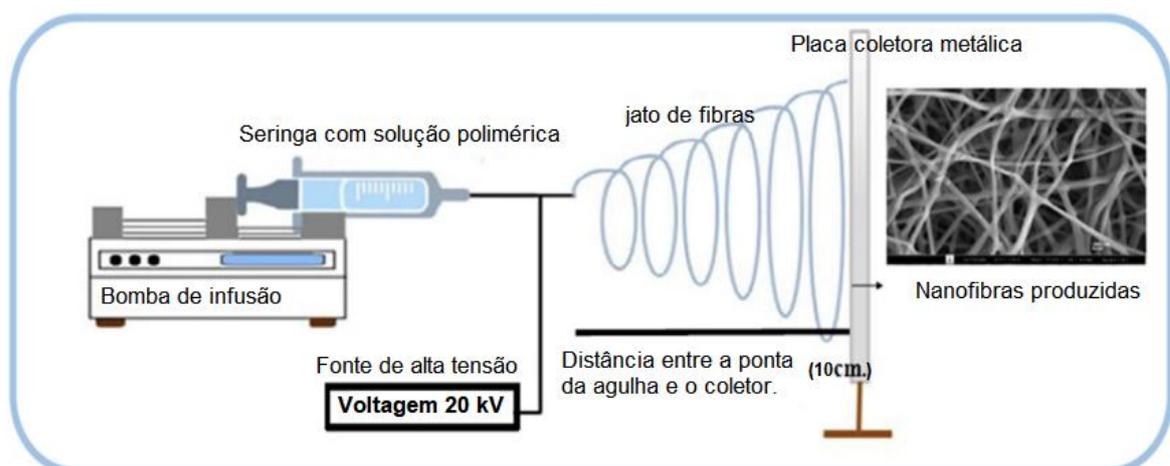


Fonte: Dreyer, 2015.

À medida em que essa deformação aumenta, ocorre a ejeção da solução polimérica carregada eletricamente, e assim, se dá o prolongamento do polímero entre a ponta da agulha e a placa coletora induzindo a formação das fibras. No decorrer da trajetória do jato, o solvente evapora-se e o polímero solidifica-se, gerando as fibras no aspecto de uma manta depositada no coletor (LONGO, LA PORTA, 2017; BIAN *et al.*, 2012).

Para a montagem desse sistema, precisamos de basicamente quatro componentes principais: uma fonte de alta tensão, um reservatório contendo a dispersão polimérica, um capilar (geralmente uma agulha hipodérmica) e um coletor metálico. O reservatório que contém a solução polimérica pode ser colocado na vertical ou na horizontal: no primeiro contexto, a vazão da solução é controlada principalmente pela gravidade, já na segunda configuração a taxa de ejeção é controlada por uma bomba injetora, como exemplificado na Figura 21 (MERCANTE *et al.*, 2021)

Figura 21 – Esquema de sistema de eletrofiação.



Fonte: Raska *et al.*, 2021.

A eletrofiação vem ganhando atenção devido a sua versatilidade na produção de fibras utilizando uma ampla diversidade de polímeros, além disso, as fibras eletrofiadas apresentam vantagens em relação a sua superfície-volume excessivamente alta, porosidade, maleabilidade e podem ser aplicadas em diferentes áreas de estudo (GOIS, 2020).

As fibras formadas no decorrer da eletrofiação apresentam tamanhos nano e de poucos micrometros, além de uma ampla gama de propriedades interessantes, tais como alta porosidade, elevada área superficial, alta permeabilidade gasosa e pequeno espaço interfibras. Contudo, apesar da simples configuração experimental nesse processo, alguns parâmetros essenciais precisam ser controlados para a formação das fibras, pois são eles que definem determinadas características no material produzido (DREYER, 2015; SILVEIRA, 2014).

Tais parâmetros podem ser classificados em parâmetros de solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais, conforme detalhados na Tabela 11. O controle desses fatores permite modular a morfologia, o diâmetro (espessura) e o alinhamento das nanofibras, sendo este último de máxima importância para o direcionamento da sua aplicação (MERCANTE *et al.*, 2021).

Os parâmetros de solução envolvem as propriedades físico-químicas do solvente, do polímero e das interações polímero-solvente, e com isso, relação direta com o diâmetro e morfologia das fibras produzidas. A escolha dos solventes retrata, principalmente, a capacidade de dissolução do polímero e seu ponto de ebulição/volatilidade. A massa molecular do polímero corresponde à média do tamanho da sua cadeia estrutural, que por sua vez, representa a viscosidade da solução, que está diretamente ligada ao emaranhamento das fibras. Geralmente, polímeros com viscosidades mais baixas tendem a formar fibras mais finas e homogêneas, porém, se a viscosidade for muito baixa, pode atrapalhar a formação ou manutenção do jato, sendo insuficiente para o processo. Neste caso, acarretará uma pulverização da solução, formando fibras com aglomerados poliméricos (*beads*) (MISHRA *et al.*, 2018; HAIDER *et al.*, 2015).

Tabela 11 – Parâmetros do processo de eletrofiiação.

	Parâmetro	Observações
Parâmetros de solução	Massa Molecular dos Polímeros	A massa molecular do polímero está diretamente relacionada com o comportamento reológico da solução. O aumento da massa molecular tende a favorecer a formação de fibras mais homogêneas.
	Concentração/Viscosidade	Nota-se uma tendência de formação de fibras mais espessas com o aumento da concentração/viscosidade da solução.
	Condutividade	O aumento da condutividade tende a favorecer a obtenção de fibras com menores diâmetros e sem defeitos
Parâmetros de processo	Voltagem Aplicada	Geralmente, o aumento da voltagem favorece a formação de fibras com menores diâmetros. No entanto, a partir de certo ponto o aumento da voltagem pode estar relacionado com a formação de fibras mais espessas e com defeitos
	Vazão da Solução	O aumento da vazão favorece a formação de fibras com maiores diâmetros e defeitos.
	Distância entre a ponta da agulha e o coletor	Deve apresentar valor adequado para garantir o alongamento do jato e evaporação do solvente. Maiores distâncias favorecem a formação de fibras com menores diâmetros
Parâmetros ambientais	Temperatura	A temperatura afeta a viscosidade da solução e o processo de evaporação do solvente. Temperaturas mais elevadas favorecem a formação de fibras com menores diâmetros.
	Umidade Relativa	Afeta o processo de evaporação do solvente. Uma maior umidade relativa tende a induzir a formação de poros na superfície das fibras.

Fonte: Mercante *et al.*, 2021.

No que se refere aos parâmetros de processo, a influência está direcionada ao design e as propriedades das fibras. A voltagem usada abaixo do valor considerado crítico, forma um jato instável, dificultando a produção de fibras e favorecendo a formação de *beads*. Em contrapartida, voltagens acima proporcionam um alongamento maior do jato de solução e fibras formadas com menores diâmetros. A vazão da solução induz a velocidade do jato, o tamanho da gota e a taxa de transferência do material. Fluxos muito baixos levam a formação de fibras não uniformes, enquanto fluxos muito altos configuram fibras de maiores diâmetros e com defeitos (MISHRA *et al.*, 2018; MERCANTE *et al.*, 2017).

Outros critérios a serem considerados no processo de eletrofiação são as condições ambientais de temperatura e umidade relativa. Locais onde a umidade relativa é menor, a evaporação do solvente tende a ser mais rápida, o que normalmente, promove a formação de fibras mais finas. Quanto à temperatura, observa-se que o aumento da temperatura induz a formação de fibras com menores diâmetros por dois modos distintos: aumentando a taxa de evaporação do solvente e diminuindo a viscosidade da solução polimérica (LIU *et al.*, 2017; HAIDER *et al.*, 2015).

De acordo com Mercante (2021), uma pesquisa feita na base de dados *Web of Science* apontou que mais de 25.700 trabalhos envolvendo “eletrofiação” foram publicados nos últimos 10 anos. Esta crescente nos avanços no desenvolvimento de novos materiais, da técnica de eletrofiação e das técnicas de caracterização, torna promissor a produção e aplicação de novos dispositivos baseados em fibras eletrofiadas.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivos gerais

Produzir nanofibras a partir de blendas poliméricas de álcool polivinílico com lignina carboximetilada, utilizando-se a técnica de eletrofiação.

2.2.2 Objetivos específicos

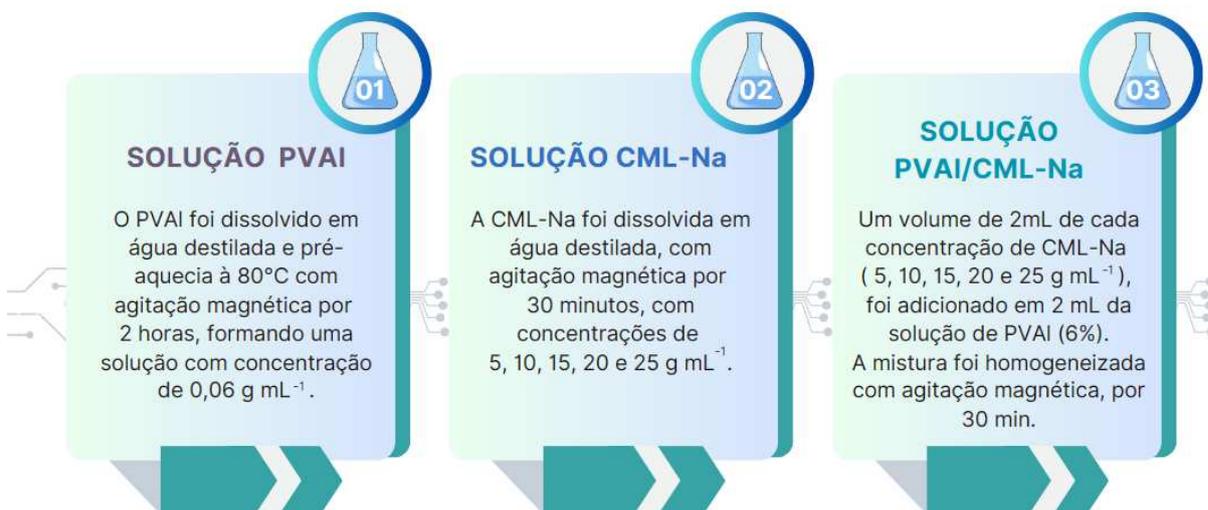
- Produzir blendas poliméricas de álcool polivinílico a 6% (m/v) com lignina carboximetilada em diferentes concentrações (5, 10, 15, 20 e 25 % (m/v));
- Caracterizar as blendas produzidas por análises morfológica (MEV), estrutural (FTIR) e térmica (TGA e DSC);
- Avaliar o material produzido para ser aplicado como matéria-prima da fibra de carbono.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Blendas de lignina modificada e álcool polivinílico (PVAI)

As blendas foram produzidas a partir da lignina modificada (CML-Na) com álcool polivinílico Vetec® (Figura 22). Primeiramente, foi preparado uma solução de PVAI, 6% (m/v), disperso em água destilada à 80 °C. Em seguida, preparou-se as soluções de CML-Na em diferentes concentrações. Elas foram dispersas em água destilada em 5, 10, 15, 20 e 25 % (m/v), em temperatura ambiente. Para cada uma dessas concentrações, avolumou-se 2 mL de solução CML-Na, em 2 mL de PVAI (6%). Os materiais foram homogeneizados em agitador magnético por 30 minutos, 100 rpm.

Figura 22 – Esquema de preparo das blendas PVAI/CML-Na.



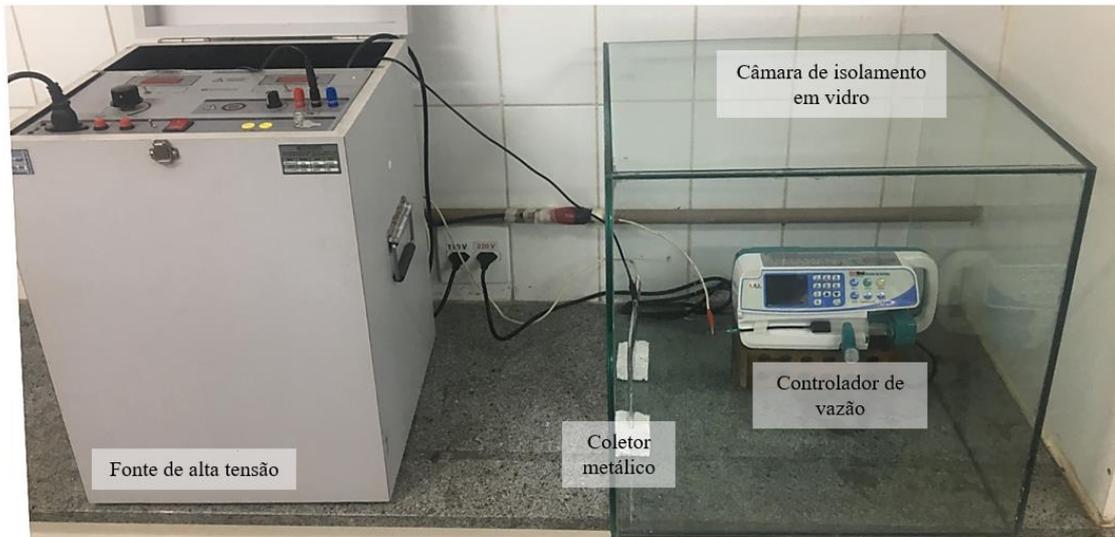
Fonte: elaborado pela autora, 2023.

2.3.2 Construção do equipamento para eletrofiação

Para realizar a eletrofiação, foi desenvolvido um aparato no Laboratório de Reciclagem de Polímeros (LABREPOL), sendo este (Figuras 23 e 24) montado com os seguintes componentes básicos para seu funcionamento:

- Fonte de alta tensão com capacidade de até 30 kV;
- Bomba de seringa / controlador de vazão;
- Anteparo metálico fixado em placa de acrílico;
- Câmara de isolamento.

Figura 23 – Sistema de eletrofição montado no LABREPOL.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Figura 24 – Detalhamento do sistema de eletrofição: a) interior da câmara de isolamento; b) fonte de alta tensão.



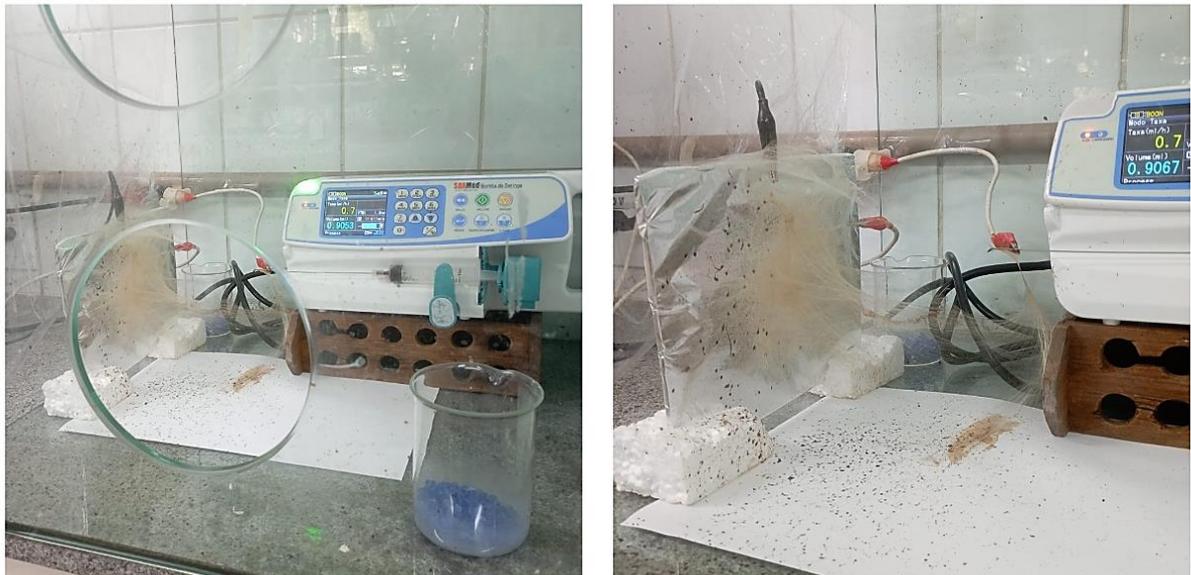
Fonte: elaborado pela autora, 2022.

2.3.3 Eletrofição das blendas

As fibras eletrofiadas foram produzidas seguindo as condições experimentais propostas por Gois (2020), com algumas adaptações. As blendas de PVAI/CML-Na em diferentes proporções foram eletrofiadas, fixando os seguintes parâmetros: taxa de fluxo $0,7 \text{ mL h}^{-1}$, agulha hipodérmica $30 \times 0,80 \text{ mm}$, fonte de corrente contínua de alta tensão de 15 kV e distância estabelecida entre a ponta da agulha até o coletor de 10 cm .

Para a execução do processo, o anteparo metálico foi recoberto de papel alumínio comercial, para facilitar a remoção do material depositado. As amostras foram coletadas durante 1 hora e 20 minutos, formando uma membrana fina na superfície do coletor, Figura 25.

Figura 25 – Processo de eletrofiação da PVAI/CML-Na.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

2.3.4 Caracterização dos fios eletrofiados

2.3.4.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no equipamento modelo Shimadzu SSX-550, para avaliação estrutural das membranas produzidas. As amostras foram fixadas num suporte

de alumínio com fita de carbono e metalizadas com ouro, durante 10 minutos. As imagens foram obtidas com magnificações de 2000 vezes e a aceleração de voltagem de 5 kV.

2.3.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Após o processo de eletrofição, as fibras foram preparadas para análise na forma de pastilhas de KBr, com proporção 1:100 e submetidas à leitura de absorção em um equipamento de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier Shimadzu IR Prestige-21, na região de 400 a 4500 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 32 varreduras.

2.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises em atmosfera oxidante foram feitas em um equipamento TA-INSTRUMENTS, série Discovery, marca Shimadzu, modelo DTG-60H, até 850 °C na velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de oxigênio a 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, disponível na Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM-UFU). Já as análises em atmosfera inerte, foram feitas em equipamento TA, modelo SDT650, do laboratório da Embrapa Instrumentação (Universidade Federal de São Carlos - UFSCar), na temperatura de 25 a 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio a 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

2.3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

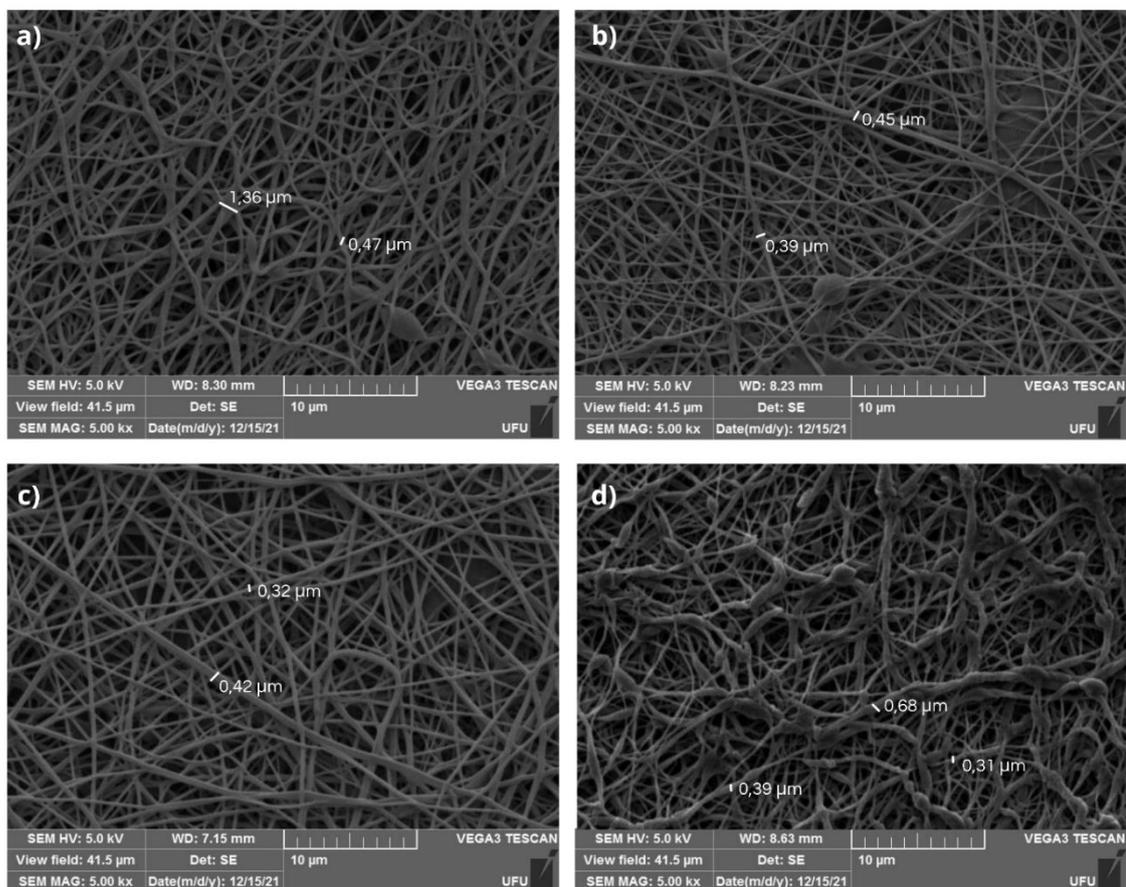
A análise de DSC foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão e transição vítrea das fibras eletrofiadas. Para isso, utilizou-se o equipamento DSC, modelo Q-20, TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 mL min^{-1} . As amostras foram submetidas ao aquecimento da temperatura ambiente até 300 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após o aquecimento foi realizada uma isoterma de 3 minutos, seguida do resfriamento até a temperatura ambiente.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

As micrografias das superfícies das fibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na são apresentadas na Figura 26. Em todas, podemos observar que houve a formação de fios, com diâmetros menores que 700 nm, mesmo em diferentes concentrações de lignina.

Figura 26 – Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na nas concentrações de a) 5 %; b) 10 %; c) 15 % e d) 20 %.



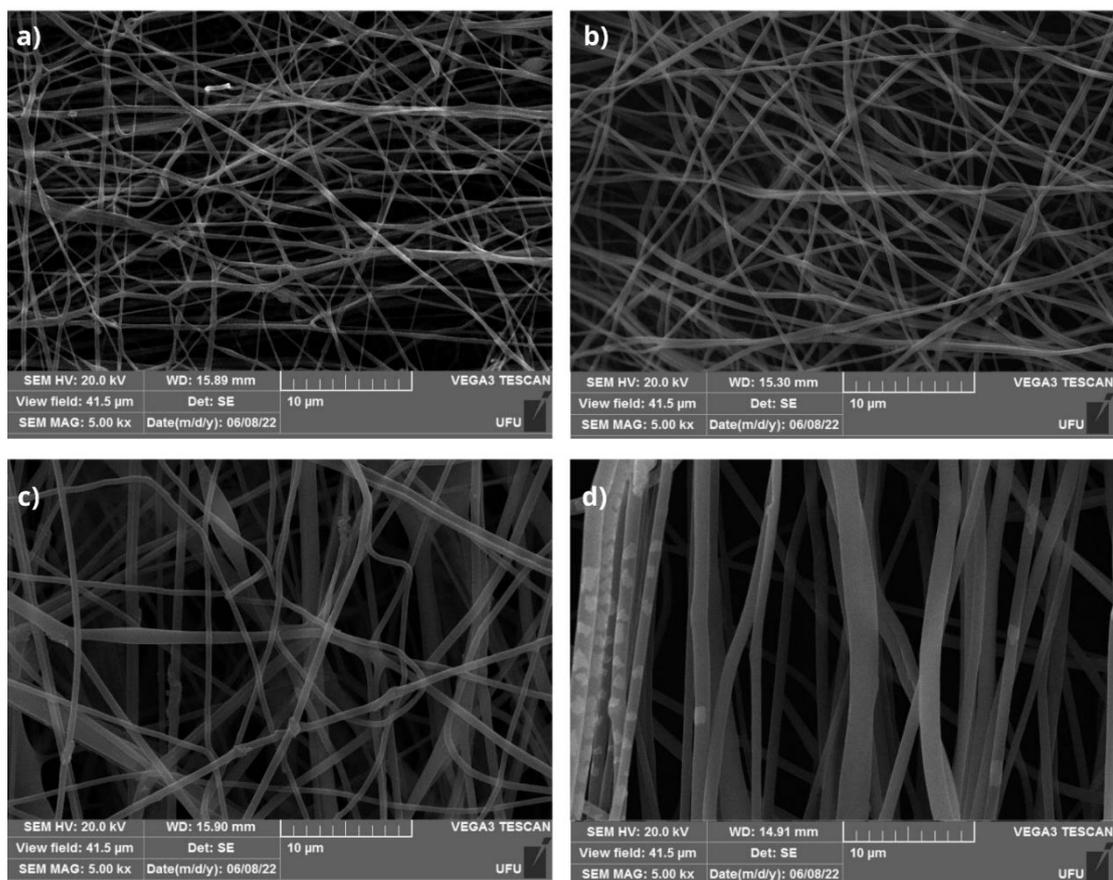
Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Analisando as imagens pode-se observar que com o aumento da concentração de lignina na solução, diminui o espaçamento entre os fios formados, ou seja, eles estão mais próximos e com menos lacunas visíveis. A concentração é um dos fatores determinantes para a formação, diâmetro médio e morfologia das fibras, sendo assim, é observado na Figura 26 a, b

e c, que esse acréscimo foi gerando fibras mais homogêneas e livre de defeitos. Isto até chegar a uma concentração mais elevada (Figura 26 d), com maior viscosidade e tensão superficial, que impediu a formação contínua e homogênea dos fios, e conseqüentemente, presença de *beads* (RODRIGUES *et al.*, 2022).

De acordo com Mercante *et al.* (2017), uma propriedade interessante das fibras eletrofiadas é que podem ser moduladas de acordo com o tipo de coletor empregado no processo. Na Figura 26, as nanofibras são apresentadas de maneira randômica, orientadas aleatoriamente, devido a utilização de um coletor fixo. No entanto, outros estudos demonstram a possibilidade de obter fibras mais alinhadas, através de coletores rotativos. Quando os jatos de fibra são depositados no coletor rotativo, a força centrífuga gerada pode induzir a deposição ordenada de nanofibras. Este fato pode ser comprovado na Figura 27, onde as mesmas blendas de PVAI/CML-Na foram eletrofiadas e coletadas de maneira orientada, o que demonstra uma uniformidade maior dos fios formados (MERCANTE *et al.*, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2022).

Figura 27 – MEV das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na (coletor rotatório) nas concentrações de a) 5 %; b) 10 %; c) 15 % e d) 20 %.



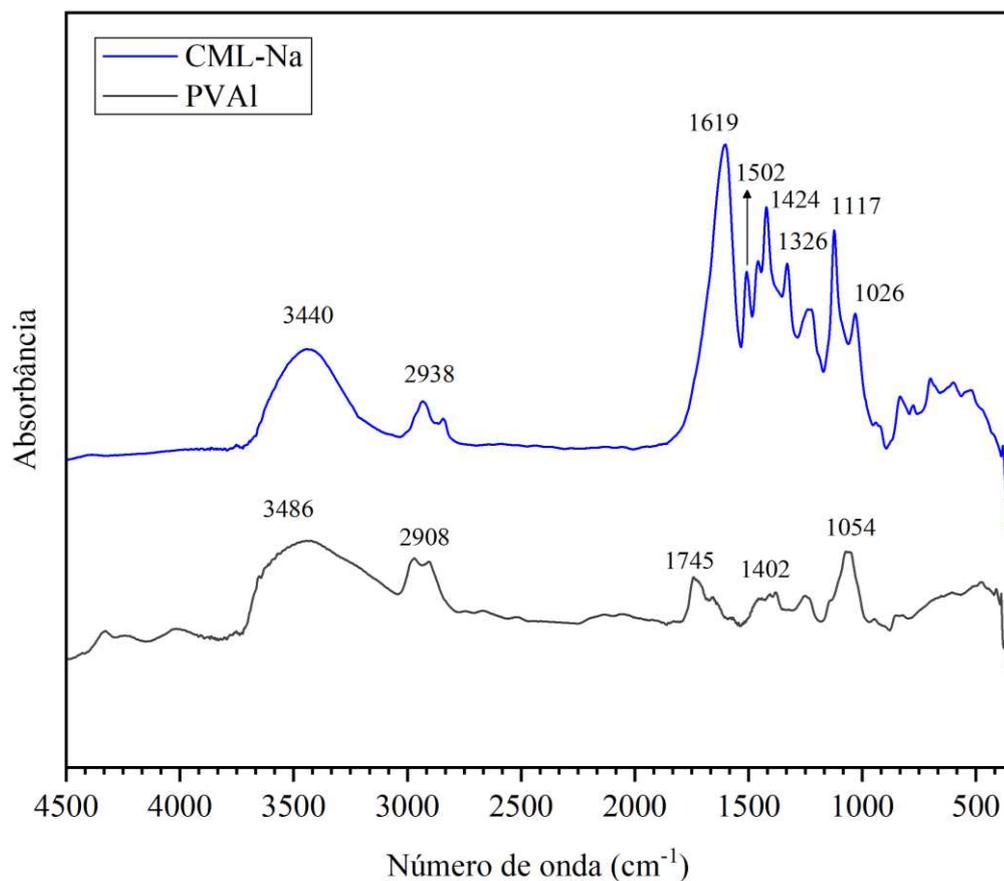
Fonte: elaborado pela autora, 2022.

O experimento feito para as soluções de 25% não eletrofiaram nas condições determinadas, sendo, portanto, um ponto de estudo onde verificou-se a quantidade máxima de lignina carboximetilada ideal para a produção de blendas poliméricas com PVAI e CML-Na.

2.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Através da análise de FTIR pode-se identificar a identidade dos grupos funcionais presentes nas fibras. No caso das blendas, verificamos a presença dos grupos funcionais dos dois materiais utilizados: PVAI e CML-Na. Na Figura 28, observa-se os espectros apresentados individualmente para cada um dos materiais utilizados no preparo das blendas poliméricas, enquanto a Figura 29 evidencia os espectros das nanofibras.

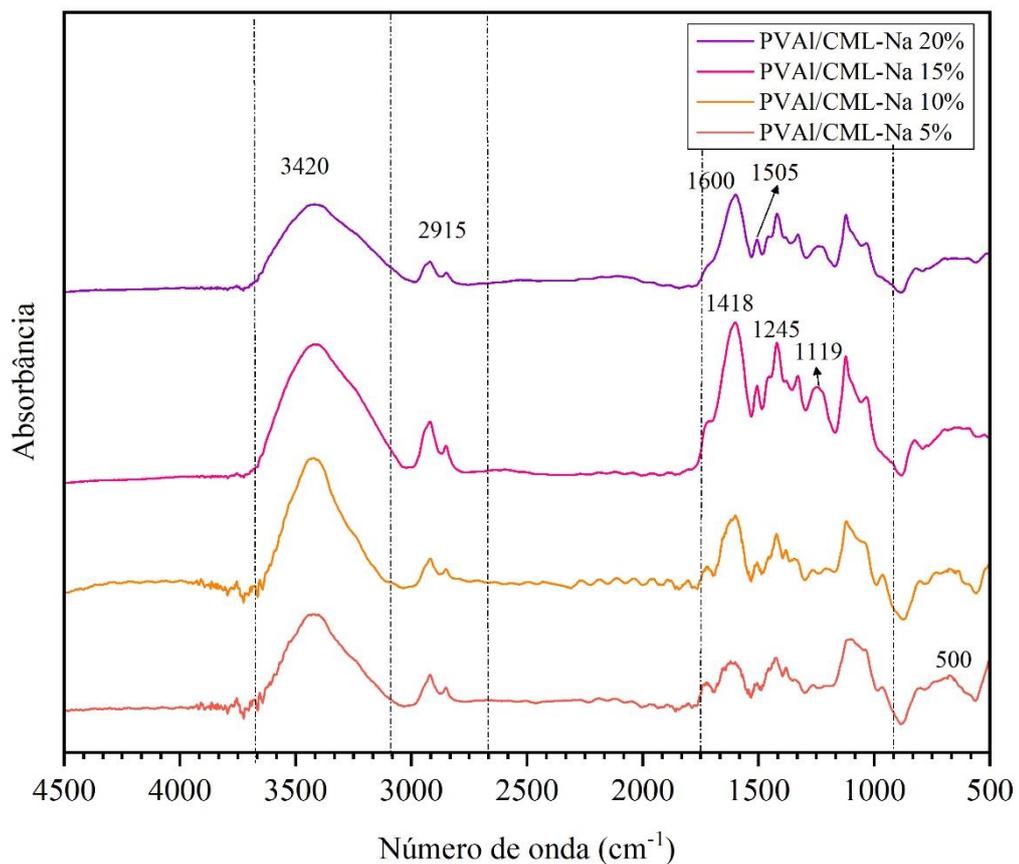
Figura 28 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de PVAI e CML-Na



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Os principais picos do PVAI podem ser vistos em 3486, 2908, 1745, 1402 e 1054 cm^{-1} , cujas respectivas atribuições são referentes à vibração de estiramento de OH, vibração de estiramento assimétrico $-\text{CH}_2$, estiramento $\text{C}=\text{O}$ da carbonila conjugada, vibração de flexão CH de CH_2 e estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (éter substituído por alquil). A CML-Na apresenta picos correspondentes de mesma atribuição do PVAI em 3440, 2938, 1619 e 1465 cm^{-1} , e se diferencia nos picos relacionados aos anéis aromáticos, em 1505, 1257 e 1167 cm^{-1} , que indicam, de modo respectivo, uma vibração $\text{C}=\text{C}$ anel aromático, deformação do anel guaiacila e estiramento de $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$ sensível a substituição do anel aromático, e caráter típico de lignina HGS (p-hidroxifenila, guaiacila, siringila) (KHARAZMI *et al.*, 2015; KONDURI *et al.*, 2015; MANSUR *et al.*, 2008).

Figura 29 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Nos espectros referentes às nanofibras eletrofiadas foram evidenciadas bandas importantes referentes aos dois materiais de origem, nas regiões de 3420, 2915, 1631 e 1418 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos estiramentos de OH, do $-\text{CH}_2$ assimétrico, $\text{C}=\text{O}$ da carbonila conjugada e vibração de flexão CH de CH_2 . Também é exibido referentes apenas à presença da lignina, em torno de 1505, 1245 e 1119 cm^{-1} , cujas atribuições são dos anéis aromáticos, como pode ser constatado na Tabela 12.

Tabela 12 - Atribuições das bandas vibracionais apresentados nas amostras de PVAI/CML-Na.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições das absorções
3420	Estiramento do grupo OH em ligações de hidrogênio
2915 – 2845	Estiramento assimétrico C – H alifático
1600	Estiramento C = O da carbonila conjugada
1505	Vibrações nos anéis aromáticos C = C
1418	Estiramento de CH_2 assimétrico e Estiramento Carboxilato simétrico
1245	Estiramento de C-C e C-O sensível a substituição do anel aromático
1119	Estiramento de C – O
500	Estiramento de C – C

Fonte: a autora, 2022.

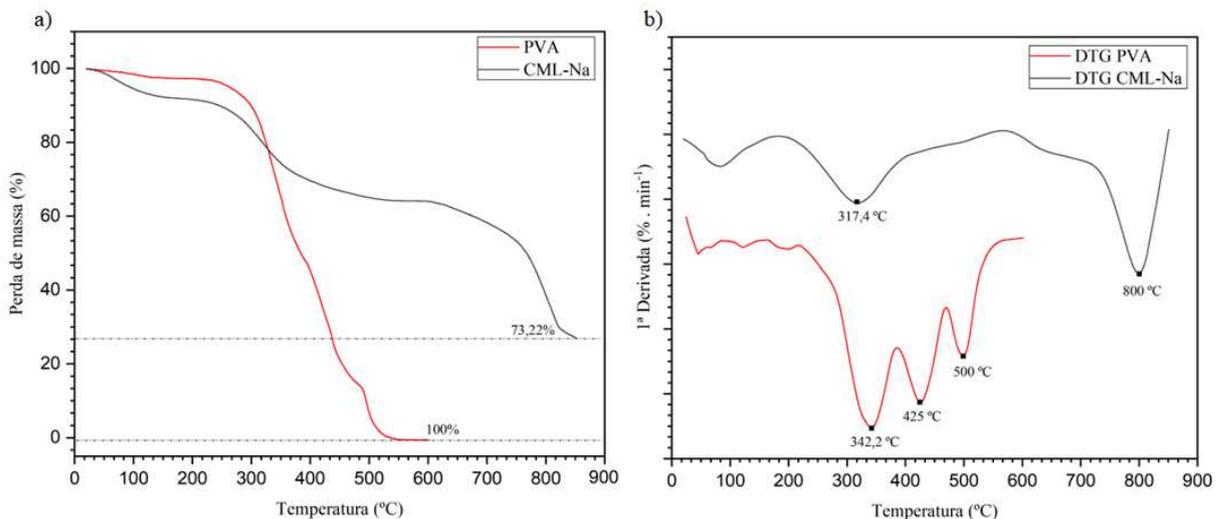
Quando comparamos os espectros das blendas de PVAI/CML-Na com os espectros de PVAI e CML-Na (sólido) individuais, verifica-se que à medida que vai aumentando a concentração de lignina carboximetilada nas blendas, o comportamento dos espectros apresentados, vão se assemelhando ao da CML-Na, o que evidencia a presença dos principais grupos característicos da lignina, como por exemplo os sinais dos anéis aromáticos e dos grupos carbonila (IBRAHIM *et al.*, 2020).

2.4.3 Análises Térmicas

2.4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Observando primeiramente as análises termogravimétricas, tem-se o estudo da estabilidade térmica e investigação do comportamento térmico, sendo a Figura 30 para os materiais individuais antes da eletrofição (PVAI puro e CML-Na sólida), e Figura 31, para as amostras das fibras eletrofiadas. É possível notar que embora a temperatura inicial de degradação da lignina seja menor que a do PVAI, as demais degradações importantes são em temperaturas mais altas, além de ter uma quantidade de resíduo final significativamente maior que a de PVAI. Isso pode ser justificado devido à sua maior aromaticidade e à presença de componentes inorgânicos na composição da lignina. (CINTRA, 2022; UDDIN *et al.*, 2017).

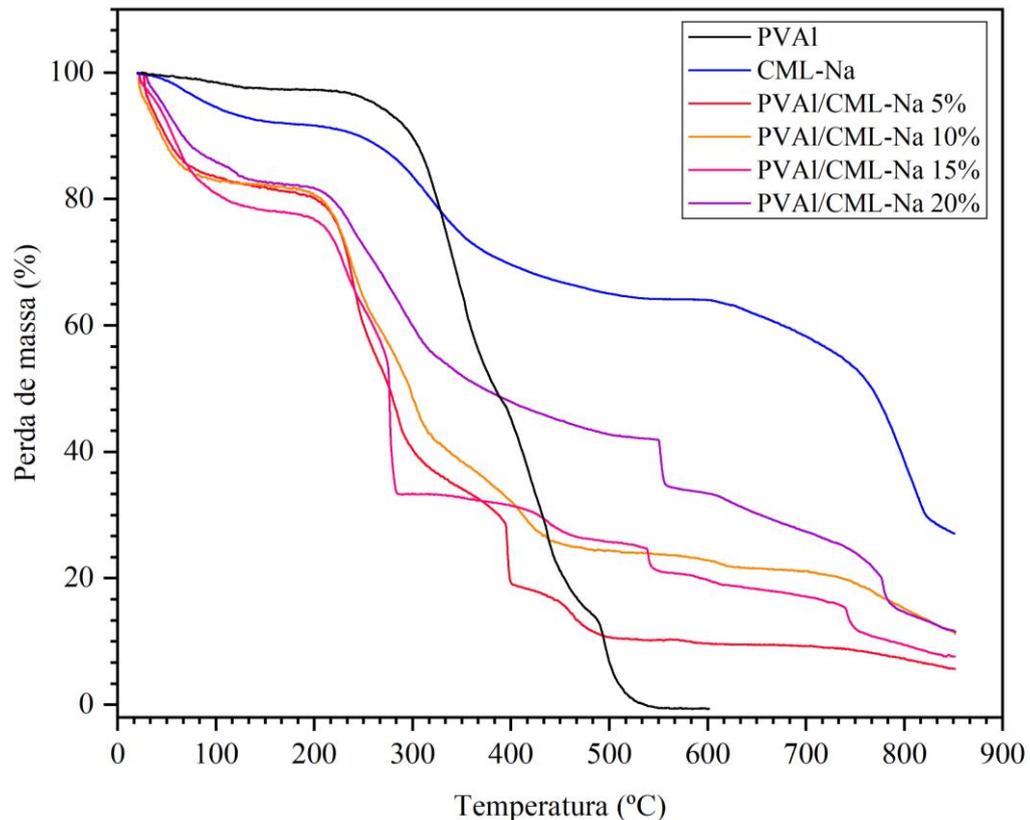
Figura 30 – Curvas de PVAI (filme) e CML-Na (sólido): a) TGA e b) DTG.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Por meio das curvas térmicas identificou-se que estabilidade térmica vai aumentando de acordo com o aumento da concentração de CML-Na. Isso ocorreu, possivelmente, devido as interações intermoleculares, principalmente as ligações de hidrogênio entre a matriz de PVAI e a CML-Na, além da relação direta da quantidade de lignina presente na estrutura do material. As unidades estruturais aromáticas nas moléculas de CML-Na também desempenharam um papel significativo na melhoria da estabilidade térmica. Assim, a inserção desse material promove uma maior estabilidade térmica, como pode ser visto na Figura 31 (MOHAMMED *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2019; SHANKAR *et al.*, 2015).

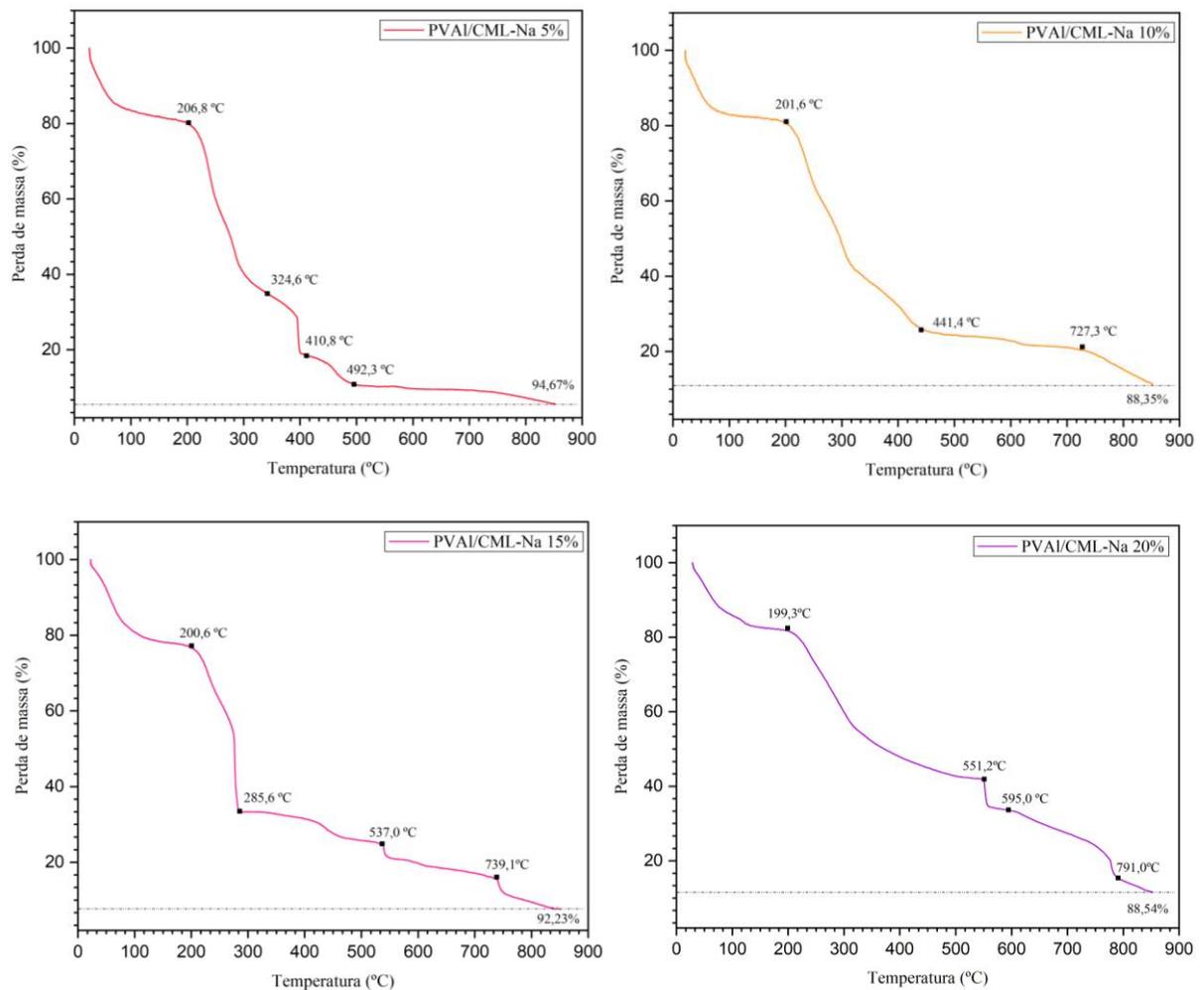
Figura 31 - Curvas de TGA das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina em atmosfera oxidante.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

A partir das curvas de TGA, vistas na Figura 32, verificou-se os principais eventos térmicos individuais para cada fibra. O primeiro estágio corresponde a decomposição de materiais inseridos na superfície das fibras e evaporação de umidade absorvida. Entre 287 e 370 °C, observa-se uma perda de massa ainda maior, ocorre a decomposição dos grupos funcionais de oxigênio presentes na estrutura das fibras e a evaporação de compostos voláteis. Acima de 427 °C, decompõe a parte dos compostos de carbono, anéis aromáticos e demais grupos funcionais. As perdas totais de peso das amostras foram diminuindo com o aumento de CML-Na presente, o que induz a uma relação de que quanto maior teor de lignina, maior é a massa residual nas fibras eletrofiadas, e, conseqüentemente, maior estabilidade para a nanofibra eletrofiada com maior valor de resíduo final, PVAI/CML-Na 10% (HARAHAP *et al.*, 2023; SULTANA *et al.*, 2020).

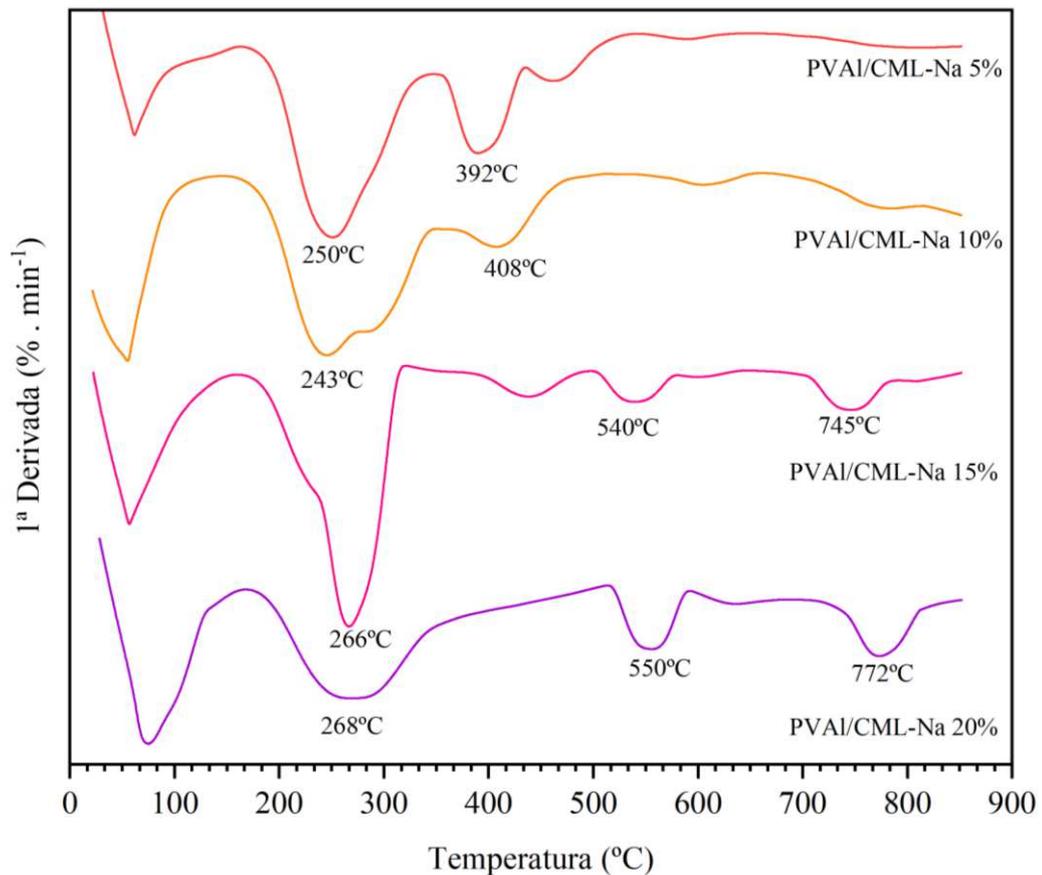
Figura 32 – Curvas de TGA das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina, com destaque para os eventos térmicos.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Na Figura 33, observa-se o gráfico da derivada da variação de massa (DTG), onde pode-se notar o ponto de degradação máxima de cada amostra. De acordo com Caó (2018), a adição de lignina em membranas aumenta a resistência térmica, e essa inserção melhora as propriedades físico-químicas dos materiais. Esse fato se justifica por ser uma característica das ligninas, principalmente em razão da sua estrutura química, que apresenta proporções do monômero guaiacil, promovendo uma maior resistência à degradação térmica. Esse comparativo também pode ser aplicado nas fibras eletrofiadas, uma vez que seguem o mesmo perfil de comportamento, em outras palavras, o aumento da concentração de lignina nas nanofibras favorece a resistência térmica dos materiais (ARAÚJO, 2015; PEREIRA *et al.*, 2013). A Tabela 13 relata mais detalhadamente os eventos térmicos das fibras eletrofiadas, obtidas a partir do TGA e DTG.

Figura 33 – DTG das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina.



Fonte: elaborado pela autora, 2022.

Tabela 13 - Propriedades térmicas das nanofibras eletrofiadas, obtidas a partir do TGA e DTG.

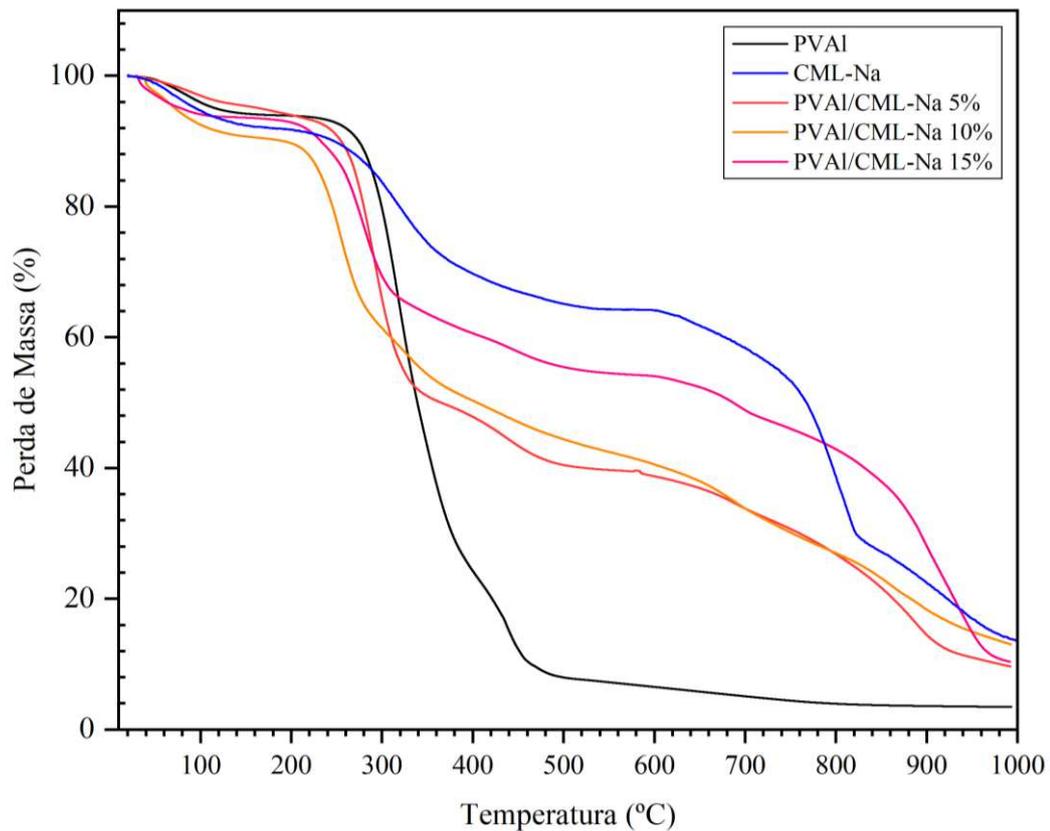
Amostras	Principais eventos DTG (°C)	Perda de massa (%)
PVAI/CML-Na 5%	60 – 250 – 392	94,67
PVAI/CML-Na 10%	56 – 243 – 408	88,35
PVAI/CML-Na 15%	55 – 266 – 540 – 745	92,23
PVAI/CML-Na 20%	72 – 268 – 550 – 772	88,54
PVAI	342,2 – 425 – 500	100,00
CML-Na (sólido)	317,4 – 800	73,22

Fonte: a autora, 2022.

Baseando-se nos resultados de MEV, que evidenciam a qualidade das mantas processadas, e nos rendimentos em carbono fixo obtidos por TGA, as nanofibras de PVAI/CML-Na nas concentrações de 5, 10 e 15%, apresentaram-se como materiais mais aptos

para a etapa de estabilização termo-oxidativa no processo de produção de fibra de carbono. Assim, elas foram submetidas a uma nova análise termogravimétrica, dessa vez em atmosfera inerte, para verificar o desenvolvimento térmico das nanofibras durante o processamento (Figura 34).

Figura 34 – Curvas de TGA das nanofibras eletrofiadas de PVAI/CML-Na contendo diferentes concentrações de lignina em atmosfera inerte.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

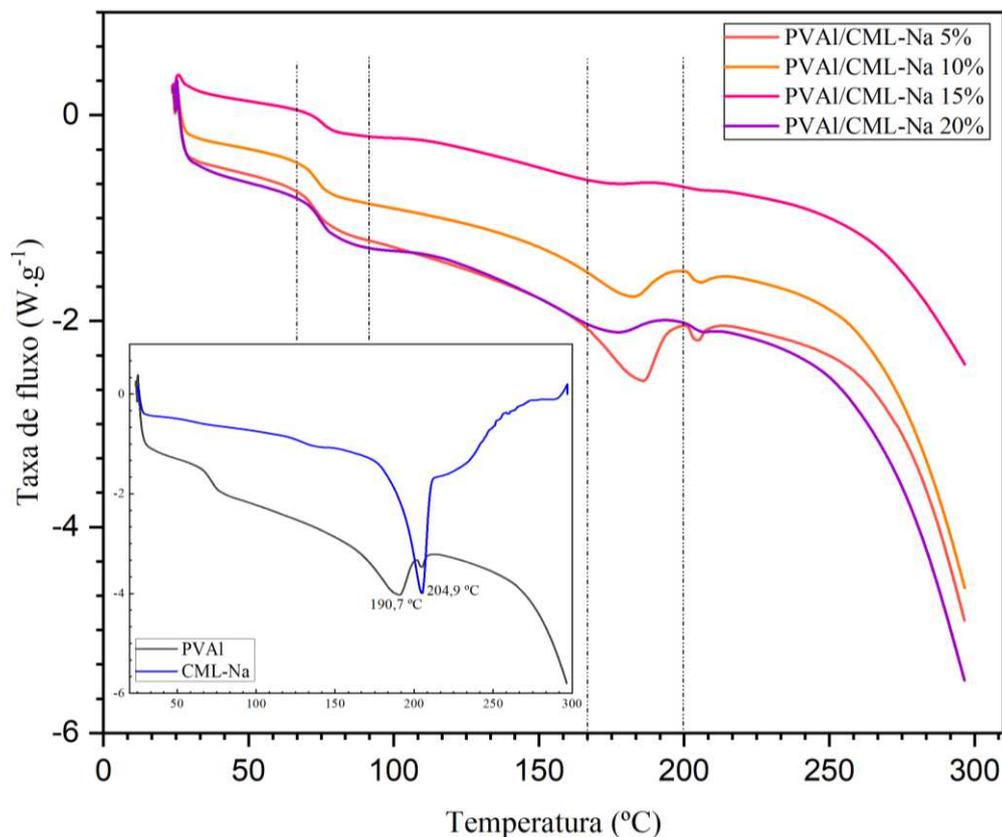
Observando as curvas termogravimétricas analisadas em atmosfera inerte, Figura 34, nota-se que o aumento do teor de resíduos está diretamente relacionado com a alta quantidade de carbono presente na composição da lignina, o qual não é completamente decomposto sob atmosfera de nitrogênio pela ausência de oxigênio, não ocorrendo a sua oxidação. Quando se tem uma degradação térmica maior, favorece a formação de resíduo carbonizado na superfície, evitando que as camadas inferiores do material sejam queimadas. Conseqüentemente, têm-se um maior teor de resíduos após a queima, o que comprova que a lignina tem propriedades de maior resistência em altas temperaturas, que podem ser atribuídas

à sua estrutura química, podendo assim fornecer propriedades térmicas aprimoradas quando associada com outros materiais menos estáveis termicamente em compósitos, como em fibras de carbono (ROSA, 2020; SCHLEE *et al.*, 2019; WATKINS *et al.*, 2015).

2.4.3.2 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi empregada para investigar o comportamento térmico das fibras eletrofiadas, obtendo resultados de temperatura de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g). As curvas térmicas apresentam picos endotérmicos e estão representados na Figura 35. Os parâmetros obtidos através das análises de DSC estão expostos na Tabela 14.

Figura 35 – Resultados de DSC a partir das nanofibras eletrofiadas com diferentes concentrações de lignina.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

Assim como nos dados do estudo de Noshirvani *et al.* (2018), verificou-se que as temperaturas de fusão das blendas com álcool polivinílico apresentaram valores semelhantes,

em torno de 190 °C, sem mudanças significativas. O que demonstra que o aumento da porcentagem de lignina nas fibras tem pouca influência nessa propriedade. Porém, mesmo que essa diminuição nos valores das temperaturas de fusão dos materiais analisados seja pequena, esse fato se dá por uma redução na cristalinidade das amostras quando a lignina é incorporada às fibras eletrofiadas, como constatado na Tabela 14. Segundo Caó (2018) esse comportamento pode ser explicado devido à característica amorfa da lignina, pois, uma vez que se tem a adição de um polímero amorfo a um polímero semicristalino, a tendência é diminuir a temperatura de fusão (T_m) ou apenas reduzir o grau de cristalinidade do componente semicristalino.

Tabela 14 – Propriedades térmicas das nanofibras eletrofiadas, obtidas a partir do DSC.

Amostras	Tg (°C)	Tm (°C)	IC (%)
CML-Na (sólida)	-	204,9	-
PVAI (filme)	76,66	190,7	26,05
PVAI/CML-Na 5 %	78,23	186,6	21,85
PVAI/CML-Na 10 %	79,36	181,7	14,95
PVAI/CML-Na 15 %	79,57	179,8	12,65
PVAI/CML-Na 20 %	79,86	178,5	10,15

Fonte: a autora, 2023.

A técnica de DSC é um dos métodos mais aceitos para definir a temperatura de transição vítrea (T_g). Normalmente, os valores de T_g dos diferentes tipos de ligninas podem variar de 90 a 180 °C, enquanto para o PVAI pode alternar de acordo com o grau de hidrólise do material, sendo aproximadamente 58 °C para parcialmente hidrolisado e 80 °C para totalmente hidrolisado (LAZZARI, 2018; SIDDAIAHA, 2018).

Contudo, a T_g de biopolímeros pode variar consideravelmente devido a diversos fatores, como: concentração de biopolímero, metodologia de síntese dos filmes ou porcentagem de adição de plastificantes e escolha do aditivo. Os resultados apresentados na Tabela 14 apontam uma relação direta entre o aumento da concentração de lignina e o aumento da T_g. Este comportamento indica que a presença da lignina reduz a mobilidade das cadeias e consequentemente, eleva a transição vítrea das nanofibras (GOMIDE *et al.*, 2020; KARIMI *et al.*, 2020; SILVA 2021).

2.5 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, depreende-se que:

- O uso de blendas poliméricas mostrou ótima viabilidade, uma vez que possibilita a produção de fibras eletrofiadas em diâmetros de até 600 nm. A eletrofiação usando água como solvente não foi empecilho para na formação dos fios, inclusive se mostrou eficiente no processo de evaporação.
- As fibras formadas pelas combinações de PVAI e CML-Na foram obtidas com sucesso, na qual a morfologia dos materiais foi comprovada nas análises de microscopia de varredura eletrônica. Nesta análise também verificou que o aumento da concentração da lignina modificada diminui o espaçamento entre as nanofibras formadas, deixando-as mais uniformes e homogêneas, destacando o PVAI/CML-Na 10 e 15 % (v/v) de lignina modificada, o que em porcentual mássico (em gramas), corresponde respectivamente, a 62,5 e 71,4% de CML-Na presentes nas blendas.
- Determinou-se a quantidade máxima de lignina carboximetilada ideal para a produção de blendas poliméricas com PVAI e CML-Na, visto que as eletrofiações com soluções de concentração 25 % (v/v) não foram efetivas.
- Na análise de FTIR foi confirmado a presença dos grupos funcionais do PVAI e da CML-Na nas fibras eletrofiadas, evidenciando que o aumento da concentração de lignina modificada nas blendas intensifica a semelhança dos espectros em relação à CML-Na.
- Quanto às propriedades térmicas, observa-se que as fibras de PVAI/CML-Na aumentou a estabilidade térmica com uma maior concentração de lignina modificada presente, assim como o resíduo produzido. As nanofibras com 5, 10 e 15 % de lignina apresentaram como melhores precursores para a produção de fibra de carbono, sendo submetidas ao TGA em atmosfera inerte, comprovando qualidade quantos suas propriedades térmicas para serem usadas como material candidato a precursor de fibra de carbono.
- Quanto a transição vítrea, não foi observado uma variação extrema entre as fibras eletrofiadas, no entanto, o uso da lignina modificada na blenda, aumentou a Tg de maneira geral, quando comparada apenas ao PVAI. Já a cristalinidade diminuiu seu

percentual com o aumento da concentração de CMAL-Na, justamente por se tratar de um material amorfo.

- Deste modo, tais considerações são de extrema importância no que se diz respeito à investigação das propriedades térmicas e morfológicas das fibras de PVAI/CML-Na, demonstrando que as concentrações de 5, 10 e 15% de CML-NA, possuem condições físico-químicas desejáveis (materiais termicamente estáveis, morfologia uniforme/homogênea, fios homogêneos, entre outros) para serem utilizadas como precursores na aplicação na produção da fibra de carbono, sendo este, objeto de estudo para o próximo capítulo.

**CAPÍTULO 3 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO,
USANDO COMO MATÉRIA-PRIMA AS BLENDA ELETROFIADAS DE LIGNINA
MODIFICADA E PVAI**

3.1 INTRODUÇÃO

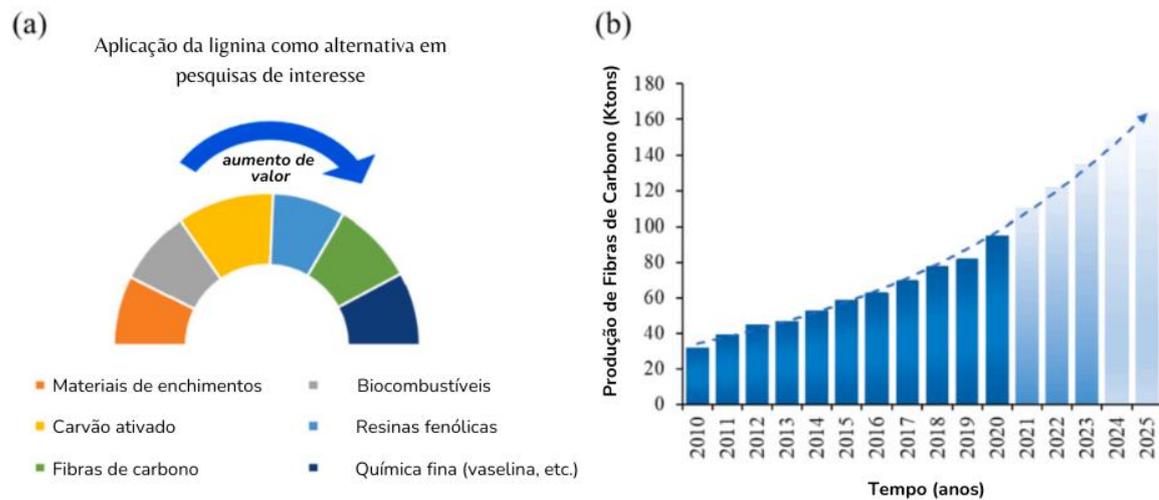
3.1.1 Fibra de Carbono

As fibras de carbono são uma classe de materiais com aplicações promissoras, propícias como solução para os problemas energéticos da sociedade. Isso porque apresentam uma relação peso-resistência desejável, ou seja, são materiais extremamente leves que podem ser usadas para substituir peças metálicas mais pesadas em veículos e, conseqüentemente, aumentar a eficiência e diminuir o consumo dos combustíveis. Além disso, apresenta-se como material de reforço para diversas funcionalidades, como eletrodos eficazes em materiais de armazenamento de energia (supercapacitores e baterias) para energia colhida de fontes sustentáveis, materiais biomédicos, blindagem eletromagnética e outras aplicações elétricas (TROGEN *et. al.*, 2020; CHO *et. al.*, 2018; DALLMEYER *et. al.*, 2014).

Essas fibras têm muitos benefícios, por exemplo, excelente resistência mecânica e alta resistência química e à temperatura. Aproximadamente 90% das fibras de carbono são baseadas em poliacrilonitrila (PAN), enquanto uma pequena quantidade é baseada em rayon ou piche de petróleo, especificamente com alguns graus de módulo mais alto. No entanto, o custo de produção de fibras de carbono é uma desvantagem do processo, bem como o uso de matérias-primas fósseis e produtos químicos tóxicos no processo de fabricação (PEIJS *et. al.*, 2022; XU *et. al.*, 2020; BAKER e RIALS, 2013).

Assim, ao longo dos últimos anos, novas pesquisas de grande interesse foram ganhando espaço no mercado em busca de um precursor renovável e ecológico de fibra de carbono usado em aplicações de baixo valor, como por exemplo, a lignina. Conforme a Figura 36, a lignina pode ter várias destinações com maior valor agregado, do que simplesmente ser convertida em energia. Suas características estruturais vêm recebendo interesse crescente para tal finalidade, isto devido ao seu alto teor de carbono e seu alto teor aromático, o que traz um fator benéfico e atraente relacionado a um alto rendimento de carbono no tratamento em altas temperaturas, além de claro, sua vasta disponibilidade em grandes quantidades a baixo custo (QU *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017).

Figura 36 – Representação gráfica: a) das aplicações da lignina; b) da demanda de mercado para fibra de carbono nos próximos anos.



Fonte: Qu *et al.*, 2021.

A lignina, além de ser abundante, com milhões de toneladas produzidas todos os anos como subproduto da indústria de celulose, também custa menos que a PAN, e seu rendimento de carbono é significativamente maior do que a celulose. No entanto, a desvantagem atual da produção de fibras de carbono a partir da lignina é o longo tempo de estabilização, que gera um aumento de custo inviável. Assim, recentes estudos para superar tal barreira e melhorar o desempenho das fibras de lignina, é através da utilização de blendas, adicionando um segundo material à lignina, podendo ser por exemplo outro polímero (ENENGL *et al.*, 2021) ou até mesmo a celulose (TROGEN *et al.*, 2021).

Com essa mistura entre lignina e polímero, outros problemas também são solucionados durante o processo de fiação, que pode ocorrer tanto por fusão como por eletrofiação. A lignina é uma macromolécula que não possui propriedades viscoelásticas alongacionais, como os polímeros sintéticos. Então essa junção favorece essa característica importante para a fiação (PEIJS *et al.*, 2022). Outra vantagem em relação à essa blenda, é no aumento da massa molar do material. Segundo QU *et al.* (2021), pesquisas recentes comprovaram que as ligninas de alta massa molar são benéficas para a produção de fibras de carbono de alta qualidade.

3.1.2 Termoestabilização

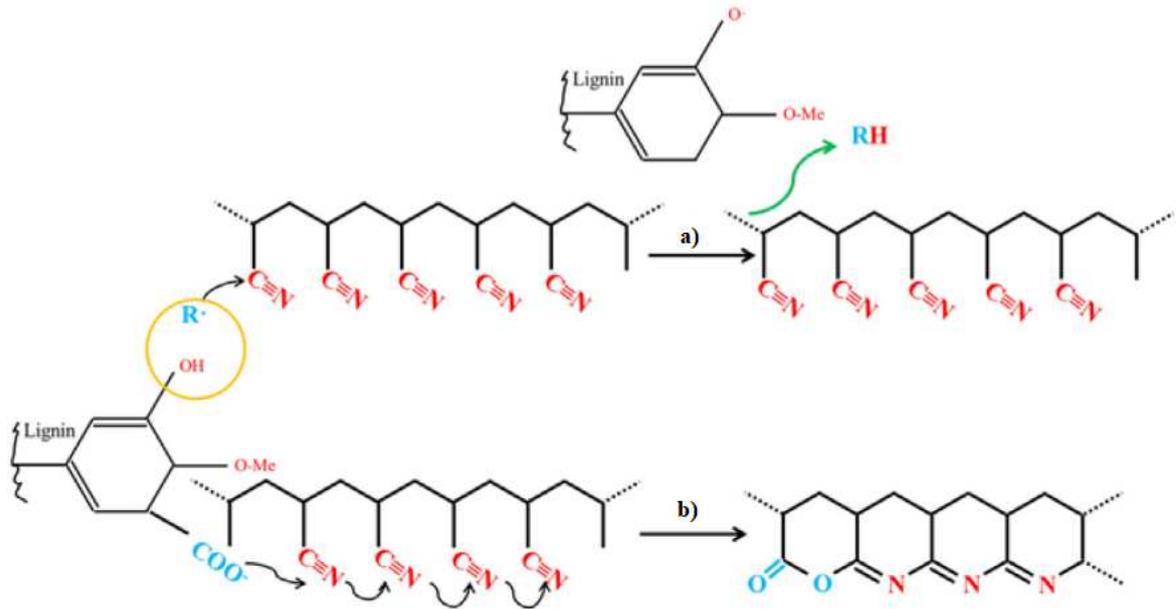
Antes da etapa final de carbonização para produção das fibras de carbono, é necessário que as fibras de lignina passem pela termoestabilização, em baixas temperaturas. Este processo é obtido por meio de reticulação para manter a forma das fibras de lignina quando submetida a temperaturas mais altas, evitando uma possível fusão durante a conversão térmica, tornando-se um material termoendurecido (PEIJS *et al*, ano; WANG *et al.*, 2021).

Na termoestabilização, as fibras de lignina formadas durante a etapa de processamento por fusão ou eletrofiação, são submetidas a um aumento gradual de temperatura a uma taxa lenta. Neste processo está envolvido o tratamento térmico das fibras em temperaturas mais baixas em meio gasoso (oxigênio), produzindo alterações na estrutura química das fibras de modo que elas se tornem termicamente estáveis para preparo subsequente de temperatura mais alta (carbonização). A termoestabilização é a chave para a preparação de fibras de carbono à base de lignina, e o processo todo pode ser dividido em três etapas principais: pré-estiramento, pré-estabilização e estabilização oxidante. Inicialmente, na primeira etapa, o precursor é aquecido em temperaturas a cerca de 180 °C, onde é submetido a tensão constante para proporcionar uma melhor orientação da cadeia carbônica. Em sequência, por volta de 230 °C, verifica-se um aumento de aproximadamente de 10% na massa específica do material de partida. Na última etapa, conhecida como estabilização ou oxidação, ocorre outro aumento de cerca de 10% na massa específica do material, em temperaturas de 260 a 300 °C, onde o material anelado formado reage com o oxigênio, provocando alterações em sua composição química, mas mantendo os anéis. A Figura 37, representa as reações de maior importância do processo de estabilização: a ciclização, desidrogenação e oxidação (CINTRA, 2022; AKPAN, 2019a; CHATTERJEE e SAITO, 2015; DEL'ARCO Jr., 1997).

Outro ponto importante a ser observado na termoestabilização é o aumento da Tg. Para que ocorra a carbonização de fibras, é fundamental que a temperatura de transição vítrea (Tg) seja maior que a temperatura de carbonização (T), no entanto, para a lignina a Tg é muito menor que a T. Este fato é imprescindível no processo, pois durante o aquecimento contínuo de materiais poliméricos em taxas de aquecimento muito lentas, a Tg do polímero pode aumentar rápido o suficiente para manter o material num estado vítreo à medida que a temperatura aumenta. Em materiais termoendurecíveis, as curvas de transformação de aquecimento contínuo mostram que existe uma taxa de aquecimento particular onde o material vitrifica

criando uma situação em que a Tg está à frente da temperatura (AKPAN, 2019a; BRAUN *et al.*, 2005; WISANRAKKIT e GILLHAM, 1991).

Figura 37 – Mecanismo de algumas reações precursoras derivadas de lignina/PAN durante a estabilização a) ciclização; b) oxidação.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2021.

A estabilização das fibras é considerada a etapa mais decisiva na produção de fibra de carbono, pois é ela quem rege a evolução da estrutura final das fibras. Contudo, não existe um método padrão para tal processo, devido à variabilidade na estrutura dos diferentes tipos de lignina, ou seja, cada tratamento deve ser otimizado de acordo com cada experimento, Tabela 15. A eficiência do método vai depender diretamente dos parâmetros de taxa de aquecimento, temperatura e meio estabilizador, sendo este último mais comumente o uso de atmosfera oxidativa (QU *et al.*, 2021; JIN, 2018; PARK e MENG, 2014).

Tabela 15 – Processos de termoestabilização em fibras de lignina.

Material	Parâmetros	Referências
Lignina Kraft	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 250 °C • Taxa de aquecimento: 1 °C min⁻¹ • Tempo de patamar: 1 hora • Meio estabilizante: oxigênio 	ENENGL <i>et al.</i> , 2021
Lignina Kraft / PAN	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 200 °C • Taxa de aquecimento: 2 °C min⁻¹ • Tempo de patamar: 2 horas • Meio estabilizante: oxigênio 	CINTRA, 2022.
Lignina Hardwood / Acetato de celulose	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 300 °C • Taxa de aquecimento: 2 °C min⁻¹ • Tempo de patamar: 2 horas • Meio estabilizante: oxigênio e pré-tratamento com iodo 	SCHREIBER <i>et al.</i> , 2015

Fonte: a autora, 2023.

3.1.3 Carbonização

A carbonização é um processo de conversão onde finalmente as fibras estabilizadas são transformadas em fibras de carbono por tratamento térmico em altas temperaturas, em meio inerte. Tal método faz com que o material sofra reticulação, condensação e outras reações químicas por aquecimento sob proteção de gás inerte, resultando na formação de uma camada desordenada de estrutura de grafite. Desta forma, também ocorre a remoção eficiente de todos os outros elementos da estrutura da fibra, exceto carbono e grafite, fortalecendo as ligações carbono-carbono e aumentando a compactação dos anéis (BENGTSSON *et al.* 2020; GERGIN *et al.*, 2017; WANG *et al.* 2016).

Durante a carbonização, ocorre uma grande perda de peso em precursores que possuam alta quantidade de heteroátomos, devido a gaseificação, causando o encolhimento no diâmetro da fibra, e à medida que a temperatura aumenta, grupos funcionais contendo oxigênio (grupos carbonila, carboxila e metoxi) vão diminuindo, o que acarreta ao aumento significativo nos átomos de carbono de arila e acila condensado. Essa perda de massa vai variar de acordo com o material de partida, no caso da PAN, está entre 55-60% e os piches isotrópicos variam entre 20-45%. Ao longo de todo processo, é indispensável a utilização de atmosfera inerte

(nitrogênio, argônio etc.) que evita a oxidação do material em decorrência das temperaturas tão altas (AKPAN, 2019b; ARBAB *et al.*, 2017; CHATTERJEE e SAITO, 2015).

Segundo Xu *et al.* (2020), os estudos demonstram uma importância relativa das diferentes condições de carbonização na estrutura e propriedades da fibra de carbono, sendo a taxa de aquecimento é mais importante que a temperatura final de carbonização, que por sua vez, é mais importante que o tempo de retenção. Dado que as fibras precursoras de lignina têm uma estrutura química bastante diferente daqueles precursores fósseis tradicionalmente utilizados (PAN), esses parâmetros de processos precisam ser ajustados individualmente para cada material, pois isso afeta diretamente nos resultados das propriedades mecânicas das fibras, como pode ser observado na Tabela 16. A tensão é um outro parâmetro que pode ou não ser aplicado. Como a maioria das fibras à base de lignina em escala laboratorial são carbonizadas em fornos tubulares, a aplicação de tensão às vezes é dispensável devido as limitações do processamento (WANG *et al.*, 2021; QU *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2020; KLEINHANS e SALMEN, 2016).

Tabela 16 – Influência de alguns parâmetros no processo de carbonização das fibras de carbono.

Parâmetros	Observações	Referências
Taxa de aquecimento	Em uma determinada faixa, quanto menor a taxa de aquecimento, maior a temperatura de carbonização, e quanto maior o tempo de retenção, maior será a resistência à tração e o módulo da fibra de carbono obtida.	BAKER <i>et al.</i> 2012.
Temperatura final de carbonização	O aumento da temperatura de carbonização deixa os heteroátomos mais instáveis, em especial o nitrogênio (N), enriquecendo o carbono elementar e formando a estrutura desordenada da camada de grafite. Com isso a resistência à tração da fibra de carbono aumenta gradualmente. No entanto, quando a temperatura de carbonização atinge a temperatura ideal, uma grande quantidade do elemento N sai na forma de N ₂ , o que aumenta os poros e defeitos da fibra e leva ainda ao declínio da resistência à tração.	XU <i>et al.</i> , 2020.

Tempo de retenção	De acordo com a maioria das pesquisas da área, este é o parâmetro que menos influência no processo. Em determinados materiais, o aumento do tempo de retenção desenvolve melhor caracterização estrutural, até certa temperatura. Porém, na maior parte dos materiais, esta condição não altera significativamente os resultados.	GAO <i>et al.</i> , 2013
-------------------	---	--------------------------

Fonte: a autora, 2023.

O processo de carbonização convencional (forno) corresponde a um custo de aproximadamente 23% do processo de manufatura, quando se utiliza a PAN como precursor base. Mesmo que as fibras de lignina produzidas e convertidas em fibras de carbono ainda não foram capazes de se igualar às fibras de carbono convencionais em termos de propriedades de resistência, o progresso contínuo da ciência e da tecnologia das pesquisas em busca de novas adaptações para o desenvolvimento deste material já constaram grandes melhorias nos sistemas empregados. As fibras de carbono à base de lignina tornam-se essenciais, não só para diminuir os custos de produção e os impactos ambientais, mas também traz uma atratividade econômica com a valorização da lignina e alivia a escassez de fibra de carbono no mercado atual (XU *et al.*, 2020; SILVA, 2019; MAINKA *et al.*, 2015).

Tabela 17 – Métodos de Preparação de Fibra de Carbono à Base de Lignina.

Blendas	Tipo de Fiação	Parâmetros	Resultados
Lignina Kraft / PLA	Fusão	<ul style="list-style-type: none"> • Termoestabilização: 280 °C / 0,25 °C min⁻¹ • Carbonização: 1000 °C / 3 °C min⁻¹ 	Fibra com alta elasticidade e baixa resistência à tração
Lignina Softwood / PAN	Eletrofiação	<ul style="list-style-type: none"> • Termoestabilização: 250 °C / 5 °C min⁻¹ • Carbonização: 1000 °C / 10 °C min⁻¹ 	Obtenção de microfibras
Lignina Kraft / PAN	Eletrofiação	<ul style="list-style-type: none"> • Termoestabilização: 280 °C / 1 °C min⁻¹ • Carbonização: 800 °C / 5 °C min⁻¹ 	Rendimento de 56%

Fonte: Xu *et al.*, 2020.

3.1.4 Aplicações da Fibra de Carbono

As fibras de carbono possuem estruturalmente, pelo menos 90% de carbono, apresentando diâmetros entre 10-50 μm . Estes filamentos possuem excelentes propriedades mecânicas associadas a uma baixa densidade, alta estabilidade química, alta resistência à fluência e baixo coeficiente de expansão térmica, além disso, possui potencial para reduzir significativamente o peso dos componentes, em até 60% em comparação com o aço padrão no mesmo nível de propriedades mecânicas. Tais características tornam a fibra de carbono um material altamente desejado como agente de reforço em compósitos (GROETSCH *et al.*, 2023; KIL *et al.*, 2018).

Os compósitos reforçados com fibra de carbono vêm ganhando espaço no desenvolvimento de novas pesquisas e na substituição ligas metálicas em aplicações de alto desempenho, desde a década de 60, podendo ser empregada em diversas demandas e em diferentes áreas, como indústrias aeroespacial, automotiva, bélica, esportiva, petroquímica, dentre outras (Figura 38). No entanto, o alto custo do precursor à base de petróleo e os custos de processamento associados limitam o uso de fibras de carbono em aplicações especializadas e sua comercialização em larga escala (GUIMARÃES *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2021; KOUMOULOS *et al.*, 2019).

Figura 38 – Aplicações de fibras de carbono em diferentes setores industriais.



Fonte: Guimarães *et al.*, 2022.

Como alternativa para tentar reduzir custos, gastos com energia e emissões de CO₂, introduziu-se a lignina como material promissor para substituição das fibras à base de petróleo. O uso dessas fibras apresenta vantagens por serem economicamente atraentes e ambientalmente sustentáveis, uma vez que apresentam a capacidade de reduzir o custo de fabricação em mais de 80% e ser um material renovável disponível em grandes quantidades como resíduo na indústria de papel e em biorrefinarias (AKPAN e ISMAIL, 2019; SOUTO *et al.*, 2018; NASKAR e PAUL, 2017).

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivos gerais

Produzir fibras de carbono através do processo de carbonização em atmosfera inerte, utilizando como matéria-prima, as fibras eletrofiadas no capítulo anterior, de PVAI/CML-Na, nas diferentes concentrações de lignina modificada.

3.2.2 Objetivos específicos

- Produzir as fibras de carbono, utilizando as fibras eletrofiadas como material de partida;
- Caracterizar as fibras produzidas por análises morfológica (MEV), área superficial (AFM) e estrutural (RAMAN).
- Comparar o material produzido pela pesquisa com fibra de carbono comercialmente utilizada, quanto a suas características morfológicas e estruturais, além da viabilidade da proposta de substituição do material precursor.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Fluxograma do Processo de Produção das Fibras de Carbono

Para a produção da fibra de carbono de lignina, os dois capítulos anteriores desta tese foram essenciais para a preparação da matéria-prima, como pode ser observado na representação do Fluxograma de Processo, Figura 39. A lignina precursora foi modificada quimicamente, por reação de carboximetilação, a fim de melhorar as propriedades quanto à resistência do material (Capítulo 1). Em seguida, essa lignina carboximetilada (CML-Na) foi utilizada para o preparo de nanofibras de carbono, através de soluções de CML-Na com álcool polivinílico (PVAI), e então, eletrofiadas (Capítulo 2). Assim, prosseguir para a última etapa do processo de produção das fibras de carbono, através dos métodos de termoestabilização e carbonização.

Figura 39 – Fluxograma de Processo da Produção de Fibra de Carbono à base de lignina e álcool polivinílico.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

3.3.2 Produção das Fibras de Carbono

Para a produção das fibras de carbono, os materiais eletrofiados no capítulo anterior foram submetidos ao processo de queima, no tratamento térmico, utilizando-se um forno tubular

de alta temperatura, Modelo FT-1700/H/GÁS, disponibilizado pelo Laboratório Multiusuário do Instituto de Física (INFIS), ilustrado na Figura 40. Esse método se divide em duas etapas: a estabilização do material e a carbonização.

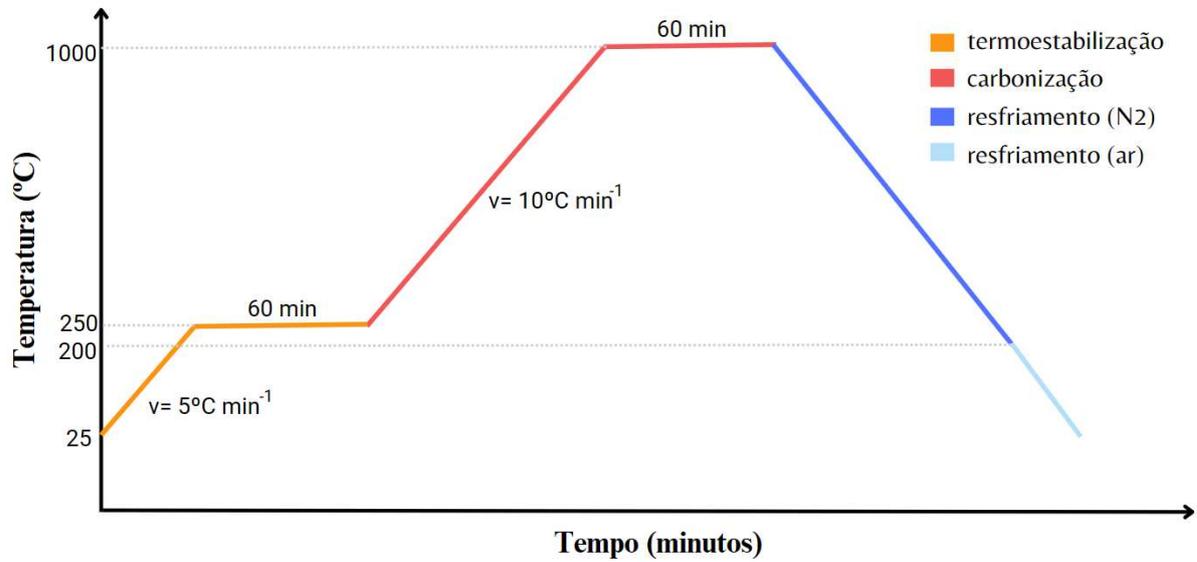
Figura 40 – Forno tubular de alta temperatura.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

As condições de processo seguiram a metodologia dos estudos de Cho *et al.* (2018), que também produziu fibras de carbono à base de ligninas/polímero (Polietilenoglicol – PEO) eletrofiadas, Figura 41. Na etapa da termoestabilização, as nanofibras de PVA/CML-Na foram colocadas dentro de um tubo de quartzo e submetidas a um aquecimento de 25 a 250 °C, velocidade 5 °C min⁻¹, e mantidas isotermicamente por 60 min em presença de oxigênio. Em sequência, iniciou-se o processo de carbonização do material, em atmosfera inerte, sob fluxo de nitrogênio (N₂) a 50 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas até 1000 °C, a 10 °C min⁻¹, e novamente mantidas em um patamar de 60 minutos. O resfriamento também foi feito em atmosfera inerte, até atingir uma temperatura de aproximadamente 200 °C para evitar qualquer modificação na fibra de carbono produzida.

Figura 41 – Rampa de aquecimento para a produção de fibra de carbono.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

3.3.3 Caracterização das fibras de carbono

3.3.3.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

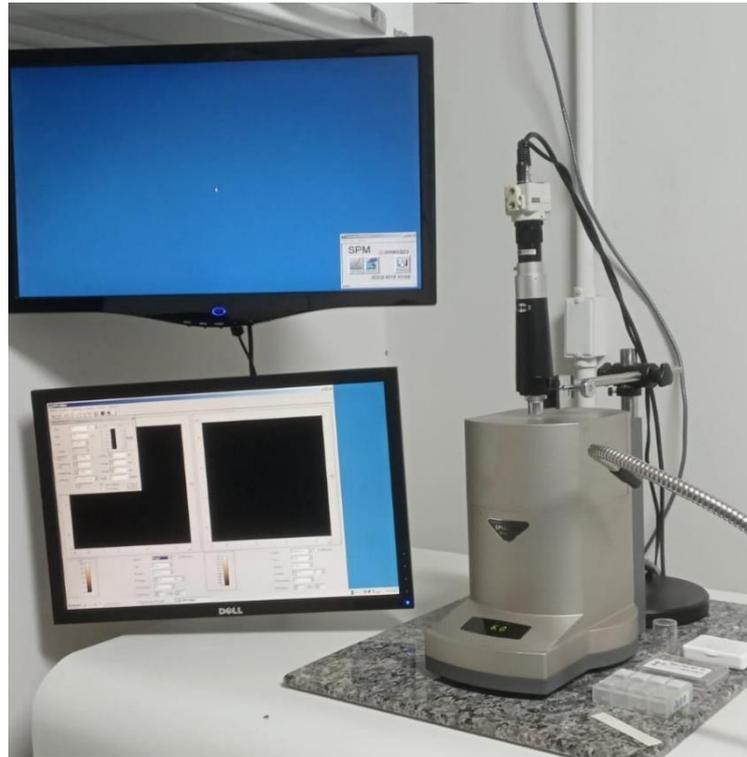
As análises de MEV foram realizadas no equipamento modelo Shimadzu SSX-550, para avaliação estrutural das membranas produzidas. As amostras foram fixadas num suporte de alumínio com fita de carbono e metalizadas com ouro, durante 10 minutos. As imagens foram obtidas com magnificações de 2000 vezes e a aceleração de voltagem de 5 kV.

3.3.3.2 Microscópio de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM foram obtidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física (INFIS/RELAM/UFU) e o equipamento com que foram feitas as medidas foi o microscópio Shimadzu SPM-9600, Figura 42. Seu funcionamento é como segue: a amostra é posicionada no porta-amostra do equipamento e sobre ela é posicionado a ponta (agulha), que por sua vez é presa a uma haste (cantiléver). Acima disso, para auxiliar o operador, fica a câmera digital que filma em tempo real a posição da ponta e melhora o processo de alinhamento do

sistema, facilitando a medida na região de interesse da amostra. As imagens foram analisadas com o software Gwyddion, que é um programa gratuito e de uso não comercial, destinado para modular para processamento de dados.

Figura 42 - Microscópio de Força Atômica



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

3.3.3.3 Espectroscopia Raman

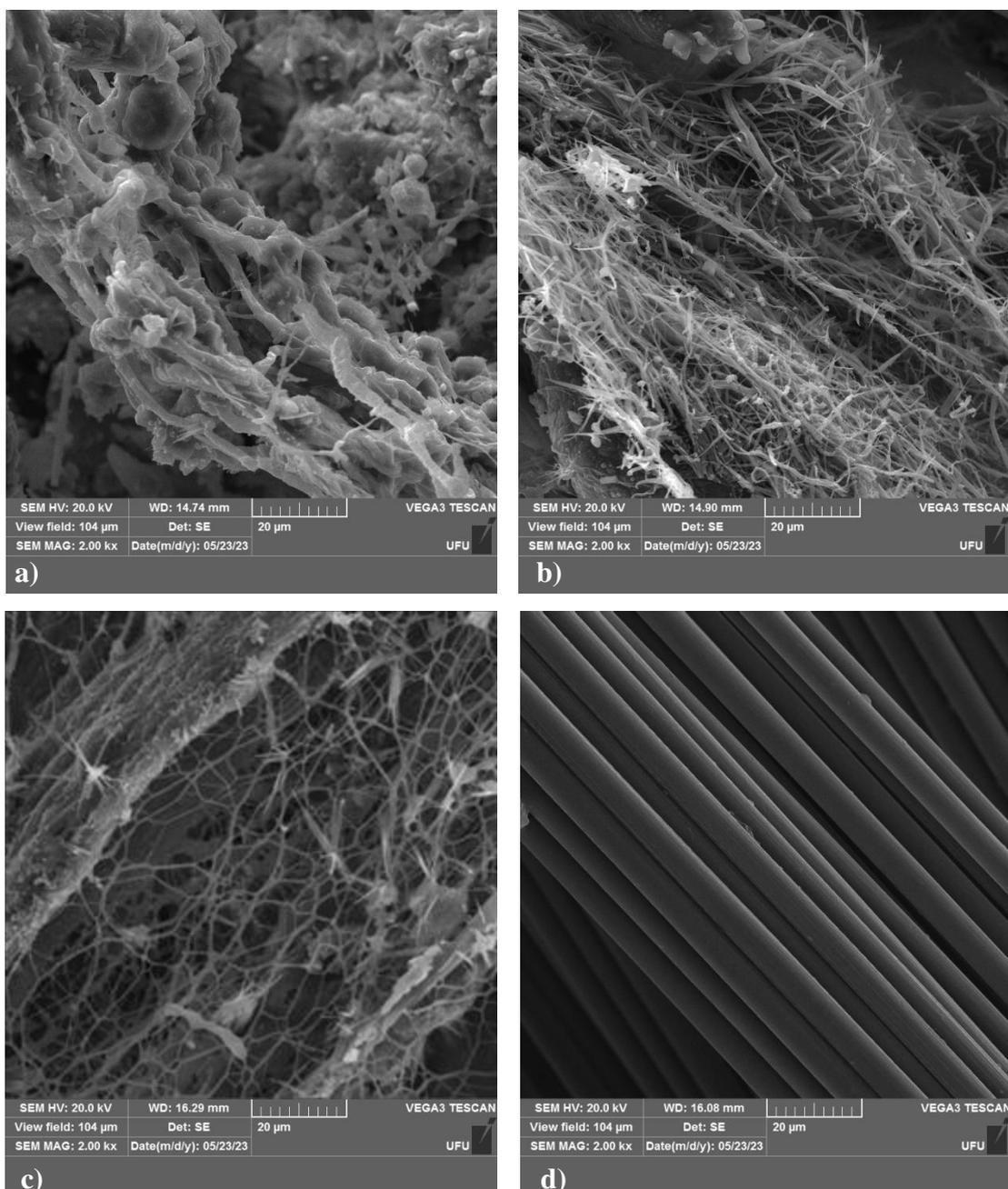
As análises de espectroscopia Raman foram realizadas nas fibras de carbono, utilizando-se um microscópio LabRAM HR Evolution – HORIBA, com um laser de íons de argônio a 532 nm; acumulação de 5 e potência de 10 mW. Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física (INFIS/RELAM/UFU).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

De forma a verificar a microestrutura e diâmetros das fibras de carbono produzidas, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura, com imagens das superfícies (Figura 43 e 44).

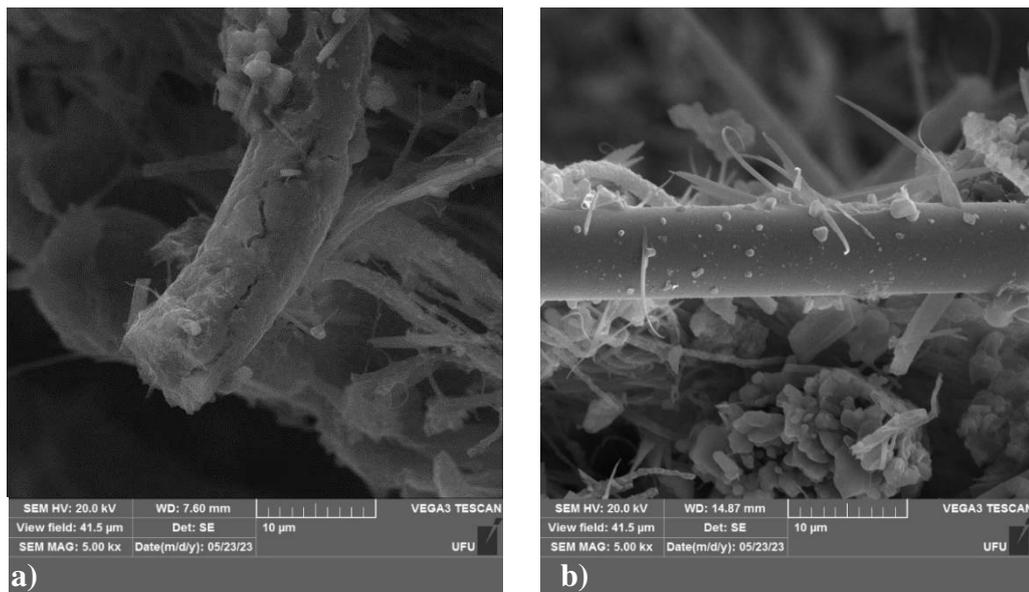
Figura 43 - Imagens de MEV das fibras de carbono a) PVAI/CML-Na 5%; b) PVAI/CML-Na 10%; c) PVAI/CML-Na 15% e d) comercial.

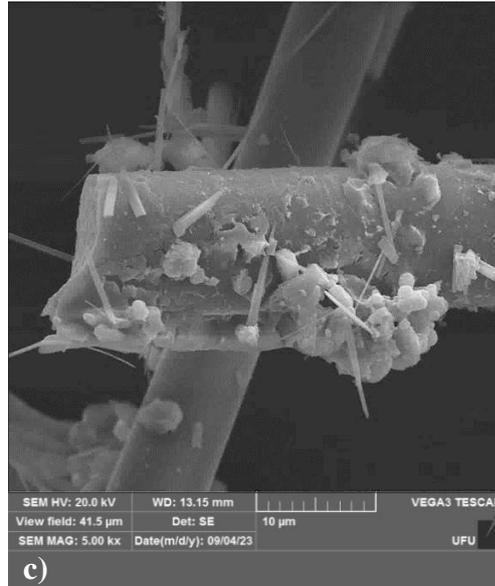


O processo de carbonização altera em grande parte a superfície e a porosidade das fibras de carbono, liberando componentes voláteis, o que, por sua vez, gera imperfeições e defeitos na superfície da fibra, que podem ser observados nas fibras de carbono à base de lignina/PVAI. O emaranhamento observado apenas nas fibras de carbono produzidas, diferentemente das fibras comerciais, é dado justamente pelo processo de fiação, na qual as fibras produzidas foram fiadas por eletrofiação com coletor fixo, enquanto as fibras comerciais por fusão com direcionamento único. No entanto, esta característica não altera significativamente as propriedades dos materiais (CHATTERJEE e SATTO, 2015; BAKER *et al.*, 2012).

Diferentemente das micrografias obtidas na eletrofiação antes de serem carbonizadas (Figura 26), após a carbonização observa-se algumas fibras com hastes sobrepostas sobretudo na Fig. 43 a. De acordo com Cho *et al.* (2018), o aquecimento durante o processo de carbonização faz com que as macromoléculas de lignina passem por um certo nível de mobilidade, permitindo que a lignina fluísse e as estruturas da fibra se deformassem devido a T_g da lignina. Na Figura 44, é possível verificar uma relação com o diâmetro das fibras, onde não houve uma variação significativa, mesmo que ao longo do material (VINOD *et al.*, 2023).

Figura 44 – Imagens de MEV das fibras de carbono a) FC-PVAI/CML-Na 5%; b) FC-PVAI/CML-Na 10% e c) FC-PVAI/CML-Na 15%;





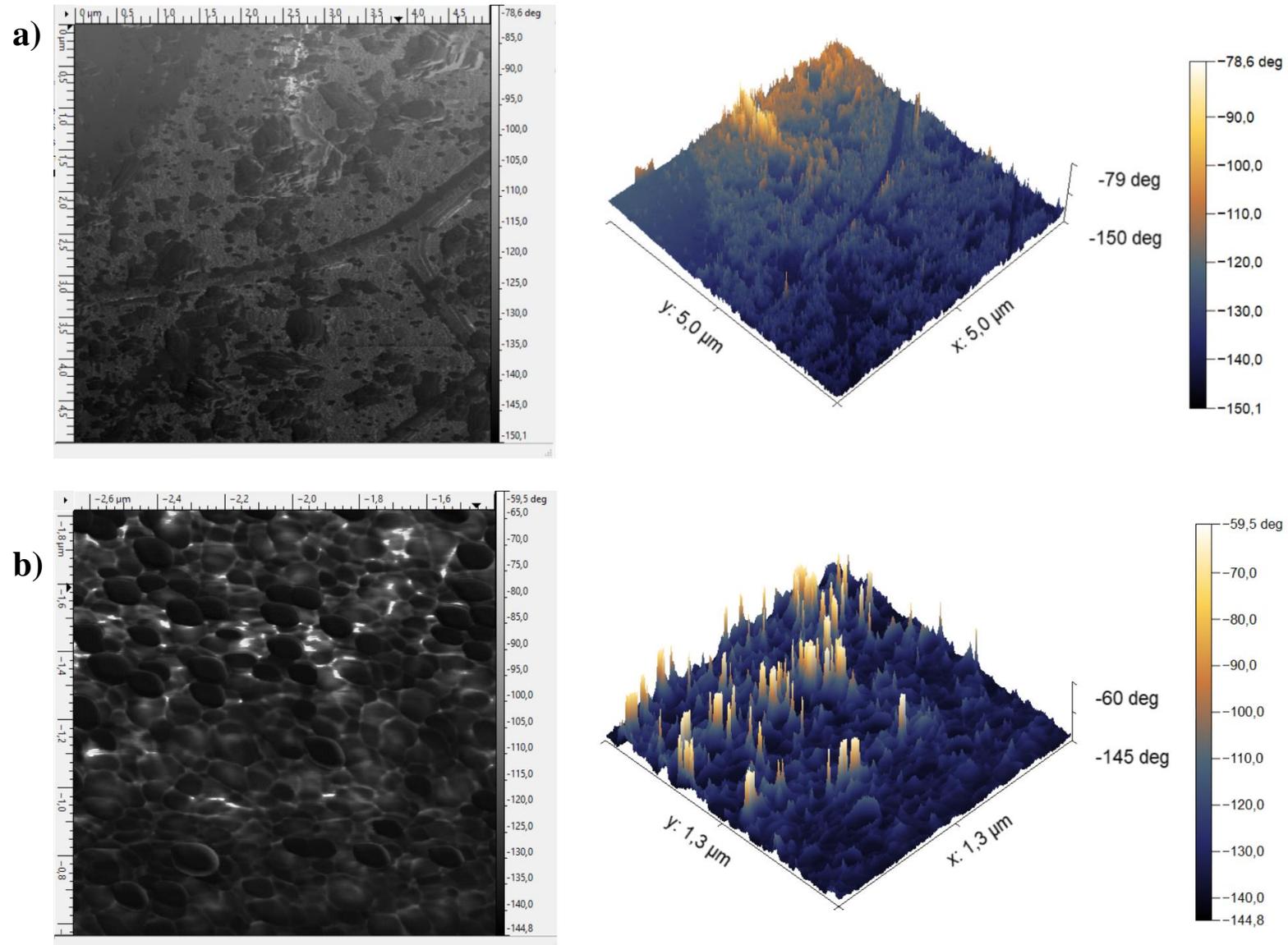
Fonte: elaborado pela autora, 2023.

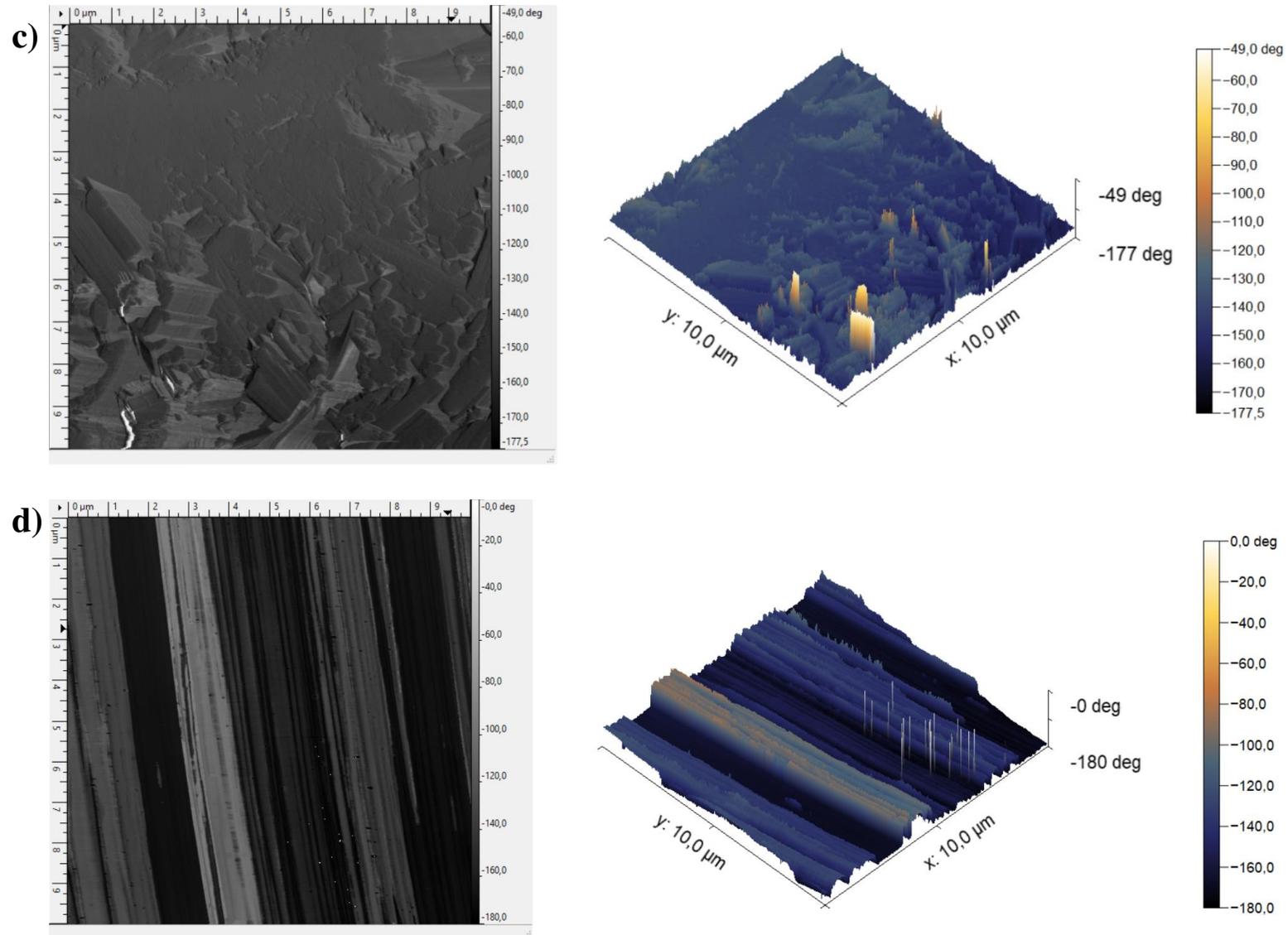
3.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através da técnica de microscopia de força atômica foi possível observar as imagens topográficas bi e tridimensionais (2D e 3D) das superfícies das fibras de carbono (Figura 45). O AFM pode medir características superficiais de materiais com resolução muito alta na faixa de 100 a 1 μm , sendo possível perceber as diferenças de relevos para cada amostra

Como visto anteriormente na microscopia de varredura eletrônica, durante o processo de carbonização pode ocorrer o rompimento de algumas fibras superficiais, e conseqüentemente, alterar a linearidade e porosidade de suas superfícies. Este fato pode ser explicar a diferença entre a morfologia das amostras, porém, apesar da técnica de AFM apresentar alta potencialidade para o estudo de polímeros, convém lembrar que ainda não são encontrados muitos trabalhos publicados nesta área, com fibras de carbono, impossibilitando comparativos com a literatura (ADEOSUN e GBENEBO, 2019; RODRIGUES, 2003; HERRMANN *et al.*, 1997).

Figura 45 – Imagens de AFM correspondentes às fibras de carbono a) FC-PVAI/CML-Na 5%; b) FC-PVAI/CML-Na 10%; c) FC-PVAI/CML-Na 15% e d) FC-Comercial.





Fonte: elaborado pela autora, 2023.

Outro parâmetro relevante para o setor industrial e que pode ser analisado no AFM é a rugosidade da superfície dos materiais, pois em algumas aplicações ela pode interferir diretamente no desempenho do produto, assim. Na Tabela 18, pode-se observar os valores da rugosidade média (Ra) e a rugosidade média quadrática (RMS) para as respectivas fibras de carbono (SILVA, 2016).

Tabela 18 – Valores de rugosidade média e rugosidade RMS determinado nas áreas de cada amostra.

Fibras de carbono	Área (μm)	Ra (μm)	RMS (μm)
FC PVAI/CML-Na 5%	10x10	4,22	5,12
FC PVAI/CML-Na 10%	10x10	12,86	14,80
FC PVAI/CML-Na 15%	10x10	5,97	8,15
FC Comercial	10x10	17,77	21,22

Fonte: a autora, 2023.

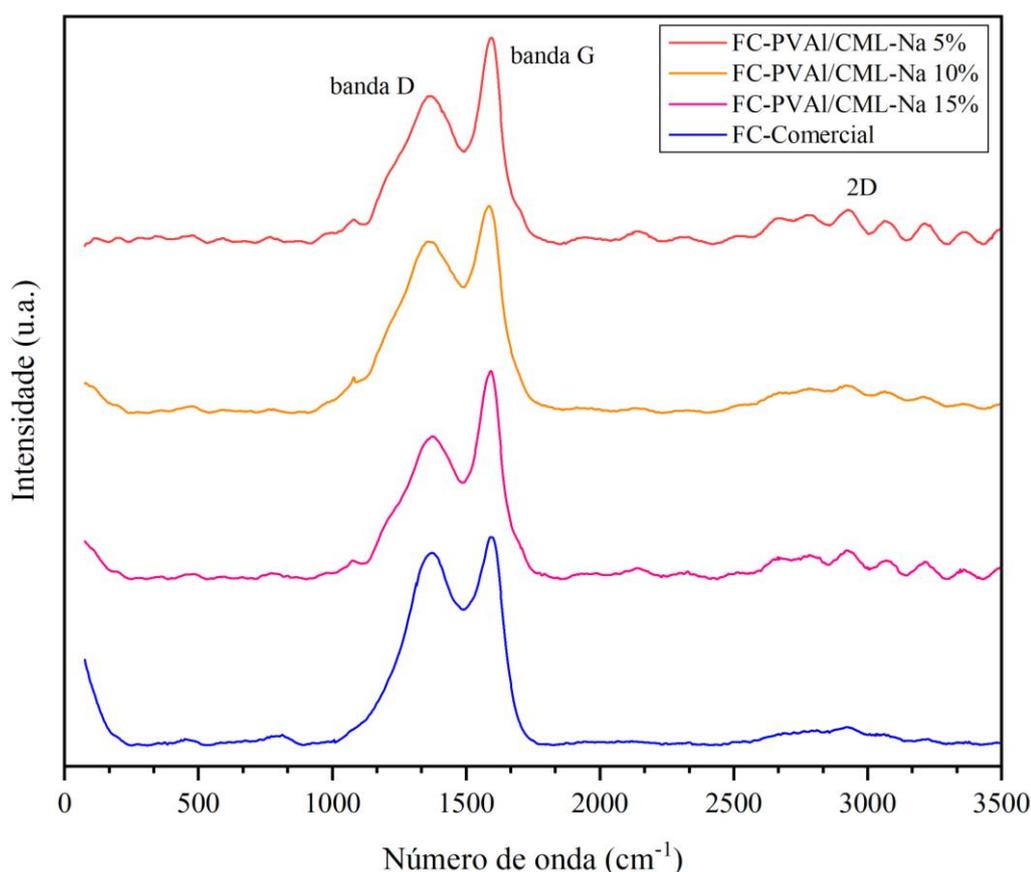
Segundo Tavares (2002), quanto maior for a rugosidade RMS maior será a sua diferença relativa a Ra, constatando que esta rugosidade resulta de espaços intercolunares profundos e de saliências à superfície resultante do regime competitivo de crescimento cristalino. Assim, nota-se que, em um mesmo tamanho de área, a FC-Comercial e FC PVAI/CML-Na 10% apresentaram maiores valores para Ra e RMS da rugosidade, enquanto as FC PVAI/CML-Na 5% e FC PVAI/CML-Na 15%, valores mais baixos.

3.4.3 Análise Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar as mudanças estruturais nas amostras de fibras de carbono à base de lignina e álcool polivinílico, Figura 46. Em todas elas, podem-se observar dois picos distintos presentes nas nanofibras de lignina/PVAI carbonizada, e que de modo geral, estão presentes em materiais de carbono. Os picos correspondem às bandas

D e G, que são típicos para lignina e fibras de carbono à base de PVAI (HARAHAP *et al.*, 2023; ADEOSUN, GBENEBOR, 2019).

Figura 45 – Espectros de Raman das fibras de carbono.



Fonte: elaborado pela autora, 2023.

A banda D que aparece em aproximadamente 1360 cm^{-1} foi atribuída ao modo de excitação dos átomos de carbono nos anéis aromáticos. Enquanto a banda G que aparece próximo a 1600 cm^{-1} é atribuída ao plano de estiramento sp^2 das ligações hibridizadas com carbono ($C = C$) nos anéis aromáticos. De acordo com Khan *et al.* (2021), pode-se dizer que, em geral, a banda D indica desordem ou defeitos na estrutura gráfica e a banda G representa sp^2 carbono gráfico ordenado. Além desses sinais principais, percebe-se também uma banda de sinais de segunda ordem de menor intensidade, acima de 2500 cm^{-1} , cuja atribuições corresponde ao aumento do empilhamento nas folhas gráficas em camadas (BENGTSSON *et al.* 2020; ZHANG *et al.*, 2017).

3.5 CONCLUSÕES

Ao final deste estudo, pode-se concluir que:

- As nanofibras de lignina carboximetilada com PVAI demonstraram ser uma ótima candidata a ser utilizada como matéria-prima precursora da produção de fibra de carbono, uma vez que as fibras de carbono foram obtidas como resultado do processo.
- A morfologia das amostras após a carbonização, verificou a existência das fibras de carbono após a queima, sendo que as concentrações de 10 e 15% obtiveram fibras mais homogêneas.
- Além disso presença dos fios pós-queima, em conjunto dos resultados da análise de Raman, demonstram também que houve uma interação efetiva na termoestabilização, e na carbonização dos materiais, sem danificar o material e sem que houvesse a queima total e/ou desintegração das fibras.
- O AFM demonstrou um aumento da porosidade na superfície das fibras, que já era esperado, em decorrência do rompimento de algumas fibras superficiais durante o processo de carbonização.
- Quanto as análises de espectroscopia Raman, foi identificado a ocorrência da modificação na estrutura das fibras durante o processo de carbonização, confirmando a conversão das fibras de PVAI/ CML-Na em fibras de carbono, através das estruturas químicas representativas dos materiais de carbono, inclusive, alta semelhança quando comparada à fibra de carbono comercial.
- Apesar de ter conhecimento que a qualidade das fibras pode ser aperfeiçoada, através de uma análise mais detalhada em relação à taxa de aquecimento e tempo de retenção no processo de termoestabilização, o estudo em questão teve seu objetivo inicial alcançado, com a produção de fibras de carbono, promovendo uma ampliação para novas pesquisas no desenvolvimento da lignina como material de alto valor agregado.

3.6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora este estudo exemplifique os benefícios da lignina modificada como precursor da produção de fibras de carbono, ainda há espaço para novas investigações adicionais sobre:

- Estudo da influência de diferentes tempos de patamar e taxa de aquecimento para a etapa de termoestabilização;
- Estudo da influência de diferentes tempos de patamar para a etapa de carbonização;
- Desenvolvimento de outras aplicações para a fibra de carbono, onde a resistência mecânica possa ser atendida com maior qualidade.

Apesar dos desafios, o grande impacto sustentável, social e econômico causado pelo uso da lignina, apresenta oportunidades intrigantes para futuras explorações e estudos, interligando atividade de pesquisa tanto de universidades quanto de indústrias.

REFERÊNCIAS

ADEOSUN, S. O.; GBENEBOR, O. P. Characterization Techniques and Quality Assessment of Lignin and Lignin Carbon Materials. *In: Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. Springer International Publishing, 2019.

ANA, M. F. S.; MORAES, L. S. Obtaining Polystyrene Nanocomposite - Polyetherketone with Clay Applicable to PEM type fuel cells. **Braz. J. of Develop.**, v. 6, n. 10, p. 76734-76746, 2020. Doi. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-193>

AKPAN E. I. Stabilization of Lignin Fibers. *In: Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. Springer International Publishing, 2019a.

AKPAN E. I. Carbonization, Activation and Graphitization of Lignin-Based Materials. *In: Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. Springer International Publishing, 2019b.

AKPAN, E. I.; ISMAIL, S. O. Lignin Carbon Fibres: Properties, Applications and Economic Efficiency. *In: Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. Springer International Publishing, 2019.

ARAUJO, A. C. Composição química monomérica da lignina da madeira de Eucalyptus spp. para produção de carvão vegetal. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, 2015.

ARBAB, S.; TEIMOURY, A.; MIRBAHA, H.; ADOLPHE, D. C.; NOROOZI, B.; NOURPANAH P. Optimum stabilization processing parameters for polyacrylonitrile-based carbon nanofibers and their difference with carbon (micro) fibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 142, p. 198-208, 2017. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.026>

ASLAM, M.; KALYAR, M. A.; RAZA, Z. A. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, 2018. Doi. <https://doi.org/10.1002/pen.24855>

BAKER, D. A.; RIALS, T. G. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 2, p. 713-728, 2013. Doi. <https://doi.org/10.1002/app.39273>

BAKER, D. A.; GALLEGRO, N. C.; BAKER, F. S. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 1, p. 227-234, 2012. Doi. <https://doi.org/10.1002/app.33596>

BENGTSSON, A.; HECHT, P.; SOMMERTUNE, J.; EK, M.; SEDIN, M.; SJÖHOLM, E. Carbon Fibers from Lignin–Cellulose Precursors: Effect of Carbonization Conditions. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 8, n. 17, p. 6826–6833, 2020. Doi. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01734>

BIAN, S.; JAYARAM, S.; CHERNEY, E. A. Electrospinning as a New Method of Preparing Nanofilled Silicone Rubber Composites. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 19, n. 3, p. 777-785, 2012. Doi: <https://doi.org/10.1109/tdei.2012.6215080>

BRAUN, J. L.; HOLTMAN, K. M.; KADLA, J. F. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. **Carbon**, v. 43, n. 2, p. 385-394, 2005. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.027>

CAÓ, V. M. Preparation of PVDF/kraft lignin blends for application in petroleum production water. **Dissertação** (Mestrado em Química). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.

CAVALCANTE, M. P.; OLIVEIRA, H. P. Complexes of electrospun nanofibers and nucleic acids: A review. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 5, 2021. Doi: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i5.14953>

CERRUTI, B. M. **Biomacromoléculas Carboximetiladas: atuação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina**. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química). Universidade de São Carlos, 2010.

CERRUTTI, B. M.; SOUZA, C. S.; CASTELLAN A.; RUGGIERO R.; FROLLINI E. Carboxymethyl lignin as stabilizing agent in aqueous ceramic suspensions. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 108–115, 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.08.015>

CHATTERJEE, S.; SAITO, T. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials. **ChemSusChem**, v. 8, n. 23, p. 3941-3958, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201500692>

CHO, M.; KARAASLAN, M.; CHOWDHURY, S.; KO, F.; RENNECKAR, S. Skipping Oxidative Thermal Stabilization for Lignin-Based Carbon Nanofibers. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 6, n. 5, p. 6434–6444, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00209>

CIEMNIECKI, S. L.; GLASSER, W. G. Multiphase materials with lignin: 2. Blends of hydroxypropyl lignin with poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 29, n. 6, p. 1030-1036, 1988. Doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90011-0)

CINTRA, I. L. R. **Obtenção e caracterização de nanofibras de carbono a partir de PAN/lignina processadas por eletrofição**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2022.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000018>

CURMI, H.; CHIRAT C.; ROUBAUD A. PEYROT M.; HAARLEMMER G.; LACHENAL D. Extraction of phenolic compounds from sulfur-free black liquor thanks to hydrothermal treatment before the production of syngas for biofuels. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105489>.

D'AMICO D. A.; MONTES, M. L. I.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy. **Polymer Testing**, v. 49, p. 22-28, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.004>

DALLMEYER, I.; LIN, L. T.; LI, Y.; KO, F.; KADLA, J. F. Preparation and Characterization of Interconnected, Kraft Lignin-Based Carbon Fibrous Materials by Electrospinning. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 299, n. 5, p. 540-551, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1002/mame.201300148>

DEL'ARCO Jr., A. P. Análise e desenvolvimento do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da estabilização oxidativa das fibras de poliácridonitrila. 140 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, 1997.

DEMUNER, I. F.; COLODETTE J. L.; DEMUNER A. J.; JARDIM C. M. Biorefinery Review: Wide-Reaching Products Through Kraft Lignin. **Bioresources**, v. 14, n. 3, p. 7543-7581, 2019. Doi: <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.Demuner>

DREYER, J. P. Eletrofição do poli (óxido de etileno) e acetato de celulose e a influência da incorporação de aromatizantes no processo de eletrofição. **Dissertação** (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Metodologia de Caracterização Físico-Química de Lignina Kraft**. Editora Embrapa Agroenergia, Brasília, 2020.

ENENGL, C.; LUMETZBERGER, A.; DUCHOSLA, V.; MARDARE, C. C.; PLOSZCZANSKI, L.; RENNHOFFER, H.; UNTERWEGER, C.; STIFTER, D.; FÜRST, C. Influence of the carbonization temperature on the properties of carbon fibers based on technical softwood kraft lignin blends. **Carbon Trends**, v. 5, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100094>

FREUDENBERG, K.; NEISH, A. C. Constitution and biosynthesis of lignin. Berlin Heidelberg New York: **Springer Verlag**, 1968.

GAN, L.; ZHOU, M.; YANG, D.; QIU, X. Preparation and Evaluation of Carboxymethylated Lignin as Dispersant for Aqueous Graphite Suspension Using Turbiscan Lab Analyzer. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, n. 5, p.644-650, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2012.686248>

GAO, Y.; WANG, X.; WANG, J.; LI, X.; CHENG, J.; YANG, H.; CHEN; H. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. **Energy**, v. 58, n. 1, p. 376-383, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.06.023>

GERGIN, I.; ISMAR, E.; SARAC, A. S. Oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers and carbon nanofibers containing graphene oxide (GO): a spectroscopic and electrochemical study. **Beilstein J. Nanotechnol.**, v. 8, p. 1616-1628, 2017. Doi: <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.161>

GOIS, B. H. S. Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofição para aplicação em sensores. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Universidade Estadual Paulista, 2020.

GOMIDE, R. A. C.; OLIVEIRA, A. C. S.; RODRIGUES, D. A. C.; OLIVEIRA, C. R.; ASSIS, O. B. G.; DIAS, M. V.; BORGES, S. V. Development and Characterization of Lignin Microparticles for Physical and Antioxidant Enhancement of Biodegradable Polymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 1326–1334, 2020.

Doi. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01685-z>

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009. Doi. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600026>

GROETSCH, T.; MAGHE, M.; CREIGHTON, C.; VARLEY, R. J. Economic and environmental effects of precursor variation in a continuous carbon fibre manufacturing process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2023. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.07.041>

GUIMARÃES, C. J. B.; AGUIAR, A. P.; CASTRO, A. T. Influence of Control Parameters on the Stabilization of Mesophase Pitch Fibers, **Rev. Virtual Quim.**, v. 14, n. 4, p. 716-728, 2022. Doi. <https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220027>

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, p. 1165-1188, 2015. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>

HARAHAP, M.; PERANGIN-ANGIN, Y. A.; PURWANDARI, V.; GOEI, R.; TOK, A. L. Y.; GEA, S. Acetylated lignin from oil palm empty fruit bunches and its electrospun nanofibres with PVA: Potential carbon fibre precursor. **Heliyon**, v. 9, n. 3 p. 1-9, 2023. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14556>

HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNARDES, R.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 4, 1997. Doi. <https://doi.org/10.1590/S0104-14281997000400009>

HOSSEINAEI, O.; HARPER, P. D., BOZELL, J. J.; RIALS, G. T. Improving processing and performance of pure lignin carbon fibers through hardwood and herbaceous lignin blends. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 7, p. 1-13, 2017. Doi. <https://doi.org/10.3390/ijms18071410>

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Dados estatísticos**. 2022. Disponível em: < [Ibá - Dados Estatísticos \(iba.org\)](https://iba.org)>.

IBRAHIM, H. M.; REDA, M. M.; KLINGNER, A. Preparation and characterization of green carboxymethylchitosan (CMCS) – Polyvinyl alcohol (PVA) electrospun nanofibers containing gold nanoparticles (AuNPs) and its potential use as biomaterials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 821-829, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.174>

IMRE, B.; Renner, K.; Pukánszky B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 1, 2014. Doi: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.2>

JIAN, Z.; YUANG-FANG, P.; WAN-LI W.; QIN W.; GONG-NAN X.; HONG-FEI, L.; TIAN X.; SHUANG-FEI W. Black liquor increases methane production from excess pulp and paper industry sludge. **Chemosphere**, v. 280, p. 1-8, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130665>

JIN, J. Carbon Fibers with Enhanced Mechanical Properties Derived from Lignin-based Precursors, **Dissertação**, Clemson University, 2018.

KHAN, I.; HARARAK, B.; FERNANDO, G. F. Improved procedure for electro-spinning and carbonisation of neat solvent-fractionated softwood Kraft lignin. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1-13, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95352-5>

JULINOVÁ, M.; VAŇHAROVÁ, L.; JURČA, M. Water-soluble polymeric xenobiotics - Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone - And potential solutions to environmental issues: A brief review. **Journal of Environmental Management**, v. 228, n. 15, p. 213-222, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.010>

KARIMI, N.; ALIZADEH, A.; ALMASI, H.; HANIFIAN, S. Preparation and characterization of whey protein isolate/polydextrose-based nanocomposite film incorporated with cellulose nanofiber and *L. plantarum*: A new probiotic active packaging system. **LWT**, v. 121, p. 108978, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108978>

KHAN, I.; HARARAK, B.; FERNANDO, G. F. Improved procedure for electro-spinning and carbonisation of neat solvent-fractionated softwood Kraft lignin. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1-13, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95352-5>

KHARAZMI, A.; FARAJI, N.; HUSSIN, R. M.; SAION, E.; YUNUS, M. M.; BEHZAD, K. Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, p. 529-536, 2015. Doi: <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.55>

KIL, H.; JANG, S. Y.; KO, S.; JEON, Y. P.; KIM, H.; JOH, H.; LEE, S. Effects of stabilization variables on mechanical properties of isotropic pitch based carbon fibers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.58, n. 25, p. 349-356, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.048>

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

KLEINHANS, H.; SALMEN, L. Development of lignin carbon fibers: Evaluation of the carbonization process. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 133, n. 38, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.43965>

KONDURI, M. K.; KONG F.; FATEHI P. Production of carboxymethylated lignin and its application as a dispersant. **European Polymer Journal**, v. 70, p. 371-383, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.028>

KOUMOULOS, E. P.; TROMPETA, A.; SANTOS, R. M.; MARTINS, M.; SANTOS, C. M.; IGLESIAS, V.; BÖHM, R.; GONG, G.; CHIMINELLI, A.; VERPOEST, I.; KIEKENS, P.; CHARITIDIS, C. A. Research and Development in Carbon Fibers and Advanced High-Performance Composites Supply Chain in Europe: A Roadmap for Challenges and the Industrial Uptake. **J. Compos. Sci.**, v. 3, n. 86, 2019. Doi: <https://doi.org/10.3390/jcs3030086>

KUBO, S.; KADLA, J. F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin. **Biomacromol**, v. 4, p. 561-567, 2003. Doi: <https://doi.org/10.1021/bm025727p>

KUN, D.; PUKÁNSZKY B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 618-641, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035>

LAZZARI, L. M. Efeitos Térmicos e Mecânicos da Incorporação de Lignina Kraft no Poli (Tereftalato de Etileno) Reciclado. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologias Sustentáveis). Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.

LI, Q.; SEREM, W. K.; DAI, W.; YUE, Y.; NAIK, M. T.; XIE, S.; KARKI, P.; LIU, L.; SUE, H. J.; LIANG, H. Molecular weight and uniformity define the mechanical performance of lignin-based carbon fiber. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 25, p. 12740-12746, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA01187C>

LI, S.; OGUNKOYA, D.; FANG, T.; WILLOUGHBY, J.; ROJAS, O. J. Carboxymethylated lignins with low surface tension toward low viscosity and highly stable emulsions of crude bitumen and refined oils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 482, n. 15, p. 27-38, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.063>

LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. New York, Springer Verlag, 578 p., 1992.

LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, C. Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications. **Journal of Controlled Release**, v. 252, p. 95-107, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.03.016>

LONGO, E.; LA PORTA, F. A. Recent Advances in Complex Functional Materials. Recent Advances in Complex Functional Materials, ISBN 978-3-319-53897-6. **Springer International Publishing**, 2017.

MAINKA, H.; TÄGER, O.; KÖRNER, E.; HILFERT, L.; BUSSE, S.; EDELMANN, F. T.; HERRMANN, A. S. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective

automotive carbon fiber. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 3, p. 283-296, 2015. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.03.004>

MANSUR, H. S.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering**, v. 28, n. 4, p. 539-548, 2008. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>

MELO, P. G. **Estudo de membranas de acetato de celulose/glicerol reforçadas com lignina extraída do endocarpo da macaúba (*Acronomia Aculeata*) e seus derivados modificados quimicamente**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

MENDES, S. F. **Avaliação de processos de separação por membranas para concentração e fracionamento de lignina**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

MERCANTE, L. A.; ANDRE, R. S.; MACEDO, J. B.; PAVINATTO, A.; CORREA, D. S. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. **Química Nova**, v. 44, n. 6, p. 717-736, 2021. Doi: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170721>

MERCANTE, L. A.; SCAGION, V. P.; MIGLIORINI F. L.; MATTOSO L. H. C.; CORREA, D. S. Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 91-103, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2017.04.004>

MISHRA, R. K.; MISHRA, P.; VERMA, K.; MONDAL, A.; CHAUDHARY, R. G.; ABOLHASANI, M. M.; LOGANATHAN, S. Electrospinning production of nanofibrous membranes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 767-800, 2018. Doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.5.12>

MOHAMMED, A. A. B. A.; HASAN, Z.; OMRAN, A. A. B.; ELFAGHI, A. M.; ALI, Y. H.; AKEEL, N. A. A.; ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M. Effect of sugar palm fibers on the properties of blended wheat starch/polyvinyl alcohol (PVA) -based biocomposite films. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 1043-1055, 2023. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.027>

MOREIRA, P. H. S. S., **Desenvolvimento da carboximetil lignina como aditivo multifuncional para a indústria do petróleo: uma alternativa para o aproveitamento de biomassas lignocelulósicas**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

NASEEM, A.; TABASUM, S.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; ALI, M.; NOREEN, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296-313, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>

NASKAR, A. K.; PAUL, R. M.; **Low-Cost Bio-Based Carbon Fiber for High-Temperature Processing**. **Oak Ridge National Laboratory**, 2017.

NOSHIRVANI, N.; HONG, W.; GHANBARZADEH, B.; FASIHI, H.; MONTAZAMI, R. Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films. **International journal of biological macromolecules**, v. 107, p. 2065-2074, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.083>

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial). Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

PARIT, M. JIANG, Z. Towards lignin derived thermoplastic polymers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 3180-3197, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.173>

PARK, S. J.; MENG, L. Y. Surface Treatment and Sizing of Carbon Fibers. *In: Carbon Fibers*. Springer Series in Materials Science, v.210. Springer, 2014. Doi. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9478-7_4

PASQUINI, D. **Estudo De Filmes De Langmuir De Ligninas De Bagaço De Cana-De-Açúcar**. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

PASQUINI, D.; BALOGH, D. T.; OLIVEIRA JR., O. N.; CURVELO, A. A. S. Lignin molecular arrangements in Langmuir and Langmuir–Blodgett films: the influence of extraction processes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, n. 2, p. 193-200, 2005/01/20/ 2005. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.091>

PEIJS, T.; KIRSCHBAUM, R.; LEMSTRA, P. J. Chapter 5: A critical review of carbon fiber and related products from an industrial perspective. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 5, n. 2, p. 90-106, 2022. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.03.008>

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of chemical composition of Eucalyptus wood on gravimetric yield and charcoal properties. **BioRes.**, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PEREZ, T. **Desenvolvimento de Nanocompósito Formado por Nanopartícula Magnética e Lignina Modificada para Remoção do Corante Azul de Metileno**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

QU, W.; YANG, J.; SUN, X.; BAI, X.; JIN, H.; ZHANG, M. Towards producing high-quality lignin-based carbon fibers: A review of crucial factors affecting lignin properties and conversion techniques. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 189, p. 768-784, 2021. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.187>

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010. Doi. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200035>

RAMOS, S. N. C. **Estudo da esterificação do bagaço de cana-de-açúcar com os anidridos ftálico e trimelítico: aplicação na remoção de Co (II), Cu (II) e Ni (II) em soluções aquosas**

idealmente contaminadas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, 2015.

RASKA, A.; NUMPAISAL, P.; RUKSAKULPIWAT, Y. The effect of humidity during electrospinning on morphology and mechanical properties of SF/PVA nanofibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 3458-3461, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.459>

RODRIGUES, B. V. M.; ANDRE, R. S.; MERCANTE, L. A.; CORREA, D. S. Nanofibras poliméricas eletrofiadas. In: SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORREA, D. S. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. São Paulo: Blucher, p. 197-232, 2022.

RODRIGUES, C. A. Aplicações de processamento e análise avançada de imagens para a caracterização de imagens de microscopia de força atômica. **Tese** (Doutorado em Ciências/Física Computacional). Universidade de São Paulo, 2003.

ROSA, T. S. Biocompósitos de poli(ácido láctico) com resíduo industrial de celulose e lignina kraft. **Tese** (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

SANTOS, D. M.; BUKZEM A. L.; ASCHERI D. P. R.; SIGNINI R.; AQUINO, G. L. B. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 125-133, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.051t>

SANTOS, N. S. D., RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D. Effect of the addition of Kraft lignin from eucalyptus wood in the rheology of a CAP 50/70. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 23, n. 3, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180003.0492>.

SATHIDEVI, O. G. Structural Properties and Its Significance of PVA. **International journal of scientific & technology research**, v. 9, n. 2, 2020. ISSN 2277-8616.

SCHLEE, P.; HOSSEINAEI, O.; BAKER, D.; LANDMÉR, A.; TOMANI, P.; MOSTAZO-LÓPEZ, M. J.; CAZORLA-AMORÓS, D., HEROU, S.; TITIRICI, M. From Waste to Wealth: From Kraft Lignin to Free-standing Supercapacitors. **Carbon**, v. 145, p. 470–480, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.035>

SCHREIBER M.; VIVEKANANDHAN, S.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Iodine Treatment of Lignin–Cellulose Acetate Electrospun Fibers: Enhancement of Green Fiber Carbonization. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 3, n. 1, p. 33–41, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1021/sc500481k>

SENAI – Celulose, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. **Celulose**. Área celulose e papel, 352 p. São Paulo: SENAI-SP editora, 2013

SEKISUI, Specialty Chemicals America, 2022. Polyvinyl Alcohol - Sekisui (sekisui-sc.com).

SHAKEEL, U.; LI X.; WANG B.; GENG F.; REHMAN M. S. U.; ZHANG K.; XU J. Structural characterizations of lignins extracted under same severity using different acids. **International**

Journal of Biological Macromolecules, v. 194, p. 201-212, 2022. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.171>.

SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical and structural properties of agar / lignin composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 267–273, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.015>

SIDDAIAHA, T.; OJHA, P.; KUMAR, N. O. G. V. R.; RAMU, C. Structural, Optical and Thermal Characterizations of PVA/MAA: EA Polyblend Films. **Materials Research**, v. 21, n. 5, 2018. Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0987>

SIDDUH, M. A. H.; LI J.; ZHANG R.; LIU J.; JI J.; HE Y.; CHEN C.; LIU G. Potential of black liquor of potassium hydroxide to pretreat corn stover for biomethane production. **Bioresources**, v. 11, n. 2, p. 4550-4563, 2016. Doi. <https://doi:10.15376/biores.11.2.4550-4563>

SILVA, K. F. Síntese e caracterização de filmes multifuncionais de isolado proteico de soro de leite com lignina kraft para embalagens. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Biomateriais). Universidade Federal de Lavras, 2021.

SILVA, K. F. Síntese e caracterização de filmes multifuncionais de isolado proteico de soro de leite com lignina kraft para embalagens. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Biomateriais), Universidade Federal de Lavras, 2019.

SILVA, G. R. Microscopia de Força Atômica na análise de rugosidade e da dimensão fractal de membranas celulares. **Dissertação** (Mestre em Ciências/Física). Universidade Federal de Alagoas, 2016.

SILVA, L. G. **Produção e caracterização de complexos carboximetil lignina-metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

SILVEIRA, J. V. W. Produção e caracterização de fibras eletrofiadas de acetato de celulose com propriedades funcionais obtidas pela incorporação de lignina e óleo essencial de citronela. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, 2014.

SINGH, V.; JOSHI, S.; MALVIYA, T. Carboxymethyl cellulose-rosin gum hybrid nanoparticles: An efficient drug carrier. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 390-398, 2018. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.184>

SINGHANIA, R. R.; PATEL A. K.; RAJ T.; CHEN C.; PONNUSAMY V. K.; TAHIR N.; KIM S.; DONG C. Lignin valorisation via enzymes: A sustainable approach. **Fuel**, v. 134, p. 1-13, 2022. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122608>

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA, N. Lignin-based carbon fiber: a current overview. **Materials Research Express**, v. 5, n. 7, p. 1-55, 2018. Doi. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aba00>

SOUTO, F.; CALADO V.; JUNIOR N. P. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 20, p.100-114, 2015. Doi. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620150001.0012>

SOUZA, R. L. Estudo sobre eletrofição de quitosana. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

SOUZA, C. S. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço de cana de açúcar**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

SULTANA, T.; SULTANA, S.; NUR H. P.; KHAN, M. W. Studies on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Betel Nut Husk Nano Cellulose Reinforced Biodegradable Polymer Composites. **Journal of Composites Science**, v. 4, n. 3, p. 83, 2020. Doi: <https://doi.org/10.3390/jcs4030083>

TAVARES, C. J. M. Imagem de Superfície e de Secção de Corte: AFM. *In*: Produção e caracterização de Revestimentos nanoestruturados em Multicamadas de TiAlN/Mo. **Tese** (Doutorado em Ciências/Física). Universidade do Minho, 2002.

TEIXEIRA J., SANTOS L. C., SILVA I. A., SANTOS V. S., PIAU E. M. A. C., PAIXÃO C. F., OLIVEIRA S. L. R. *Eucalyptus* Kraft lignin adhesives. **Agropecuária Científica do Semiárido**, v. 16, n. 3, p. 151-154, 2020. Doi. <http://dx.doi.org/10.30969/acsa.v16i3.1274>.

TROGEN, M.; LE, N.; SAWADA, D.; GUIZANI, C.; LOURENÇON, T. V.; PITKÄNEN, L.; SIXTA, H.; SHAH, R.; O'NEILL, H.; BALAKSHIN, M.; BYRNE, N.; HUMMEL, M. Cellulose-lignin composite fibres as precursors for carbon fibres. Part 1 – Manufacturing and properties of precursor fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 1-10, 2021. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117133>

UDDIN, M.; ALABOINA, P. K.; ZHANG, L.; CHO S. A low-cost, environment-friendly lignin-polyvinyl alcohol nanofiber separator using a water-based method for safer and faster lithium-ion batteries. **Materials Science and Engineering**, v. 223, p. 84-90, 2017. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.05.004>

VINOD, A.; PULIKKALPARAMBIL, H.; JAGADEESH, P.; RANGAPPA, S. M.; SIENGCHIN, S. Recent advancements in lignocellulose biomass-based carbon fiber: Synthesis, properties, and applications. **Heliyon**, v. 9, n. 3, p. 1-30, 2023. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13614>

WANG, S.; BAI, J.; INNOCENT, M. T.; WANG, Q.; XIANG, H.; TANG, J.; ZHU, M. Lignin-based carbon fibers: Formation, modification and potential applications. **Green Energy & Environment**, v. 7, n. 4, p. 578-605, 2021. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.04.006>

WANG, S.; ZHOU, Z.; XIANG, H.; CHEN, W.; YIN, E.; CHANG, T.; ZHU, M. Reinforcement of lignin-based carbon fibers with functionalized carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 128, p. 116-122, 2016. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.018>

WANG, X. G., FENG, M. G. The Effects of DMSO on Structure and Properties of PVA/PEDOT: PSS Blended Fiber. **Fibers and Polymers**, v. 16, n.12, p. 2578-2585, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5616-z>

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>

WISANRAKKIT, G.; GILLHAM, J. K. Continuous Heating Transformation (CHT) Cure Diagram of an Aromatic Amine/ Epoxy System at Constant Heating Rates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 9, p. 2453-2463, 1991. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.1991.070420911>

XU, H.; LI Y.; HUA D.; ZHAO Y.; MU H.; CHEN H.; CHEN G. Enhancing the anaerobic digestion of corn stover by chemical pretreatment with the black liquor from the paper industry. **Bioresource Technology**, v. 306, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123090>

XU, Y.; LIU, Y.; CHEN, S.; NI, Y. Current Overview of Carbon Fiber: Toward Green Sustainable Raw Materials. **BioResources**, v. 15, n. 3, p. 7234-7259, 2020.

ZARRINTAJ, P.; SAEB, M. R.; JAFARI, S. H.; MOZAFARI, M. Chapter 18 - Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields. **Compatibilization of Polymer Blends**, p. 511-537, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816006-0.00018-9>

ZHANG, X.; QI, Y.; YANG, J.; DONG, S.; LIU, J.; LI, J.; SHI, K. Insight into stabilization behaviors of Lignin/PAN-derived electrospun precursor fibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 191, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109680>

ZHANG, X.; LIU, W.; LIU, W.; QIU, X. High performance PVA/lignin nanocomposite films with excellent water vapor barrier and UV-shielding properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 551-558, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.129>

ZHANG, X.; QI, Y.; LENG, W.; LI, J.; ZHANG, J.; CAI, Z.; HASSAN, E. B. Carbon Nanostructure of Kraft Lignin Thermally Treated at 500 to 1000 °C. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 1-14, 2017. Doi: <https://doi.org/10.3390/ma10080975>

ZHOU, M.; FAKAYODE O. A.; YAGOUB A. E. A.; JI Q.; ZHOU C. Lignin fractionation from lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents and its valorization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 156, 2022. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111986>